The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | 六硼化物系電子放出材料の研究 |
| Author(s) | 二本, 正昭 |
| Citation | 大阪大学, 1981, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/277 |
| rights | |
| Note | |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

# 六硼化物系電子放出材料の研究

二　本　正　昭

# 目　　次


第１章　序　論 …… 1

参考文献 …… 4

第２章　六硼化物単結晶の育成 …… 8

2.1　緒　言 …… 8

2.2　Aℓフラックス法による二元系六硼化物単結晶の育成 …… 9

2.2.1　実験方法 …… 9

2.2.2　実験結果 …… 10

2.3　Aℓフラックス法による三元系六硼化物単結晶の育成 …… 19

2.3.1　実験方法 …… 20

2.3.2　実験結果 …… 20

2.4　結果の検討 …… 23

2.4.1　Aℓフラックス法によって得られる硼化物単結晶の種類 …… 23

2.4.2　硼化物の形成と金属元素の原子半径・融点の関係 …… 26

2.4.3　三元系六硼化物の晶出条件 …… 28

2.5　結　言 …… 29

2.6　参考文献 …… 31

第３章　六硼化物単結晶の基本的性質 …… 33

3.1　緒　言 …… 33

3.2　六硼化物単結晶の抵抗率とイオンスパッタ率 …… 33

3.2.1　実験方法 …… 33

3.2.2　実験結果 …… 34

3.3　六硼化物単結晶の硬度 …… 34

3.3.1　実験方法 …… 36

3.3.2　実験結果とその検討 …… 36

3.4　六硼化物単結晶の針状加工 …… 40

3.4.1　実験方法 …… 41

3.4.2　実験結果とその検討 …… 41

3.5　結　言 …… 44

3.6　参考文献 …… 45

第４章　六硼化物の電界イオン顕微鏡観察 …… 47

4.1　緒　言 …… 47

4.2　実験方法 …… 47
4.3　実験結果 …… 49
4.3.1　六硼化物の電界イオン顕微鏡像 …… 49
4.3.2　結像ガスと電界イオン顕微鏡像の関係 …… 49
4.3.3　加熱処理したときの六硼化物チップ形状の変化 …… 53
4.4　結果の検討 …… 59
4.4.1　六硼化物の電界イオン顕微鏡像の特徴 …… 59
4.4.2　高温におけるファセットの発達 …… 62
4.5　結　言 …… 63
4.6　参考文献 …… 64
第5章　六硼化物の電界放出基本特性 …… 66
5.1　緒　言 …… 66
5.2　実験方法 …… 66
5.3　実験結果 …… 68
5.3.1　フラッシング温度と電界放出像の関係 …… 68
5.3.2　電界放出像の指数付け …… 71
5.3.3　エミッションの経時変化と安定度 …… 71
5.4　結果の検討 …… 77
5.4.1　チップの表面構造と電界放出像の関係 …… 77
5.4.2　六硼化物の物理的性質とエミッションの安定度の関係 …… 79
5.5　結　言 …… 82
5.6　参考文献 …… 83
第6章　六硼化物の熱電子放出特性と表面状態 …… 85
6.1　緒　言 …… 85
6.2　実験方法 …… 85
6.2.1　熱電子放出特性の測定方法 …… 85
6.2.2　オージェ電子分光法による表面分析 …… 87
6.2.3　蒸発特性の測定 …… 89
6.3　実験結果 …… 89
6.3.1　二元系六硼化物 …… 89
6.3.2　三元系六硼化物 …… 97
6.4　結果の検討 …… 109
6.4.1　加熱状態における二元系六硼化物の表面組成と熱電子放出特性 …… 109

6.4.2　三元系六硼化物の表面組成と熱電子放出特性 …… 110
6.4.3　実用的な熱電子放出材料の選択 …… 114
6.5　結　言 …… 116
6.6　参考文献 …… 116
第7章　各種ガス雰囲気下における$LaB_6$単結晶の熱電子放出特性と表面状態 …… 119
7.1　緒　言 …… 119
7.2　実験方法 …… 119
7.2.1　熱電子放出特性の測定 …… 119
7.2.2　$LaB_6$単結晶の蒸発速度の測定 …… 120
7.2.3　オージェ電子分光法による$LaB_6$結晶の表面分析 …… 120
7.3　実験結果 …… 121
7.3.1　各種ガス雰囲気中での$LaB_6$の熱電子放出特性 …… 121
7.3.2　$LaB_6$単結晶の蒸発速度 …… 123
7.3.3　$LaB_6$単結晶の表面組成 …… 127
7.4　結果の検討 …… 131
7.4.1　$LaB_6$単結晶の清浄化過程 …… 131
7.4.2　$LaB_6$陰極のエミッションに対する雰囲気の影響 …… 133
7.4.3　低真空領域におけるエミッションの増加現象 …… 135
7.5　結　言 …… 136
7.6　参考文献 …… 137
第8章　直熱型$LaB_6$陰極の開発 …… 139
8.1　緒　言 …… 139
8.2　直熱型$LaB_6$陰極の構造 …… 139
8.3　直熱型$LaB_6$陰極の性能 …… 142
8.3.1　電子放出特性 …… 142
8.3.2　寿　命 …… 146
8.4　直熱型$LaB_6$陰極と他の陰極の比較 …… 147
8.5　結　言 …… 151
8.6　参考文献 …… 153
第9章　総　括 …… 155

謝　辞 …… 158

# 第1章　序　　論

今日，電子線は電子顕微鏡などの理化学装置から電子ビーム溶接機などの加工装置に至るまで多方面で活用されている。とくに最近においては，半導体の技術分野で電子ビームを用いた露光装置で超微細パターンを描く技術が発展しつつある。これらの電子ビーム応用装置における電子ビームの光学系は既に改良され尽された感があり，同装置類の性能を向上させるためには電子線源---すなわち陰極そのものを改良することが必要になってきている。ここで望ましい陰極とは，単位面積あたり多くの電子を長時間，安定に放出する---高輝度・長寿命・高安定な陰極である。

この目的を実現する陰極のタイプには，電界放出型と熱電子放出型の二通りの陰極がある。前者は陰極材料から成る針状チップに高電界を印加してトンネル効果によって電子を引き出すものであり[1]，後者は陰極材料を加熱して熱電子を放出させるものである[2]。電界放出型陰極は熱電子放出型陰極に比べて100倍も高輝度な電子ビームを得ることができる反面，陰極表面と真空中の残留ガスの相互作用に起因する電流変動があるため通常の真空度（$10^{-4}$ ～ $10^{-6}$ Pa）では安定な電子ビームを得難いという問題点がある。このため，現在実用化されているタングステン電界放出型陰極では安定な電子ビームを得るためには $10^{-7}$ Pa 以下の超高真空中で使用しなければならない。一方，熱電子放出型陰極は通常の真空中で安定に電子を放出するが輝度が低い。輝度を上げるためには陰極材料の加熱温度を上げてより多くの熱電子を得ることも可能であるが，この場合には陰極材料の蒸発が促進されて寿命が低下してしまうという問題点がある。

現在，一般の電子ビーム応用機器において使用されているタングステンを用いた電界放出型陰極もしくは熱電子放出陰極よりも高輝度・高安定・長寿命な陰極を実現するためには，二通りの方法が考えられる。一つは，$10^{-5}$ ～ $10^{-6}$ Pa 程度の真空中でも安定に動作する電界放出型陰極を開発することで，他の一つは現在使用されている熱電子放出型陰極よりも高輝度で長寿命な熱電子放出型陰極を開発することである。これらの陰極の性能は陰極材料に専ら依存しており，上記目的のためにはタングステンに代る新たな陰極材料を開発することが必要となる。

このような可能性を持つ材料として電気伝導性を持つ高融点化合物材料がある。$LaB_6$，$CeB_6$ などの硼化物，TiC，TaCなどの炭化物，あるいはTiN，ZrNなどの窒化物は，高温における蒸気圧が低く，さらに真空中の残留ガスとの相互作用が純金属に比べて少ないことが期待され，近年，新たな電界放出型陰極材料[3-11]あるいは熱電子放出型陰極材料[12-23]として研究され始めてきた。とくに1950年代から70年代の中ばにかけて，これら高融点化合物の合成技術が発達し，主として多結晶試料を用いて仕事関数やRichardson定数などの電子放出に関する物性が精力的に測定されてきた[24]。なかでも1951年に米国GE社のLaffertyは，それまで無機化学の研究対象として取り扱われているのに過ぎなかったアルカリ土類金属，希土類金属の六硼化物を電子放出材料の観点から取り上げて，その熱電子放出特性を調べ，とくに $LaB_6$ が放出電流密度が高く，化学的にも安定で，蒸気圧も

低く，新らしい熱電子放出型の陰極材料として有望であることを示した。[12] Laffertyの研究を契機として金属六硼化物系の電子放出材料に関する研究が活発化し，主として$LaB_6$を陰極として実用化する努力がなされた。[25,26] この結果，Broers[25]，Vogel[26]らによって，従来のタングステン熱電子放出型陰極の性能を凌ぐ性能を持つ焼結体$LaB_6$陰極が実用化された。しかし，$LaB_6$は高温においてほとんどの金属と容易に反応するという性質を持つため[12]，$LaB_6$を支持加熱するフィラメントとして使用できる材料は実質的に炭素とレニウムに限られている。このため，$LaB_6$材料の熱電子放出材料としての優れた性質を十分に発揮させた高輝度・長寿命でしかも実用的に使い易い陰極は開発されておらず，電子顕微鏡などの一般の電子ビーム応用機器で広く使用される段階まで到っていない。Broers，Vogelの研究以来，$LaB_6$陰極の構造の改良の努力が続けられている。[27,28,29]

一方，金属六硼化物の電界放出に関しては，ソ連のElinsonら[3]，Kudintsevaら[30]および英国のWindsor[4]が多結晶$LaB_6$試料を用いて実験を行なって放出電流が安定であることを報告し，ついでShimizuら[5]が単結晶$LaB_6$の電界放出像を報告した。しかし，いずれも電界放出特性の一部を特殊条件下で測定したに止っており，未解明の部分が多い。とくに，$LaB_6$以外の六硼化物の電界放出特性は全く調べられていない。

他方，$LaB_6$熱陰極の開発や電子放出特性の測定と並行して六硼化物の物理的性質[14,31−51]，固体内の電子状態[14,52−58]，表面の構造と組成[6,13−16,59−68]および真空中の残留ガスとの反応[15,69−74]などが調べられてきている。これらの研究は，1970年代前半までは主として多結晶試料について行なわれていたが，六硼化物の単結晶育成技術が1970年代半ばから発達したのに伴って単結晶試料へと研究の対象が移行してきている。この単結晶試料を用いた研究も，やはり$LaB_6$がその中心であり，結晶面による仕事関数の差[60,75−77]，酸素ガスとの反応性[15,71−74,78,79]などが解明されつつある。他のアルカリ土類金属や$LaB_6$以外の希土類金属の六硼化物を扱った研究は，これらの材料の単結晶育成が比較的困難なために少ない。とくに単結晶試料を用いて一連の六硼化物の電子放出特性や表面物性を系統的に明らかにした研究は，ほとんど報告されていない。

電子放出特性は，電界放出，熱電子放出もともに材料の表面状態に強く依存する。たとえば，単原子層の異種原子層で覆われた材料表面は，もはやその材料固有の電子放出特性を示さない。したがって，金属六硼化物の電子放出特性を正確に調べるためには高純度な単結晶試料を準備することが必要である。また，この単結晶試料の抵抗率，硬度，イオンスパッタ率，蒸発特性などの基本的な性質を把握し，さらに実際に電子を放出している表面の状態を解明することが，この材料の電子放出特性を正しく理解するうえで重要となる。とくに熱電子放出の場合には，高温に六硼化物単結晶を加熱して常に六硼化物の蒸発が起っているときの表面組成や表面構造，あるいは残留ガスとの反応による表面組成の動的な変化を明らかにする必要がある。アルカリ土類金属，希土類金属の六硼化物はいずれも同一の結晶構造を持つが，電気伝導率などの物理的性質は金属元素の種類によって系統的な変化を示す。電子放出特性においても同様の変化が期待され，一連の六硼化物材料を系統的に研究することに

よってこの材料の電子放出特性を一層明確に把握できるものと考えられる。さらに，二元系六硼化物の固溶体である多元系混晶六硼化物の表面構造や電子放出特性を二元系六硼化物の場合と比較することにより，多元系も含めた六硼化物系材料全体の特徴を総括的に把握し理解できるものと思われる。

本論文で扱った範囲は，アルカリ土類金属および希土類金属の六硼化物に関し，単結晶の育成[47,80]，物理的あるいは化学的性質の把握[47,81,82]，電子放出特性の解明[6,15,16,73,83]，実用陰極の開発[15,74]に及び，六硼化物材料の基礎から応用までを対象とした。実用上の最終目的は，高輝度・長寿命・高安定な陰極の開発にあるが，本研究ではとくに陰極の電子放出特性を本質的に理解するのに必要な六硼化物材料の表面構造，表面組成，あるいは蒸発特性などの基礎的な現象の把握に重点を置いた。

本論文の各章における内容は以下の通りである。

第2章では[47,80]，電界放出および熱電子放出特性の測定や各種の物理的性質を測定するのに必要な高純度で欠陥の少ない六硼化物単結晶の育成について述べる。Aℓを融剤に用いたフラックス法で一連のアルカリ土類金属・希土類金属の六硼化物単結晶が育成できることを示し，育成条件と結晶の大きさの関係，晶癖面，転位などの欠陥密度について述べる。さらに，三元系混晶六硼化物の育成条件について検討する。

第3章では[47,82]，六硼化物単結晶の基本的な性質を明らかにすることを目的に，抵抗率，イオンスパッタ率，および硬度の測定を行なう。また，六硼化物単結晶の電解研摩条件について検討する。

第4章では[6,81]，六硼化物単結晶の電界イオン顕微鏡観察の結果について述べる。この章では，六硼化物針状チップの表面構造を解析することを目的に，まず六硼化物の電界イオン顕微鏡像の特徴を明らかにし，ついでチップを加熱処理したときの表面構造の変化を調べ，高温加熱状態において安定なチップ形状について検討する。

第5章では[6,83]，六硼化物単結晶の電界放出特性について述べる。六硼化物の電界放出像と放出電流の安定度を調べ，六硼化物の電界放出特性の特徴を解明する。

第6章では[16,73]，二元系および三元系六硼化物単結晶の熱電子放出特性の測定結果について述べる。またオージェ電子分光法により六硼化物の表面組成を，質量分析法により蒸発特性を調べ，熱電子放出特性との関係を明らかにする。さらに，六硼化物系材料の熱電子放出特性について総括的な説明を試み，$LaB_6$が最も優れた熱電子放出材料であるとの結論を得るに至った経緯を述べる。

第7章では[15,73,74]，真空中の各種残留ガスが$LaB_6$の熱電子放出特性に及ぼす影響について定量的な解明を行なう。各種ガス雰囲気中で加熱状態の$LaB_6$単結晶表面の組成をオージェ電子分光法で調べることによって，熱電子放出特性が劣化する機構について検討する。また，$LaB_6$単結晶の蒸発速度の測定を行なう。

第8章では[15,74]，六硼化物系材料の中で最も優れた熱電子放出材料である$LaB_6$を用いた新しい直熱型陰極の開発について言及する。この章では，直熱型$LaB_6$陰極の構造と電子線源としての特徴を述べ，従来の陰極と比較検討する。

第９章では，まとめとして本研究の全般を総括する。

参考文献


1) R.W.Wood , Phys. Rev. 5 (1897) 1.

2) L.Langmuir , J. Amer. Chem. Soc. 83 (1916) 38.

3) M.I.Elinson and G.A.Kudintseva , Radiotekh. Electron. 7 (1962) 1151.

4) E.E.Windsor , Proc. IEE. 116 (1969) 348.

5) R.Shimizu , Y.Kataoka , T.Tanaka , and S.Kawai , Japan. J. Appl. Phys. 14 (1975) 1089.

6) M.Futamoto , S.Hosoki , H.Okano , and U.Kawabe , J. Appl. Phys. 48 (1977) 3541.

7) K.Senzaki and Y.Kumashiro , Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2 (1974) 289.

8) 熊代幸伸，清水　肇，伊藤昭夫，応用物理　45 (1976) 607.

9) C.Oshima , T.Tanaka and M.Aono , Appl. Phys. Lett. 35 (1979) 822.

10) M.Futamoto , I.Yuito , and U.Kawabe , 27th International Field Emission Symposium (1980 , Tokyo).

11) 清水　肇，北条久男，真空　20 (1977) 17.

12) J.M.Lafferty , J. Appl. Phys. 22 (1951) 299.

13) L.W.Swanson and D.R.Mcneely , Surface Sci. 83 (1979) 11.

14) 無機材質研究所研究報告書 第17号「硼化ランタンに関する研究」 (1978).

15) M.Futamoto , M.Nakazawa , K.Usami , S.Hosoki , and U.Kawabe , J. Appl. Phys. 51 (1980) 3869.

16) M.Futamoto , M.Nakazawa , and U.Kawabe , Surface Sci. 100 (1980) 470.

17) E.A.Kmetko , P.Rev. 116 (1959) 895.

18) E.F.Chaikovski and V.A.Vlasenko, Sov. Phys. Tech. Phys. 23 (1978) 360.

19) G.M.Grouer , Nucleonics 17 (1959) 54.

20) J.H.Ingold , J. Appl. Phys. 34 (1963) 2033.

21) R.W.Pidd , G.M.Grover , D.J.Roehling , E.W.Salmi , J.D.Farr , N.H. Krikorian , and W.G.Wittman , J. Appl. Phys. 30 (1959) 1975.

22) Y.M.Goryachev , I.A.Podchernyaeva and G.S.Burkhanov , Sov. Phys. Tech. Phys. 23 (1978) 321.

23) 平林正之，真空　20 (1977) 25.

24) V.S.Fomenko and I.A.Podchernenyaeva , Emissionnvie ; Adsorbtsionnvie

Svoistva. Veshchestvi Materalov. (Moskva, 1975).

25) A.N. Broers , J. Appl. Phys. 38 (1967) 1991.

26) S.F. Vogel , Rev. Sci. Inst. 41 (1970) 585.

27) K.N. Ramachandran , Rev. Sci. Inst. 46 (1975) 1662.

28) K.H. Loeffler , Proc. 7th. Int. Cong. Electron Microscopy , Grenoble (1970) 77.

29) C.K. Crawford , Joint EMSA & EPASA Meeting , New Orleans (1973).

30) G.A. Kudintseva , G.M. Kudintseva , B.P. Sabchenko , and B.H. Schrednik , Izv. Acad. Nauk SSSR 35 (1971) 239.

31) G.V. Samsonov and Y.B. Paderno , Borides of the Rare Earth Metals ( Izd. Akad. Nauk. Ukr. SSR Kiev , 1961 ).

32) G.V. Samsonov , Plenum Press Handbooks of High-Temperature Materials , No. 2 ( Plenum , New York , 1964 ).

33) J. Etourneau , J.P. Mercurio and P. Hagenmuller , Boron and Refractory Borides ( Springer , Berlin , 1977 ).

34) B.T. Matthias , T.H. Geballe , K. Andres , E. Corenzwit , G.W. Hull and J.P. Maita , Science 159 (1968) 530.

35) J.P. Mercurio , J. Etourneau , R. Naslain and P. Hagenmuller , J. Less-Common Met. 47 (1976) 175.

36) T. Tanaka , J. Phys. C 7 (1974) L177.

37) J.C. Nickerson , R.M. White , K.N. Lee , R. Backmann , T.H. Geballe and G.W. Hull , Phys. Rev. B 3 (1971) 2030.

38) Z. Fisk , A.C. Lawson and R.W. Fitzgerald , Mat. Res. Bull. 9 (1974) 633.

39) S. Yamamoto , Y. Honda and T. Aita , J. Appl. Phys. 46 (1975) 4061.

40) J.P. Mercurio , J. Etourneau , R. Naslain and P. Hagenmuller , J. Less-Common Met. 47 (1976) 175.

41) G.D. Sturgeon , J.P. Mercurio , J. Etourneau and P. Hagenmuller , Mat. Res. Bull. 9 (1974) 117.

42) L.W. Swanson and T. Dickinson , Appl. Phys. Lett. 28 (1976) 579.

43) V.N. Paderno , Y.B. Paderno , A.N. Pilyankevich , V.I. Lazorenko and S.I. Bulychev , J. Less-Common Met. 67 (1979) 431.

44) V.N. Gurin , M.M. Korsukova , S.P. Nikanorov , I.A. Smirnov , N.N. Stepanov and S.G. Shulman , J. Less-Common Met. 67 (1979) 115.

45) G. V. Samsonov , A. I. Kondrashov , L. N. Okhremchuk , I. A. Podchernyaeva , N. I. Siman and V. S. Fomenko , J. Less－Common Met. 67 (1979) 415.

46) E. Borchi , S. D. Gennaro , G. Pelosi and A. Rettori , Solid State Commun. 30 (1979) 319.

47) M. Futamoto , T. Aita and U. Kawabe , Mat. Res. Bull. 14 (1979) 1329.

48) T. Tanaka , J. Yoshimoto , M. Ishii , E. Bannai and S. Kawai , Solid State Commun. 22 (1977) 203.

49) E. Storms and B. Mueller , J. Phys. Chem. 82 (1978) 51.

50) J. M. Tarascon , J. Etourneau , P. Dordor , P. Hagenmuller , M. Kasaya and J. M. D. Coey , J. Appl. Phys. 51 (1980) 574.

51) T. Tanaka , R. Nishitani , C. Oshima , E. Bannai and S. Kawai , J. Appl. Phys. 51 (1980) 3877.

52) H. C. Longuet－Higgins and M. V. Roberts , Proc. Roy. Soc. 224 (1954) 336.

53) R. W. Johnson and A. H. Daane , J. Chem. Phys. 38 (1963) 425.

54) R. L. Cohen , M. Eibschatz , K. W. West and E. Behler , J. Appl. Phys. 41 (1970) 898.

55) L. W. Rupp and D. J. Hodges , J. Phys. Chem. Solids 35 (1974) 617.

56) M. Aono , S. Kawai , S. Kono , M. Okusawa , T. Sagawa and Y. Takehara Solid State Commun. 16 (1974) 13.

57) M. Aono , S. Kawai , S. Kono , M. Okusawa , K. Sagawa and Y. Takehara J. Phys. Chem. Solid. 37 (1976) 215.

58) Y. Ishizawa , T. Tanaka , E. Bannai and S. Kawai , J. Phys. Soc. Japan 42 (1977) 112.

59) S. Hosoki , S. Yamamoto , K. Hayakawa , and H. Okano , Japan. J. Appl. Phys.. Suppl 2 (1974) 285.

60) C. Oshima , E. Bannai , T. Tanaka and S. Kawai , J. Appl. Phys. 48 (1977) 3925.

61) M. Aono , T. Tanaka , E. Bannai , C. Oshima and S. Kawai , Phys. Rev. B 16 (1977) 3489.

62) R. Goldstein and D. J. Szostak , Surface Sci. 74 (1978) 461.

63) C. Oshima and S. Kawai , Appl. Phys. Lett. 23 (1973) 215.

64) A. Berrada , J. P. Mercurio , J. Etourneau , F. Alexandre , J. B. Theeten and T. M. Duc , Surface Sci. 72 (1978) 177.

65) E.K. Storms and B.A. Mueller , J. Appl. Phys. 50 (1979) 3691.

66) R. Nishitani , M. Aono , T. Tanaka , C. Oshima , S. Kawai , H. Iwasaki , and S. Nakamura , Surface Sci. 93 (1980) 535.

67) R. Nishitani , M. Aono , T. Tanaka , S. Kawai , H. Iwasaki , C. Oshima and S. Nakamura , Surface Sci. 95 (1980) 341.

68) J.D. Buckingham. Brit. J. Appl. Phys. 16 (1965) 1821.

69) H.E. Gallargher , J. Appl. Phys. 40 (1969) 44.

70) A.A. Avdienko and M.D. Malev , Vacuum 27 (1977) 1821.

71) E.B. Bas , P. Hafner and S. Klauser , Proc. 7th Int. Vacuum Cong. and 3rd Int. Conf. Solid Surfaces , Vienna , 1977 , p.881.

72) M. Aono , R. Nishitani , C. Oshima , T. Tanaka , E. Bannai and S. Kawai , J. Appl. Phys. 50 (1979) 4802.

73) M. Nakazawa , M. Futamoto , S. Hosoki and K. Usami , Japan. J. Appl. Phys. 19 (1980) 1267.

74) 川辺　潮，二本正昭，細木茂行，外村　彰，　日立評論　61 (1979) 45.

75) H. Yamauchi , K. Takagi , I. Yuito and U. Kawabe , Appl. Phys. Lett. 29 (1976) 638.

76) P. Schmidt , L.D. Longinotti , D.C. Joy , S.D. Ferris , H.J. Leamy and Z. Fisk , J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 1554.

77) L.W. Swanson , M.A. Gesley and P.R. Davis , Surface Sci. 107 (1981) 263.

78) R. Nishitani , S. Kawai , H. Iwasaki , S. Nakamura , M. Aono and T. Tanaka Surface Sci. 92 (1980) 191.

79) S. Nakamura , Y.S. Ng , T.T. Tsong and S.B. Mclane , Surface Sci. 87 (1979) 656.

80) M. Futamoto , T. Aita and U. Kawabe , Japan , J. Appl. Phys. 14 (1975) 1263.

81) M. Futamoto and U. Kawabe , Surface Sci. 93 (1980) L117.

82) T. Aida , M. Futamoto , and U. Kawabe , Japan. J. Appl. Phys. 18 (1979) 1393.

83) 岡野　寛，二本正昭，細木茂行，川辺　潮，真空　20 (1977) 127.

# 第2章 六硼化物単結晶の育成

## 2.1 緒 言

第1章でも述べたように，六硼化物の基本的な性質を正確に把握するためには高純度で転位や介在物などの欠陥の少ない単結晶試料を準備することが必要である。とくに電子放出特性は材料の表面構造と表面組成に強く依存するので，六硼化物の電子放出特性を調べるためにはとりわけ不純物が少なくてしかも結晶の方位がそろった良質の単結晶を作製しなければならない。

アルカリ土類・希土類の六硼化物の合成は，従来(i)アルカリ土類金属や希土類金属と硼素を直接反応させる方法[1]，(ii)酸化物，塩化物および硼酸から成る溶融塩の電解による方法[2,3]，(iii) 酸化物と硼素の混合物を過剰の硼素もしくは炭素などで環元反応をさせる方法[4,5,6,7]などが知られていた。しかしながらこれらの手法で合成される六硼化物は一般に粉末状であるため，単結晶としての物性を測定することは困難である。アルカリ土類・希土類の六硼化物は融点が２０００℃以上と高くしかも蒸発し易いので単結晶の育成が難かしく，六硼化物の単結晶育成が本格的に試み始められたのは１９６５年以降になってからである。単結晶の育成は，まず熱電子放出材料として優れた特性を示すことがLafferty の研究[1] によって示された$LaB_6$について行なわれた[8,9,10] ついで，その他の $YB_{66}$，$SmB_6$，$CaB_6$などの単結晶の育成が行なわれた[11,12,13]。

硼化物単結晶の育成方法には溶融法，気相成長法，およびフラックス法の３種類の方法がある。溶融法は，焼結体の硼化物試料を高周波[8,14] アーク[15] あるいはレーザ[16] 等の加熱法で溶融して，融液から単結晶を成長させるものである。この方法は，大型の任意の結晶方位を持った単結晶が得られるという長所がある反面，硼化物の融点が極めて高いので硼化物を溶かすのに大きな電力が必要でさらに蒸気圧の高い硼化物の単結晶育成では元素の蒸発を抑制するため装置内を高圧ヘリウム雰囲気に保つことが必要となり，一般に複雑で大型の装置が必要である。一方，気相成長法は金属塩化物と塩化硼素を加熱して気化し，これをキャリアガス，環元ガスのアルゴンや水素と一緒に電気炉中に送り込み，黒鉛などの基板上に硼化物の単結晶を析出させるものであり[9,17]，硼化物の融点よりずっと低い温度領域（１１００～１４００℃）で結晶育成ができる。しかしながら，大きさが1 mm 以上の結晶が得難いこと，およびキャリアガスの水素が爆発する危険性などの問題点がある。本研究の目的のためには少なくとも太さが0.1 mm，長さが2 mm 以上の単結晶を，一連のアルカリ土類・希土類の六硼化物について育成することが必要であるが，溶融法と気相成長はこの目的のためには簡便な方法とは云えない。電子放出材料の観点で素材の評価を行なうための六硼化物単結晶を得る方法として，筆者らは次に述べるフラックス法を開発した。

金属フラックス法は，融点以上に加熱した溶融状の鉄やアルミニウム（Aℓ）の中に，他の金属や炭素，硼素などを溶解して徐冷することにより，これら金属フラックスに対する溶解元素の溶解度の温度依存性を利用して炭化物や硼化物の単結晶をフラックス中に晶出させる手法であり，専ら TaC，

HfC などの遷移金属の炭化物[18,19]や $TiB_2$[20,21] などの単結晶育成に使用されていた。金属フラックス法において，フラックスとして必要な条件は，育成する単結晶の構成元素がフラックス中に溶解し，しかも溶解度がフラックスの温度が低くなるにつれ低下することが必要である。Aℓ は融点が660℃と低く，しかも硼素とアルカリ土類・希土類金属に対して前述の条件を満たし，一連の六硼化物単結晶の育成用のフラックスとして適当であると考えられた。筆者らは，Aℓを用いたフラックス法で $LaB_6$[22,23] をはじめ各種の六硼化物の単結晶の育成を行ない[24,25]，太さ0.1～0.5 mm で長さ数mm の六硼化物単結晶（$CaB_6$，$SrB_6$，$BaB_6$，$LaB_6$，$CeB_6$，$PrB_6$，$NdB_6$，$SmB_6$，$EuB_6$，$YbB_6$）を得た。さらに Aℓフラックス法で（La，Sm）$B_6$ などの三元系六硼化物の育成を行なった[26]。

本章では Aℓフラックス法による一連の二元系，三元系六硼化物の単結晶の育成について述べる。

## 2.2 Aℓ フラックス法による二元系六硼化物単結晶の育成

### 2.2.1 実験方法

結晶育成炉は，大倉電機(株)製の温度プログラム信号発振機（1P－8116型）をそなえた縦型シリコニット炉であり，炉心管内をアルゴンガス雰囲気に保てる構造になっている。炉の構造を図2.1に示す。原料を入れたルツボの温度は Pt－13％Rh・Pt 熱電対を用いて測定した。

出発原料は，純度99～99.9％の鱗片状のアルカリ土類金属（Ca，Sr，Ba），希土類金属（Y，La，Ce，Pr，Nd，Sm，Eu，Gd，Tb，Dy，Ho，Er，Tm，Yb）および粉末状の純度99.5％の硼素(B)である。フラックスの Aℓは純度 99.99％のインゴットから必要な量だけ切り出して使用した。アルカリ土類金属もしくは希土類金属MとBの比率はモル比で1：6，すなわち $MB_6$ の比とし，これとフラックスの Aℓの割合（M＋6B）／Aℓ は2～3 wt.％とした。この値は原料の均一溶解温度である1250℃におけるBの Aℓに対する溶解度から決定した。ルツボは純アルミナ製の内径30 mm$^{\phi}$ 容積30 mℓ のものを使用した。原料を入れたアルミナルツボを電気炉の所定の位置に置き，まず炉心管内を油回転ポンプで真空に排気してアルゴンガスで置換した。ついで，排出側で一定の深さの水槽を通して0.5 ℓ／min程度のアルゴンガスを流すことにより，炉心管内を1気圧以上のアルゴン雰囲気に保って結晶育成を行なった。電気炉を1250℃まで昇温し，この温度で5～10時間保って原料を均一に溶かした後，Aℓ の融点の660℃まで35℃／hの速度で除冷し，ついで室温まで炉冷した。フラックスの Aℓを約50℃に加熱した希塩酸で溶解除去して，結晶を取出した。

結晶構造の同定は，得られた結晶をめのう乳鉢ですりつぶし，粉末X線回折法によって行なった。結晶の評価は，光学顕微鏡観察，X線背面ラウエ法，エッチピット法によって行なった。結晶の純度を分光分析法で調べた。

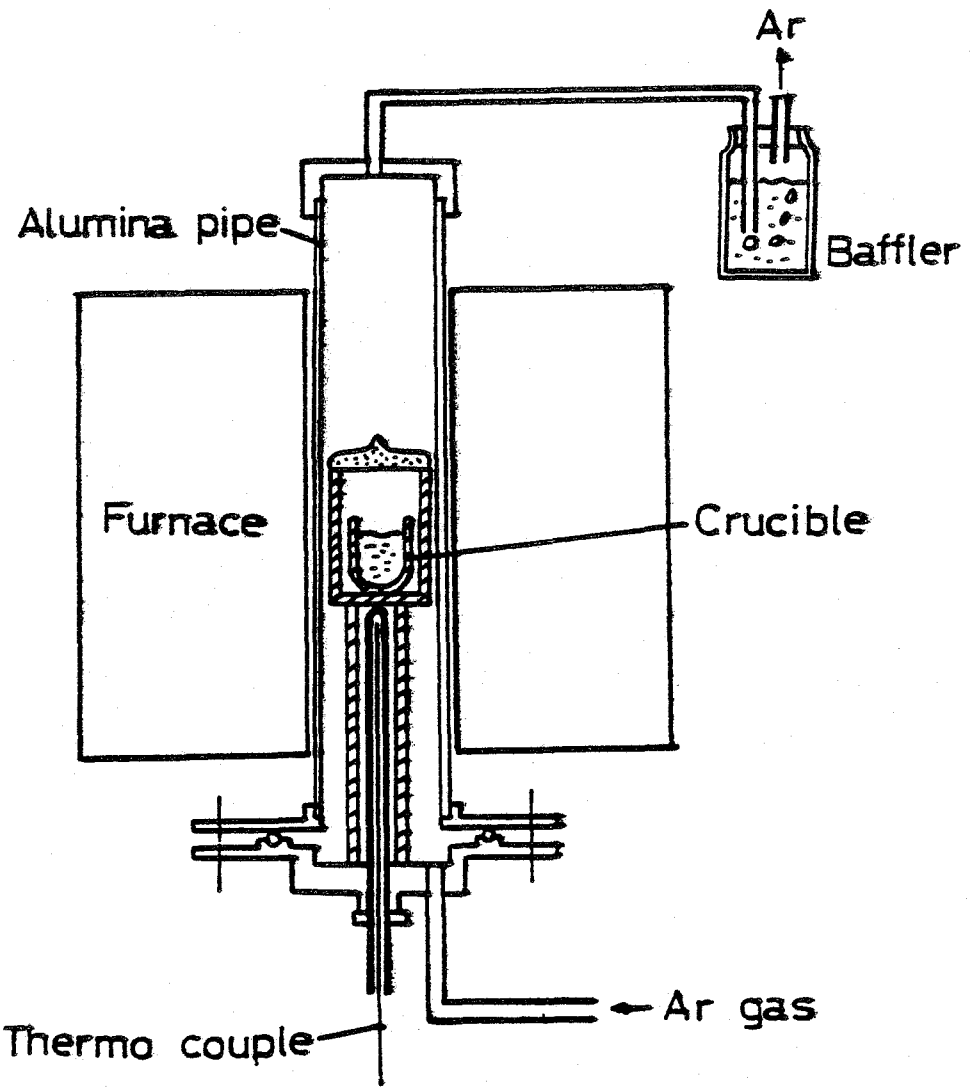



図 2.1　結晶育成に用いた電気炉の構造

2.2.2　実験結果

(1)　アルカリ土類金属の六硼化物結晶

Ca，Srおよび Baの六硼化物単結晶の育成実験の結果では，いずれも単相の六硼化物結晶が得られた。図 2.2に $CaB_6$，$SrB_6$ および $BaB_6$ 結晶の外観写真を示す。結晶の形状は棒状，板状，立方体状の3種類があり，$CaB_6$ と $SrB_6$ の場合は棒状結晶が育成される割合が大きく，$BaB_6$ では立方体状の結晶が得られる割合が大きい。結晶の大きさは $CaB_6$，$SrB_6$ の棒状結晶で，長さが5～

１０mm太さが0.2～0.4mmである。立方体状の$BaB_6$結晶の大きさは一辺が0.5mm以下である。$BaB_6$は$CaB_6$，$SrB_6$に比べてAℓフラックス法で大きい結晶を得難いことがわかる。

(2) 希土類の六硼化物，四硼化物結晶

一連の希土類六硼化物の単結晶育成実験の結果，MとしてLa，Ce，Pr，Nd，Sm，Euの場合に得られた結晶は，アルカリ土類金属の場合と同様に棒状，板状，立方体状の六硼化物結晶であった。結晶の大きさは，立方体状結晶は1mm以下，板状結晶は厚さが0.05mm程度で最大3mm□であり，棒状結晶は断面が0.2～0.4mm□で5～15mmの長さであった。図2.3に$LaB_6$，$CeB_6$，$PrB_6$，$NdB_6$ $SmB_6$，$EuB_6$の結晶の外観写真を示す。$LaB_6$結晶について，棒状，板状，立方体状の結晶が得られる数を比較すると，それぞれ76，23，1％であった。他の六硼化物結晶でもこの比率はほぼ等しく，棒状結晶が得られ易い傾向がある。

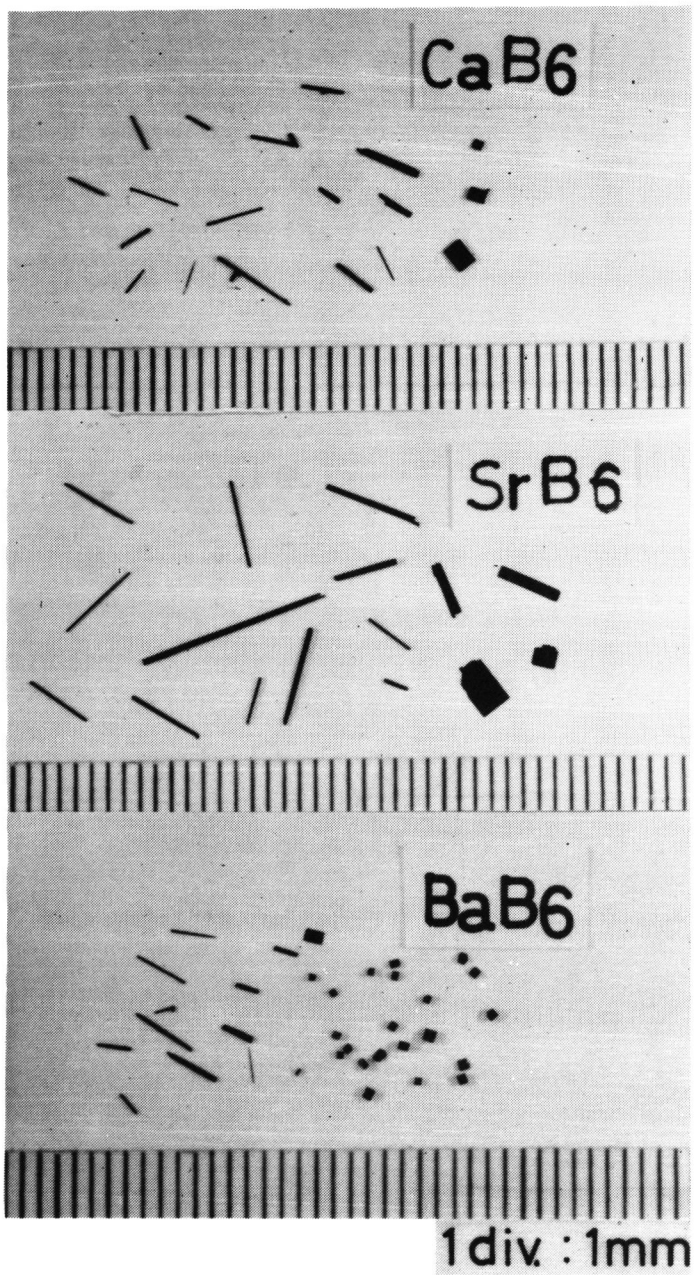



図2.2 アルカリ土類金属の六硼化物単結晶

Mとして，Y，Gd，Tb，Dy，Ho，Er，Tmの場合に得られた結晶は$YB_4$，$GdB_4$，$TbB_4$，$DyB_4$，$HoB_4$，$ErB_4$，$TmB_4$の組成式で表わせる四硼化物であった。図2.4に典型的な四硼化物単結晶の写真を示す。四硼化物単結晶はいずれも六硼化物単結晶より大きさが小さく，大部分が1mm以下の多面体状であり，若干の割合で太さ0.4mm，長さ3mm程度の六角柱状結晶が混じっていた。

Mとして Ybを用いたときに得られた結晶を図2.5に示す。多面体と棒状結晶が大部分で，棒状結晶は一般に長手方向に巣が入っており極めて結晶性が悪い。粉末X線回折パターンをとったところ，数多くのピークが観察された。そのうちの幾つかは$YbB_6$と$YbB_4$のピークと一致したが，残りのピークについてYb－B，Yb－Aℓ，Aℓ－B間の化合物について検討したが同定し得なかった。Ybの

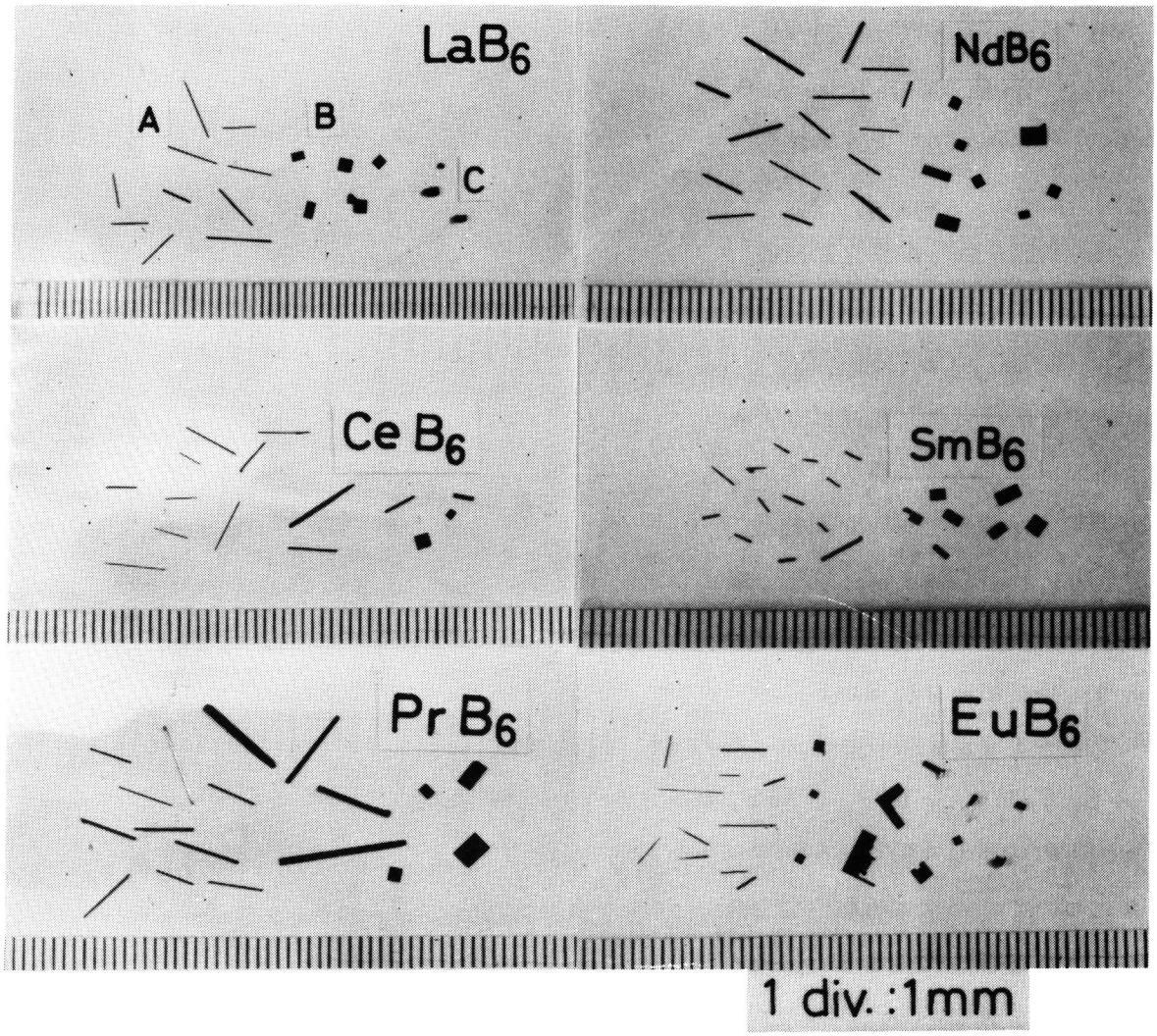



図 2.3　希土類金属の六硼化物単結晶

場合，Aℓ フラックス法では $YbB_6$，$YbB_4$，およびその他の相が入り混って晶出することがわかった。図 2.5 において，棒状結晶は $YbB_6$ に多面体状結晶は $YbB_4$ に対応するものと思われる。

(3)　六硼化物単結晶の晶癖面の決定

棒状，板状，立方体状の 3 種の形状の六硼化物結晶の晶癖面をX線背面反射ラウエ法とエッチピット法で調べた。エッチピット法は，結晶を 40 wt・% 硝酸水溶液中に 10～20 秒間浸すことにより転位が結晶表面に抜けている箇所にその晶癖面に固有な形状の孔食を形成させることにより，晶癖面の同定を行なうものである。また，同時に結晶の転位密度を知ることができる。さて，3 種類の形状の六硼化物単結晶はいずれも 6 面体であり，互いに面が成す角度が 90 度であることから，これらの結晶は｛100｝晶癖面の組合せか｛100｝と｛110｝晶癖面の組合せのいずれかであることが考えられる。

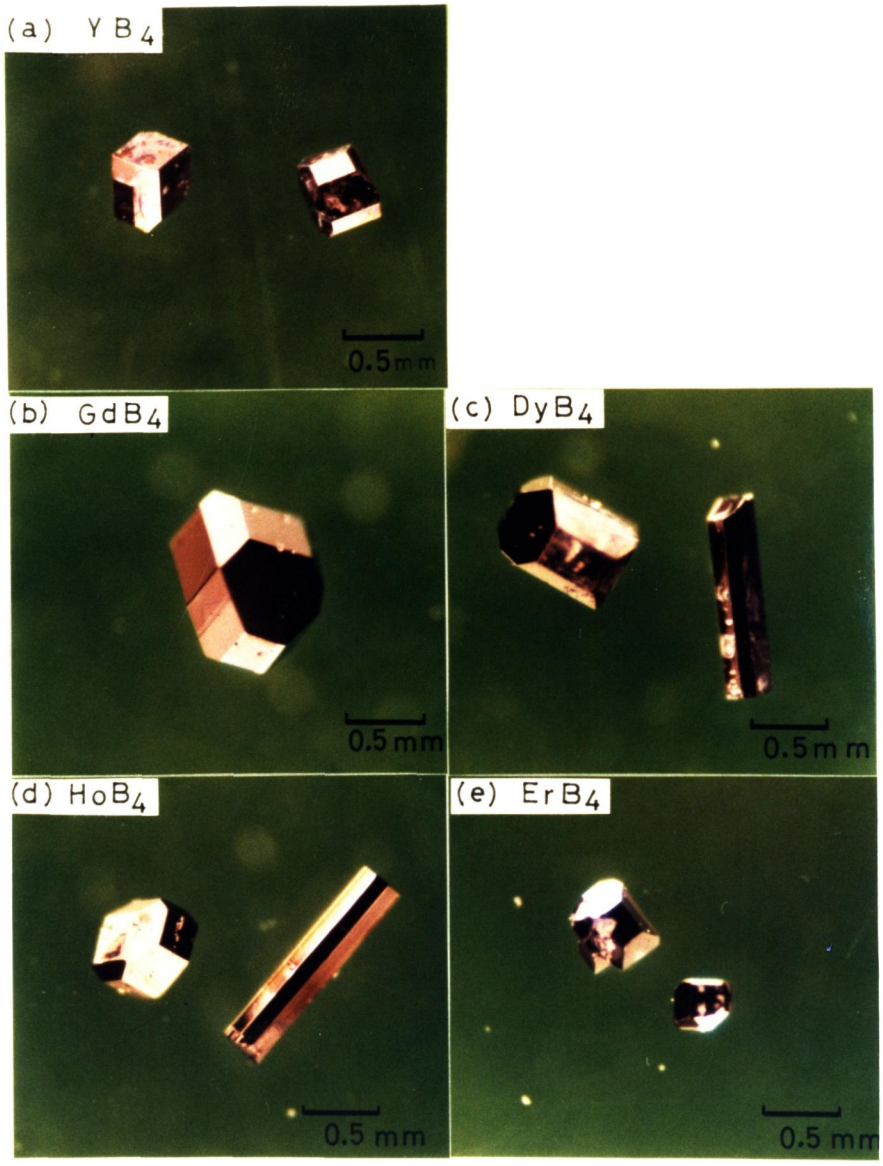



図 2.4　Aℓフラックス法で得られた四硼化物単結晶

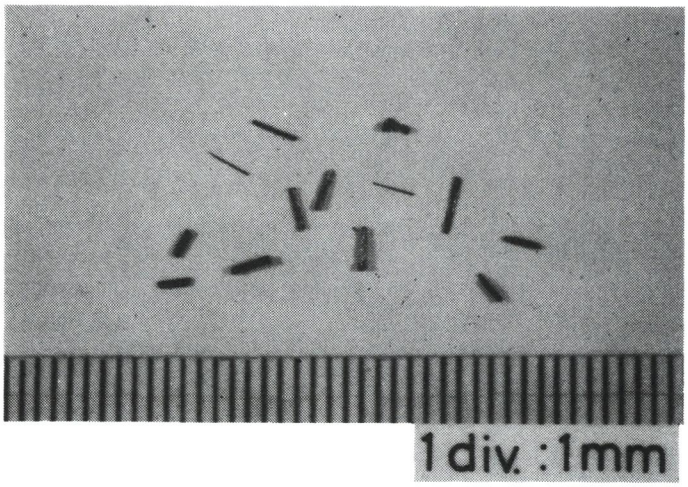



図 2.5　Ybを用いた場合に得られた結晶
X線回折の結果，$YbB_6$，$YbB_4$および未知の相が含まれていた。

図 2.6 は $PrB_6$ 板状結晶のX線背面ラウエ写真とエッチピットを示したものであり，この結晶の晶癖面は｛１００｝で板状結晶の辺は＜１００＞に平行であることがわかる。他の六硼化物の板状結晶と立方体状結晶の晶癖面も同様に｛１００｝であった。棒状結晶のエッチピットの例を図 2.7 に示す。棒状結晶のエッチピットは大部分が図 2.7(a)に示すように正方形状であったが，時には図 2.7(b)に示す｛１１０｝晶癖面に対応する長方形状のエッチピットが観察された。Gurinら[27] も Aℓ フラックス法で育成した $LaB_6$，$SmB_6$，$EuB_6$ の棒状結晶で長方形状の｛１１０｝晶癖面に対応するエッチピットを観察しており，Aℓ フラックス法で育成した棒状結晶では｛１００｝，｛１１０｝の２種類の晶癖面が発達し得るものと思われる。｛１００｝，｛１１０｝のいずれの晶癖面が発達するかは，結晶育成の際の六硼化物の核生成と発達の過程の微妙な条件の差によるが，この差の原因については現在のところ明らかでない。本実験の Aℓ フラックス法で育成した棒状結晶の晶癖面をエッチピット法で調べた限りではすべての六硼化物について｛１００｝が発達する割合が圧到的に多い。

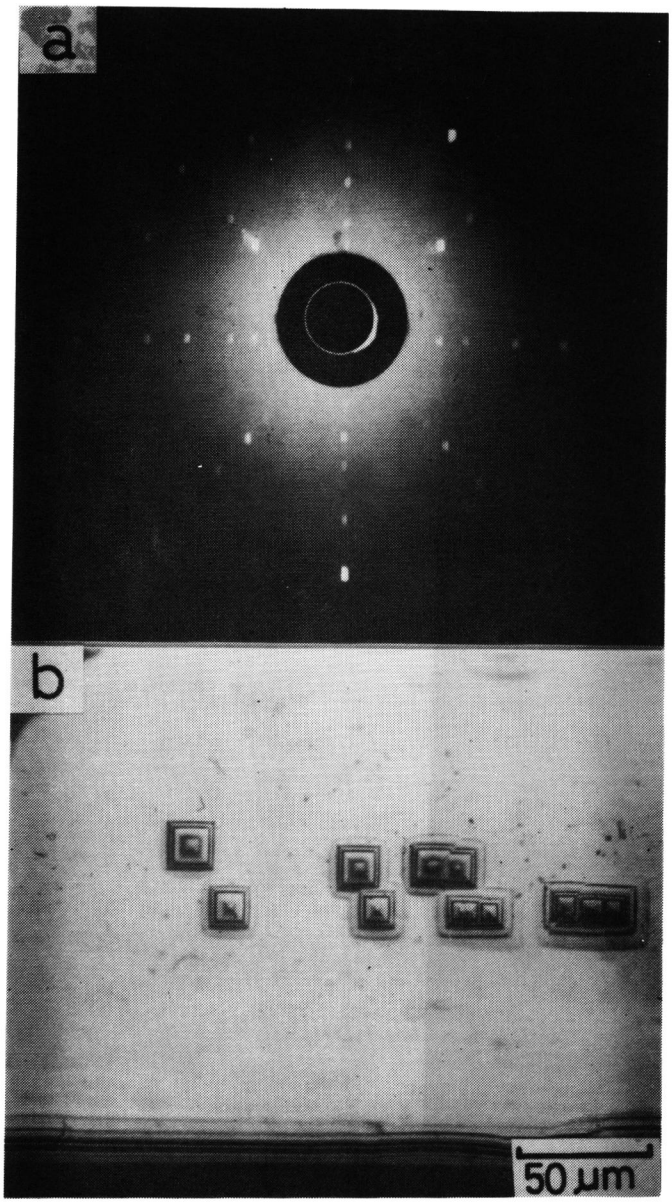



図 2.6　$PrB_6$ 板状結晶のX線背面ラウエ写真とエッチピット

晶癖面に形成されたエッチピットの密度から，結晶中の転位密度を評価すると Aℓ フラックス法で育成した六硼化物結晶の転位密度は $10^3/cm^2$ 以下である。この値は他の溶融法で育成した六硼化物単結晶の転位密度 $10^6/cm^2$[16] に比べてはるかに少なく，Aℓ フラックス法では欠陥の少ない単結晶を育成できることがわかる。図 2.8 は $EuB_6$ 板状結晶のエッチピット観察において見い出された一例で，四角錐状の頂点にエッチピットが形成されている。このエッチピットに対応する転位はらせん転位と推定される。

(4)　六硼化物単結晶の大きさと冷却速度の関係

Aℓ フラックス法で育成される六硼化物単結晶の大きさは，原料の均一溶解温度，原料の配合比，

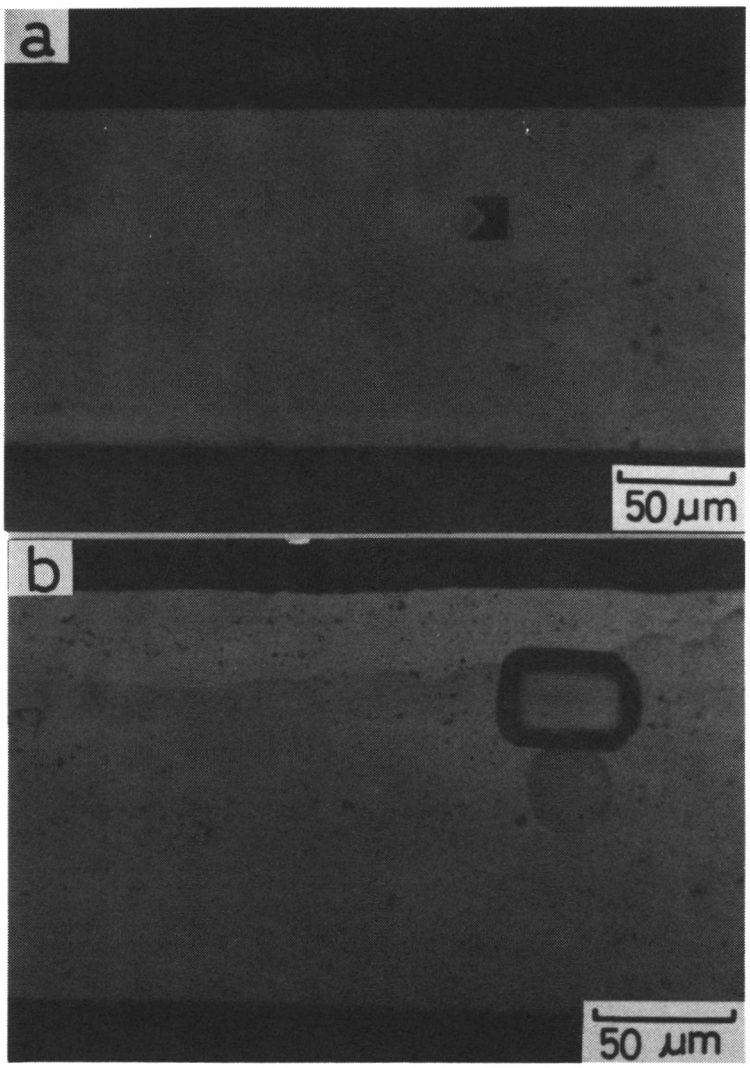



図 2.7　棒状の六硼化物単結晶のエッチピット　(a) {100}，　(b) {110}

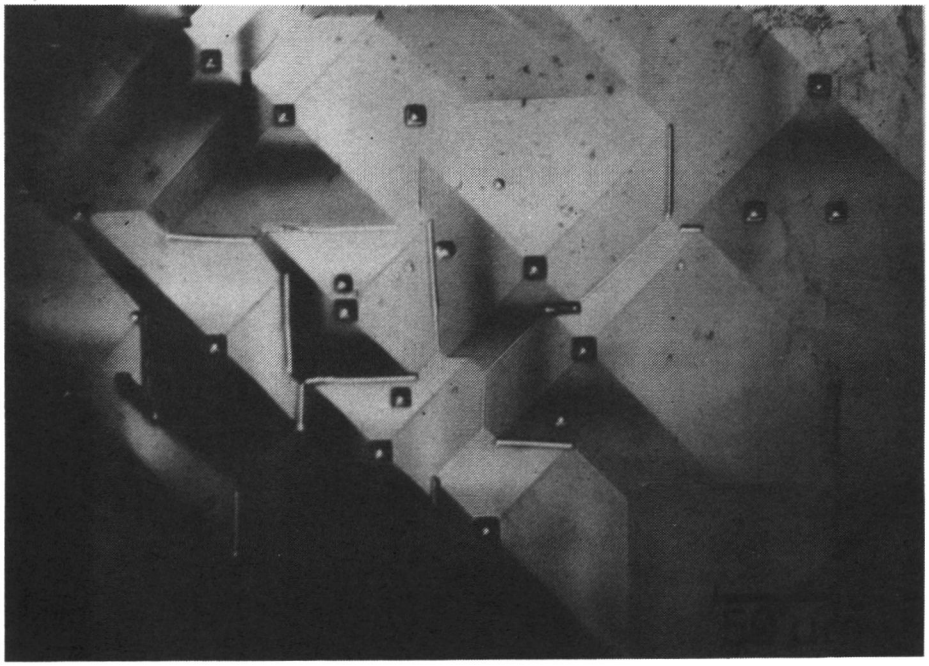


図 2.8　らせん転位に対応すると思われるエッチピット試料：$EuB_6$ 板状結晶

ルツボの容量，および結晶育成の際の冷却速度に依存する。ここでは，原料の均一溶解温度１２５０℃原料の配合比（Ｍ＋６Ｂ）／Aℓ ≒ 3 wt・%，ルツボの大きさを５０ｍℓの条件で，六硼化物単結晶の寸法と冷却速度の関係を$LaB_6$について調べた。結晶の寸法測定は最も多量に得られる棒状結晶について行ない，棒状結晶の中から長さの長い順に１０本を選んで，これらについて長さと太さを測定した。

その結果，結晶の長さは冷却速度に無関係にほぼ一定の値を示し，例えば冷却速度が７５，１１，6.2℃／h で得られた最も長い結晶はそれぞれ，６，８，7.5 mm であった。結晶の長さはむしろルツボの大きさに依存するものと思われる。結晶の太さと冷却速度の関係を示したのが図 2.9 である。これよ

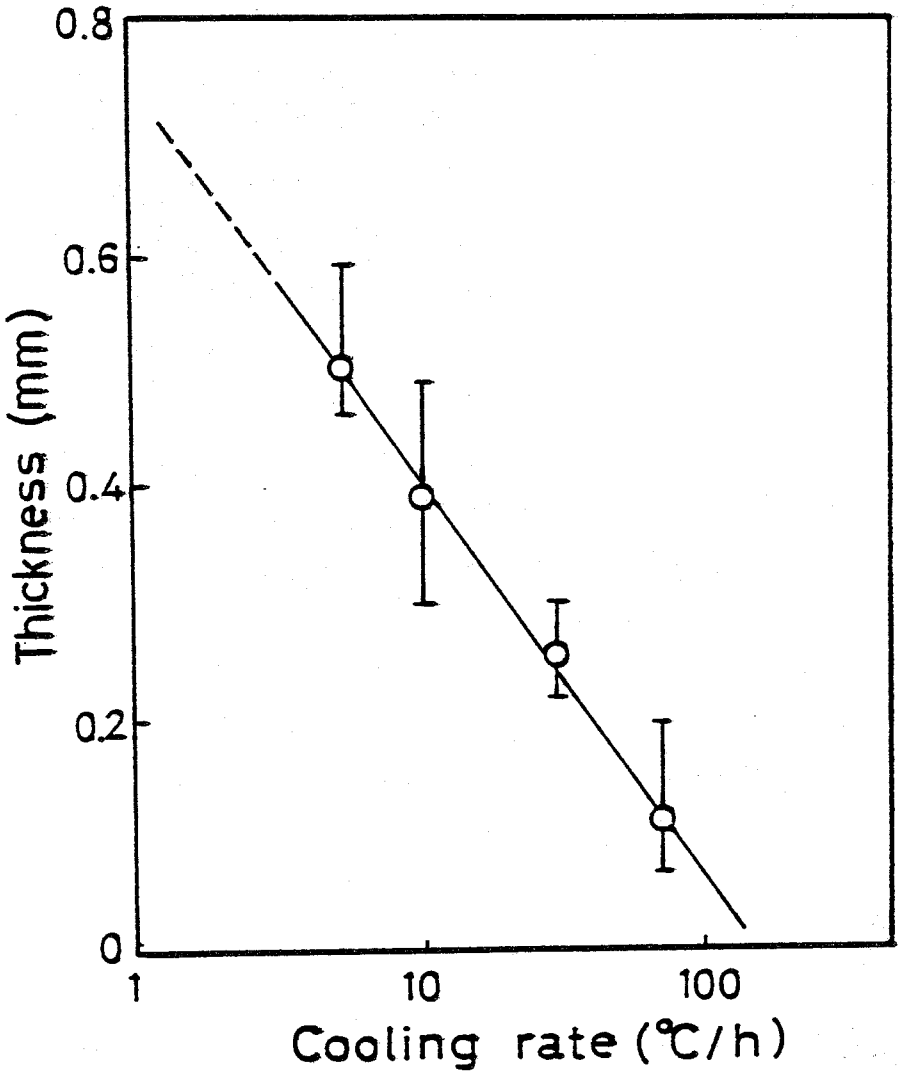



図 2.9　$LaB_6$の棒状結晶の太さと冷却速度の関係

り，太さは冷却速度の対数に対して直線関係が得られることがわかる。六硼化物の棒状結晶の結晶成長は，まず短時間に長手方向の成長が起こり，ついで太さ方向へ少しずつ成長しているものと考えることができる。図2.10は Aℓフラックス中に析出した$LaB_6$単結晶の状態を示したものであるが，$LaB_6$棒状単結晶の析出はルツボ壁から離れた位置で不規則に起っており，$LaB_6$単結晶とルツボとの間に特定な関係は認められない。六硼化物の棒状結晶が，結晶成長の初期に何故長手方向に急速に成長するかは現時点では定かではない。らせん転位が介在する可能性も考えられたが，4章のイオン顕微鏡観察ではらせん転位は全く観察されていない。

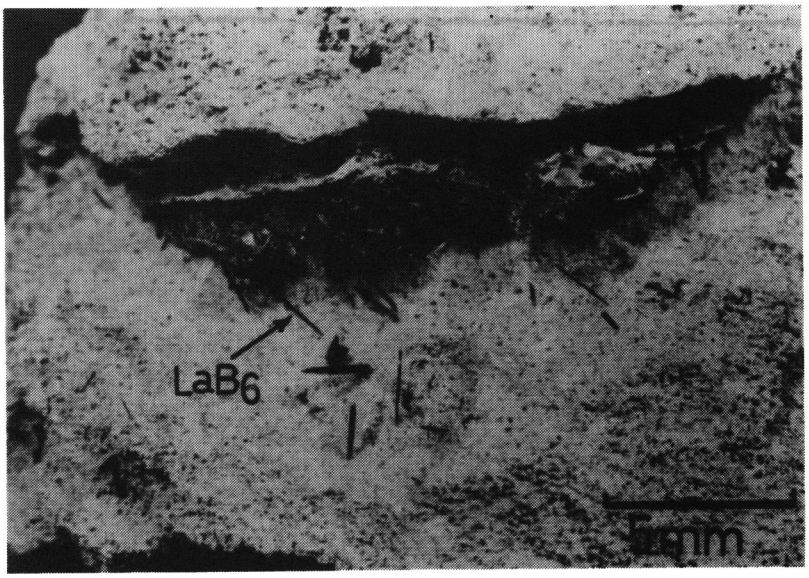



図2.10　Aℓフラックス中に析出した$LaB_6$単結晶

(5)　二元系六硼化物の格子定数

アルカリ土類金属の六硼化物（$CaB_6$，$SrB_6$，$BaB_6$）と希土類金属六硼化物（$LaB_6$，$CeB_6$，$PrB_6$，$NdB_6$，$SmB_6$，$EuB_6$）の格子定数を粉末X線回折法によって決定した。測定条件は，Cu－Kα線，Niフィルター，40kV，30mA，回転速度$1/4°$ $2\theta$/min，チャート速度20mm/min，時定数1秒である。零点補正には Si 標準試料を用いた。各六硼化物の（320），（321），（400），（410），（411）について$2\theta$の値を$1/100°$の精度で測定し，外挿法によって格子定数を決定した[25]。結果を文献値とともに表2.1に示す。また，六硼化物の格子定数と金属元素の原子番号の関係を図2.11に示す。

表 2.1　六硼化物の格子定数

| Material | Measured Values | Ref. | | |
|---|---|---|---|---|
| | | (13) | (32) | (33) |
| $CaB_6$ | 4.155 ±0.001 Å | 4.153 | 4.144 | |
| $SrB_6$ | 4.199 ±0.001 | 4.193 | 4.195 | |
| $BaB_6$ | 4.267 ±0.001 | 4.269 | 4.268 | |
| $LaB_6$ | 4.1564±0.0001 | | 4.1561 | 4.156 |
| $CeB_6$ | 4.144 ±0.001 | | 4.138 | 4.141 |
| $PrB_6$ | 4.135 ±0.001 | | 4.131 | 4.133 |
| $NdB_6$ | 4.129 ±0.001 | | 4.126 | 4.126 |
| $SmB_6$ | 4.131 ±0.001 | | 4.133 | 4.133 |
| $EuB_6$ | 4.186 ±0.001 | | 4.182 | |

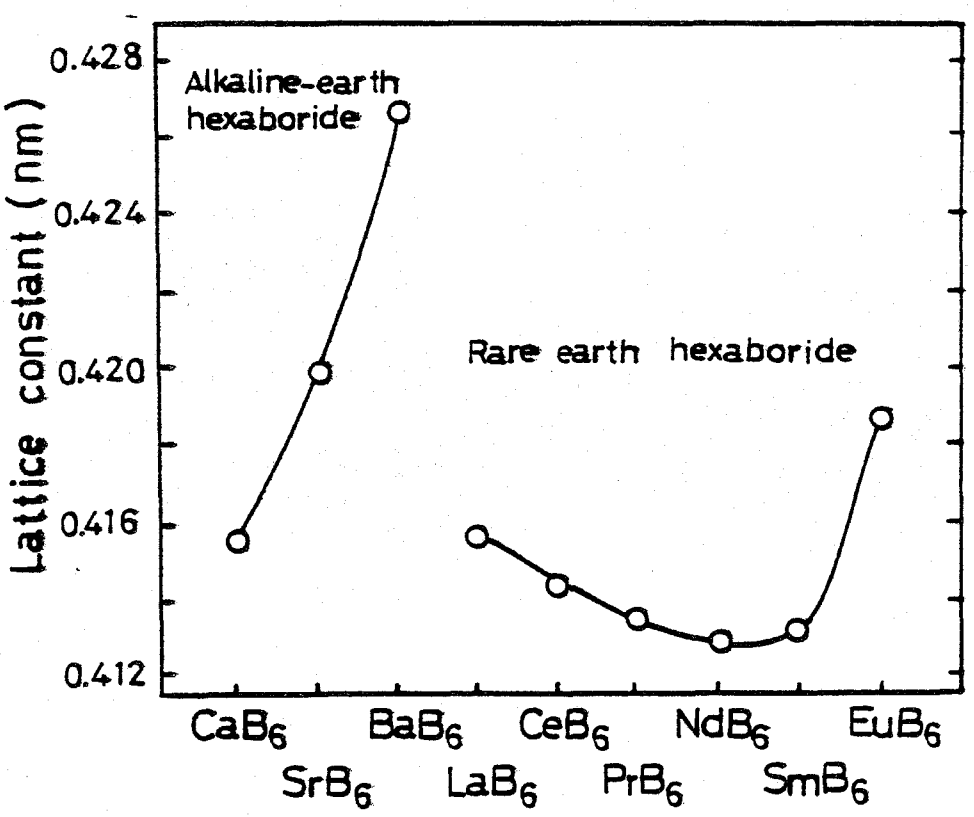



図 2.11　六硼化物の格子定数と金属元素の原子番号の関係

(6) 純　度

表2.2に$LaB_6$結晶と出発原料の不純物の分光分析の結果を示す。$LaB_6$結晶の分析は，Aℓフラックス法で1個のルツボ内に晶出した$LaB_6$結晶数十個をめのう乳鉢で粉砕して行なったものである。表2.2より明らかなように，$LaB_6$結晶に含まれる主な不純物はAℓ，Mg，Fe，Mn，Siであるが，Aℓ以外の不純物は出発原料より減少しており，Aℓ－フラックス法には精製の作用があることがわかる。一方，Aℓが不純物として多量に検出されたのはフラックスのAℓが$LaB_6$の結晶成長の過程で内部に介在物として包含されており[23]，このAℓが検出されたためと思われる。別途試みたＩＭＡおよびＸＭＡによる$LaB_6$結晶の不純物分析ではAℓは全く検出されなかった。ＩＭＡおよびＸＭＡ分析では分析領域が１００μm以下に限定されるのでAℓ介在物の影響を除くことができる。よって$LaB_6$結晶中に固溶した不純物量は表2.2の値よりはるかに低いものと考えられる。$LaB_6$以外の六硼化物結晶に関しても，ほぼ類似の結果が得られている。

表2.2　$LaB_6$結晶と出発原料のAℓ，La，Bの不純物（分光分析）

Weight%

| | Starting materials | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Solute | | Solvent | $LaB_6$ crystal |
| | La | B | Al | |
| La | — | <0.005 | <0.005 | — |
| B | <0.005 | — | <0.005 | — |
| Al | 0.1 — 0.05 | 0.1 — 0.05 | — | 0.1 |
| Mg | 0.05 — 0.01 | 0.01 — 0.05 | 0.01 — 0.05 | 0.01 — 0.005 |
| Si | 0.01 — 0.05 | 0.1 — 0.05 | 0.05 — 0.01 | 0.01 — 0.005 |
| Ca | 0.005 — 0.001 | 0.01 — 0.005 | 0.05 — 0.01 | <0.005 |
| Ti | <0.01 | <0.01 | 0.05 — 0.01 | <0.005 |
| Cr | 0.05 — 0.01 | <0.005 | 0.01 — 0.005 | 0.005 — 0.001 |
| Mn | 0.05 — 0.01 | 0.05 — 0.01 | 0.005 — 0.001 | 0.005 — 0.001 |
| Fe | 0.1 | 0.05 — 0.01 | 0.05 — 0.01 | 0.005 — 0.001 |
| Ni | <0.005 | 0.01 — 0.005 | 0.01 — 0.005 | <0.005 |
| Cu | 0.01 — 0.005 | 0.01 — 0.005 | 0.005 — 0.001 | 0.005 — 0.001 |

## 2.3　Aℓフラックス法による三元系六硼化物単結晶の育成

六硼化物の多元化は，その熱電子放出特性を改善する手法として焼結体試料で試みられている。しかしながら，単結晶で組成の多元化を行なった例は2～3の報告[28,29,30]を除いてほとんど見られない。多元系六硼化物の電子放出特性を正確に把握するためには，二元系の場合と同様に良質の単結晶

を作成することが必要である。本節では，Aℓフラックス法によって三元系六硼化物単結晶の育成を行なった結果について述べる。

2.3.1　実験方法

組成式（M，M′）$B_6$で表わせる三元系六硼化物単結晶の育成をAℓフラックス法で試みた。ここでM，M′はアルカリ土類金属，もしくは希土類金属である。結晶の育成方法は2.2.1項で述べた二元系の六硼化物単結晶の育成方法と同様である。ただし，三元系六硼化物（M，M′）$B_6$の結晶育成では2種類の金属M，M′を使用した点に差がある。出発原料の配合はM＋M′がBに対して1：6のモル比とし，MとM′のモル比は特別にことわらない限り1：1とした。得られた三元系六硼化物単結晶（M，M′）$B_6$の組成分析は，二元系六硼化物の$MB_6$と$M'B_6$を標準試料に用いてXMAによって行なった。

2.3.2　実験結果

表2.3に，M：M′＝1：1の配合比で結晶育成を行なった結果得られた（M，M′）$B_6$結晶のバルク組成を示す。表2.3から明らかなように，Aℓフラックス法で得られる三元系六硼化物結晶の組

表2.3　三元系六硼化物単結晶育成における出発原料と得られた結晶の組成の比較

| Hexaboride (M, M′)$B_6$ | Composition of grown crystal |
|---|---|
| (Sr, Ba)$B_6$ | $(Sr_{0.92}Ba_{0.08})B_6$ |
| (Sr, La)$B_6$ | $(Sr_{0.1}La_{0.9})B_6$ |
| (Ba, La)$B_6$ | $(Ba_{0.02}La_{0.98})B_6$ |
| (Ba, Ce)$B_6$ | $(Ba_{0.04}Ce_{0.96})B_6$ |
| (La, Ce)$B_6$ | $(La_{0.54}Ce_{0.46})B_6$ |
| (La, Pr)$B_6$ | $(La_{0.55}Pr_{0.45})B_6$ |
| (La, Sm)$B_6$ | $(La_{0.58}Sm_{0.42})B_6$ |
| (La, Dy)$B_6$ | $(La_{0.97}Dy_{0.03})B_6$ |

The composition of the starting materials was chosen M：M′：B＝0.5：0.5：6 so as to obtain mixed hexaboride of $(M_{0.5}M'_{0.5})B_6$ by the Al－flux method.

