

2.3 電子構造

ナイトライドセラミックスを構成する窒化物、特に、岩塩型遷移金属窒化物や共有結合性窒化物の電子構造について、バンド計算や光電子分光法による詳細な研究がある。ここでは、代表的な窒化物における電子構造を化学結合という観点からまとめ、電子構造の実験的評価手法について述べる¹⁶⁾。

2.3.1 窒化物の化学結合と電子構造

窒化物とは、「窒素と窒素より陽性な元素からなる化合物」と定義される。陽性とは、電気陰性度が窒素の値より小さい原子を意味する。Paulingの電気陰性度 χ を用いると、N原子は $\chi = 3.04$ である。窒素より電気陰性度が大きな元素はO (3.44), F (3.98), Cl (3.16) だけであり、ほとんどのすべての元素が二元窒化物を形成する。1991年までに報告されている固体窒化物の結晶構造と特性が、BreseとO'Keeffeによりまとめられている¹⁷⁾。「化合物中において電子を原子に引き寄せる能力」と定義される原子の特性パラメータである電気陰性度の差に応じて、二元窒化物は様々な結合状態をとるが、一般に、(1)イオン結合性窒化物、(2)共有結合性窒化物、(3)侵入型金属窒化物と分類される。また、2種類の金属元素からなる三元複合窒化物も多数報告されている。特に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属と遷移金属からなる三元複合窒化物¹⁷⁾の電子状態が興味深い。

これら窒化物の電子構造は種々の手法により計算されているが、最近では局所密度近似 (Local Density Approximation; LAD) を用いた第一原理 (*ab initio*) バンド計算¹⁸⁾が用いられることが多い。バンド計算の結果を化学結合という観点からみるときに基本となるのは、自由原子における価電子のエネルギー固有値である。ここで取り上げた窒化物を構成する元素について、LADにより計算された値¹⁹⁾を図2.15に示す。窒化物の電子構造は、炭化物や酸化物の電子構造と対比して議論されることが多いが、C, N, O原子の2p原子軌道のエネルギー固有値の違いが化学結合に反映される。ごく定性的な見方をすれば、

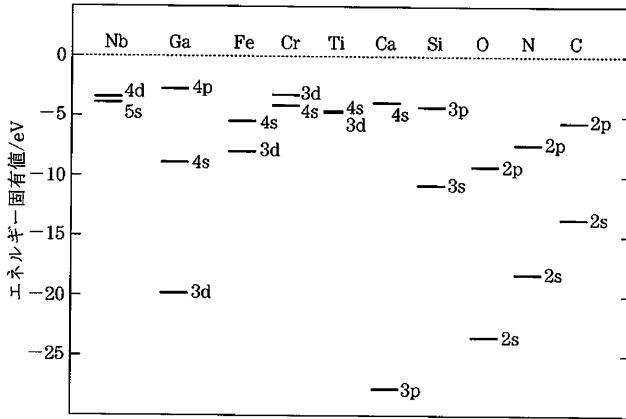


図 2.15 自由原子における価電子のエネルギー固有値 (局所密度近似による計算値)¹⁹⁾

炭素の 2p 軌道のエネルギー固有値は遷移金属の d 軌道や p ブロック元素の p 軌道と同等な値であるため、炭化物では共有結合性が高くなる。酸素の 2p 軌道のエネルギー固有値は炭素の 2p 軌道よりかなり低い値であるため、酸化物では酸素原子側にかなり電荷移動が起こりイオン結合性が高くなる。窒化物ではこれらの中間的な結合状態が実現される。

(1) イオン結合性窒化物 (Ionic Nitrides)

アルカリ金属およびアルカリ土類金属の窒化物中においては、窒素原子は 3 価の N^{3-} イオンとして存在しているとみなすことができる。窒素原子の $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$ という電子配置に、3 個の電子を加え Ar 閉殻配置をとっているとみなせる。例えば、 Li_3N , Mg_3N_2 , Ca_3N_2 などがある。これらイオン結合性化合物は、水に溶解して分解する。また、酸素との反応性も高く、化学的安定性は低い。

(2) 共有結合性窒化物 (Covalent Nitrides)

元素の周期表における p ブロック元素は共有結合性の窒化物を形成するが、共有結合性の強さが高融点や機械的強度の原因とされている。

cBN, AlN, GaN, InN 六方晶 hBN を除く 13 族元素の窒化物では、13 族元素に対する窒素原子および窒素元素に対する 13 族原子の配位は、正四面体型

であり、 sp^3 混成軌道による共有結合を形成しているとみなせる。立方晶 cBN はセン亜鉛鋳型構造を有する絶縁体である。AlN, GaN, InN は六方晶ウルツ鋳型結晶構造を有する半導体である。ウルツ鋳型窒化物では、イオン結合性の寄与がかなり大きいため、バンドギャップエネルギー E_g が、セン亜鉛鋳型 GaAs などに比べるとかなり大きな値となる。 E_g はそれぞれ、AlN : 6.2 eV, GaN : 3.4 eV, InN : 1.9 eV, GaAs : 1.43 eV である。p ブロック元素からなる二元化合物における、電子構造および結合のイオン性と結晶構造や E_g との関係に関する理論的研究として、Zunger のグループによる研究がある²⁰⁾。GaN では、閉核配置を有する Ga 3d 軌道の結合軌道への寄与も指摘されている²¹⁾。GaN の価電子バンドには、主に $\sigma(4s_{Ga}-2p_N)$ および $\sigma(4p_{Ga}-2p_N)$ 結合性軌道が寄与しているが、N 2s 原子軌道と Ga 3d 原子軌道のエネルギー固有値の値がかなり近いので、sd 混成が起こっているとみなされている。バンドギャップエネルギーの実験値をバンド計算で再現するためには、d 軌道の混成の寄与を取り入れる必要があるとされている。また、MBE 法により作製された準安定な立方晶セン亜鉛鋳型 GaN ($E_g=3.3$ eV) の電子状態に関する研究もある²²⁾。

hBN hBN はグラファイト (黒鉛) と類似の層状構造を有し、層内は sp^2 混成軌道による共有結合とみなせるが、B から N への電荷移動が大きく、半金属であるグラファイトとは異なり絶縁体である。層間の化学結合はファンデルワールス (van der Waals) 結合であるが、グラファイトに比べると共有結合性の寄与があり、積層方向に B 原子と N 原子が相対する層の積み重なりとなる。

