遷移金属窒化物の熱電子放射性*

平 林 正 之**

(昭和51年10月26日受理)

Thermionic Emission of Transition Metal Nitrides

Masayuki HIRABAYASHI

(Electrotechnical Laboratory, Tanashi, Tokyo)

(Received October 26, 1976)

1. ま え が き

周期律表の 4b (Ti, Zr, Hf), 5b (V, Nb, Ta) と 6b (Cr, Mo, W) 族遷移金属のホウ化物, 炭化物, 窒化物等は金属性化合物 (metallic compounds) とも呼ばれる一連の化合物に含まれ, ユニークな性質を持つものが多い。一般にそれらの有する共通な性質として

- 1) 融点が高い。TiN (3205°C), ZrN (2980°C), HfN (3310°C) とくに HfC-4 TaC 固溶体は3940°Cで物質中最高の融点をもつといわれている。
- 2) 硬度が高く, 高温での機械強度が大きい。
- 3) 酸・アルカリに強い。
- 4) 電気・熱伝導率が高く, 金属・合金と同程度である。室温で, TiN 25 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, ZrN 21 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, HfN 33 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ の電気抵抗率をもつ。
- 5) 金属光沢を有する。TiN, ZrN, HfN はいずれも黄金色の金属光沢をもつ。
- 6) 化学量論的組成の前後に幅広い均一組成領域があり, 多量の原子空孔が存在し得る。

等があげられている。1), 2), 3) に注目すればこれらは共有結合に関連した性質であり4), 5) は金属結合に関連した性質である。従って, これらの物質は古くから化学結合論的にも, 結晶構造論的にも, また実用面からも, 多くの興味をもって調べられている。

近年特に, 1960年代から70年のはじめにかけて, 非化学量論的組成にともなう欠陥構造, あるいは電氣的, 磁氣的特性について熱力学的, 物性論的な立場から解析が進められ, それと同時に軟X線スペクトルおよびX線電子スペクトルによる電子エネルギー帯構造や化学結合な

どの実験的研究が急速に展開された。それと並行して電子エネルギー帯の理論的計算も進み, 高速電子計算機の出現によりその微細構造も逐次明らかになってきた。

今後, さらにいろいろな物質の性格づけ (characterization) を行う手法が開発されミクロおよびマクロの両方の立場からその固有特性が理解されるようになれば, これら一群の材料の新しい応用開発が一層期待されるものと考えられる。

ここでは筆者らが扱ってきた Ti, Zr, Hf 金属の窒化物の熱電子放射特性に焦点をあて, 試料の作製技術を含めて解説してみたい。

2. 熱電子放射過程と仕事関数の意味

固体からの熱電子放射はその現象自身興味あるばかりでなく, 固体の電子構造を解明する手がかりとして長い間研究され, その機構についても半経験的な解析が行なわれ, かなりの程度までまとめられている¹⁾²⁾³⁾。

ここでは熱電子放射の原理と物理的解釈について簡単に述べてみたい。

温度 T においてある導体から放射される熱電子による電流 J は統計力学の計算によって求められ,

$$J = A(1 - \bar{r}_e) T^2 \exp[-eW/kT] \quad (1)$$

で与えられる。これは Richardson-Dushman の式である。ここで A は定数で $4\pi mk^2 e/h^3 = 120 \text{ amp/cm}^2 \cdot \text{K}^2$ である。 $\bar{r}_e$ は熱的に励起された電子が零電場において金属表面のポテンシャル障壁で反射される反射係数, W は仕事関数である。(1)式では基本的に

- 1) 飽和電流を得るのに必要な印加電圧は零に等しいぐらい小さいこと。
- 2) 導体表面が均一であること。

が前提となっている。従って, 実際にはこのような条件

* 昭和51年3月28日応用物理関係連合講演会にて一部講演

** 電子技術総合研究所 (東京都田無市向台5-4-1)

に合致するものはない。一般に、実験によって求められる放射定数は理論値とは一致しない。

Herring と Nickols¹⁾, Hensley⁴⁾, Shelton⁵⁾ らは実際の測定から求められた熱電子放射定数について、統計学的あるいは電子論的な立場から検討し、定数の持つ物理的意義を与えている。Hensley⁴⁾ は仕事関数をそれぞれ、“真の仕事関数”、“見かけの仕事関数”、“有効仕事関数”という呼び名で区別し定義した。

彼によれば、真の仕事関数 W_i はフェルミエネルギー ϵ_F と表面ポテンシャルエネルギー ϵ_s すなわちエミッター表面における電子の最大ポテンシャルエネルギーとの差として定義される。一般に実在固体表面は微視的に見れば不均一であり、実際には“真の仕事関数”は表面の位置や温度の関数として与えられるものである。従って、真の仕事関数とはある表面のモデルに従って論ぜられた単なる理論概念に過ぎないといえる。

有効仕事関数 W_e は Richardson-Dushman の式、すなわち(1)式に実験的に得られる温度 (T)、零電場へ外挿した飽和電流密度 (J_0) と放射定数 (A) を直接代入して得られる仕事関数として定義される。 $A = 120 \text{ amp/cm}^2 \cdot \text{K}^2$, $\bar{\epsilon}_e = 0$ とすれば

$$W_e = kT \ln(AT^2/J_0) = 1.984 \times 10^{-4} \times T(2.079 + 2\log_{10} - \log_{10} J_0) \quad (2)$$