成は，必ずしも配合組成と良い一致を示さない。表2.3の三元系六硼化物は，Mと M′の組合せに関して2つのグループに分類できる。一つは結晶の組成が原料の配合組成とほぼ等しいグループ，他の

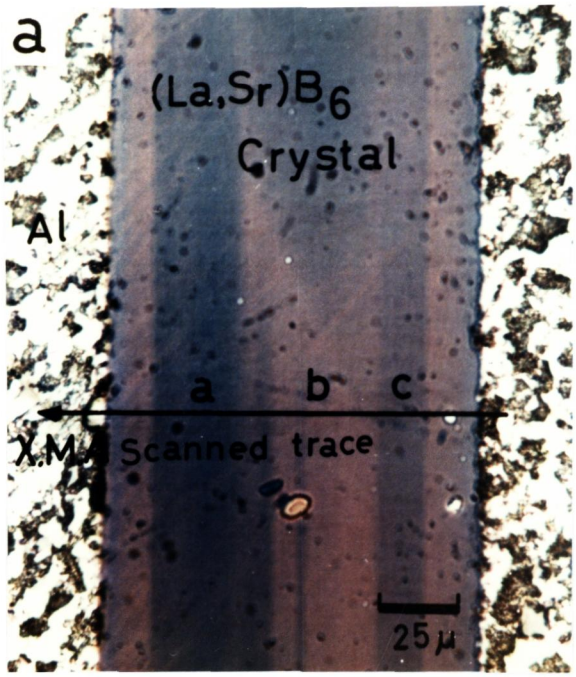
一つは結晶の組成が原料の配合組成と大きく異っているグループである。前者に属する六硼化物は（La，Ce）$B_6$，（La，Pr）$B_6$，（La，Sm）$B_6$であり，後者に属するものは（Sr，La）$B_6$，（Sr，Ba）$B_6$，（Ba，Ce）$B_6$，（Ba，La）$B_6$，（La，Dy）$B_6$である。原料の配合組成と晶出した結晶の組成が大きく異っている三元系六硼化物は，（Sr，La）$B_6$，（Ba，Ce）$B_6$ のようにMとM′がアルカリ土類金属と希土類金属の組合せか，二元系六硼化物の結晶育成で微細な立方体状結晶が得られた$BaB_6$を含む混晶，もしくは Dy などの四硼化物を形成する希土類金属を含む場合である。Aℓ フラックス法で微細な六硼化物結晶しか得られない Ba，および Y，Gd，Dy などの四硼化物形成元素を含む三元系六硼化物の単結晶は，組成が他の六硼化物の側に大きく偏るばかりでなく，結晶の寸法も大部分が1 mm 以下と極めて小さく，いずれも立方体状結晶が優先的に得られた。これに対し，（Sr，La）$B_6$ では棒状の結晶が優先的に得られ，寸法も$LaB_6$，$SrB_6$と同等のものが晶出した。三元系六硼化物の構成元素の中に，四硼化物を形成する元素（Y，Gd，Dy など）もしくは Ba を含む場合は，Aℓフラックス法では大きい単結晶は得難く，さらに出発原料の中に上記元素を過剰に加えても晶出する結晶の組成はほとんど変化しないため，組成の制御も困難である。

これに対し，（La，Ce）$B_6$，（La，Pr）$B_6$，（La，Sm）$B_6$ のように La，Ce，Pr，Smの組合せでは結晶の組成と配合組成はほぼ等しく，しかも結晶の形状と寸法はそれぞれの二元系六硼化物単結晶と同様に棒状結晶が優先的に得られ，結晶の寸法も大きい。（$La_x Pr_{1-x}$）$B_6$系で配合組成を$x = 0.1$，0.5，0.9と変化させた場合に得られた結晶の組成を表2.4に示す。（$La_x$，$Pr_{1-x}$）$B_6$では$0 < x < 1$の範囲で配合組成とほぼ等しい組成の結晶が得られていることがわかる。この傾向は（La，Ce）$B_6$，（La，Sm）$B_6$ などについても同様にあてはまるものと思われる Aℓフラックス法でほぼ同じ形状と寸法の二元系六硼化物結晶が得られる希土類の La，Ce，Pr，Nd，Sm，Eu を含む三元系硼化物結晶の育成では，大まかな組成制御は比較的容易であると推察される。

表2.4　（$La_x$，$Pr_{1-x}$）$B_6$結晶育成における出発原料と得られた結晶の組成の比較

| Starting material | Grown crystal |
|---|---|
| $x = 0.1$ | $(La_{0.09}Pr_{0.91})B_6$ |
| $x = 0.5$ | $(La_{0.55}Pr_{0.45})B_6$ |
| $x = 0.9$ | $(La_{0.88}Pr_{0.12})B_6$ |

つぎに，（La，Sr）$B_6$ と（Sr，Ba）$B_6$を例にとって結晶断面の各元素の分布をXMAによって調べた。（La，Sr）$B_6$ を選んだのは Sr がアルカリ土類金属で La が希土類金属であり金属の性質が異なっている場合の例として，また（Sr，Ba）$B_6$ は同種の金属元素であるが原子半径の差が特に



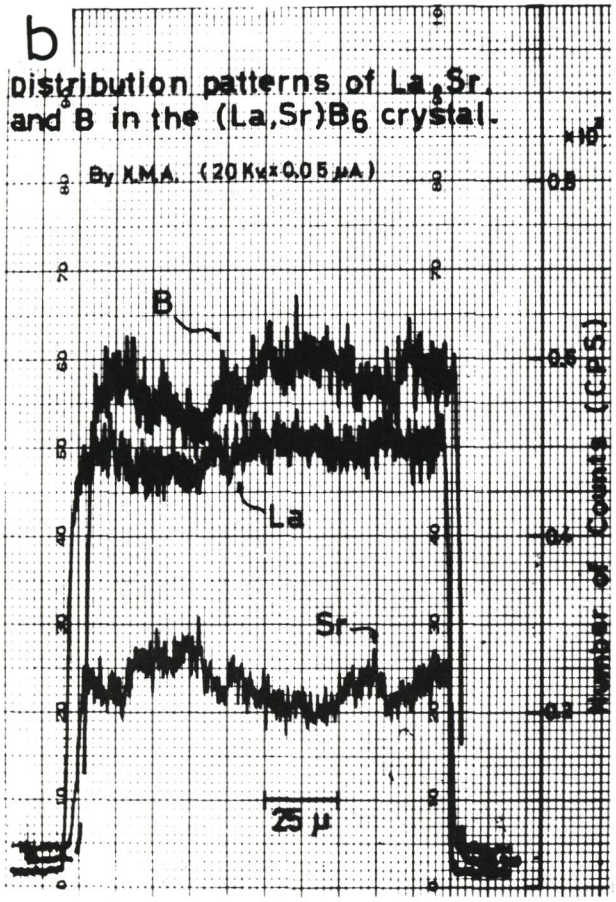
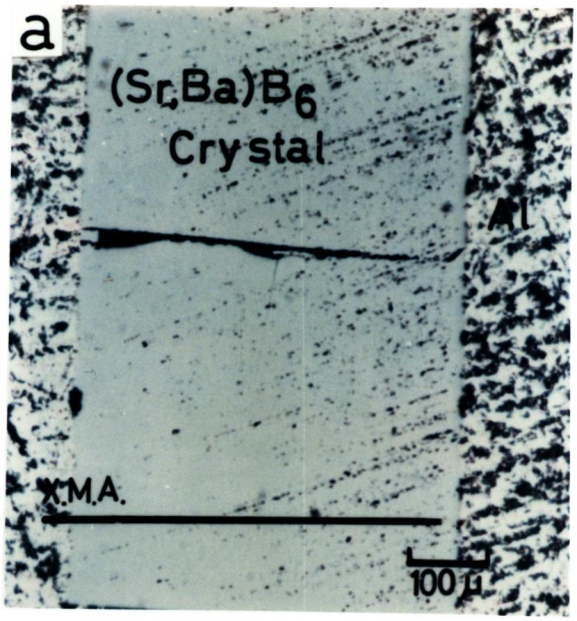




図2.12　$(La_{0.9}\ Sr_{0.1})B_6$ 結晶の断面(a)と太さ方向のLa，Sr，Bの分布，(b)，(a)の矢印はXMAの走査箇所と方向を示す。



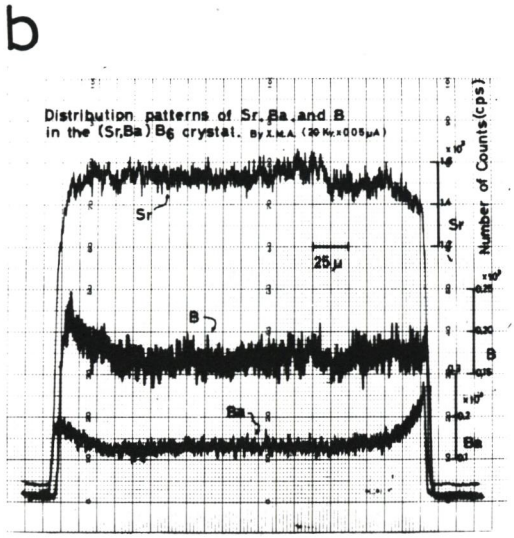




図2.13　$(Sr_{0.92}\ Ba_{0.08})B_6$ 結晶の断面(a)とSr，Ba，Bの分布　(b)，(a)の矢印はXMAのビームの走査箇所と方向を示す。

大きい場合の組合せとして選んだ。図2.12は$(La_{0.9}, Sr_{0.1})B_6$ 結晶の断面写真と，XMAで結晶の太さ方向のLa，Sr，Bの分布を測定した結果を示す。XMAの電子ビーム径は約2$\mu m^{\phi}$である。断面の色は結晶の各部で変化している。図2.12(a)のa，c部は青みがかった色をしており，周辺部とb部では赤っぽい色を呈している。$LaB_6$ が赤紫色，$SrB_6$ が青紫色であることを考慮すると結晶の組成が断面方向で変化していること

が推察される。実際，ＸＭＡのライン走査分析によると，図 2.1 2(b)に示すようにａ，ｃ部では Sr が，周辺部とｂ部では La が平均組成より増加していることがわかる。ＸＭＡの Sr の強度分布に着目すると，その変動幅は平均のカウント数の約３５％である。 La の場合の変動は約１５％である。結晶中の La と Sr の組成の変動を正確に求めるためには La と Sr の検量線を描く必要があるが，いま仮にＸＭＡのカウント数が実際の原子の濃度に比例しているとし，結晶の平均組成（$La_{0.9}$，$Sr_{0.1}$）$B_6$ と La の変動幅の１５％の値を用いて La と Sr の比を計算してみると，La／Sr の値が結晶の各部で 8.3 ～ 9.7 の間で変動していることになる。

図 2.1 3は（$Sr_{0.92}$ $Ba_{0.08}$）$B_6$ 単結晶断面とＸＭＡで測定した Sr ， Ba ，Ｂの分布の状況を示すものである。この結晶の断面は一様に青みがかった灰色である。ＸＭＡ分析によれば，結晶の両周辺部で Ba の強度が若干増加し Sr の強度が減少する傾向があるが，結晶内部では両元素が一様に分布していることがわかる。

## 2.4　結果の検討

### 2.4.1　Aℓ フラックス法によって得られる硼化物結晶の種類

六硼化物，四硼化物のいずれが晶出するかは，Ｍ－Ｂ－ Aℓ 三元系状態図を知らねばならない。しかし，Ｍ－Ｂ系についてさえも状態図はほとんど確立されておらず，わずかに La－B[31]，Ｙ－Ｂ系[11]などが報告されているにすぎない。図 2.1 4に La－B，図 2.1 5にＹ－Ｂ系状態を示す。Congruent melt 型の六硼化物が存在する La －Ｂ系状態図を例にとって La －B－Aℓ 三元系状態図を模式的に描くと図 2.1 6のようになると考えられる。なお，この図では La の硼化物が晶出する初晶面だけを考慮する。図 2.1 6の La －Ｂ二元系において，液相線ａｂは硼化物の中で最も融点の高い $LaB_6$ が

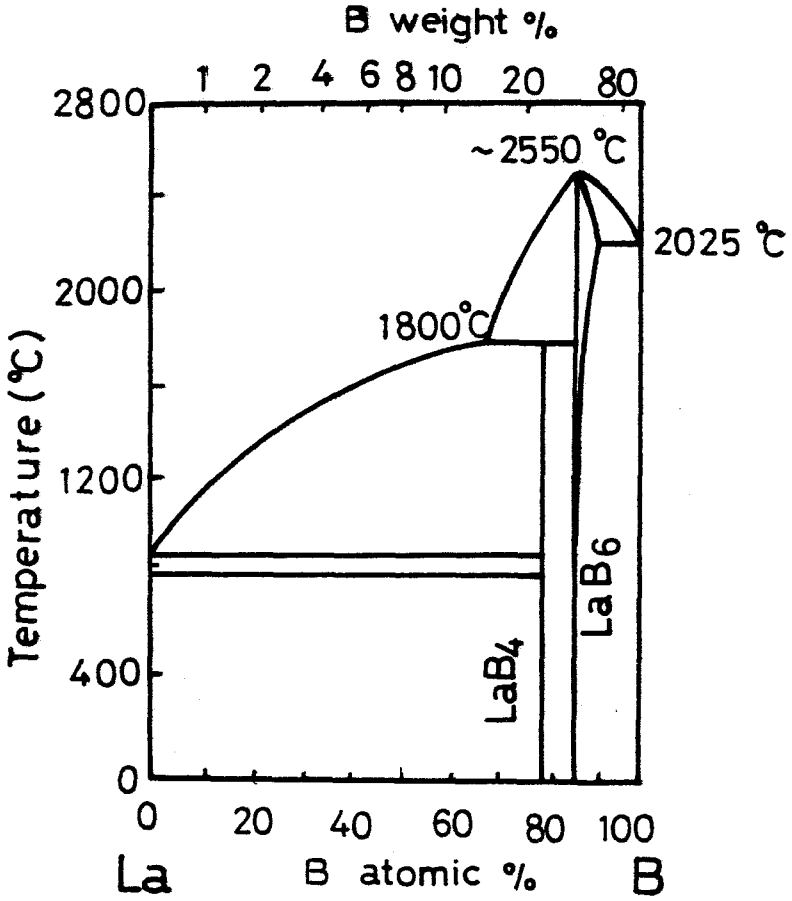



図2.1 4　La－Ｂ系状態図[31]

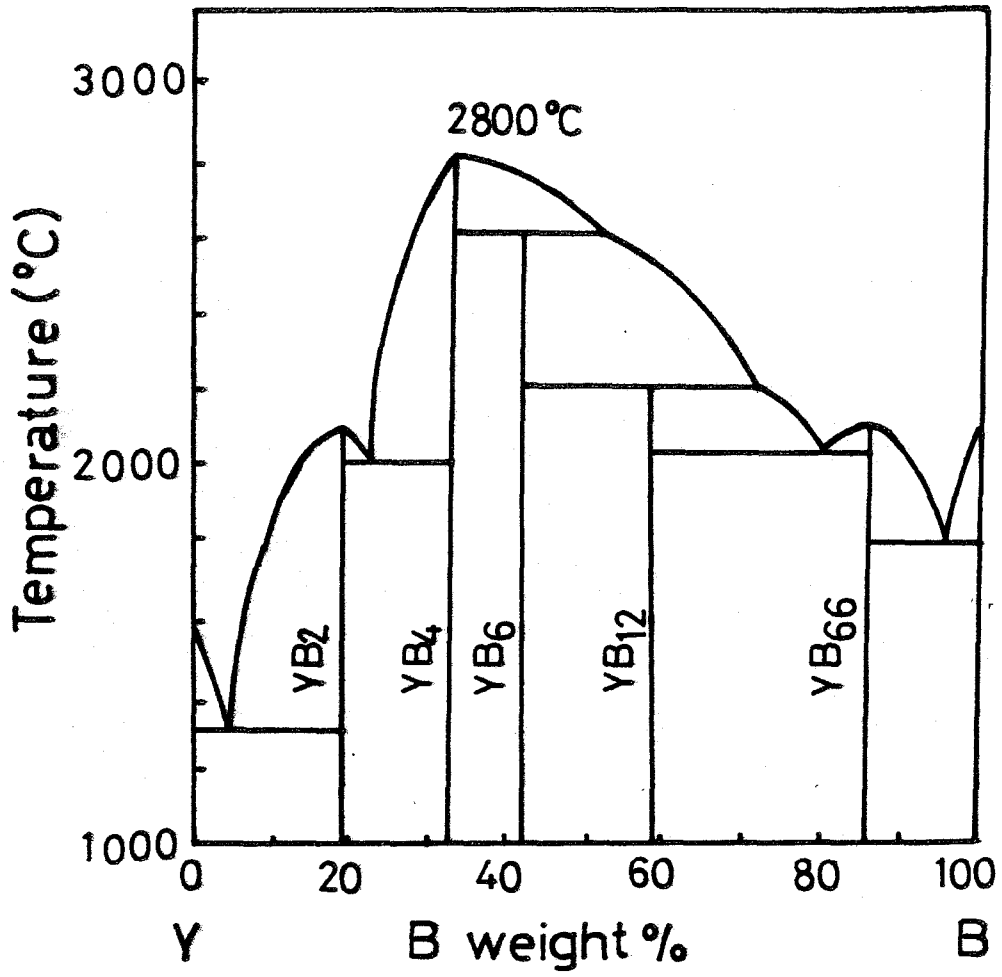



図2.15　Y－B系状態図[11)]

晶出し始める液相線であり，bcは$LaB_4$が晶出する液相線である。これに第3元素のAℓが加わるとこれらの液相線は温度を下げてAℓ側に張り出し，それぞれ初晶面を形成する。とくに$LaB_6$が晶出し始める初晶面 a′ b′ は，$LaB_6$の融点が高いことに対応してより大きくAℓ側へ突き出していると考えられる。これに比べ，$LaB_4$の初晶面のAℓ側への張り出しは大きくないものと思われる。一方，六硼化物がIncongruent melt型の場合は一般に四硼化物がCongruent melt型であり融点が最も高い。Y－B－Aℓ三元系状態図を考えた場合，$YB_6$と$YB_4$が晶出する初晶面のAℓ側への張り出しは，先のLa－B－Aℓ系の場合とは逆になり，$YB_4$初晶面の方が大きくAℓ側へ突き出しているものと思われる。

本実験で用いた原料の配合比（M＋6B）／Aℓは2～3wt・%であり，M－B－Aℓ状態図において極めてAℓに近い位置に相当する。このため，$MB_6$あるいは$MB_4$のうち初晶面が一層Aℓ側に突き出している化合物が晶出することになる。実際，Aℓフラックス法で六硼化物が晶出した$CaB_6$，

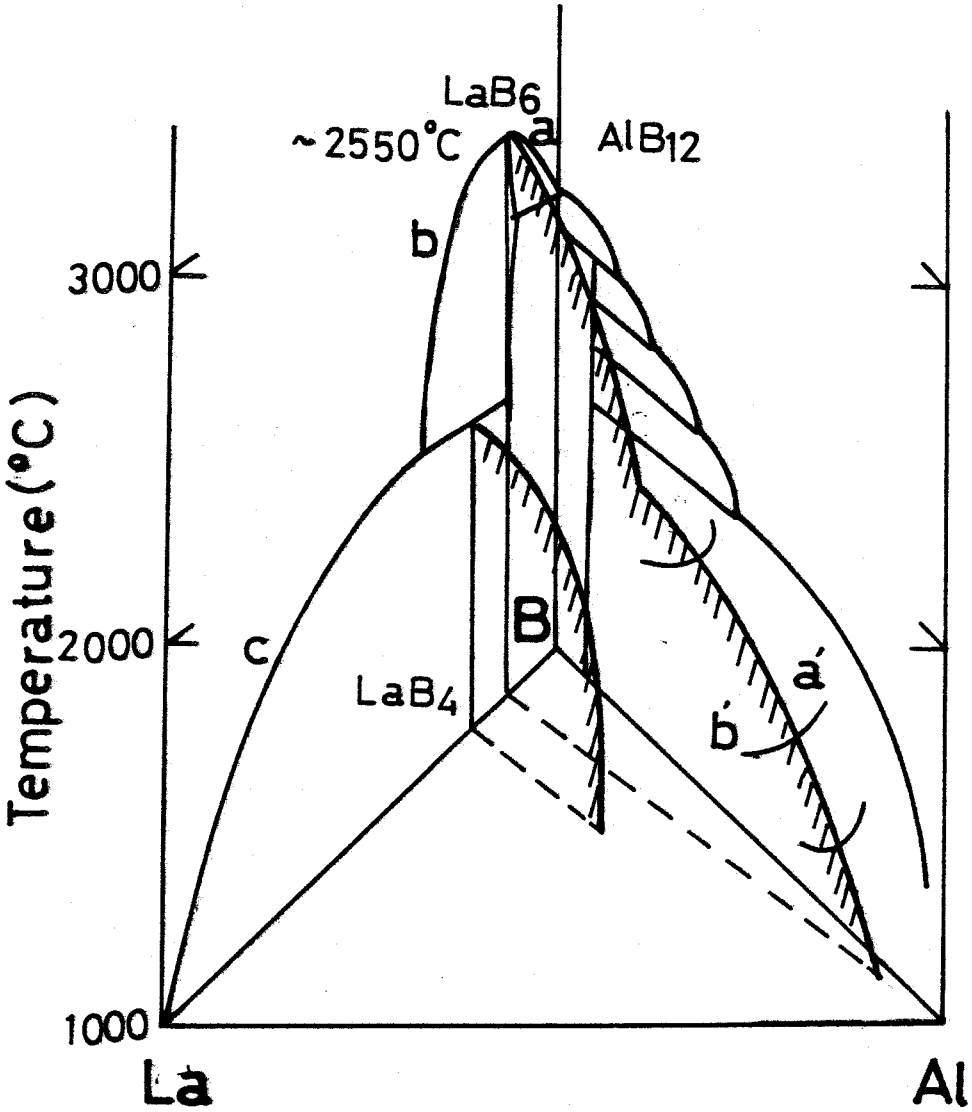



図2.16　La－B－Aℓ三元系状態図

$SrB_6$，$BaB_6$，$LaB_6$，$CeB_6$，$PrB_6$，$NdB_6$，$SmB_6$，$EuB_6$はそれぞれの四硼化物に比べて融点が高い Congruent melt 型の六硼化物であり，四硼化物が晶出した $YB_4$，$GdB_4$，$DyB_4$，$TmB_4$，$HoB_4$，$TbB_4$，$ErB_4$はすべて四硼化物が Congruent melt 型で融点が六硼化物より高いグループに属す[32]。なお，Yb の場合は $YbB_6$ と $YbB_4$ が混って晶出したが，これは両者の融点に差があまりなく両初晶面ともに Aℓ フラックス法の原料配合比の領域まで張り出しているものと思われる。Aℓ フラックス法で得られる硼化物単結晶の種類は，M－B 系における Congruent melt 型の化合物で，しかも融点が最も高い硼化物が優先的に得られるものと考えることができる。M－B 系の Incongruent melt型の六硼化物結晶を育成するためには，原料の組成（M＋6B）／Aℓを変えると同時により高温領域で結晶育成をする必要がある。

2.4.2　硼化物の形成と金属元素の原子半径・融点の関係

六硼化物単結晶の格子定数を金属元素の原子半径に対してプロットした結果を図2.17に示す。六硼化物の格子定数は金属の原子半径とほぼ比例関係にあることがわかる。しかし，金属の原子半径がNdの1.814Åから Baの2.215Åまで約22%変化しているのに対し，六硼化物の格子定数の変化は$NdB_6$の4.129Åから$BaB_6$の4.267Åのわずか3.3%の変化にすぎない。六硼化物を形成する際に金属原子から約2個の電子が硼素側へ供与されていることを考慮して，金属元素のイオン半径で比較しても，最小の Ndイオンと最大の Baイオン半径の変化は約32%もある。このように六硼化物の格子定数が金属元素の原子半径もしくはイオン半径の変化に比較してその変化が極めて小さいのは，六硼化物の基本構造はあくまで硼素原子の骨組構造によって決定づけられていることを示すものである。

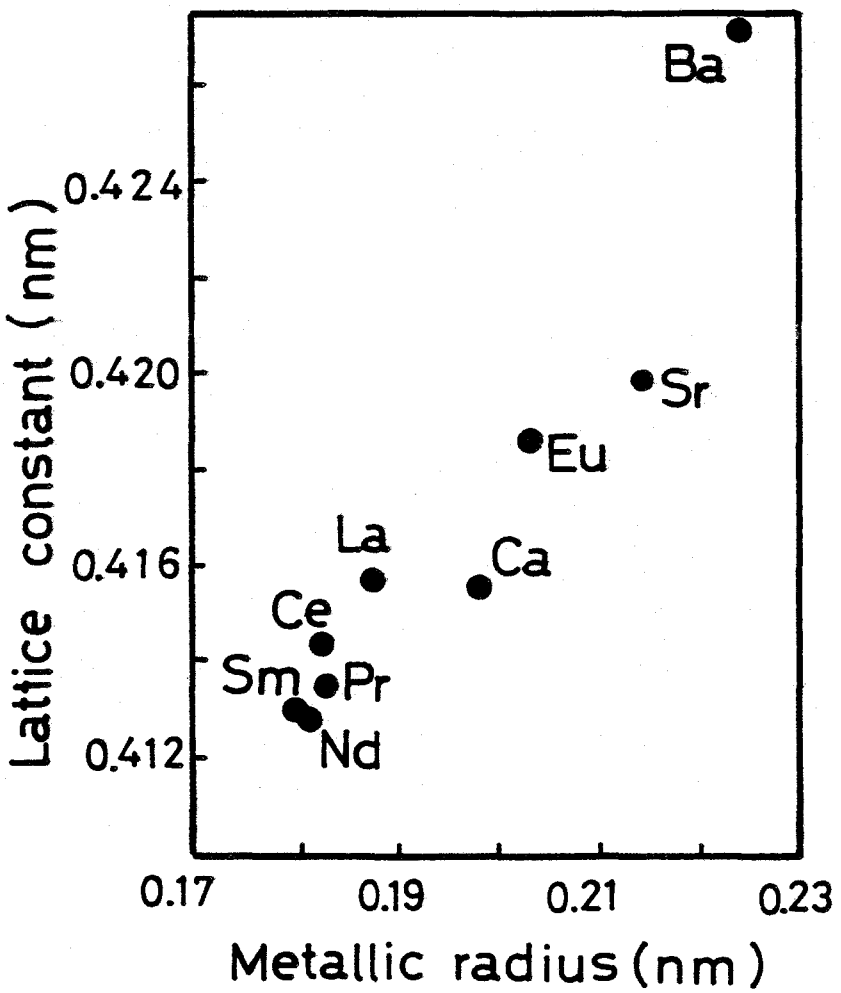



図2.17　六硼化物の格子定数と金属の原子半径の関係

ところで，六硼化物と四硼化物の硼素の骨組構造において金属原子が位置する空間の大きさを比較すると六硼化物より四硼化物の方が小さい。Aℓフラックス法で六硼化物が得られた金属元素の原子

半径は Ca , Sr , Ba , La , Ce , Pr , Nd , Sm , Eu が 2.24 − 1.82 Åの範囲にあるのに対し，四硼化物が得られた金属元素の半径は Y , Gd , Tb , Dy , Ho , Er で 1.79 − 1.74 Åと小さい。Sc , Lu の原子半径も後者のグループに属す。原子半径 1.8 Å付近を境にして，r > 1.8 Åの場合には六硼化物が，r < 1.8 Åのときには四硼化物が形成される傾向があることがわかる。

また，Aℓフラックス法で晶出した硼化物の種類と金属元素の融点を比べてみると，図 2.18 に示すように約 1200℃を境にして，金属元素の融点がこの温度より低い場合には六硼化物が，高い場合には四硼化物が得られる傾向があることがわかる。この金属元素の融点と硼化物の種類の関係は，し

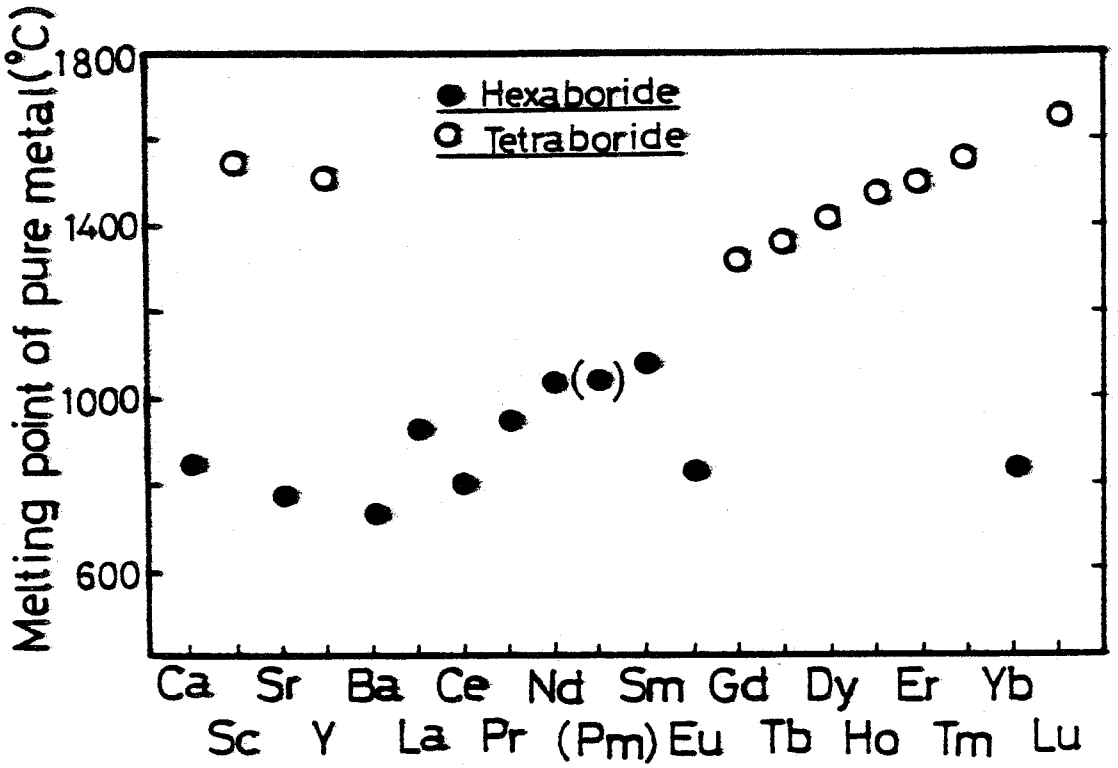



図 2.18　アルカリ土類・希土類金属の融点と Aℓフラックス法で晶出した硼化物の種類の関係
黒丸は六硼化物，白丸は四硼化物を示す。

かしながら先に述べた金属の原子半径と硼化物の種類の関係に帰結できる。すなわち，1200℃以上の融点を持つ金属元素はすべて原子半径 r < 1.8 Åのグループに，1200℃以下の融点を持つ金属元素は r > 1.8 Åのグループに属す。金属元素の融点も Aℓフラックス法で得られる硼化物の種類に関して，良い目安になっているが本質的には金属原子の大きさと硼素の骨組構造の組合せの安定性によって六硼化物と四硼化物のいずれが晶出するか決まってくると解釈できる。Sc , Pm , Luについては Aℓフラックス法で硼化物の結晶育成を行なわなかったが，図 2.18 もしくは原子半径の大き

さから判断して Pmでは六硼化物が，Sc と Lu では四硼化物の単結晶が得られるものと予測される。

2.4.3　三元系六硼化物の晶出条件

2.3.2 項で述べたように，Aℓ フラックス法で三元系六硼化物（M，M′）$B_6$ の育成が可能であることが明らかになった。また，Aℓ フラックス法における原料の配合組成と晶出した結晶の組成に関して，配合組成とほぼ等しい組成の結晶が得られる場合と，配合組成から大きくずれて一方の二元系六硼化物の組成に近い結晶が得られる場合があることがわかった。硼熱反応などのように各二元系硼化物の構成元素を直接混合して反応させ三元系六硼化物を合成する場合は，その三元系六硼化物の結晶格子が熱力学的に安定ならほぼ任意の組成の三元系六硼化物を得ることができる。この点 Aℓ フラックス法で得られる三元系六硼化物は，上記のような結晶格子の熱力学的な安定性の条件に加えて Aℓ フラックスに固有の条件を満たすことが必要である。つまり，硼熱反応で合成し得る三元系六硼化物でも Aℓ フラックス法で得られない場合があることになる。例えば硼熱反応では（La，Y）$B_6$ を全組成領域で任意に合成できるのに対し[32]，Aℓ フラックス法では $LaB_6$ に極めて近い組成の（La，Y）$B_6$ しか得ることができない。

Aℓ フラックス法で原料の配合組成とほぼ等しい組成の三元系六硼化物結晶（M，M′）$B_6$ が全組成領域において晶出するための条件について考えてみる。まず（M，M′）$B_6$ が熱力学的に安定であるという一般的な条件に加えて，Aℓ フラックス法に固有の条件として (1)各二元系六硼化物 $MB_6$，$M'B_6$ が Aℓ フラックス法で得られること，(2) Aℓ フラックス中におけるM，M′のBに対する親和力が同程度で，しかも(3) $MB_6$，$M'B_6$ の Aℓ に対する溶解度がほぼ等しいことが挙げられる。(1)の条件が満たされない場合は全組成領域にわたって（M，M′）$B_6$ の組成を制御することは困難である。Y，Gd のように四硼化物が Aℓ フラックス法で晶出する場合が(1)の条件が満たされない場合に相当し，（M，M′）$B_6$ において例えば $YB_6$，$GdB_6$ に近い組成の三元系六硼化を得ることは明らかに不可能である。(2)の条件が満たされていないと，M，M′のうちBに対する親和力の強い方の六硼化物の側に結晶の組成が偏ってしまうことになる。さらに(3)の条件が満たされていないと，Aℓ フラックス法における溶融 Aℓ の冷却過程でまず Aℓ に対する溶解度の小さい方の六硼化物が優先的に晶出することになり，結晶の成長方向にM，M′の濃度勾配ができてしまう。

ここでは金属元素のBに対する親和力および六硼化物の Aℓ に対する溶解度のデータがないので厳密な議論はできない。しかし Aℓ フラックス法で晶出した六硼化物単結晶の大きさから，これらの特性をある程度推察することができる。すなわち，Aℓ フラックス法で得た各種の六硼化物単結晶において $BaB_6$ の結晶の大きさは図 2.2，図 2.3 より明らかなように他の六硼化物単結晶に比べて小さく，しかも立方体状の結晶が多い。これに対し $BaB_6$ 以外の六硼化物ではいずれも類似の形状と大きさの結晶が得られている。$BaB_6$ は前記の(2)もしくは(3)の条件が他の六硼化物とかなり異なることが予測され，実際の Ba を含む三元系六硼化物の結晶育成ではその他の金属元素の二元系六硼化物に大きく偏った三元系六硼化物が得られている。これに対し，希土類金属元素の La，Ce，Pr，Nd，Sm，

Eu ではいずれも類似の形状と寸法の六硼化物単結晶が得られていることから判断して，(2)，(3)の条件をほぼ満足し得るものと推定でき，実際任意に選んだ組合せの（La，Pr）$B_6$，（La，Sm）$B_6$ ではいずれも配合組成に近い三元系六硼化物単結晶が得られている。La，Ce，Pr，Nd，Sm，Eu を含む三元系六硼化物の結晶育成における組成の制御は比較的容易であると思われる。アルカリ土類金属の Ca と Sr についても事情は同様であり，Aℓ フラックス法でほぼ任意の組成の（Ca，Sr）$B_6$ 結晶を育成できると考えられる。

アルカリ土類金属と希土類金属の組合せの（La，Sr）$B_6$ の場合は，$LaB_6$ 側に組成が偏った三元系六硼化物単結晶が得られ，しかも図2.13のXMA分析で明らかなように（La，Sr）$B_6$ 結晶の断面方向で La と Sr の分布にゆらぎが認められた。アルカリ土類金属と希土類金属では B に対する親和力もしくは各六硼化物の Aℓ に対する溶解度などが多少異なるものと思われる。

## 2.5 結　言

本章では，Aℓ フラックス法によって二元系六硼化物単結晶と三元系六硼化物単結晶の育成について検討した。得られた結果を要約すると以下の通りである。

(1) アルカリ土類金属の六硼化物，$CaB_6$，$SrB_6$，$BaB_6$ の単結晶を育成できた。

(2) 希土類金属の六硼化物単結晶の育成では，La，Ce，Pr，Nd，Sm，Eu の場合に単相の $LaB_6$，$CeB_6$，$PrB_6$，$NdB_6$，$SmB_6$，$EuB_6$ が晶出したのに対し，Y，Gd，Tb，Dy，Ho，Er，Tm では四硼化物の $YB_4$，$GdB_4$，$TbB_4$，$DyB_4$，$HoB_4$，$ErB_4$，$TmB_4$ 単結晶が得られた。Yb の場合には $YbB_6$ と $YbB_4$ が混って晶出した。以上の結果を表にまとめると以下の通りである。

＊印：本研究から予想される硼化物

| II族 | III族 | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ca | Sc | | | | | | | | | | | | | |
| $CaB_6$ | $(ScB_4)^*$ | | | | | | | | | | | | | |
| Sr | Y | | | | | | | | | | | | | |
| $SrB_6$ | $YB_4$ | 〔希土類金属〕 | | | | | | | | | | | | |
| Ba | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| $BaB_6$ | $LaB_6$ | $CeB_6$ | $PrB_6$ | $NdB_6$ | $SmB_6$ | $EuB_6$ | $GdB_4$ | $TbB_4$ | $DyB_4$ | $HoB_4$ | $ErB_4$ | $TmB_4$ | $YbB_6$，$YbB_4$ | $(LuB_4)^*$ |

(3) 六硼化物単結晶は，いずれの場合も棒状，板状，立方体状の3種の形状の結晶が混在して得られた。$BaB_6$ 以外は棒状結晶が大部分を占めた。$BaB_6$ は立方体状結晶が優先的に晶出した。結晶の大きさは，原料の配合量（M＋6B）／Aℓ ≈ 3wt・%，ルツボ容量30mℓ，原料の均一溶融温度1250℃，冷却速度35℃／h の条件のとき，立方体状結晶では1mm 以下，板状結晶は厚さ約0.05mm で最大3mm□，棒状結晶は0.2～0.4mm□ で長さ数mm 程度

であった。

(4) 結晶育成の際の冷却速度と晶出した棒状単結晶の寸法の関係を$LaB_6$について測定した結果，

(a)結晶の太さは冷却速度の対数と直線関係にあり，冷却速度７５→6.2℃／h に対して，結晶の太さ0.1→0.5 mm の関係を得た。

(b)結晶の長さは冷却速度によらないことがわかった。これはルツボの大きさに依存するものと思われる。

(5) 四硼化物単結晶は大部分が1 mm 以下の多面体状であった。

(6) 三元系六硼化物（M，M′）$B_6$ の結晶育成を Aℓ フラックス法で試みた結果，原料の配合組成とほぼ等しい組成の結晶が得られる場合と，晶出した結晶の組成が一方の二元系六硼化物$MB_6$の側に著しく偏る場合があることがわかった。M′＝Y，Gd，Dy などの四硼化物形成元素，もしくは Ba を含む場合，三元系六硼化物の組成は他の六硼化物 $MB_6$ に偏った。また，M，M′がアルカリ土類金属と希土類金属の場合にも，組成の偏りが見い出された。M，M′＝La，Ce，Pr，Nd，Sm，Eu の場合，および M，M′＝ Ca，Sr の場合には，Aℓ フラックス法で三元系六硼化物の組成を制御できると考えられる。

(7) 三元系六硼化物の棒状単結晶の横断面方向で各元素の分布の変化をＸＭＡで調べた結果，同種のアルカリ土類金属の組合せ，（$Sr_{0.92}Ba_{0.08}$）$B_6$ では Sr と Ba が結晶内部でほぼ一様に分布しているのに対し，アルカリ土類金属と希土類金属の組合せの（$La_{0.9}Sr_{0.1}$）$B_6$ では Sr と La の分布に組成のゆらぎがあることがわかった。

(8) 六硼化物単結晶の格子定数を決定した。六硼化物の格子定数は，六硼化物を構成する金属元素の原子半径が約２０％変化しているのに対し，わずか３％しか変化しない。これは，六硼化物の基本構造が硼素の骨組構造によって決定づけられていることを示すものである。

(9) Ｘ線背面ラウエ法とエッチピット法によって六硼化物単結晶の晶癖面と成長方向を調べた。立方体状，板状結晶の晶癖面はいずれも｛１００｝であった。棒状結晶では｛１００｝と｛１１０｝の２種類の晶癖面が観察されたが，大部分の棒状結晶の晶癖面は｛１００｝であり，結晶の長軸方向は＜１００＞であった。

(10) Aℓ フラックス法で得られた六硼化物単結晶のエッチピット密度は $10^3/cm^2$ 以下であり，転位などの欠陥密度は極めて小さい。

以上，本章では電子放出特性などの物性を測定するのに必要な，一連の六硼化物単結晶を Aℓ フラックス法で育成できることを示した。これらの六硼化物単結晶は，晶癖面と方位が等しく，高純度で，しかも転位などの欠陥も少ないので，電子放出特性を始めとして各種の物性測定に最適な単結晶である。

## 2.6 参考文献


1) J. M. Lafferty, J. Appl. Phys. 22 (1951) 299.

2) L. Andrieux, Ann. Chim. 12 (1929) 423.

3) M. Stackelberg and F. Neuman, Z. Phys. Chem 19 (1932) 314.

4) H. Blumenthal, Powd. Met. Bull. 7 (1956) 79.

5) G. A. Meerson and G. V. Samsonov, Zh. Neorgan. Khim 27 (1954) 1135.

6) P. B. Moskowitz and F. Glaser, J. Chem. Soc. 78 (1956) 1800.

7) G. V. Samsonov and A. E. Grodshtein, Zh. Fiz. Khim 30 (1956) 379.

8) B. J. Curtis and H. Graffenberger, Mato. Res. Bull. 1 (1966) 27.

9) T. Niemyski and E. Kierzek-Pecold, J. Cryst. Growth 3.4 (1968) 162.

10) E. E. Windsor, Proc. IEE 116 (1969) 348.

11) D. W. Oliver and G. D. Brower, J. Cryst. Growth 11 (1971) 185.

12) G. D. Sturgeon, J. P. Mercurio, J. Etourneau and P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull 9 (1974) 117.

13) S. Muranaka and S. Kawai, J. Cryst. Growth 26 (1974) 165.

14) T. Tanaka, E. Bannai, S. Kawai and T. Yamane, J. Cryst. Growth 30 (1975) 193.

15) J. D. Verhoeven, E. D. Gibson, M. A. Noack and R. J. Conzemius, J. Cryst. Growth 36 (1976) 115.

16) K. Takagi and M. Ishii, J. Cryst. Growth. 40 (1977) 1.

17) S. Motojima, Y. Takahashi and K. Sugiyama, J. Cryst. Growth 44 (1978) 106.

18) D. J. Rowcliffe and G. E. Hollox, J. Mater. Sci. 6 (1971) 1261.

19) D. J. Rowcliffe and W. J. Warren, J. Mater. Sci. 5 (1970) 345.

20) A. Bernard, U. S. Patent 3,096,149 July 2, 1963.

21) I. Higashi and T. Atoda, J. Cryst. Growth 7 (1970) 251.

22) T. Aita, U. Kawabe and Y. Honda, Japan. J. Appl. Phys. 13 (1974) 391.

23) M. Futamoto, T. Aita and U. Kawabe, Japan. J. Appl. Phys. 14 (1975) 1263.

24) 岡野 寛, 二本正昭, 細木茂行, 川辺 潮, 真空 20 (1977) 127.

25) M. Futamoto, T. Aita and U. Kawabe, Mat. Res Bull. 14 (1979) 1329.

26) M. Futamoto and U. Kawabe, Surface Sci. 93 (1980) L117.

27) V. N. Gurin, M. M. Korsukova, S. P. Nikanorov, I. A. Smirnov, N. N. Stepanov

and S. G. Shulman , J. Less-Common Met. 67 (1979) 115.

28) P. H. Schmidt , D. C. Joy, L. Longinotti, S. D. Ferris, H. Leamy and Z. Fisk, J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 1554.

29) P. H. Schmidt and D. C. Joy , J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 1809.

30) G. H. Olsen and A. V. Cafiero, J. Cryst. Growth. 44 (1978) 287.

31) R. W. Johnson and A. H. Daane, J. Phys. Chem. 65 (1961) 909.

32) G. V. Somsonov, Boron and Its Compounds and Alloys (Publishing House of the Academy of Science, Kiev, Ukrainian SSR, 1960).

33) Z. Fisk, A.C, Lawson and R. W. Fitzgerald, Mat. Res. Bull. 9 (1974) 633.

# 第3章 六硼化物単結晶の基本的性質

## 3.1 緒 言

2章では，Aℓフラックス法によって一連のアルカリ土類・希土類金属の六硼化物単結晶を育成できることを示した。これら六硼化物の物理的，化学的性質は焼結体試料では明らかにされているが[1]，単結晶では$LaB_6$や$SmB_6$などで若干の物性が測定されている以外[2,3,4,5]，ほとんど調べられていない。また，焼結体試料に関するデータも報告者によってかなりばらついており[1,6,7]これら一連の六硼化物の性質を把握するためには単結晶を用い，同一条件で各種の性質を測定することが必要である。

電子放出材料として重要な因子は，電気伝導性，耐イオン衝撃性，硬度，加工性，仕事関数，蒸気圧などである。点状の電子線源の熱電子放出材料としては，電気伝導性が良くて，仕事関数が小さく，蒸気圧の低い材料が，電界放出陰極材料では，電気伝導性があり，イオン衝撃に強く，機械的強度の大きい材料が望ましい。また，六硼化物単結晶の電子放出特性を測定する場合には，これらの結晶の表面を清浄化したり針状に加工することが必要であり，一般に電解研摩法が適用される。

本章では，一連の六硼化物単結晶の基本的な性質を把握することを目的に，抵抗率，イオンスパッタ率，および硬度の測定を行ない，あわせて六硼化物単結晶の電解研摩条件について検討を加えた。

## 3.2 六硼化物単結晶の抵抗率とイオンスパッタ率

### 3.2.1 実験方法

(1) 抵抗率の測定

六硼化物単結晶の抵抗率測定は，室温で四端子法によって行なった。用いた結晶はAℓフラックス法で育成した0.1～0.2 mm□ × 5～10 mmℓの四角柱状の＜100＞棒状結晶である。電流供給用に定電流源（Metronix，Model 592型）を，電圧測定用にはディジタルボルトメータ（武田理研製 TR−6715B）を使用した。測定端子間の長さ（ℓ）の測定はノギス（測定精度± 0.05 mm）によって行ない，断面積（S）は四角柱状の六硼化物単結晶の縦と横の長さをマイクロメータ（測定精度± 0.5 μm）で測定することによって求めた。抵抗率（ρ）は次式に従って計算した。

$$\rho = \frac{V\ S}{I\ \ell} \qquad (3.1)$$

ここで，Iは六硼化物単結晶に流した電流値，Vは測定端子間の電圧である。抵抗率の値は一種類の六硼化物について少なくとも3本の結晶で測定し，その平均値として求めた。

(2) イオンスパッタ率の測定

イオンスパッタ率の測定はイオンマイクロアナライザー（日立IMA−2型）を用いて行なった。

イオンスパッタ率は試料に含まれる元素の質量や周期律表で第何族に属すかによって一般に周期性をもって変化する傾向がある。そこで，アルカリ土類金属の六硼化物では質量の最も小さい$CaB_6$と質量の最も大きい$BaB_6$，希土類金属の六硼化物では同様に$LaB_6$と$EuB_6$を選び，さらに比較の対照試料としてWを用いてイオンスパッタ率を測定した。約125$\mu m^{\phi}$のArイオンビーム（10kV，3$\mu$A）を試料に垂直な方向から10分間照射し，その結果形成された穴の直径方向の断面形状をタリステップ（表面微小荒さ測定装置）で測定し，イオンスパッタされた穴の体積を求めた。

### 3.2.2 実験結果

図3.1に六硼化物単結晶の抵抗率の測定結果を文献値と比較して示す。同図中の×印は焼結体，△印は単結晶試料で測定された文献値である。本実験で測定した抵抗率の値は単結晶試料で測定された文献値とよく一致していることがわかる。焼結体の抵抗率の値は，とくに$CaB_6$，$SrB_6$，$BaB_6$，$EuB_6$で単結晶の値より大きくなっている。これは，焼結体には炭素などの不純物がかなり含まれているための効果と考えられる。たとえば炭素を含む$EuB_{5.95}C_{0.05}$の抵抗率は$EuB_6$よりも約一桁小さいことが最近明らかにされている[8]。

表3.1は$CaB_6$，$BaB_6$，$LaB_6$，$EuB_6$およびWのArイオンスパッタ量を比較して示したものである。Wのイオンスパッタ量に対する割合を比較すると，$CaB_6$が最大でWの1.26倍，$EuB_6$が最小の0.44倍であり，六硼化物のイオンスパッタ量は金属元素の質量が大きくなるほど減少する傾向がある。$BaB_6$と希土類金属の六硼化物は，イオンスパッタに対していずれもWの約2倍の強度を持っている。

表3.1　六硼化物とWのArイオンスパッタ量（$Ar^+$ 10kV，3$\mu$A × 10分）

| | W | $CaB_6$ | $BaB_6$ | $LaB_6$ | $EuB_6$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Sputtered volume ($V\ \mu m^3$) | 1669 | 2110 | 835 | 834 | 736 |
| Ratio ($V/V_W$) | 1.0 | 1.26 | 0.5 | 0.5 | 0.44 |

## 3.3 六硼化物単結晶の硬度[9]

六硼化物の硬度は焼結体や溶融して作った試料を用いて測定した値が報告されている[1]。しかしながら，微小硬度の値は$SmB_6$を例にとっても1391 kg／mm$^2$ [6]～2500kg／mm$^2$ [1]のようにばらつきが大きい。これは，焼結体の密度や粒径あるいは硬度測定の条件などが異なるためと考えられる。最近，結晶育成技術の発達に伴って$LaB_6$[10,11,12]，$EuB_6$[12]などの単結晶の硬度も測定され始めているが，文献間の一致性は必ずしも良くない。一連の六硼化物の硬度を比較するためには，単結晶試

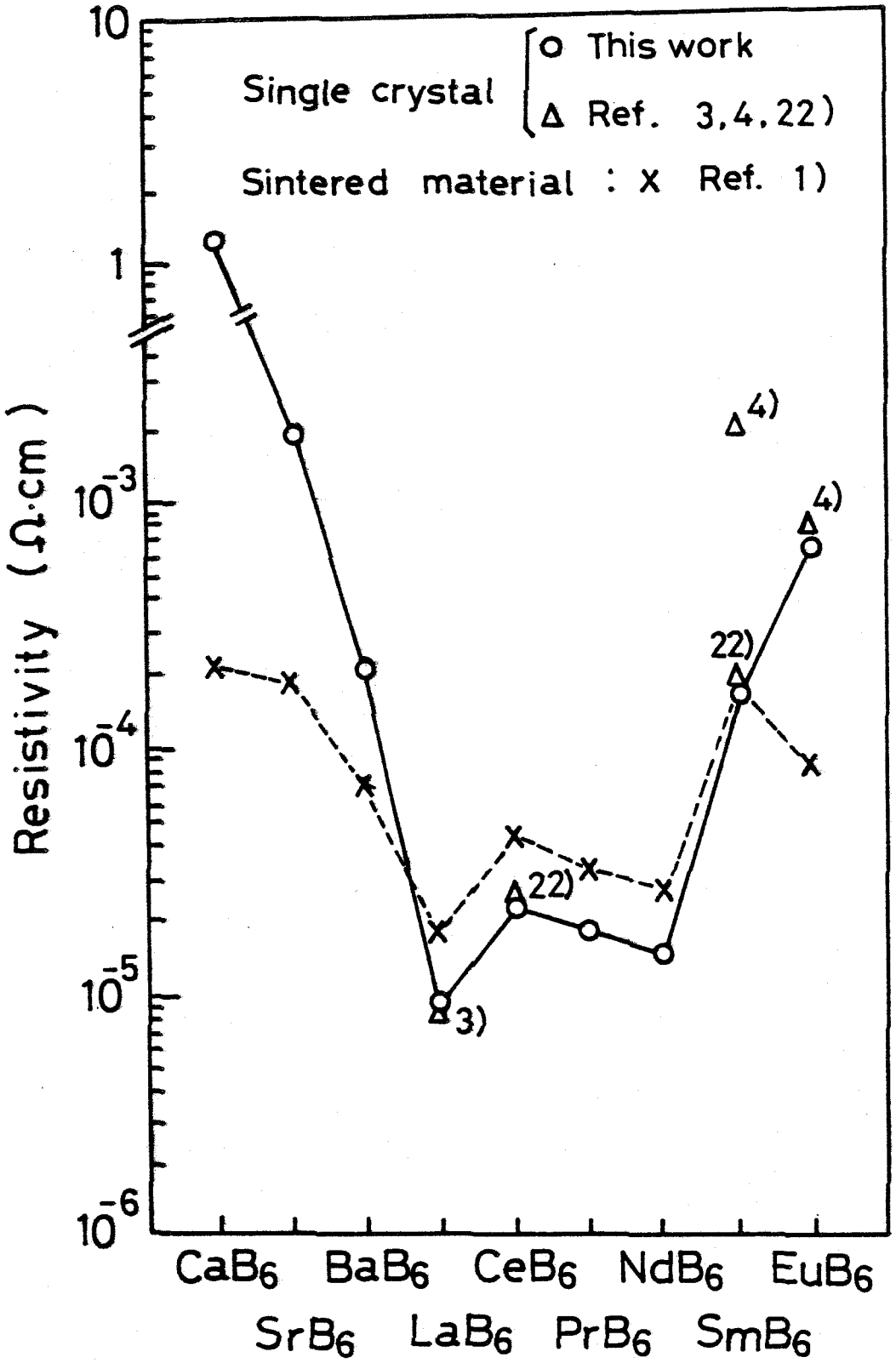



図 3. 1　六硼化物単結晶の抵抗率　$\rho_{<100>}$

×印は焼結体，△印は単結晶の文献データを示す。

料を用いて同一の条件（結晶面，荷重，負荷時間，温度など）で測定を行なうことが必要である。本節では，一連の六硼化物の硬度を比較するためにAℓフラックス法で育成した各種の六硼化物単結晶の硬度を測定した結果について述べる。

3.3.1　実験方法

硬度測定用の試料はAℓフラックス法で育成した$CaB_6$，$SrB_6$，$BaB_6$，$LaB_6$，$CeB_6$，$PrB_6$，$NdB_6$，$SmB_6$，および$EuB_6$である。また，比較試料としてプラズマ溶解した後1800℃で30分間の真空加熱処理したWを用いた。六硼化物単結晶はいずれも0.2 mm□×5 mm$^{\ell}$程度の棒状結晶を使用し，硬度測定に先立ってエッチピット法で晶癖面を決定した。硬度測定は｛100｝面で行なった。

微小硬度の測定法にはVickers端子とKnoop端子を用いる二通りの方法があるが，硬くてもろい材料の場合には測定の際に試料にクラックが発生し難くしかも圧痕の長さの長いKnoop端子を用いる方が適当である。Knoop硬度の値（Hk）は荷重（L）と圧痕の表面積（S）を用いて，Hk＝L／Sの関係で与えられる。圧痕の表面積の代りに測定し易い圧痕の長軸の長さ（d）を使用するとKnoop硬度は次式で表わされる。[13)]

$$Hk = \frac{14.228\ L}{d^2} \times 10^3 \qquad kg/mm^2 \qquad (3.2)$$

ここで，L，dの単位はそれぞれg，μmである。

Knoop硬度の測定は寺沢式微小硬度計M－Ⅱ型を用いて室温で行なった。硬度測定に先立って，標準試料を用いて装置の較正を行なった。負荷時間は15秒とし，圧痕の長さは600倍の光学顕微鏡で測定した。

3.3.2　実験結果とその検討

(1)　硬度の荷重依存性

$LaB_6$単結晶の硬度と荷重の関係を図3.2に示す。$LaB_6$の硬度は荷重が400 gと大きいときは$H_K$＝1720 kg／mm$^2$程度であるが，荷重が50 gと小さくなると$H_K$＝2450 kg／mm$^2$と硬度の値が上昇する傾向がある。このような硬度の荷重依存性はKnoop硬度の場合に一般的に認められる現象であり，硬い材料ほど著しい。[14)] したがって，硬度値としては荷重依存性の著しくない場合の値か，もしくは荷重値をあわせて表示することが必要である。また，図3.2に見られるように低い荷重で測定すると硬度値がばらつく傾向が認められるが，これは主に圧痕の長さの読み取り頻度が原因である。つまり，Knoop端子による圧痕は試料面と成す角度が約4度と浅いため600倍の光学顕微鏡で圧痕の長さを読みとるとき，分解能の点で最大±1 μm程度の誤差が生ずる。荷重（$L$）と負荷の方法は一定だから，硬度の相対誤差は（3.2）式より$\Delta H_K / H_K = 2(\Delta d / d)$となり，$\Delta d$が一定の場合圧痕の長さ（$d$）に逆比例して増大する。たとえば荷重$L$＝50 gのとき圧痕の長さの

平均は$d$＝１７μmであるから，読み取り誤差を$\Delta d$＝１μmとすると相対誤差は１２％となる。平均の硬度値２４５０kg／mm$^2$の１２％は２９０kg／mm$^2$であり，この値（±２９０kg／mm$^2$）は図3.2の荷重５０ｇのときの硬度値のばらつきの幅とほぼ一致している。

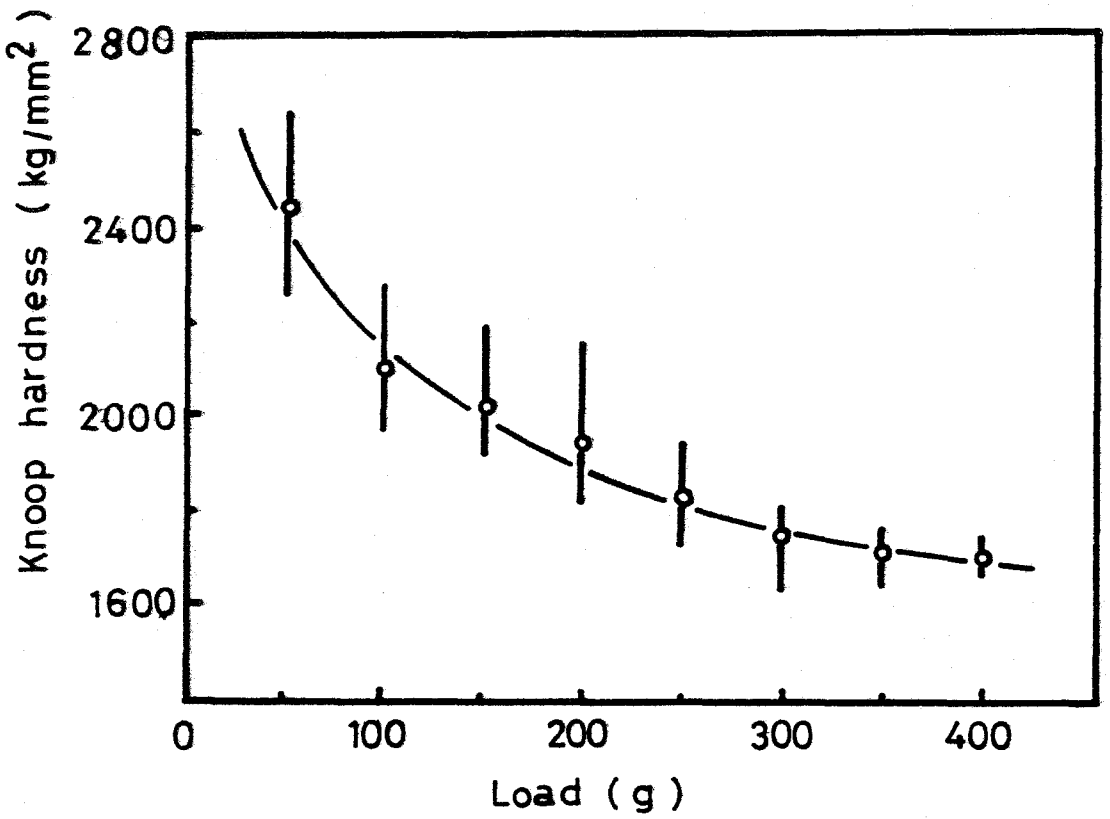



図3.2　$LaB_6$単結晶の硬度と荷重の関係

圧痕の読み取り誤差と荷重依存性の影響を少なくするためには，大きい荷重で硬度測定を行なうのが望ましい。しかし，３００ｇ以上の荷重を加えると試料にしばしばクラックを生じ，適正な硬度測定が困難になった。試料にクラックが生じない最大の荷重は２００ｇ程度であり，以下一連の六硼化物の硬度測定は前記の理由から２００ｇ荷重を用いて行なった。

(2)　硬度の方位依存性

$LaB_6$の（１００）面上でKnoop端子の圧痕の長手方向を変えて，硬度の異方性を測定した。図3.3に結果を示す。Knoop端子の圧痕の長手方向が〔０１０〕もしくは〔００１〕に平行になったときに硬度値が最大になり，〔０１１〕に平行になったときに最小になることがわかる。同様の傾向は$CeB_6$，$SmB_6$，$EuB_6$などの他の六硼化物でも観察された。硬度値の大小は六硼化物単結晶の塑性変形の量と対応しており，同一の荷重に対して硬度値が大きいほど塑性変形の量は少ない。Danielらは単純

立方格子の（１００）面にKnoop端子が作用したときに，各基本すべり系に働く有効分解せん断応力（effective resolved shear stress）の変化をKnoop端子の圧痕の長手方向が〔０１０〕と成す角度に対して求め，{１１１}<１$\bar{1}$０>，{１００}<０$\bar{1}$１> すべり系の場合有効分解せん断応力はKnoop端子が〔０１０〕，〔００１〕と平行なときに最小になり，〔０１１〕と平行なときに最大になることを示した[15]。さらに，Brooksらは単純立方格子構造を持つ各種の単結晶材料のKnoop硬度の異方性とすべり系の関係を調べ，すべり面に作用する有効分解せん断応力が最小になる場合に硬度値が最大になることを明らかにしている[16]。六硼化物の塑性変形におけるすべり系は明らかではないが，図3.3に示すKnoop硬度の異方性はDaniel，Brooksら[15,16]の解析方法に従うと，六硼化物では{１１１}<１$\bar{1}$０>，もしくは{１００}<０$\bar{1}$１>すべり系が働くことを示すものと解釈できる。