C_3N_4 , Si_3N_4 , Ge_3N_4 , Sn_3N_4 14 族元素の共有結合性窒化物には、 Si_3N_4 , Ge_3N_4 , Sn_3N_4 がある。Si, Ge, Sn の周りの窒素原子の配位は正四面体型であるが、N 原子の周りの Si などの配位は平面三配位である。図 2.16 のように、14 族元素の sp^3 混成軌道と N の sp^2 混成軌道による σ 結合が形成され、結合性軌道は価電子バンド、反結合性軌道は伝導バンドとなる。また、 σ 結合に関与しない N 2p 軌道は、 π 結合による分子軌道を形成し、バンド構造においては、フェルミ準位近傍の高い状態密度を与える²³⁾。Si 原子の 3d 軌道の寄与を考慮する必要性も指摘されているが²⁴⁾、Liu と Cohen による第一原理バンド計算²⁵⁾では、

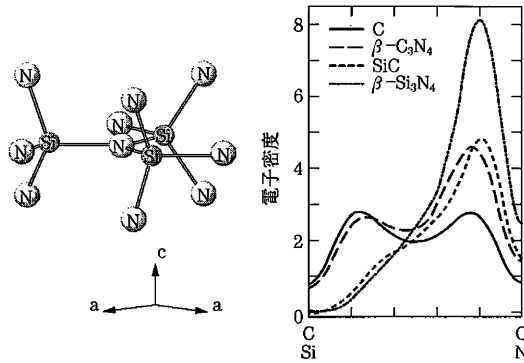
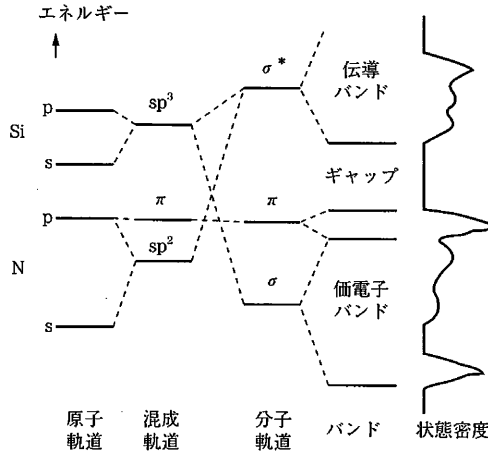


図 2.16 Si₃N₄ のバンド構造²³⁾と結合方向の電子密度²⁵⁾

d 軌道の寄与は小さいとされている。また、内殻 p 軌道のない N 原子の 2p 軌道は局在性が高く、逆に、Si の 3p 電子は内殻 2p 軌道がつくる強い擬ポテンシャルによる反発力を受けるため、Si-N 結合においては、図 2.16 に示したように、N 原子側になりに価電子密度が偏った状況になると指摘している。Liu と Cohen は β-Si₃N₄ 型構造を有する C₃N₄ についてもバンド計算を行っているが、内殻 p 軌道をもたない C と N の結合は、電荷移動がほとんどない強い共有結合になるという結果を得ており、ダイヤモンドに匹敵する高い体積弾性率が予言されている²⁵⁾。β-Si₃N₄ 型 C₃N₄ が合成できたという報告²⁶⁾もあるが、物性や電子構造を議論できるような試料は得られていない。

(3) 侵入型金属窒化物 (Interstitial Nitrides)

遷移金属窒化物は、高融点高強度というセラミックス材料として重要な特性を有するとともに、金属的電気伝導性も兼ね備えているという特異性を有する。高融点高強度という特性は共有結合性の強さを示唆し、金属電導性は金属的な伝導バンドの形成を示唆する。

遷移金属の窒化物の結晶構造は、金属原子のつくる結晶格子の八面体型侵入サイトを占有した構造とみなすことができる。窒化物中の金属-金属原子間距離が単体金属中の値よりあまり大きくないこと、同じ結晶構造を保ったまま窒素組成が大きく変化する事などから、「侵入型」窒化物と呼ばれてきた。ただし、窒素組成が増すと、金属原子のパッキングが単体金属とは異なるようになり、金属 M : 窒素 N 組成比が 2 : 1 近傍では hcp パッキング, 1 : 1 に近づくと fcc パッキングとなる。「侵入型」という呼称からは、金属の s, d 電子による金属結合が支配的であり、侵入型サイトを占有する窒素原子が結晶格子のサイズと価電子の数を変えるだけであるという電子構造が示唆されるが、実際には遷移金属と窒素原子の共有結合が電子状態において重要である。現在では、金属原子間の直接的な化学結合と、金属原子と窒素原子の共有結合およびイオン結合が共存しているという理解が一般的である。

TiN 金属 fcc 格子の八面体型侵入サイトをすべて窒素原子が占有した岩塩型窒化物の電子構造に関して、多数の研究が報告されており、岩塩型炭化物と比較して議論されることが多い。1980 年以降にまとめられた総説として文献 27)~29) がある。