となる。

次に均一表面での電場 E が無視できないときには、Schottky 効果によって、仕事関数は次の量だけ減少する。

$$\Delta W = (e^3 E)^{1/2} = 3.79 \times 10^{-4} \times E^{1/2} \text{ eV} \quad (3)$$

例えば、陰極-陽極間 1 mm に 1 kV 印加したとして、(3)式によってその減少量は 0.038 eV となり、一般にいてその効果は小さい。

Schottky 効果を考慮に入れ、 $\ln J - E^{1/2}$ の Schottky プロットをいろいろな温度について行ない、次に各温度 T で零電場へ外挿して求められた電流密度 (J_0) と温度 T を $\ln(J_0/T^2) - 1/T$ のようにプロットする。その勾配から

$$W_R = -(k/e) d \ln(J_0/T^2) / d(1/T) \quad (4)$$

いわゆる見かけの仕事関数または Richardson の仕事関数が求められる。

零電場飽和電流密度 (J_0) は(1)式に従うはずであるから(4)式は

$$W_R = W_i - (TdW_i/dT) - [kT^2/e(1 - \bar{\epsilon}_e)](d\bar{\epsilon}_e/dT) \quad (5)$$

となる。反射係数が 1 に比べ小さく無視でき、温度依存性もないとすれば、 W_R は真の仕事関数 W_i に関連づけることができる。すなわち

$$W_i = W_R + (dW_i/dT)T \quad (6)$$

となる。

次に定数 A について考えてみる。 $\ln(J_0/T^2) - 1/T$ プロットの $1/T$ 軸を切る値 A_R は見かけの放射定数である。反射係数についても同じく温度依存性をもたないとすれば A_R は次の関係式によって、Richardson 係数 $A (= 120 \text{ amp/cm}^2 \cdot \text{K}^2)$ に結びつけることができる。

$$A = A_R \exp[e(dW_i/dT)/k]/(1 - \bar{\epsilon}_e) \quad (7)$$

実測される A_R の値は物質によって非常に大きくばらついており、例えば GdB₆ で 0.8, LaB₆ で 73, EuB₆ ・ 5×10^4 , UC で $7.3 \times 10^6 \text{ amp/cm}^2 \cdot \text{K}^2$ と報告されている⁸⁴⁾。この異常さの原因を説明するために、Kmetko⁶⁾ は極端に狭い幅をもつバンドの存在を仮定し(混成 f バンド幅は 10^{-2} と 10^{-1} eV の範囲にあるといわれている⁷⁾)。そのバンド幅に相当する温度(電子気体の縮退温度)がちょうど電子放射電流の測定温度近くになっているためではないかと述べている。

また Herring と Nichols¹⁾ は仕事関数の温度依存性について検討している。今考えている固体表面に極めて近い外側で電子のポテンシャルを零とする。このような仕事関数 W の温度微分は

$$\frac{dW}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\Phi_0 - \frac{\mu}{e} \right) \quad (8)$$

ここで Φ_0 は表面ポテンシャルを零とした時の固体表面の内側のポテンシャル、 μ は化学ポテンシャルである。

化学ポテンシャル μ は次の三つの項に分けることができる。

$$\mu = \mu(V, 0) + \Delta_T \mu + \Delta_\theta \mu \quad (9)$$

ここで $\Delta_T \mu$ は体積 V が一定で原子が平衡位置を占める時の μ の温度変化を示す。また $\Delta_\theta \mu$ は原子振動の μ への寄与を示す。

次に Φ_0 は(10)式のように分けられる。

$$\Phi_0 = \Phi_1(V) + \Delta\Phi + D \quad (10)$$

ここで $\Phi_1 + \Delta\Phi(V, T)$ は金属表面近傍の電荷分布がバルク原子のまわりのそれと全く同一であるとするならば内部ポテンシャルと同じ値となる。 $\Delta\Phi$ の項は温度依存性の一部を示す。 D は表面双極子による寄与である。表面双極子は表面原子周辺における電荷分布が温度依存性を示すならば、温度依存性をもつことになる。

さて、温度全微分は次のように表わされる。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_V + \frac{\partial V}{\partial T} \left(\frac{\partial}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_V \\ + cV \left(\frac{\partial}{\partial V} \right)_T \end{aligned} \quad (11)$$

ここで c は体積熱膨張係数である。この(11)と(9)、(10)式とを(8)式に代入すると表 1 に示されるようないくつかの項があらわれる。表中にその大きさと物理的な意味を示

した。表1から解るように、期待される dW/dT は k/e のオーダーかまたはその2~3倍となる。

$$k/e = 8.5 \times 10^{-5} \text{ eV/K} \quad (12)$$

符号は正か負のいずれかを示す。現在の時点では実験により求められた値から正確に個々の項を評価し、いろいろな効果を区別することはできない。しかし同一試料の異なる結晶面での測定から各面に対する dD/dT の値の差を決定することはできる。ただし各結晶面に対するバルクの項の寄与を全く同じであるとする。Hopkins⁸⁾ の測定によれば $W(110)$ と $W(100)$ 面において

$$\frac{dD(110)}{dT} - \frac{dD(100)}{dT} \approx 3 \times 10^{-5} (\text{eV/K}) \quad (13)$$