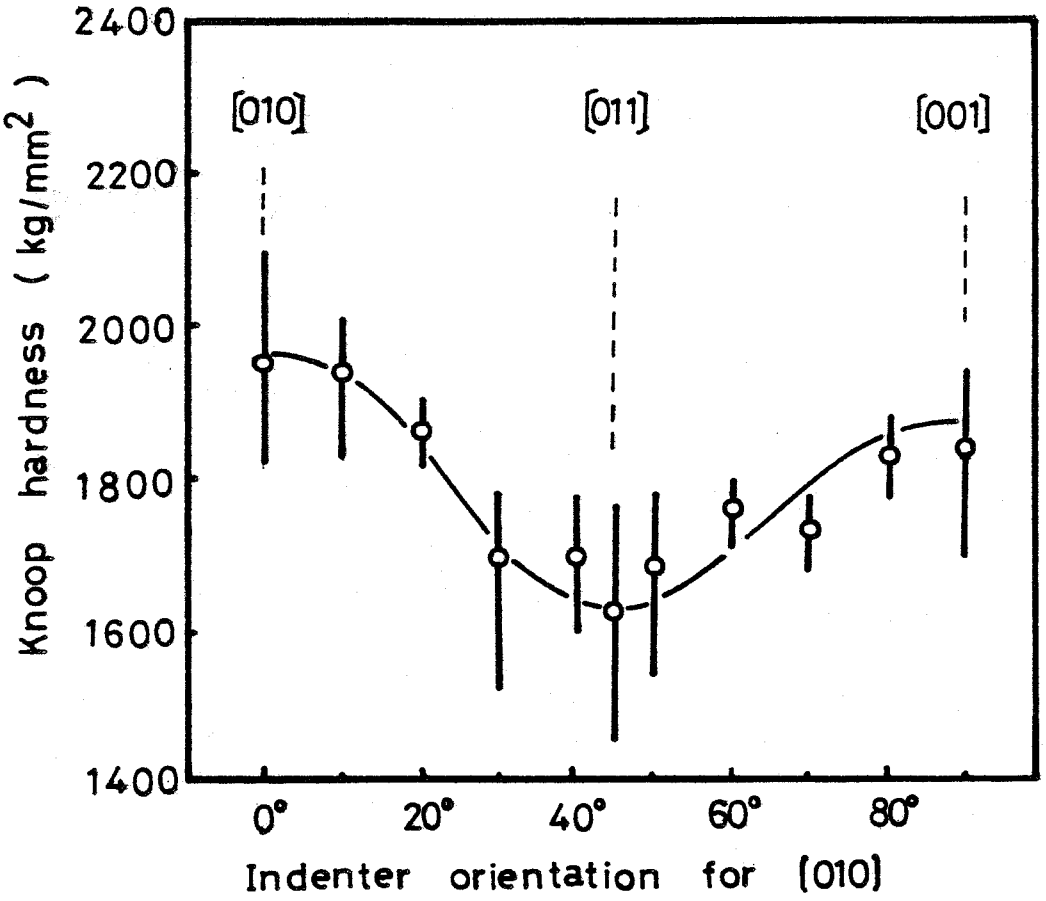



図3.3　$LaB_6$ 単結晶の（１００）面上のKnoop硬度の異方性

(3)　六硼化物単結晶の硬度

アルカリ土類，希土類金属の六硼化物の硬度を図3.4に示す。硬度の測定面はいずれも（１００）でKnoop端子の圧痕の長手方向を〔０１０〕に統一した。同図にはWの硬度も比較のために合せて示

してあるが，この値はWについて報告されている文献値[17]と一致している。表3.2に硬度の平均値と誤差（2σ）の値を示す。図3.4，表3.2より，一連の六硼化物の硬度はいずれも同程度であることがわかる。一般に同一の結晶構造を持つ材料では金属元素の種類や格子定数などに対応して硬度が変化することが多いが，六硼化物の場合は金属元素の種類の違いによる有意差はない。格子定数を例にとっても，格子定数が最小の$NdB_6$（4.129 Å）と最大の$BaB_6$（4.268 Å）で硬度値はほぼ等しい。六硼化物の硬度は，その結晶構造の基本となっている硼素の骨組構造の強度そのものに強く依存していることがわかる。

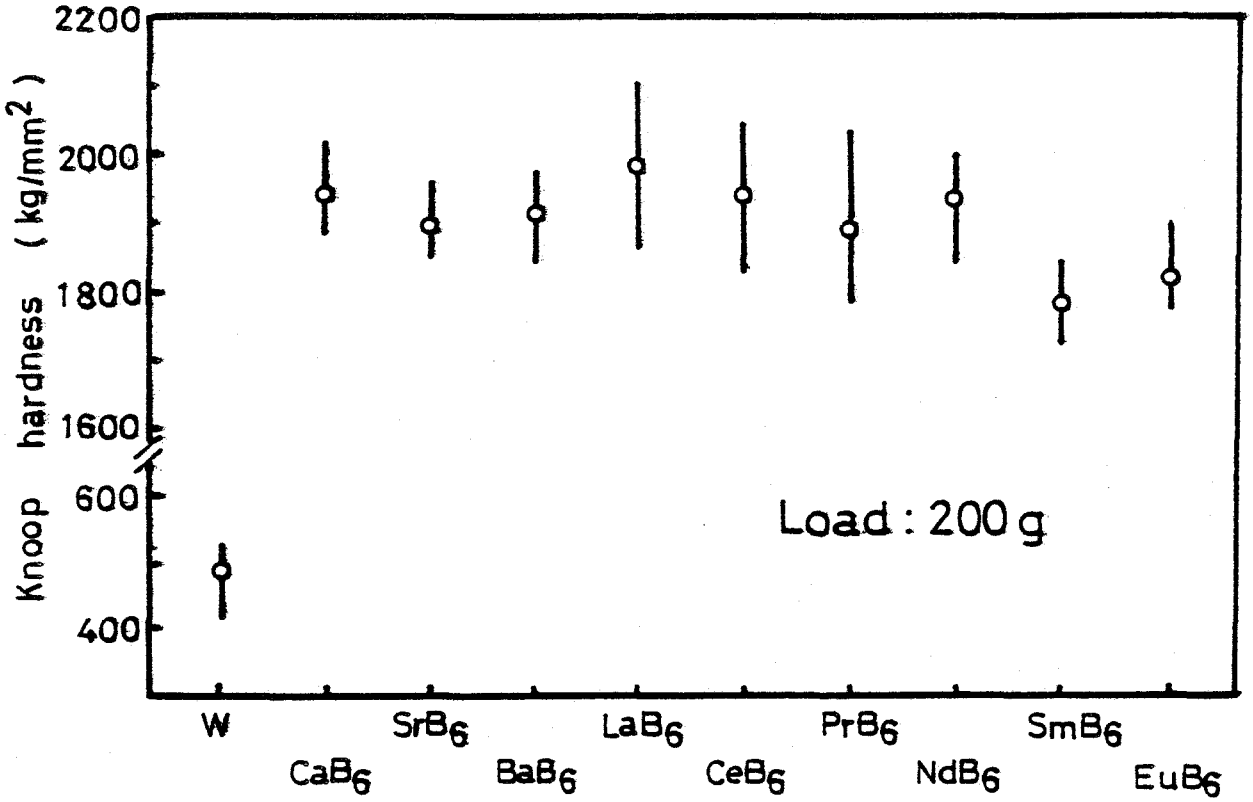



図3.4　六硼化物単結晶のKnoop硬度（荷重　200 g）

表 3.2　六硼化物単結晶の硬度

| Hexaboride | Knoop hardness value (200g load) | |
|---|---|---|
| $CaB_6$ | 1940±110 | kg／mm$^2$ |
| $SrB_6$ | 1890± 70 | |
| $BaB_6$ | 1910± 80 | |
| $LaB_6$ | 1980±130 | |
| $CeB_6$ | 1935±140 | |
| $PrB_6$ | 1880±130 | |
| $NdB_6$ | 1935± 60 | |
| $SmB_6$ | 1780± 65 | |
| $EuB_6$ | 1815± 65 | |
| (W) | 490± 30 | |

### 3.4　六硼化物単結晶の針状加工

六硼化物単結晶の電界放出特性を測定したり，電界イオン顕微鏡で表面構造を調べるためには，これらの結晶を先端曲率半径が100nm程度の鋭い針状チップに加工することが必要である。また，熱電子放出特性を測定する場合にも結晶の表面を清浄化しなければならない。結晶を機械的に切削することによって後者の目的はある程度達成できるが，先端曲率半径が100nm程度の針状チップを再現性良く得るためには化学研摩もしくは電解研摩によらなければならない。

六硼化物の針状加工を最初に試みたのは英国のWindsorである[18]。彼は棒状の溶融して作った$LaB_6$の軸方向の上方からジェット状の濃硫酸を吹きつけ，硫酸と$LaB_6$の化学反応を利用して100nm程度の先端曲率半径を持つ針状チップを得ている。Windsorの方法は硫酸ジェット流の速度を制御することによって化学研摩速度を調整するものであるが，研摩速度の制御の点では電気化学的手法を用いた電解研摩法の方が優れている。電解研摩法では最適な電解液と研摩条件を見い出すことがその成否を決める。六硼化物単結晶の電解研摩の電解液として各種のアルカリや酸について検討した結果，硫酸系，リン酸系の電解液，あるいは硝酸水溶液を用いることによって六硼化物単結晶を電解研摩法で針状に加工できることを見い出した。なかでも，硝酸水溶液を用いた場合に最も良好な結果が得られ，電界イオン顕微鏡観察が可能な鋭い針状チップを再現性よく作製することができた[19,20]。本節では硝酸水溶液を用いた電解研摩法による六硼化物単結晶，とくに$LaB_6$の針状加工条件につい

て検討した結果について述べる。

3.4.1　実験方法

図3.5に電解研摩装置の構成を示す。電解液には3～40wt%の硝酸水溶液を用い，対向電極にはループ状の0.5 mm$^{\phi}$の白金線を使用した。六硼化物単結晶を電解液に浸して固定した後，電圧を印加して電解研摩を行なった。電解液の温度はいずれも室温とした。

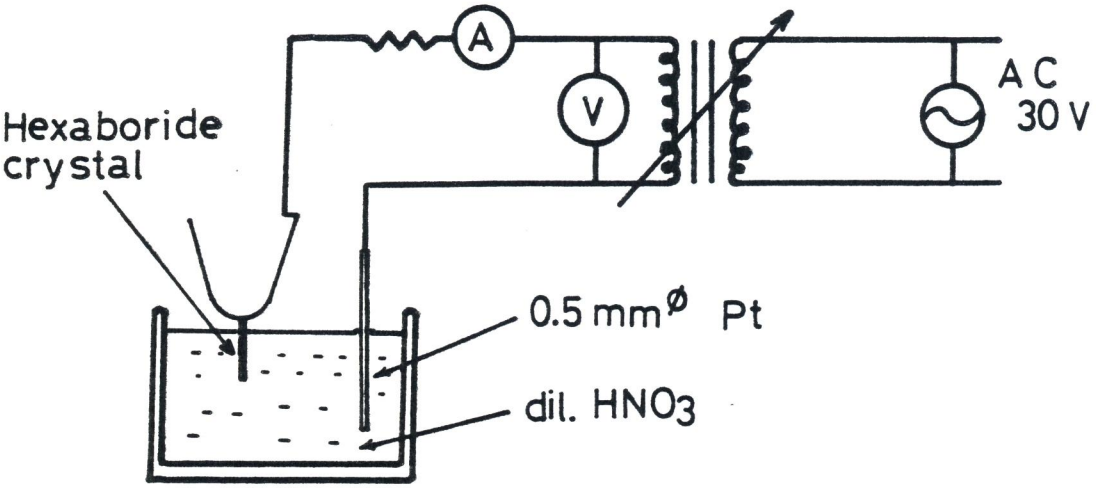



図 3.5　電解研摩装置の構成

3.4.2　実験結果とその検討

(1)　直流電解研摩と交流電解研摩の比較

図3.6に直流電解研摩法で作製した$LaB_6$針状チップを示す。針の周囲に付着しているのは電解研摩の過程で表面に析出した硼酸（$H_3BO_3$）である[21]。硼酸を温水によって除去した$LaB_6$針状チップ表面は波を打っており，直流電解研摩法では滑らかな表面を持った先端曲率半径100nm以下の針状チップを再現良く作製することは困難であった。

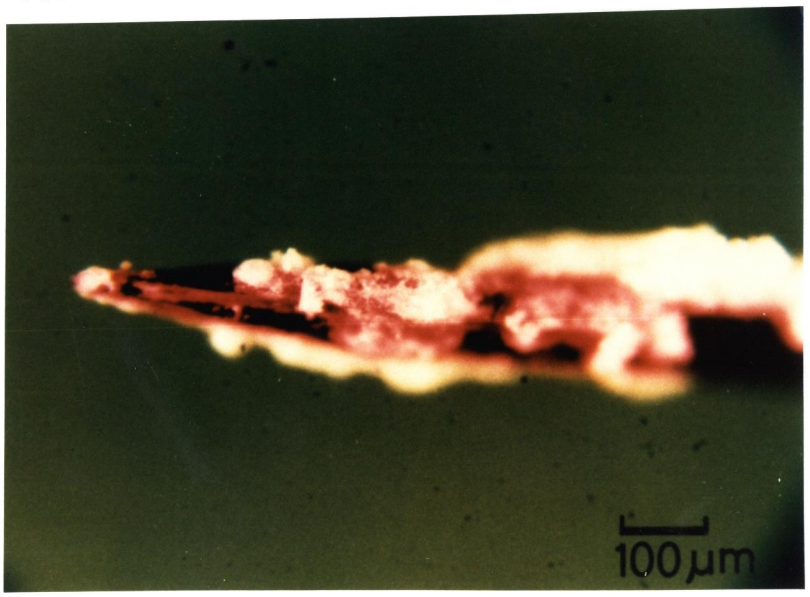



図3.6　直流電解研摩法で作製した$LaB_6$単結晶針状チップ

針状チップ表面の起伏の原因は

電解研摩中に析出する硼酸が$LaB_6$の溶解速度に局部的な乱れを起こしているためと考えられたので，$LaB_6$と対向電極の極性が絶えず変化する交流電解研摩法を試みた。10wt%硝酸水溶液とし，室温で0.5Vの交流を印加して$LaB_6$単結晶の電解研摩を行なった結果を図3.7(a)〜(c)に示す。(a)は電解研摩を行なう前の$LaB_6$単結晶，(b)は研摩開始後5秒の状態，(c)は30秒後の状態である。交流電解研摩の場合は，硼酸の析出も起こらず，$LaB_6$単結晶は滑らかな表面を持った針状チップに加工されることがわかる。

交流電解研摩の場合に硼酸の析出が認められないのは以下の理由によるものと思われる。交流による電解研摩の過程で，$LaB_6$側が(＋)極に，対向電極側が(－)極になっているときには，次のような電気化学反応が起っていると考えられる。

(＋)極，$LaB_6$側

$$LaB_6 \rightarrow La^{3+} + 6B^{3+} + 21e^-$$

$$18H_2O \rightleftarrows 18H^+ + 18OH^-$$

$$6B^{3+} + 18OH^- \rightarrow 6H_3BO_3 \downarrow$$

(－)極，Pt側

$$La^{3+} + 3e^- \rightarrow La$$

$$18H^+ + 18e^- \rightarrow 9H_2 \uparrow$$

このとき，(＋)極の$LaB_6$表面には硼酸($H_3BO_3$)が析出し，(－)極からは水素が発生する。つぎにPt対向電極側が(＋)極に，$LaB_6$側が(－)極になった瞬間には，

(＋)極，Pt側

$$40H^- \rightarrow 2H_2O + O_2 \uparrow + 4e^-$$

(－)極，$LaB_6$側

$$4H_2O \rightleftarrows 4H^+ + 4OH^-$$

$$4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2 \uparrow$$

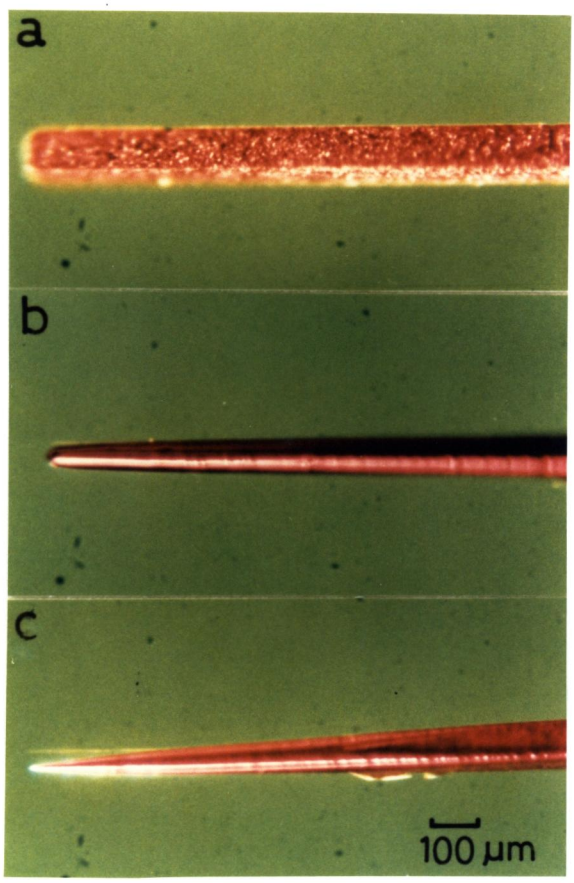



図3.7　交流電解研摩法による$LaB_6$単結晶の針状加工　(10wt%硝酸水溶液，0.5V a.c)
(a)　研摩前，
(b)　5秒後，
(c)　30秒後

で示される。いわゆる水の電気分解が起っており，$LaB_6$表面からは水素が発生する。交流電解研摩の場合は，$LaB_6$表面で硼酸の析出と水素の発生が交互に起っており，したがって硼酸が表面に付着

するのが防げられる。このため$LaB_6$表面付近の電解液の濃度も一様に保たれ，滑らかに電解研摩が進むものと解釈できる。電解研摩の過程で硝酸は電気伝導性のある電解液を作製する役割を基本的に果しているが，硝酸水溶液を用いた場合にとくに滑らかに電解研摩できることを考慮すると，硝酸は単に電気伝導性を与えるだけでなく$LaB_6$が電解液中に溶解する際に一種の触媒的な作用をし，$LaB_6$が一様に溶解するのを促進する効果があると考えられる。電解液中の硝酸の濃度範囲3～40wt・%でいずれも滑らかな表面を持った針状チップを得ることができるが，濃度が40wt・%以上になると$LaB_6$が硝酸に化学溶解し始めるため電解研摩の速度制御が困難になり，針状加工の条件としては望ましくない。この硝酸水溶液を用いた交流電解研摩法は，$LaB_6$以外の六硼化物の針状加工にもそのまま適用することができた。ただし，電気伝導性の悪い$CaB_6$（$\rho=1.3\Omega\cdot cm$）と$SrB_6$（$\rho=1.9\times10^{-3}\Omega\cdot cm$）では結晶に電流が流れずこの電解研摩法では針状に加工することができなかった。図3.8に交流電解研摩法で針状加工を行なった六硼化物チップの例を示す。

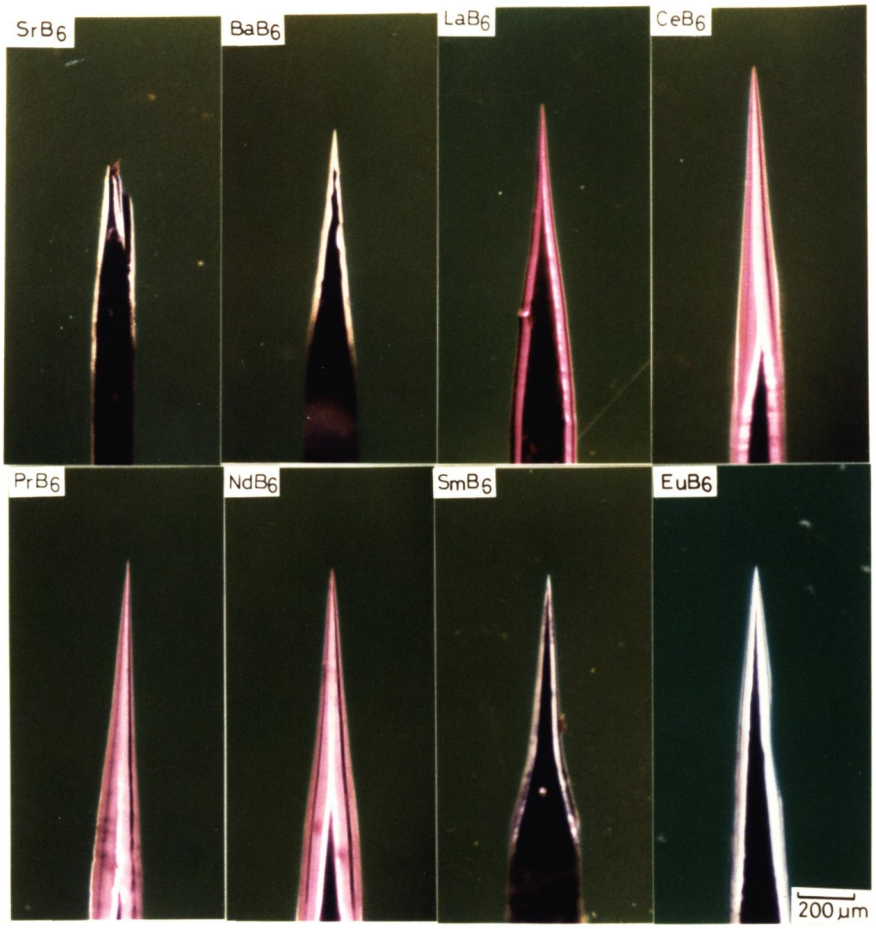



図3.8　交流電解研摩法で針状加工した六硼化物単結晶チップ

(2) 交流電解研摩における印加電圧，電流密度，電解研摩速度の関係

$LaB_6$ の交流電解研摩における電圧と電流密度の関係を図 3.9 に示す。交流電解研摩の場合は，直流電解研摩の電圧－電流密度特性で見られる不動態領域は認められず，電流密度は印加電圧とともに一様に増加する傾向がある。これは交流電解研摩では極性が絶えず変化するため $LaB_6$ 表面では $LaB_6$ の溶解と水素ガスの発生が交互に起っているので不動態が形成され難いため，さらに実際に流れている電流は正弦波状に変化しているためであろう。図 3.10 は電流密度（$J$ A／cm$^2$）と $LaB_6$ の電解研摩速度（$v$ g／cm$^2$・S）の関係を示したものである。

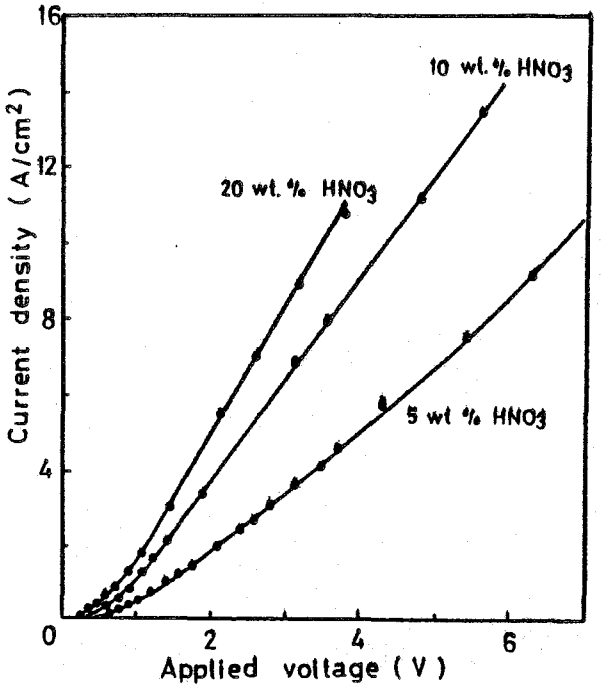



図 3.9　$LaB_6$ の交流電解研摩における電圧と電流密度の関係

$LaB_6$ の電解研摩速度は電流密度に比例し，

$$v = 4.5 \times 10^{-5} J \quad \text{g／cm}^2 \cdot \text{S} \qquad (3.3)$$

の関係が成立した。

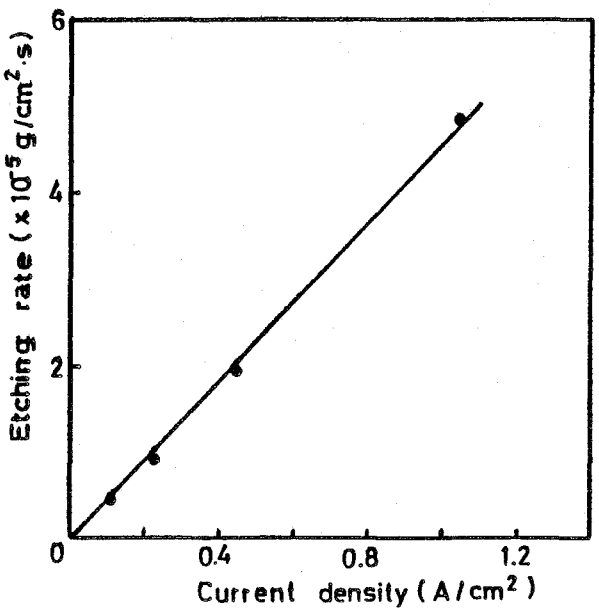



図 3.10　電流密度と $LaB_6$ の電解研摩速度の関係

## 3.5 結　言

本章では，Aℓ フラックス法で育成した一連の六硼化物単結晶について，抵抗率，イオンスパッタ

率，Knoop硬度の測定を行ない，六硼化物間の性質の相違を把握した。 また，六硼化物単結晶の（100）面上のKnoop硬度の異方性を調べ，〔010〕，〔001〕で硬度は最大に，〔011〕で最小になることを明らかにした。この硬度異方性から，六硼化物単結晶の室温におけるすべり系は{111}<1$\bar{1}$0> もしくは{100}<0$\bar{1}$1>であることが推察された。さらに，六硼化物単結晶の針状加工条件について検討を加え，硝酸水溶液を電解液に用いた交流電解研摩法で六硼化物単結晶を滑らかな表面を持った鋭い針状チップに加工できることを示した。

### 3.6 参考文献


1) G.V.Samsonov, Boron and Its Compounds and Alloys (Publishing House of the Academy of Science, Kiev, Ukrainian SSR, 1960).
2) T.Niemyski and E.Kierzek-Pecold, J.Cryst.Growth 3,4 (1968) 162.
3) T.Tanaka, E.Bannai and S.Kawai, J.Cryst.Growth 30 (1975) 193.
4) G.D.Sturgeon, J.P.Mercurio, J.Etourneau and P.Hagenmuller, Mat. Res.Bull. 9 (1974) 117.
5) M.Aono, S.Kawai, S.Kono, M.Okusawa, T.Sagawa and Y.Takehana, Solid.State.Com. 16 (1975) 13.
6) L.Brewer, J.Amer.Ceram.Soc. 16 (1950) 273.
7) G.V.Samsonov, Plenum Press Handbooks of High Temperature Materials. No.2. (Plenum Press, New York, 1964).
8) J.M.Tarascon, J.Etourneau, P.Dordor, P.Hagenmuller, M.Kasaya and J.Coey, J.Appl.Phys. 51 (1980) 574.
9) M.Futamoto, T.Aita and U.Kawabe, Mat.Res.Bull. 14 (1979) 1329.
10) S.Motojima, Y.Takahashi and K.Sugiyama, J.Cryst.Growth 44 (1978) 106.
11) V.N.Paderno, Y.B.Paderno, A.N.Pilyankevich, V.I.Lazorenko, and S.I.Bulychev, J.Less-Common. 67 (1979) 431.
12) V.N.Gurin, M.M.Korsukova, S.P.Nikanorov, I.A.Smirnov, N.N. Stepanov and S.G.Shulman, J.Less-Common.Met. 67 (1979) 115.
13) E.R.Petty, Techniques of Metals Research, vol.V. part 2. (John Willy & Sons. New York, 1971).
14) E.Mott, Micro-Indentation Hardness Testing (Butterworth Scientific Publication, London, 1956).

15) F.W. Daniels and C.G. Dunn, Trans. ASM. 41 (1949) 419.

16) C.A. Brooks, J.B. Oneill and B.A.W. Redfern, Proc. Roy. Soc. Lond. A322 (1971) 73.

17) L. Taylor, Metals Handbook, 8th ed. vol 1, (American Society for Metals, Ohio, 1961) p1226.

18) E.E. Windsor, Proc. IEE 116 (1969) 348.

19) M. Futamoto, T. Aita and U. Kawabe, Japan. J. Appl. Phys. 14 (1975) 1263.

20) M. Futamoto, S. Hosoki, H. Okano and U. Kawabe, J. Appl. Phys. 48 (1977) 3541.

21) T. Aida, M. Futamoto and U. Kawabe, Japan. J. Appl. Phys. 18 (1980) 3877.

22) T. Tanaka, R. Nishitani, C. Oshima and S. Kawai, J. Appl. Phys. 51 (1980) 3877.

# 第４章　六硼化物の電界イオン顕微鏡観察

## 4.1　緒　　言

電界イオン顕微鏡（Field Ion Microscope ： FIM）には材料の表面構造を原子的尺度で観察できるという他の表面分析装置では例を見ない特徴がある[1]。さらにＦＩＭ観察に用いる試料の形状は，電子線源のフィールド・エミッタやポイント型の熱陰極と類似の針状であり，ＦＩＭ観察で得られた知見を電子線源の特性の解釈に応用し易いという利点がある。例えば，フィールド・エミッタの電子放出像はエミッタ表面の電界強度と仕事関数の分布の二つの効果に依存するが，一般に電子放出像だけでは両者の効果を区別することは困難である。この点ＦＩＭではエミッタ表面の微細構造を明確にできるので，ＦＩＭ観察で得た知見をフィールド・エミッタの電子放出像の解釈に適用することにより，一層正確な議論が可能になる。さらにポイント型の熱陰極においてはチップは高温に加熱した状態で使用されるが，高温において起こるチップの形状変化，とくに高温領域で安定な結晶面は何かということを知ることは実用上重要である。六硼化物は金属的な電気伝導性を持った高融点化合物であり，さらに単純立方型の比較的簡単な結晶構造を持つ[2]。これらの特徴は安定なＦＩＭ像を得る点と像の解釈の点で好都合である。また，六硼化物のような化合物をＦＩＭで系統的に調べた例は少なく，ＦＩＭ像の結像機構の面からも興味が持たれる。

一般に，フィールド・エミッタの場合は動作させるのに先立ってエミッタ表面を清浄化するために高温に加熱され，熱陰極の場合には前述したように電子を引き出すために高温に加熱した状態で使用される。高温では，エミッタ表面で原子の拡散，蒸発，あるいは残留ガスとの反応が起こる。とくに単結晶チップの場合にはサーマル・ファセッティングによって特定の結晶面が発達し，チップ先端の形状が変化していくという問題がある。六硼化物のような化合物では，表面の形態変化の様子を明らかにしておくことはこの材料の電子放出特性を論ずる上でとくに重要と考えられる。Oshimaらは $10^{-4}$ Paの真空中で加熱した（１１０）$LaB_6$の板状試料の表面に（１１１），（１００）ファセットに対応する起状が生ずることを報告しており[3]，またYamauchiらも熱電子放出特性を測定した後の $LaB_6$ 単結晶の板状試料表面に（１００）ファセットと思われる起状を観察している[4]。しかしながら，単結晶の針状チップを用いてその先端の表面構造の変化を明らかにした例はほとんどなかった。

本章では，六硼化物チップの表面構造を解析することを目的に，まず六硼化物のＦＩＭ像の特徴を明らかにし，ついでチップを加熱処理したときの表面構造の変化を調べた結果について述べる。[5〜6]

## 4.2　実験方法

六硼化物試料はAℓフラックス法で育成した＜００１＞方位の棒状単結晶を用いた。$0.1\times0.1\times5\,mm^3$ 程度の結晶を 0.15 mm$^{\phi}$のTaヘアピン先端に点溶接し，第３章で述べた電解研摩法で針状チップを作成した。

図 4.1 に本実験で使用した電界イオン顕微鏡の構成を示す。真空系は，予備排気用のフォアライントラップを通した拡散ポンプ，高真空排気用の20ℓ／sのノーブルポンプから成っており，到達真空度は $8\times10^{-7}$ Paである。針状チップはガラス製のコールド・フィンガー先端に取りつけるようになっている。このコールド・フィンガーは減圧できる構造になっており，固体窒素温度（63K）付近まで試料を冷却できる。また，試料の温度制御は通電加熱によって行なうことができ，チップの温度は光高温計で測定した。針状チップに相対して，約6cmの位置に螢光面が設けられている。大部分の六硼化物のFIM像は f = 1.2の明るい接写レンズと高感度フィルム（Kodak 2475 Recording Film, ASA 4000）を用いて直接螢光面に写し出されたイオン像を撮影した。但し，4.3.2項で示す $LaB_6$ と（La，Sm）$B_6$ のFIM像の撮影には，有効径76 mm$^{\phi}$ のチャンネルプレート（ガリレオ社）を像の補強装置として使用した。結像ガスとしてHe，Ne，$H_2$ の3種類のガスを使用した。

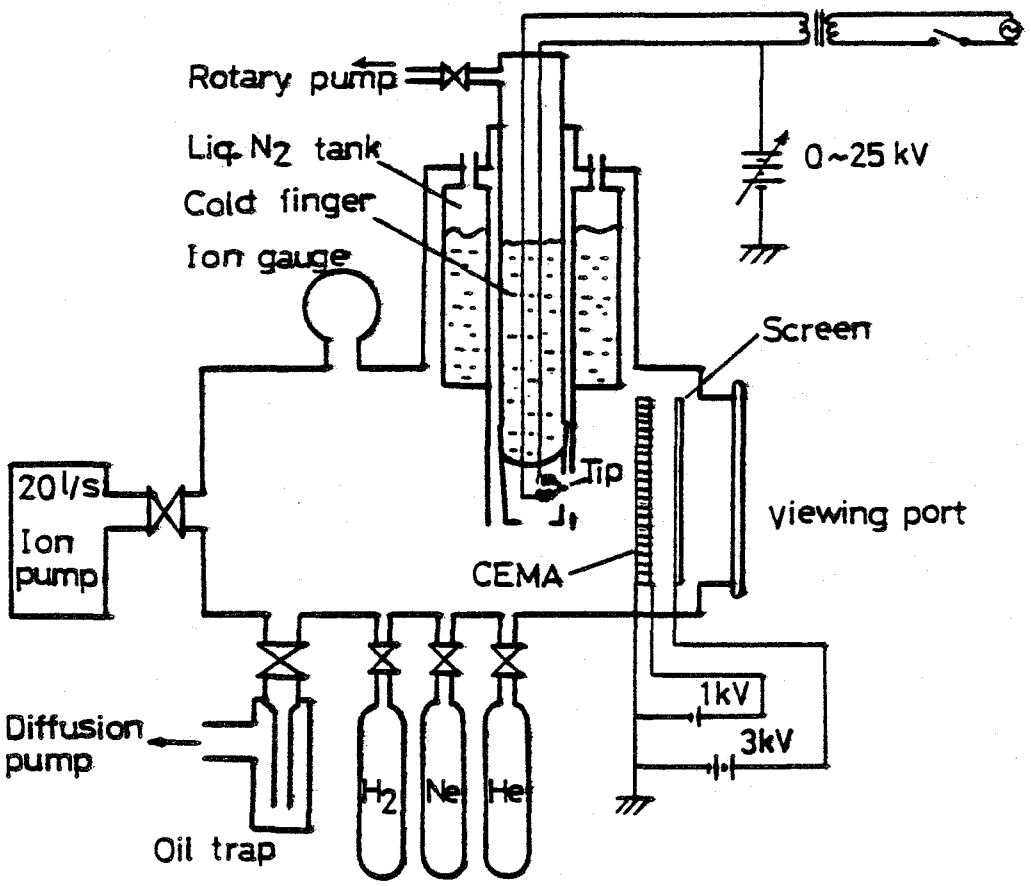



図 4.1　電界イオン顕微鏡の構成

## 4.3　実験結果

### 4.3.1　六硼化物の電界イオン顕微鏡像

図4.2に一連の六硼化物のHe-FIM像を示す。各FIM像において中心に見られる結晶面は4回軸対称を示し，針状チップの軸方位に対応した（001）面であることがわかる。その他の結晶面は，針状チップの取付方向と螢光面の関係，低指類面上の原子配列を考慮して標準ステレオ投影と比較することによって指数付けできる。図4.2の$LaB_6$のFIM像に指数付けの結果を示す。他の六硼化物も同様な指数付けが可能である。これら一連の六硼化物のHe-FIM像は各結晶面の発達のし方，像のコントラストの点で極めて良く似ていることがわかる。FIM像で同心円状のリングの大きさは各結晶面の面間隔の大きさに比例し，面間隔の大きい低指数面ほど一般に大きなリングとして観察される。六硼化物の各結晶面のリングの大きさは（001），{011}，{111}，{012}の順に小さくなっており，これは単純立方格子の面間隔の大きい順と一致している。六硼化物の結晶構造は金属原子あるいはBの八面体に着目すると単純立方格子であり，両者の区別をしないと体心立方格子となる。FIM像でリングの大きさが単純立方格子から予測される順になっていたことから，六硼化物チップ表面における電界蒸発は主にいずれか一方の原子の蒸発によって律速されていることが推察される。六硼化物の各結晶面のリングの発達の順はHeイオン像に限らず，Ne，$H_2$イオン像においても同様であった。

図4.3に混晶六硼化物，$(Sr_{0.92}Ba_{0.08})B_6$，$(La_{0.9}Sr_{0.1})B_6$と$(La_{0.58}Sm_{0.42})B_6$のHe-FIM像を示す。$(La,Sr)B_6$と$(La,Sm)B_6$のFIM像は図4.2に示した二元系六硼化物のFIM像と極めて類似しているのに対し，$(Sr,Ba)B_6$のFIM像では低指数面の発達のし方が極端に劣っていることがわかる。$(Sr,Ba)B_6$では（001）面以外の結晶面はほとんど認め難い。$(Sr,Ba)B_6$の場合にFIM像の規則性が悪い原因として，混晶にしたことによる効果とアルカリ土類金属のSr，Baの希土類金属との差による効果の二通りが考えられる。混晶にしても$(La,Sr)B_6$や$(La,Sm)B_6$では図4.3に示すようにFIM像の規則度が極端に損われていないことから考えると$(Sr,Ba)B_6$のFIM像の規則性が劣っている原因は後者の理由によるものと思われる。二元系六硼化物の$SrB_6$と$BaB_6$のFIM像を観察していないので断定はできないが，$(Sr,Ba)B_6$では電界蒸発の過程でSrとBa原子がLaやSmなどの希土類金属に比べて不規則な蒸発をし易いためFIM像の規則度が劣っていると考えることができる。

### 4.3.2　結像ガスと電界イオン顕微鏡像の関係

図4.4(a)，(b)，(c)に$SmB_6$のHe，Ne，$H_2$ガスイオンによるFIM像をそれぞれ示す。これらのFIM像は，各々の結像ガス中で若干の電界蒸発を行なった後で観察したものであり，各結像ガスに固有なFIM像とみなして良い。図4.4の(a)と(b)を比較すると明らかなように，HeとNe像では輝点の分布，（001）面の様子などはいずれも同等であり，類似のFIM像が得られていることがわかる。これに対し，$H_2$-FIM像(c)ではHe-Ne像に比べて低指数面をよりはっきり認め得る点で異っ

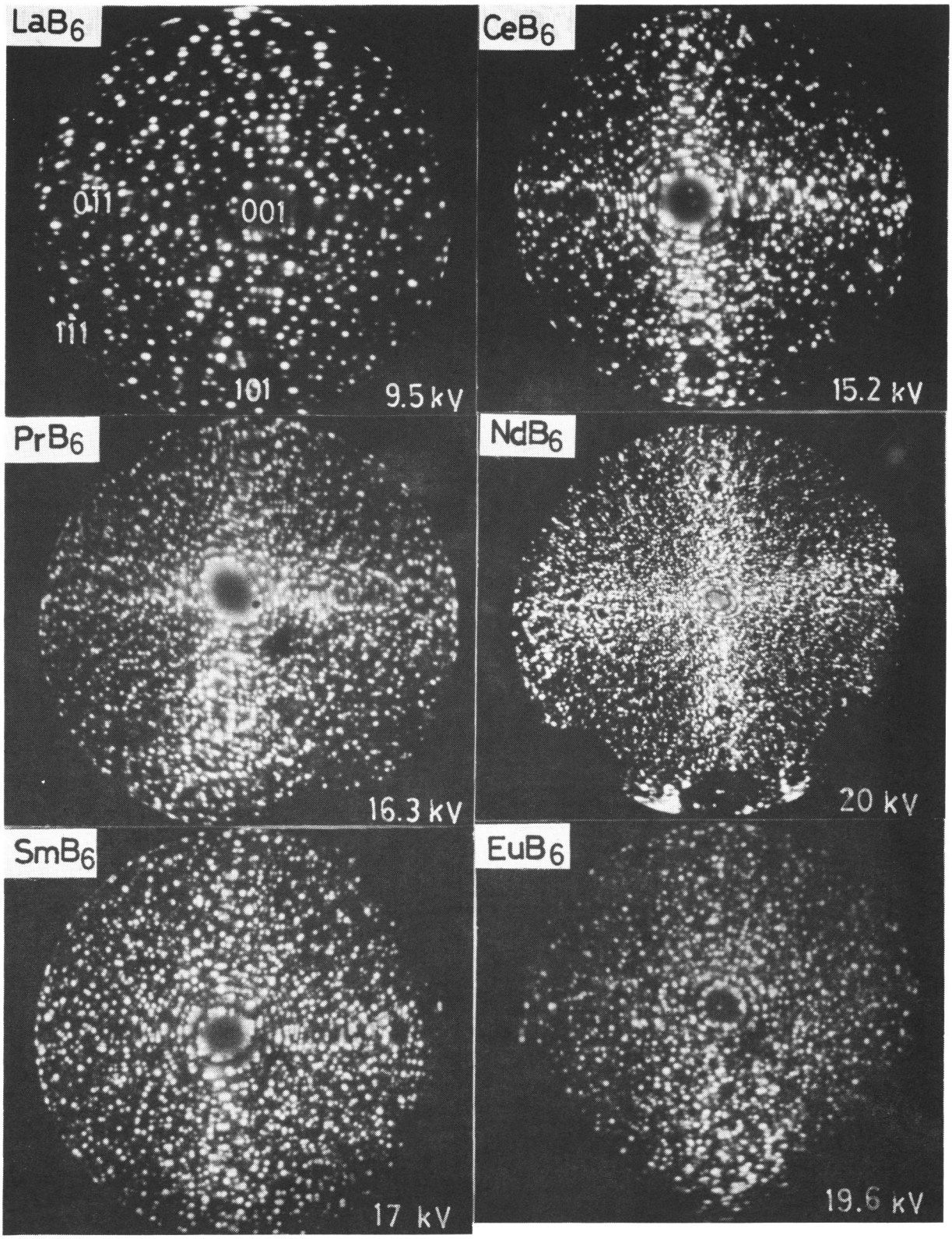
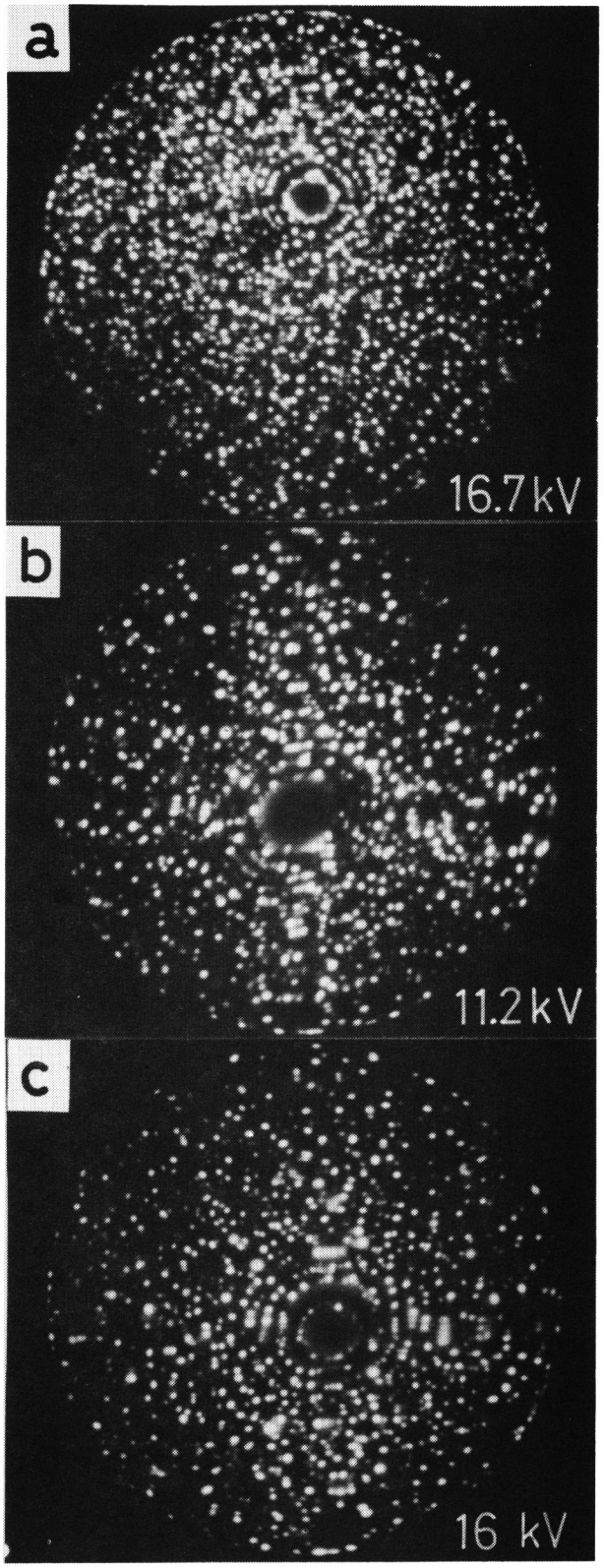



図 4.2　六硼化物のヘリウムイオン像

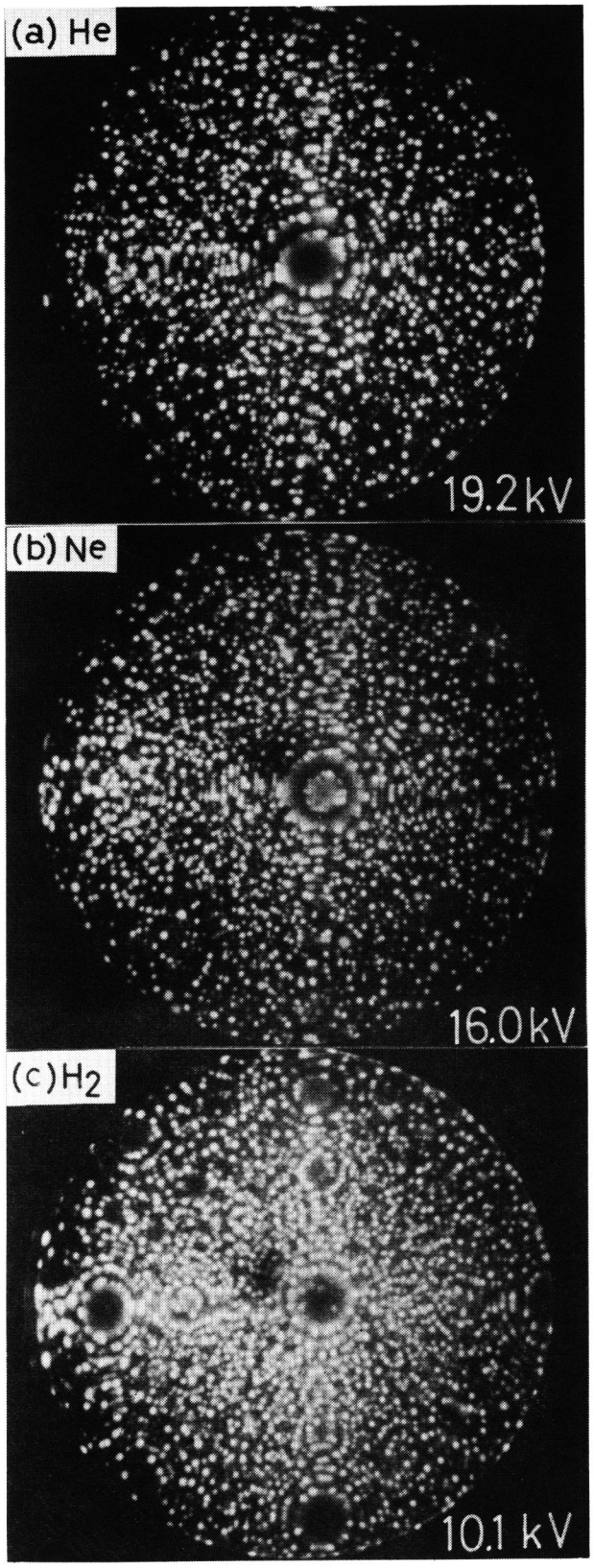



(a) $(Sr_{0.92}Ba_{0.08})B_6$　16.7 kV

(b) $(La_{0.9}Sr_{0.1})B_6$　11.2 kV

(c) $(La_{0.58}Sm_{0.42})B_6$，16.0 kV

図 4.3　混晶六硼化物のヘリウムイオン像，78K




(a) He　　19.2 kV

(b) Ne　　16.0 kV

(c) $H_2$　　10.1 kV

図4.4　結像ガスの違いによる $SmB_6$ のＦＩＭ像の比較，
～７０Ｋ，チャンネルプレート使用

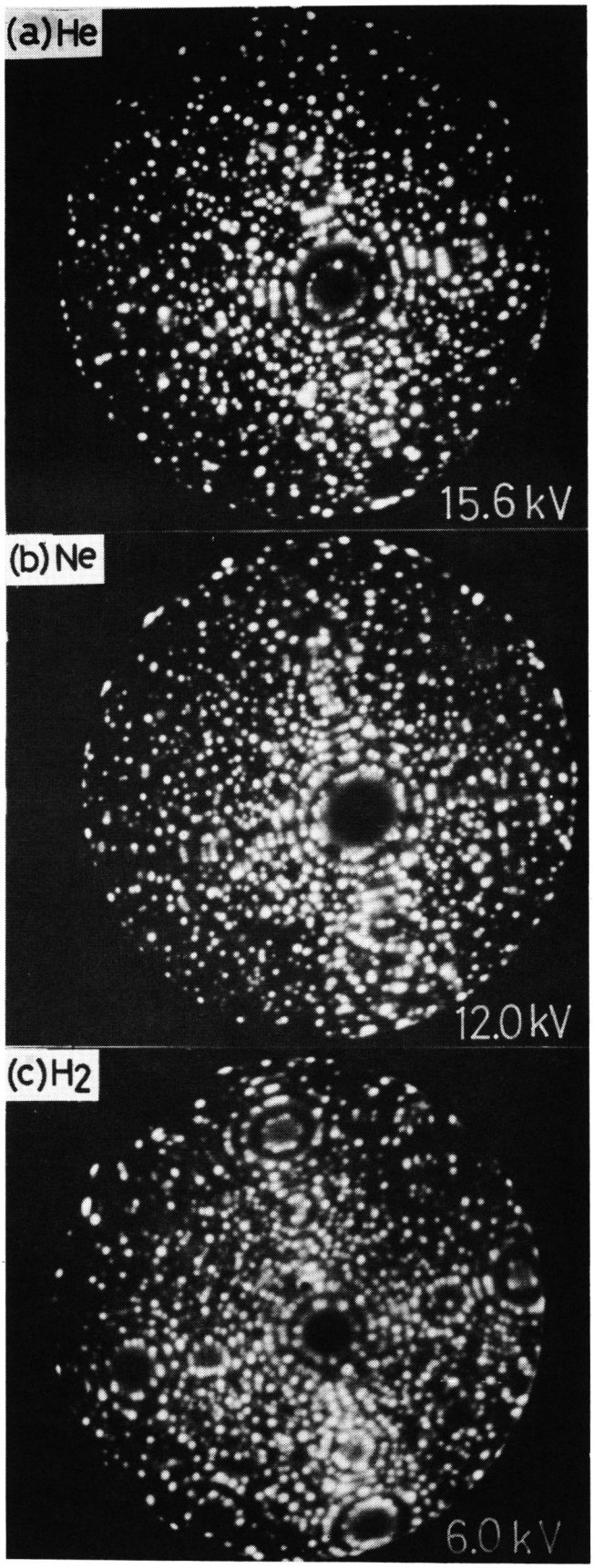
ている。さらに，各結晶面の同心円状のリングは真円に近く輝点が連続して配列しているのがわかる。しかし，結晶面間の同心円状のリングの数については$H_2$-FIM像とHe，Ne-FIM像では差がない。低指数面の原子配列の様子は，He，Ne-FIM像では，きりと観察することができた。とくに中心の（001）面上に輝点が格子状に<100>方向に規則正しく並んでいるのを認めることができる（図4.4(b)）。$H_2$-FIM像の場合は低指数面が同心円状のリングとして発達し易いが，個々の輝点の分解能はHe，Ne像に比べて劣っており，さらにFIM像がHe，Ne像に比べて不安定であるので（001）面上の輝点配列をはっきり観察することは難しい。しかしながら，{011}，{012}面などの結晶面では$H_2$-FIM像の方が規則度が高いため，分解能が低いながらも輝点の配列の様子をより正確に観察できるため，より高次の結晶面の解析には$H_2$-FIM像の方が適しているといえる。$SmB_6$以外の他の二元系六硼化物の場合でも，結像ガスを変えることにより$SmB_6$と同様な効果を認めることができた。He，Neなどの不活性ガスのFIM像と$H_2$-FIM像の相違については4.4.1項で検討を加える。

図4.5(a)，(b)，(c)は混晶六硼化物の$(La_{0.58}Sm_{0.42})B_6$のHe，Ne，$H_2$-FIM像である。像の特徴は$SmB_6$の場合と同様で，He，Ne像では（001）面だけがはっきりと同心円状のリングとして認められるのに対し，(c)の$H_2$-FIM像では（001）以外に{011}，{111}，{012}，あるいはさらに高次の結晶面まではっきり認めることができる。図4.6は$(La, Sm)B_6$の（001）面の輝点の配列を示すNe-FIM像である。（001）面状の輝点が$LaB_6$の場合と同様に格子状に規則正しく並んでいるのがわかる。$LaB_6$と$SmB_6$の格子定数の差はわずか0.6％であり，両者の六硼化物は全組成領域にわたって互いに固溶体を形成することから，$(La_{0.58}Sm_{0.42})B_6$格子中ではLaとSm原子が0.58対0.42の比率で不規則かつ均一に分布していることが期待される。図4.5に示したFIM像は直径が約40nmの領域を示しているが，この領域内における輝点の分布は$LaB_6$などの二元系六硼化物のFIM像中の分布と同様であり，さらに（001）面上の輝点の配列も$LaB_6$などと全く等しい。この事実は$(La, Sm)B_6$におけるLaとSm原子はFIM像の結像に対して同等の効果を及ぼしていることを示しているものと解釈できる。

### 4.3.3 加熱処理したときの六硼化物チップ形状の変化

六硼化物チップを加熱したときのチップの形状変化を系統的に明らかにすることを目的として，電界蒸発処理した六硼化物チップを800～1700℃の温度範囲で数秒間加熱処理し，そのFIM像を観察した。加熱処理の雰囲気として，真空（$1\sim3\times10^{-6}$ Pa），He（$5\times10^{-2}$ Pa），$H_2$（$6\times10^{-2}$ Pa）を試みたが，加熱処理した六硼化物チップの形状変化に著しい差は認められなかった。ここでは$H_2$雰囲気中で$LaB_6$チップを加熱処理したときの形状変化を中心に述べる。また，観察したFIM像はいずれも$H_2$イオン像である。

図4.7に$LaB_6$チップの$H_2$-FIM像を示す。（001），{011}，{111}，{012}などの結晶面をはっきり認めることができる。図4.8はこのチップを約800℃で数秒間加熱した後に得られ




(a) He　　15.6 kV

(b) Ne　　12.0 kV

(c) $H_2$　　6.0 kV

図 4.5　結像ガスの違いによる（$La_{0.58}Sm_{0.42}$）$B_6$ のＦＩＭ像の比較，
～７０Ｋ，チャンネルプレート使用

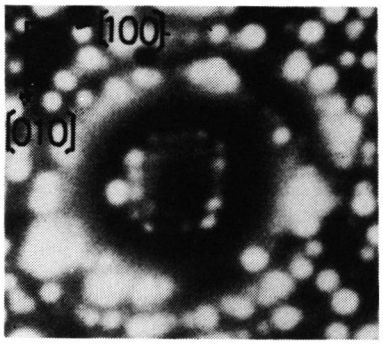



図 4.6　$(La_{0.58}Sm_{0.42})B_6$ の（001）面上の原子配列を示すNe－FIM像

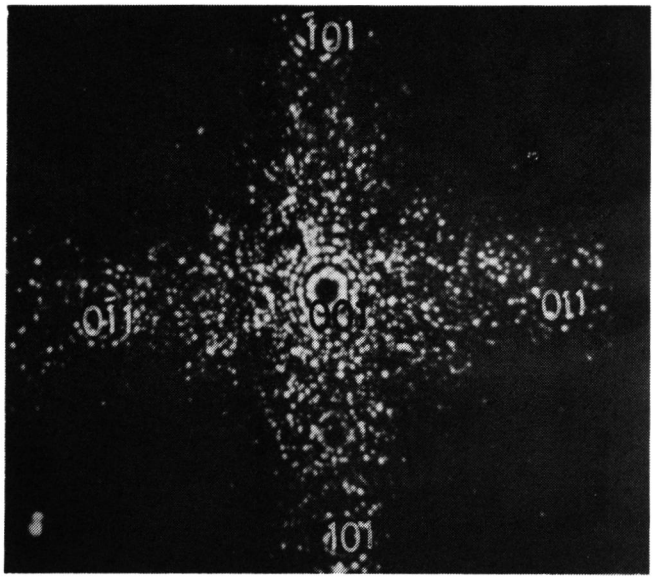



図 4.7　$H_2$ 雰囲気中で電界蒸発して得た $LaB_6$ の $H_2$－FIM像，78K

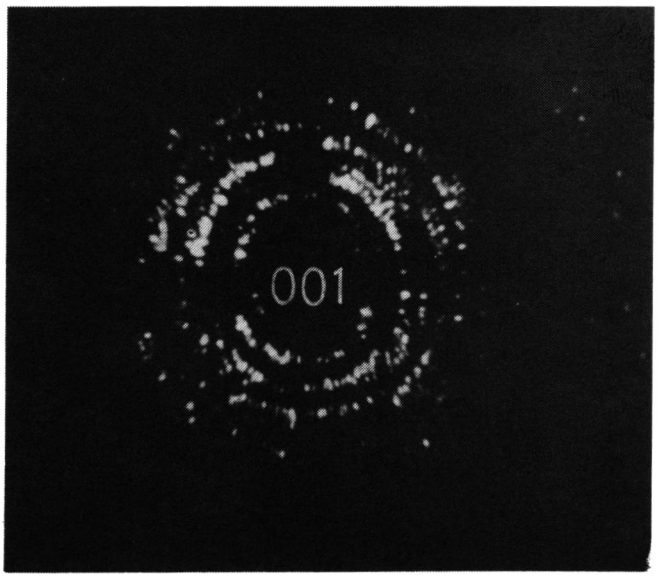



図 4.8　800℃で数秒間加熱した $LaB_6$ チップの $H_2$－FIM像，78K

たFIM像である。$LaB_6$ チップの加熱は電圧をかけない状態でTaヘアピンに通電加熱することによって行ない，FIM像はチップを再び液体窒素温度に冷却して撮影したものである。図 4.8 は図 4.7 と同じ倍率で示したものであるが，図 4.8 では（001）面が大きなリングを形成して発達しており，その他の結晶面は全く消失してしまっている。800℃程度の温度では $LaB_6$ の蒸発は無視できるから，この（001）面の発達は表面の原子が加熱にともなって移動再配列したためである。（001）面の発達は，この結晶面が各結晶面の中で最も表面エネルギーの小さい安定な結晶面であることを示している。これは $LaB_6$ 単結晶育成を帯溶融法[7]，フラックス法[8,9]，あるいは溶融塩電解法[10,11]，で行なった場合に｛001｝が晶癖面として発達し易いという事実と一致している。加熱にともなう（001）面の変化を定性的に説明するために，図 4.7 と図 4.8 に対応する $LaB_6$ チップ先端の状態を模式的に図 4.9 に示す。図 4.8 において（001）面のリングの間隔は図 4.7 に比べて広くなっており，不連続なリングも多く見

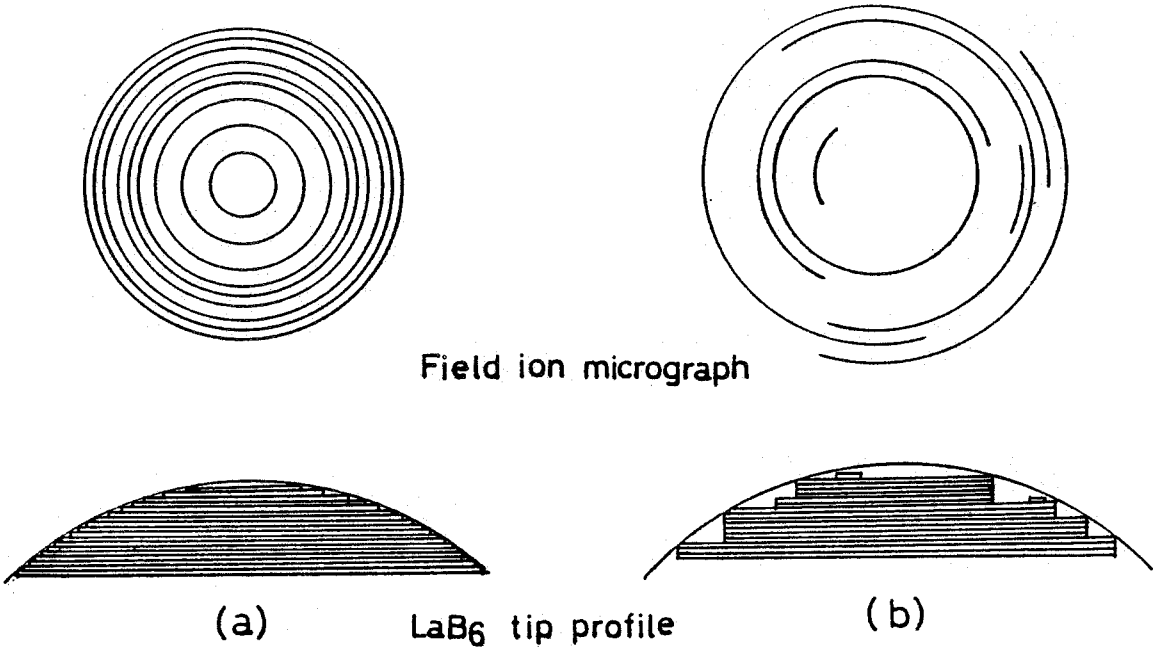



図 4.9　加熱の前後における$LaB_6$チップ表面の（００１）面の変化を示す模式図
(a)は図 4.7に，(b)は図 4.8の状態に対応する。

られる。これは図 4.9 に示すように（００１）面のテラスの張り出しが不規則になっているためである。

つぎに電界蒸発法によって表面の原子をはぎとって図 4.7 に対応する表面を形成した後，約 1200 ℃で数秒の加熱を行なった。この結果を図 4.１０に示す。図 4.１０の(b)は電界蒸発法でこの$LaB_6$チップ表面を少しはぎとって観察したものである。暗い領域が加熱の結果発達して部分曲率が大きくなった結晶面で，これらは同図(b)に示すように（００１），｛０１１｝，｛１１１｝，｛０１２｝である。

図 4.１１は約１５００℃で数秒加熱した$LaB_6$チップのＦＩＭ像であり，図 4.１１(b)は（００１）面を数十原子層電界蒸発させたものである。１２００℃に加熱した際に見られた｛０１２｝の発達はもは

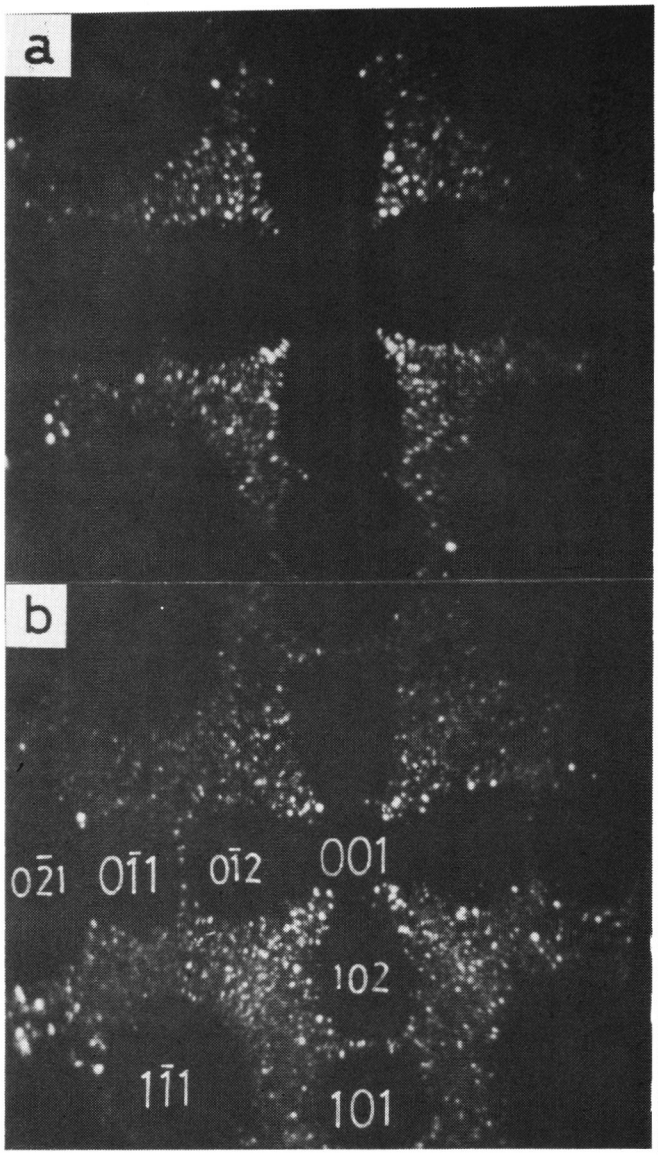



図 4.10　1200℃で数秒間加熱した$LaB_6$チップの$H_2$－FIM像，78K
(b)は電界蒸発法でチップ表面をはぎとって観察したものである。

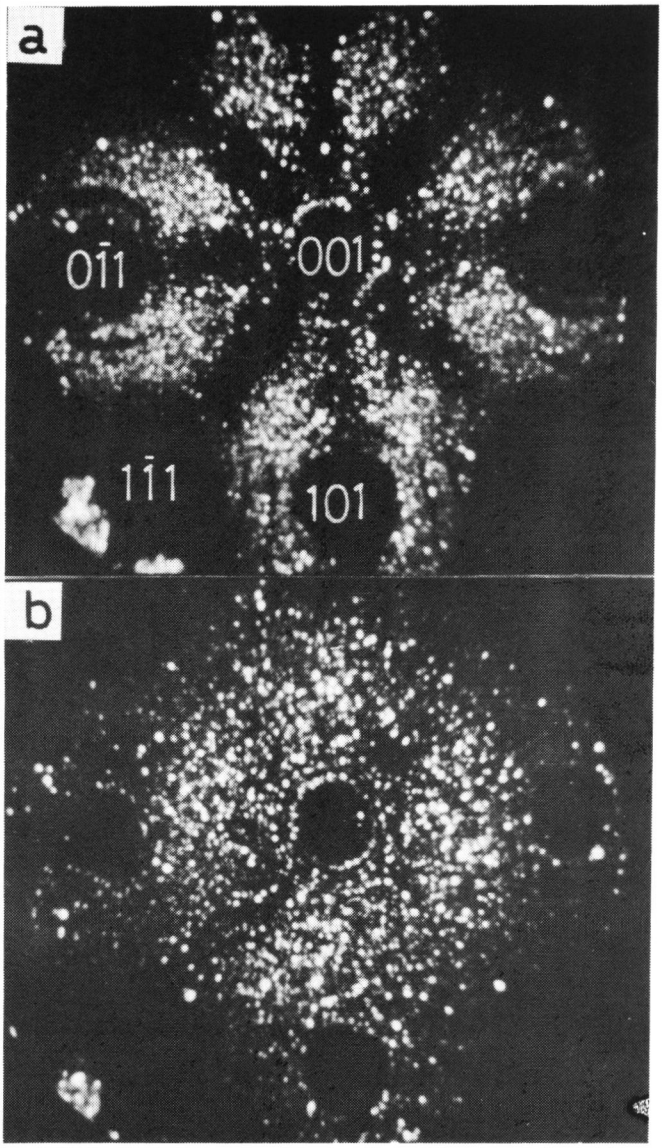



図 4.11　1500℃で数秒間加熱した$LaB_6$チップの$H_2$－FIM像，78K
(b)は（001）面を数十原子層蒸発させた後に観察したものである。

や認められない。これは$LaB_6$チップを１５００℃に加熱したとき，表面エネルギーの大きな結晶面の（００１），｛０１１｝，｛１１１｝が急速に発達し｛０１２｝付近の原子配列に乱れを起こしたためか，もしくはこの温度領域ではもはや｛０１２｝は表面エネルギー的に発達し難い結晶面になったためと思われる。図 4.１１(a)において明るい部分はチップ先端において曲率半径が小さい箇所に相当しており，電界蒸発させるとまずこの部分が優先的に蒸発してチップ先端は一様な曲率半径に近づく。図 4.１１(b)は（００１）面において数十原子層電界蒸発させたチップ表面であり，｛０１２｝に相当す領域では十分な電界蒸発がなされている。しかし，図 4.7で見られた同心円状の｛０１２｝リングがここでは認められない。これは加熱処理によってチップ表面の状態が変化したことを意味するものであり，結晶構造もしくはLaとBの組成比に乱れが生じたためと考えられる。電界蒸発の際（００１），｛０１１｝面のリングは未処理のバルクの$LaB_6$の場合と同様に規則正しく収縮する方向に蒸発したことから，結晶構造はほぼ保たれているものとみなせる。図 4.１１(b)で｛０１２｝が発達していない原因は La とBの組成比が変化した可能性が考えられる。実際，化合物のＦＩＭ像においては化学量論組成からのずれが生じると，｛０１２｝のように少し高次の結晶面はもはや同心円状のリングとして認め難くなる事実は，例えばTiCなどについても報告されており[12]，この場合も$LaB_6$チップ表面において La とBの組成比に変化が生じた可能性を挙げることができよう。