ここでは、TiN の電子構造について述べる。

TiN のバンド構造では、Ti 3d 軌道と N 2p 軌道が関与する図 2.17 のような分子軌道が重要である。主に $\sigma(p-d_{e_g})$ 結合および $\pi(p-d_{t_{2g}})$ 結合が価電子バンドを構成し、これらの反結合性軌道が上位バンドを形成する。反結合性バンドの底部は d 軌道の寄与が主要となる。また、Ti 原子間の直接的な結合による $\sigma(d_{t_{2g}}-d_{t_{2g}})$ および $\pi(d_{e_g}-d_{e_g})$ 軌道も、フェルミ準位近傍の状態密度に寄与している。エネルギーバンド構造の概略を、TiC および TiO と比較して模式的に表わすと図 2.17 のようになる。価電子の関与するバンドのうち、最もエネ

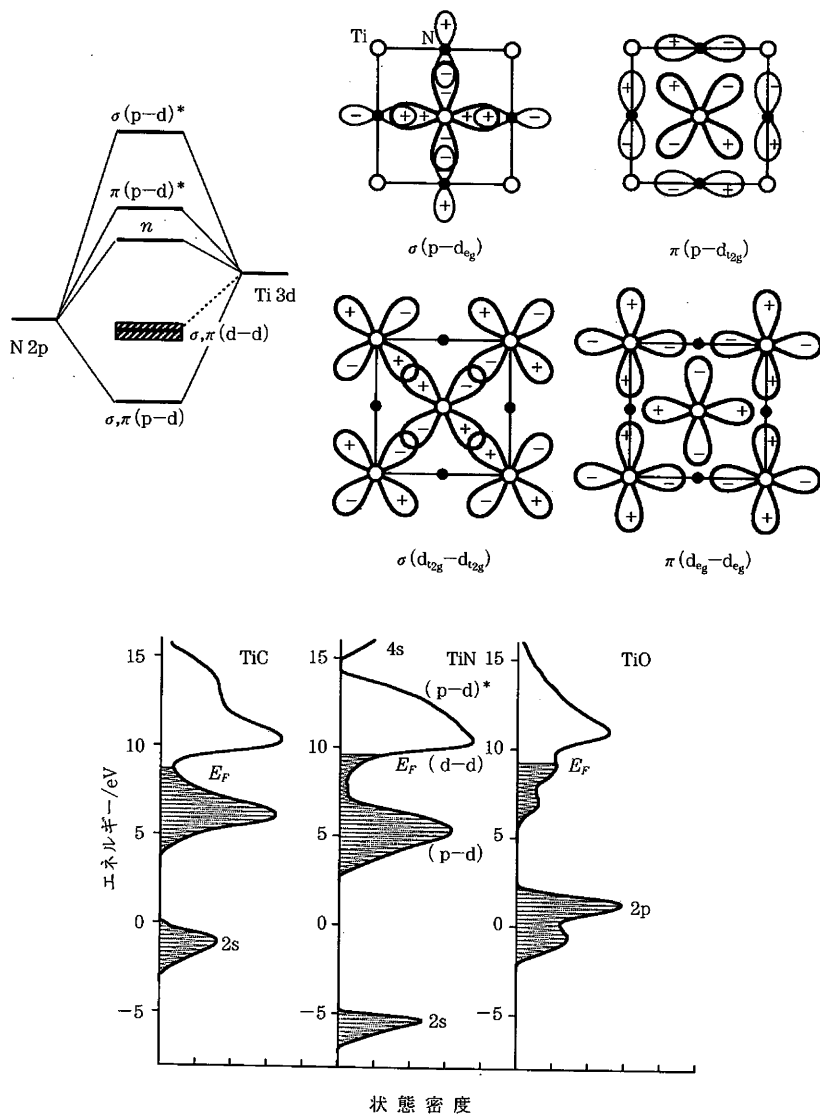


図 2.17 TiN の分子軌道と TiC, TiN, TiO のバンド構造^{27~29)}

ルギーの低い領域には、N 2s 軌道の寄与を主とする 2s バンドがある。バンドギャップを隔てて、N 2p 状態を主たる寄与とするが遷移金属の d 軌道の寄与をかなり含む比較的幅の広い結合性 (p-d) バンドがある。この上には、反結合性 (p-d)*バンドと一部重なって、Ti 3d 軌道を主たる寄与とする d バンドがある。この d バンドにも N 2p 電子の寄与があるとみなせる。フェルミ準位は、(p-d) バンドの状態密度のピークよりエネルギーが高く比較的状态密度の低い領域にあり、フェルミ準位における状態の大部分は d 軌道によって構成されている。フェルミ準位近傍の状態密度は、エネルギーの増加とともに単調に増加している。また、Ti 3d および N 2p 原子軌道のエネルギー差があるため、Ti から N への電荷移動が起こり、イオン結合性も帯びているとされている。これに対し、炭化物 TiC では強い p-d 結合による共有結合性のために、d 軌道の直接的な結合の寄与は小さく、フェルミ準位近傍の状態密度は小さい。また、酸化物 TiO では、O 2p 原子軌道と Ti 3d 原子軌道のエネルギー差が大きいためイオン結合性が高く、2p バンドと 3d バンドの間にはエネルギーギャップが生じる。

その他の岩塩型窒化物 TiN のバンド構造にみられる特徴は、他の 3d 金属の岩塩型窒化物 VN, CrN や、4d, 5d 金属の窒化物 ZrN, HfN, NbN, TaN などでもほぼ同様である^{27)~29)}。フェルミ準位近傍の状態密度の単調な変化は、リジッドバンドモデルがよい近似となることを示している。リジッドバンドモデルに従えば、遷移金属の原子番号が増え、電子数が増すと反結合性軌道の占有率が増し、全エネルギーの増加が起こり、窒化物の凝集エネルギーが減るといえる。ただし、Cr 以降の 3d 遷移金属では磁性 (スピン偏極) の効果も取り入れる必要がある。CrN は反強磁性体であり、フェルミ準位は状態密度曲線のピーク位置にある³⁰⁾。また、フェルミ準位近傍の状態密度のゆるやかな変化は、NbN などにおける超伝導性の起源を考えるうえで重要である。岩塩型窒化物の超伝導は、電子構造の特異性によるものではなく、フォノンの分散関係の異常によるものと解釈されている^{31), 32)}。