となり表1の見積りの範囲内にある。

実際に実験で用いられるエミッター表面は非常に不均一なものと考えられる。従って多結晶体のようにいろいろな結晶面をもつ試料から求められる仕事関数は個々の結晶面の仕事関数の総和平均によって示される。いわゆるパッチ（エミッター表面不均一性）効果である。パッチ仕事関数の熱電子放射については二つのケースが論ぜられている¹⁾。その第一はエミッター表面へ与えられた電場（外電場）が近接したパッチ間の接触電位差によって生じた電場（パッチ電場）よりも大きい高電場の場合であり、第二は逆に外電場がパッチ電場よりも小さい低電場の場合である。

第一の場合、パッチによる表面電場は無視される。各パッチの前面での最大障壁ポテンシャルはごく表面近傍

にあり真の仕事関数 W_i から Schottky 効果による減少量を差引いたポテンシャルとなっている。

W_i^* を i 番目のパッチの見かけの仕事関数とし、 ω_i をそのパッチによって放出される零電場電流の割合とすれば、複合表面に対する見かけの仕事関数 W^{**} は次式によって与えられる。

$$W^{**} = \sum_i \omega_i W_i^* \quad (14)$$

ここで W^{**} は Richardson プロットから求められた値で、 W_R と一致する。実際には ω_i を各パッチに対して測定することはできない。同様に複合表面に対する見かけの定数 $A^{**}(=A_R)$ を Richardson 定数 ($A = 4\pi mk^2 e/h^2 = 120 \text{ amp/cm}^2 \cdot \text{K}^2$) と簡単に結びつけることはできない。

低電場の場合、表面の平均仕事関数 $\bar{W}$ は次のように定義される。

$$\bar{W} = \sum_i f_i W_i \quad (15)$$

ここで f_i は i 番目のパッチによって占められる面積の割合で、 W_i はその真の仕事関数である。

パッチ効果について、Herring と Nichols¹⁾ らは多結晶タングステンを例にあげ、各結晶面のしめる割合をパラメータとして仕事関数の変化を調べている。ここではその詳細は触れないことにする。

不均一な表面を直接観察する方法として試料から放射された電子ビームを蛍光面に走査させる、いわゆる熱電子放射顕微鏡 (thermionic emission microscope) が用いられる。これによって低い仕事関数をもつ領域は明る

表1 仕事関数の温度依存性におよぼす各種因子¹⁾

項	目	物理的意味	見積のオーダー
$eV - \frac{\partial}{\partial V} \left[\phi_1(V) - \frac{\mu(V, 0)}{e} \right]$		基本的な熱膨脹効果。	高融点金属では k/e の2~3倍で負号は正である。熱膨脹係数の大きい金属ほど大きい。
$\left(\frac{\partial \Delta \phi}{\partial T} \right)_v$		原子振動による内部ポテンシャルの温度依存性。	おそらく負号は負で k/e の2~3倍である。
$-\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta \theta \mu}{e} \right)$		原子振動による化学ポテンシャルの温度依存性。	おそらく k/e の数分の1。
$\frac{\partial D}{\partial T}$		主として熱膨脹による双極子モーメントの温度依存性。	負号は負で、 k/e の数分の1。
$-\frac{\partial}{\partial T} (\Delta \tau \mu)$		電子比熱によって与えられた一定体積における化学ポテンシャルの温度依存性。	負号は正、負のいずれかで、もしフェルミレベルがバンドの上か、底の近い所に位置していなければほとんど無視できる。
$eV - \frac{\partial}{\partial V} \left(\Delta \phi - \frac{\Delta \tau \mu + \Delta \theta \mu}{e} \right)$		ごく小さな熱膨脹効果：カッコ内のほとんどは無視できるぐらい小さな温度依存性を示す。	無視できる。

い、逆に高い仕事関数の領域では暗い像が得られ、試料表面の仕事関数の分布状態を知ることができる。熱電子放射顕微鏡については文献⁹⁾を参照されたい。

3. 仕事関数の理論的取扱

仕事関数の理論的な取扱いは最初に Bardeen¹⁰⁾, や Wigner¹¹⁾ らによって、また最近では Lang および Kohn^{12,13)} らによって行われた。

一般に仕事関数は導体内部でフェルミレベルにある電子を表面の電位障壁をこえて、真空レベルに取り出すに要するエネルギー W であると定義される。即ち

$$W = \Delta\phi - \mu \quad (16)$$

で与えられる。 $\Delta\phi$ は内部電子の表面外部への浸み出しによって生ずる表面電荷二重層の障壁を一個の電子が横ぎる時の静電エネルギーの変化である。 μ は全電子系の化学ポテンシャルである。従って、ここで $\Delta\phi$ および μ は N 個の電子よりなる電子系において多体問題として電子間の相関効果を含めて厳密に取扱えば理論的に正しく求められる筈である。しかしながら実際にはこれはかなり面倒な問題であり、いくつかの簡便な近似的取扱いが提案されている。その一つとして Lang と Kohn による考え方を次に説明する。基本となるモデルは結晶の原子配列を連続体で置き換えた、いわゆる、ジェリウムモデル (jellium model) と呼ばれるもので、固体は密度が様な正電荷分布を作る positive background と、それを全電荷としては中和し、密度としては空間的・時間的に可変である電子ガスとから成り立っていると考える。このような単純なモデルに基づいて導体内部の電子密度と表面近辺の電子密度を求め、多体効果を考慮に入れ各種金属の仕事関数を計算している。ここでは得られた結果のみを紹介する。