図 4.１２は約１６５０℃で数秒加熱処理を行なった場合のＦＩＭ像である。この図において矢印で示した部分は印加電圧を上げていく過程で最初に結像した，部分曲率が小さい領域に相当する。図 4.１２では（００１），｛０１１｝，｛１１１｝の３種の結晶面が発達しているが，矢印に示したように部分曲率が小さい領域が出現し，ＦＩＭ像の対称性が失なわれることがわかる。$LaB_6$チップを１７００℃以上に加熱すると，この傾向は一層顕著になりチップの先端の形状は不規則になる。この温度領域では$LaB_6$の蒸発が著しくなるので[13]，原子の表面拡散と蒸発が同時に起こる。チップの先端形状が不規則になるのは$LaB_6$の蒸発の効果によるものと思われる。

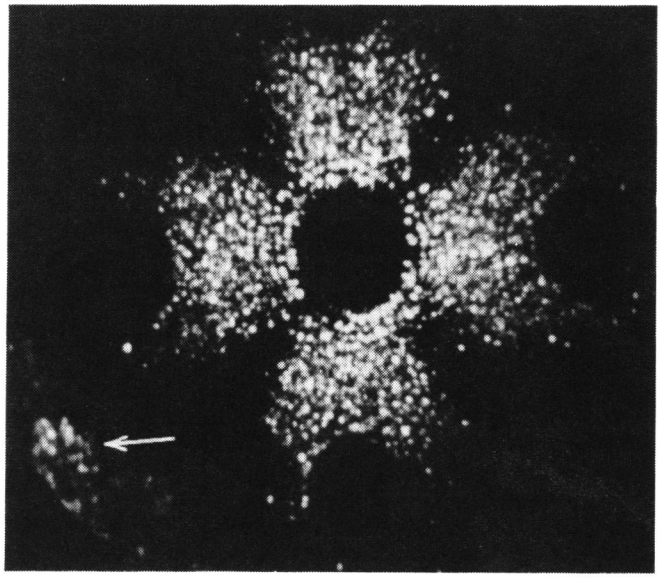


図 4.１２　１650℃で数秒間加熱した$LaB_6$チップの$H_2$−ＦＩＭ像，７８Ｋ
矢印で示した部分に非対称な明るい領域が出現しているのが認められる。

$LaB_6$以外の希土類の六硼化物でも，チップを加熱したときに類似の形状変化が起こることが認められている。ただし，一般的な傾向として$LaB_6$，$CeB_6$，$PrB_6$，$NdB_6$，$SmB_6$，$EuB_6$の順で表面拡散が起こり難い。

例えば$SmB_6$では図4.13に示すように，1500℃で数秒加熱しても著しい表面拡散は生ぜず，（001）面がわずかに発達する程度であった。

## 4.4　結果の検討

### 4.4.1　六硼化物の電界イオン顕微鏡像の特徴

一連の六硼化物はいずれも類似のＦＩＭ像を呈し，ＦＩＭ像の様子はHe，Ne像と$H_2$像でかなり異なることが明らかになった。ここではこれら六硼化物のＦＩＭ像の特徴，とくに結像に寄与している原子種は何か，あるいは結像ガスの差によってチップの表面状態はどのように違うのか，という点について検討してみる。

まず，ＦＩＭ像の結像に寄与する原子種について考える。4.3節で述べたように六硼化物のＦＩＭ像においては，低指数面の発達の程度が単純立方格子から期待される順と一致していたこと，低指数面のリングの数をその結晶面の極から他の既知の結晶面の極まで数えることによって評価したチップの曲率半径[1)]が経験式$R=V/5F$[1)]によって計算された曲率半径と一致するためには単純立方格子の格子定数$a_0$を採用しなければ合わないこと，および（001）面状の輝点の配列が単純立方格子の格子点の並び方と一致していること，

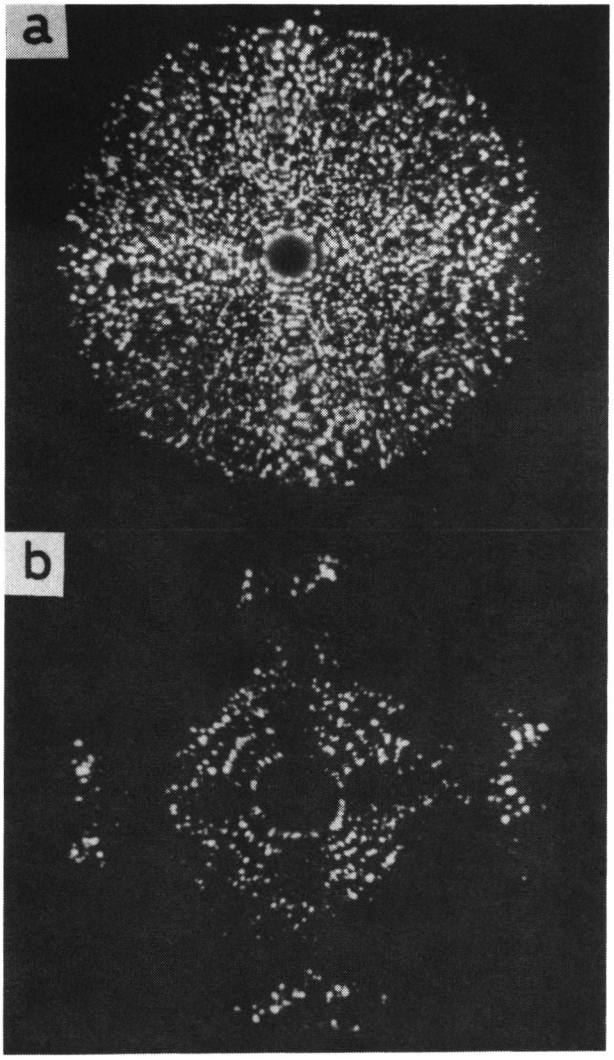



図4.13　1500℃で数秒間加熱した$SmB_6$チップのHe－ＦＩＭ像，78K(b)
$LaB_6$チップに比べて表面のファセットの発達が少ないことがわかる。
(a)は加熱前のHe－FIM像

などから判断して，六硼化物においては一方の原子のみがＦＩＭ像の結像に寄与しているものとみなすことができる。例えば，図4.6の（La，Sm）$B_6$のＦＩＭ像において（001）と（011）面のリングをそれぞれ中間に位置する（012）極まで数え，面間隔を単純立方格子$a_0=0.42$ nm[14)]として曲率半径を計算すると，それぞれ56.，47 nmとなる。これは$H_2$－ＦＩＭ像の最良結像電界強度を22 V/nm[1)]と仮定して算出したチップの曲率半径55 nmとほぼ一致している。また，He，Ne像と$H_2$像では結晶面間のリングの数が同一であること，（001），{011}，{012}面などにおける輝点の配列の様子が同様であることから判断すると，同じ原子種がいずれもＦＩＭの結像に寄与

していると考えられる。

図4.14は$LaB_6$の（001）面のNe-FIM像であり，図4.15は六硼化物の結晶構造と（001）面の原子配列を示す図である。図4.14では最上の（001）面だけではなく2層目，3層目においても輝点が<100>方向に方形状に規則正しく配列しているのが認められる。これらの輝点の配列と図4.15(b)の（001）面上の原子配列を対比し，さらに78K付近における分解能が約0.2 nm[1]であることを考慮すると，図4.14で示された輝点は図4.15(b)で白丸で示された金属原子かもしくは黒丸で示したB原子に対応することに気付く。点線の丸で示したB原子には対応しない。ここで仮にB原子が結像に寄与すると仮定して考えると，B原子間の結合力の強さから判断して（001）面上で安定に存在し得るB原子はB（1／2＋x）である。一方，六硼化物のアトムプローブFIMの研究[15]によれば，B原子はクラスターとしてではなく単一のイオンとして蒸発することが知られている。すなわち，B（1／2＋x）原子が他のBとの結合を切ることによって蒸発するものと考えられる。B（1／2＋x）原子が蒸発した後ではB（1／2）位置の原子も観察されることが期待される。もしBが結像に寄与している場合はこのようなBの八面体が解離していく過程がFIM像で観察されることが期待されるが，実際のFIM観察では輝点の蒸発の様相は純金属の場合の蒸発と類似していた。さらに，B原子のみがFIM像の結像に寄与するなら，アルカリ土類六硼化物も含めて，Bの強固な骨組構造から成る六硼化物ではいずれも類似のFIM像が観察されることが考えられる。しかしながら，$(Sr, Ba)B_6$のFIM像は図4.3に示したように低指数面の発達の状態が他の六硼化物に比べて著しく劣っていた。さらに，以下に述べるHe，Ne像と$H_2$像の差をも考慮に入れると，FIMの結像に寄与する原子種はB原子ではなくて金属原子とみなす方が妥当であると考える。

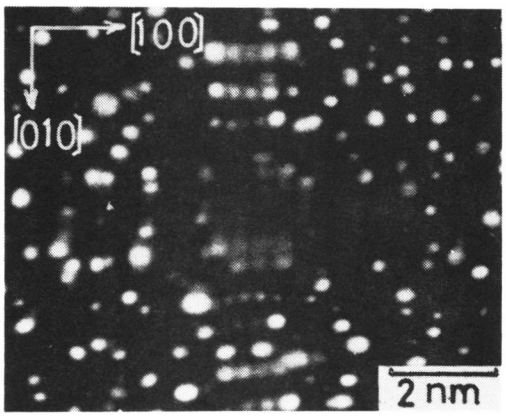



図4.14　$LaB_6$の（001）面のNe-FIM像，70K，チャンネルプレート使用

つぎに，He，Neなどの不活性ガスと$H_2$イオン像の差について考えてみる。$H_2$-FIM像の特徴は，He，Ne像に比べて低指数面のリングの形状が真円に近いこと，より高次の結晶面まで同定できること，さらには最良結像条件下で観察したFIM像中の輝点の分布密度が高いことである。このようなFIM像の差は，水素ガスと六硼化物の反応性に起因したチップ表面の構造と組成に基づくものとみなすことができる。六硼化物の構造の大きな特徴は，強いB間の共有結合にある。この力が六硼化物の機械的強度を決定している。真空中や不活性ガス雰囲気中における電界蒸発では，蒸発の臨界強度はこのB間の結合力に強く依存していると考えられる。つまり，六硼化物の構造の骨格を成しているBの骨組構造が，電界蒸発の結果として形成されるチップの形状を決定し，強い電界がかかる結晶面のキンクサイトは主にB原子で占められていると考えられる。すでに検討したように，六硼化物

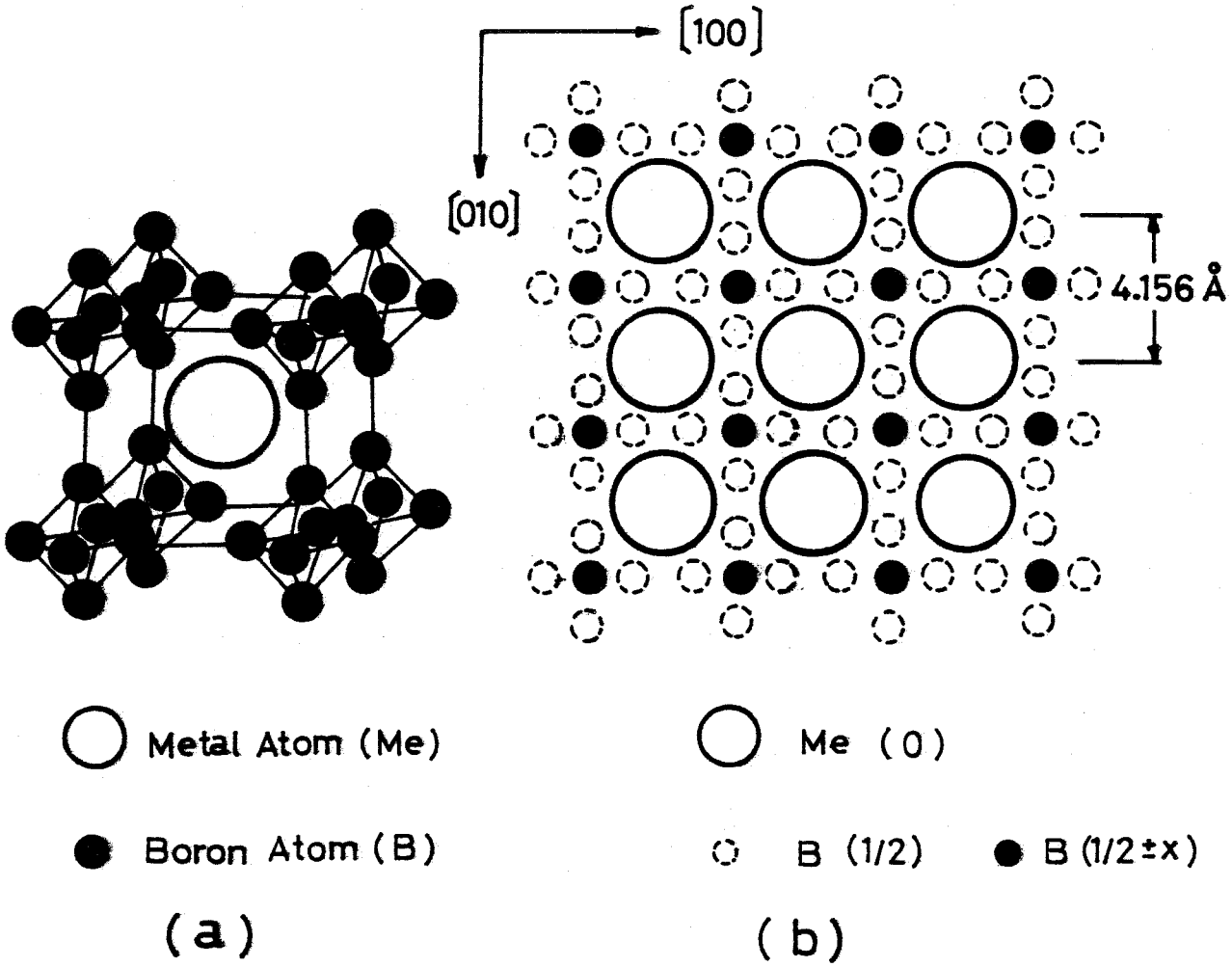



図 4.15　六硼化物の結晶構造(a)と（001）面の原子配列(b)

のＦＩＭ像で結像に寄与するのは金属原子であると推察される。したがって，HeやNeなどの不活性ガス中で電界蒸発した六硼化物チップの場合，各結晶面のステップの端部付近に位置するわずかな金属原子が輝点として観察されるため，ＦＩＭ像中の輝点の密度は低く，また結晶面も同心円状のリングとして観察され難いものと思われる。一方，$H_2$ 雰囲気中ではＢ原子が $H_2$ の化学作用によって優先的にチップ表面から脱離し，その結果として表面に存在する金属原子の割合が増加する[15]。この場合，各結晶面のステップ端部を占める金属原子の比率も増えることになり，対応するＦＩＭ像では不活性ガスを用いた場合に比べ輝点の分布密度も向上し，各結晶面もはっきりしたリングとして認め易くなったものと解釈することができる。しかしながら，ＢがＦＩＭの結像に寄与する可能性も完全には否定できない。六硼化物のイオン像の結像機構をさらに明確にするためには高分解能のＦＩＭとアトムプローブを結びつけた詳細な研究が必要と思われる。

### 4.4.2　高温におけるファセットの発達

針状チップを高温に加熱すると，表面エネルギーを減少させる方向に原子の拡散が起こる。さらに原子の蒸発によってもチップ先端形状は変化する。一般に低温領域では拡散が支配的な働きをする。ここでは，高温に加熱した六硼化物チップの形状変化，および電子放出陰極として使用する場合の特徴について考える。

4.3節に示したように，電界蒸発した六硼化物チップを高温に加熱すると表面原子の移動再配列が起こり，（001），{011}，{111}，{012}などの低指数面が発達し，チップ先端はこれらの結晶面で囲まれた多面体状になる。とくに1500℃以上に加熱するとチップ表面は，（001），{011}，{111}の3種の低指数面で囲まれた多面体状に近づく。しかしながら，1650℃以上ではチップ表面に曲率半径の小さい領域が現われ，チップの対称性は失なわれる。このような場合，1650℃以下の温度で長時間チップを加熱してもほとんどチップの対称性は回復されない。チップ形状が1650℃以上に加熱したとき非対称になる理由は，チップ表面からのLaとBの不規則な蒸発によると考える。$LaB_6$の蒸発は，1500℃では0.1 nm/minと少ないが1700℃では6 nm/minと顕著になってくる[13]。さらに非平衡条件においては一般に蒸発するB/La比は6に一致せず[16]，このため表面組成が変化する。FIM像において観察された非対称な領域は，その組成がバルクの$LaB_6$からかけ離れているものと考えられる。しかし，1650℃以上の高温領域でも十分長時間加熱し，LaとBの蒸発が平衡に達した段階ではこのような領域は消失し，化学量論組成に近いある一定の均一な表面組成層が形成されると予想される[16,17]。

六硼化物チップを高温に加熱したときの各結晶面の安定性は，FIM像において平担な領域として発達した程度によって概略比較することができる。この比較法によると各低指数面の安定性の順は下記のようになる。

$$(001) > \{011\} > \{111\} > \{012\}$$

高次の結晶面は1500～1600℃程度の高温領域ではほとんど消失してしまい，チップ表面は上記の低指数面のステップで覆われてしまう。

ところで，$LaB_6$の各結晶面の仕事関数の差については幾らか報告されており[4,18,19,20]，{001}，{011}，{111}の間で仕事関数の大小関係を比較すると次のようになる。

$$\phi_{(001)} < \phi_{(011)} < \phi_{(111)}$$

熱電子放出陰極においては，低い仕事関数と安定な表面状態がその陰極の性能を左右する重要な因子である。六硼化物，とくに$LaB_6$の（001）面は高温における安定性と低い仕事関数を兼ねそなえた望ましい熱電子放出表面といえる。チップの頂面に（001）面を持つ<001>方位の$LaB_6$チップは，その軸方位に高密度な電子を放出し得る，かつ対称性が良い熱電子放出陰極になり得るものと考えられる。

一方，フィールド・エミッタの場合はチップを清浄化する方法としてフラッシングを行なう。このフラッシングの過程でチップ表面の形状は変化し，（001），{011}，{111}などの低指数面が発達した形状に変化する。一連の六硼化物のフィールド・エミッタの電子放出像は，次章で述べるように加熱処理した六硼化物チップのＦＩＭ像と良い対応を示している。このことから，六硼化物の電子放出像はチップ表面の電界強度の分布に強く依存していることがわかる。電子放出像と六硼化物チップの表面形態との関係[5,21]については次章でさらに検討を加える。

## 4.5 結　言

本章では六硼化物単結晶を電界イオン顕微鏡で観察し，イオン顕微鏡像の特徴とチップを加熱処理したときのチップの形状変化を調べた。明らかになった主な事項は以下の通りである。

(1) 希土類六硼化物の$LaB_6$，$CeB_6$，$PrB_6$，$NdB_6$，$SmB_6$，$EuB_6$はよく似たＦＩＭ像を示した。ＦＩＭ像の質は結像ガスの種類に依存し，$H_2$を結像ガスに用いることによって（001），{011}，{111}，{012}などの低指数面をはっきり認めることができた。チップ温度70～80Ｋで，HeもしくはNeを結像ガスに用いることによって（001）面上の原子配列をはっきりと観察することができた。

(2) 混晶六硼化物の$(La_{0.9}Sr_{0.1})B_6$と$(La_{0.58}Sm_{0.42})B_6$は二元系の希土類六硼化物と同等のＦＩＭ像を示した。これに対し$(Sr_{0.92}Ba_{0.08})B_6$のＦＩＭ像の規則度は劣っており，（001）以外の結晶面は認めることができなかった。

(3) 六硼化物のＦＩＭ像において結像に寄与するのは１種の原子だけであり，これは金属原子であろうことが推察された。

(4) $H_2$を結像ガスに用いることによって，ＦＩＭ像の輝点の分布密度と規則度が向上した。これは活性な水素が六硼化物チップ表面のＢを優先的に除去した結果，結像に寄与する金属原子の表面で占める割合が増加したためと解釈される。

(5) 六硼化物チップを加熱すると，（001），{011}，{111}，{012}結晶面が発達し，とくに1500℃以上では（001），{011}，{111}の３種の結晶面で囲まれた多面体状に変化することがわかった。

(6) チップを加熱したとき，ほぼ$LaB_6 > CeB_6 > PrB_6 > NdB_6 > SmB_6 > EuB_6$の順で表面拡散が起り易い傾向があることが認められた。

本章では一連の六硼化物のＦＩＭ像の特徴が明らかにされ，ある程度の解釈を行なうことができた。しかし，結像機構についてはまだあいまいな点も残されており，高分解能なイオン顕微鏡とアトムプローブによる綿密な研究により現象の把握がより正確に行なわれることが望まれる。

また，六硼化物チップを加熱したときの表面状態をＦＩＭで観察することにより，フィールド・エミッタと熱電子放出陰極の特性を解釈するための重要な基礎データを得ることができた。とくに，ポ

イント型の熱電子放出陰極として高温で安定な（001）面が頂面にくる<001>方位の単結晶チップを用いることは，（001）面が低い仕事関数を持つことを合せて考えると実用上重要であると考えられる。

4.6　参考文献


1) E. W. Müller and T. T. Tsong, Field-Ion Microscopy (American Elsevier, New York, 1969).
2) G. V. Samsonov and Y. B. Paderno, Bolides of Rare Earth Metals (Izd. Akad. Nauk. Ukr. SSR, Kiev, 1961).
3) C. Oshima and S. Kawai, Appl. Phys. Lett. 23 (1973) 215.
4) H. Yamauchi, K. Takagi, I. Yuito and U. Kawabe, Appl. Phys. Lett. 29 (1976) 638.
5) M. Futamoto, S. Hosoki, H. Okano and U. Kawabe, J. Appl. Phys. 48 (1977) 3541.
6) M. Futamoto and U. Kawabe, Surface Sci. 93 (1980) L117.
7) K. Takagi and M. Ishii, J. Cryst. Growth. 40 (1977) 1.
8) M. Futamoto, T. Aita and U. Kawabe, Japan. J. Appl. Phys. 14 (1975) 1263.
9) T. Aita, U. Kawabe and Y. Honda, Japan. J. Appl. Phys. 13 (1974) 391.
10) K. Uchida, Surf. Technol., 7 (1978) 137.
11) I. V. Zubeck, P. A. Pettit, U. Cohen, R. C. Demattei, R. S. Feigelson and R. A. Huggins, First Annual Technical Report to Defence Advanced Research Project Agency Center for Materials Research. Stanford University, p. 91.
12) D. A. Smith, B. Lalph and W. S. Williams, Phil. Mag. 16 (1967) 415.
13) M. Futamoto, M. Nakazawa, K. Usami, S. Hosoki and U. Kawabe, J. Appl. Phys. 51 (1980) 3869.
14) M. Futamoto, T. Aita and U. Kawabe, Mater. Res. Bull. 14 (1979) 1329.
15) S. Nakamura, Y. S. Ng, T. T. Tsong and S. B. Mclane, Surface Sci. 87 (1979) 656.
16) E. Storms and B. Mueller, J. Phys. Chem. 82 (1978) 51.
17) E. Storms and B. Mueller, J. Appl. Phys. 50 (1979) 3691.

18) C. Oshima, E. Bannai, T. Tanaka and S. Kawai, J. Appl. Phys. 48 (1977) 3925.

19) P. Schmit, L. D. Longinotti, D. C. Joy, S. D. Ferris, H. J. Leamy and Z. Fisk, J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 1554.

20) L. W. Swanson, M. A. Gesley and P. R. Davis, Surface Sci. 107 (1981) 263

21) 岡野　寛，二本正昭，細木茂行，川辺　潮，真空 20 (1977) 127.

# 第5章　六硼化物の電界放出基本特性

## 5.1　緒　　言

電界放出型陰極は熱陰極に比べ輝度もしくは放出電流密度が$10^2$～$10^4$倍大きいので，電子顕微鏡などの電子ビーム応用装置へ適用することにより装置の性能を画期的に改善することができる。現在実用化されている材料はタングステン（W）である。これは，Wは高融点金属で硬度，機械的強度が大きく，エッチングによる針状加工が容易であることに加え，過去の電界放出現象の研究において最も入念に調べられた材料でありその電界放出特性が良く理解されているためである。しかしながらWチップは10時間程度の連続使用によってチップの破壊につながる電流の大きな変動が生ずるため，定期的にフラッシングを行なってチップ先端を再生しなければならない，あるいは電流の上限に実用上制限があるといった問題点を残している。これらの問題点はイオン衝撃や強電界によって生ずる力に対してWチップの強度が不足しているためと考えられる。このようなWの欠点を除くため，Wに代る新らしい電界放出陰極材料として$LaB_6$[1,2]，SiC[3,4,5]，C[6,7,8,9]や遷移金属の炭化物[10,11]が検討されている。しかしながら，そのほとんどは電界放出特性の一部を測定したにとどまっており，チップ先端のミクロな形状や組成と放出電流の関係などについてはSiC[4,5]，C[8,9]などのごくわずかな例を除いてほとんど明らかにされていない。

六硼化物の電界放出に関しては，Elinson[1]，Kudintseva[2]らが$LaB_6$の電界放出電流の安定度を焼結体や溶融体試料を用いて測定している。最近ではShimizuら[10]が$LaB_6$単結晶の電界放出像（FEパターン）を報告しているが，いずれも電界放出特性の一部を測定したに止っている。また，$LaB_6$以外の六硼化物については電界放出特性はほとんど調べられていない。六硼化物の物理的性質は第3章で述べたように，抵抗率や仕事関数のように六硼化物の種類によって変化するものと，機械的強度や耐イオン衝撃性のようにほとんど変らない性質がある。一連の六硼化物の電界放出特性を測定してこれらの物理的性質との関係を検討することにより，六硼化物系材料の電界放出の基本特性を把握できるものと考えられる。さらに，六硼化物のような化合物に特有な現象も明らかになるものと思われる。本章ではこれらの観点に基づき，一連の六硼化物単結晶の電界放出の基本特性について検討した結果について述べる。

## 5.2　実験方法

Aℓフラックス法で育成した太さが0.1～0.2mmで長さ数mmの棒状単結晶を試料として用いた。電界放出特性を測定した試料はアルカリ土類六硼化物の（Sr，Ba）$B_6$，希土類六硼化物の$LaB_6$，$CeB_6$，$PrB_6$，$NdB_6$，$SmB_6$および$EuB_6$である。棒状結晶の軸方位をエッチピット法で決定し，＜001＞であることを確認した。棒状結晶を0.15mm$^{\phi}$のタンタル線へアピンの先端に点溶接し，ついで25wt・%の硝酸水溶液中で1～2Vの交流電解研摩によって図5.1に示す

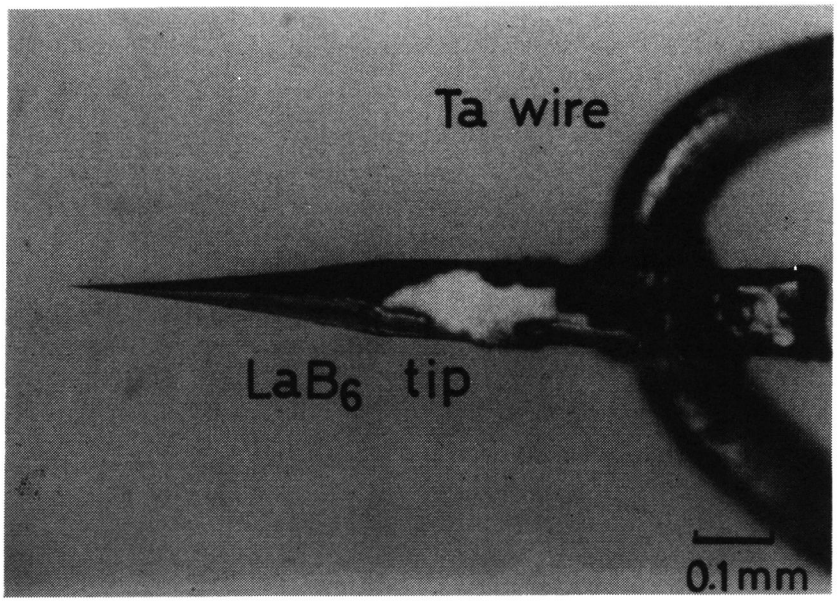



図 5.1　六硼化物の針状チップ

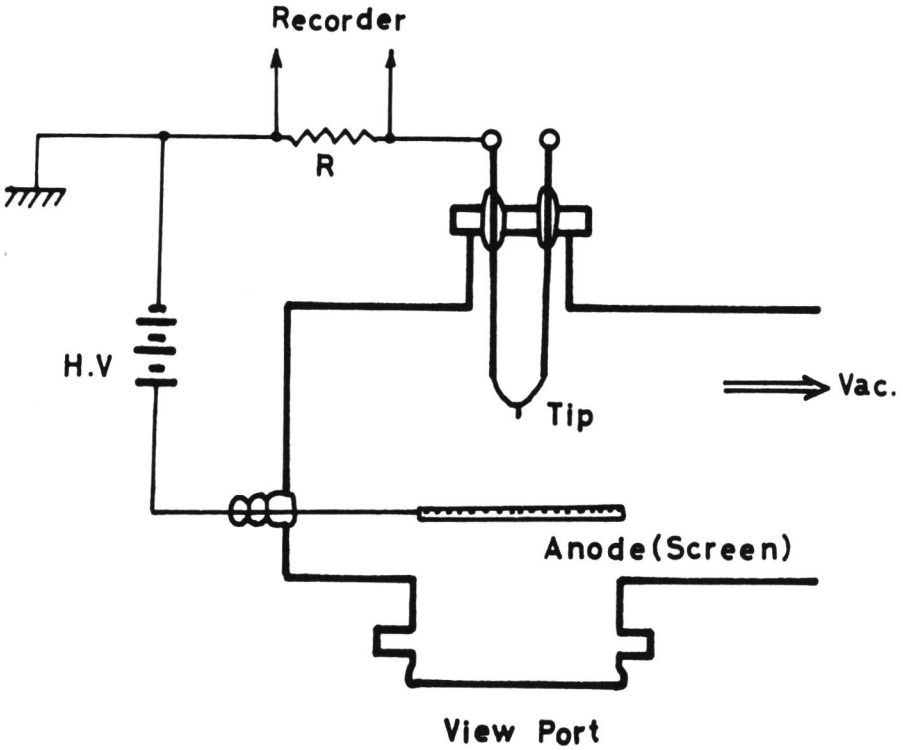



図 5.2　電界放出実験装置の構成

ような針状チップに加工した。

電界放出実験装置の構成を図5.2に示す。真空容器は内容積が約30ℓのステンレス製であり，排気系はソープションポンプ，Ti サブリメーションポンプおよび125ℓ／Sのイオンポンプから成っている。ベーキング後の到達真空度は$10^{-7}$Pa以下である。電界放出像（ＦＥパターン）の観察は螢光体を薄く塗布したネサコートガラスをチップに対向配置し，これに正の高電圧を印加することによって行なった。ＦＥ電流の測定は，チップとアースの間に1kΩの抵抗を入れてここで発生する電圧変化としてレコーダで記録した。ＦＥ電流は最大100μA程度であるから，この固定抵抗によるチップの電位変動は0.1Ｖ以下である。チップのフラッシング，およびＴＦＥ（Thermal FE）の実験はTa フイラメントに直流電流を流すことによって行なった。この場合の温度はTa ヘアピン先端部の温度を光高温計で測定することによって規定した。

## 5.3　実験結果

### 5.3.1　フラッシング温度と電界放出像の関係

電解研摩したままのチップ表面は酸化物や吸着したガス分子などで汚れているので，ＦＥ実験に際してはまずフラッシングによって清浄な表面を露出させる必要がある。チップの表面状態はＦＥパターンによって知ることができるから，ＦＥパターンの変化から適切なフラッシング条件を決定した。この結果，六硼化物においてはWなどの金属チップとは異なり，対称性のあるＦＥパターンを与えるフラッシング条件は一定の限られた温度範囲を有することが見出された。以下，$LaB_6$ を例にとって述べる。

図5.3に$LaB_6$ のフラッシング温度，エミッションの経時変化，およびＦＥパターンの関係を示す。なお，フラッシング時間は約2秒である。フラッシング温度が1400℃以下の場合(a)，ＦＥパターンは不規則で輝点のちらつきが著しく，ＦＥ電流の変動は数十パーセントもある。1400〜1600℃でフラッシングを行なうと(b)，$LaB_6$ の結晶構造に対応したＦＥパターンが得られた。この場合にはフラッシング後からＦＥ電流が時間とともに減少し，電流変動は比較的少ない。この温度領域は$LaB_6$表面に付着しているＣ，Ｏなどの不純物が表面から脱離して清浄面が露出するというオージェ電子分光法の解析結果[11,12,13]と一致している。オージェ電子分光法による六硼化物結晶の表面分析については，第6章，第7章であらためて詳しい検討を加える。$LaB_6$ のフラッシング温度が1600℃以上になると(c)，ＦＥパターンは図5.3(c)に示すように対称性を失なってしまう。一度対称性が失なわれると，フラッシングによって再び対称性のあるＦＥパターンを得ることはほとんど不可能である。第4章でも検討したように，1600℃以上ではチップ表面からのLa とＢの蒸発が著しくなり，LaとＢの蒸発速度に差があったり，結晶面の違いによって蒸発に差があればチップ表面の組成や形状に変化が起こる。第4章のＦＩＭ観察で，高温に加熱処理した$LaB_6$ チップ表面に実際に島状の突出部が認められている。1600℃以上の高温フラッシングによってＦＥパターンの対称性が失なわれる

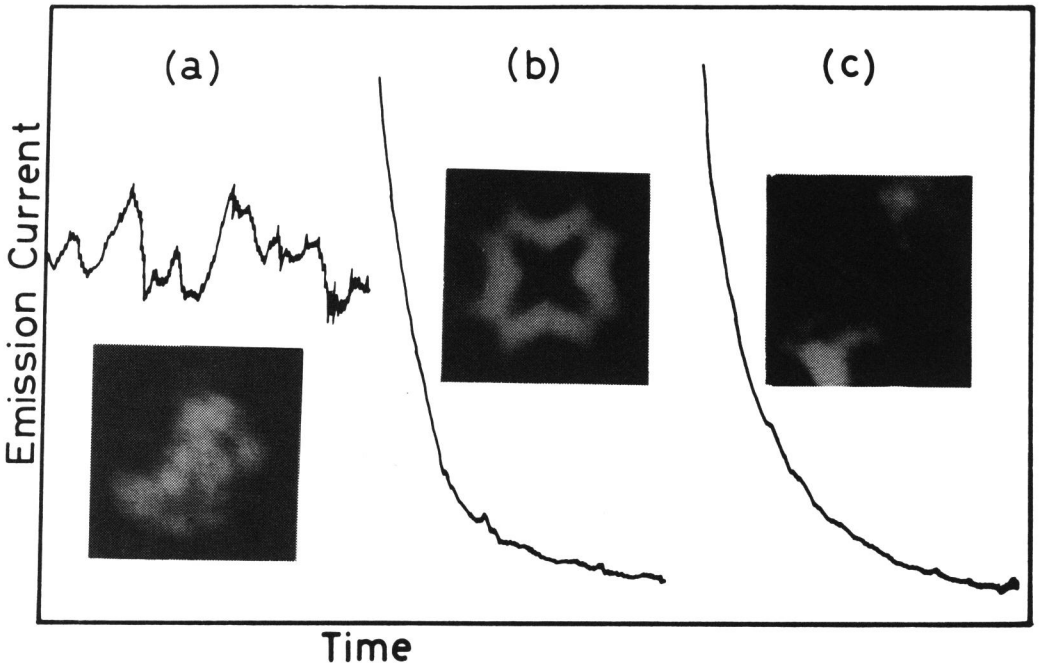



図 5.3　$LaB_6$ のフラッシング温度，エミッションの経時変化とＦＥパターンの関係

表 5.1　結晶構造に対応したＦＥパターンを得るためのフラッシング温度範囲

| | $(Sr,Ba)B_6$ | $LaB_6$ | $CeB_6$ | $PrB_6$ | $NdB_6$ | $SmB_6$ | $EuB_6$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Flashing temperature (℃) | * | 1400 ~1600 | 1400 ~1500 | 1350 ~1400 | 1400 ~1450 | ~1400 | * |

*: Symmetrical FE pattern could not be observed.

のは，チップ表面の組成と形状が不均一で非対称になったためと解釈できる。

このような傾向は $LaB_6$ に限らず他の六硼化物についても同様であった。表 5.1 に各種六硼化物の結晶構造に対応したＦＥパターンを観察し得るフラッシング温度をまとめて示す。また，なかには $(Sr, Ba)B_6$ や $EuB_6$ のようにフラッシングでは結晶構造に対応したＦＥパターンが得られない六硼化物がある。図 5.4 に一連の希土類六硼化物のＦＥパターンを示す。表 5.1 と図 5.4 より明らかなように，希土類金属の原子番号が大きくなるほど対称性を持ったＦＥパターンが得難くなる傾向が認められる。

清浄なＦＥパターンが得られた $LaB_6$ チップ先端のＳＥＭ，ＴＥＭ像を図 5.5 に示す。ＴＥＭ像に

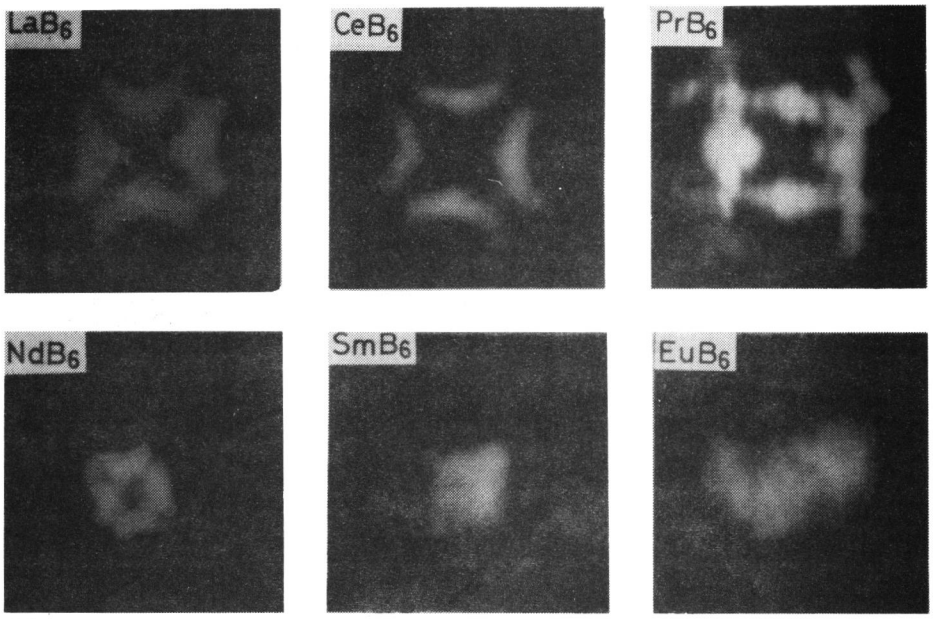



図 5.4　希土類六硼化物のＦＥパターン

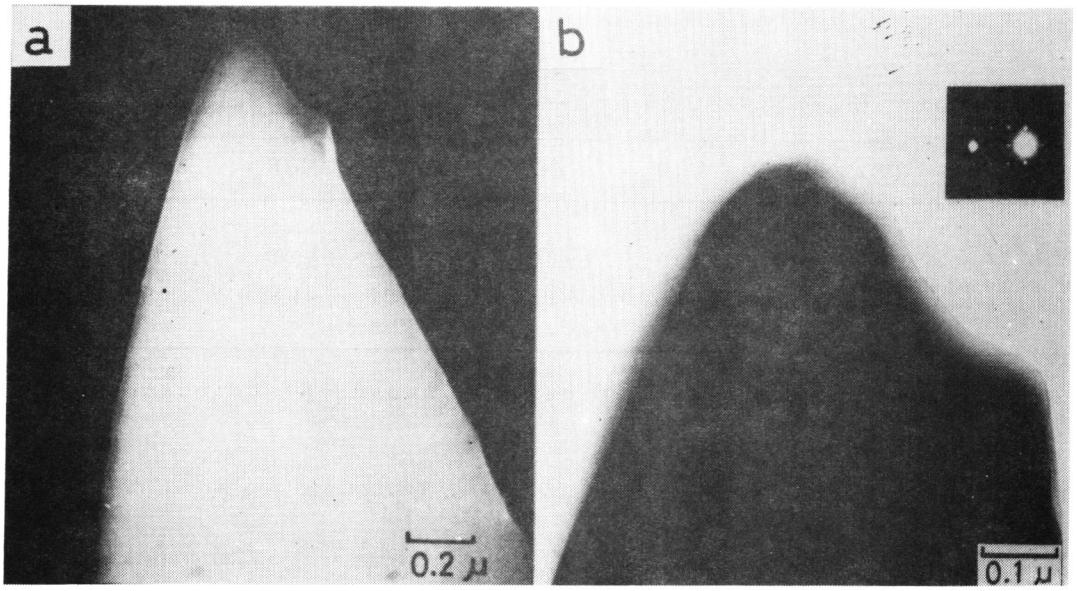



図 5.5　$LaB_6$ チップのＳＥＭ像（ａ）とＴＥＭ像（ｂ）

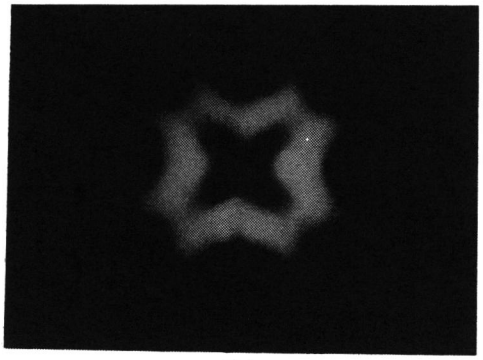
おいて表面に薄く付着しているのはＳＥＭ観察の段階でついたカーボンコンタミネーションであり，輪郭のはっきりした部分が $LaB_6$ チップの固有表面である。チップ先端はほぼ球面状である。表 5.1 に示した温度範囲でフラッシングをした場合，$LaB_6$ チップの形状はフラッシングの前後でほとんど

変化しなかった。これはフラッシング温度が$LaB_6$の融点（２５５０℃[14]）に比べて約１０００℃も低いためであろう。

5.3.2　電界放出像の指数付け

ＦＥパターンの指数付けは第４章のイオン顕微鏡観察の結果を参照し，さらに次の４点を考慮して行なった。すなわち，(i)ＦＥパターンはステレオ投影と等価である。(ii)チップの軸方位は<001>である，(iii)四角柱状結晶の四つの側面は｛１００｝であり，チップと螢光面の位置関係から<100>ゾーンの方向が決まる，(iv)密充塡な結晶面はＦＥパターンで暗い領域として観察される，の四点である。これに基づいて得られた$LaB_6$のＦＥパターンの指数付けの結果を図5.6に示す。

ＦＥパターンの明暗はチップ先端各部の電界強度の強弱，もしくは仕事関数の大小に依存する。ＦＥパターンの明暗が第４章で観察した加熱処理したチップのＦＩＭ像と類似していること，そしてＦＩＭ像が電界強度の強弱を反映していることを考えれば，フラッシングによって清浄化を行なった六硼化物チップのＦＥパターンは主としてチップ表面の電界強度の強弱に依存しているものとみなすことができる。図5.4に示した$CeB_6$，$PrB_6$，$NdB_6$，$SmB_6$の場合，パターンの完全さにおいて$LaB_6$と差があるが，同様の指数付けができる。フラッシングによって清浄化した六硼化物のＦＥパターンにおいて，暗い領域として観察される結晶面は｛１００｝，｛１１０｝，｛１１１｝であり，逆に強い電子が放射されている明るい結晶面は｛２１０｝，｛３１０｝である。



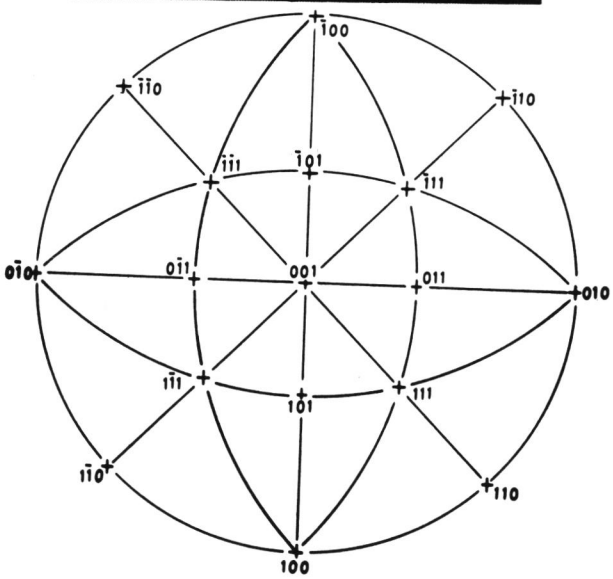



図5.6　$LaB_6$のＦＥパターンとこれに対応するステレオ投影

5.3.3　エミッションの経時変化と安定度

六硼化物のエミッションの経時変化は，その特徴によって(a)（Sr，Ba）$B_6$，(b)$LaB_6$，$CeB_6$，$PrB_6$，$NdB_6$，$SmB_6$，(c)$EuB_6$の３つのグループに大別できた。以下，グループごとにエミッションの経時変化と安定度について述べる。

(a) $(Sr_{0.92}Ba_{0.08})B_6$

アルカリ土類金属の六硼化物，$CaB_6$，$SrB_6$は抵抗率がそれぞれ1.3，$1.9\times10^{-3}\ \Omega\cdot cm$と大きくてTaヘアピンへの溶接と針状加工ができず，また$BaB_6$は捧状結晶が得難いため針状チップを作製できなかった。そこでアルカリ土類金属の六硼化物として針状チップ作製が可能な$(Sr_{0.92}Ba_{0.08})B_6$をとりあげてエミッション特性を調べた。

$(Sr_{0.92}Ba_{0.08})B_6$チップからのエミッションは極めて不安定であり，例えば１４００℃でフラッシングをした後１０μAのエミッションをとったときの変動率（$\Delta I/I$）は５０％以上であった。フラッシング温度を室温からTaヘアピンが溶断する温度までの範囲で変化させ，その際のエミッションの経時変化を調べたがエミッションの変動率はほとんど改善されなかった。ＦＥパターンも不規則であり，輝点のちらつきが著しかった。チップを加熱してもエミッションの変動は減少せず，むしろ増大する傾向を示した。

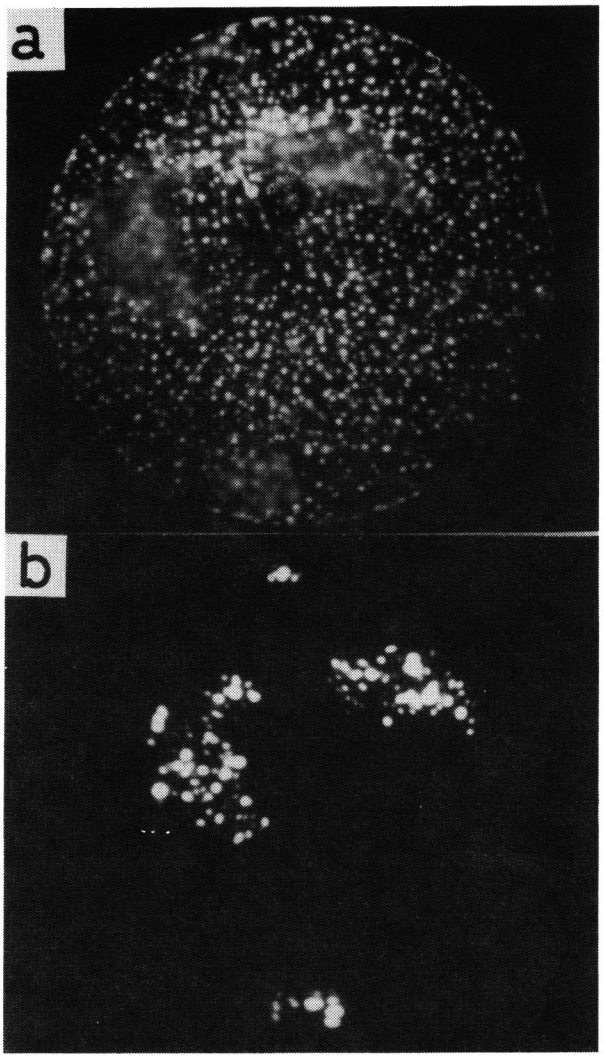



図5.7　１４００℃で２秒間フラッシングした
$(Sr_{0.92}Ba_{0.08})B_6$チップの表面形態
(a) Ne－ＦＩＭ像，１２kV
(b) 電圧を下げて観察したNe－ＦＩＭ像，7kV

図5.7(a)，(b)は$(Sr_{0.92}Ba_{0.08})B_6$チップを１４００℃で約２秒のフラッシングを行なった後のNe－ＦＩＭ像である。(b)は同一チップをより低電界の条件で観察したものである。フラッシングすることにより，チップ表面に島状の突出部が形成されていることがわかる。第４章で観察したように$LaB_6$などの希土類六硼化物のチップをフラッシングした場合には，１６００℃以下ではチップ全域で結晶面に沿った拡散が起ったのとは対照的である。$(Sr_{0.92}Sa_{0.08})B_6$チップではフラッシングの過程で，不均一な拡散，蒸発が起こり，チップ表面の形状と組成が不均一になっていることが推察される。

(b) $LaB_6$，$CeB_6$，$PrB_6$，$NdB_6$，$SmB_6$

このグループの六硼化物は，約１４００℃でフラッシングを行なうことにより結晶構造に対応したＦＥパターンを示した。エミッションの経時変化とＦＥパターンの変化の様子は互いに類似していた。

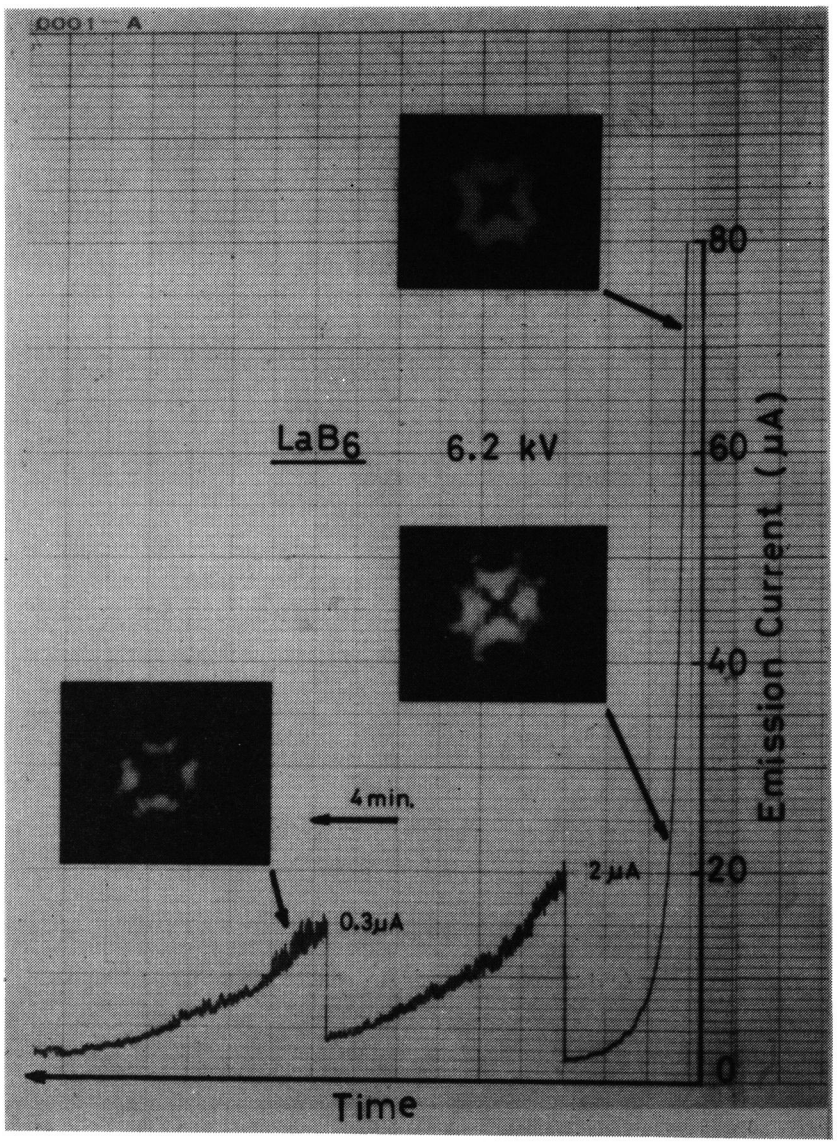



図 5.8　$LaB_6$チップからのエミッションの経時変化

以下，$LaB_6$を中心に変化の様子を述べる。

図 5.8 は初期エミッション１００μA をとったときの$LaB_6$のエミッションとＦＥパターンの経時変化を示す。エミッションはフラッシング直後から急激に減少し，１０分後には１μA と初期値の１%になってしまう。ＦＥパターンに着目すると，フラッシング直後には$LaB_6$の清浄面が露出していることに対応してきれいなパターンを示すが，時間の経過に従って残留ガスが急速に吸着していくことがわかる。そして，ガス吸着に起因する仕事関数の増大がエミッションの減衰と対応しているものとみなすことができる。また，ＦＥパターンの輝点の明滅がエミッション変動と対応しており，残留ガスの吸着，脱離，およびマイグレーションによってエミッションの変動が生じていることが判った。

次に残留ガスの吸着を防ぐためにチップを加熱しながらエミッションを取出した場合の変化について述べる。$LaB_6$ チップの加熱温度を上げるにつれてエミッションの初期減衰率は小さくなった。しかし，逆に吸着ガスもしくは表面原子のマイグレーションが著しくなって周波数の高いエミッション変動が増大し，例えばチップ温度６５０℃で $\Delta I/I$ は３０～４０％となり，室温でチップを動作させたときに比べ２～３倍増大した。さらに，８００℃以上ではチップのビルドアップが起こりエミッションは初期減衰につづいて漸次増大した。図 5.9 に $LaB_6$ チップのビルドアップの様子をＦＥパターンで示す。$LaB_6$ チップのビルドアップは＜１１０＞ゾーンに属する結晶面が発達することによって進行した。図 5.9 のＦＥパターンにおいて暗い領域がビルドアップの結果発達した結晶面であり，たとえば(B)，(D)においてはそれぞれ{311}，{411}に相当している。このように中心の囲りの結晶面が発達したため，中心の（００１）付近の曲率半径が相対的に小さくなり，(F)では強いエミッションを放射している。

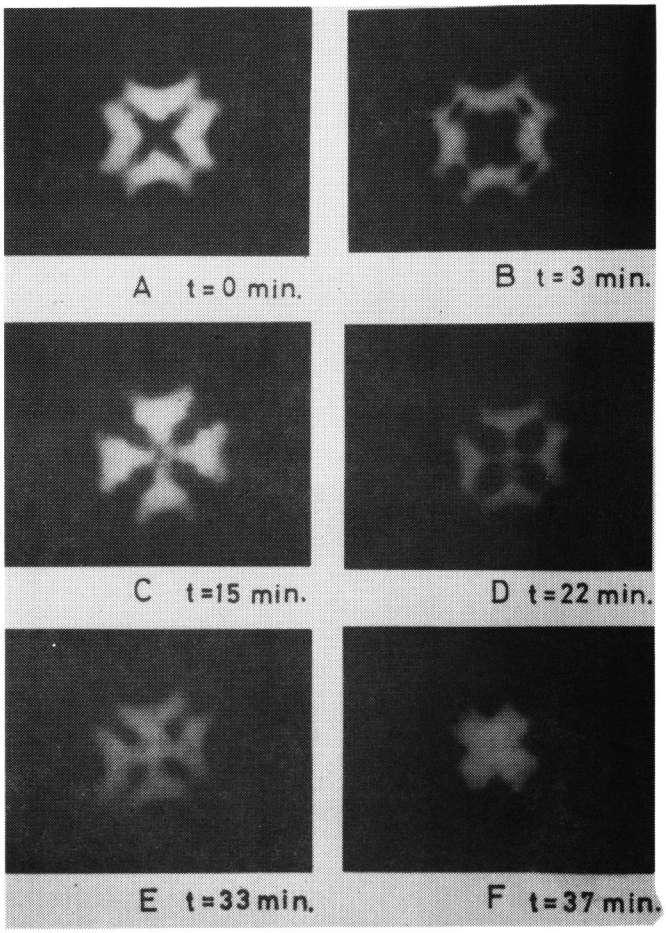



図 5.9　$LaB_6$ チップのビルド・アップの過程を示すＦＥパターン．チップ温度８００℃

このようなビルドアップはチップ表面の原子が温度と電界の作用で流動することによって起こる。$LaB_6$ では La とＢの２種類の原子が存在するが，ビルドアップの過程でこれら両原子が $LaB_6$ の組成を保って流動しているとは考えにくい。六硼化物ではＢが強固な骨組構造を形成しているのに対して金属原子はＢ原子間の結合力に比べてはるかに弱いため，表面付近ではＢの骨組構造の影響を受けながらも金属原子は温度や電界の作用である程度自由に動き得るものと考えられる。ビルドアップ現象はむしろ表面に存在する La 原子が下地の $LaB_6$ 結晶構造の影響を受けながら特定の方向に拡散したと考える方が妥当である。したがって，ビルドアップした $LaB_6$ チップ表面の組成はバルクの状態からずれていることが推定される。

$LaB_6$ 以外の $CeB_6$ ，$PrB_6$ などでもチップを加熱すると類似のビルドアップ現象が観察された。

ビルドアップが起こり始める温度は$CeB_6$，$PrB_6$，$NdB_6$，$SmB_6$の順に高温側に移行し，例えば$SmB_6$では１０００℃に加熱してもビルドアップは生じない。この差は，チップ表面で占める金属原子の割合と関係があり，表面でＢ原子に対する金属原子の割合が大きい六硼化物ほどより低い温度でビルドアップが始まるものと考える。さらに，ＦＥパターンの得易さもフラッシングをしたチップ表面の金属原子の比率と密接に関係していると思われる。チップ表面の金属と硼素の比率，ＦＥパターンおよびビルトアップ現象との関係については5.4節で再度検討を加える。

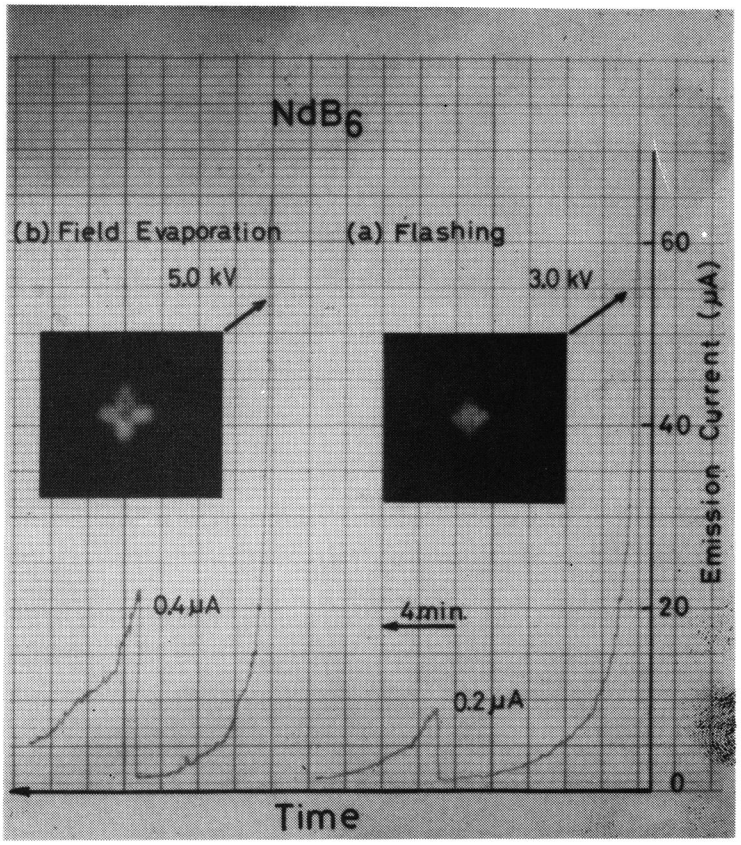



図5.１０　$NdB_6$チップのエミッションの経時変化
(a)　フラッシング法で清浄化した場合
(b)　電界蒸発法で清浄化した場合

六硼化物$MB_6$はＭとＢの二元系化合物であり，フラッシングによって得られたチップ表面の組成がバルクのそれから大きく変化している可能性が考えられる。組成変化の原因として，ＭあるいはＢの優先的蒸発，加熱による表面原子の再配列，バルク中の不純物の表面への拡散などが考えられる。そこで，チップ清浄化の手段として電界蒸発法を用いてエミッションの変化を測定した。電界蒸発法はチップに正の高電圧を印加して電界の集中する部分の原子が電界の作用でチップ表面から脱離する現象を利用したものである。[15] この操作は加熱することなしに行なうことができるので六硼化物のような化合物においてはフラッシングによる清浄化に比べてバルクの組成に近い清浄表面を得ることができる。図5.１０にフラッシング法および真空中における電界蒸発法で清浄化を行なった$NdB_6$チップのエミッションの経時変化とＦＥパターンを比較して示す。図中の(b)は(a)の状態のチップを室温で電界蒸発処理した後の特性である。電界蒸発処理の前後で60μAの初期エミッションを得るのに必要な電圧は3.0 kVから5 kVまで増大しており，ＦＥパターンも電界蒸発後では広がっており，チップの先端曲率半径が大きくなっていることがわかる。しかし，エミッションの初期減衰と変動率（$\Delta I/I$）は(a)と(b)で著しい差は認められず，$NdB_6$チップのエミッション特性はチップの清浄化法によってあまり変化しないことが

わかる。同様の傾向は$LaB_6$，$CeB_6$，$PrB_6$，$SmB_6$でも認められており，これら一連の六硼化物ではエミッションの経時変化と変動の大きさはチップの清浄化法にそれ程強く依存しないものと考えられる。

(c)　$EuB_6$

$EuB_6$は5.3.1項で述べたように結晶構造に対応したＦＥパターンを得ることができなかった。これは$EuB_6$の場合対称性を持ったＦＥパターンを得るためのフラッシングの温度範囲が極端に狭いかあるいは在在しないためと考えられる。$EuB_6$以外の六硼化物においては，表5.1に示したようにチップ表面の不純物が脱離して清浄表面が得られるフラッシング温度は約１４００℃である。そこで$EuB_6$の場合も１４００℃でフラッシング処理を行ない，エミッション特性を測定した。

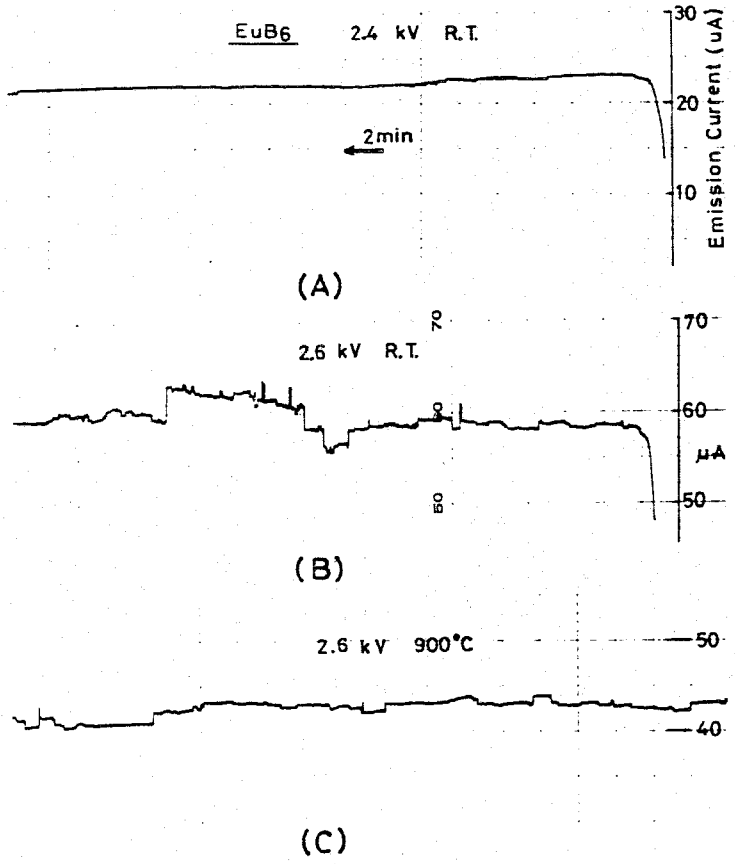



図5.11　$EuB_6$のエミッションの経時変化
(a)　室温，2.6 kV
(b)　室温，2.6 kV
(c)　９００℃　2.6 kV

図5.11に$BuB_6$のエミッションの経時変化を示す。(a)ではエミッションは電圧を印加した後，少しづつ増大して飽和値に達している。この値は2時間以上に亘る測定時間中ほぼ一定に保たれた。エミッションの変動（$\Delta I/I$）は3～5％であり，先に示した$LaB_6$チップより少ない。(b)は印加電圧を上げて測定した場合である。エミッションの値が大きくなると変動（$\Delta I/I$）が１０％程度まで増大した。(c)は(b)と同じ印加電圧のままでチップを９００℃に加熱しながら測定した場合のエミッション特性である。エミッションのレベルが加熱しない場合に比べて約３０％減少し，変動（$\Delta I/I$）も少なくなっているのがわかる。これは，チップを加熱することによってエミッションのレベルと変動の大きさが増大した$LaB_6$，$CeB_6$などの六硼化物とは逆の傾向である。$EuB_6$の場合は結晶対称性を持ったＦＥパターンが得られていないため$LaB_6$などの他の六硼化物チップのＦＥ特性と直接比較し難い面もあるが，フラッシング後のエミッションの初期変化と変動（$\Delta I/I$）は他の六硼化物より概して少

ない傾向がある。

$EuB_6$は約１４００℃でフラッシングをしたとき，電圧を印加するとエミッションが少しづつ増大して飽和するという他の六硼化物とは異った特性を示した。エミッションが一時的に増加する現象はWでも認められており，その原因として残留ガスイオンのスパッタによるチップ表面の清浄化，あるいは特定残留ガスの化学吸着による仕事関数の減少などが指摘されているが今のところ明らかではない。$EuB_6$のチップ表面で何らかの過渡現象が起っていると考えられる。印加電圧が一定のときエミッションが増大するのは，エミッションの有効表面積が増えているか，あるいは有効仕事関数が減少することに対応する。$EuB_6$の場合，ＦＥパターンは見掛上ほとんど変化しないことから，エミッションが増加する原因は有効仕事関数が減少しているためと思われる。エミッションの飽和値は同一の印加電圧に対して，チップを加熱した場合の方がそうでない場合に比べて低くなった。チップを加熱するとチップ表面の残留ガス被覆率が減少することから，$EuB_6$のエミッションの変化は主に特定の残留ガスの吸着による効果と推定される。つまり，真空系中に存在するある種の残留ガス成分が$EuB_6$チップ表面に吸着することにより実効的な仕事関数が減少してエミッションが漸次増大し，さらにガス吸着が平衡に達するとそれ以降はエミッションは一定値を示したものと解釈できる。

## 5.4　結果の検討

### 5.4.1　チップの表面構造と電界放出像の関係

六硼化物の場合，フラッシングによって結晶対称性を持ったＦＥパターンを得るためには表5.1に示した一定の温度範囲でフラッシングを行なう必要があることが明らかになった。また，六硼化物の中でも$LaB_6$，$CeB_6$は清浄なＦＥパターンが比較的得易いが，$NdB_6$，$SmB_6$では得難く，さらに$(Sr, Ba)B_6$，$EuB_6$のようにフラッシングでは結晶対称性を持ったＦＥパターンが得られないものがあることが見出された。本項では六硼化物チップの表面構造とＦＥパターンの関係について検討する。