FeN_x 窒素含有量の少ない窒化鉄などにおける化学結合も、岩塩型窒化物と同様、金属原子間の金属結合性と、金属-窒素原子間の共有結合性およびイ

オン結合性が共存しているとみなせる。Morinaga らの DV- $X\alpha$ 法によるバンド計算³³⁾によれば、C、N、O 原子をそれぞれ侵入型位置に固溶させた fcc-Fe 中における Fe-C、Fe-N、Fe-O 結合のイオン性はそれぞれ、8.3~8.7、13.5~14.4、11.4~13.1% である。また、主として軽元素の 2p 軌道からなるバンドへの d 軌道の寄与は、それぞれ 28、23、17% である。Fe-C 結合では σ (p-d) 分子軌道、Fe-O 結合では π (p-d) 分子軌道が支配的であり、Fe-N 結合ではこれらの中間状態となる。また、Fe マルテンサイト中の C および N 原子は、Fe 配位多面体を正方にひずませるが、これについても Morinaga らの理論的研究³⁴⁾がある。Fe₄N などの強磁性体について、スピン偏極バンド計算による研究もある³⁵⁾。

非化学量論性の効果 TiN をはじめとする金属窒化物の材料特性を左右する重要な要素として、窒素組成の非化学量論性 (non-stoichiometry) がある。岩塩型窒化チタンは組成式を TiN_x として、 $0.56 \leq x \leq 1.1$ の組成範囲で生成される。格子定数は $x = 1.0$ で最大値を示し、 $x < 1$ では N 原子サイトの空格子、 $x > 1$ では Ti 原子サイトの空格子が生成されると考えられている³⁶⁾。物性値も大きく変化し、組成 $x = 1.0$ において、ビッカース硬度は最大値を示し、電気抵抗率は最小となり³⁶⁾、超伝導転移温度は最も高くなる³²⁾。空格子を含む結晶のバンド計算も報告されている^{28), 29)}。半定量的には空格子の生成による価電子濃度の変化だけを考えるリジッドバンドモデルで説明される場合が多いが、窒素サイトの空格子は、遷移金属から窒素原子への電荷移動量の減少を引き起こす。窒素サイトの空格子濃度が高い場合には、空格子の形成により窒素との結合に関与しなくなった d 軌道がバンドを形成しているが、空格子濃度が減ると、局在的な d 軌道準位が形成されるとみなされている。実験的にも、光電子分光法³⁷⁾や角度分解光電子分光法³⁸⁾などにより局在準位が検証されている。なお、 $x > 1$ の状態については不明な点が多い³⁹⁾。

(4) 三元複合窒化物 (Ternary Mixed Nitride)

三元窒化物として、アンチペロプスカイト型構造を有する $MNMn_3$ 、 $MNFe_3$ (M: Ni, Ag, Sn, Zn, Ga)、 $AlNM_3$ (M: 希土類金属)⁴⁰⁾、永久磁石材料として注目されている $Sm_2Fe_{17}N_{3+}$ などの希土類-遷移金属複合窒化物などがある。こ

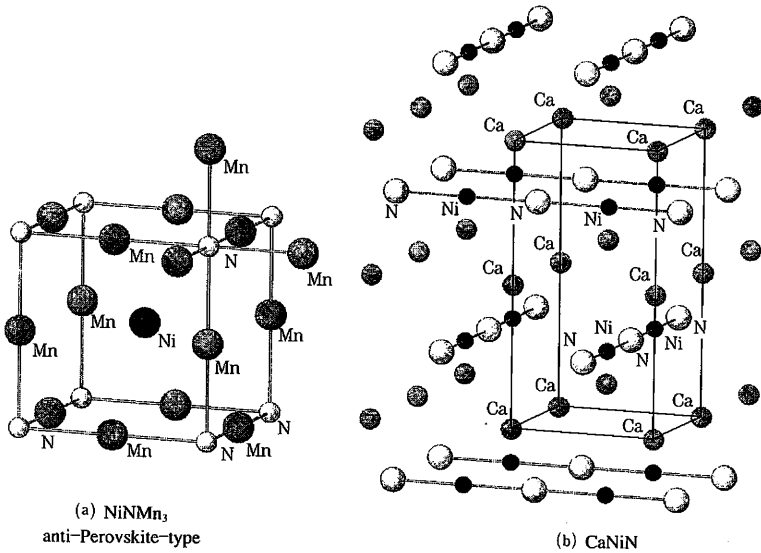


図 2.18 三元複合窒化物の結晶構造

れらは、「侵入型」金属窒化物に属する。最近、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属と 3d 遷移金属からなる三元窒化物が合成されている。 Li_4FeN_2 , Ca_2ZnN_2 , CaNiN , BaNiN などは遷移金属に窒素原子が直線型二配位した構造を有し, Ca_3CrN_3 , Sr_3FeN_3 などは遷移金属に窒素原子が平面三配位した構造を有する¹⁷⁾。これらの化合物中においてアルカリ金属またはアルカリ土類金属の結合状態はイオン結合的であり, 遷移金属と窒素の結合は共有結合性が高いと考えられる。特に, 金属的伝導性を示す CaNiN が注目される^{41), 42)}。 CaNiN の結晶構造は, 図 2.18 のように $(-\text{Ni}-\text{N}-)_n$ 次元鎖からなる NiN 原子面と Ca 原子面が交互に積層した構造とみなせる。バンド計算⁴²⁾によれば, $(-\text{Ni}-\text{N}-)_n$ 次元鎖の方向の $\sigma(\text{d}-\text{p})$, $\pi(\text{d}-\text{p})$ 結合による一次元的伝導バンドが形成されているとみることができ, 強い鎖間相互作用のために, 低温までパイエルズ転移や CDW (電荷密度波) の発現はみられない。鎖間相互作用には Ca の 3d 空軌道の関与が指摘されている。また, NaTa_2N_2 などのようにデラフォサイト型層状構造を有する化合物もある¹⁷⁾。