図1は一個の電子の占める球体積の半径をボーア軌道半径で無次元化した値 r_s を横軸に、仕事関数を理論的に求めて縦軸にプロットした曲線と、簡単な金属について得られた実測値とを対比した。 r_s は電子気体の密度を特徴づける量で、 r_s が小さくなるほど高電子密度ということになる。モデルの簡単なことを思えば一致はむしろ驚く程よい。

さらに彼等は仕事関数の実測値が面の指数にわずかながら依存することを説明する目的で、表面附近の電子ポテンシャルに対して原子配列の影響を考慮した補正を、摂動論の立場から行なっている。この場合も非常に良い一致が見られる。

次にこの考え方を拡大解釈して高融点化合物に適用したのが図2である。 r_s の計算は一分子容中にアボガドロ数の自由電子が含まれるものとして行なう。TiN を例

図1 簡単な金属の電子密度 (r_s , 原子単位) に対する仕事関数の実測値 (○印) と理論値 (実線)¹³⁾

にとると、分子量 61.90 g/mole, 比重 5.43 g/cm³ で分子容は 61.90/5.43 cm³/mole であり一個の電子が占める球体積の半径 r_0 は

$$r_0 = \left(\frac{3 \times 61.90}{4\pi \times 5.43 \times 6 \times 10^{23}} \right)^{1/3} = 1.655 \text{ \AA} \quad (17)$$

となりボーア軌道半径 $a_0 (= \hbar^2/me^2 = 0.529 \text{ \AA})$ で無次元化すれば $r_s = r_0/a_0 = 3.13$ となる。図からわかるように遷移金属化合物の仕事関数の実測値は大きくばらついているため理論値と比較することは難しい。

一般に、ジェリウムモデルは単純な金属 (例えばアルカリ金属) の自由電子系に最も良く適用でき、次に d バンドが完全に満たされている貴金属 (Cu, Ag, Au) と s バンドおよび p バンドの両方をもつ多価金属の場合といわれている。遷移金属のような不完全殻をもつ d 電子が関与するような複雑なバンド構造において、多電子系の交換や相関エネルギーを定量的に求めることは困難である。従って遷移金属やその化合物についてこのような簡単なモデルで求めた計算が実測値と一致することを期待するのは無理のように思われる。

もう一つの仕事関数を求める近似法として Gordy と Thomas¹⁴⁾ らにより提案された半経験的なパラメータ (電気陰性度) を用いる方法がある。彼等によれば仕事関数 W はごく簡単な式

$$W = 2.27\bar{X} + 0.34 \quad (18)$$

で表わされる。 $\bar{X}$ は彼等によって与えられた電気陰性度

図2 遷移金属化合物の電子密度 (r , 原子単位) に対する仕事関数の実測値³⁴⁾と理論値¹³⁾ (実線)

である。一般的にいて、実測値は式で計算された値の約25%の範囲にある。また、Steiner と Gyftopoulos¹⁵⁾ からも同じような概念に基づいて各結晶面の仕事関数の違

いを説明し、高い原子密度をもつ面ほど仕事関数も大きくなることを定量的に示し、タングステン、モリブデン、タンタル、レニウム、ニッケルの各結晶面からの仕事関数の実測値と計算値を対比している。

4. 試料の作製法

高融点化合物の研究で一番重要な段階はその作製過程にある。上で述べたようにこれらの材料はいずれも高融点、高硬度、高脆性のため、また均一組成範囲が極度に広いかまたは逆に非常に狭いために、化学的にも金相学的にも精確に評価されるような測定試料を得ることはなかなか難しい。例えば TiN は立方晶系 (NaCl 構造) をとるが、図3で示されるように²⁶⁾、その原子比 (N/Ti) が 0.62~1.0 の幅広い組成域で、温度的にも安定な均一相 (homogeneity phase) をとり厳密な組成の制御が難しい。

一方ホウ化物では逆に、均一相を示す組成範囲が狭くいろいろな中間化合物をとることがある。例えば Cr-B 系では Cr_2B , Cr_3B , CrB , Cr_3B_4 , CrB_2 の5種類の中間化合物が知られており、Bの量によって、また温度によって相が微妙に変化し、目的とする単一相を得ることがかなり難しいとされている。 Cr_2B , CrB , CrB_2 の単結晶育成に関して、Guy¹⁶⁾の報告がある。

図3 Ti-N 系相状態図²⁶⁾

仕事関数の決定やガス吸着のような表面物性の研究においてはいかにして清浄な面を得るか、またはいかにして表面の特性づけを行なうか最大の課題である。最近では各種のホウ化物や炭化物の単結晶が育成され、いろいろな測定手段によって、その表面状態が解析されている。しかし残念なことに、窒化物の場合、単結晶育成に成功したという報告はVN¹⁷⁾を除いて皆無である。現在の所、バルク試料の唯一の作製方法はホットプレス焼結法のみである。