まず，フラッシングによって結晶対称性を持ったＦＥパターンを得るために必要な条件について考えると以下の条件が挙げられる。

(a)　フラッシング処理によってチップ表面の不純物が脱離し，清浄表面が実現されていること。

(b)　初期のチップの先端形状がほぼ球表面状であること。

(c)　フラッシング時に表面元素がチップ表面である程度拡散すること。

さらに六硼化物のような化合物では，

(d)　チップの表面組成がフラッシングによってバルクの組成から著しく変化しないこと。

が必要と考えられる。

表5.1に示した六硼化物の適正なフラッシング温度範囲において，下限温度は六硼化物表面から酸化物などの不純物が脱離する温度に対応している。[11,12,13] 一方，上限温度は六硼化物$MB_6$チップ表

面において，組成（Ｂ／Ｍ）に局部的な不均一性が生じ，このため微細な島状の突出部が形成されてもはや下地のバルクの結晶構造を反映し得なくなる温度と考えられる。局部的な組成の不均一が起こる原因は六硼化物の蒸発である。六硼化物$MB_6$の蒸発は分子状ではなくて原子状のＭ，Ｂの形で起こる。[16] この六硼化物の蒸発特性については第６章で詳しく述べる。六硼化物チップ表面から蒸発する元素の比Ｂ／Ｍが６に等しくなければチップ表面の組成は初期の組成から変化する。実際，フラッシングのような短時間の高温加熱では蒸発する元素の比Ｂ／Ｍは一般に化学量論組成比の６とは一致しない。[17] さらにチップ先端は曲率半径１００～２００ｎｍの尖針状であり各種の結晶面が表面に露出している。このような結晶面の違いによっても蒸発する元素比Ｂ／Ｍが異なることが想定される。このような化学量論組成から離れた元素の蒸発が起こることによって，チップ表面の組成がバルクの組成から偏倚すると同時に局部的な組成の変化も生じ得る。表5.1に示したフラッシングの上限温度の１６００℃付近ではＭ，Ｂの表面拡散は著しくないので，チップ表面で生じた組成の不均一性はそのままチップ表面で保たれることになる。一般に非平衡状態における六硼化物の蒸発では，Ｍの方がＢに比べて蒸発し易く，[16] この結果六硼化物チップ表面にはＢに富んだ相が形成されるものと解釈できる。

六硼化物チップにおいて結晶構造に対応したＦＥパターンを得るのに必要なフラッシング温度範囲は，その下限は前掲の条件(a)に，その上限は(d)に依存するものと結論できる。このような考え方に基づく六硼化物チップの表面モデルを図5.12に示す。

つぎに，六硼化物の種類によってフラッシング温度範囲とＦＥパターンの完全さにおいて差が見いだされた原因について考えてみる。表5.1および図5.4に示されているように，フラッシング温度範囲は$LaB_6$，$CeB_6$，$PrB_6$，$NdB_6$，$SmB_6$の順に狭くなり，ＦＥパターンの完全さもこの順で劣化する傾向が認められている。さらに$EuB_6$では結晶対称性を示すＦＥパターンは得られていない。六硼化物の間のこのような差の原因としては，高温に加熱したときの蒸発特性とチップ表面のＢ／Ｍの違いが挙げられる。フラッシング温度範囲の下限が一連の六硼化物でほぼ等しいことから判断して，チップ表面から酸化物などの不純物の脱離はほぼ同一の温度で起っていることが推定される。しかし六硼化物の高温における蒸発特性は後の第６章に示したように，例えば蒸発の活性化エネルギーは$LaB_6$，$CeB_6$，$PrB_6$，$NdB_6$，$SmB_6$，$EuB_6$の順に低下し，この順で蒸発し易くなる傾向が見られる。つまり，一連の六硼化物を加熱した場合に上記の順にＭとＢの不均一な蒸発が起こり易く，このためチップの表面形状がくずれ易くなるものと考えられる。さらに，加熱処理した六硼化物表面のＢ／Ｍ比を各六硼化物間で比較すると，６章でも述べるように上記の順で表面のＢの割合が増加する傾向がある。[18 19] チップ表面の金属元素はＢ原子に比べて下地の結晶構造との結合力が弱いことから，高温では下地の結晶構造の影響を受けて拡散し得る。表面の金属原子の比率が多い$LaB_6$，$CeB_6$では高温フラッシングの間にチップ表面のスムージングやファセットが起こり易く，この結果良好なＦＥパターンが観察されたものと解釈できる。

このように六硼化物間でフラッシング温度範囲とＦＥパターンの完全さにおいて差が生じた理由は，最初に掲げた条件のうち六硼化物間で(c)と(d)の特性に差があるためといえよう。

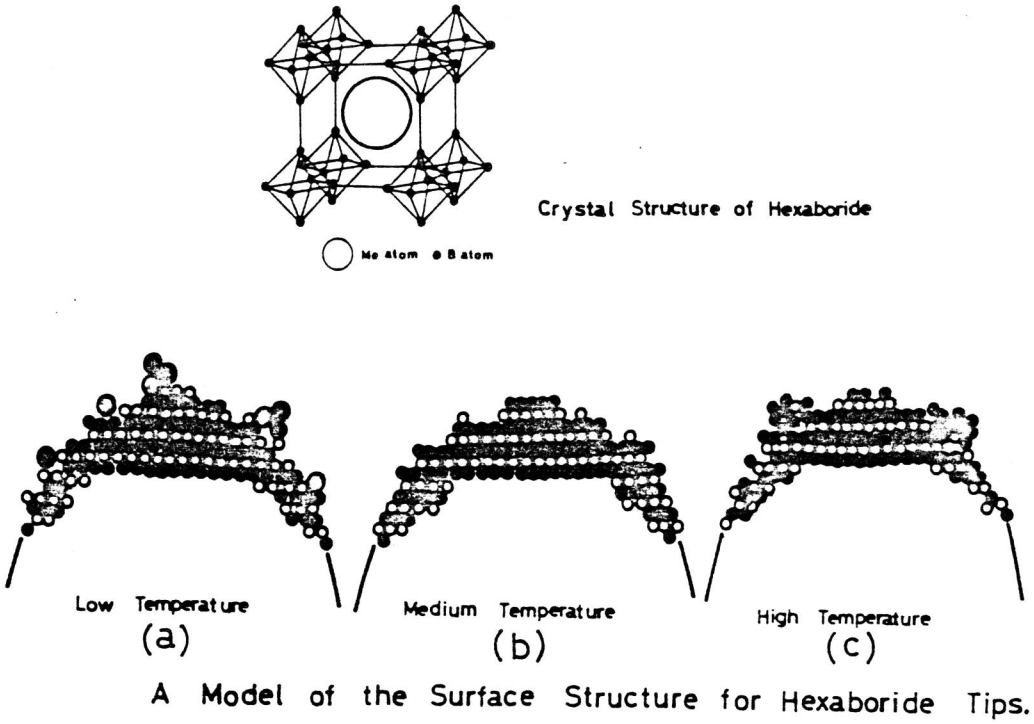



図 5.12　フラッシング温度と六硼化物チップの表面状態を示すモデル図

(a)　$T<T_1$，チップ表面には酸化物などの不純物が付着している。

(b)　$T_1<T<T_2$，不純物が脱離して清浄表面が実現されている。六硼化物の蒸発は顕著ではない。

(c)　$T>T_2$，六硼化物を構成する金属元素の蒸発特性の差によってチップの表面組成と構造がくずれてくる。

### 5.4.2　六硼化物の物理的性質とエミッションの安定度の関係

(1)　仕事関数，電気陰性度

フィールド・エミッターのエミッション特性はFowler－Nordheimの式に示されるように仕事関数に強く依存し，さらにエミッションの変動は真空中の残留ガスの吸着やマイグレーションに起因する仕事関数の変化と密接な関係がある。ここではフラッシングした六硼化物チップのエミッションの安定度について検討してみる。

フィールド・エミッターの放出電流密度 $J$ は，Fowler－Nordheimの式として次式で与えられる。[20)]

$$J = \frac{1.55\times10^{-6}\ F^2}{\phi\ S^2(y)}\ \exp\left(-\frac{6.86\times10^7\ \phi^{3/2}}{F}\cdot v(y)\right) \tag{5.1}$$

$$v(y) = 2^{-1/2}\sqrt{1+\sqrt{1-y^2}\left\{E(k)-\left(1-\sqrt{1-y^2}\right)K(k)\right\}} \tag{5.2}$$

$$S(y) = v(y) - \frac{2}{3}\,y\,\frac{dv(y)}{dy} \tag{5.3}$$

$$y = 3.79\times10^{-4}\ F^{1/2}/\phi \tag{5.4}$$

$$k^2 = \frac{2\sqrt{1-y^2}}{1+\sqrt{1-y^2}} \tag{5.5}$$

$E(k)$，$K(k)$ は楕円関数

ここで$F$は電界強度（V／Å），$\phi$はチップ材料の仕事関数（eV）である。$v(y)$，$S(y)$はGoodらによって表にまとめられている。[21] これによれば，本実験条件のようにyの値が小さい場合には近似的に$v(y)\approx1$，$S(y)\approx1$とみなすことができる。このとき（5.1）式は簡単化して以下のように表わせる。

$$J = A\ \exp\left(-B\,\phi^{3/2}/F\right) \tag{5.6}$$

ここで，A，Bは定数である。（5.6）より，

$$\frac{\Delta J}{J} = -\frac{3}{2}\ \frac{B}{F}\ \phi^{1/2}\cdot\ \Delta\phi = \frac{3}{2}\ln\left(\frac{J}{A}\right)\cdot\frac{\Delta\phi}{\phi} \tag{5.7}$$

（5.7）より明らかなことは，電流変動の大きさは真空中の残留ガスのチップ表面への吸着やマイグレーションによって起こる仕事関数の変動（$\Delta\phi$）に大きく依存することである。またチップの仕事関数（$\phi$）が大きいほど，同じ$\Delta\phi$の変化に対して電流変動が小さくなることがわかる。

単位面積あたりの吸着分子数を$N$とすると，ガス吸着によって引き起こされる仕事関数の変化$\Delta\phi$は半実験式的に次式で与えられる。[22]

$$\Delta\phi = 2\pi\mu N \tag{5.8}$$

ここで$\mu$はチップ材料の電気陰性度$\chi$と吸着ガスの電気陰性度$\chi'$の差によってつくられる双曲子モ

ーメントであり，

$$\mu = \chi - \chi' \tag{5.9}$$

と表わせる。

（5.7），（5.8），（5.9）より，電流変動に関して次の関数が成り立つ。

$$\frac{\Delta J}{J} = \frac{3}{2} \ln\left(\frac{J}{A}\right) \cdot \frac{2\pi N(\chi - \chi')}{\phi} \tag{5.10}$$

さて，ここで，希土類六硼化物の仕事関数，元素の電気陰性度とエミッションの安定度を比較してみる。表5.2に仕事関数値，希土類六硼化物を構成する元素の電気陰性度，フラッシング直後のエミ

表5.2　六硼化物の仕事関数，元素の電気陰性度，エミッションの安定度の比較

| Hexaboride $MB_6$ | Work function (eV) | | | $\chi^*$ | Current characteristics | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\phi_{F-N}$ | Ref. (24) | Ref. (25) | | Dumping** (%) | Stability $\Delta I/I$ (%) |
| $LaB_6$ | 2.8 | 2.8 | 2.86 | 1.17 | 99 | 20−30 |
| $CeB_6$ | 3.0 | 3.0 | 3.02 | 1.18 | 99 | 20−25 |
| $PrB_6$ | − | 3.4 | 3.16 | 1.18 | 98 | 20−25 |
| $NdB_6$ | 2.1 | 3.3 | 3.19 | 1.19 | 99 | 10−20 |
| $SmB_6$ | 3.9 | 4.4 | 4.24 | 1.17 | 95 | 5−10 |
| $EuB_6$ | − | 4.5 | 4.32 | 1.23 | −40 | 3−5 |
| (W) | 4.5 | − | − | 1.7 | 98 | 2−3 |

*：Electro negativity of rare-earth metal element

**：Initial current dumping for 10 minutes.

ッションの初期減衰の大きさ，およびエミッションの変動率を比較して示す。仕事関数はFowler−Nordheimプロットの傾きから算出した値と文献値の両方を示した。F−Nプロットからの仕事関数の算出において各六硼物チップの先端曲率半径の値はチップを電子顕微鏡で撮影することによって求

めた。電気陰性度に関しては，厳密には六硼化物を形成している場合の値を用いる必要があるが，評価が困難であるので表5.2ではGordyの計算式[23]に基づいて得られた元素の電気陰性度を示した。

真空中で六硼化物チップ表面に吸着すると考えられる残留ガスは水素，一酸化炭素，酸素，二酸化炭素，水蒸気などである。これらのガス元素の電気陰性度はH（2.13），O（3.45）と希土類元素や硼素に比べて大きい値を示す。CO，$CO_2$，$H_2O$に関する電気陰性度は報告されていないが，Wエミッタへの吸着の実験結果などから，H，Oと同程度もしくはそれ以上の電気陰性度の値を持つことが推定される。

表5.2の各元素の電気陰性度を比較すると，希土類の金属元素は1.17（La）～1.23（Eu）とほぼ等しい。Bの電気陰性度は1.9であり，いずれの六硼化物でも共通である。したがって，各六硼化物チップの表面層における金属元素とBの比率が等しいなら，ガスの吸着脱離によって同程度の仕度関数の変動が生ずるはずである。ところが表5.2において，エミッションの安定度を比較すると$LaB_6$から$PrB_6$まではほぼ同じで，さらに$NdB_6$，$SmB_6$，$EuB_6$の順序で良くなっていることがわかる。この傾向は，仕事関数が大きくなっていく順もしくはチップの表面組成においてB濃度が増えていく順とほぼ一致している。仕事関数が大きく，表面がBに富んだ六硼化物ほどエミッションの安定度が良いことがわかる。六硼化物の仕事関数は表面の組成（B／N比）と関係があり，B濃度の大きい六硼化物ほど仕事関数が大きい傾向があるため，エミッションの安定度は六硼化物の表面組成（B／N比）と対応しているものとみることもできる。表面において電気陰性度の小さい希土類金属原子の存在割合の小さい$SmB_6$や$EuB_6$ほどエミッションの変動が少ないことは，仕事関数の変動が専ら希土類金属原子の吸着ガスとの相互作用によって起っていることを示している。表面の性質が電気陰性度の大きいBの性質に近づくほど，エミッションの変動が減少することになる。一連の希土類金属の六硼化物の電界放出特性は，希土類金属の種類の違いよりもまず表面B／M比に強く依存するものと解釈できる。

(2) 硬度，耐イオン衝撃性

本実験で測定した初期的なエミッション特性の範囲では，硬度，耐イオン衝撃性とエミッションの安定度の間に直接的な関係は認められない。これらの性質はエミッタを低真空で動作させたとき，あるいは長時間動作させた場合に影響が出てくるものと推定される。

## 5.5 結　言

＜001＞方位のアルカリ土類，希土類の六硼化物単結晶について，$10^{-7}$ Pa 以下の真空中で電界放出特性を測定した。その結果，以下の事項が明らかになった。

(1) 希土類六硼化物の$LaB_6$，$CeB_6$，$PrB_6$，$NdB_6$，$SmB_6$において結晶構造に対応したFEパターンを得た。適切なフラッシング温度範囲はほぼ1400～1600℃である。原子番号の小さい希土類元素の六硼化物の方が対称性を持ったFEパターンを得易い傾向がある。

(2) フラッシングによって対称性のあるFEパターンを得るための加熱温度範囲（$T_1 < T < T_2$）

において，下限温度（$T_1$）はチップ表面から不純物が脱離する温度であり，上限温度（$T_2$）は六硼化物を構成する元素間の蒸発速度の差によってチップ表面の組成と形状がくずれ始める温度と考えられる。（Sr，Ba）$B_6$ と $EuB_6$ の場合に結晶対称性を持ったＦＥパターンが得られなかったのは，$T_1$と$T_2$ が交叉しているためと解釈できる。

(3) フラッシングによって清浄化した六硼化物チップのＦＥパターンはＦＩＭ像との対応から，チップ表面の電界強度の強弱に強く依存しているものと考えられる。

(4) 希土類六硼化物のエミッションの安定度は，仕事関数の大きな六硼化物ほど良い傾向が見い出された。これはチップ表面のＢ濃度の大きい傾向と一致する。

## 5.6 参考文献


1) M.I.Elinson and G.A.Kudintseva, Radiotekh. Electron. 7(1962) 1151.

2) G.A.Kudintseva, G.M.Kudintseva, B.P.Sabchenko, and B.H. Schrednik, Izv. Acad. Nauk SSSR 35(1971)239.

3) J.Nishida, J.Appl. Phys. 38(1967)5417.

4) J.Kudo and S.Nakamura.Japan.J.Appl. Phys. 14(1974)52.

5) J.Kudo, S. Nakamura, and T. Kuroda, Japan.J.Appl. Phys. 14(1974) 151.

6) F.S.Baker, A.R. Osborn, and J. Williams, Nature 239(1972)96.

7) C.Lea, J. Phys. D. 6(1973)1105.

8) M.Futamoto, S.Hosoki and U. Kawabe, Surface Sci. 86(1979)718.

9) S.Hosoki, S. Yamamoto, M. Futamoto, and S. Fukuhara, Surface Sci. 86(1979)723.

10) R.Shimizu, Y. Kataoka, T. Tanaka, and S. Kawai, Japan.J.Appl. Phys. 14(1975)1089.

11) S.Hosoki, S. Yamamoto, K. Hayakawa, and H. Okano, Japan.J.Appl. Phys. Suppl.2.(Part 1)(1974)285.

12) M.Futamoto, M. Nakazawa, S. Hosoki, K. Usami, and U. Kawabe, J. Appl. Phys 51(1980)3869.

13) M. Nakazawa, M. Futamoto, S. Hosoki, and K. Usami, Japan.J.Appl. Phys. 19(1980)1267.

14) R.W.Johnson and A.H. Daane, J. Phys. Chem. 65(1961)909.

15) E.W.Muller and T.T. Tsong, Field-Ion Microscopy (American

Elsevier, New York, 1969).

16) B.Goldstein and D.J. Szostak, Surface Sci.74(1978)461.

17) E.Storms and B. Mueller, J. Phys. Chem. 82(1978)51.

18) L.W.Swanson and D.R. Mcneely, Surface Sci. 83(1973)11.

19) M.Aono, T. Tanaka, E. Bannai, C. Oshima. and S. Kawai, Phys. Rev. B16(1977)3489.

20) R.H.Fowler and W. Nordheim, Proc. Roy. Soc. A119(1928)173.

21) R.H.Good and E. W. Muller, Handbuch der Physik. 2nd. ed. 35. (Springer, Berlin, 1956).

22) L.W.Swanson and A. E. Bell, Advances in Electronics and Electron Physics. 32(1973)285.

23) W.Gordy and W. J. O. Thomas, J. Chem. Phys. 24(1956)439.

24) G.V.Samsonov, High-Temperature Compounds of Rare Eerth Metals with Nonmetals. (Consultants Bureau, New York, 1965).

25) M.Futamoto, M. Nakazawa and U. Kawabe, Surface Sci·100(1980)470.

# 第6章　六硼化物の熱電子放出特性と表面状態

## 6.1　緒　　言

アルカリ土類，希土類の六硼化物が良好な熱電子放出特性を示すことは，1951年にLafferty[1]によって始めて報告された。なかでも$LaB_6$は特に優れた熱電子放出特性を示し，以後，高輝度の電子線源材料としての実用化研究が開始されるきっかけとなった。六硼化物に関する研究は，当初単結晶試料が得られなかったため粉末状や焼結体状の試料を用いて行なわれ，とくに$LaB_6$を中心に熱電子放出特性や残留ガスとの反応性などが調べられた。[2,3] また，より高輝度の材料を求めて$(La,Ba)B_6$，$(Sr,Ba,La)B_6$などの多元系六硼化物が合成され，その熱電子放出特性も測定された。[4]

電子放出特性は材料の表面状態，とくに表面組成，不純物，結晶構造などに敏感に影響されるため，六硼化物の電子放出特性を正しく把握するためには高純度の単結晶試料が望まれる。第2章でも述べたように1975年以降六硼化物の単結晶育成が試みられ，$LaB_6$に関して結晶面による仕事関数の違い[5,6,7,8] 表面構造[9,10,11] あるいは酸素ガスとの反応[12,13,14,15,16,17] などについて精力的な研究がなされてきた。$LaB_6$以外の六硼化物では$BaB_6$，$CeB_6$，$SmB_6$単結晶の表面構造や熱電子放出特性が調べられている。[18] しかしながら，一連の希土類六硼化物の表面状態と熱電子放出特性の関係を比較検討した例は少なく，[19] 三元系六硼化物にいたってはその表面状態はほとんど調べられていない。三元系六硼化物の場合，熱電子を放出する加熱状態においてはバルクと表面の組成が異なることが考えられる。これは高温においては，三元系六硼化物を構成する元素の蒸発速度，残留ガスとの反応性，あるいは拡散速度に差があることが考えられるからである。

本章においては，一連の二元系，三元系六硼化物の熱電子放出特性と表面状態との関係を明らかにすることを目的として，Aℓ－フラックス法で育成した単結晶を試料に用いて，熱電子放出特性，蒸発特性，および表面組成を測定した。[20]

## 6.2　実験方法

### 6.2.1　熱電子放出特性の測定方法

熱電子放出特性の測定に用いた試料は，Aℓ－フラックス法で育成した二元系六硼化物$LaB_6$，$CeB_6$，$PrB_6$，$NdB_6$，$SmB_6$および$EuB_6$の六種類と，$LaB_6$をベースとした三元系六硼化物$(La_{0.08}Sr_{0.92})B_6$，$(La_{0.98}Ba_{0.02})B_6$，$(La_{0.54}Ce_{0.46})B_6$，$(La_{0.09}Pr_{0.91})B_6$，$(La_{0.55}Pr_{0.45})B_6$，$(La_{0.88}Pr_{0.12})B_6$，$(La_{0.58}Sm_{0.42})B_6$，$(La_{0.97}Dy_{0.03})B_6$，および$(Ce_{0.95}Ba_{0.05})B_6$の9種類である。<001>方位の棒状単結晶をガラス状炭素フィラメントに接合して熱電子放出特性の測定に供した。試料の構造は第8章に詳しく述べる直熱形$LaB_6$陰極[14]と同様であり，炭素フィラメントに通電することにより，六硼化物単結晶を高温に加熱できるようになっている。ただし，本実験では六硼化物単結晶を炭素フィラメントに接合した後の単結晶表

面の不純物を除去するための電解研摩を最少限に止めて，角柱状の形状が保たれるように配慮した。この電解研摩の過程で単結晶の角部が曲率半径数ミクロンの丸みをおびたが，その他の部分は単結晶育成の際に形成された｛００１｝晶癖面が保れた。従って，熱電子放出に寄与する結晶面は{001}とみなすことができる。また単結晶の長さは炭素フィラメントを通電加熱したとき熱がチップに良く伝わるように１mm以下とした。単結晶の太さは１００～２００μmとした。炭素フィラメントと六硼化物単結晶の温度差は，微小光高温計の測定によれば$LaB_6$の場合で１６００℃において最大１０℃以下であり，単結晶の長手方向の温度分布は殆んど認められなかった。そこで，本実験では六硼化物の温度は炭素フィラメントの温度とほぼ等しいとみなして，炭素フィラメントの温度を採用した。

六硼化物単結晶の電子放出に対する有効表面積は，各チップを前後左右の４方向から１００～２００倍の光学顕微鏡写真を撮影し，この写真から算出した。チップ表面の起伏などのために，この方法で測定した有効表面積には最大１０％程度の誤差がある。

図6.1に熱電子放出特性の測定装置を示す。排気系は４インチの油拡散ポンプ（Edward 製，Oilサンドバック５），Tiゲッターポンプおよび液体窒素トラップからなっており，到達真空度は$2\times10^{-6}$ Paである。熱電子放出特性の測定は，まず１６５０℃で１～２時間チップを加熱してチップの清浄化を行なった後，ファラデーカップに正の高電圧を印加し，高圧側に直列に挿入した電流計でエミッション量を測定した。エミッション量と印加電圧の関係をSchottkyプロットし，零電界に対応する放出電流密度を各温度について求めた。

熱電子放出の放出電流密度$J$は次のRichardson－Dushmanの式で与えられる。

$$J = A(1-r)T^2 \exp[-\phi/kT] \qquad (6.1)$$

ここでAは定数で理論的には $4\pi mk^2e/h^3 = 120\ \mathrm{amp/cm^2\cdot k^2}$で与えられる。rは反射係数，$\phi$は仕事関数，kはボルツマン定数，Tは絶対温度である。

仕事関数$\phi$は一般に２通りに評価されている。一つは有効仕事関数$\phi_E$であり，（6.1）式においてAの理論値$A=120\ \mathrm{amp/cm^2\cdot k^2}$，$r=0$を仮定し，実験的に得られる温度Tと零電界に外挿した飽和電流密度$J_0$を用いて，

$$\phi_E = -kT\ln(AT^2/J_0) \qquad (6.2)$$

で与えられる。他の一つは見かけの仕事関数またはRichardson の仕事関数$\phi_R$であり各温度Tで零電界へ外挿して求めた電流密度$J_0$を$\ln(J_0/T^2)\sim1/T$プロットし，その勾配から

$$\phi_R = -k\,d\ln(J_0/T^2)/d(1/T) \qquad (6.3)$$

の式に従って得られる。

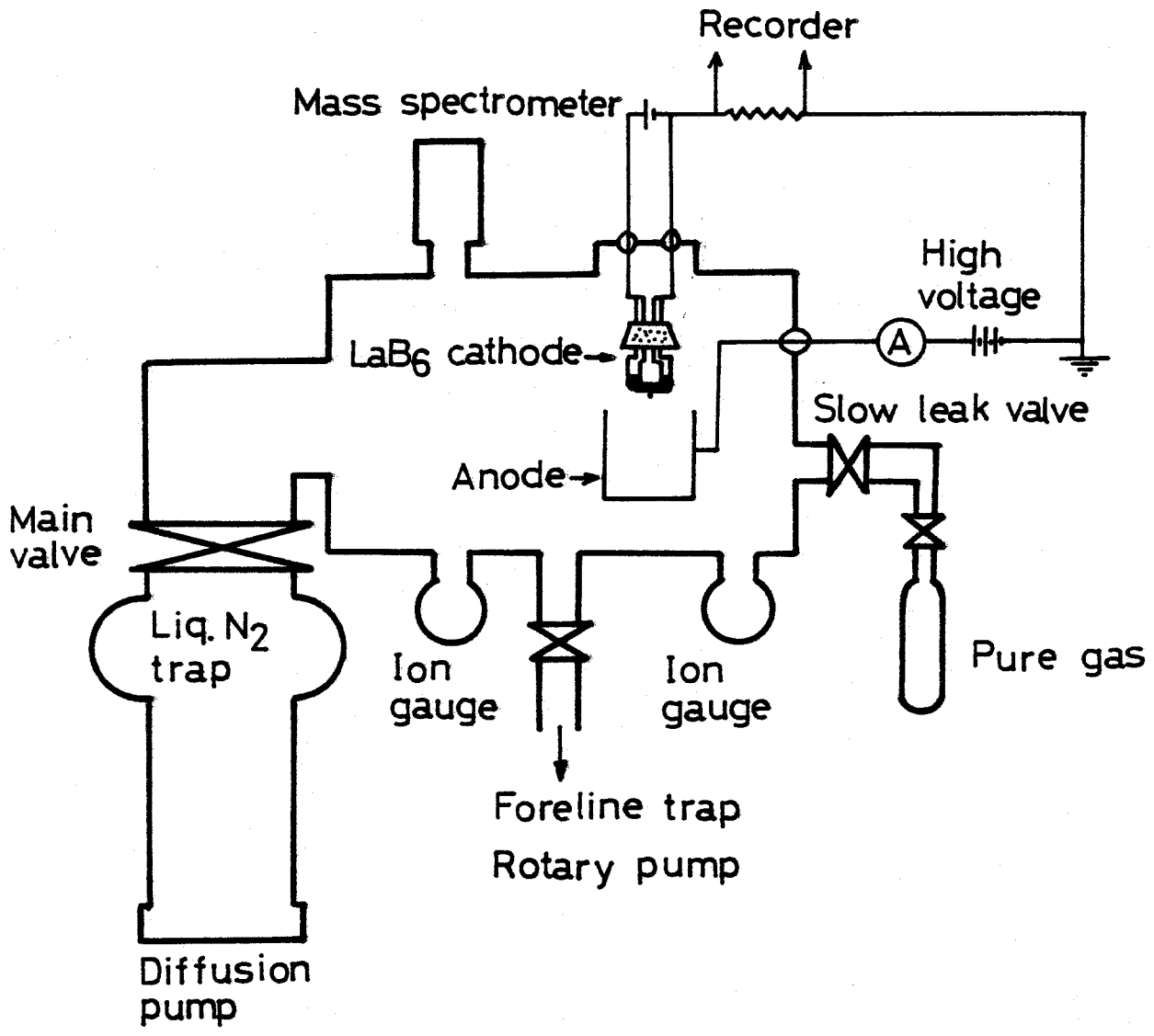



図 6.1　熱電子放出特性の測定装置

このように２通りの仕事関数の求め方があるが，一般にRichardson プロットは測定温度範囲によって勾配が異なることが多いため，ここでは主として有効仕事関数 $\phi_E$ として求めた。

6.2.2　オージェ電子分光法による表面分析

電子放出材料においては電子を放出する状態，つまり加熱状態の表面組成が重要である。オージェ電子分光法（ＡＥＳ）は表面の数原子層以下の組成を知るのには最適な方法である。本実験では二元系，三元系の各六硼化物の加熱状態もしくは室温にクエンチした状態の表面組成をマイクロ・プローブのＡＥＳ分析装置[21]で調べた。図 6.2 に測定系の概要を示す。系の到達真空度は $6\times10^{-6}$ Pa

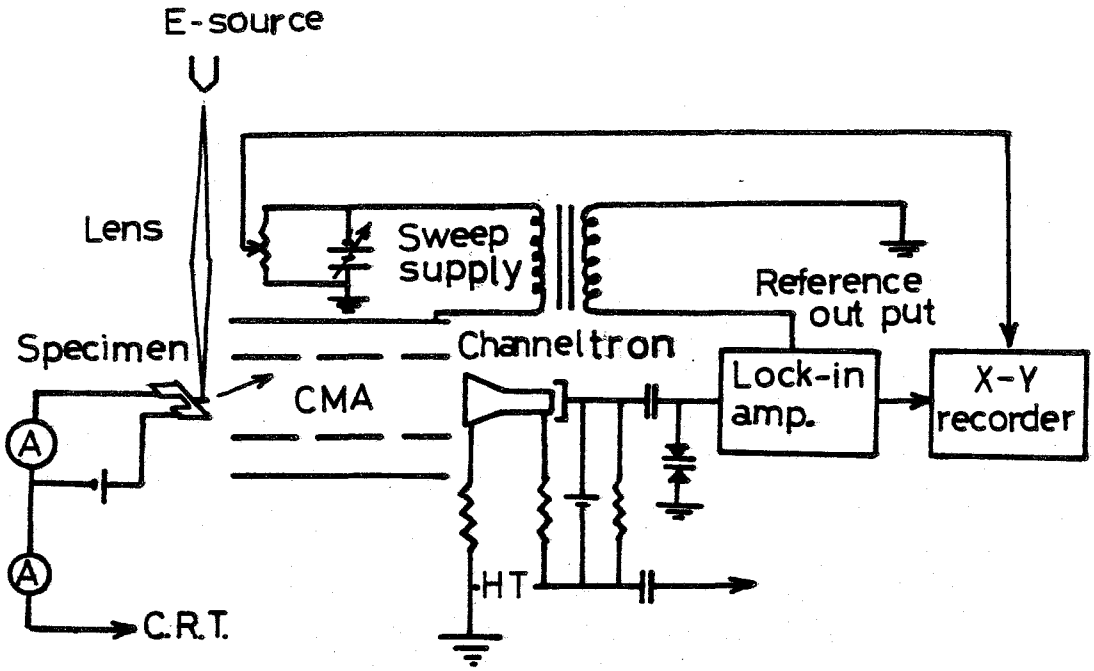



図 6.2　マイクロ・プローブ・オージェ電子分光測定装置の概略

であり，ビーム径は数ミクロンである。一次電子の加速電圧は 9.0 kV，電流値は 0.5 μA である。炭素フィラメントに取付けた六硼化物単結晶はフィラメントに通電することによって加熱することができる。電子ビームは六硼化物単結晶にほぼ垂直に入射させ，{ 0 0 1 } 面について分析を行なった。試料の分析位置はＳＥＭ像もしくは吸収電流像によって決定した。

二元系六硼化物のＡＥＳ分析では，まず表面の清浄化過程を調べ，ついで高温で加熱した状態のＡＥＳスペクトルを測定した。表面の清浄化過程については第７章で $LaB_6$ で詳しく検討する。本章では高温加熱状態における表面組成について主に検討する。

三元系六硼化物（La，M）$B_6$ のＡＥＳ分析では，とくに表面における La とＭの比率に注目して分析を行なった。電解研摩した状態の試料，もしくは Ar イオンスパッタ法で清浄化した試料を室温から１７００℃まで約５０℃おきにステップ状に加熱して，各温度でＡＥＳスペクトルを測定した。各温度における加熱時間は５～１０分である。この方法により，加熱温度と表面の La ／Ｍの関係を調べた。また，同一温度において連続加熱を行なって加熱時間に対する La／Ｍの変化を調べた。加熱によって形成された表面層の厚さを知るために，加熱処理を行なった六硼化物試料を室温にクエンチし，この表面を Ar イオンでスパッタしてスパッタ時間に対するＡＥＳ信号強度の変化を測定した。Ar イオンのスパッタ条件は，加速電圧２ kV，イオン電流密度が約７ μA／$cm^2$ とした。La とＭのＡＥＳ信号に対する感度補正はそれぞれの酸化物 $La_2O_3$，$M_2O_3$ について同一条件でＡＥＳスペクトルを測定し　これらの酸化物では La，Ｍの酸素に対する比は一定であると仮定して相対感度係

数を求め，この値を用いて行なった。六硼化物試料の温度測定は6.2.1項に述べたのと同様に光高温計によって行なった。

6.2.3　蒸発特性の測定

四重極質量分析計（NEVA－NAG531）を用いて，一連の六硼化物を加熱したときの蒸発物とその量の温度依存性を測定した。六硼化物を真空中で加熱したとき蒸発する物質は原子状の金属とBである[9,22]。ここでは上記質量分析計により，六硼化物の加熱温度と各原子の蒸発量の関係を調べ蒸発の活性化エネルギーを求めた。

測定中の真空度は$4\times10^{-7}$Pa以下である。六硼化物試料は{001}を持つ2×5×0.05 $mm^3$程度の板状単結晶を用いた。この結晶を幅約2mm，厚さ0.1mmの炭素リボンの表面に，接着剤にガラス状炭素を用いてはりつけて実験試料とした。この試料をシャッターを介して質量分析計の分析ヘッドに対向して取付けた。六硼化物結晶の加熱は炭素リボンに通電することによって行なった。

蒸発の活性化エネルギーの測定では，活性化エネルギーを精度良く求めるためには試料の温度をとくに正確に測定することが不可欠である。本実験ではこのために赤外線検出方式の微小マイクロパイロメータ（Barns Eng. Co，ROS－2）を使用した。拡大レンズにより2$mm^{\phi}$の微小領域の温度を測定することができ，測定精度は±0.5℃である。また，真の温度を知るためには六硼化物の輻射率を知る必要があるが，単結晶の六硼化物ではその値はほとんど知られておらず，一方，焼結体について求めたデータは文献によるばらつきが大きい。そこで，本実験では六硼化物と炭素リボンの温度は同一とみなして，炭素の輻射率$\varepsilon=0.79$（$\lambda=0.65\,\mu m$）[23]としてすべて炭素リボンの温度を測定することによって求めた。測定温度範囲は1500～2100℃である。

6.3　実験結果

6.3.1　二元系六硼化物

6.3.1.1　熱電子放出特性

六硼化物の熱電子放出特性を評価するに際して，まず六硼化物単結晶を保持しているガラス状炭素フィラメントからの熱電子放出の量を知っておくことが必要である。Richardson プロットの傾きから求めたガラス状炭素の仕事関数は $\phi_R=4.4\pm0.2$ eV（1400～1800℃）であった。放出電流密度は仕事関数に強く依存するため，六硼化物の仕事関数がガラス状炭素の $\phi_R=4.4$ eVに比べて十分小さい場合はフィラメントからの熱電子の影響をほとんど無視できる。大部分の六硼化物はこの条件にあてはまるが，本実験では六硼化物を取りつけていない炭素フィラメントの温度と放出電流密度をあらかじめ測定しておき，六硼化物単結晶をつけた場合の放出電流密度から差し引くことによって正味の放出電流密度と加熱温度の関係を求めた。

図6.3に二元系六硼化物の放出電流密度と加熱温度の関係を示す。図6.3のデータは各六硼化物チ

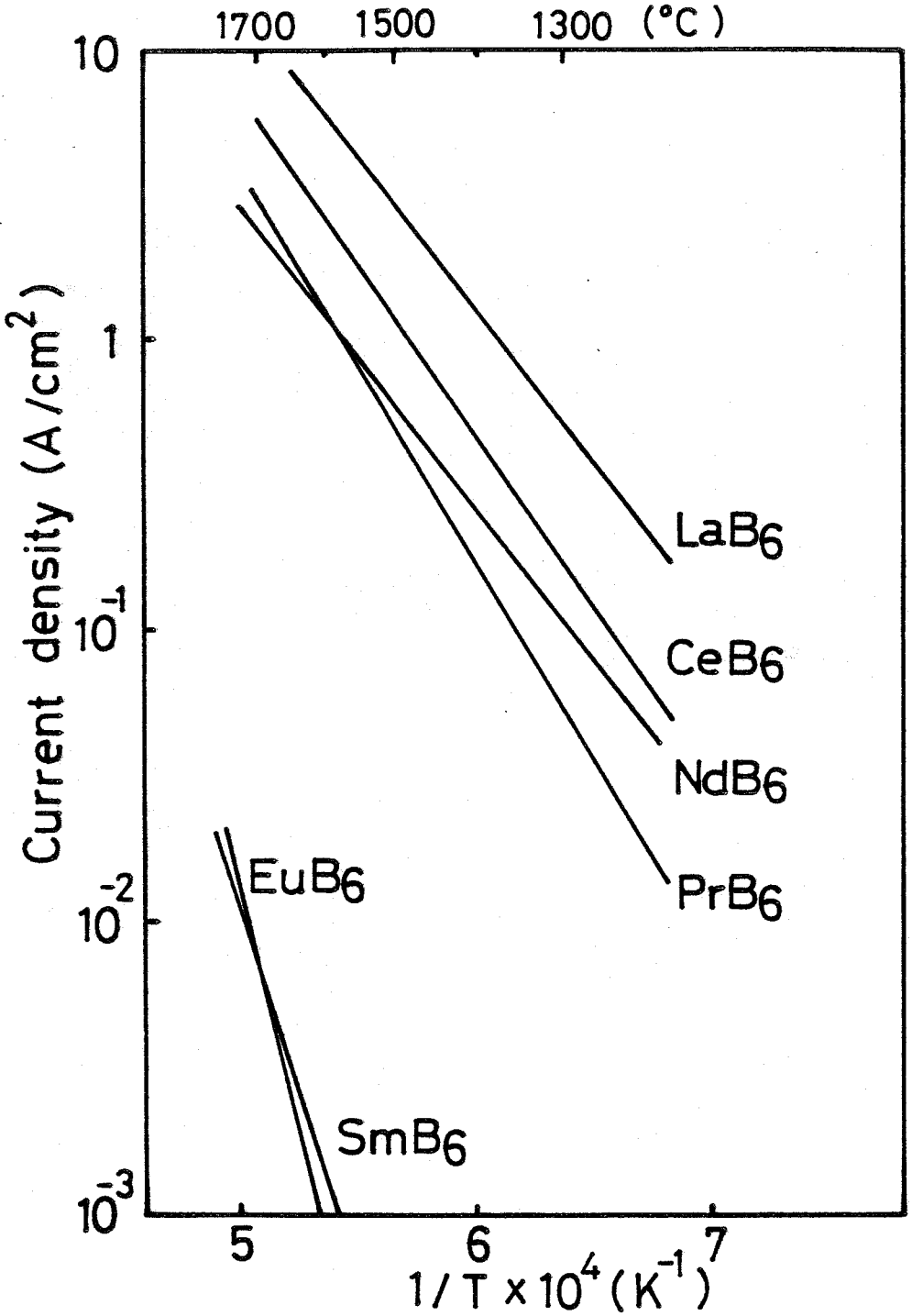



図 6.3　二元系六硼化物の放出電流密度と加熱温度の関係

ップ２本について各々２回測定した値の平均値を示したものである。同一チップで２回測定したときの誤差は数パーセント以下であったが，２本の異なるチップについて測定した際の誤差は最大５０％

であった。この原因は，温度測定の誤差（±５℃）と六硼化物単結晶の表面積の測定誤差（±１０％）に起因するものと思われる。図6.3より明らかなように，二元系六硼化物の中で最も優れた熱電子放出特性を示すのは$LaB_6$であることがわかる。１６００℃における放出電流密度で比較すると，$LaB_6$は8.5 A／$cm^2$で，２番目に優れた熱電子放出特性を示す$CeB_6$の3.1 A／$cm^2$よりも倍以上優れている。六硼化物のうち$SmB_6$と$EuB_6$の放出電流密度は他の六硼化物に比べて２桁以上低い。

表6.1に図6.3より求めた仕事関数$\phi_R$，$\phi_E$の値を文献値[6,7,18]と比較して示す。$\phi_E$の値は１６００℃における値である。表6.1に示した$\phi_R$，$\phi_E$は必ずしも一致していないが，これは仕事関数に温度依存の項があるためである。

6.3.1.2　表面分析

電解研摩した状態の六硼化物$MB_6$表面からは，M，B以外にC，Oが検出され，M，BのＡＥＳ信号強度は低い。六硼化物結晶を真空中でほぼ１４００℃以上の温度に加熱するとC，Oが脱離して六硼化物の清浄表面が露出してM，BのＡＥＳ信号強度が増大した。この清浄化過程はいずれの六硼化物も同様であった。この過程については第７章で$LaB_6$について詳しく述べる。本章では高温におけるＡＥＳ分析の結果について述べる。図6.4は１６５０℃で１時間以上加熱した六硼化物単結晶表

表6.1　二元系六硼化物の仕事関数

| Hexaboride | This study | | Reference | | Comments | Ref. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $MB_6$ | $\phi_E$ (1600 ℃) | $\phi_R$ (1300−1700 ℃) | $\phi_E$ (1327 ℃) | $\phi_R$ (1100−1400 ℃) | | |
| $LaB_6$ | 2.86 ± 0.04 | 2.3 ± 0.1 | 2.70 ± 0.05 | | (001) plane | (8) |
| | | | − | 2.8 | (001) plane | (6) |
| $CeB_6$ | 3.02 ± 0.03 | 2.3 ± 0.1 | 2.62 ± 0.05 | | (001) plane | (8) |
| $PrB_6$ | 3.16 ± 0.09 | 2.7 ± 0.15 | − | 2.3 | polycrystal | (7) |
| $NdB_6$ | 3.19 ± 0.05 | 2.3 ± 0.1 | − | 1.6 | polycrystal | (7) |
| $SmB_6$ | 4.24 ± 0.07 | 4.0 ± 0.2 | 3.92 ± 0.05 | | (001) plane | (8) |
| $EuB_6$ | 4.32 ± 0.07 | 4.2 ± 0.2 | − | − | − | − |

$\phi_E$ : Effective work function　　$\phi_R$ : Richardson work function

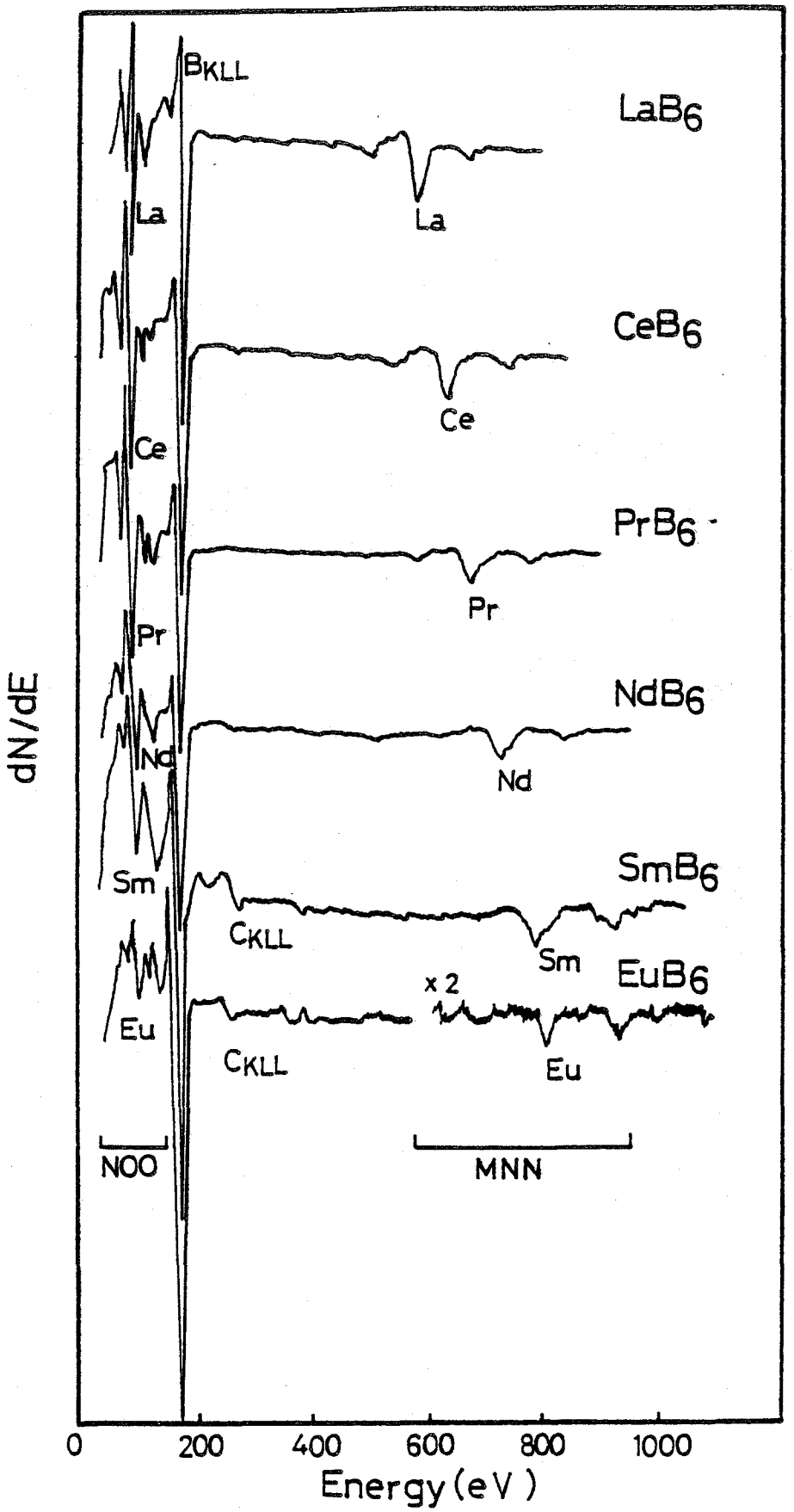



図 6.4　加熱状態の六硼化物単結晶表面から得られたＡＥＳスペクトル（T≒１６５０℃）

面から得られた典型的なＡＥＳスペクトラムである。１６５０℃で１時間の熱処理は二元系六硼化物の場合表面の定常状態を実現するには十分であり，さらに長時間加熱してもスペクトルの形状は変化しなかった。また，各六硼化物のＭとＢのＡＥＳ強度は六硼化物の温度を１４００～１７００℃の範囲で変えてもほとんど変化しなかった。すなわち，図6.4に示すＡＥＳスペクトルは加熱状態における代表的なスペクトルとみなすことができる。$SmB_6$と$EuB_6$では，微量のＣに対応するピークが検出されている。表6.2はＭとＢのピーク強度比を一連の六硼化物について比較ししたものである。ここでＢ（ＫＬＬ）／Ｍ（ＭＮＮ）もしくはＢ（ＫＬＬ）／Ｍ（ＮＯＯ）は表面のＢとＭの組成比に対応しているとみなすことができる。ただし，Ｍの種類が違うとＡＥＳ感度が異なるので，そのままでは六硼化物間のＢとＭの組成比の大小を比較することはできない。希土類金属のＡＥＳ電子の（ＭＮＮ）遷移に対する感度係数は表[24]にまとめられているので，この値を用いて各六硼化物から得られたＢ（ＫＬＬ）／Ｍ（ＭＮＮ）値をもとにして各六硼化物間でＢとＭの割合が相対的にどう変化するか比較することができる。表6.2のｎ（B）／ｎ（M)は各六硼化物のＢ（ＫＬＬ）とＭ（ＭＮＮ）のオージェ感度係数[24]を考慮して，表面層のＢとＭ原子の比を求めたものである。オージェのデータから組成の定量を行なうためには，密度，背面散乱の効果，化学効果，電子のエネルギー差による平均自由行程などの補正を行なう必要があり，この際種々の仮定がなされるのでその組成の絶対値の精度には議論の余地がある。しかし，同一の結晶構造を持つ六硼化物について同様の取扱を経て得られたｎ（B）／ｎ（M)の値は，少なくとも六硼化物間の表面層におけるＢとＭ原子の割合の傾向を示すもの

表6.2　二元系六硼化物$MB_6$のＡＥＳスペクトルの強度比

| Hexaboride $MB_6$ | Ratio of Auger peak to peak intensity | | | Relative AES intensity of metal element a) | n(B)／n(M) b) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | B(KLL)／M(MNN) | B(KLL)／M(NOO) | M(NOO)／M(MNN) | | This work | Ref. (18) |
| $LaB_6$ | 4.2 ± 0.5 | 1.9 ± 0.2 | 2.2 | 1.0 | 4.6 ± 0.5 | 3.3 ± 0.1 |
| $CeB_6$ | 6.3 ± 0.2 | 1.2 ± 0.05 | 5.2 | 0.75 | 5.1 ± 0.2 | 2.2 ± 0.1 |
| $PrB_6$ | 8.1 ± 0.7 | 1.2 ± 0.1 | 6.7 | 0.62 | 5.5 ± 0.4 | – |
| $NdB_6$ | 8.3 ± 0.8 | 1.6 ± 0.1 | 5.0 | 0.53 | 4.8 ± 0.4 | – |
| $SmB_6$ | 12.4 ± 0.9 | 2.6 ± 0.1 | 4.5 | 0.43 | 5.8 ± 0.4 | 4.0 ± 0.3 |
| $EuB_6$ | 27.0 ± 1.5 | 5.5 ± 0.3 | 4.3 | 0.42 | 12.3 ± 0.7 | – |

a)：Relative intensity of (MNN) transition of pure metal. After Ref. (24).
b)：Surface layer composition based on elemental sensitivities of B(KLL) and M(MNN) transitions.

と解釈できる。表6.2のn（B）／n（M)の値は，$NdB_6$ で幾分予想よりは低い値が得られているが，一般的傾向としてM＝Laから Euにかけて 加熱状態の六硼化物の表面組成はB原子に富んでくるのが認められる。オージェ分光法で取扱っている表面組成は，ほぼ1nm の厚さの平均組成であって最表面層の組成ではない。電子放出特性に最も強い影響を与える最表面のBとM原子の割合は，表6.2のn（B）／n（M)の変化以上に各六硼化物間で変化していることが推察される。

6.3.1.3　蒸発特性

蒸発特性の測定では定常状態と非定常状態の区別をはっきりしておくことが必要である。非定常状態とは試料の表面層の組成が時間とともに変化している状態で，蒸発の活性化エネルギーは時間とともに変化する。また，MとBの蒸発の活性化エネルギーは非定常状態では一致しない。一方，定常状態では表面層の組成が化学量論組成に近い一定の組成になり，MとBの蒸発の活性化エネルギーはほぼ等しくなる。本実験では定常状態における蒸発の活性化エネルギーを求めるよう注意を払った。

六硼化物単結晶を加熱すると，まず$B_2O_3^+$，$MO^+$が表面から蒸発した。図6.5に$CeB_6$ 単結晶を1710℃に加熱したときの$CeO^+$，$Ce^+$ピーク強度の時間変化を示す。時間の経過につれ$CeO^+$の強度が低下し，これに対応して$Ce^+$ のピークが増大していく様子がわかる。表面を清浄化した後に質量分析計で検出されたイオンは全ての六硼化物について，$B^+$，$M^{3+}$，$M^{2+}$，$M^+$などの単一原子イオンであり$MB_6^+$や$B_6^+$に相当するクラスターイオンは検出されなかった。この結果は文献[18,22]と一致する。六硼化物$MB_6$ からの蒸発の活性化エネルギーは，$^{11}B^+$と$M^+$の強度を 温度の逆数に対してプロットし，その傾きから求めた。$M^+$ に同位元素がある場合は，最も比率の高い同位元素の強度を使用した。図6.6に$CeB_6$ の蒸発特性を示す。測定の順序は，まず，$Ce^+$の強度の温度依存性を繰り返し測定し，ついで$^{11}B^+$ の強度変化を調べた。同図中に示した数字は測定の順序を示す。この図より明らかなように，Ce の蒸発の活性化エネルギーは熱履歴に依存して次第に減少し，ついには一定値に落ちつく。Bについても同様の傾向があることがわかる。この過程は$CeB_6$ 表面の状態が定常状態に近づいていく過程とみなすことができる。一度，定常状態に達すると$Ce^+$，$B^+$ の強度は温度に対して同一の直線上を変化する。この場合，Ce とBの蒸発の活性化エネルギーはそれぞれ $E_{Ce}$＝5.50 eV，$E_B$＝5.52 eVとほぼ等しくなっていることがわかる。

同様な方法で求めた$BaB_6$ から$EuB_6$ までの各元素の蒸発の活性化エネルギーを表6.3に文献値と比較して示す。いずれの六硼化物においてもMとBの蒸発の活性化エネルギーがほぼ等しくなっている。文献値においてMとBの蒸発の活性化エネルギーが大きく異なるのは，非平衡状態において測定した値か，あるいは試料のバルク組成が化学量論組成から離れているため，と考えることができる。表6.3より明らかなように，$LaB_6$の蒸発の活性化エネルギーが最も大きく，$LaB_6 > CeB_6 > PrB_6 > NdB_6 > SmB_6 > EuB_6 > BaB_6$ の順で低下する傾向がある。一連の六硼化物の中で$LaB_6$が最も蒸発し難いといえる。

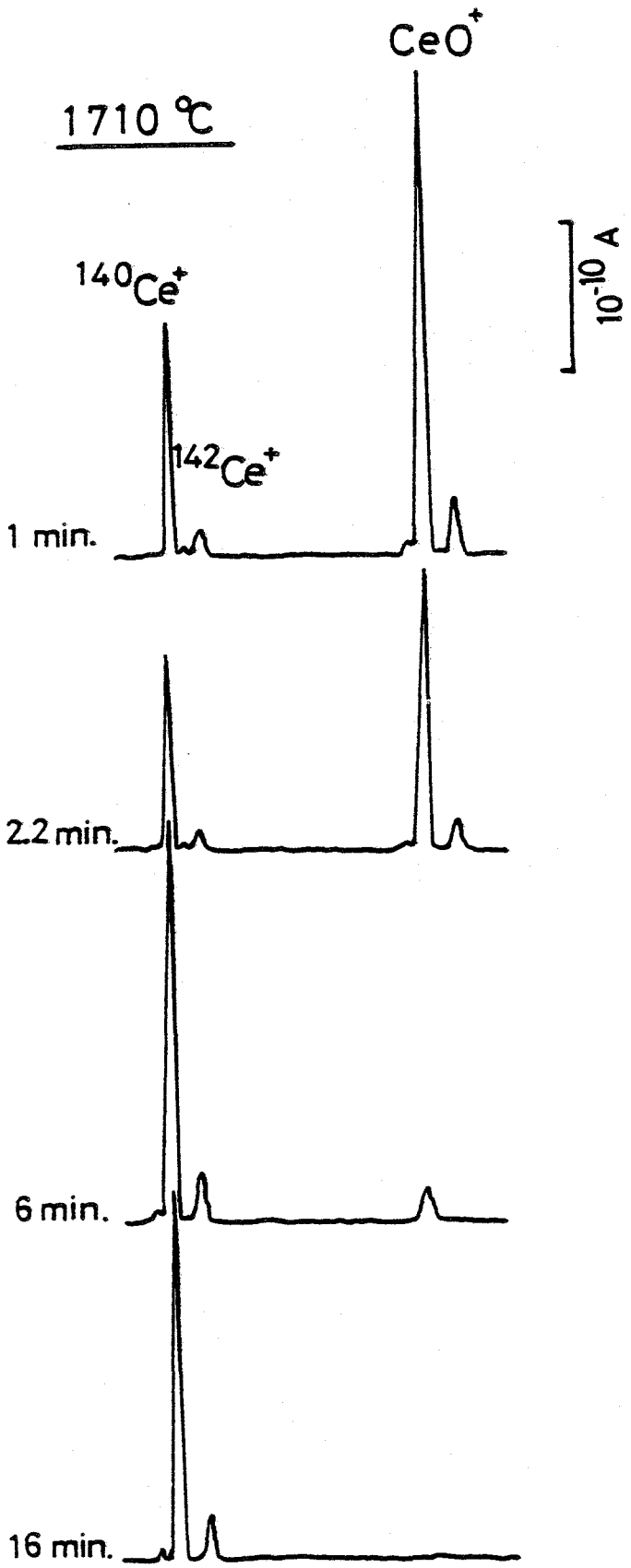



図 6.5　$CeB_6$ 単結晶表面からの蒸発物の時間変化（T＝1710℃，$2\times10^{-7}$ Pa）

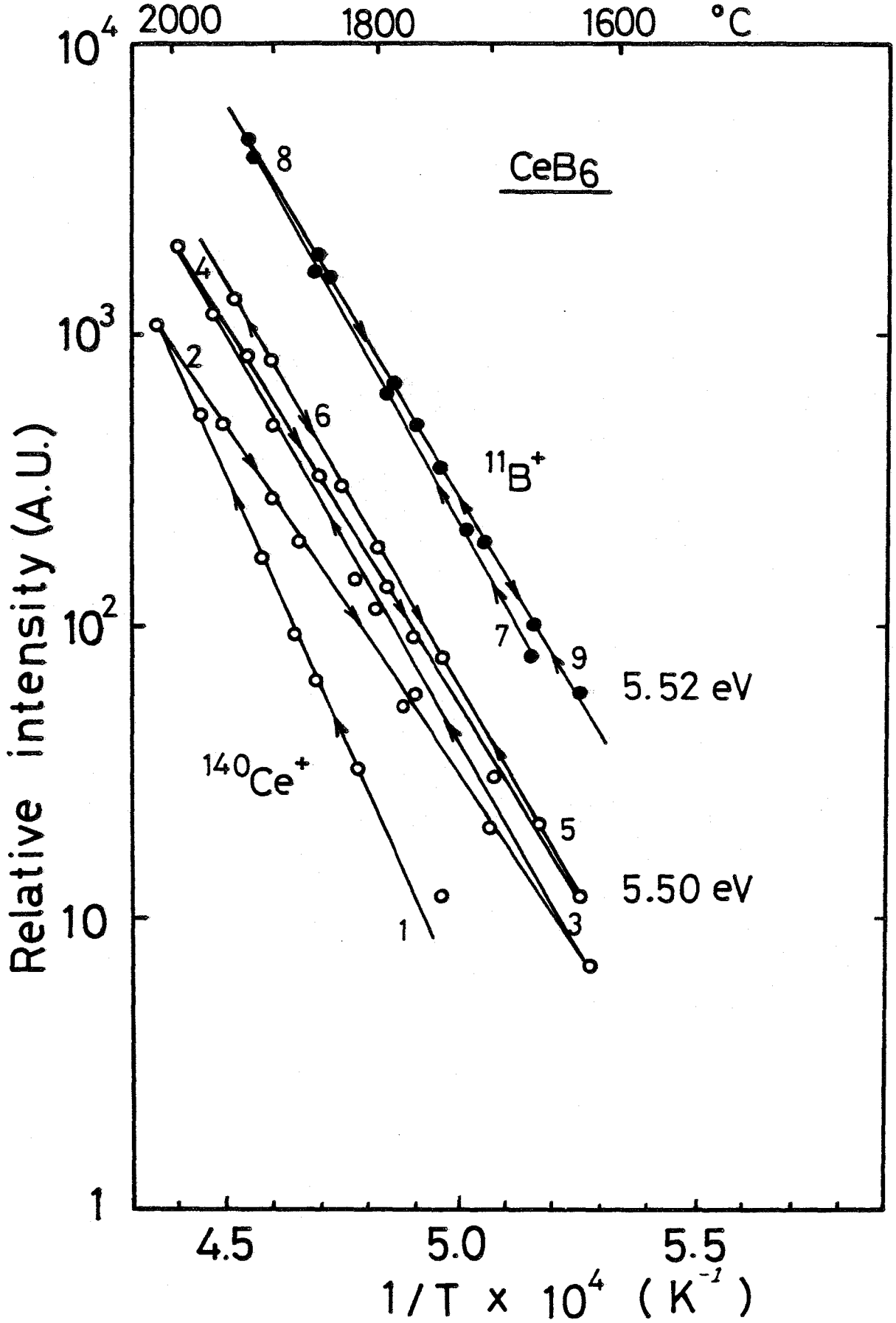



図 6. 6　$CeB_6$ の蒸発特性

表6.3　二元系六硼化物の蒸発活性化エネルギー

| Hexaboride | Activation energy of evaporation ( eV ) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | This study | | Reference | | |
| $MB_6$ | M | B | M | B | |
| $BaB_6$ | 4.87 ± 0.07 | 4.87 ± 0.06 | 4.3 | — | (18) |
| $LaB_6$ | 5.81 ± 0.10 | 5.74 ± 0.08 | 6.3 ± 0.3 | 6.8 ± 0.3 | (22) |
| | | | 5.4 | 6.4 | (18) |
| | | | 5.5 | 5.5 | ( 9 ) |
| $CeB_6$ | 5.50 ± 0.05 | 5.52 ± 0.05 | 4.6 | 5.2 | (18) |
| | | | 4.5 | 5.6 | ( 9 ) |
| $PrB_6$ | 5.41 ± 0.15 | 5.40 ± 0.09 | | | |
| $NdB_6$ | 5.40 ± 0.10 | 5.41 ± 0.10 | | | |
| $SmB_6$ | 4.83 ± 0.02 | 5.04 ± 0.05 | 3.0 | 5.4 | (18) |
| $EuB_6$ | 4.86 ± 0.09 | 4.88 ± 0.08 | 3.6 | 5.6 | ( 9 ) |

### 6.3.2　三元系六硼化物

本項では$LaB_6$をベースにした三元系六硼化物（La，M）$B_6$の熱電子放出特性，表面組成および蒸発特性について述べる。

#### 6.3.2.1　熱電子放出特性

三元系六硼化物の放出電流密度と加熱温度の関係を図6.7に示す。これらの六硼化物の放出電流密度は図6.7に点線で示した$LaB_6$の値に極めて近いことがわかる。図6.8に$LaB_6$－$PrB_6$の混晶三元系で，LaとPrの割合いを変えたときの放出電流密度と加熱温度の関係を，図6.9に$LaB_6$－$SmB_6$の混晶三元系で測定した熱電子放出特性を示す。図6.8より明らかなように，$PrB_6$の中にわずかにLaが8％混入するだけで放出電流密度が300％以上も向上し，$LaB_6$の放出電流密度に近づいていることがわかる。さらにLaの割合を増すと（La，Pr）$B_6$三元系の熱電子放出特性は改良されるが，$LaB_6$の熱電子放出特性を越えるには至らない。（La，Sm）$B_6$の場合もほぼ同様でLaとSmの組成比から期待される以上に$LaB_6$の熱電子放出特性に近づいている。図6.7～6.9において示した三元系六硼化物の組成はバルクの組成である。三元系六硼化物の熱電子放出特性が$LaB_6$の特性に極めて近いことから判断すると，表面の組成が加熱状態では$LaB_6$組成に近づいていることが推定される。

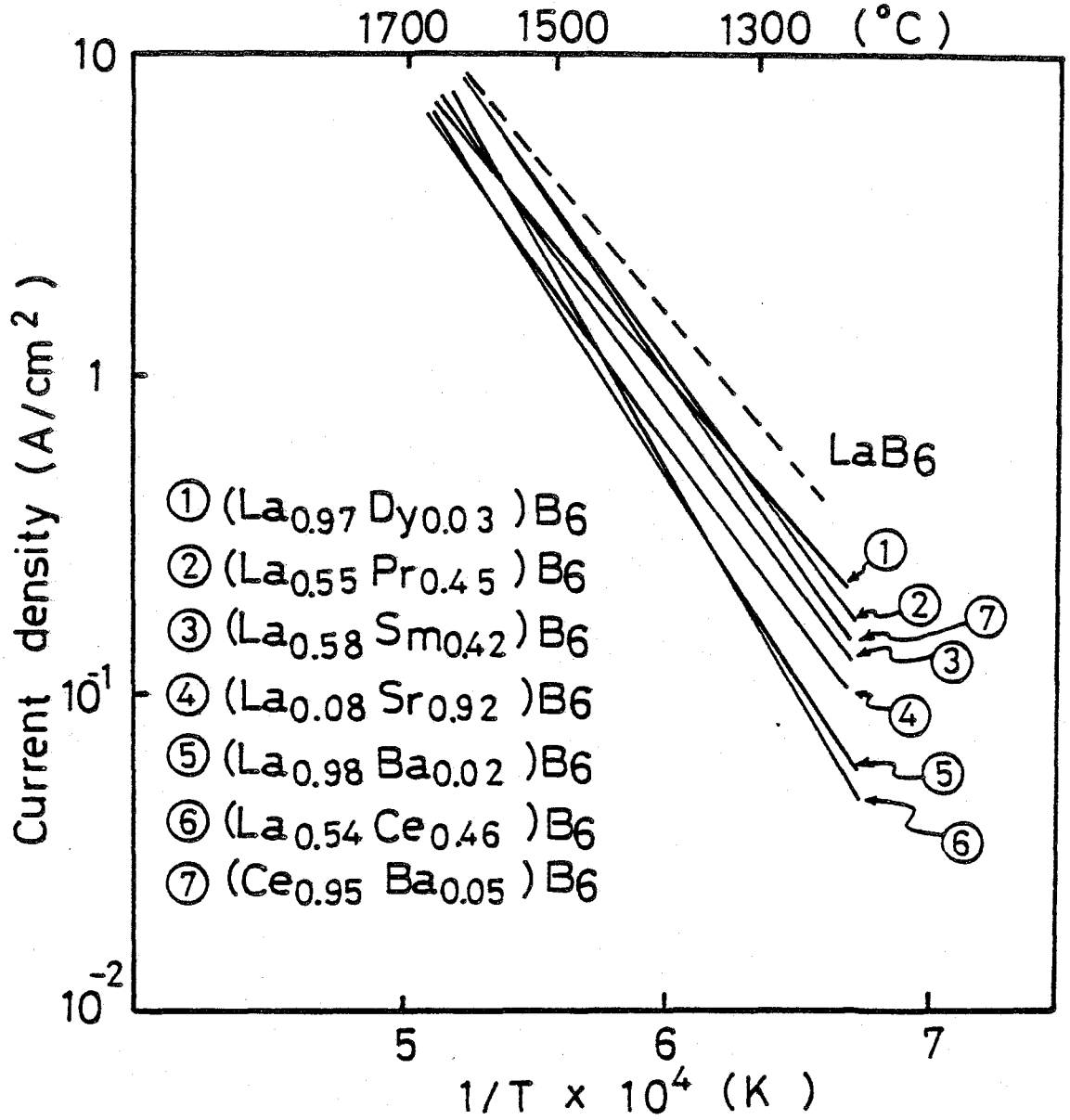



図 6.7　三元系六硼化物の放出電流密度と加熱温度の関係。三元系六硼化物の組成はバルクの組成を示す。

6.3.2.2　表面分析

(1)　加熱温度と表面組成の関係

図 6.10 に電解研摩した（ $La_{0.09}Pr_{0.91}$ ）$B_6$ を室温から 1630℃まで加熱したときのＡＥＳスペクトルの変化を示す。1400℃以上では不純物元系のＣとＯが脱離して清浄表面が実現されている。図 6.10 においてLa（ＭＮＮ）とPr（ＭＮＮ）の強度変化に着目すると，低温領域では小さかったLa（ＭＮＮ）の強度が高温では増大し，逆にPr（ＭＮＮ）の強度は高温では小さくなってい