2.3.2 電子構造の実験的評価手法

一般に、固体材料における電子構造を実験的に評価する手法としては、光電子分光法が主に用いられる。これ以外に、軟 X 線分光法、光学反射・吸収スペクトル、メスバウア効果、核磁気共鳴法、X 線回折による電子密度解析法なども用いられる¹⁶⁾。

(1) 光電子分光法 (Photoelectron Spectroscopy)^{16), 29), 43)}

真空中で物質に X 線あるいは紫外線を照射すると、物質内部の電子が励起され、光電子が放出される (光電効果)。放出された光電子の運動エネルギー E_K を測定することにより、電子の束縛エネルギー E_B を評価することができる。X 線を用いた場合を XPS、紫外線を用いた場合を UPS という。光電子分光法ではフェルミ準位を基準として束縛エネルギー E_B (Binding Energy) を定義する。X 線あるいは紫外線のエネルギーを $h\nu$ 、物質の仕事関数を ϕ として、 $E_K = h\nu - E_B - e\phi$ という関係になる。価電子バンドの状態密度を評価する最も有力な評価手法であり、バンド計算の検証に用いられる。また、内殻準位ピーク化学シフトによる結合状態の評価、あるいは内殻準位のピーク強度比による組成分析などが可能である。ただし、試料表面 5 nm 程度の厚さの領域から放出された光電子だけが測定可能であり、試料の表面状態に敏感である点に注意が必要となる。光源として、実験室系では、Mg あるいは Al 特性 X 線 (1253.6 eV , 1486.6 eV) や、ヘリウムの低圧ガス放電による紫外線 (He_I : 21.216 eV , He_{II} : 40.8 eV) が用いられるが、最近では高輝度でエネルギーが可変な放射光を用いた測定が行われる。また、光電子放出の角度依存性を測定する角度分解 (angle resolved) 光電子分光法により、バンド構造の分散関係も調べることができる。

図 2.19 は TiN の光電子スペクトルである^{29), 37)}。価電子帯の UPS スペクトルは、N 2s バンド、N 2p-Ti 3d 混成結合バンド、Ti-3d バンドによるピークを示しており、バンド計算との対応もよい。フェルミ準位近傍のピークが d 軌道の寄与によるものであることは、共鳴光電子分光法 (Resonance UPS) により確認されている^{29), 44)}。価電子バンド直下の内殻レベル (Ti 3p) の E_B に近いエ