高融点物質の作製方法全般に関しては炭化物について、Storm¹⁸⁾, Kieffer¹⁹⁾, Samsonov²⁰⁾, Kosolapova²¹⁾ またホウ化物について Post²²⁾, Muettetertics²³⁾, Samsonov²⁴⁾ 窒化物では Samsonov²⁵⁾, Toth²⁶⁾らの著書がある他、これらの作製法・物性に関する主要な文献が Connolly²⁷⁾ らによって分類されており、最近(1950~1972年)の研究内容を知る上で非常に有効である。

4.1 ホット・プレス

ホット・プレス法とは原料粉末を、その材料の融点(T_M °C)以下の温度(一般には $0.7 \sim 0.8 T_M$)に加熱し同時に外部より圧力を加え、急速に焼結させて緻密なバルク材料を成形させる焼結技術である。

図4は筆者の研究室に設置されている真空ホット・プレス装置の模式図で、真空: 10^{-4} Torr 以下、黒鉛型を用いる高周波誘導加熱方式で温度: $\sim 2800^\circ\text{C}$ 、印加圧力: $\sim 400\text{kg}/\text{cm}^2$ での諸条件下で直径 $\sim 50\text{mm}$ の焼結体を作製することができる。一般にホウ化物、炭化物、窒化物の順に焼結し難くなる。

図5は微粉末(粒径 $2 \sim 3 \mu$ 以下)を出発原料とするZrN(融点 2980°C)の各温度におけるホット・プレス焼結過程(印加圧力 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ を示すものである²⁸⁾。

ホット・プレス焼結過程は大きく三段階に区別できる。すなわち

- 1) 初期段階: 焼結開始後、大体5分ごろまで。粉末粒子の再配列や破碎が起り焼結速度は著しく大きい。
- 2) 中期段階: 焼結開始後3~30分。密度変化の速さが対数的に減少する。
- 3) 後期段階: 焼結開始後30~60分。終点密度に漸近する。

このようにホット・プレス焼結法では、大体30分の焼結時間で、所定の温度で得られる最大の密度(終点密度)の90%以上に到達する。従って長時間の焼結はあまり有効でない。

焼結に用いるダイスの材質は 1500°C 以上の高温では黒鉛が唯一である。そのため試料に印加できる圧力も黒鉛の圧縮強度($400 \sim 500\text{kg}/\text{cm}^2$)に制限される。

ZrNの場合、その理論密度の90%以上の焼結体を得るためには 2500°C 以上の温度を必要とする。因みに TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 では 2200°C , TiC , TiN , ZrC では 2400°C , HfC , TaC , HfN では 2600°C 程度の焼結温度を必要とする²⁹⁾。

ホット・プレス焼結法は緻密な、機械強度の大きい大形のパルク試料を短時間(1プロセス3時間程度)のうちに得る手段として有利である。使用する黒鉛型からの不純物混入の点に問題があり、微量の不純物によって影響されるような物性測定のための試料を作製する場合注意せねばならない。黒鉛型からの炭素の混入をさける方法の一つは試料粉末と接触する部分にBNスぺーサを入れることである。とくに窒化物、ホウ化物の場合有効である。

今一つの大きな欠点に気体の混入があげられる。出発原料に用いる微粉末には必ず気体が吸着しており、ホットプレス過程中にその一部が焼結体中にとけ込むことである。この問題は保護雰囲気中でもまた真空中では完全には解決されない。Ramqvist³⁰⁾によれば4b族炭化物(非化学量論的なもの)で0.3wt%以下、5b, 6b族炭化物で0.1wt%以下の気体元素不純物が混入するといわれている。

(1)上部ラム(2)ダイヤルゲージ(3)アルミナ絶縁物(4)温度観測用黒鉛管(5)黒鉛型(6)高周波コイル(7)試料(8)熱絶縁物(黒鉛粉末)(9)ジルコニア絶縁物(10)絶縁台(ムライト)(11)下部ラム(12)プリズム(13)二色温度計(14)カーボンファイバー(15)差動トランス

図4 真空ホット・プレス装置構成図

5. 熱電子放射測定

仕事関数を求める方法として、電子を固体表面から外部へ放出させる手段により、光電子放射法、電場電子放射法および熱電子放射法などがある。熱電子放射を利用する場合は接触電位差法、逆電位法、拡散法、熱量法、表面イオン化法、電解法などいくつかの方法が知られている³⁾。

ここでは筆者らが用いている最も簡便で、かつ原理的な平行平板型の二極タイプによる熱電子放射電流測定について簡単に述べる³¹⁾。

真空槽は高温で焼き出しのできるステンレス鋼製のベルジャーで内容積 60l である。真空系はイオンポンプ、チタゲッターポンプ、ソーブションポンプから成り、到達圧力は 2×10^{-9} Torr で実験中は $10^{-9} \sim 10^{-8}$ Torr の真空領域にある。ただし TiN の場合、解離圧が高いため高温 (1400°C) で 7×10^{-7} Torr 以下であった。

図 6 はエミッター(測定試料)とコレクター部を示す模式図である。それらの空間距離は一般に 1 mm 以下である。試料の加熱は電子衝撃により行なう。コレクターの中央部分に小孔(直径 0.3 mm)を設けプリズムを通して微小高温計で温度を観測する。コレクターの面積 (0.20 cm²)

図 5 ZrN のホット・プレス焼結過程

はエミッターの面積と比べできるだけ小さくすると共に、その周囲にコレクターと電氣的に絶縁したガードリングを取りつけコレクターの端効果を除くよう工夫した。焼結体試料は直径 13 mm, 厚み 1 mm の薄い円板である。