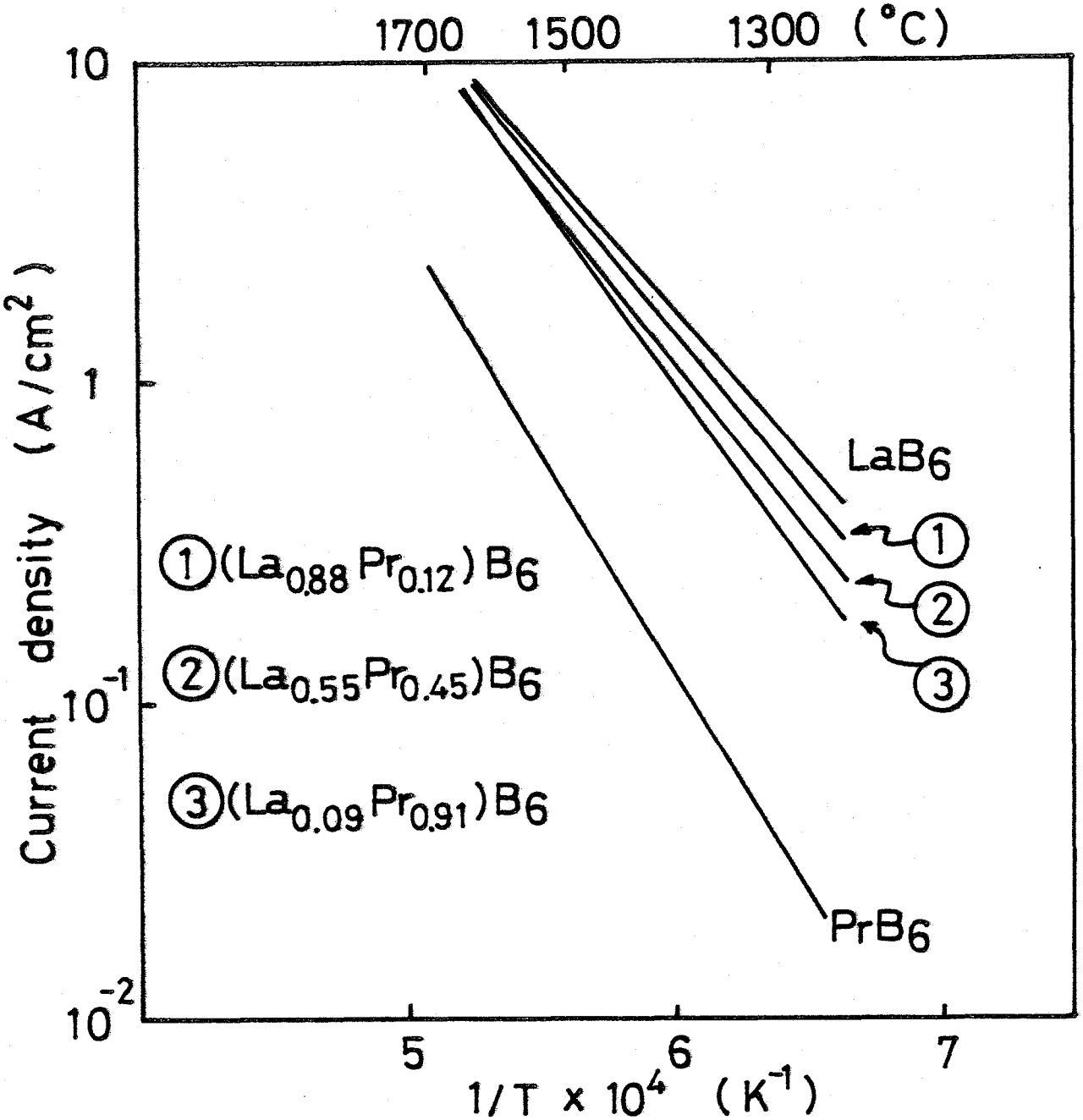



図6.8　$LaB_6-PrB_6$ 混晶系の熱電子放出特性

ることに気付く。高温領域では表面の組成がLaに富んでいることがわかる。

この組成変化を定量的に調べるためにはLa（MNN）とPr（MNN）の強度を感度補正して原子組成の割合に換算することが必要である。このために $La_2O_3$，$Pr_2O_3$ のAESスペクトルを測定し，O（KLL）を基準にして求めることにした。$La_2O_3$ と $Pr_2O_3$ のAESスペクトルから，

$$O(KLL)/La(MNN)=1.26\pm0.03 \quad : La_2O_3 \qquad (6.1)$$

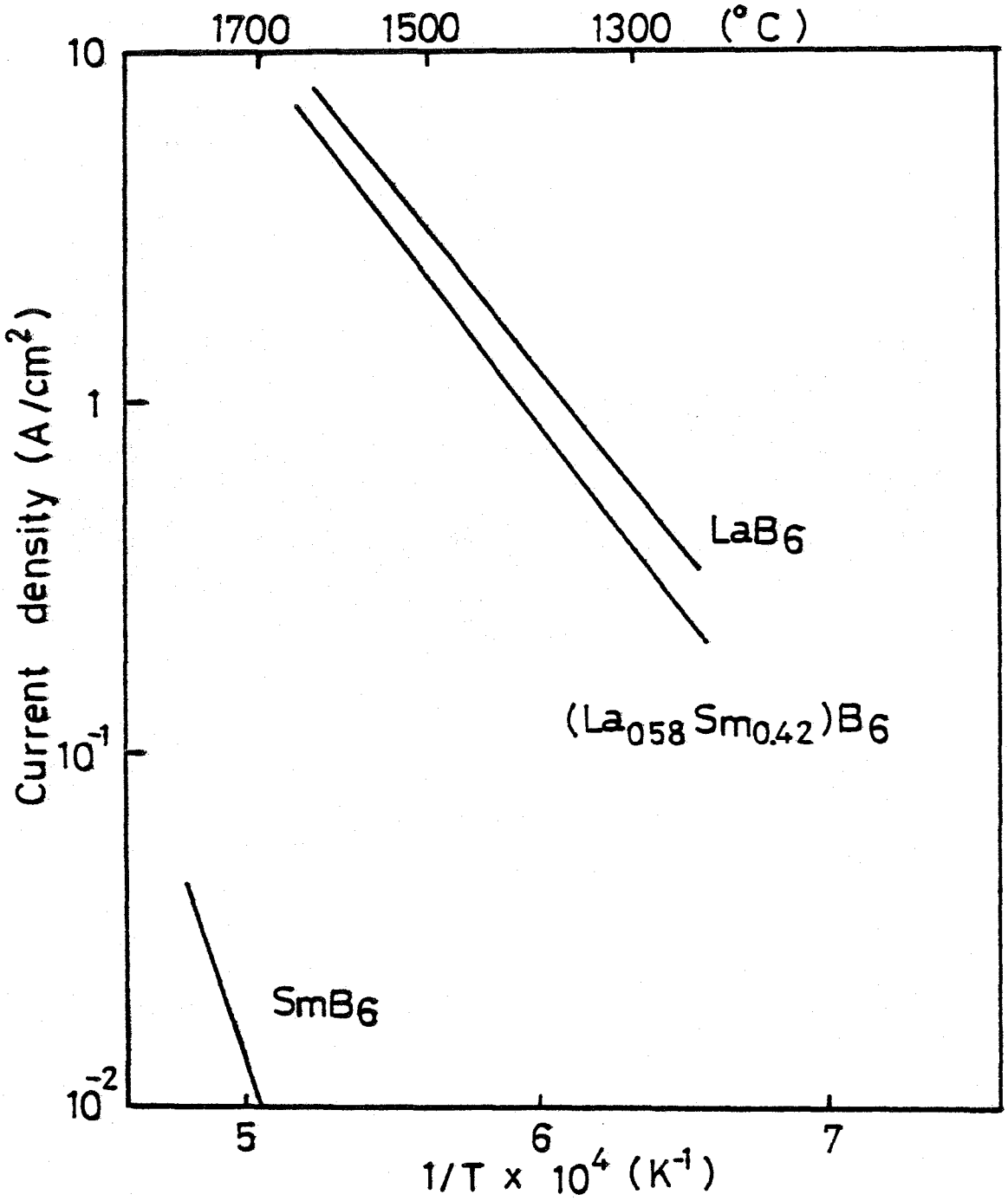



図 6.9　$LaB_6 - SmB_6$ 混晶系の熱電子放出特性

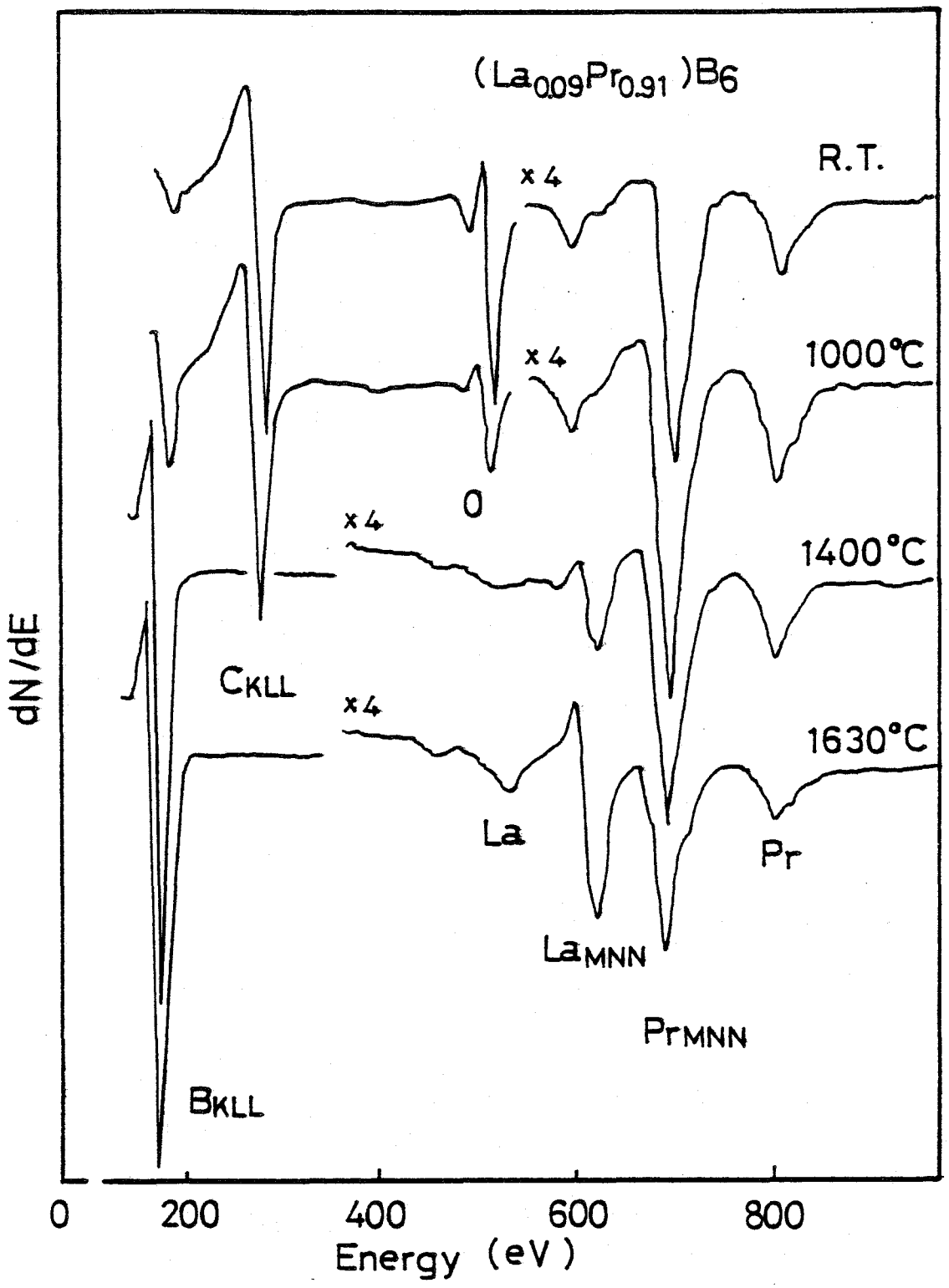



図6.10　As etched $(La_{0.99}Pr_{0.91})B_6$ を加熱したときのAESスペクトルの変化

$$O(KLL)/Pr(MNN)=1.81\pm0.11 \quad : Pr_2O_3 \qquad (6.2)$$

が得られ，O（ＫＬＬ）ピーク強度で規格化することによりＡＥＳ感度の比は

$$\alpha\{Pr(MNN)\}/\alpha\{La(MNN)\}=0.70\pm0.06 \qquad (6.3)$$

となる。ここでＡＥＳ感度$\alpha(i_\beta)$の定義は，$i_\beta$のピーク強度$I$と元素ｉの組成　$n_i$の間に次の関係が成立つものとして求めたものである。

$$I=\alpha(i_\beta)\cdot n_i \qquad (6.4)$$

（6.3）式で求めた値は文献[24]から算出した値とほぼ一致している。

La（ＭＮＮ）とPr（ＭＮＮ）のエネルギーはそれぞれ６２５，６９９ｅＶとほぼ等しいから，ほぼ同じ厚さの表面層の情報を反映しているものとみなすことができる。図6.11は上記感度比の値を用いて，表面層のLaとPrの濃度の温度変化を示したものである。１０００～１５００℃の範囲でLa の濃度が増大し，逆にPrの濃度が減少していることがわかる。図6.12はAr イオンスパッタ法で清浄化した$(La_{0.55}Pr_{0.45})B_6$バルク組成の試料を加熱したときの表面のLaとPr　の濃度の変化を示したものである。１０００℃以下では表面組成はバルクの組成とほぼ等しいが，１５００℃以上ではLa に富んだ一定組成になることがわかる。この高温組成が一度安定に形成されると，1400～１７００℃の温度範囲では変化しなかった。

$LaB_6$ をベースにした三元系六硼化物の表面層の組成が，熱電子が放出される高温領域でバルク組成よりLa に富む傾向は前記の$(La_{0.09}Pr_{0.91})B_6$，$(La_{0.55}Pr_{0.45})B_6$に限らず，AES分析を行なった他の$(La_{0.54}Ce_{0.45})B_6$，$(La_{0.88}Pr_{0.12})B_6$，$(La_{0.58}Sm_{0.42})B_6$，$(La_{0.97}Dy_{0.03})B_6$においても等しく認められた。　表6.4に，三元系六硼化物のバルク組成，室温においてAr イオンスパッタ法で清浄化した表面から得られたＡＥＳスペクトルから算出した表面組成，および高温加熱状態（１４００～１７００℃）で得られたＡＥＳスペクトルから算出した表面組成を比較して示す。バルク組成とＡＥＳで測定した室温における表面組成（Ar-イオンでスパッタした表面）がほぼ等しいのは三元系六硼化物$(La,M)B_6$のLaとM原子の質量や体積などの性質がほぼ等しく，このためAr イオンスパッタの過程で両方の原子が均等にスパッタされたためと考えることができる。表6.4より明らかなように$(La,M)B_6$の表面組成は高温では$LaB_6$ の組成に近づくことがはっきりとわかる。

(2)　加熱時間と表面組成の関係

三元系六硼化物$(La,M)B_6$の表面組成は高温ではLa に富んだ一定の表面組成に変化することがわかった。表面組成は温度に依存すると同時に時間にも依存するはずである。ここでは温度を一定に保ったときの$(La,M)B_6$の表面組成の変化について述べる。

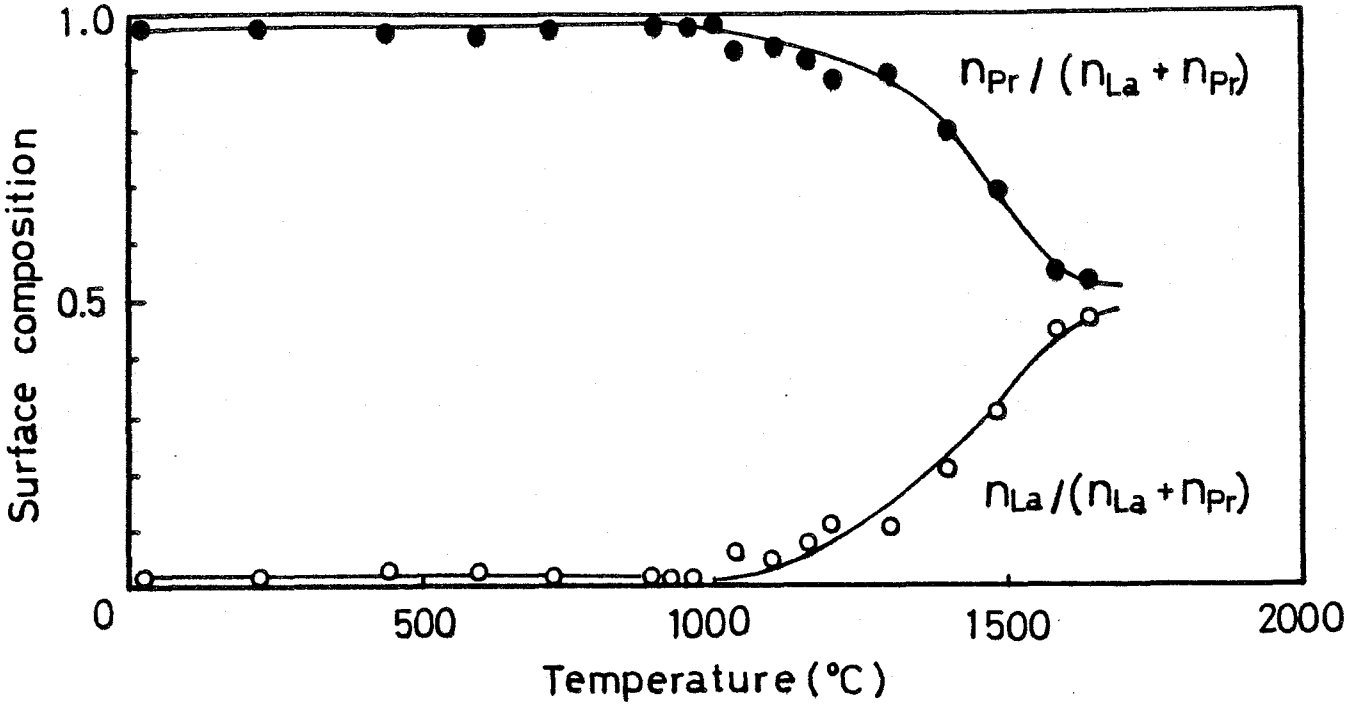



図6.11　$(La_{0.09}Pr_{0.91})B_6$ の加熱温度と表面のLa，Pr濃度の関係

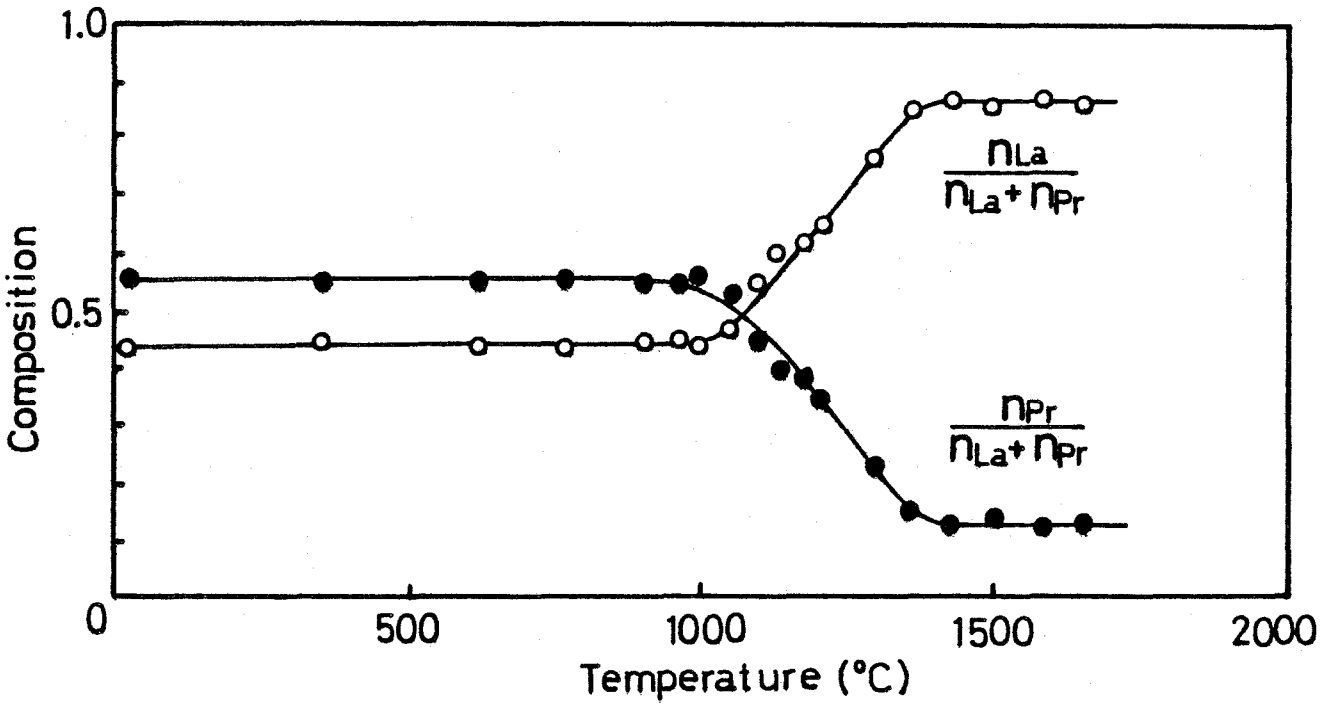



図6.12　$(La_{0.55}Pr_{0.45})B_6$ の加熱温度と表面のLa，Pr濃度の関係

表 6.4　三元系六硼化物のバルク組成と加熱状態の表面組成の比較

| Hexaboride $(La, M)B_6$ | Bulk composition[a] La/(La + M) | Surface composition | |
|---|---|---|---|
| | | Sputter cleaned[b] | Heat-treated[c] |
| $(La_{0.54}Ce_{0.46})B_6$ | 0.54 | 0.54 ± 0.04 | 0.64 ± 0.01 |
| $(La_{0.09}Pr_{0.91})B_6$ | 0.09 | 0.051 ± 0.004 | 0.38 ± 0.05 |
| $(La_{0.55}Pr_{0.45})B_6$ | 0.55 | 0.94 ± 0.02 | 0.73 ± 0.06 |
| $(La_{0.88}Pr_{0.12})B_6$ | 0.88 | – | 0.90 ± 0.02 |
| $(La_{0.58}Sm_{0.42})B_6$ | 0.58 | 0.63 ± 0.02 | 0.76 ± 0.03 |
| $(La_{0.97}Dy_{0.03})B_6$ | 0.97 | – | > 0.09 |

a) La atom concentration in the bulk samples determined by electron micro-probe analysis.

b) La atom concentration in the surface layer of unheated mixed hexaborides for sputter cleaned crystals.

c) La atom concentration in the surface layer of heat-treated mixed hexaborides at 1600-1650 ℃ to reach steady state surface compositions.

図 6.13は（$La_{0.09}Pr_{0.91}$）$B_6$ を１４００℃に保持したときのLa（MNN）とPr（MNN）のピーク強度変化の時間依存性を示したものである。La（MNN），Pr（MNN）のピークは時間とともに変化している。加熱初期で変化が大きく，時間が経つにつれて変化がゆるやかになっているが加熱開始後３００分でもまだ平衡状態には達していない。一方，図 6.14は１６５０℃における La（MNN）とPr（MNN）のピーク強度の変化である。この温度では表面組成が約１０分以内にほぼ定常状態に達し，以後ほとんど変化しないことがわかる。この傾向は他の三元系六硼化物でもほぼ同様であり，定常状態の安定な表面組成を得るためには１６５０℃で１時間も加熱すれば十分であるといえる。

(3)　組成の深さ方向の変化

三元系六硼化物（La，M）$B_6$ を高温で加熱したときに形成されるLaに富んだ表面層の厚さをArイオン・スパッタ法によって評価した。図 6.15は１６５０℃で１時間加熱した（$La_{0.09}Pr_{0.91}$）$B_6$ を室温にクエンチし，表面をArイオンでスパッタしながらＡＥＳスペクトルを測定し，

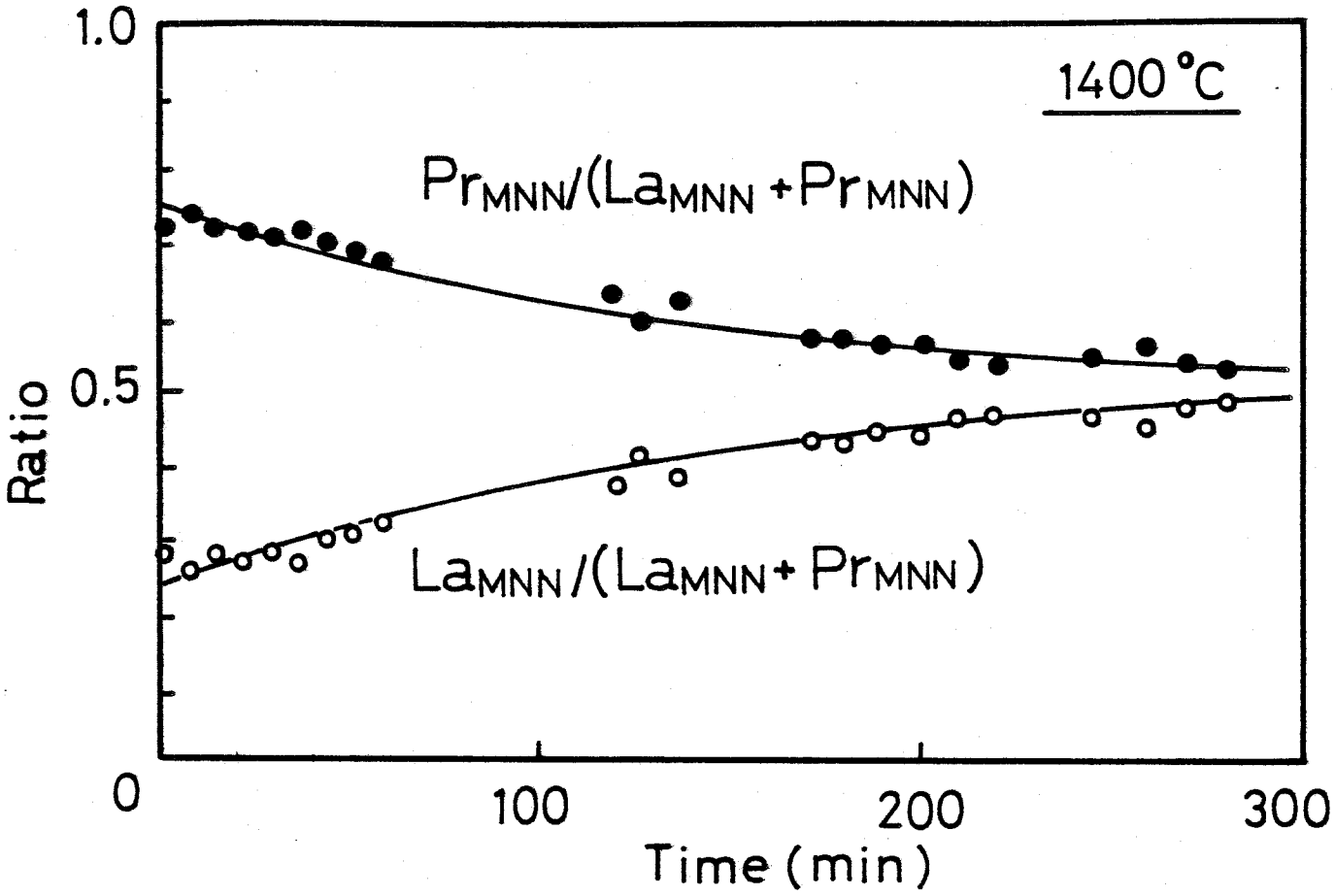



図6.13　$(La_{0.09}Pr_{0.91})B_6$のLa（MNN），Pr（MNN）ピーク強度の加熱時間依存性
（T＝1400℃）

このスペクトルからLaとPr原子の濃度変化を求めたものである。Arイオン・スパッタ時間は試料表面からの深さに対応する。La原子の濃度はスパッタ時間とともに減少し，これに対してPr原子濃度が増大していることがわかる。LaとPrの濃度が変化している領域の厚さは，Arイオンのスパッタ速度から計算すると約2nmに相当する。表面層の厚さは約2nm，数原子層で極めて薄いことがわかる。この表面層の厚さは，一度定常状態の安定な表面状態が得られれば加熱時間，あるいは試料によらずほぼ一定であった。三元系六硼化物表面には，加熱状態では厚さが数原子層の表面層が安定に形成され，この表面層が熱電子放出特性を支配しているものとみなすことができる。

6.3.2.3　蒸発特性

三元系六硼化物（La，M）$B_6$を一定の温度で加熱したときの$M^+/La^+$比の時間変化を$(La_{0.58}Sm_{0.42})B_6$と$(La_{0.55}Pr_{0.45})B_6$について，図6.16，図6.17に示す。これらの図中に示すように，$M^+/La^+$比の値は加熱時間に依存して減少し一定の値に近づく。図6.16にはっきり見られるように加熱温度が高い程，短い時間で$M^+/La^+$比は一定値に近づくことがわかる。さらに，M＝Ce，Pr，Smのいずれの場合も$M^+/La^+$比の値は時間の経過につれて減少した。これは

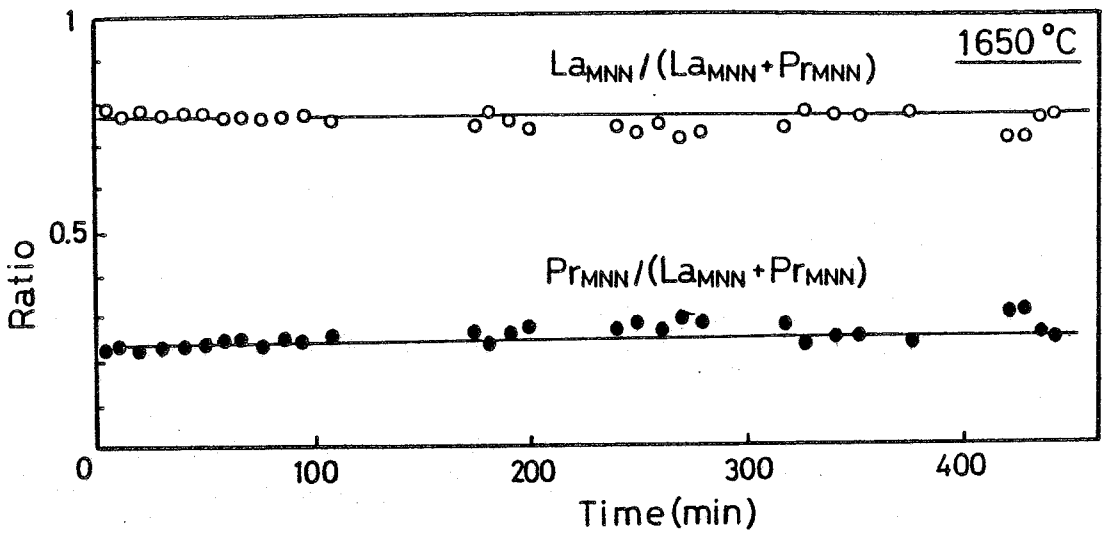



図6.14　$(La_{0.09}Pr_{0.91})B_6$ のLa（MNN），Pr（MNN）ピーク強度の加熱時間依存性　（T＝1650℃）

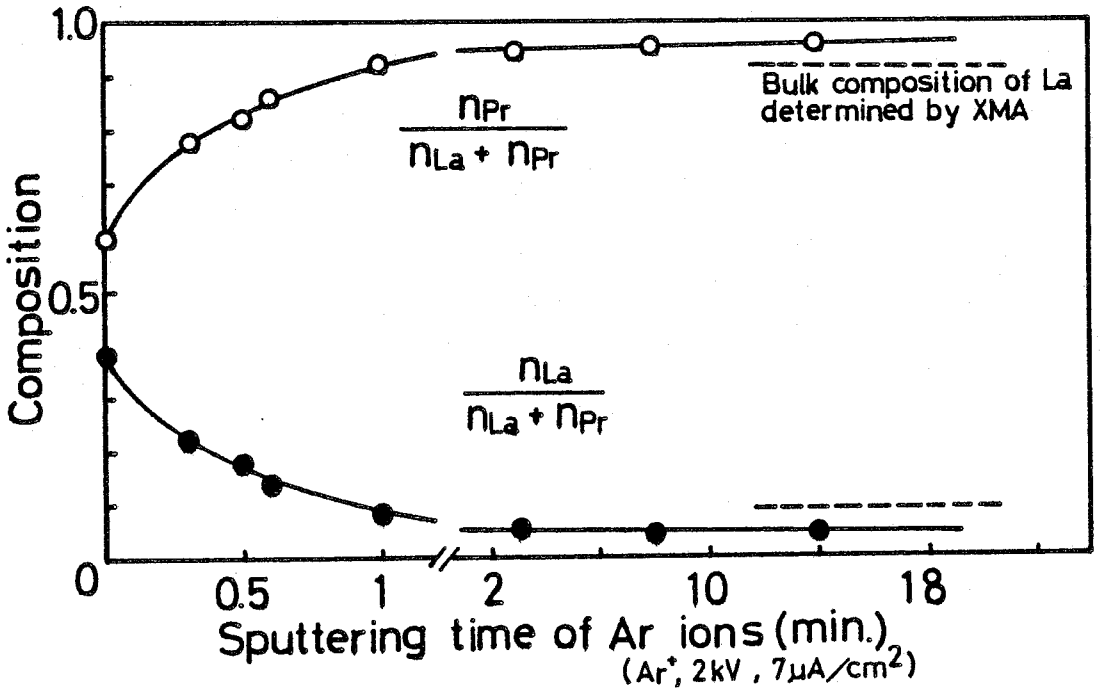



図6.15　加熱処理（1650℃×1h）した$(La_{0.09}Pr_{0.91})B_6$ のLa，Pr濃度の深さ方向の濃度変化
（Arイオン・スパッタ，2kV，7μA／$cm^2$）

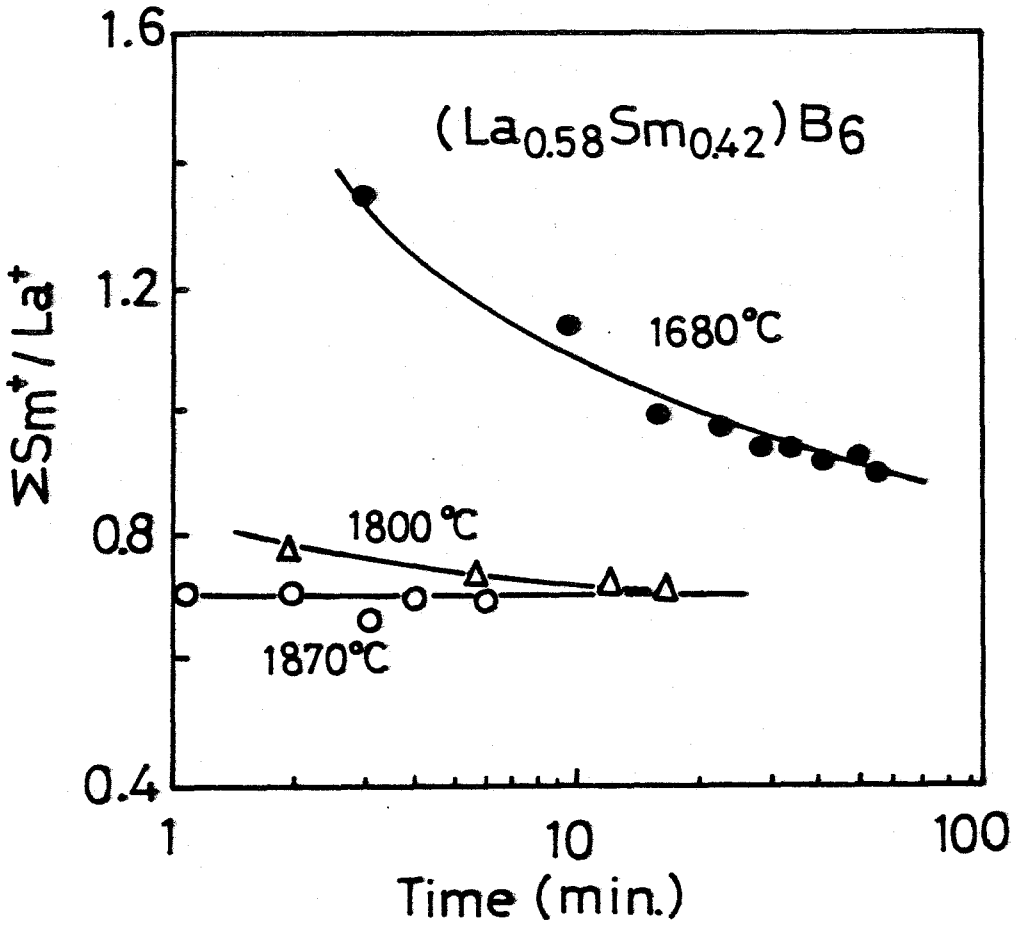



図6.16 $(La_{0.58}Sm_{0.42})B_6$表面から蒸発する元素比，$Sm^+/La^+$の時間変化

加熱の初期ではLa の蒸発量に比べてMの蒸発量が多いが，時間の経過につれて減少することを示しとくに初期状態ではMの方が蒸発し易いことを意味しているものと解釈できる。$M^+/La^+$ の変化の過程は（La，M）$B_6$表面からの蒸発が熱力学的な平衡状態に近づいていく過程と考えられる。

$M^+/La^+$の変化が各加熱温度に対して平衡に達した状態の各元素の蒸発量と加熱温度の関係から求めた元素の蒸発の活性化エネルギーを一連の三元系六硼化物について表6.5に示す。二元系六硼化物の場合と同様に，各々の三元系六硼化物でLa，M，B の蒸発の活性化エネルギーがほぼ等しいことがわかる。また，蒸発の活性化エネルギーの値はMとしてCe，Pr，Smを含む三元系六硼化物の順に小さくなっている。さらに，実験誤差範囲内で（La，M）$B_6$の各元素の蒸発の活性化エネルギーはほぼ$LaB_6$と$MB_6$の中間に位置していることがわかる。

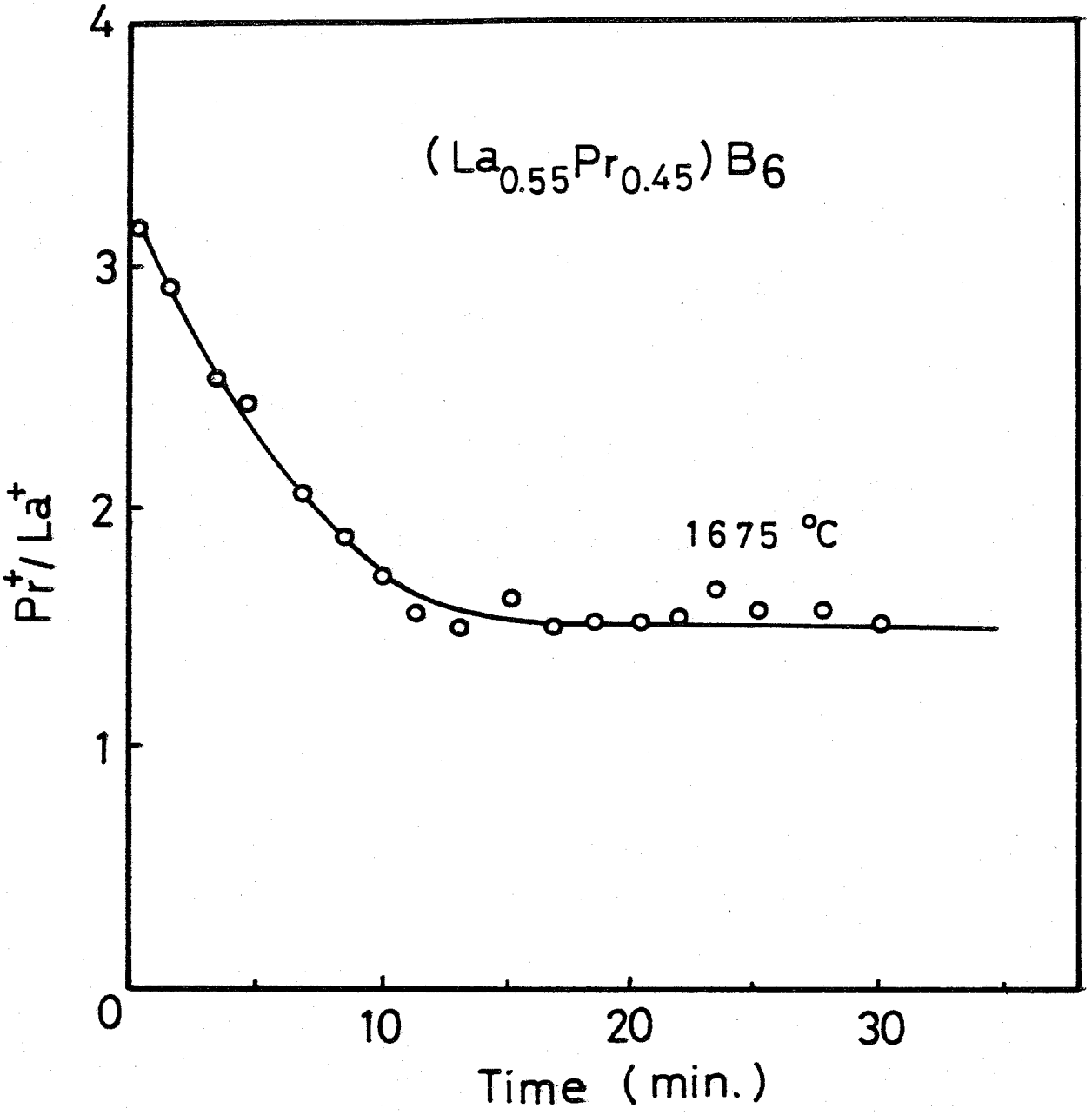



図6.17　$(La_{0.55}Pr_{0.45})B_6$ 表面から蒸発する元素比，$Pr^+/La^+$ の時間変化

表6.5　三元系六硼化物の蒸発活性化エネルギー

| Hexaboride $(La,M)B_6$ | Activation energy ( eV ) | | |
|---|---|---|---|
| | La | M | B |
| $(La_{0.54}Ce_{0.46})B_6$ | 5.89 ± 0.05 | 5.87 ± 0.05 | 5.79 ± 0.07 |
| $(La_{0.55}Pr_{0.45})B_6$ | 5.82 ± 0.12 | 5.81 ± 0.10 | 5.80 ± 0.10 |
| $(La_{0.58}Sm_{0.42})B_6$ | 5.63 ± 0.07 | 5.44 ± 0.10 | 5.51 ± 0.09 |

## 6.4　結果の検討

### 6.4.1　加熱状態における二元系六硼化物の表面組成と熱電子放出特性

六硼化物の熱電子放出特性を理解するためには，表面状態，とくに加熱状態における表面組成を知ることが重要である。加熱状態における表面組成は，六硼化物の構成元素の蒸発，内部からの元素の拡散，真空中の残留ガスとの反応などの一種の平衡状態で決まる。残留ガスとの反応の問題は次章で$LaB_6$と各種ガスの相互作用について詳しく検討する。ここでは残留ガスとの反応が無視できる場合（$<10^{-4}$ Pa）の表面組成について考える。また，六硼化物の中に炭素などの不純物が含まれているとこれらの元素が表面に析出するという問題がある。Aℓ－フラックス法で育成した六硼化物単結晶では図6.4のＡＥＳスペクトルから明らかなように加熱状態では六硼化物の構成元素以外のピークはほとんど検出されていない。したがって，不純物の効果も無視できる。

良好な真空中で加熱された清浄な六硼化物の表面組成は，本実験で取扱った温度範囲（＜２０００℃）では主として蒸発の効果で決まる。六硼化物の内部の拡散の効果はほぼ無視できる。六硼化物表面からの蒸発は，例えば$LaB_6$の場合１７００℃で毎分１０原子層以上であり[14]，絶えず表面が更新されている。蒸発する原子は六硼化物$MB_6$を構成するＭとＢであり，これらＭとＢの蒸発直前の状態が加熱状態の表面組成を決定するものと考えられる。六硼化物の結晶構造は共有結合で強く結ばれたＢの骨組構造とその骨組の中に位置するＭ原子から成っている。機械的な性質の場合と同じように蒸発特性にも，Ｂの骨組構造が強い影響を及ぼしＭの寄与がほとんど無視できるとすれば，全ての六硼化物は類似の蒸発活性化エネルギーを持つはずである。ところが，表6.3に示すように蒸発の活性化エネルギーは六硼化物の種類によって異なり，しかも一定の傾向が見られる。図6.１８は六硼化物を構成する金属の蒸気圧を示したものである。図6.１８と六硼化物の蒸発の活性化エネルギーを比較

すると，良い相関があることに気付く。すなわち，蒸気圧の高い金属元素の六硼化物ほど蒸発の活性化エネルギーが低く，蒸発し易いことである。六硼化物の蒸発特性には金属元素の性質，M－M，M－B間の結合力の強さの関係が現われていることがわかる。すなわち，六硼化物表面について考えてみると，六硼化物$MB_6$表面にはM，Bの2種類の原子が存在し得る。そして下地の原子との間にM－M，M－B，B－M，B－Bの4種類の結合が存在する。Mの種類が変ったときのこれら4種類の変化が，六硼化物間の表面の組成B／Mを決定することになる。B－B結合は全ての六硼化物でほぼ同等とみなせるから，問題となるのはM－M，M－B結合のMの違いによる差である。M－M結合に関しては，六硼化物の電子構造に関する最新の理論計算の結果では，バルク内にM－M結合がほとんど存在しないことが指摘されている[24]。M－M結合の寄与がないとすれば，六硼化物の金属元素の違いによる蒸発特性の差はM－B結合の強さに依存していることになるが，六硼化物がMとBに解離して蒸発する際の微視的機構に関しても未解明の点もあるため，蒸発特性を単純にM－B結合力の差に求めてよいかは議論の余地がある。ここでは実験事実として，六硼化物の蒸発の活性化エネルギーと金属の性質（蒸気圧）の間に良い相関があるということを指摘するに止めたい。このように蒸気圧の高い金属ほど蒸発し易いとすれば，加熱状態の六硼化物表面は$LaB_6 > CeB_6 > PrB_6 > NdB_6 > SmB_6 \gtrsim BaB_6 > EuB_6$の順でBに富んでくることが予測されるが，図6.4もしくは表6.2に示したAES分析による結果もほぼこの傾向と一致しており，六硼化物の表面組成に関しても構成金属の性質（蒸気圧）が反映されていることがわかる。

二元系六硼化物の放出電流密度を例えば1600℃で比較すると，$LaB_6 > CeB_6 > PrB_6 \gtrsim NdB_6 > SmB_6 \gtrsim EuB_6$ の順であり，表面の金属原子の密度の多い順と傾向が一致する。仕事関数も表面の金属原子の密度が多い程，減少する傾向があることがわかる。$LaB_6$ の各結晶面で表面の金属原子の密度と仕事関数，放出電流密度の間にも類似の傾向が見い出されている[8]。一連の六硼化物においても表面の金属原子の密度と熱電子放出特性の間には密接な関係があり，表面の金属原子密度の高い六硼化物ほどその特性が優れているといえる。一連の二元系六硼化物の中で最も優れた熱電子放出特性を示すのは$LaB_6$である。

### 6.4.2　三元系六硼化物の表面組成と熱電子放出特性

三元系六硼化物（La，M）$B_6$の表面組成は加熱状態ではLaに富むことがわかった。さらに，このLaに富む表面層の厚さは約2nmと薄く，かなり広い温度範囲（1300～1700℃）にわたって安定に存在することがわかった。表面層の厚さが2nmと薄いのは，この層の形成が六硼化物の構成元素の表面からの蒸発によって律速されていることを示している。二元系六硼化物の表面層のB／M比がMの種類の違いによって系統的に変化する原因については先に検討した通りであり，Mの蒸発特性の差に起因していると考えられる。三元系六硼化物の表面層についても，二元系六硼化物におけるMの性質の差を考慮することで理解できる。ここでは三元系六硼化物（La，M）$B_6$ の加熱状態における金属原子の比La／Mについて考えてみる。

加熱状態において表面組成を決定する要因は，六硼化物（La，M）$B_6$表面におけるLa，M，B

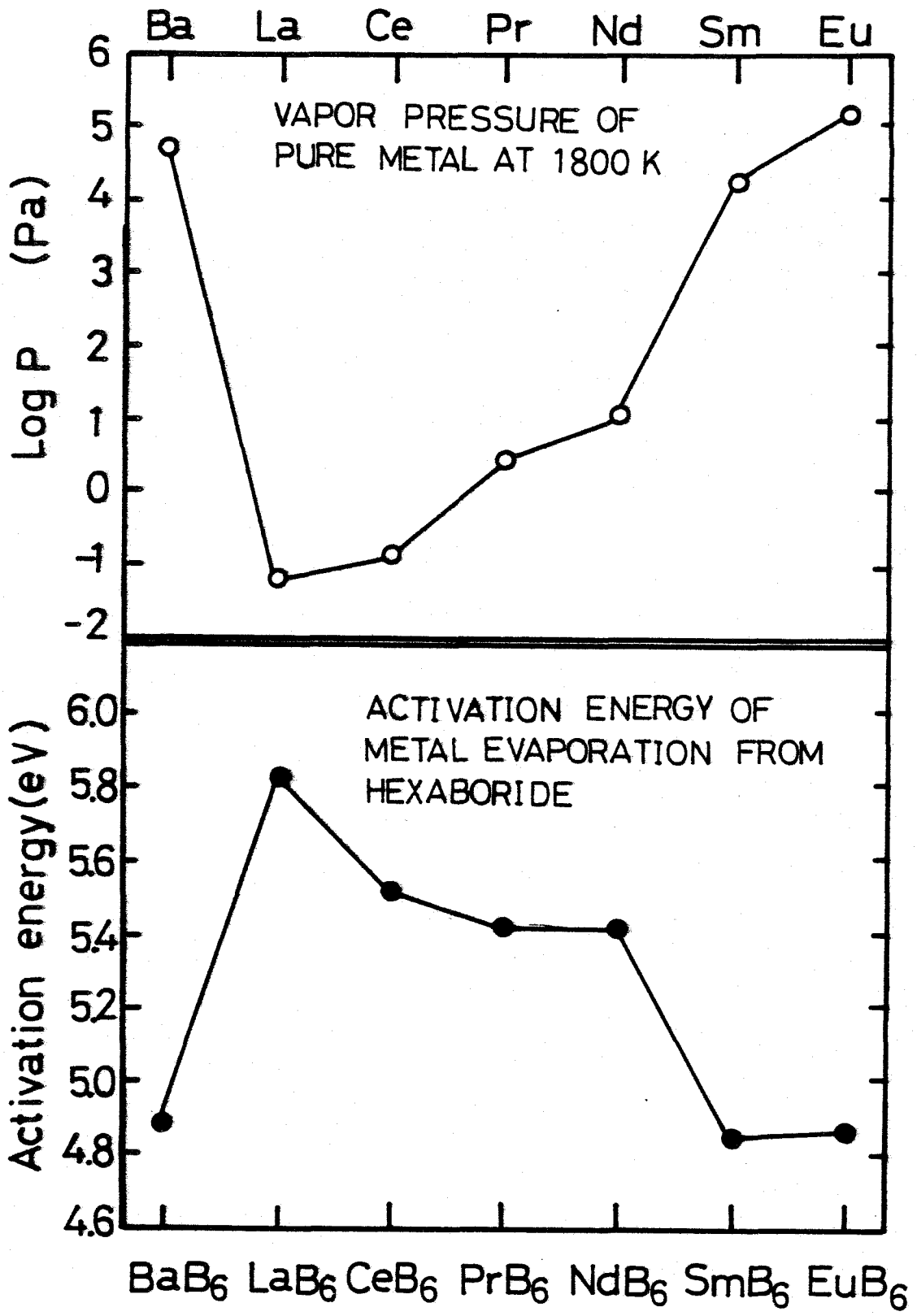



図 6.18　六硼化物を構成する金属の１８００Ｋにおける蒸気圧と六硼化物の蒸発の活性化エネルギーの比較

の相対的な蒸発のし易さ，言い変れば表面層におけるこれらの元素が蒸発するまでの滞在時間の相対的な長さである。LaとMを比べた場合，Mの方が蒸発し易く，表面層における滞在時間が短いなら，表面層の組成はバルクの組成に比べてLaに富むことになる。二元系六硼化物の表面から金属原子が蒸発するときの活性化エネルギーは，La＞Ce＞Pr＞Nd＞Sm≳Ba＞Euの順で低下しており，この順で金属元素は蒸発し易くなると言える。実際，三元系六硼化物（$La,M)B_6$，（M＝Ce，Pr Sm）を高温に加熱したとき，蒸発する元素の強度比M／Laが時間の経過につれて減少し，加熱の初期ではLaに比べてMの方が蒸発し易い傾向が観察されている。これは，LaとMが同一の加熱状態にさらされたとき，Mの方が蒸発し易いことを示している。Laに比べてMの方が優先的に蒸発しかつバルク内部から表面へのMの拡散速度がその蒸発速度に比べて小さければ，表面組成はLaに富むことになる。表6.4に示すように（La，M）$B_6$においては，その表面層の組成はLaに富んでおりほぼ前述のように解釈しても良いと思われる。$LaB_6$をベースにした三元系六硼化物に限らず，多元系六硼化物の表面組成は加熱状態においては蒸気圧の低い蒸発し難い金属元素の六硼化物の表面組成に近づいていくものといえる。図6.19に三元系六硼化物の表面組成の変化の様子を模式的に示す。実際の三元系六硼化物の表面層では，図6.19に示すようにLaとMの濃度が連続的に変化していると考えられるが，ここで仮に（La，M）$B_6$の上に$LaB_6$の層が厚さdだけ形成されているとみなしてAESのデータからdの厚さを，（$La_{0.54}Ce_{0.46}$）$B_6$，（$La_{0.55}Pr_{0.45}$）$B_6$と（$La_{0.09}Pr_{0.91}$）$B_6$について評価してみる。

（La，M）$B_6$および厚さdの$LaB_6$で覆われた（La，M）$B_6$からのM原子によるAES信号強度をそれぞれ$I_M$，$I_M{}^d$とすると，$I_M$と$I_M{}^d$の比は

$$I_M{}^d / I_M = \exp(-d/\lambda_M) \qquad (6.5)$$

と書ける[25]。ここで$\lambda_M$はMによるAES電子の平均脱出深さである。$I_M{}^d$を（La，M）$B_6$を加熱した状態で測定した原子Mの（MNN）遷移によるAES信号強度M（MNN），$I_M$をArイオンでスパッタした表面から得られたM（MNN）の信号強度とし，M＝Ce，PrのAES電子の脱出深さを$\lambda_{Ce}=\lambda_{Pr}=1.5$ nm[25]と仮定すると，（$La_{0.54}Ce_{0.46}$）$B_6$，（$La_{0.55}Pr_{0.45}$）$B_6$および（$La_{0.09}Pr_{0.91}$）$B_6$について$I_M{}^d / I_M$，dは表6.6のようになる。表6.6に示した表面層の$LaB_6$層の厚さはd＝0.9～2.0 nmであり，Arイオンスパッタ法で求めた表面層の厚さの約2 nmとよく一致していることがわかる。このことは，実際の表面層ではMの濃度はバルク界面から表面の方向で急激に減少しており，$LaB_6$に極めて近い表面組成がこの層で実現されているものとみなすことができる。また，（$La_{0.54}Ce_{0.46}$）$B_6$と（$La_{0.55}Pr_{0.45}$）$B_6$でdの値を比較すると（$La_{0.54}Ce_{0.45}$）$B_6$の方が小さい。Arイオンスパッタ法で見積った表面層の厚さは両者ともほぼ同一であったことを考慮すると，（$La_{0.54}Ce_{0.46}$）$B_6$の表面層におけるCeの濃度が（$La_{0.55}Pr_{0.45}$）

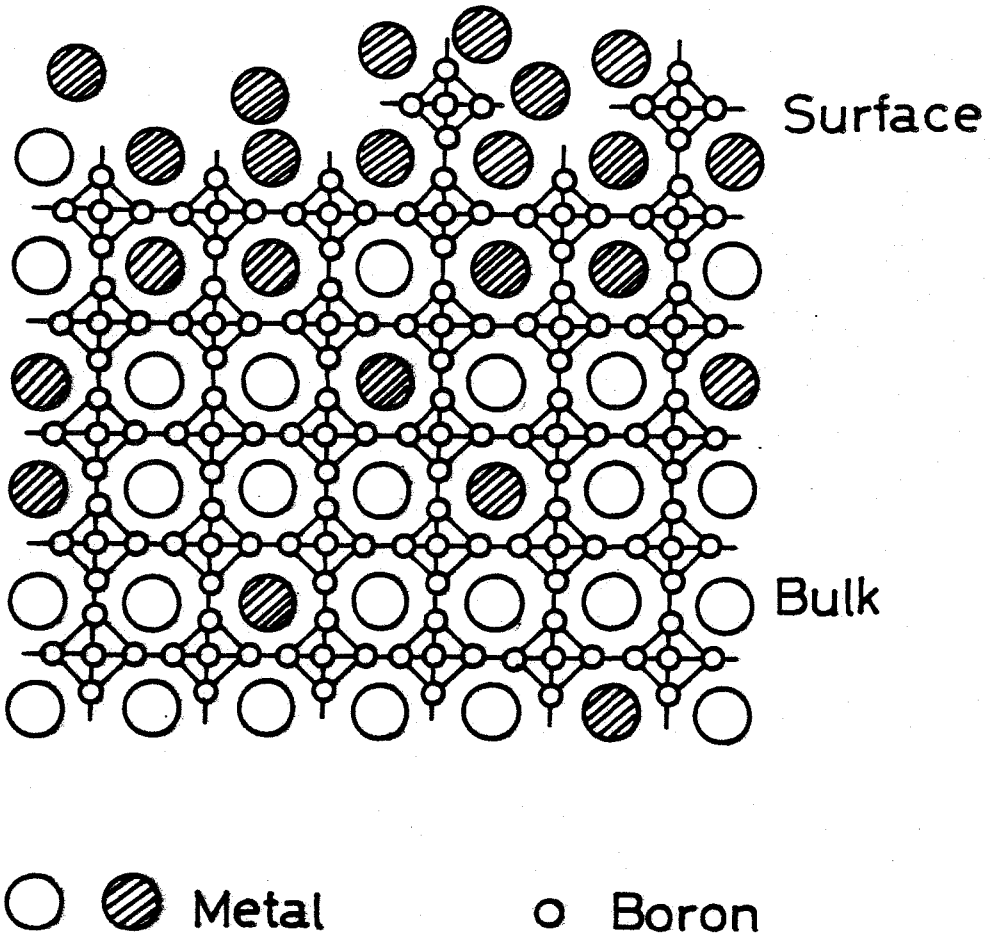



図 6,19　三元系六硼化物の表面組成の変化

白丸は蒸気圧の高い金属元素，黒丸は蒸気圧の低い金属元素を示す。

$B_6$ の表面層における Pr の濃度より大きいものと考えられる。すなわち，表面層とバルクの界面から表面へ向う方向の Ce の濃度変化が Pr のそれに比べてゆるやかなことになる。これは La と Ce，La と Pr 間の蒸発特性の差が，後者の方が大きいことに起因しているためと解釈できる。また，$(La_{0.55}Pr_{0.45})B_6$ より $(La_{0.09}Pr_{0.91})B_6$ の方が d の値が小さいのは，バルクから供給される Pr の割合が多いためであろう。

ここで三元系六硼化物の熱電子放出特性について考えてみる。仕事関数や放出電流密度は表面の構造と組成に強く依存する。$LaB_6$ をベースにした三元系六硼化物の熱電子放出特性は図 6.7 ～図 6.9 に示したように $LaB_6$ の特性に極めて近く，一方 AES 分析によれば加熱状態の三元系六硼化物の表面組成は $LaB_6$ の組成に極めて近いことがわかった。また，上記の考察で示したように三元系六硼化物の表面組成は加熱状態では蒸気圧の低い金属元素の六硼化物の組成に近づき，数原子層の厚さの表面層を形成するものと考えることができた。熱電子放出特性はこの表面層によってほとんど決定されることになる。つまり，三元系六硼化物の熱電子放出特性はその三元系を形成する二元系六硼化物の

表6.6　加熱状態では（La，M）$B_6$の表面に$LaB_6$層が形成されると仮定して，AESのデータから求めた$LaB_6$表面層の厚さ

| Hexaboride (La，M)$B_6$ | $I_M^d / I_M$ | d (nm) |
|---|---|---|
| $(La_{0.54}Ce_{0.46})B_6$ | 0.55 | 0.89 |
| $(La_{0.55}Pr_{0.45})B_6$ | 0.27 | 2.0 |
| $(La_{0.09}Pr_{0.91})B_6$ | 0.44 | 1.2 |

$I_M^d$ : Intensity of (MNN) AES transition of Ce or Pr for heat－treated specimen.

$I_M$ : Intensity of (MNN) AES transition of Ce or Pr for sputter cleaned specimen.

d : Thickness of $LaB_6$ layer.

熱電子放射特性の中間にあって，かつ蒸気圧の低い金属原子の二元系六硼化物の特性に近づくものと解釈することができる。この考え方は三元系に限らず多元系六硼化物にも拡張してあてはめることができよう。二元系六硼化物の中で，最も高い放出電流密度を示すのは$LaB_6$である。多元系六硼化物の表面組成が前述のように変化する限り，$LaB_6$の放出電流密度を大幅に上回る特性を持つ多元系六硼化物は存在し得ないと考える。

### 6.4.3　実用的な熱電子放出材料の選択

熱電子放出材料に要求される条件は，放出電流密度が高くて，寿命が長いことである。放出電流密度は仕事関数$\phi$，寿命は蒸気圧と関係がある。そこで熱電子放出材料の優劣を評価する目安として，Figure of Merit，$\phi$／Te（但し，Teは蒸気圧が$10^{-5}$ Torrになる温度K）が定義され[26]，この値が小さい程優れていることになる。しかし，硼化物や炭化物などの材料の蒸気圧を正確に測定することは容易でなく，Teの代りにその材料の融点（Tm）を用いて評価する試みもなされている[27]。本研究で調べている一連の六硼化物に関する蒸気圧，あるいは融点の正確なデータは，$LaB_6$以外の材料ではほとんど存在しないため，上記の評価法で整理することは困難である。本章では六硼化物の蒸発特性を表わす要因として，平衡蒸発時における各元素の蒸発の活性化エネルギーを求めた。六硼化物の場合，結晶構造と結合様式がすべて同じであるから，蒸発の活性化過程はほぼ同様であると考えられ

表 6.7　二元系，三元系六硼化物の１６００℃における放出電流密度（$J_0$），
有効仕事関数（$\phi_E$），元素の蒸発の活性化エネルギー（$E_v$），および$\phi_E / \overline{E}_v$の比較

| Hexaboride | Current density at 1600 ℃ $J_0$ (A/cm$^2$) | Effective work function $\phi_E$ (eV) (1600 ℃) | $\overline{E}_V$* (eV) | $\phi_E / \overline{E}_V$ |
|---|---|---|---|---|
| $LaB_6$ | 8.5 | 2.86 | 5.78 | 0.49 |
| $CeB_6$ | 3.1 | 3.02 | 5.51 | 0.55 |
| $PrB_6$ | 1.3 | 3.16 | 5.41 | 0.58 |
| $NdB_6$ | 1.1 | 3.19 | 5.41 | 0.59 |
| $SmB_6$ | $1.6 \times 10^{-3}$ | 4.24 | 4.94 | 0.86 |
| $EuB_6$ | $1.0 \times 10^{-3}$ | 4.32 | 4.87 | 0.89 |
| $(La_{0.54}Ce_{0.46})B_6$ | 5.2 | 2.94 | 5.85 | 0.50 |
| $(La_{0.55}Pr_{0.45})B_6$ | 5.0 | 2.95 | 5.81 | 0.51 |
| $(La_{0.58}Sm_{0.42})B_6$ | 4.5 | 2.96 | 5.53 | 0.54 |

* Average activation energy of element's evaportion.

$\overline{E}_V = (E_M + E_B)/2$　　or　　$(E_{La} + E_M + E_B)/3$

る。この場合，蒸発の活性化エネルギーが大きいほど，蒸発し難くなるとみなすことができる。つまり，六硼化物材料の熱電子放出材料としての優劣を比べる場合，一種のFigure of Merit として$\phi_E / \overline{E}_V$を考えることができる。ここで$\phi_E$は有効仕事関数，$\overline{E}_V$は蒸発の活性化エネルギーで金属元素と硼素の蒸発の活性化エネルギーの平均値である。表 6.7 に一連の六硼化物の１６００℃における放出電流密度，有効仕事関数，蒸発の活性化エネルギー，および$\phi_E / \overline{E}_V$を比較して示す。
表6.7より$LaB_6$の$\phi_E / \overline{E}_V$が最も小さく，$LaB_6$が最も優れた熱電子放出材料であることがわかる。三元系の$(La_{0.54}Ce_{0.46})B_6$，$(La_{0.55}Pr_{0.45})B_6$も$LaB_6$に匹敵する$\phi_E / \overline{E}_V$値を示しているが，結晶育成における組成制御などの問題を考慮すると，やはり実用的な材料としては

$LaB_6$が最も優れていると断定することができる。

## 6.5 結　言

本章では，二元系，三元系六硼化物の熱電子放出特性，表面組成，および蒸発特性を調べ，表面組成と熱電子放出特性の関係あるいは実用的な熱電子放出材料について検討を行なった。明らかになった主な事項を要約すると以下の通りである。

(1) 二元系六硼化物の中で最も高い放出電流密度を示す材料は$LaB_6$であった。

(2) 加熱状態における二元系六硼化物$MB_6$の表面のB／M比は，ほぼ$LaB_6 < CeB_6 < PrB_6 <$ ( $NdB_6$ ) $< SmB_6 < EuB_6$の順であった。

(3) 加熱状態の$MB_6$ 表面からの蒸発物は原子状のMとBであった。平衡状態におけるMとBの蒸発の活性化エネルギーはほぼ等しく，$LaB_6 > CeB_6 > PrB_6 > NdB_6 > SmB_6 \geq BaB_6 \geq EuB_6$の順で低下した。この順はMの蒸気圧が大きくなる順と一致しており，蒸気圧の高い金属の六硼化物ほど蒸発の活性化エネルギーが低くなる傾向が見い出された。

(4) $LaB_6$をベースにした三元系六硼化物の放出電流密度はいずれも$LaB_6$より低い。しかし，その差はわずかであり，ほぼ$LaB_6$と同等の放出電流密度を示すことがわかった。

(5) $LaB_6$をベースにした三元系六硼化物の表面には，加熱状態でLaに富んだ表面層が形成されることがわかった。この表面層の厚さは約2 nmであった。

(6) 六硼化物を構成する金属元素の蒸発特性に関する考察により，多元系六硼化物の表面組成は加熱状態では蒸気圧が低い金属元素の六硼化物の表面組成に近づくものと解釈することができた。この結果，熱電子放出特性はその二元系六硼化物の特性に近づくものと考えることができる。

(7) 一連の二元系，三元系六硼化物の熱電子放出材料としての優劣を，$\phi_E / \overline{E}_V$をFigure of Merit として評価した。ここで$\phi_E$は有効仕事関数，$\overline{E}_V$は元素の蒸発の活性化 エネルギーの平均値である。この結果，$LaB_6$が最も優れた熱電子放出材料であることを示した。

本章では，加熱状態における表面組成，六硼化物間の相違，および熱電子放出特性との関係についてAES，MASS などのデータをもとに検討を加え，二元系，三元系六硼化物の熱電子放出特性を総括的に把握する試みを行なった。その結果，各種六硼化物の熱電子放出特性と表面組成の関係をかなり明確にすることができ，とくに多元系六硼化物の熱電子放出特性に関し，明解な説明を加えることができたと考える。

## 6.6 参考文献


1) J. M. Lafferty , J. Appl. Phys. 22 ( 1951 ) 299 .

2) H. E. Gallagher , J. Appl. Phys. 40 ( 1969 ) 44 .

3) J. D. Buckingham , Br. J. Apll. Phys. 16 ( 1965 ) 1821 .