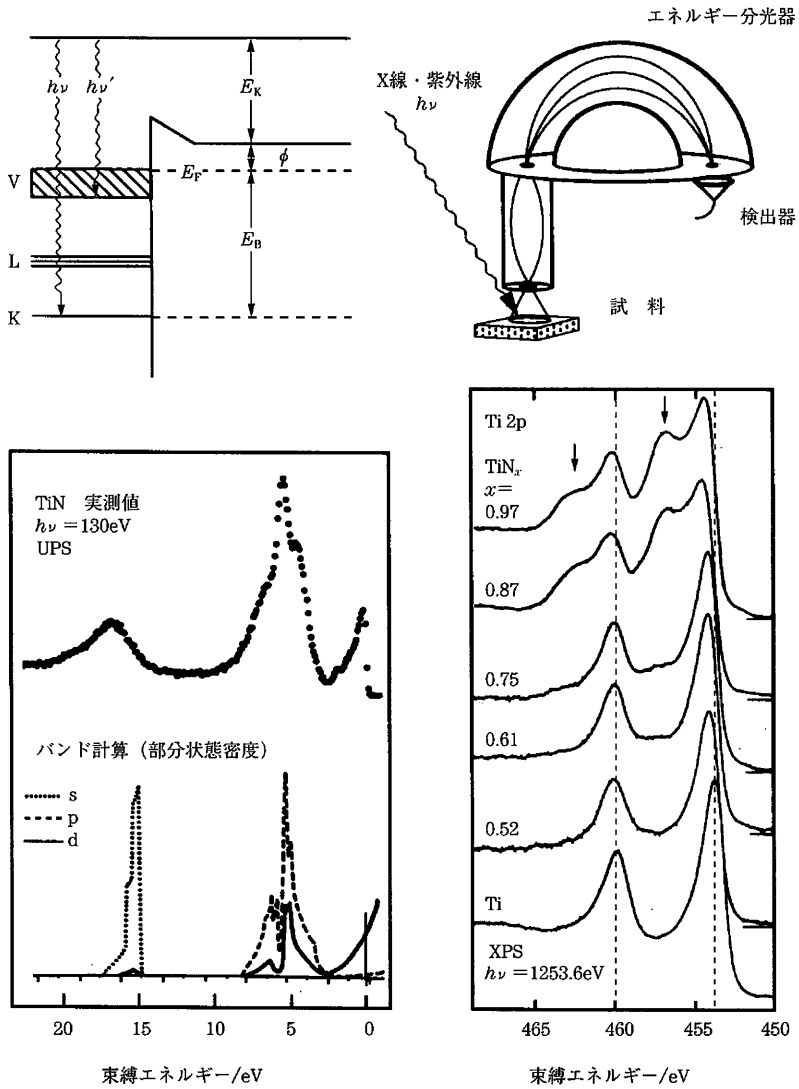


図 2.19 光電子分光法の原理と TiN の UPS²⁹⁾ および XPS³⁷⁾ スペクトル

エネルギーの光を照射し、直接的な光電子放出励起 ($\text{Ti } 3p^6 3d^2 \rightarrow \text{Ti } 3p^5 3d^2$) に伴う、CVV (Core-Valence-Valence) オージェ電子放出過程 ($\text{Ti } 3p^5 3d^2 \rightarrow \text{Ti } 3p^6 3d^1 + e^-$) により、特定の状態 ($\text{Ti } 3d$) から放出される光電子強度を高める測定法である。共鳴光電子分光法による、絶縁体的な窒素組成過剰 ZrN_{1+x} に関する研究⁴⁵⁾もある。

図 2.19 の非化学量論的 TiN_x の XPS スペクトル³⁷⁾では、内殻 $\text{Ti } 2p$ 準位の E_B が、窒素組成の増加とともに増大している。図には示されていないが、 $\text{N } 1s$ 準位の E_B は、窒素組成の増加とともに減少している。単純なイオン結合モデルでは、内殻電子の束縛エネルギーの増/減は、価電子帯の電子密度の減/増に対応すると考えられるため、 Ti 原子から N 原子への電荷移動の証拠とされている。ただし、シフト量から電荷移動量を定量評価することは困難である。また、 $x = 0.97$ の試料の矢印を付したピークは、空格子の生成により局在化した $\text{Ti } 3d$ 状態の効果とみなされている。また、フェルミ準位における状態密度は窒素組成の増加とともにゆるやかに減少する³⁷⁾。

なお、光電子分光法では電子が占有しているエネルギー準位に関する情報しか得ることができないが、フェルミ準位より高いエネルギーの空準位に関する情報を得る方法として、逆光電子分光法がある^{16), 46)}。電子 (エネルギー E_i) を試料に照射すると、一部の電子は減速されて光子を放出し空準位 (エネルギー E_f) を占有する。光子のエネルギー $h\nu = E_i - E_f$ を測定することにより空準位に関する情報が得られる。

(2) 軟 X 線放出分光法 (X-ray Emission Spectroscopy)^{16), 47)}

軟 X 線分光法は X 線光電子分光法と相補的な測定手段であり、物質に比較的低エネルギーの電子を照射して内殻電子を励起し、価電子帯から内殻準位への電子遷移により放出される軟 X 線を分光することにより、価電子のエネルギー状態を調べる方法である。X 線光電子分光法に比べ、試料内部の情報も得られる点が特徴である。照射電子線のエネルギーに依存するが、試料表面から 100~200 nm までの深さ領域について情報が得られる。

図 2.20 は、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の SiL_{II-III} X 線放出スペクトルから求められた、価電子帯の状態密度である⁴⁸⁾。バンド計算との対応もかなりよい。バンド計算には Si

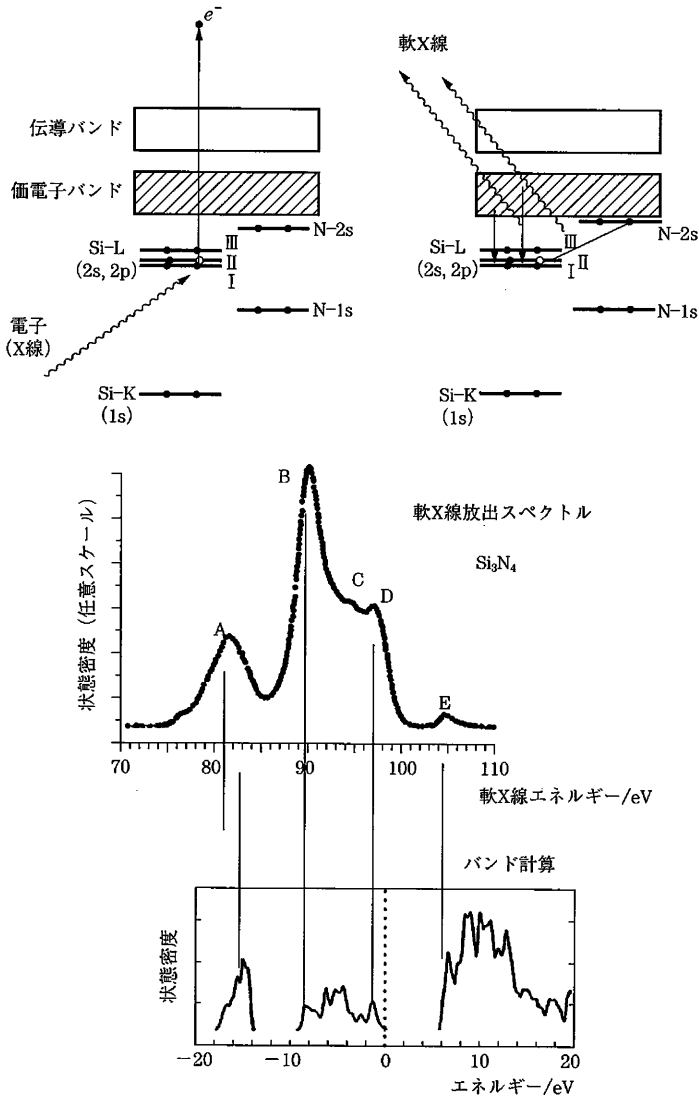


図 2.20 軟 X 線放出分光法の原理と Si_3N_4 のスペクトル⁴⁷⁾

3d準位の寄与も加えられている。80 eV近傍のピーク A は N 2s バンド、90~100 eV のピーク B, D は, Si sp³ 混成軌道と N sp² 混成軌道の σ 結合による価電子バンドに対応する。104 eV 付近の弱いピーク E は, 電子線照射により伝導バンドに励起された伝導電子によるものと解釈されている。また, α -Si₃N₄ や CVD 法で作製されたアモルファス Si₃N₄ のスペクトルも報告されているが, スペクトルにほとんど違いはみられず⁴⁸⁾, これらの化合物中の電子状態が, 局所的な Si-N 結合により支配されていることがわかる。TiN などの遷移金属窒化物についても研究が報告されている⁴⁹⁾。