電気測定系は一定昇圧速度 (0~400 V: 25 V/sec) で、直流電圧を加えることのできる直流電源と微小電流計からなる。コレクターをアース電位にとりエミッターに負の直流電圧が印加される。XY レコーダ上で印加電圧の平方根は X 軸に、また測定電流の対数は Y 軸に記録され、測定結果は直接 Schottky プロットできるように配慮されている。

このようにして得られた Schottky プロット曲線において高電圧の直線領域を零電圧へ外挿して求めた電流値 (J_0) とその時の温度 (T) との関係を Richardson の関係式(1)に従って $\ln J_0/T^2$ 対 $1/T$ のプロットを行ない直線の勾配から見かけの仕事関数を求めることができる。

試料温度の補正はプリズムと真空槽の観察窓ガラスによる吸収率を考慮し、それに放射率 (TiN: 0.80, ZrN: 0.745 HfN: 0.84) による補正を次式に従って行なった。

$$\frac{1}{T_i} = \frac{1}{T_b} + \frac{\lambda \ln \epsilon_\lambda}{C_2} \quad (19)$$

T_i は真の温度, T_b は測定温度, ϵ_λ は波長 λ (= 650 nm) における放射率, C_2 は第 2 輻射定数で, 1.4388×10^{-2} mK である。

6. 窒化物の仕事関数

一般に窒化物を含む高融点化合物について観測された仕事関数の値は報告者によって大きく異っている。それは、先にも述べたように試料の多様性(粉末, 焼結体, 単結晶, 薄膜)や、測定手段, また測定雰囲気などのちがいに原因があるからである。しかし窒化物ではホウ化物や炭化物に比べて研究例が少なく、相互にデータを比較するほどそれらの熱電子定数は報告されていない。

筆者らが実測した TiN, ZrN, HfN の高密度焼結体の結果を述べる³²⁾。

TiN (融点 3205°C), ZrN (2980°C), HfN (3310°C) は NaCl 型構造をもつ高融点物質で、それらの電気抵抗はいずれも小さく室温で $20 \sim 30 \mu\Omega\text{-cm}$ の範囲にあり、ほとんど金属・合金のそれと同程度である。またそれらの研磨面はいずれもきれいな黄金色の金属光沢を示している。

最近、Ihara, Hirabayashi と Nakagawa³³⁾ らは同様の黄金色金属光沢をもつ TaC (TiN, ZrN, HfN と同様 1 モル当り 9 個の価電子数をとる) について APW 法による電子構造の解析を行ない、NaCl 型結晶構造をもつ化合物のバンド構造の類似性 (rigid バンドモデル) に基づいて、これら一連の化合物の着色の原因が Γ 点 (運動量空

図6 熱電子放射測定装置の構成図

間での原点)におけるバンド間の直接遷移によるものであることを指摘した。

図7はHfN焼結体ブロック(直径15mm×高さ15mm)の中心部を切り出した薄い円板状(直径13mm×厚み1mm)試料研磨面のSEM写真である。

図8はTiN試料を真空中($3 \sim 8 \times 10^{-8}$ Torr),で1300°C 3.5時間の加熱処理を行なった後に測定した各温度におけるSchottky曲線(横軸は印加電圧の平方根,縦軸は電流の対数)の例である。印加電圧100V前後で(両極間の電界強度は1kV/cmに相当)でほぼ飽和電流値に達することが解る。この曲線で零電圧へ外挿して求めた電流値(J_0)をさらにRichardson-Dushmanの式に従って再プロットしてみると、図9となる。併せてZrN, HfNの場合も示す。最小自乗法による直線の勾配から見かけの仕事関数が決定される。それらの結果を図中に示す。TiNで4.09, ZrNで3.97, HfNで3.83 eVで、またRichardson因子はそれぞれ2476, 202, 115 amp/cm²·K²であった。後者二つの値は理論値120 amp/cm²·K²に近い。このことは有効仕事関数の温度依存性があまりないことを意味する。

TiNの場合有効仕事関数の温度係数は負となっている。その大きさは $k/e \sim 10^{-4}$ eV/kのオーダーにあった。一方ZrN, HfNはやはり負で 10^{-5} eV/kのオーダーであった。絶対温度へ外挿して求めた有効仕事関数(いわゆる真の仕事関数に相当するもの)はTiNで4.08, ZrNで4.00, HfNで3.90 eVとなった。

一方測定温度領域(1300~1650K)での有効仕事関数はTiNで平均3.68, ZrNで平均3.88, HfNで3.84 eV

となっている。

2.ですでに指摘したように熱電子放射によって決定される仕事関数はいろいろと区別され定義されている。この場合仕事関数値の大小はただ単に電子の放出量の多少を示すものでないこと、そのほかRichardson因子(A_R)の大きさにも注意せねばならない。