4) G. Bliznakov , Rev. Int. Hautes. Temp. et Refract. 6 ( 1 9 6 9 ) 1 8 2 1 .
5) H. Yamauchi , K. Takagi , I. Yuito and U. Kawabe , Appl. Phys. Lett. 2 9 ( 1 9 7 6 ) 6 3 8 .
6) C. Oshima , E. Bannai , T. Tanaka and S. Kawai , J. Appl. Phys. 4 8 ( 1 9 7 7 ) 3 9 2 5 .
7) P. Schmidt , L. D. Longinotti , D. C. Joy , S. D. Ferris , H. J. Leamy and Z. Fisk , J. Vac. Sci. Technol. 1 5 ( 1 9 7 8 ) 1 5 5 4 .
8) L. W. Swanson , M. A. Gesley and P. R. Davis , Surface Sci. 1 0 7 ( 1 9 8 1 ) 2 6 3
9) B. Goldstein and D. J. Szostak, Surface Sci. 7 4 ( 1 9 7 8 ) 4 6 1 .
10) M. Aono , T. Tanaka , E. Bannai and S. Kawai , Appl. Phys. Lett. 3 1 ( 1 9 7 7 ) 3 2 3 .
11) R. Nishitani , M. Aono , T. Tanaka , C. Oshima , S. Kawai , H. Iwasaki and S. Nakamura , Surface Sci. ( 1 9 8 0 ) 5 3 5
12) A. Berrada , J. P. Mercurio , J. Etourneau , F. Alexandre , J. B. Theeten and T. M. Duc, Surface Sci. 7 2 ( 1 9 7 8 ) 1 7 7 .
13) E. B. Bas , P. Hafner and S. Klauser , Proc. 7th Int. Vacuum Congr. and 3rd Int. Cont. Solid Surfaces , Vienna , 1 9 7 7 p.8 8 1 .
14) M. Futamoto , M. Nakazawa , K. Usami , S. Hosoki and U. Kawabe , J. Appl. Phys. 5 1 ( 1 9 8 0 ) 3 8 6 9 .
15) M. Nakazawa , M. Futamoto , S. Hosoki and K. Usami , Japan. J. Appl. Phys. 1 9 ( 1 9 8 0 ) 1 2 6 7 .
16) M. Aono , R. Nishitani , C. Oshima , T. Tanaka , E. Bannai and S. Kawai , J. Appl. Phys. 5 0 ( 1 9 7 9 ) 4 8 0 2 .
17) R. Nishitani , S. Kawai , H. Iwasaki , S. Nakamura , M. Aono and T. Tanaka , Surface Sci. 9 2 ( 1 9 8 0 ) 1 9 1 .
18) L. W. Swanson and D. R. Mcneely, Surface Sci. 8 3 ( 1 9 7 9 ) 1 1 .
19) P. H. Schmidt and D. C. Joy , J. Vac. Sci. Technol. 1 5 ( 1 9 7 8 ) 1 8 0 9
20) M. Futamoto , M. Nakazawa and U. Kawabe, Surface Sci. 1 0 0 ( 1 9 8 0 ) 4 7 0 .
21) K. Hayakawa , H. Okano , S. Kawase and S. Yamamoto , J. Appl. Phys. 4 4 ( 1 9 7 3 ) 2 5 7 5 .
22) L. W. Swanson and T. Dickinson , Appl. Phys. Lett. 2 8 ( 1 9 7 6 ) 6 3 8 .

23) Y. S. Touloukian and D. P. Dewitt , Thermal Radiative Properties ( Plenum , New York , 1 9 7 2 ).
24) A. Hasegawa and A. Yanase , J. Phys. F 7 ( 1 9 7 7 ) 1 2 4 5 .
25) C. C. Chang , Characterization of Solid Surfaces (Plenum , New York , 1 9 7 4 )
26) 中村勝吾，第３３回応物講演会予稿集２（１９７２）１２１.
27) 財満，佐瀬，安達，柴田，第４０回応物講演予稿集（１９７９）３０ｐ－Ａ－４．

# 第7章　各種ガス雰囲気下における$LaB_6$単結晶の熱電子放出特性と表面状態

## 7.1　緒　　言

第6章で述べたように，一連の二元系，三元系の六硼化物の中で$LaB_6$が放出電流密度が最も高く蒸発し難い。$LaB_6$は高輝度で長寿命の陰極材料という点で最も優れた材料といえる。$LaB_6$の熱電子放出特性はその表面状態，とくに表面組成に強く依存する[1,2,3,4]。$LaB_6$の表面組成に変化をもたらす主な原因は，$LaB_6$内部に含まれる不純物，および真空中の残留ガスとの反応である。$LaB_6$単結晶の内部に炭素などの不純物が含まれていると，加熱状態でこれらの不純物が$LaB_6$表面に析出して仕事関数を増大させることが知られている[3]。これを防ぐためには不純物の少ない$LaB_6$単結晶が必要であり，$LaB_6$の単結晶育成において帯溶融精製を多数回繰り返して高純度化する努力が払われている[5,6]。Aℓ－フラックス法では結晶育成の過程で熱電子放出特性を劣化させる炭素などの不純物がほとんど混入せず，また結晶成長の過程で高純度化されるので不純物の少ない$LaB_6$単結晶が得られる[7,8]。これら高純度の$LaB_6$単結晶から高密度な放出電流を得るためには，さらに残留ガスとの相互作用を防ぐことが必要である。

真空中の残留ガスが$LaB_6$の熱電子放出特性に及ぼす影響は，Buckingham[9]，Gallagher[10]，Avdienkoら[11]によって多結晶$LaB_6$を用いて調べられており，$O_2$，$N_2$，$H_2$，Ar，炭化水素ガスなどを真空中に一定量以上導入すると$LaB_6$からの放出電流が劣化することが指摘されている。放出電流特性は$LaB_6$の表面状態に強く依存し，表面にCなどの不純物層があると各種ガスを導入したときの放出電流の劣化の様子が変化することが考えられる。このため最近では高純度な$LaB_6$単結晶を用いて各種ガス，特に$O_2$との相互作用が明らかにされつつある[12,13,14,15]。$LaB_6$陰極を使用する場合に問題となるのは，真空中の残留ガスとの反応による放出電流の劣化と$LaB_6$の消耗による寿命の低下である。通常の真空中の残留ガスは，$H_2$，$H_2O$，$O_2$，CO，および炭化水素ガスであり，これらのガスと$LaB_6$の相互作用が問題になる。

本章では，$LaB_6$単結晶の熱電子放出特性に及ぼす各種ガスの影響と$LaB_6$陰極の寿命を決定する蒸発速度の測定結果について述べる[16]。また，各種のガス雰囲気中で加熱状態の$LaB_6$単結晶の表面組成をオージェ電子分光法を用いて測定し，熱電子放出特性との関係についても検討した[14,16]。

## 7.2　実験方法

### 7.2.1　熱電子放出特性の測定

熱電子放出特性の測定は図6.1に示した装置を用いて行なった。$LaB_6$試料の構成などは6.2.1項で述べたのと同様である。本実験では真空槽にスロー・リークバルブを取りつけて，ガスの導入ができるようにした。ガスの種類として，真空雰囲気中の残留ガス成分として一般的な$O_2$，$H_2O$，$H_2$を選んだ。また，炭化水素の影響を調べるために$CH_4$を用いた。ガス源として99.99％以上の高

純度ガスボンベ（高千穂化学製）を使用し，$H_2O$源としては沸騰処理した純水を用いた。真空度の測定はエミッション測定系の両側に取付た2個のイオンゲージを用いて行なった。スロー・リークバルブの近くに設けたイオンゲージは排気系側に設けたイオンゲージに比べて，排気系のバルブを全開にしたとき，ガス流量に依存して最大2.5倍の値を示した。本実験では真空槽内の真空度の分布を少なくするため，排気系の主バルブの開閉度を調節することによって導入ガスの排気速度を制御し，両側のイオンゲージの読みの差が50％以下になるようにした。真空度測定には排気系側に設けたイオンゲージの値を使用した。ガスの分圧の測定ではイオンゲージの読みを各種ガスの$N_2$に対する感度係数比を用いて補正することによって行なった。また，真空雰囲気の成分を確認するために四重極質量分析計（NEVA－NAG531，M／e≦300）を使用した。この真空槽の到達真空度の$1\times10^{-6}$Paにおける残留ガスは$H_2>H_2O>CO(N_2)>CO_2$であり，炭化水素の分圧は$1\times10^{-8}$Pa以下と極めて低い。

$LaB_6$結晶からのエミッションの測定は，$LaB_6$陰極に対向して直径3cm深さ5cmのTa製のファラデーカップを設け，ファラデーカップに正の高電圧（～3kV）を印加し，高圧側に直列に挿入した電流計で測定した。$LaB_6$陰極の加熱には定電流電源を使用した。また，定電流電源とアースとの間に固定抵抗を直列に入れ，抵抗の両端で発生する電圧変化としてエミッションの変化をレコーダで記録した。

7.2.2　$LaB_6$単結晶の蒸発速度の測定

6章では$LaB_6$の蒸発の活性化エネルギーを求めたが，ここではさらに蒸発速度の値を測定した。$LaB_6$試料は8章で述べる$LaB_6$陰極を用いた。この陰極には四角柱状の＜001＞方位の太さ150μm程度の$LaB_6$結晶が炭素フィラメントの中央に固定してあり，フィラメントに通電することによって$LaB_6$結晶を高温に加熱できる。この$LaB_6$陰極を$5\times10^{-5}$Paより良い真空中で，一定の温度で長時間加熱して，加熱の前後で$LaB_6$結晶の太さを比較することによって蒸発速度を求めた。温度測定は6.2.1項で述べたのと同様に，光高温計を用いて行なった。

また，真空度と$LaB_6$結晶の蒸発速度の関係を調べるために$LaB_6$の温度を1650℃の一定値に保って真空度を変化させて$LaB_6$結晶の消耗量を測定した。真空度の調整はスロー・リークバルブを通じて空気を導入することによって行なった。

7.2.3　オージェ電子分光法による$LaB_6$結晶の表面分析

オージェ（AES）分析装置の概要は6.2.2項で述べたのと同様である。本実験ではAES装置にガスの導入ができるようにスロー・リングバルブを取付た。真空雰囲気のモニター用に四重極質量分析計（VG－Q7）を使用した。

$LaB_6$陰極の表面分析では，(1)加熱状態（R.T～1700℃）における$LaB_6$単結晶チップの表面組成，(2)各種ガス雰囲気中で$LaB_6$単結晶チップを加熱したときの表面組成，の測定を行なった。測定箇所は$LaB_6$単結晶チップの先端部である。(1)の実験では，まず電解研摩で$LaB_6$結晶を針状に

加工したままの試料をＡＥＳ分析装置に取付け，真空中で加熱したときの表面組成の変化を調べた。$LaB_6$単結晶チップの温度を２０～５０℃おきにステップ状に上げていき，各温度で$LaB_6$単結晶表面のＡＥＳスペクトルを測定した。また同様な方法で一度清浄化して冷却した後，再び加熱したときの清浄化過程を調べた。(2)の実験では清浄化した$LaB_6$単結晶を加熱した状態でスロー・リークバルブを通じてガスを$10^{-5}$～$10^{-2}$Pa導入し，そのときの$LaB_6$単結晶チップ表面のＡＥＳスペクトルを測定した。また，$LaB_6$試料が酸素と反応した状態と比較するため，Laの酸化物（$La_2O_3$）をRe テープの上に塗布し，Re テープを通電加熱して$La_2O_3$を加熱しながらＡＥＳスペクトルを測定した。

## 7.3　実験結果

### 7.3.1　各種ガス雰囲気中での$LaB_6$の熱電子放出特性

(1)　$O_2$雰囲気

図7.1に$O_2$ガスを導入したときのエミッションの変化を示す。図7.1では陰極の温度をパラメータにとって，エミッション（$I/I_0$）とガス分圧の関係を示してある。$I_0$は各温度でガス導入の影響を受けないときの放出電流値である。陰極の温度を一定に保って$O_2$ガス分圧を増大させると，あるガス圧以上でエミッションが劣化し始めることがわかる。この臨界のガス圧は陰極の温度に依存している。例えばこのガス圧は陰極温度が１３００℃のときは$8\times10^{-6}$Pa で，１６００℃では$1.2\times10^{-4}$Paである。また$O_2$導入量を増やしていくと，エミッションが再び増加する傾向が見い出された。図7.2にエミッションの経時変化の一例を示す。エミッションの増加速度はガス導入初期のエミッションの劣化速度に比べてはるかに遅く，飽和に達する時間は１６００℃で約１０分，1500℃で２０分以上であり，陰極の温度が低いほどエミッションが飽和するのに要する時間が増大した。また，このときエミッションは陰極の温度に依存して特定の真空度で最大値を示し，$O_2$の導入量が増えすぎると今度はエミッションが減衰した。エミッションの最大値は，例えば陰極の温度が１４００℃，$O_2$の圧力が$2\times10^{-3}$Paのとき，初期エミッション（$I_0$）の３００％にも達した。しかし，この場合のエミッションは高真空雰囲気の$LaB_6$陰極のエミッションに比べ時間的変動が大きい。また，$O_2$導入によってエミッションが増大した$LaB_6$陰極を$O_2$の導入を止めて高真空中で数分～数１０分加熱すると，エミッションは初期の値（$I_0$）に再現性良く復帰した。

図7.3に$O_2$導入実験後の$LaB_6$チップの顕微鏡を示す。チップ表面が著しく荒れており，$LaB_6$表面が酸素によってエッチングされていることがわかる。$O_2$ガス雰囲気におけるエミッションの増加は，$LaB_6$と$O_2$が反応して特殊な表面状態を形成しているためと考えられる。この問題については7.4節であらためて検討する。

(2)　$H_2O$雰囲気

図7.4に水蒸気を導入したときのエミッションの劣化と真空度の関係を示す。エミッションが劣化

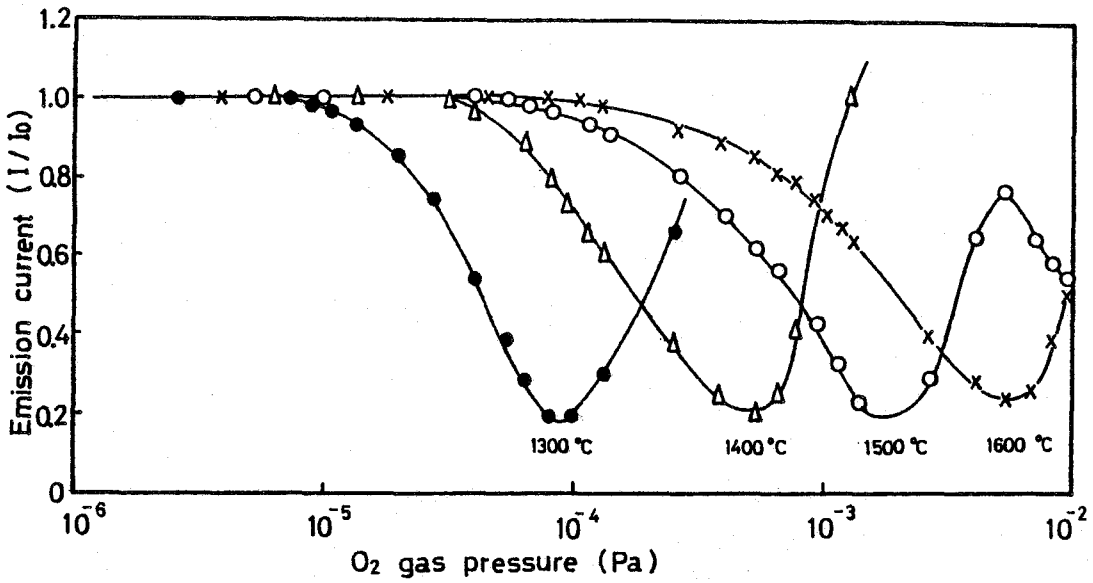



図 7.1　$O_2$ガス圧力と$LaB_6$陰極のエミッションの関係

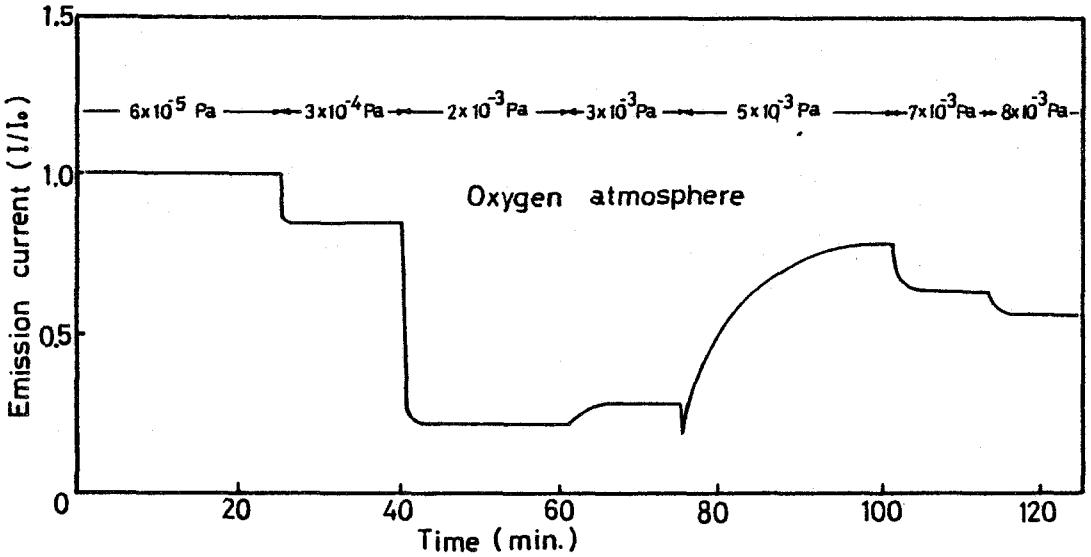



図 7.2　$O_2$ガス雰囲気中の$LaB_6$陰極のエミッションの経時変化

し始める真空度は１６００℃で$5\times10^{-5}$Pa，１３００℃で$4\times10^{-6}$Paであり，とくに陰極の温度が低いときにエミッションの劣化が著しい。また，水蒸気を導入したときも$O_2$の場合と同じようにエミッションが低真空側で増加することがわかる。水蒸気を導入したときのエミッションが飽和する速度は1600℃で約0.5分，１５００℃で約２分と非常に早く，高真空に戻したときのエミッションの回復も$O_2$の場合より早い。水蒸気雰囲気では$LaB_6$表面の反応がすみやかに起っているためと思われる。

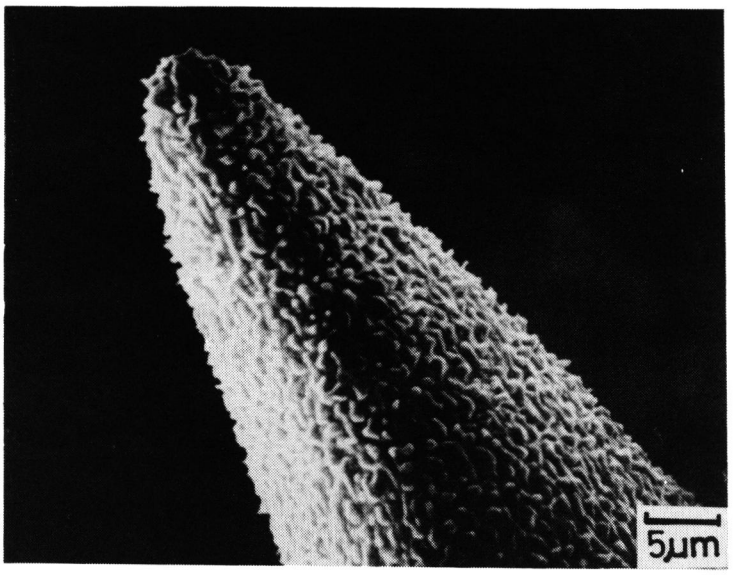



図 7.3　$O_2$ガス雰囲気で加熱した$LaB_6$チップの形態

(3)　$CH_4$雰囲気

図7.5に$CH_4$ガスを導入したときのエミッションの経時変化を示す。$CH_4$雰囲気中ではエミッションの変化は極めてゆるやかで，$O_2$，$H_2O$の場合に比べて１０倍以上の時間を要した。エミッションの回復もまた非常に遅い。$7\times10^{-4}$Paの$CH_4$雰囲気中で１時間劣化させた$LaB_6$陰極を$10^{-6}$Paの真空中で動作させたとき，劣化したエミッションは$LaB_6$陰極の温度を１６００℃に保って５時間放置しても初期エミッション（$I_0$）の９５％程度まで回復したにすぎなかった。陰極の温度を１５００℃にした場合は，８時間放置しても初期エミッションの９０％までしか回復しなかった。$CH_4$雰囲気中で劣化した$LaB_6$陰極を再生するためには，$LaB_6$単結晶チップを再エッチングするか，あるいは１８００℃以上の温度で１０分以上の加熱処理をすることが必要であった。

図7.6は$CH_4$雰囲気中の$LaB_6$陰極のエミッションの劣化と真空度の関係を示したものである。$CH_4$の場合，他のガスのように陰極の温度を高くすると劣化開始の真空度が低真空側に移る強い傾向は見い出せなかった。またエミッションは$CH_4$ガス圧が増大するにつれて一様に低下した。

(4)　$H_2$雰囲気

図7.7に$H_2$雰囲気中のエミッションの劣化と真空度の関係を示す。この図より明らかなように，$H_2$雰囲気中では陰極の温度が１５００℃以上であればエミッションはほとんど劣化しないことがわかる。陰極の温度が低くなるとエミッションの劣化が起こるが，その程度は前掲のガスに比べてはるかに小さい。

### 7.3.2　$LaB_6$単結晶の蒸発速度

図7.8に$LaB_6$単結晶の加熱温度と蒸発速度の関係を示す。蒸発速度（$V$）と加熱温度（T絶対温度）の逆数の間には次の関係が成立している。

$$V=4\times10^{14}\exp\left[-\left(570\times10^{3}/RT\right)\right]\ \mu m/h \qquad (7.1)$$

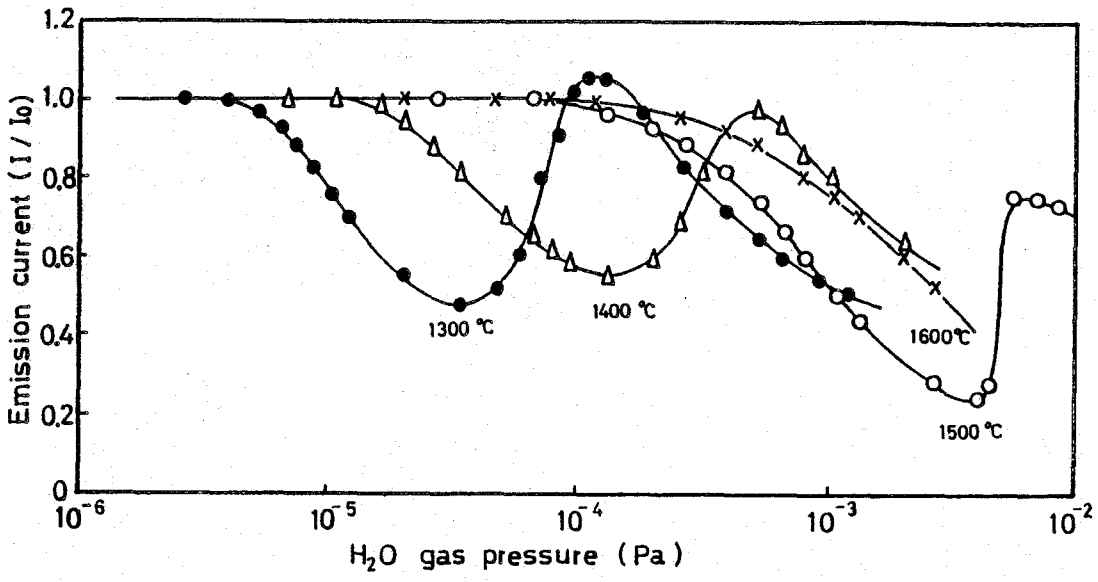



図 7.4　$H_2O$ガス圧力と$LaB_6$陰極のエミッションの関係

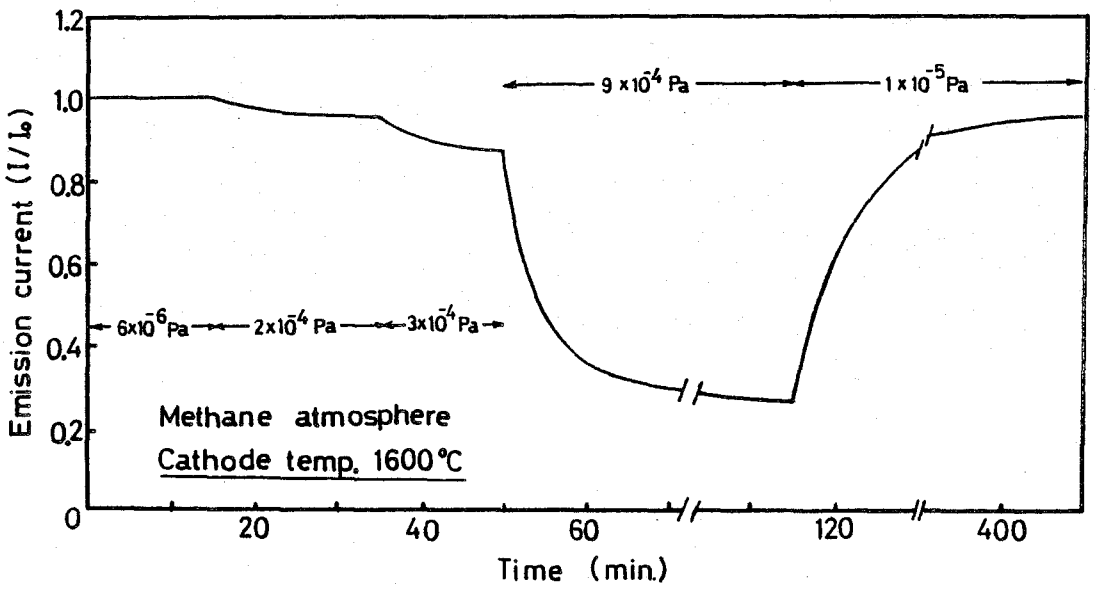



図 7.5　$CH_4$ガス雰囲気における$LaB_6$陰極のエミッションの経時変化

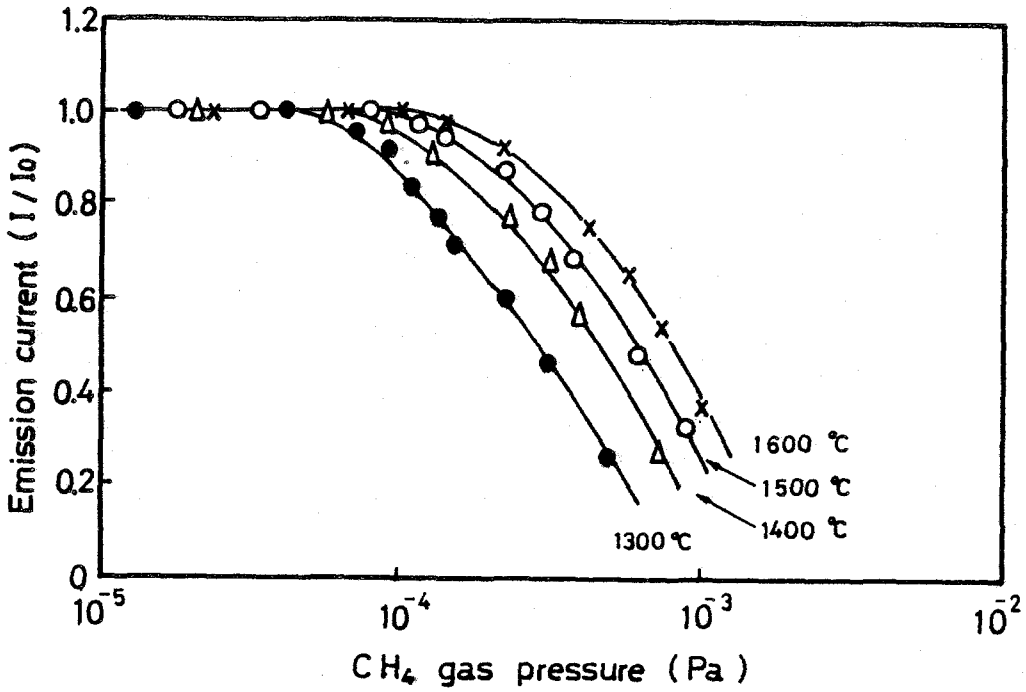



図 7.6　$CH_4$ ガス圧力と $LaB_6$ 陰極のエミッションの関係

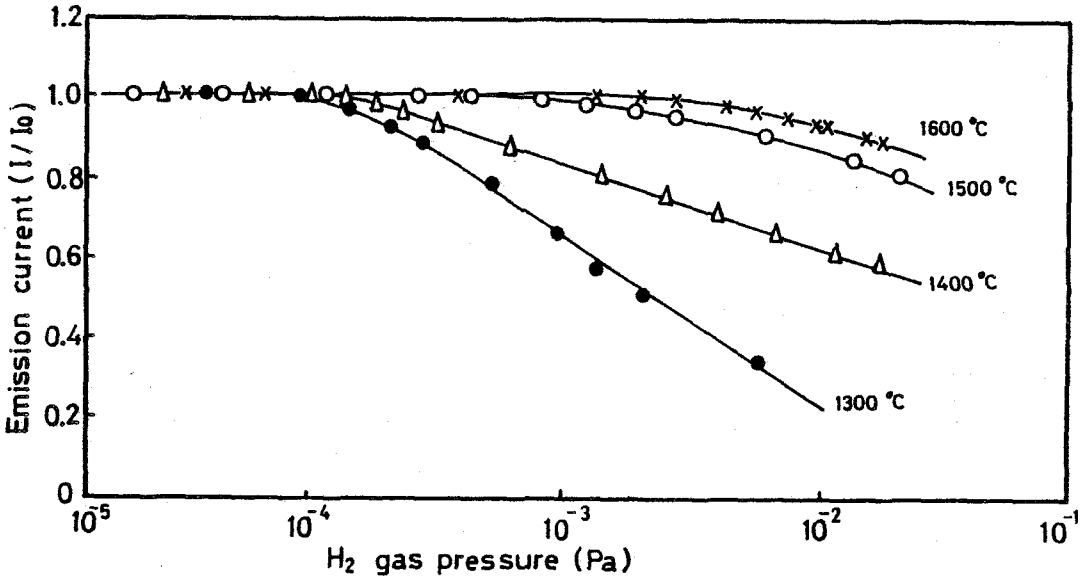



図 7.7　$H_2$ ガス圧力と $LaB_6$ 陰極のエミッションの関係

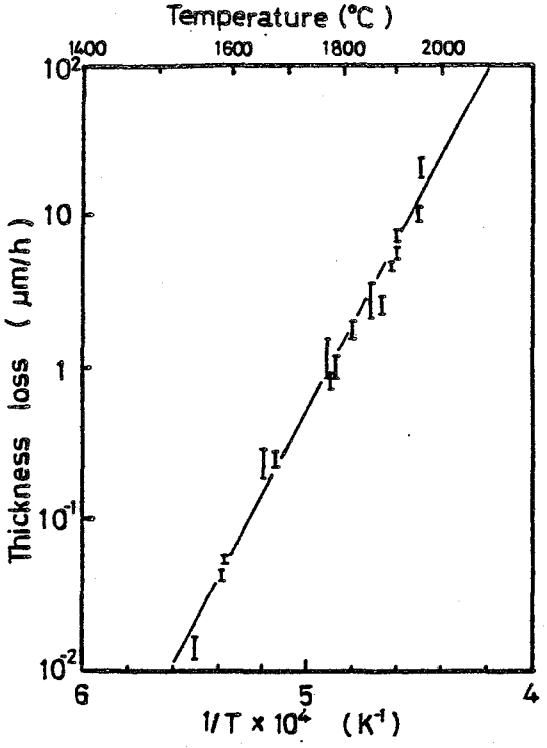



図7.8　$LaB_6$単結晶の加熱温度と蒸発速度の関係

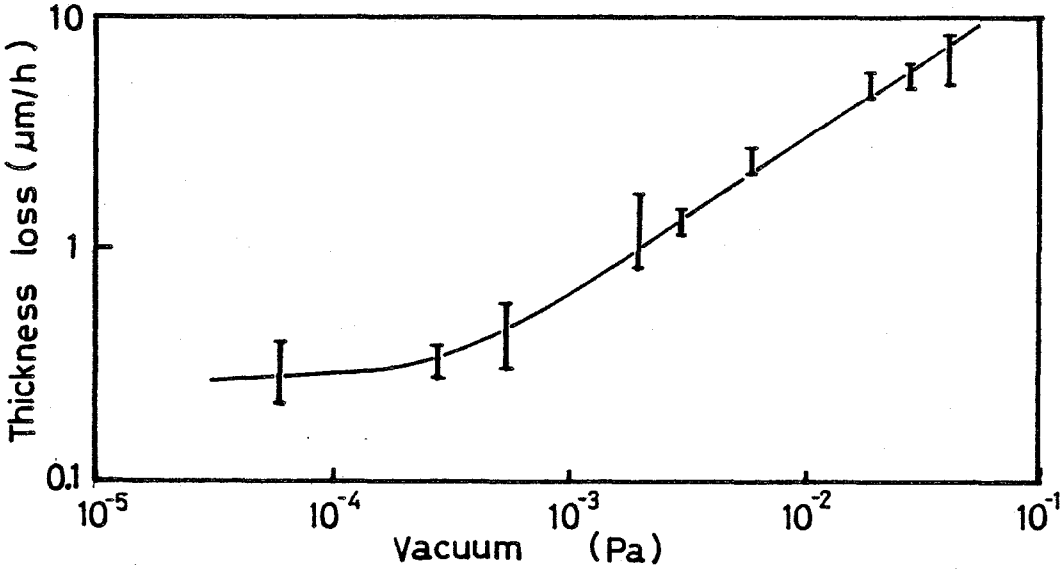



図7.9　真空度と$LaB_6$単結晶の蒸発速度の関係（T＝1650℃）

ここでRはガス定数でR＝8.314 Joul／mol.degである。図7.8から求めた$LaB_6$の蒸発の活性エネルギーE＝570±20kJ／mol（5.9±0.2 eV)は6章で四重極質量分析計を用いて求めたLaとBの活性化エネルギー，$E_{La}$＝5.8 eV，$E_B$＝5.74 eVと実験誤差範囲内で良く一致している。

図7.9に真空度を変えたときの$LaB_6$単結晶の蒸発速度を示す。ここでは$LaB_6$単結晶の温度は1650℃一定とした。$10^{-4}$Paより悪い真空中では$LaB_6$の蒸発速度が急増することがわかる。この真空領域では残留ガスと$LaB_6$の反応が$LaB_6$の蒸発を促進している。一方$10^{-4}$ Paより良い真空中では$LaB_6$の蒸発速度は一定であり，この領域では$LaB_6$自体の蒸発によって$LaB_6$単結晶の消

耗量が決定している。

### 7.3.3　$LaB_6$ 単結晶の表面組成

(1)　清浄化過程

電解研摩で加工した $LaB_6$ 単結晶チップを $10^{-6}$ Pa 台の真空中で室温から少しづつ加熱し，その清浄化過程を各温度でＡＥＳスペクトルを測定することによって調べた。図7.１０に各温度で測定したＡＥＳスペクトルを示す。これより，$LaB_6$ 単結晶チップ表面で観察される元素はLa，Ｂ，Ｃ，Ｏであることがわかる。図7.１１に各元素のＡＥＳスペクトルのPeak to Peak 値から得られた強度の温度依存性を示す。$LaB_6$ チップを加熱するにつれて，Ｏ，Ｃの強度が減少し，１０００～１４００℃で検出できなくなる。これに対応してLa（ＮＯＯ）とＢ（ＫＬＬ）の値が増大する。とくにＢ（KLL)は１２００～１４００℃で急激な上昇を示す。１４００℃以上では LaとＢだけが存在し，測定した温度範囲内（＜１７００℃）では La（ＮＯＯ），Ｂ（ＫＬＬ）の値はほとんど変化しない。

図7.１２は $10^{-6}$ Pa 台の真空中で１７００℃×１hr の加熱を行なって清浄化した $LaB_6$ チップを再び室温から加熱したときのＡＥＳスペクトルの強度変化を示したものである。１０００℃以下の低温ではＣ，Ｏが認められるが，これらの元素は１０００～１２００ で消失する。一度清浄化した $LaB_6$ チップの場合も表面の汚染元素を除去するには１３００℃以上の高温に加熱する必要があることがわかる。

(2)　$O_2$，$CH_4$ 雰囲気下における $LaB_6$ 単結晶の表面組成

$LaB_6$ 単結晶チップの温度を一定に保って，$O_2$，$CH_4$ ガスを導入したときの真空度と各元素のＡＥＳスペクトル強度の関係をそれぞれ図7.１３，図7.１４に示す。各元素のＡＥＳスペクトル強度はいずれもLa〔ＭＮＮ〕のPeak to Peak 値で標準化して示した。

$O_2$ を導入した場合，Ｂの強度が $O_2$ 導入量と温度に依存して著しい変化を示した。これに対し，La の強度はほとんど変化しなかった。例えば，$LaB_6$ チップの温度を１６００℃に保ったとき，$2\times10^{-3}$Paの真空度でＢの強度が低下し始め，これに対応してＯが検出されている。Ｂ強度の低下とＯ強度の増大はその他のチップ温度でも対応している。また，Ｂ強度が低下し始める真空度は $LaB_6$ チップの温度が低くなるほど高真空側に移ることがわかる。$O_2$ ガスの導入量が増えるとＢ強度は減少して，ほとんど零になる。他方，$LaB_6$ チップ表面のＯ強度は一定の値に飽和する傾向があることがわかる。

$CH_4$ ガス雰囲気中では，Ｂ強度が低下し始める真空度で $LaB_6$ チップ表面にＣが検出された。Ｃ強度は $CH_4$ の導入量が増えるにつれて増大していることが図7.１４よりわかる。一方，La 強度は $O_2$ ガスの場合と同様にほとんど変化しなかった。

(3)　$La_2O_3$ のＡＥＳスペクトル

$LaB_6$ チップを高温に加熱した状態で $O_2$ を導入すると $LaB_6$ 表面からＯが検出される。$O_2$ の導

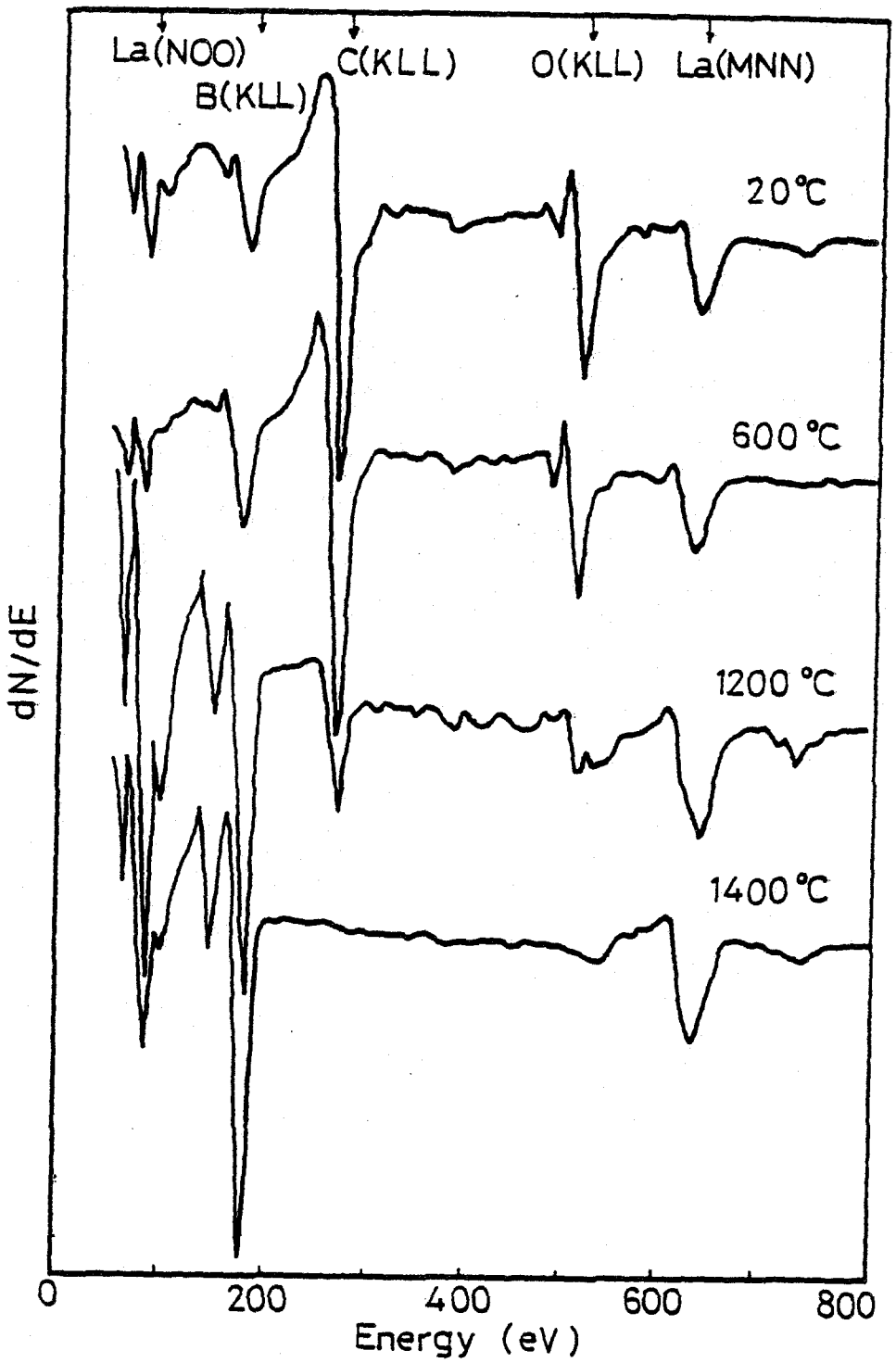



図7.10　$LaB_6$単結晶を加熱したときのＡＥＳスペクトルの変化

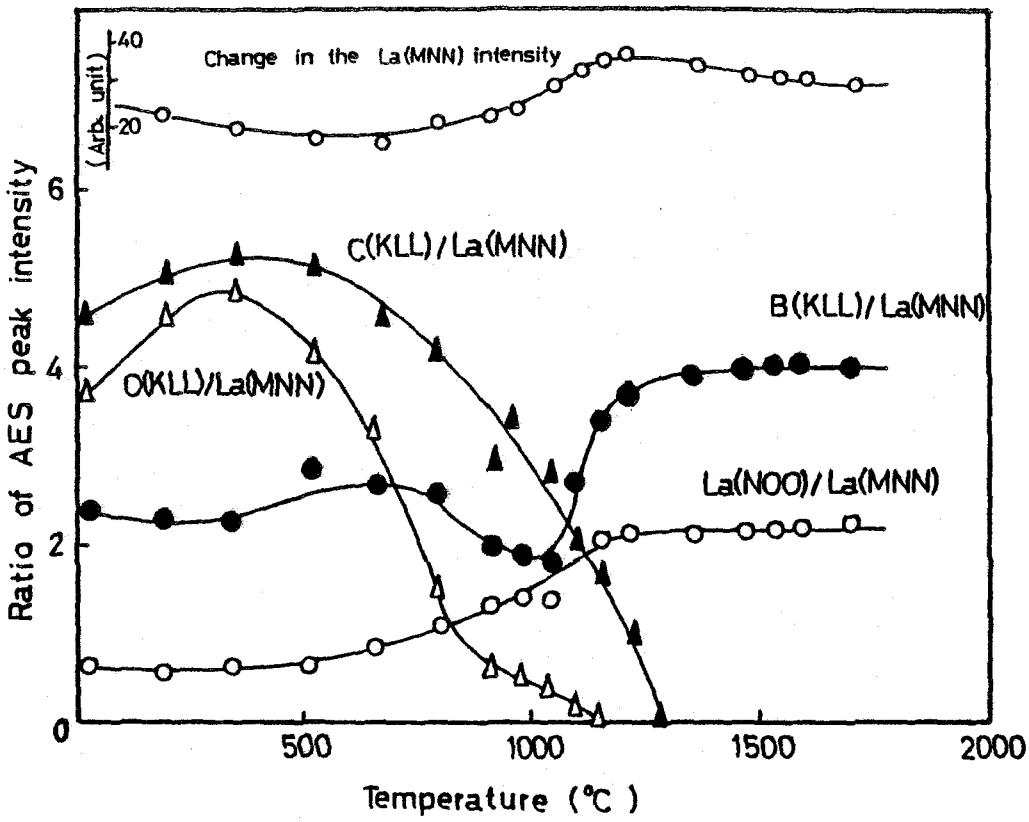



図7.11　各元素のＡＥＳピーク強度の温度変化

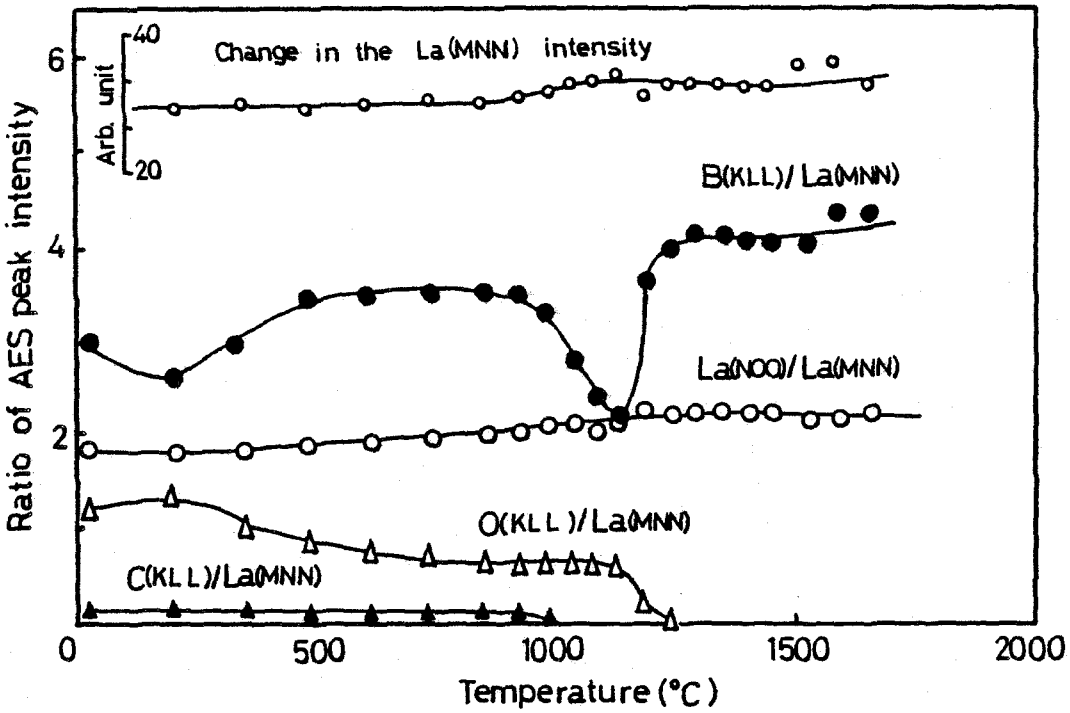



図7.12　一度清浄化した$LaB_6$チップを再加熱したときの各元素のＡＥＳピーク強度の変化

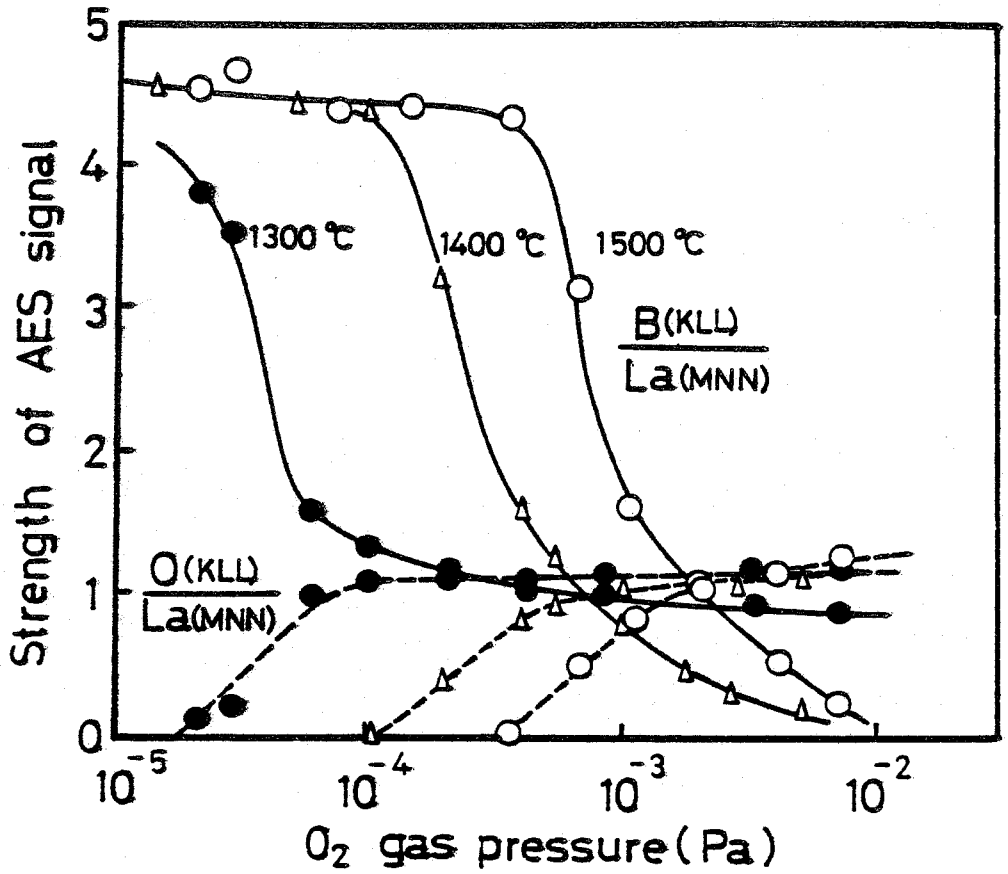



図7.13　$O_2$ガス圧力と$LaB_6$チップ表面からのB，OのAESピーク強度の関係

入量を増すと，図7.13にみられるようにB強度は零に，O強度はある一定の飽和値に達する。$LaB_6-O_2$系で形成される酸化物は$B_2O_2$，$B_2O_3$，LaO，$La_2O_3$などであるが，Bの酸化物はLaの酸化物に比べて蒸気圧が高く[17]，高温では$LaB_6$表面に安定に存在し難いものと考えられる。$La_2O_3$は高温で安定な酸化物であるので，$O_2$雰囲気中の$LaB_6$チップの表面状態と比較する目的で$La_2O_3$のAESスペクトルを加熱状態で測定した。図7.15は1300℃に加熱した$La_2O_3$のAESスペクトルと$4\times10^{-3}$Paの酸素雰囲気中で測定した$LaB_6$チップのAESスペクトルを比較して示したものである。両者の形が良く似ていることがわかる。また，OとLaのPeak to Peakの比を比較すると，同図に示したように2種類の試料は極めて良く一致している。これより，$O_2$雰囲気中で加熱した$LaB_6$チップの表面組成は$La_2O_3$に極めて近い組成になっていることがわかる。

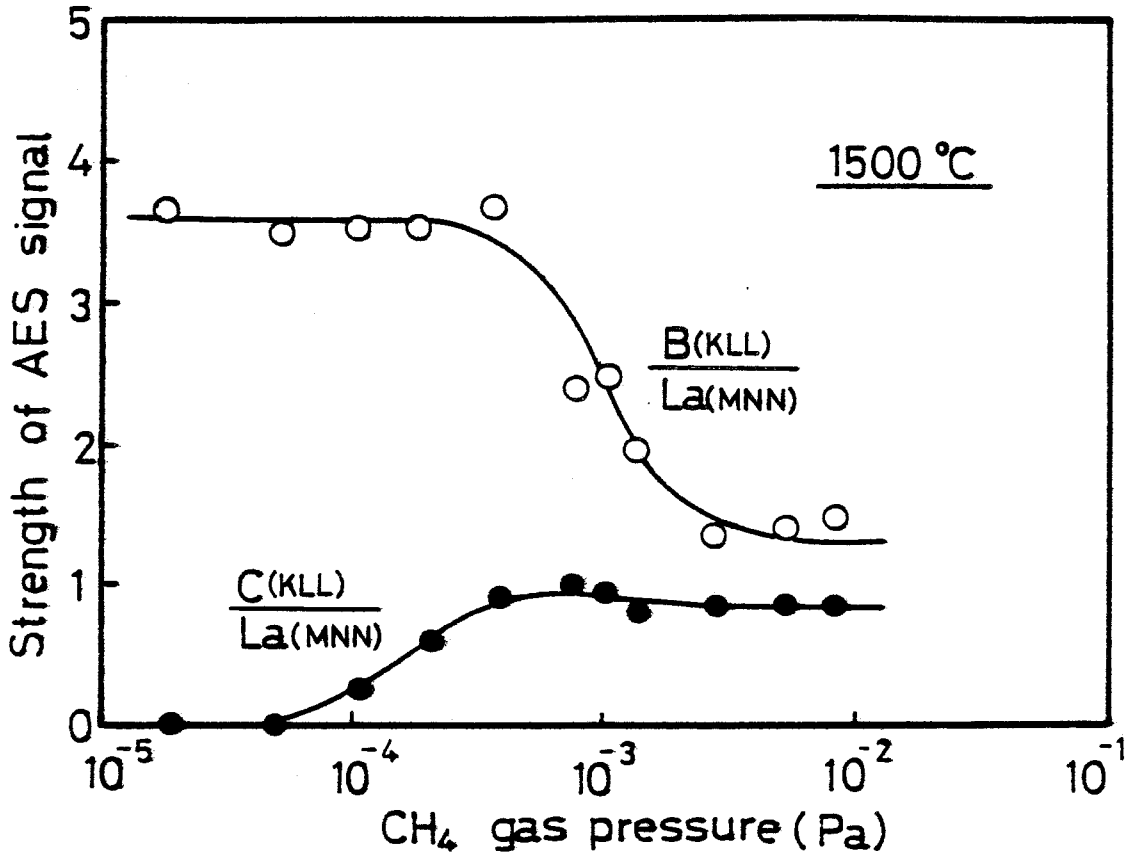
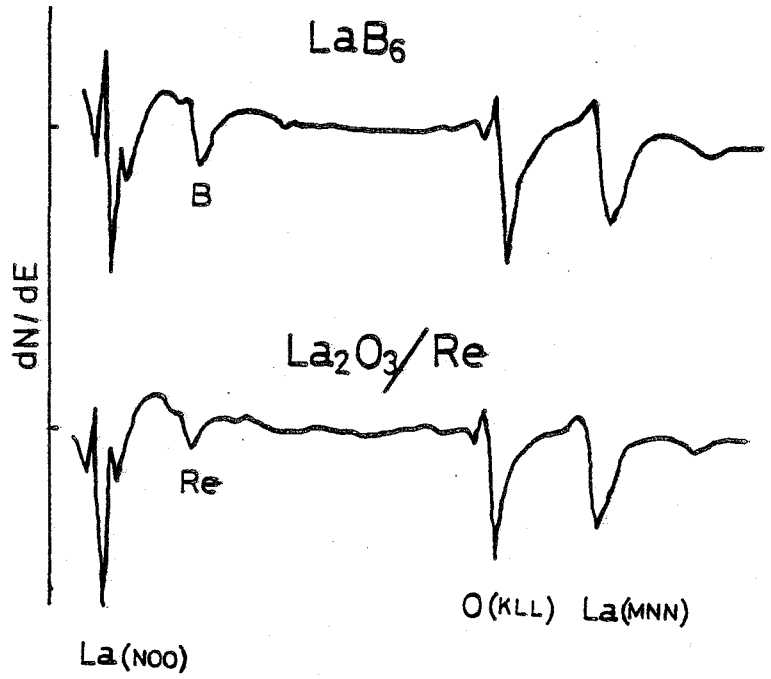



図7.14　$CH_4$ガス圧力と$LaB_6$チップ表面からのB，CのAESピーク強度の関係

7.4　結果の検討

7.4.1　$LaB_6$単結晶の清浄化過程

電解研摩した$LaB_6$チップ表面にはLa，Bの他にC，Oが検出された。HはAESでは検出できないが，$H_2O$，$B_2O_3$・$H_2O$などの形でHが存在すると考えるのが自然であろう。$LaB_6$チップ表面の不純物としては，吸着した$O_2$，$H_2O$，CO，$CO_2$，Cの他にLaの酸化物，Bの酸化物が考えられる。高真空中で$LaB_6$チップを加熱するとC，OのAESスピーク強度が減少する。Cは1100～1300℃，Oは1200～1400℃で検出できなくなる。$LaB_6$チップ表面の不純物のうち，吸着した$O_2$，$H_2O$，$CO_2$などの気体成分は吸着のエネルギーが小さいため加熱の初期で脱離し，最後まで$LaB_6$チップ表面に残っているのは気体成分に比べて蒸気圧も低く，付着エネルギーの高いLaの酸化物とBの酸化物であると考えられる。また，遊離Cも蒸発しにくいので除去し難いと考えられる。実際，$LaB_6$チップ表面のC除去のエッチングが不十分な試料では1400～1600℃の高温に加熱してもCが残存する場合も観察きれた。しかし，C除去のエッチングを十分行なった試料ではいずれも1200℃以上の加熱を行なうことによって再現性よくCを除去することができた。ここではC除去を十分行なった試料に限って検討する。




Strength of AES signals for $LaB_6$ and $La_2O_3$

| | La(NOO)/La(MNN) | O(KLL)/La(MNN) |
|---|---|---|
| $LaB_6$ [1300℃, $4\times10^{-3}$ Pa : $O_2$] | 1.82 | 1.32 |
| $La_2O_3$ [1300℃, $10^{-5}$ Pa] | 1.74 | 1.36 |

図7.15　加熱状態の$La_2O_3$のAESスペクトルと$4\times10^{-3}$Paの酸素雰囲気における$LaB_6$チップのAESスペクトルの比較（加熱温度：1300℃）

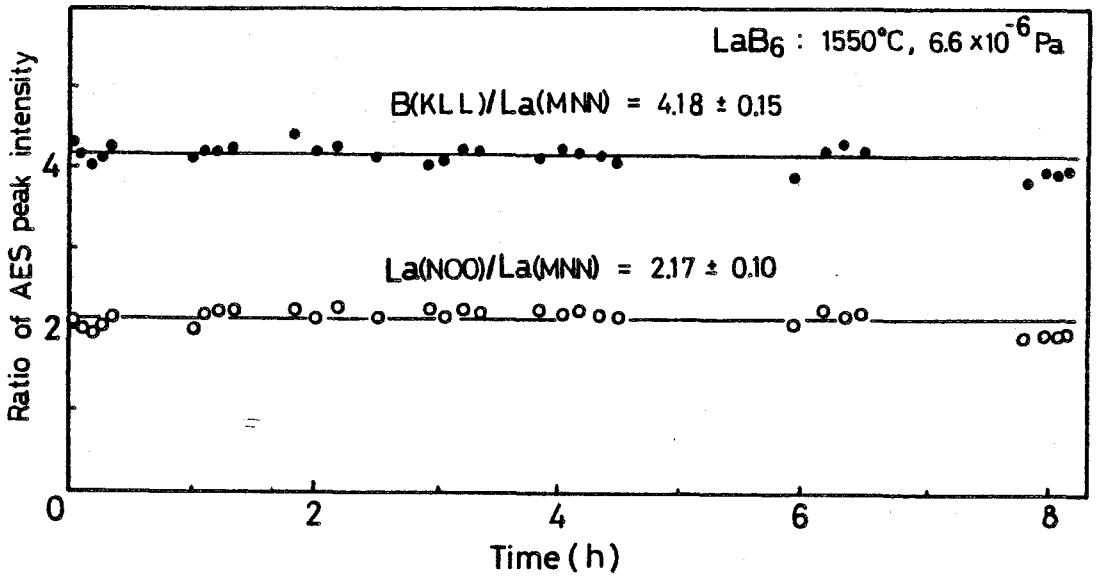



図7.16　$LaB_6$チップからのAESピーク強度と加熱時間の関係（1550℃，$6\times10^{-6}$Pa）

La の酸化物とBの酸化物の蒸気圧を比べるとBの酸化物の方がはるかに大きい[17]。このため，$LaB_6$ チップを加熱していくとまずBの酸化物が蒸発し，ついで La の酸化物が除去されて $LaB_6$ の清浄表面が露出するものと思われる。図7.11において800～1000℃にかけてのB（KLL）強度の一時的な低下と La（NOO）強度の増加はこのBの酸化物の蒸発の過程に対応しているものと考えることができる。1000～1300℃にかけてのB（KLL），La（NOO）強度の増加は，La の酸化物の蒸発による $LaB_6$ チップ表面の清浄化過程に対応しているものと解釈できる。この結果，1300～1400℃以上では La とBのみより成る $LaB_6$ の清浄な表面が実現される。また，1400℃以上での La とBのAESピーク強度の割合は測定した温度範囲内（＜1700℃）ではほぼ一定であり，$LaB_6$ チップの高温での保持時間にもほとんど依存しない。図7.16に一例として1550℃で長時間加熱したときのB（KLL），La（NOO）強度の変化を示す。1400℃以上の高温領域では $LaB_6$ チップの表面組成は加熱温度によらず，ほぼ一定であると考えられる。

$LaB_6$ チップの清浄化過程をモデル的に示すと図7.17のようになる。$LaB_6$ チップ表面には La，Bの酸化物，$CO_2$，$H_2O$，$O_2$ などの不純物が存在しており，$LaB_6$ チップを加熱するとまず $H_2O$，$O_2$ が脱離する。ついで1000℃にかけて CO が脱離し，1000～1200℃でBの酸化物の蒸発が完了し，最後に1200～1400℃で La の酸化物が蒸発して $LaB_6$ の清浄な表面が露出するものと考えることができる。

### 7.4.2 $LaB_6$ 陰極のエミッションに対する雰囲気の影響

$LaB_6$ 陰極の動作雰囲気に $O_2$，$H_2O$ などのガスを導入するとエミッションが劣化する。エミッションの劣化の程度はガスの種類と圧力に依存した。各種ガスについて，7.3.1項の実験結果をもとにして，$LaB_6$ 陰極のエミッションが80％に劣化する圧力の値を表7.1に示す。$LaB_6$ 陰極の温度が1600℃の場合，エミッションの劣化に対して影響の大きい順は，$CH_4 > O_2 > H_2O > H_2$ であることがわかる。

つぎに，各種ガス雰囲気中でのエミッション劣化の機構について考える。AESの実験によれば $O_2$ を導入すると $LaB_6$ 表面でOが検出され，これに対応してBの強度が低下することがわかった。Oが検出され始める真空度とエミッションが劣化し始める真空度を比較すると，両者は実験誤差内で極めて良い一致を示しており，エミッションの劣化の原因は $LaB_6$ チップ表面の酸化であることがわかる。また，$H_2O$の場合は高温では容易に $H_2$ と $O_2$ に解離するためエミッション劣化の機構は $O_2$ の場合と同様であると考えられる。いま，LaとBから成る清浄な $LaB_6$ チップ表面に酸素が付着したとすると，酸素は活性であるので La の酸化物とBの酸化物が形成され得る。Bの酸化物の蒸気圧は La の酸化物に比べて大きいので，$LaB_6$ チップ表面は定常的に La －O rich になる。ただし，La の酸化物の蒸発は $LaB_6$ の蒸発より大きいため $LaB_6$ チップは消耗し続ける。$LaB_6$ チップ表面に定常的に La －O層が形成されると表面の仕事関数が増大し，エミッションは劣化することになる。

これに対し，$CH_4$雰囲気中ではエミッションの劣化に対応して $LaB_6$ チップ表面のBの現少とCの

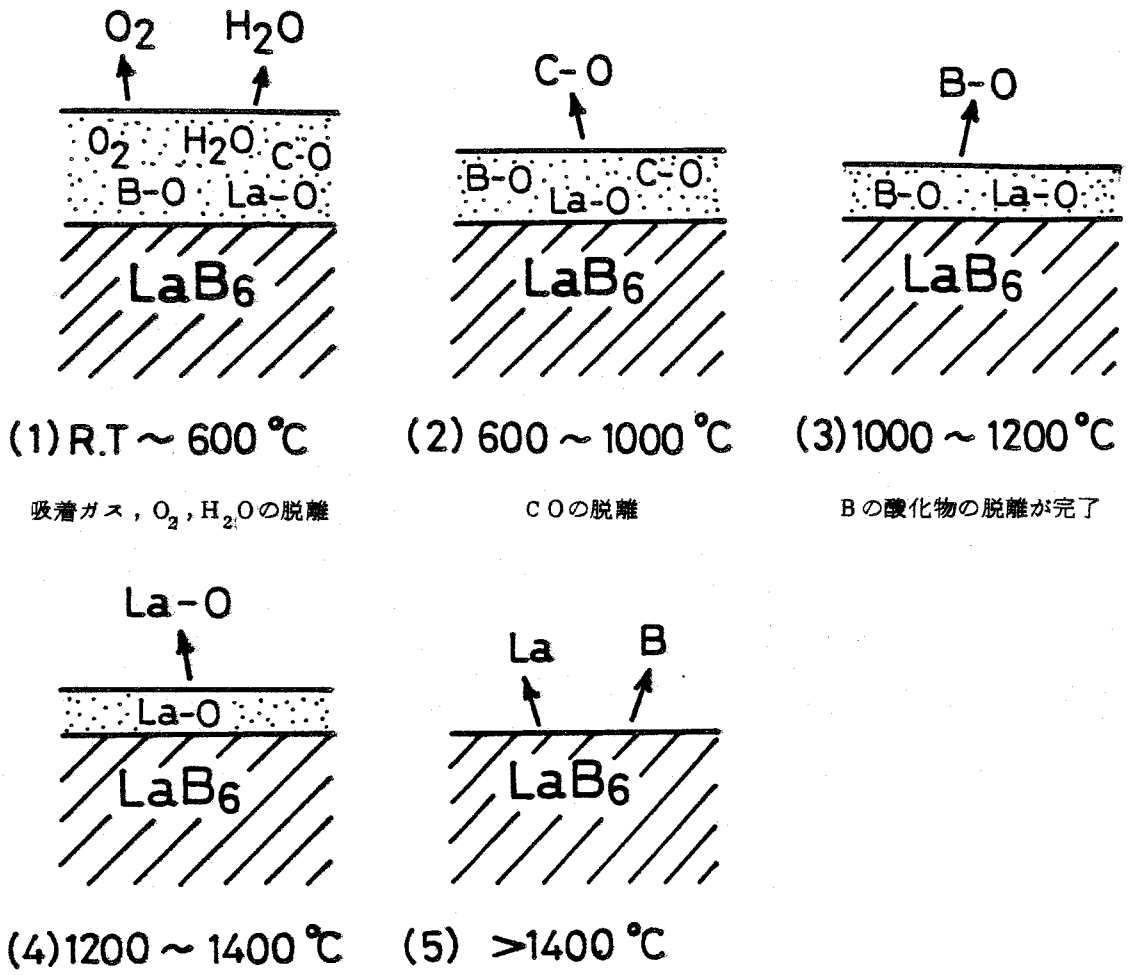



図7.17　$LaB_6$チップの清浄化過程を示す模式図

表7.1　$LaB_6$陰極のエミッションが80%に劣化する各種ガスの圧力

Gas pressure:Pa

| Temperature | $O_2$ | $H_2O$ | $CH_4$ | $H_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 1600℃ | $7.3\times10^{-4}$ | $8.0\times10^{-4}$ | $3.6\times10^{-4}$ | $9.3\times10^{-2}$ |
| 1500℃ | $2.7\times10^{-4}$ | $4.0\times10^{-4}$ | $2.8\times10^{-4}$ | $2.7\times10^{-2}$ |
| 1400℃ | $8.0\times10^{-5}$ | $3.3\times10^{-5}$ | $2.0\times10^{-4}$ | $1.3\times10^{-3}$ |
| 1300℃ | $2.4\times10^{-5}$ | $9.3\times10^{-6}$ | $1.2\times10^{-4}$ | $4.7\times10^{-3}$ |

析出が観察された。$CH_4$ は $LaB_6$ チップ表面で熱解離してCを析出する。Cの析出に対応してBのＡＥＳ強度が低下したが，これは熱解離によって発生した活性水素がBと反応してボロン水素化物を形成して表面から蒸発したものと解釈できる。このように $CH_4$ 雰囲気中では $LaB_6$ チップ表面は漸次Cで覆われ，その結果仕事関数が増大してエミッションが劣化することになる。この傾向は $CH_4$ に限らず他の炭化水素ガスについてもあてはまると考えられる。

Cは１３００～１６００℃の温度領域では $LaB_6$ 表面に安定に存在するので[3]，$CH_4$ の圧力を下げても $LaB_6$ のエミッションは容易に回復しない。Cが表面に析出した $LaB_6$ チップを再生するためには，$O_2$ ガスを導入してCをCOの形で除去するか[18]，１８００℃以上の高温に $LaB_6$ チップを加熱して下地の $LaB_6$ を数十原子層一挙に蒸発させる等の手段が必要であると思われる。

図 7.7 に示したように，$H_2$ ガス雰囲気中でも $LaB_6$ のエミッションの劣化が観察された。エミッション測定を行ないながら測定した雰囲気のマス・スペクトルによると $H_2$ 以外の不純物ガス成分は無視できるほどに少なかった。このことから判断すると $H_2$ 自体に $LaB_6$ 陰極のエミッションを劣化させる作用があることになる。ＡＥＳによる予備実験では $H_2$ 雰囲気中ではＡＥＳスペクトルのBのピークが低下しかつ分離するといった現象も観察されている。$LaB_6$ 表面のBと $H_2$ が反応してボロン水素化物（$B_2H_6$）を形成するとの報告[9]もある。$H_2$ 雰囲気中で $LaB_6$ のエミッションが劣化するのは，$LaB_6$ 表面のBと $H_2$ が反応してBを優先的に蒸発させるため $LaB_6$ チップ表面の組成がずれたためと考えられる。

本章で述べたガス導入の $LaB_6$ 陰極のエミッション特性へ及ぼす影響に関する実験結果は，先に Gallargher[10]，Buckingham[9]，Avdienko ら[11] が $LaB_6$ 多結晶体を用いて行なった実験結果と必ずしも合致しない。例えば，$O_2$ ガス雰囲気でエミッションが劣化し始める真空度は Gallargher[10] の場合，図 7.1 に示した値よりも１～２桁悪い値になっており，さらに $H_2$ 雰囲気中におけるエミッションの変化も全く異なっている。この原因は多結晶と本実験で用いた単結晶の表面組成の差によるものと考えられる。多結晶の場合，通常表面にはかなりの炭素不純物が高温でも残留しており，この影響でエミッション特性が変化したものであろう。実際，本実験中でも炭素不純物が存在する $LaB_6$ チップでは，$O_2$ ガスを導入したときエミッションが劣化し始める真空度が低真空側に移行する現象が観察されている。

### 7.4.3　低真空領域におけるエミッションの増加現象

$O_2$，$H_2O$ ガス雰囲気ではガスを導入していくとまずエミッションが減少し，さらに導入量を増すと再びエミッションが増加する現象が観察された。ＡＥＳによる分析では，エミッションが増加する領域では $LaB_6$ チップ表面でOが検出されている。しかも，$CH_4$，$H_2$ 雰囲気中ではこのような現象が起こらないことから，このエミッションの増加現象は酸素に特徴的な現象と考えることができる。類似の現象は $BaB_6$ でも起こることが報告されている[19]。このようにエミッションが増加する原因としては，(1) $LaB_6$ チップ表面の形状変化，(2) $LaB_6$ チップの温度上昇，(3) $LaB_6$ チップ表面の仕

事関数の変化，が考えられる。

$LaB_6$ 陰極を酸化性雰囲気で長時間動作させると，図7.3に示したように $LaB_6$ チップ表面が酸素でエッチングされて荒れる。しかし，酸素による $LaB_6$ のエッチング速度は図7.9から明らかなように $1.5\times10^{-3}$ PaのAir雰囲気でチップの温度を1650℃の高温に保った場合でも1μm／h程度であり，エミッションの変化が酸化性ガスを導入して数分後で5～6倍になる現象を説明できない。また，微小突起が $LaB_6$ チップ表面に形成されて電界が大きくなった可能性もあるが，本実験では電界の効果が飽和する領域でエミッションの測定を行なっているのでこの効果は無視できる。さらに，酸化性ガスの導入を止めると容易にエミッションが初期のレベルに復帰するという実験事実から判断しても，エミッションが増加する原因として(1)の寄与はほとんどないものと考えられる。

また，$LaB_6$ チップの加熱には定電流源を用いているので(2)の効果も無視できる。ガス導入によって $LaB_6$ チップの温度が変化するとすれば，これは温度を下げる方向である点からも(2)の効果はないと言える。

したがって，酸化性雰囲気でエミッションが増加する原因は(3)の仕事関数が変化したためと思われる。AES測定によれば酸化性雰囲気では $LaB_6$ チップの表面組成は $La_2O_3$ に近づく，$La_2O_3$ の仕事関数として2.8～3.1 eVの値[20]が報告されている。もし $LaB_6$ チップの仕事関数が酸化の程度に比例して $LaB_6$ の2.3 eVから $La_2O_3$ の2.8～3.1 eVに一様に増大するとすれば，エミッションは一様に減衰するはずである。本実験で測定したようにエミッションが増加するためには，$LaB_6$－$La_2O_3$ 系の仕事関数が非直線的で，途中に極少値を持つことが必要である。一般に二成分系の仕事関数の組成依存性は幾らかの合金や化合物について報告されており，両成分の中間の組成で仕事関数の最小が見い出されている組合せ例も多い[21]。さらに二成分系の仕事関数の最小値は一般に仕事関数の高い成分寄りの組成で観察されている。本実験で観測したエミッションの変化はこの傾向に合致している。$LaB_6$ 陰極のエミッションが酸化性雰囲気の低真空領域で増大する現象は，このような仕事関数の非直線的な変化に起因している可能性が極めて大きいが，確実な結論を出すためには更に詳しい研究が必要である。

実用的な観点からは，低真空領域で大きいエミッションが得られるので一見望ましいように感じられる。しかし，この真空度領域では $LaB_6$ チップの消耗速度が高真空領域より10倍以上も大きく，$LaB_6$ 陰極の寿命が短かくなるので，この真空度領域で $LaB_6$ 陰極を使用することは実用上不適当である。

## 7.5 結　言

本章では，各種ガス雰囲気が $LaB_6$ 陰極のエミッションに及ぼす影響，$LaB_6$ 陰極の表面組成，および $LaB_6$ 単結晶の蒸発速度について調べた。明らかになった主な事項は以下の通りである。

(1) $10^{-6}$ Pa台の高真空中で $LaB_6$ 陰極を1400℃以上の温度に加熱することにより，$LaB_6$ チ

ップ表面の清浄化を行なうことができる。

(2) 清浄な$LaB_6$チップ表面のLaとBの組成比は，1400～1700℃の範囲でほぼ一定である。

(3) $O_2$，$H_2O$，$CH_4$，$H_2$の各種ガス雰囲気で，いずれも$LaB_6$陰極のエミッションの劣化が観測された。陰極温度1600℃のとき劣化の効果が大きい順は，

$$CH_4 > O_2 > H_2O > H_2$$

であった。

(4) 酸化性ガス（$O_2$，$H_2O$）による$LaB_6$のエミッションの劣化の機構は$LaB_6$表面の酸化である。Bの酸化物は蒸気圧が大きいため蒸発し，$LaB_6$チップ表面にはLaの酸化物層が形成される。酸化性ガス雰囲気で劣化した$LaB_6$陰極は，1600℃で数分～数十分の加熱をすることで容易に再生する。

(5) $O_2$，$H_2O$を導入した場合，$LaB_6$のエミッションがまず減少し，ついで増大する現象が見い出された。これは$LaB_6-La_2O_3$系の仕事関数で$La_2O_3$側に仕事関数の極小値があるためと考えられる。

(6) $CH_4$ガスによる$LaB_6$陰極のエミッションの劣化は，$LaB_6$チップ表面にCが析出して仕事関数を増大させるためである。$CH_4$ガス中で一度劣化した$LaB_6$陰極を再生するためには，1800℃×10分以上の高温加熱を行なうなどの特別の対策が必要である。

(7) $H_2$雰囲気中でも$LaB_6$陰極のエミッションが劣化することがわかった。この原因としては，$H_2$とBの反応により$LaB_6$表面のBが優先的に脱離して表面の組成がずれたためと考えられる。

(8) $LaB_6$単結晶の蒸発速度V（μm／h）と加熱温度T（K）の間には次の関係が成り立つことがわかった。

$$V = 4\times10^{14}\exp\left[-\left(570\times10^{3}/RT\right)\right]\ \mu m/h$$

(9) $LaB_6$単結晶の温度が1650℃のとき，$10^{-4}$Paより悪い真空中では残留ガスのエッチング作用によって$LaB_6$の蒸発速度が急増し，$10^{-4}$Paより良い真空中では蒸化速度は一定になる傾向が見い出された。

## 7.6 参考文献


1) J. Pelletier and C. Compt, Appl. Phys. Lett. 34(1979)249.