(3) その他の評価手法

磁性材料として重要なナイトライドセラミックスである窒化鉄における電子状態を評価する方法としては, メスバウア分光法 (Mössbauer Spectroscopy) が広く用いられ, 多くの情報が得られている⁵⁰⁾。固体中における⁵⁷Fe 原子核の無反跳 γ 線共鳴吸収を測定し, 原子核と核外電子の相互作用による原子核のエネルギー準位の変化から, 鉄原子中の電子状態を評価する。原子核の位置における電子密度の差を反映したアイソマーシフトによる原子価状態の評価, 原子核のもつ電気四重極子モーメントと電子系による電場勾配との相互作用を反映した電気四重極分裂による, 軌道角運動量および配位子場の評価ができる。また, 電子系の磁気分極による磁場 (超微細磁場) が原子核準位のゼーマン分裂として観測されるため, 磁性の情報を容易に得ることができる。いくつかの窒化鉄において, バルクの鉄に比べるとかなり大きな超微細磁場を示すサイトが観測されているが, 超微細磁場の値と原子の磁気モーメントの値は必ずしも比例関係にない点に注意を要する⁵¹⁾。メスバウア分光法と同様に原子核をプローブとする評価手法である核磁気共鳴法 (NMR) も用いられているが, ¹⁵N の天然存在比が小さく共鳴周波数も小さいため, 窒素の NMR による研究例は少ない。Fe₁₆N₂ の⁵⁷FeNMR による研究⁵²⁾, Mn₄N の¹⁵N および⁵⁵Mn NMR による研究⁵³⁾などがある。

X線を用いる方法としては X線吸収分光法もある¹⁶⁾。半導体のバンドギャップエネルギーの測定には光吸収スペクトル, 金属のバンド計算の検証には光反射スペクトルも用いられる^{16), 27)}。また, バンド計算により求められた電子密度

分布と、X線回折法による実験的な電子密度分布との比較も行われている。X線回折強度は、結晶中の電子密度のフーリエ変換として与えられる。良質な単結晶について測定した構造因子を逆フーリエ変換することにより、結晶中の電子密度分布が実験的に得られる。YvonらによるTiNおよびVNに関する詳細な研究⁵⁴⁾が報告されており、電子密度の値からTi原子からN原子への電子移動が検証されている。

【参 考 文 献】

- 1) Ed. by E. Fromm and E. Gebhardt : Gase und Kohlenstoff in Metallen, Springer-Verlag (1976)
- 2) H. Jehn, H. Speck, E. Fromm and G. Hörz : Gases and Carbon in Metals, No. 5-10 (1980), Fachinformationszentrum (Karlsruhe)
- 3) H. Jehn, H. Speck, E. Fromm and G. Hörz : Gases and Carbon in Metals, No. 5-12 (1981)
- 4) G. Hörz, H. Speck, E. Fromm and H. Jehn : Gases and Carbon in Metals, No. 5-8 (1981)
- 5) H. Jehn, H. Speck, E. Fromm and G. Hörz : Gases and Carbon in Metals, No. 5-11 (1980)
- 6) G. Hörz, H. Speck, E. Fromm and H. Jehn : Gases and Carbon in Metals, No. 5-9 (1981)
- 7) 日本鉄鋼協会編：第3版 鉄鋼便覧，I基礎（1981），丸善
- 8) I. Barin : Thermochemical Data of Pure Substances, Third Edition, VCH Verlagsgesellschaft (1995)
- 9) A. Roine : Outokumpu HSC Chemistry for Windows, Chemical Reaction and Equilibrium Software with extensive Thermochemical Database (1994)
- 10) I. Prigogine and R. Defay, 妹尾 学訳：“化学熱力学” みすず書房
- 11) W. Huang : Metallurgical and Materials Transactions A, **27 A** (Nov. 1996) 3591-3600
- 12) T. B. Massalski (Editor-in-chief), H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak : Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Ed. (1992)
- 13) A. E. McHale : Phase Equilibria Diagrams, **10**, The American Ceramic Society (1994)
- 14) C. Greskovich and Prochaska : Communications of the American Ceramic Society, July (1981) C-96-C-97
- 15) O. Kubaschewski and C. B. Alcock : Metallurgical Thermochemistry, 5th ed. Pergamon Press (1979)
- 16) 入門的な教科書として、例えば、P. A. Cox：“The Electronic Structure and Chemistry of Solids”, 1987 Oxford Univ. Press (邦訳, 「固体の電子構造と化学」魚崎浩平ほか訳 1989 技報堂出版) がある。