Fomenkoらによって編集された熱電子放射定数便覧のシリーズのうち一番新しい版³⁴⁾に記載されている各窒化物

図7 HfN研磨面の走査型電顕写真

図8 TiN の Schottky プロット曲線

のデータを表2に示す。筆者らの実測値はTiNの3.75, ZrNの3.90, HfNの3.85~3.90eVの文献値に近い。

以下、参考までに窒化物の蒸気圧について紹介したい³⁵⁾。

TiNの場合次の気体解離反応に対しギブス自由エネルギーの変化(ΔG_r°)は

$$\Delta G_r^\circ = 385360 - 112.88 T \text{ cal} (298 - 1155^\circ\text{K}) \quad (21)$$

$$\Delta G_r^\circ = 377420 - 106.02 T \text{ cal} (1155 - 1980^\circ\text{K}) \quad (22)$$

$$\Delta G_r^\circ = 386820 - 110.80 T \text{ cal} (1980 - 3000^\circ\text{K}) \quad (23)$$

図9 TiN, ZrN, HfN の Richardson プロット
図中にそれぞれの熱電子放射定数を示す。

で表わされる。従って解離における自由エネルギーの変化に対する平衡定数の変化は

$$\log K_{2\text{TiN}} = \log P^2_{\text{Ti}} \cdot P_{\text{N}_2} = -84230(1/T) + 24.67(298 - 1155^\circ\text{K}) \quad (24)$$

$$\log K_{2\text{TiN}} = -82500(1/T) + 23.17(1155 - 1980^\circ\text{K}) \quad (25)$$

$$\log K_{2\text{TiN}} = -84550(1/T) + 24.22(1980 - 3000^\circ\text{K}) \quad (26)$$

となる。

$$\log P_{\text{Ti}} = 2P_{\text{N}_2} \text{ であるので} \quad (27)$$

$$K_{2\text{TiN}} = 4P^2_{\text{N}_2} \quad (28)$$

従って

表2 各種窒化物の熱電子放射定数³⁴⁾

窒化物	仕事関数 eV	リチャードソン定数 A a/cm ² · K ²	測定範囲 °K	方法	備考
TiN	2.92	120.4	—	熱電子放射	α相, リチャードソンプロットの直線勾配より求める
TiN	3.45	—	—	数値計算	等温表面張力に基づいて計算
TiN	3.75	—	2000	熱電子放射	粉末, 有効仕事関数
ZrN	2.92	120.4	—	熱電子放射	リチャードソンプロットの直線勾配より求める
ZrN	3.90	—	1900	熱電子放射	粉末, 有効仕事関数
NbN	3.92	—	1950		
AgN ₃	4.9	—	—	熱電子放射	—
HfN	3.85—3.90	—	1700	数値計算	有効仕事関数の推測値
ThN	3.1	—	—	光電子放射	—
UN	3.1 + 2.1 · 10 ⁻⁴ T	—	—	熱電子放射	W線上の粉末

$$\log P_{N_2} = \frac{1}{3} \log K_{2TiN} - 0.20 \quad (29)$$

従って TiN の総蒸気圧は

$$\log \Sigma P_{TiN} = -28000(1/T) + 8.43 \text{ 気圧} \quad (30)$$

で与えられる。上式によれば TiN の解離温度は 3220°K となる。Hoch³⁶⁾ の実験値によれば

$$\log P_{Ti} = -27859(1/T) - 0.40 \times 10^{-4} T + 8.326 \text{ 気圧} \quad (31)$$

$$\log P_{N_2} = -27859(1/T) - 0.40 \times 10^{-4} T + 7.963 \text{ 気圧} \quad (32)$$

で表わされる。表 3 に TiN の各温度に対するそれぞれの分圧を、表 4 に ZrN の場合を示す。

HfN のデータは明らかにされていないが凝縮相が存在する場合の N₂ の解離分圧 $P_{N_2}^K$ は³⁵⁾

$$\log P_{N_2}^K = -37150(1/T) + 8.343 \text{ 気圧} \quad (33)$$

で与えられる。純 Hf 金属の飽和蒸気圧 $P^{\circ}Hf$ は

$$\log P^{\circ}Hf = -36720(1/T) + 6.676 \text{ 気圧} \quad (34)$$

で与えられる。

7. 総 括

熱電子放射の基本的な過程について述べ、それより誘導される仕事関数の物理的意義について考察を加え、真の仕事関数、有効仕事関数、見かけの仕事関数と区別した Hensley の考え方を紹介した。

仕事関数の計算で Lang-Kohn の計算結果を拡大解釈して化合物にも適用した。しかし遷移金属やそれらを含む化合物の場合、理論値に合致することを期待するのは無理である。

高融点化合物のうち特に文献データの少ない窒化物に焦点をあて、バルク試料の作製法として唯一の方法であるホット・プレス焼結法について述べるとともに、得られた TiN, ZrN, HfN の熱電子放射特性について紹介した。併せてそれぞれの蒸気圧についてもふれた。なおこれらの研究を進めるうえで電総研伊藤昭夫材料部長、同杉田利男高温電子材料研究室長（現理科大学）にはいろいろと有益な助言をいただいた。ここに厚く感謝の意を表したい。

〔文 献〕

- 1) C. Herring and M. H. Nichols: Rev. mod. Phys., **21** (1949) 185.
- 2) W. B. Nottingham: in *Handbuch der Physik* vol. 21. (Springer-Verlag Berlin, 1956).
- 3) G. A. Hass and R. E. Thomas: in *Techniques of Metals research*. R. Bunshah (ed.) (vol. 6. Part 1. 91 New York Wiley 1972).
- 4) E. B. Hensley: J. appl. Phys., **32** (1961) 301.
- 5) H. Shelton: Phys. Rev., **107** (1957) 1553.