- 17) N. E. Brese and M. O'Keeffe : Structure and Bonding, **79** (1991) 307
- 18) R. O. Jones and O. Gunnarsson : Rev. Mod. Phys., **61** (1989) 689
- 19) S. Kotochigova, Z. Leviene, E. Shirley, M. Stiles and C. Clark : "Atomic Reference Data for Electronic Structure Calculations", from WWW site
<http://math.nist.gov:80/DFTdata/>
- 20) C-Y Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen and A. Zunger : Phys. Rev., **B 46** (1992) 10086
- 21) W. R. Lambrecht, B. Segall, S. Strite, G. Martin, A. Agarwal, H. Morkoç and A. Rockett : Phys. Rev., **B 50** (1994) 14115 ; D. Vogel, P. Krüger and J. Pollmann : Phys. Rev., **B 55** (1997) 12836
- 22) S. A. Ding, G. Neuhold, J. H. Weaver, P. Häberle, K. Horn, O. Brandt, H. Yang and K. Ploog : J. Vac. Sci. Tech., **A 14** (1996) 819
- 23) J. Robertson : Phil. Mag., **B 63** (1991) 44
- 24) Y. Duan, K. Zhang and X. Xie : Phys. Stat. Sol. (b), **200** (1997) 499
- 25) A. Y. Liu and M. L. Cohen : Phys. Rev., **B 41** (1990) 10727
- 26) C. Nui, Y. Z. Lu and C. M. Lieber : Science, **261** (1993) 334
- 27) A. Neckel : Intern. J. Quantum Chem., **23** (1983) 1317
- 28) V. P. Zhukov, N. I. Medvedeva and V. A. Gubanov : Phys. Stat. Sol. (b), **151** (1989) 407
- 29) L. I. Johansson : Surf. Sci. Rep., **21** (1995) 177
- 30) D. A. Papaconstantopoulos, W. E. Pickett, B. M. Klein and L. L. Boyer : Phys. Rev., **B 31** (1985) 752
- 31) H. G. Smith : Aust. J. Phys., **33** (1980) 861 ; P. Roedhammer, E. Gmelin, W. Weber, J. P. Remeika : Phys. Rev., **B 15** (1977) 711
- 32) 伊原英雄, 戸叶一正 : 「超伝導材料」, 東大出版会 (1987)
- 33) M. Morinaga, N. Yukawa, H. Adachi and T. Mura : J. Phys. F; Metal Phys., **18** (1988) 923
- 34) M. Morinaga, N. Yukawa, H. Adachi and T. Mura : J. Phys. F; Metal Phys., **17** (1987) 2147
- 35) 例えば, A. Sakuma : J. Phys. Soc. Jpn., **60** (1991) 2007
- 36) 例えば, J. E. Sundgren : Thin Solid Films, **128** (1985) 21
- 37) L. Porte, L. Roux and J. Hanus : Phys. Rev., **B 28** (1983) 3214
- 38) P. A. P. Lindberg, L. I. Johansson, J. B. Lindstrom and D. S. L. Law : Phys. Rev., **B 36** (1987) 939
- 39) B. O. Johansson, H. T. G. Hentzell, J. M. E. Harper and J. J. Cuomo : J. Mater. Res., **1** (1986) 442 ; Y. Tsuchiya, K. Kosuge, Y. Ikeda, T. Shigematsu, S. Yamaguchi and N. Nakayama : Mater. Trans. JIM, **37** (1996) 121
- 40) 電子構造に関する研究には, 例えば, P. Mohn, K. Schmurz, S. Mater and G. Demazeau : Phys. Rev., **B 45** (1992) 4000 がある
- 41) M. Y. Chern and F. J. DiSalvo : J. Solid State Chem., **88** (1990) 459
- 42) S. Massidda, W. E. Pickett and M. Posternak : Phys. Rev., **B 44** (1991) 1258

- 43) X線光電子分光法に関するテキストとしては, (a) 「固体表面分析 I」, 大西孝治・堀池靖浩・吉原一紘編 (講談社サイエンティフィック) 1995, (b) Practical Surface Analysis, Wiley (1990) Ed. by D. Briggs and M. P. Seah (邦訳「表面分析」(1990) アグネ承風社), (c) S. Hufner: "Photoelectron Spectroscopy", Springer (1996) などがある
- 44) S. V. Didziulis, J. R. Lince, T. B. Stewart and E. A. Eklund : Inorg. Chem., **33** (1994) 1979
- 45) P. Prieto, A. Fernandez, L. Soriano, F. Yubero, E. Elizalde, A. R. Gonzalez-Elipse and J. M. Sanz : Phys. Rev., **B 51** (1995) 17984
- 46) 例えば, A. Iqbal, W. B. Jackson, C. C. Tsai, J. W. Allen and C. W. Bates : Jr., J. Appl. Phys., **61** (1987) 2947
- 47) B. K. Agarwal : "X-ray Spectroscopy" (Springer Verlag 1991)
- 48) R. D. Carson and S. E. Schnatterly : Phys. Rev., **B 33** (1986) 2423
- 49) 例えば, D.W. Fisher and W. L. Baun : J. Appl. Phys., **39** (1968) 4757 ; E. Holliday : J. Phys. Chem. Solids, **32** (1975) 1825 などがある
- 50) 例えば, M. Ron : "Application of Mössbauer Spectroscopy", Vol. II, 1980 (Academic Press) 329
- 51) 那須三郎, 樋野村 徹 : 「まてりあ」, **36** (1997) 35
- 52) Y. D. Zhang, J. I. Budnick, W. A. Hines, M. Q. Huang and W. E. Wallace : Phys. Rev., **B 54** (1996) 51
- 53) H. Abe, M. Matsuura, A. Hirai, J. Haruna and M. Mekata : J. Phys. Soc. Jpn., **22** (1967) 558
- 54) A. Dunand, H. D. Flack and K. Yvon : Phys. Rev., **B 31** (1985) 2299 ; P. Blaha, J. Redinger and K. Schwartz : *ibid.*, **B 31** (1985) 2316 ; F. Kubel, H. D. Flack and K. Yvon : *ibid.*, **B 36** (1987) 1415 ; P. Blaha and K. Schwartz : *ibid.*, **B 36** (1987) 1420