表 3 TiN の解離定数と分圧³⁵⁾

指 標	(圧力単位: 気圧)					
	1000°K	1873°K	2000°K	2500°K	3000°K	3220°K
$-\log_{10} P_{Ti}^0$	17.91	5.66	4.84	2.60	1.11	0.60
$-\log_{10} K_{2TiN}$	59.56	20.88	18.06	9.60	3.96	2.04
$-\log_{10} P_{N_2}$	20.05	7.16	6.22	3.40	1.52	0.88
$-\log_{10} P_{Ti}$	19.75	6.86	5.92	3.10	1.22	0.58
$-\log_{10} \Sigma P_{TiN}$	19.575	6.684	5.745	2.928	1.046	0.402

P_{Ti}^0 純チタンの蒸気圧, K 解離定数

表 4 ZrN の解離定数と分圧³⁵⁾

指 標	(圧力単位: 気圧)				
	1000°K	1500°K	1873°K	2000°K	2080°K
$-\log_{10} P_{Zr}^0$	24.346	13.860	9.714	8.645	8.049
$-\log_{10} K_{2ZrN}$	77.03	43.28	29.84	26.41	24.46
$-\log_{10} P_{N_2}$	25.88	14.627	10.147	9.003	8.353
$-\log_{10} P_{Zr}$	25.58	14.326	9.846	8.702	8.052
$-\log_{10} \Sigma P_{ZrN}$	25.406	14.150	9.668	8.524	7.875

P_{Zr}^0 純ジルコニウムの蒸気圧, K 解離定数

- 6) E. A. Kmetko: Phys. Rev., **116** (1959) 895.
- 7) C. M. Varma: Rev. Mod. Phys., **48** (1976) 219.
- 8) B. J. Hopkins, T. J. Lee and C. B. Williams: J. appl. Phys., **40** (1969) 1728.
- 9) C. G. J. Jansen, A. Venema and Th. W. Weekers: J. appl. Phys., **37** (1966) 2234.
- 10) J. Bardeen: Phys. Rev., **49** (1936) 653.
- 11) E. Wigner and J. Bardeen: Phys. Rev., **48** (1935) 84.
- 12) N. D. Lang and W. Kohn: Phys. Rev., **B3** (1971) 1215.
- 13) N. D. Lang: in *Solid State Physics*, (Ehrenreich (ed.) et al vol. 28 p. 225 Academic Press 1973).
- 14) W. Gordy and W. J. O. Thomas: J. Chem. Phys., **14** (1956) 439.
- 15) D. Steiner and E. P. Gyftopoulos: in *Proc. 27th Physical Electronics Conf.*, MIT Cambridge Mass., p. 160 (1967).
- 16) C. N. Guy and A. A. Uraz: J. Less-Common Met., **48** (1976) 99.
- 17) J. Billingham, P. S. Bell and M. H. Lewis: J. Crystal Growth, **13/14** (1972) 693.
- 18) E. K. Storms: *The Refractory Carbides*. (Academic Press. 1967).
- 19) R. Kieffer and F. Benesovsky: *Hartstoffe* (Springer-Verlag, Vienna 1963).
- 20) G. V. Samsonov, G. Sh. Upadhaya and V. S. Neshpor: *Fizicheskoe Materialovedeniye Karbidov* (Naukova Dumka 1973).

- 21) T. Ya. Kosolapova: *Carbides* (Plenum Press. 1971).
- 22) B. Post: *Refractory Binary Borides in Boron, Metallo-Boron Compounds, and Boranes*. (Wiley, New York 1964).
- 23) E. L. Muetterties: *The Chemistry of Boron and Its Compounds*. (Wiley, New York, 1967).
- 24) G. V. Samsonov, L. Ya. Markovski, A. F. Zhigach and M. G. Valyashko: *Boron. Its Compounds and Alloys* (AEC-tr-5032 (book 2) 1962).
- 25) G. V. Samsonov: *Nitridy*. (Naukova Dumka, 1969).
- 26) L. E. Toth: *Transition Metal Carbides and Nitrides* (Academic Press 1971).
- 27) T. F. Connolly: *Groups IV, V and VI Transition Metals and Compounds. (Preparation and Properties)* (IFI, Plenum 1972).
- 28) 平林正之, 中谷 宏: 電総研彙報, **34** (1970) 861.
- 29) 平林正之, 仲川 博: 未発表.
- 30) L. Ramqvist: *Jernkont. Ann.*, **153** (1969) 159.
- 31) 平林正之, 仲川 博: 電総研彙報投稿中.
- 32) 平林正之, 仲川 博: 第23回応物関係連合講演会予稿集 (1976) 分2 p. 193.
- 33) H. Ihara, M. Hirabayashi and H. Nakagawa: *Phys. Rev.*, **B14** (1976) 1707.
- 34) V. S. Fomenko and I. A. Podchernyayeva: *Emissionnaya i Adsorbtionnaya Svoystva. Veshchestv Materialov* (Moskva, Atomizdat 1975).
- 35) I. S. Kuchikov: *Termicheskaya Dissotsiatsiya Soedinenii* (Izd. Metallurgiya, Moskva 1969).
- 36) M. Hoch: *J. Amer. Chem. Soc.*, **77** (1955) 304.