2) D. L. Jacobson and E. K. Storms, IEEE Trans. Plasma Sci. PS-6(1978) 191.

3) C. Oshima, E. Bannai, T. Tanaka, and S. Kawai, J. Appl. Phys. 48 (1977) 3925.

4) E. K. Storms and B. A. Mueller, J. Appl. Phys. 50 (1979) 3691.

5) T. Tanaka, E. Bannai and S. Kawai, J. Cryst. Growth 30 (1975) 193.

6) K. Takagi and M. Ishii, J. Cryst. Growth 40 (1977) 1.

7) M. Futamoto, T. Aita and U. Kawabe, Japan. J. Appl. Phys. 14 (1975) 1263.

8) M. Futamoto, T. Aita and U. Kawabe, Mater. Res. Bull. 14 (1979) 1329.

9) J. D. Buckingham, Brit. J. Appl. Phys. 16 (1965) 1821.

10) H. E. Gallargher, J. Appl. Phys. 40 (1969) 44

11) A. A. Avdienko and M. D. Malev, Vacuum 27 (1977) 583.

12) E. B. Bas, P. Hafner and S. Klauser, Proc. 7 th. Int. Vacuum Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surfaces, Vienna, 1977 p. 881.

13) M. Aono, R. Nishitani, C. Oshima, T. Tanaka, E. Bannai and S. Kawai, J. Appl. Phys. 50 (1979) 4802.

14) M. Nakazawa, M. Futamoto, S. Hosoki and K. Usami, Japan. J. Appl. Phys. 19 (1980) 1267.

15) R. Nishitani, S. Kawai, H. Iwasaki and S. Nakamura, Surface Sci. 92 (1980) 191.

16) M. Futamoto, M. Nakazawa, K. Usami, S. Hosoki and U. Kawabe, J. Appl. Phys. 51 (1980) 3869.

17) Thermophysical Properties of High Temperature Solid, Vol 4. Part 1 (New York, 1976).

18) L. W. Swanson and D. R. Mcneely, Surface Sci. 83 (1979) 11.

19) S. Yamamoto, Y. Honda and H. Okano, J. Appl. Phys. 47 (1976) 4708.

20) V. S. Fomenko: Handbook of Thermionic Properties (Plenum, New York, 1966).

21) S. Yamamoto, K. Susa and U. Kawabe, J. Chem. Phys. 60 (1974) 4076.

# 第8章　直熱型$LaB_6$陰極の開発

## 8.1　緒　　言

第6章で述べたように，一連の六硼化物単結晶材料の中で最も優れた熱電子放出材料は$LaB_6$である。この$LaB_6$単結晶を実際の電子線源材料として使うためには，デバイスとしての陰極に構成しなければならない。しかし$LaB_6$は高温において大部分の高融点金属と反応するため[1]，$LaB_6$を支持加熱するフィラメントの材料と構造を工夫することが必要である。

従来開発された$LaB_6$陰極には間接加熱と直接加熱型の2通りがある。間接加熱型は棒状の$LaB_6$の一端を銅のヒートシンクで保持冷却し，他端をWヒータコイルからの熱幅射と電子衝撃で加熱して熱電子を放出させるBroersが開発した陰極[2]に代表される。ここでは$LaB_6$の反応性を防ぐために$LaB_6$を一端で冷却し他端で加熱するために熱効率が悪く，$LaB_6$を1600℃に加熱するのに10～50Wの大きな電力を必要とする[3,4]。このため周囲の電子銃の構成部品まで加熱されることになり，余分なガス放出や不均一な熱膨張が起こるといった問題点がある。この点，直接加熱型は加熱効率が間接加熱型に比べて優れている。高温で$LaB_6$と反応し難いレニウムや炭素をフィラメントに用いた直熱型$LaB_6$陰極が開発されてきている[5,6,7,8]。これらの直熱型$LaB_6$陰極の中で比較的広範囲に使用されてきた陰極にVogel[6]，Crawfordら[8]が開発した陰極がある。Vogelは2個の熱分解黒鉛ロッドで$LaB_6$チップをはさんで機械的に圧着保持した構造の陰極を開発し，$LaB_6$の高温における反応性の問題を解決した。[6]しかしこの陰極では$LaB_6$チップと黒鉛ロッドの接触面に電気的・熱的な接触抵抗が存在し，これが黒鉛ロッドの圧着強度に依存して一定しないという問題点がある。このため接触部分が高温になって$LaB_6$チップの消耗が促進されたり，$LaB_6$チップの位置がずれてきたりする。一方，Crawfordら は$LaB_6$チップの根元に幅0.2 mm程度のスリットを設け，これに2枚の黒鉛リボンを平行に並べて通し，このリボン端部を電極支持金具に固定した直熱型$LaB_6$陰極を開発した。[8]この場合加熱電力は数ワットとかなり小さくなっており，前述のVogelの方式に比べて改善が見られるが$LaB_6$チップのスリットの部分の優先的な蒸発や$LaB_6$チップの機械的な安定性の点で問題が残されており，Wヘアピン陰極なみの実用水準には到達していない。

本研究ではAℓフラックス法で育成した$LaB_6$単結晶とガラス状炭素フィラメントから成る新らしい直熱型$LaB_6$陰極を開発した。[9,10,11]この陰極は従来の$LaB_6$陰極の問題点を解決したものであり，$1\times10^6$A／cm$^2$・Sr（20KV）の高輝度で2000時間以上の長寿命を持つ。[10,11]本章ではこの直熱型$LaB_6$陰極の概要と電子顕微鏡などの実際の電子線応用装置で使用したときの特性について述べる。

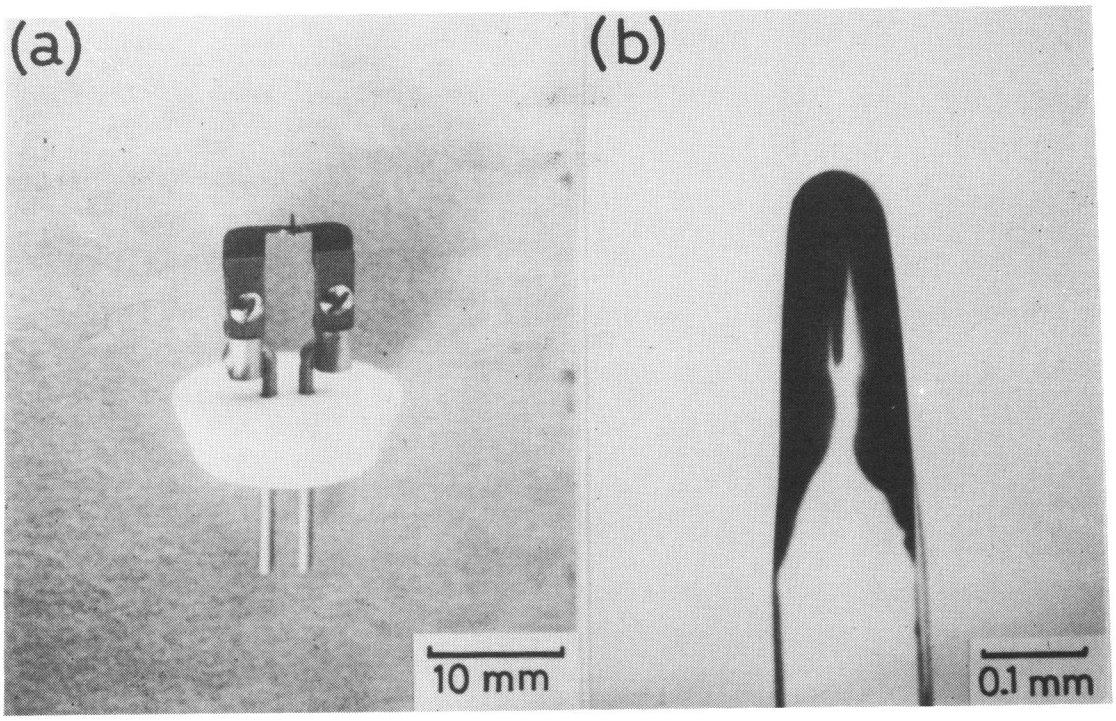
## 8.2　直熱型$LaB_6$陰極の構造

直熱型$LaB_6$陰極に用いた$LaB_6$単結晶は，第2章で述べたAℓフラックス法で育成した<001>

方位の棒状単結晶である。この結晶は転位などの欠陥が$10^3$／$cm^2$ 以下で，通常のゾーンメルト法で育成した$LaB_6$ 単結晶の１００分の１以下である。[12,13] 結晶の純度は９９.９９％以上であり，特に熱電子放出特性に悪影響を及ぼす炭素不純物の量が少ない。このため加熱状態において容易に清浄面が実現でき，高密度の放出電流を得ることができる。[11] また，Aℓフラックス法では正方断面の一辺が１００～４００μm で長さが数mm の軸方位が＜００１＞の$LaB_6$ 単結晶が優先的に得られるので，ほとんど機械加工せずにそのまま陰極のチップに使用できる。これは$LaB_6$ が非常に硬い材料である点（微小硬度１９８０ kg／$mm^2$）[14] を考えれば大きな長所となっている。Aℓフラックス法で得られた$LaB_6$ 単結晶は転位やファセットなどの欠陥が少ないために，第３章で示したように滑らかな表面を持った針状チップに加工することができる。滑らかな表面を持った$LaB_6$ チップからは均一な分布を持った電子ビームを安定に得ることができる。

ところで単結晶$LaB_6$ では電子が出易い仕事関数の低い面方位があることが知られている。一方，動作中に$LaB_6$ チップは１５００℃以上の高温に加熱されるので，チップ表面の原子の拡散や蒸発によって｛００１｝，｛０１１｝，｛１１１｝などの低指数面が発達する。[15] したがって，実用的なチップの軸方位としては高温で安定な低指数面の中で最も電子を出し易い結晶面がチップの先端にくるように結晶方位を選ぶことが望ましい。$LaB_6$ の場合，この結晶面は｛００１｝であり[16]，$LaB_6$ チップの軸方位として＜００１＞が最も望ましいと考えられる。

図８.１に本研究で開発した直熱型$LaB_6$ 陰極の外観写真を示す。この陰極はセラミック製のステム，




(a) 陰極全体の構造　　(b) ＜００１＞$LaB_6$単結晶チップ

図８.１　直熱型$LaB_6$陰極の外観

金属製の支持金具，ガラス状炭素フィラメントおよび＜００１＞方位の$LaB_6$単結晶チップから成っている。同図(b)に$LaB_6$チップ先端部を示す。$LaB_6$チップは正方断面の一辺が約１５０μmの角柱で，長さは約1.7 mmである。チップ先端は均一な分布の電子ビームが得られるように滑らかな半球面状に加工されている。この加工では第３章で述べた電解研摩法が用いられる。$LaB_6$チップの他端はガラス状炭素フィラメントの中央部に強固に接合されている。$LaB_6$チップとガラス状炭素フィラメントの接合は，ガラス状炭素の原料である樹脂製のフィラメントと$LaB_6$チップを同種の樹脂を接合剤に用いることによって接合し，これを真空中で加熱炭化することによって行なう。[9] $LaB_6$チップの端部の約0.5 mmの長さの部分がこのガラス状炭素フィラメント内部に埋めこまれているため，$LaB_6$チップがフィラメントに強固に固定されると同時に両者の間に良好な熱接触を保障することができる。さらに，$LaB_6$陰極を長時間動作させてもガラス状炭素フィラメントに埋め込まれた部分の$LaB_6$は全く蒸発しないので，$LaB_6$チップとガラス状炭素フィラメントの接合は常に良好に保たれることになる。これはVogel[6]やCrawfordら[8]が開発した直熱型$LaB_6$陰極の最も大きな問題点を解決したものである。この直熱型$LaB_6$陰極は図8.1に示すように構造が単純で従来のWヘアピンフィラメントと容易に互換して使用することができる。ガラス状炭素の抵抗率は$5.2\times10^{-3}\Omega\cdot$cmと大きいため，小さい電流でフィラメントの有効加熱ができる。また，線膨張係数も$2.0\times10^{-6}$／℃[17]とWやTaに比べて数分の一と小さく，フィラメントを加熱した際の$LaB_6$チップの位置ずれも少ない。

直熱型$LaB_6$陰極では，ガラス状炭素フィラメントを通電加熱することによって$LaB_6$チップを加熱して熱電子を得る。この加熱電力は低い方が望ましい。直熱型$LaB_6$陰極の加熱電力はガラス状炭素フィラメントの構造と寸法に依存する。ガラス状炭素フィラメントの基本構造は図8.2に示すよう

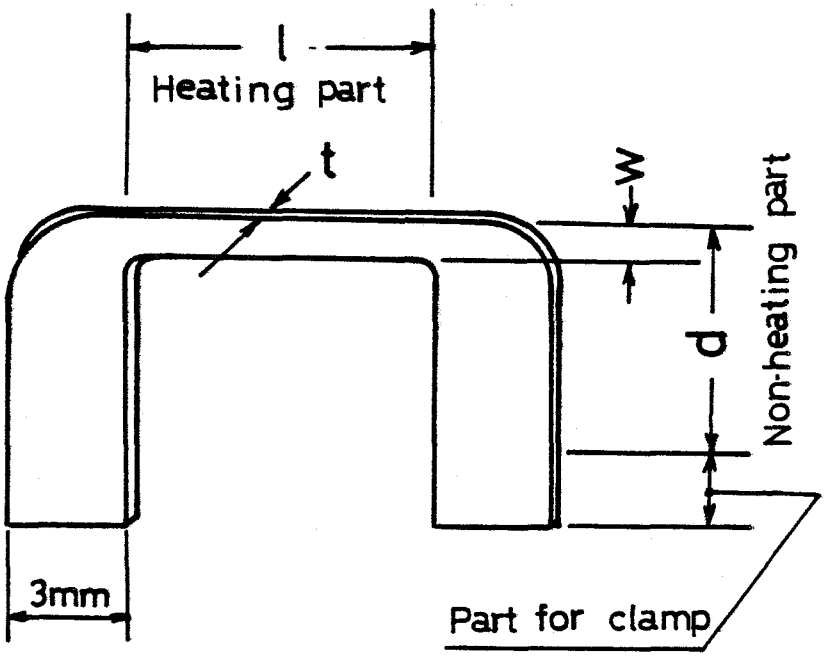



図8.2　ガラス状炭素フィラメントの基本構造

に，通電したときに発熱する断面積の小さい発熱部とその両端の断熱部から成っており，断熱部の端部が金属製ホルダーに固定される。図8.1に示した直熱型$LaB_6$陰極では，金属製ホルダーの許容温度を考慮して炭素フィラメントの加熱電力が最小になるように発熱部と断熱部の寸法が決められている。このため，$LaB_6$陰極の動作温度に加熱するのに必要な電力は約7W（2.4A×3.0V）で十分である。

## 8.3 直熱型$LaB_6$陰極の性能

陰極の性能はプローブ電流の安定度，輝度，エネルギー幅などの電子放出特性と陰極の寿命で評価することができる。これらの特性を明らかにするためには，実際の電子ビーム応用機器において電子線源として使用してみることが必要である。本節では，直熱型$LaB_6$陰極を透過型電子顕微鏡，走査型電子顕微鏡および電子線描画装置に実装して電子線源として使用した場合の特徴について述べる。

### 8.3.1 電子放出特性

(1) 輝　度

輝度測定用には，電子顕微鏡（HU－11B型）の電子銃部を$LaB_6$陰極が装着できるように改造した装置を使用した。電子銃部の真空度は$6\times10^{-5}$ Pa 以下とした。加速電圧は20kVであり，ウェーネルト穴径は1mm，$LaB_6$チップ先端とウェーネルトの距離は0.1mmとした。図8.3に輝度の測定系を示す。ウェーネルトに$LaB_6$陰極に対し負の電位を印加し，さらに陽極に正の電圧を印加すると，一種の静電レンズが形成されてウェーネルト孔の近傍に電子線のクロスオーバーが作られる。このクロスオーバー像を電子顕微鏡の拡大レンズ系で拡大して螢光板上に結像させる。このとき電子顕微鏡の試料面に基準寸法となる試料を置けば試料面の電子線のスポット径がわかる。この電子線のスポットの電流値を螢光面上でファラデーカップによって測定すれば，試料面上のスポットの電流密度が求まる。試料面への電子線の入射角は，照射系の第2コンデンサーレンズの絞り穴によって決定することができる。絞り穴の直径を$d_0$，スポット径を$d_1$，電流を$I$，絞りと試料面との距離を$\ell_0$とすると，平均輝度$B$は次式で与えられる。

$$B=\frac{16\,\ell_0^2\,I}{\pi^2\,d_0^2\,d_1^2} \qquad (8.1)$$

ビームの断面方向の輝度の分布は，第2コンデンサーレンズと試料面の間に偏向コイルを配置して電子線を走査したとき，ファラデーカップで測定された電流の変化として求めた。

図8.4は<001>$LaB_6$チップを用いた直熱型$LaB_6$陰極のクロスオーバー像のウェーネルト電圧に対する典型的な変化の様子を示すものである。ウェーネルト電圧が低い場合には，チップの軸方位に対応した四回軸対称の像が観察されている。ウェーネルト電圧を増すにつれクロスオーバ像はスポット状に絞り込まれ，さらに電圧を上げるとカットオフの状態になる。輝度は通常クロスオーバー像がスポット状のとき最高値を示す。カットオフの状態からウェーネルト電圧を下げていくと，輝度

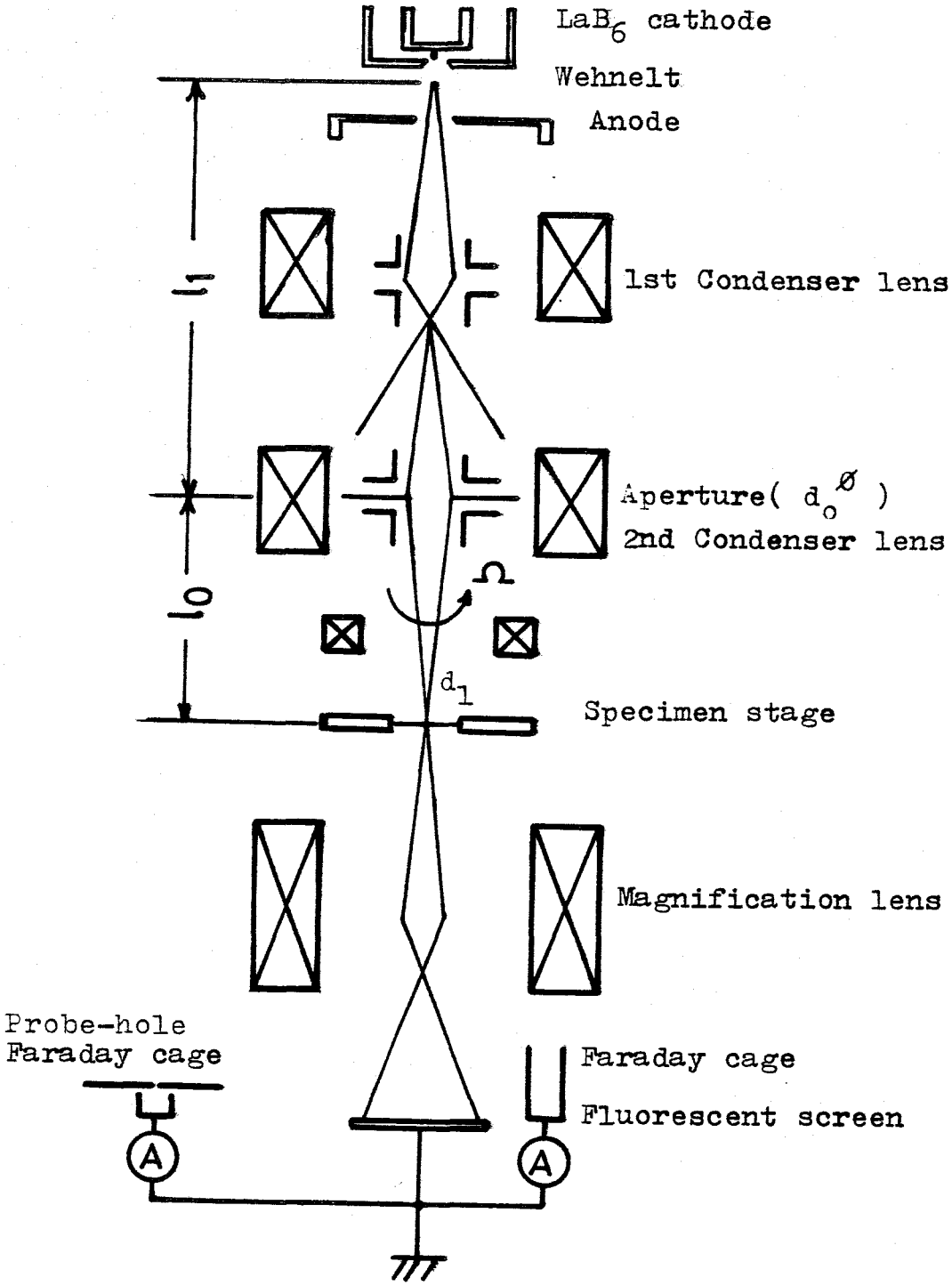



図8.3　直熱型 $LaB_6$ 陰極の輝度の測定系

は次第に高くなりやがて最大値に達し，それ以降は少しづつ低下する。図8.5は輝度分布の測定例である。ウェーネルト電圧をカットオフ電圧から下げていくと500V程度までは電子ビームの分布はガウス分布に近いが，さらにウェーネルト電圧を下げるとガウス分布からずれてくる。480Vで最大輝度を示すが，それ以下ではスポット径が増大するとともに輝度が低下してくることがわかる。

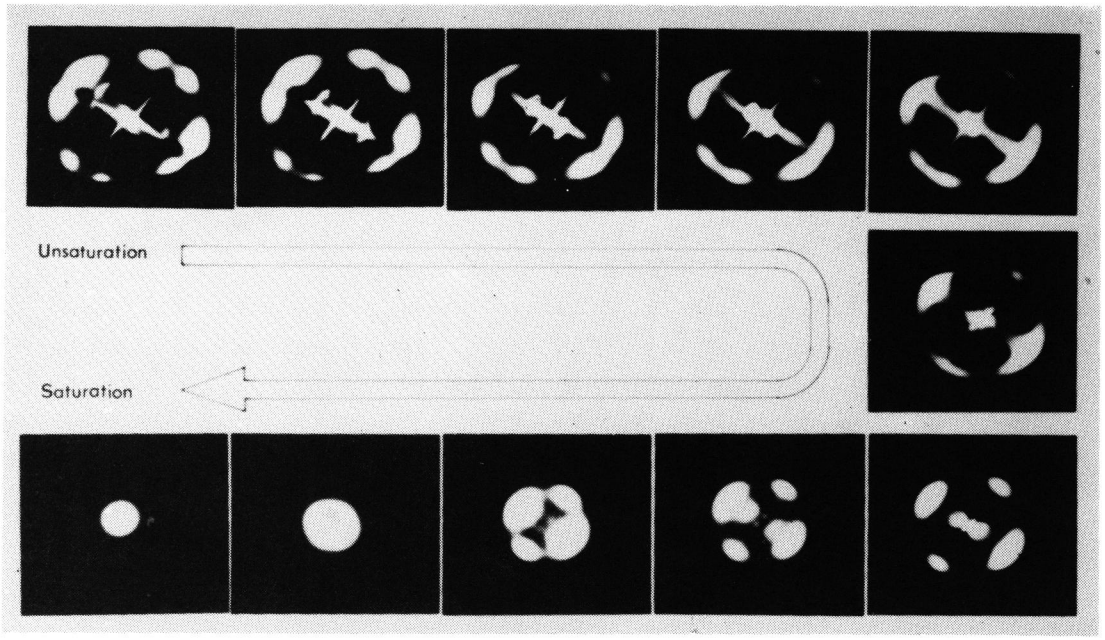



図8.4　直熱型$LaB_6$陰極のクロスオーバー像の変化

図8.6は$LaB_6$チップの曲率半径をパラメータとして，平均輝度とエミッション電流の関係を示したものである。チップの温度はいずれも1600℃である。この図より，先端曲率の小さい鋭いチップの方が最高輝度が大きいことがわかる。一方，太いチップではエミッション電流が多少変化しても輝度はあまり変化しない傾向がある。

図8.7はチップの先端曲率半径をパラメータにして，平均輝度とチップの加熱温度の関係を示したものである。同図には同じ装置で測定したWヘアピン陰極の最高輝度を参考値として示した。先端曲率半径の小さいチップほど高輝度が得られ易く，$r=3\ \mu m$のチップで1600℃において$3\times10^6$ A／$cm^2$・Srの輝度が得られている。一般にチップ温度が高いほど輝度も大きくなるが，1600℃以上では飽和する傾向が見られる。

(2)　電子ビームの安定度

直熱型$LaB_6$陰極のプローブ電流の短期の安定度は$\Delta I_p / I_p \ll 0.1\%$と極めて良い。問題となるのは長期の安定度（ドリフト）である。ドリフトの測定では陰極だけでなく電子ビーム制御電源の安定度が問題となる。ここでは高安定な電源系をそなえた電子線描画装置を用いて，直熱型$LaB_6$陰極のプローブ電流の長期の安定度を測定した。

図8.8は加熱初期のプローブ電流の変動を示す。$LaB_6$陰極の加熱開始後は光軸に対する電子ビームの変動が激しいので，2時間後からのプローブ電流の変動を示してある。この変動の原因は陰極を加熱することによってウェーネルトを含む電子銃全体が熱的に変形を起こし，ウェーネルト電圧が変動したためと考えることができる。図8.8より明らかなようにプローブ電流は加熱時間が経つにつれて安定になってくる。加熱開始後3時間以降ではドリフトの大きさは1％／h以下である。直熱型

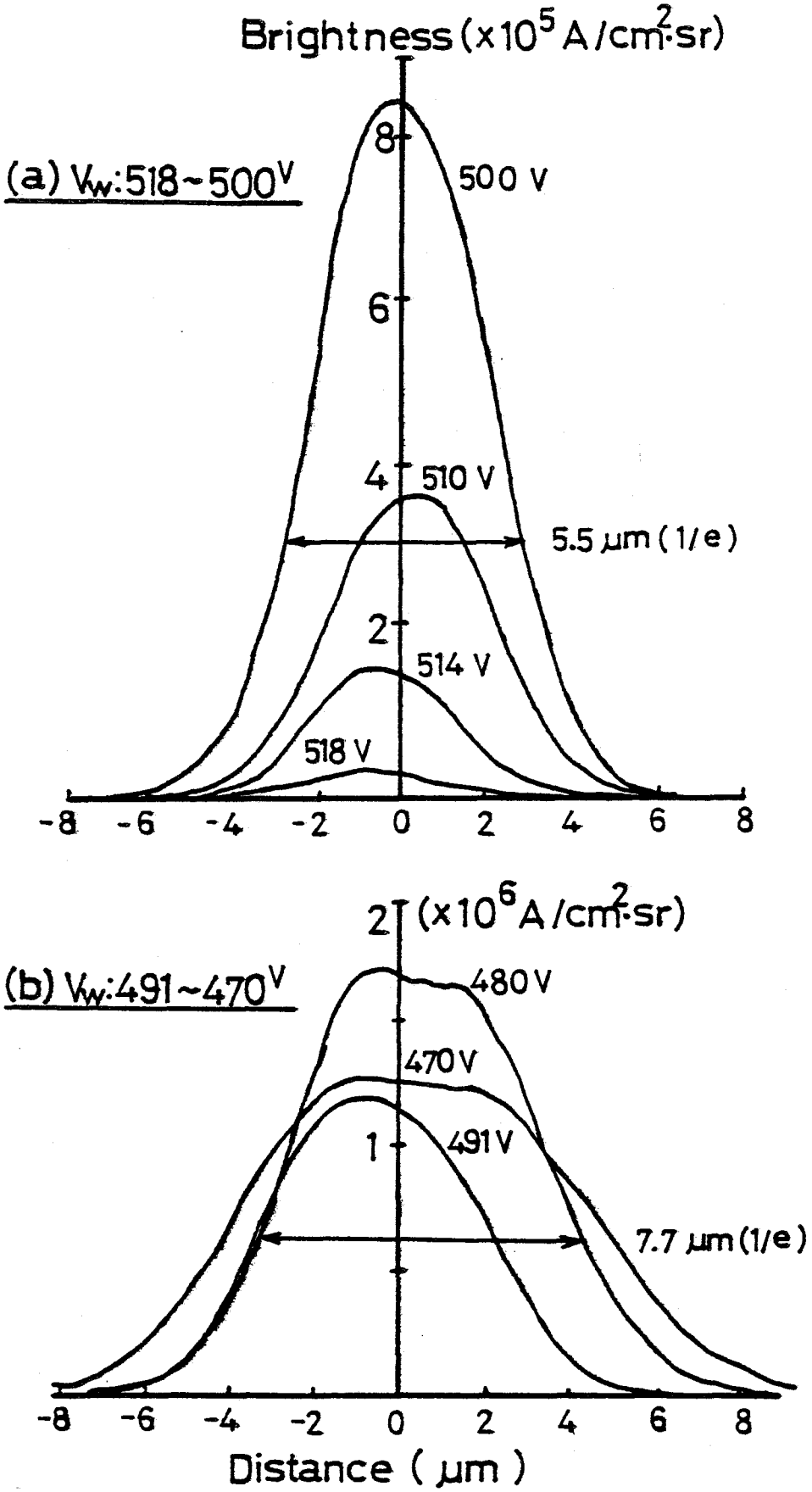

Brightness (x10^5 A/cm^2·sr)
(a) Vw:518~500V
500 V
510 V
514 V
518 V
5.5 μm (1/e)
8
6
4
2
-8 -6 -4 -2 0 2 4 6 8
(x10^6 A/cm^2·sr)
(b) Vw:491~470V
480V
470V
491V
7.7 μm (1/e)
2
1
-8 -6 -4 -2 0 2 4 6 8
Distance ( μm )

図 8. 5　輝度の分布

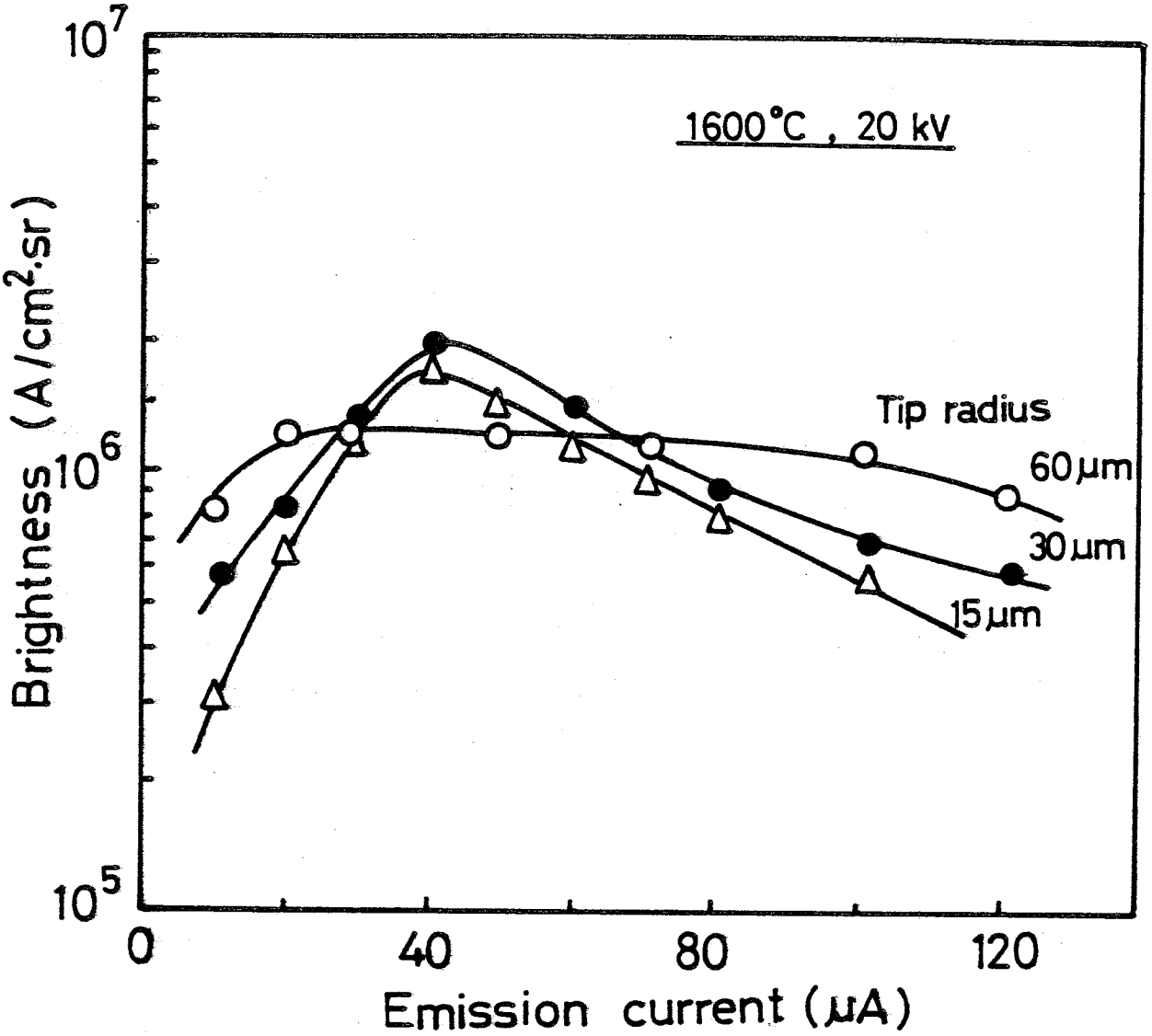



図8.6　平均輝度とエミッション電流の関係

$LaB_6$ 陰極のプローブ電流のドルフトは1％／hよりも良いものとみなすことができる。

8.3.2　寿　命

図8.9に直熱型 $LaB_6$ 陰極を電子線描画装置の電子源として使用したときに得られた寿命の実測値を示す。同図中の直線は $LaB_6$ 単結晶の蒸発速度から算出した寿命で，太さ150μmの $LaB_6$ チップが完全に蒸発してなくなってしまう時間を示している。実測値はほぼこの直線と一致しており，直熱型 $LaB_6$ 陰極の寿命は $LaB_6$ チップの蒸発によって律速されていることがわかる。実際には $LaB_6$ チップが消耗して先端が鋭くなると最高輝度の設定条件の幅が狭くなったり，プローブ電流の安定度が悪くなるといった現象が起こる。実効的な寿命は $LaB_6$ チップが70～80％消耗したときと考えられる。

図8.10は1550℃で1044時間動作させた $LaB_6$ チップの写真である。$LaB_6$ チップは蒸発

が進むにつれ，ほぼ初期の形状が相似に保たれる傾向で変化するが，チップの太さが細くなってくると図8.10に示すように先端が尖ってくる。しかし，$LaB_6$ チップ表面はこの結晶に転位などの欠陥が少ないことに対応して極めて滑らかである。$LaB_6$ チップ表面の滑らかさは電子ビームの分布の均一性と関係がある。このように長時間使用した$LaB_6$ チップでも表面が滑らかに保たれ得るのがAℓフラックス法で育成した$LaB_6$ 結晶の特長であり，2000 時間以上にわたってほぼガウス分布を示す電子ビームを得ることができる。

## 8.4　直熱型 $LaB_6$ 陰極と他の陰極の比較

点状の電子線源として一般的に使われてきた陰極に，$LaB_6$ 陰極の他にWヘアピン陰極，Wポイントフィラメント陰極，およびW電界放出陰極（W－FE）がある。表8.1にこれらの陰極の輝度，寿命，動作温度，動作真空度を比較して示す。本研究で開発した単結晶 $LaB_6$ チップを用いた直熱型 $LaB_6$ 陰極は，焼結体 $LaB_6$ チップを用いた陰極より輝度が2～3倍大きく[18]，寿命も数倍以上であ

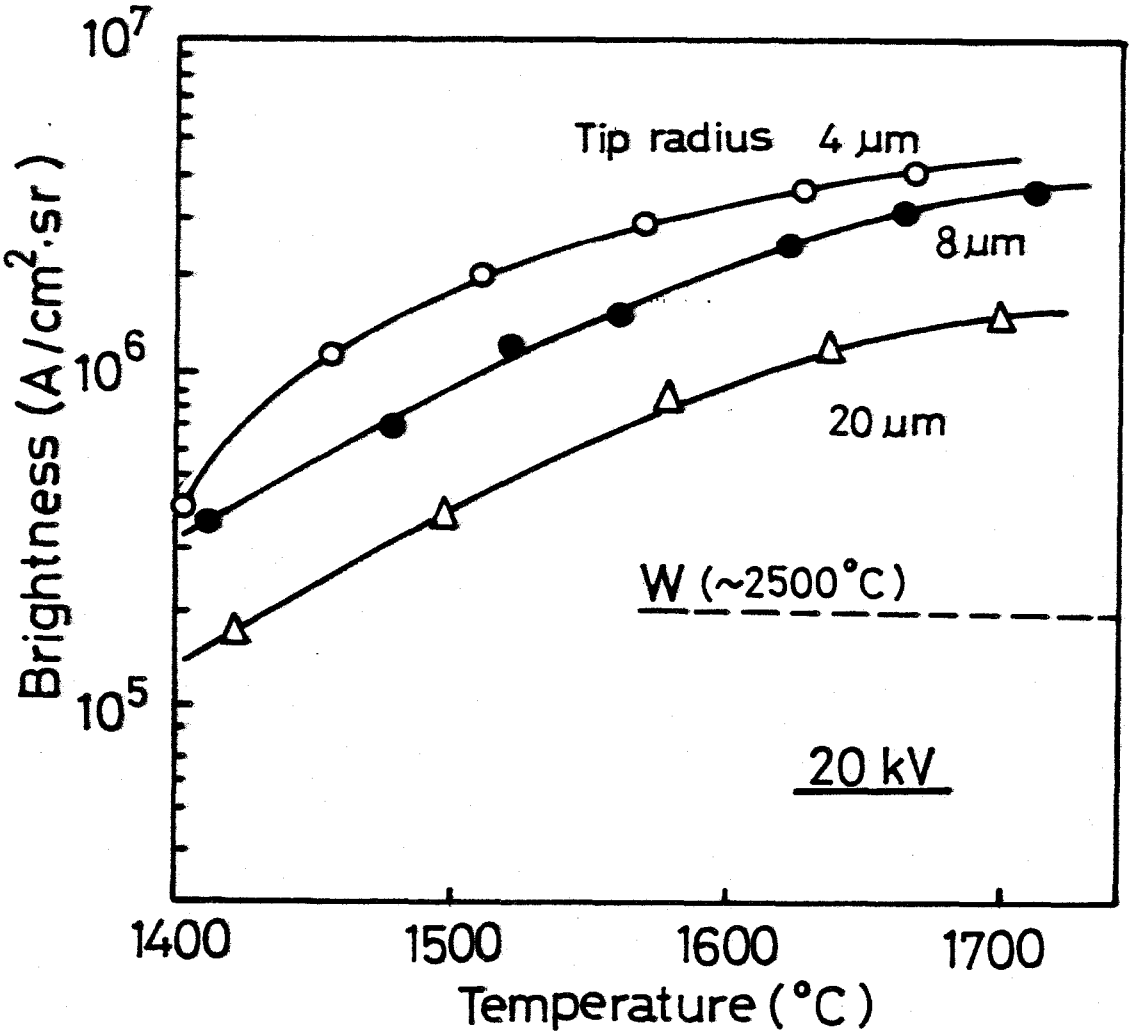



図8.7　平均輝度とチップの加熱温度の関係

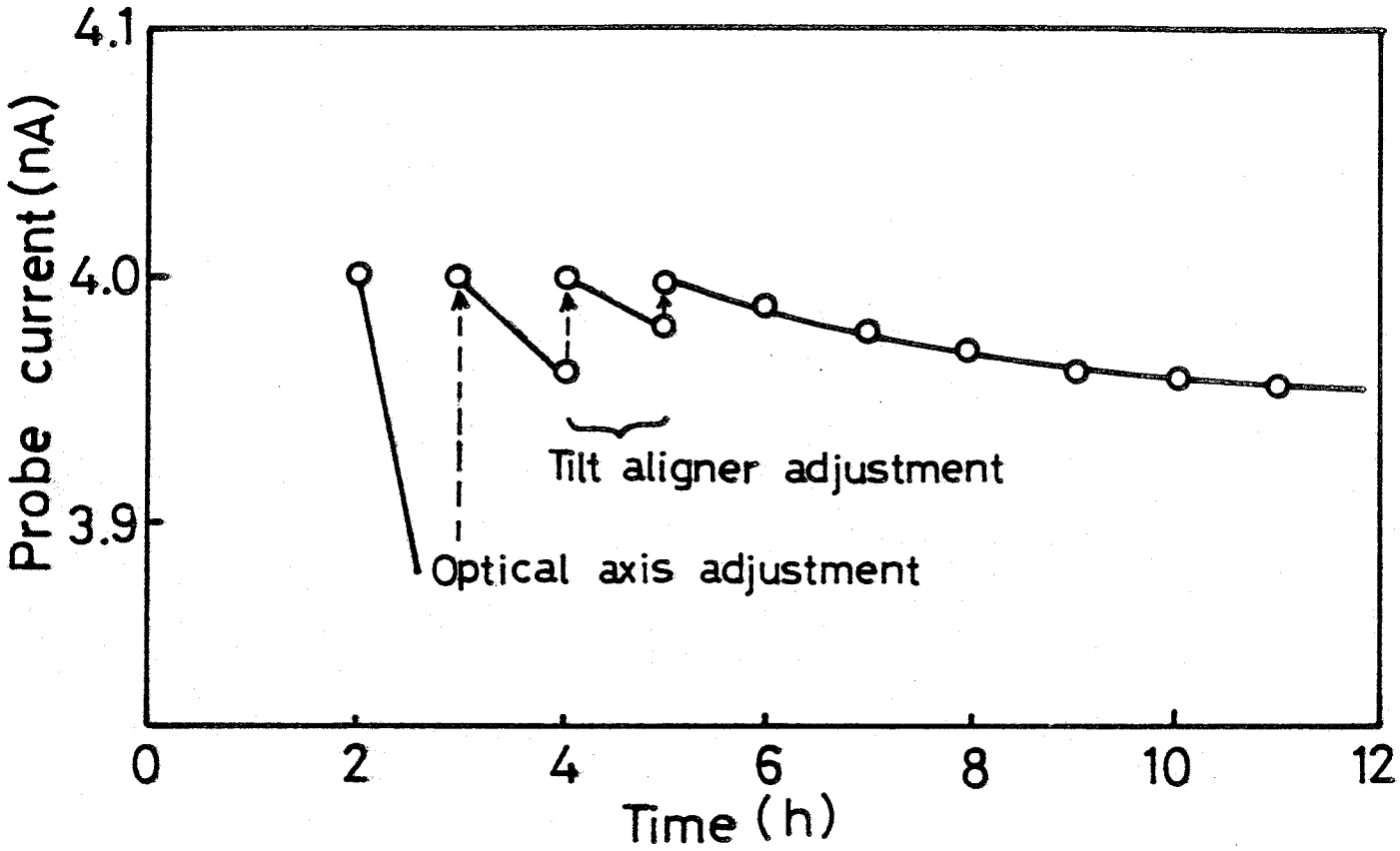



図 8.8　直熱型 $LaB_6$ 陰極の加熱初期におけるプローブ電流の変動

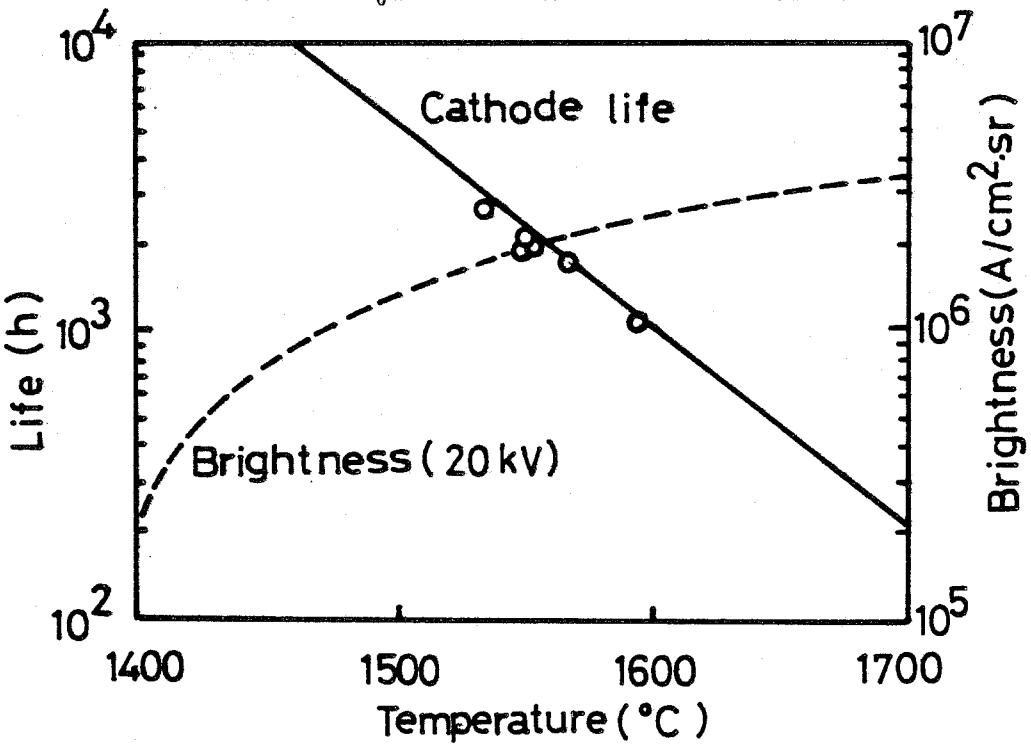



図 8.9　直熱型 $LaB_6$ 陰極の寿命

直線は150 μmの太さの $LaB_6$ チップが完全に蒸発する時間，点線は輝度を示す。

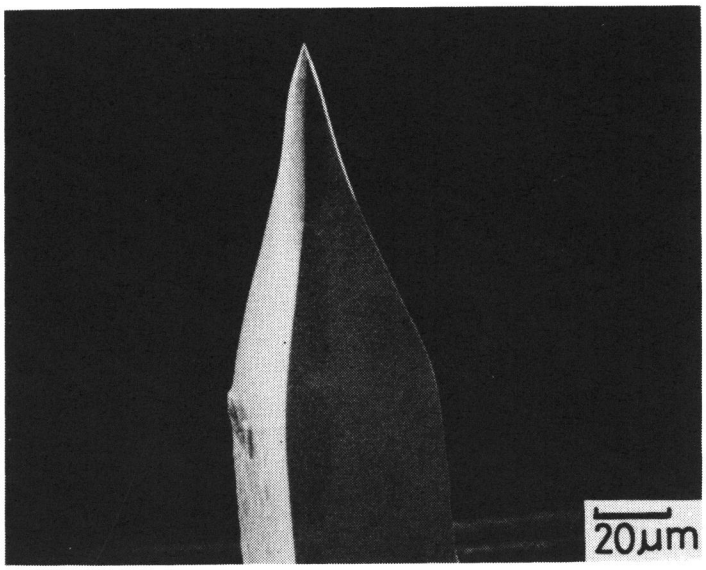



図8.10　1550℃で1044時間使用した$LaB_6$チップの形状

表8.1　直線型$LaB_6$陰極と他の陰極の比較

| | Type | Brightness(20kV) (MA/cm$^2$sr) | Life (h) | Temperature (℃) | Vacuum (Pa) | Ref. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $LaB_6$ | Single crystal $LaB_6$ | 1－3 | 1000－2000 | 1550－1600 | $<3\times10^{-4}$ | This work |
| | | 0.7－1 | >40 | 1550 | $1\times10^{-4}$ | (4) |
| | | 0.2 | － | 1550 | $1.3\times10^{-5}$ | (19) |
| | | 0.4－0.5 | － | 1650 | $1.5\times10^{-4}$ | (20) |
| | Hot pressed $LaB_6$ | 0.2－0.5 | >40 | 1550 | $1\times10^{-4}$ | (4) |
| | | 0.7 | － | 1600 | $6.5\times10^{-5}$ | (18) |
| | | 1.0 | 100－200 | － | $1\times10^{-3}$ | (21) |
| | | 1.0 | 100 | － | － | (22) |
| W | Hairpin filament | 0.03 | 50 | 2400 | $1.3\times10^{-5}$ | (19) |
| | | 0.12 | 10－15 | － | $<10^{-2}$ | (21) |
| | Pointed filament | 0.5 | <10 | － | $<10^{-5}$ | (21) |
| | Field emission | 10－100 | ～1000 | R.T. | $<10^{-7}$ | (21) (23) (24) |

る。単結晶$LaB_6$を用いた従来の陰極に比べても輝度と寿命が優れている。これは，本研究で開発した直熱型$LaB_6$陰極が$LaB_6$材料を有効に生かした構成を持っているためと考えられる。

Wヘアピン陰極と比較すると，輝度，寿命とも1桁以上も直熱型$LaB_6$陰極の方が優れている。W

－ＦＥとの比較では寿命は同程度であるが，輝度はＷ－ＦＥの方が１０～１００倍大きい。しかし，動作真空度を比べるとＷ－ＦＥでは$10^{-7}$ Pa 以下の超高真空が必要であるのに対し，直熱型$LaB_6$陰極は$10^{-4}$ Pa 程度の通常の真空中で十分に動作する。フィールドエミッタに特有なプローブ電流の不安定性，取扱上で特殊技術が要求される点も合せて考えると，直熱型$LaB_6$陰極は実用的に使い易い高輝度で長寿命な陰極として位置ずけることができる。この陰極の構成は従来から電子顕微鏡などの電子線源として広く用いられてきたＷヘアピン陰極と類似しているので，比較的容易に互換して使用することができる。

図8.１１は直熱型$LaB_6$陰極とＷヘアピン陰極についてプローブ電流値とプローブ径の関係を比較して示したものである。使用した装置は走査型電子顕微鏡（Hitachi－Ｓ４５０型）である[25]。同一プローブ電流では$LaB_6$陰極のプローブ径の方が小さく，この傾向はプローブ電流が大きくなる程著しくなる。例えば$10^{-8}$ Ａでは$LaB_6$陰極のプローブ径はＷヘアピン陰極の約７分の１である。走査型電子顕微鏡ではプローブ径の大きさは像の分解能に対応する。図8.１２は走査型電子顕微鏡の最低の加速電圧（２ｋＶ）の条件下で$LaB_6$陰極とＷヘアピン陰極を用いて得られた像を比較したものである。プローブ径の小さい$LaB_6$陰極を用いた方がはるかに鮮明な像が得られていることがわかる。図8.１３は$LaB_6$陰極を用いて得られた高分解能写真の一例である。試料は分解能の判定に使用される磁気テープであり，約５ｎｍの分解能が得られている。高輝度な$LaB_6$陰極を用いることに

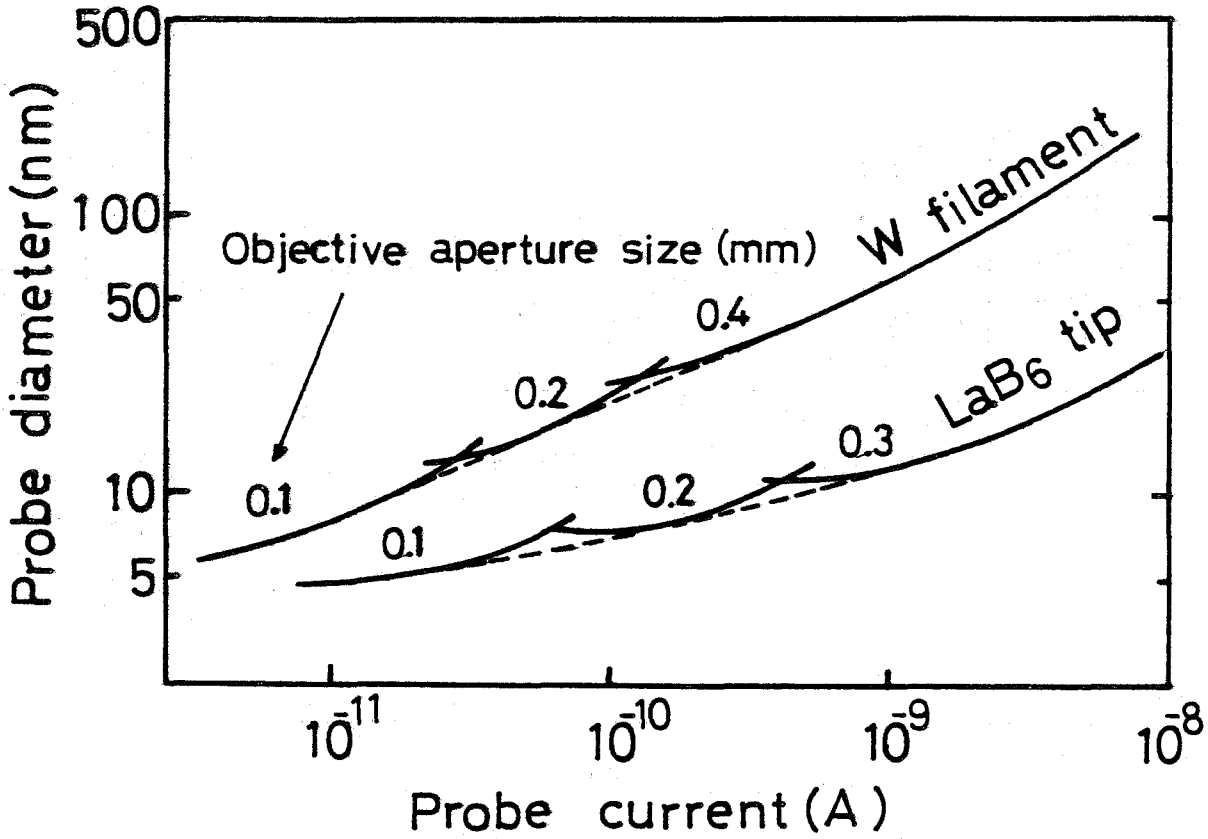



図8.11　直熱型$LaB_6$陰極とＷヘアピンフィラメントのプローブ電流とプローブ径の比較[25]

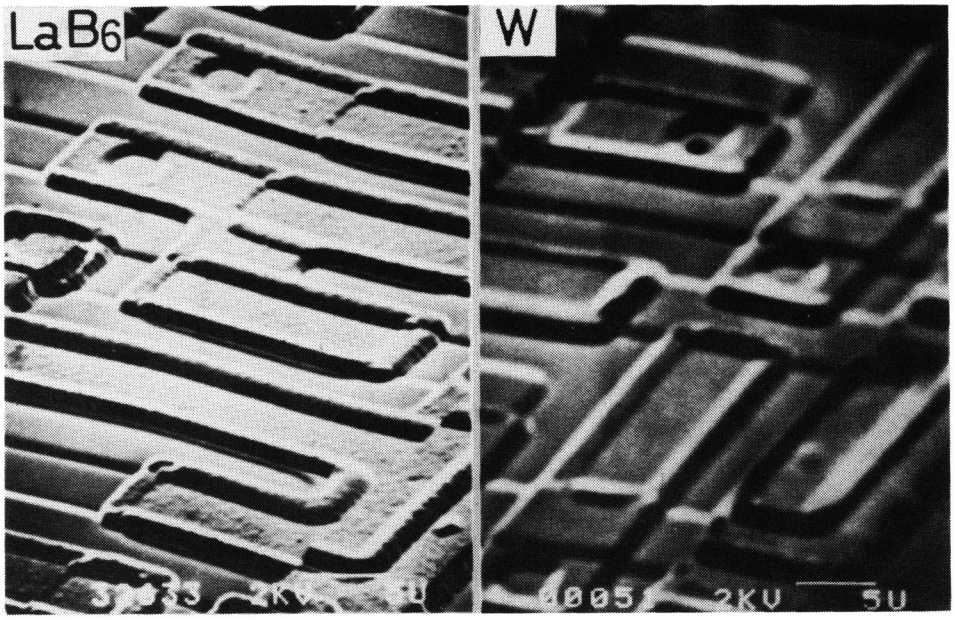



図8.12　走査型電子顕微鏡像における像質の比較[25)]

$LaB_6$ ：2kV，$I_p = 10^{-10}$ A，
W　　：2kV，$I_p = 10^{-10}$ A

より，分解能ばかりでなく像のS／N比もWヘアピン陰極を用いた場合に比べて向上し，鮮明でノイズの少ない画像を得ることができた。

今後，Wヘアピン陰極の代りに直熱型$LaB_6$陰極を使用することによって，走査型電子顕微鏡ばかりでなく他の一般の電子ビーム応用機器においても性能を向上させることができるものと期待される。

## 8.5　結　　言

本章では，ガラス状炭素フィラメントを用いた新規な直熱型$LaB_6$陰極の構造とその性能について述べた。内容を要約すると以下の通りである。

(1)　直熱型$LaB_6$陰極の主要部は，<001>方位の$LaB_6$単結晶チップとガラス状炭素フィラメントから成り，$LaB_6$単結晶の端部がガラス状炭素フィラメント中に埋め込まれることによって両者が強固に接合されている。

(2)　直熱型$LaB_6$陰極に使用した$LaB_6$単結晶チップはAℓ－フラックス法で育成したものである。この結晶は転位などの欠陥が少ないので，交流電解研摩法によって滑らかな表面を持ったチップに容易に加工できる。

(3)　加熱電力を最小にするガラス状炭素フィラメントの形状と寸法を検討した結果，$LaB_6$陰極の動作温度の1600℃に加熱する電力を約7Wまで低減化することができた。

(4)　直熱型$LaB_6$陰極を電子顕微鏡，電子線描画装置へ実装試験した結果，輝度$3 \times 10^6$ A／$cm^2$・Sr（20kV），電子ビームのドリフト1％／hr以下の性能が得られた。

図8.13　直熱型$LaB_6$陰極を用いて得られた高分解能写真[25)]

(5)　直熱型$LaB_6$陰極の寿命は$LaB_6$チップの蒸発によって決まり，150 μmの太さの$LaB_6$チップを使用すると$10^6$ A／cm・Sr（20 kV）の輝度で2000時間以上の寿命が得られることがわかった。

本章の内容をもって，本論文の目的の一つである「高輝度長寿命の電子線源の実用化」が達成されたことになる。ここで述べた直熱型$LaB_6$陰極は，優れた熱電子放出材料である$LaB_6$の特長を十分に発揮せしめたものであると考える。この直熱型$LaB_6$陰極を電子顕微鏡，電子線描画装置などの電子ビーム応用機器の電子線源として使用することによって，同装置類の性能がかなり向上するものと思われる。さらに，電子線溶接，電子線加工等の分野への応用も考えられるが，これらの装置への実装試験と実用化は今後の課題である。

8.6　参考文献


1) J.M. Lafferty, J. Appl. Phys. 22(1951)299.

2) A.N. Broers, J. Appl. Phys. 38(1967)1991.

3) A.N. Broers, J. Phys. E 2(1969)273.

4) J.D. Verhoeven and E.D. Gibson, J. Phys. E 9(1976)65.

5) K.N. Ramachandran, Rev. Sci. Inst. 46(1975)1662.

6) S.F.Vogel, Sci. Inst. 41(1970)585.

7) K.H. Loeffler, Proc. 7 th Int. Cong. Electron Microscopy, Grenoble, (1970)p77.

8) C.K. Crawford, Joint EMSA & EPASA Meeting, New Orleans (1973) Catalogue, Kimball Physics Inc, Wilton, New Hampshire (1977).

9) 二本正昭，川辺　潮，細木茂行，菰田　孜，山本恵彦，日本特許（公開53－128971）
US Patent 4193013.

10) 川辺　潮，二本正昭，細木茂行，外村　彰，日立評論　61(1979)45.

11) M. Futamoto, M. Nakazawa, K. Usami, S.Hosoki and U. Kawabe, J. Appl. Phys. 51(1980)3869.

12) M. Futamoto, T.Aita and U. Kawabe, Japan. J.Appl. Phys. 14(1975) 1263.

13) K. Takagi and M.Ishil, J. Cryst. Growth 40(1977)1.

14) M.Futamoto, T.Aita and U.Kawabe, Mater. Res. Bull. 14(1979) 1329.

15) M.Futamoto, S.Hosoki, H.Okano and U.Kawabe, J.Appl. Phys. 48(1977)3541.

16) L.W.Swanson, M.A.Gesley and P.R.Davis, Surface. Sci.107(1981)263.

17) 日本原子力研究所　JAERI－MEMO 第1617号(1964).

18) 細木茂行，学位論文（東京大学，1980）.

19) R.Shimizu, T.Shinike, S.Ichikawa, S.Kawai and T.Tanaka, J.Vac. Sci. Technol. 15(1978)922.

20) 新池　巧，平岡秀雄，志水隆一，応用物理　49(1980)228.

21) A.N.Broers, 5 th Intern. Conf. Electron and Ion Beam Sci. and Tech. ed. R.Bakish (Electro. Chem. Soc. N.J. 1972)p3.

22) H.Ahmed and A.N.Broers, J.Appl. Phys. 43(1972)2185.

23) T.Komoda and S.Saito, Scanning Electron Microscopy／1972,(1972)

129.
24) T.Komoda, H.Todokoro and S.Nomura, Hitachi Review 26(1977)151.
25) HITACHI INSTRUMENT NEWS, No.7(1980)p15.

# 第9章　総　　括

本論文では，六硼化物を電子放出材料の観点から取りあげた。六硼化物の電子放出に関しては，電界放出と熱電子放出の両方について検討し，六硼化物の電子放出材料としての性質を多面的に理解することを試みた。電子放出特性は，本論文中でも幾度も述べているように材料の表面の性質に極めて敏感である。このため六硼化物の電子放出特性を正確に把握するためには，良好な試料つまり高純度の単結晶を準備することが必要であると考え，Aℓ フラックス法という独自の結晶育成法により，一連の二元系，三元系の六硼化物単結晶を育成した。これらの単結晶について，結晶成長，抵抗率や硬度などの物理的な性質あるいは針状加工法を検討し，六硼化物材料の物理的，化学的基礎特性を把握した。ついで，一連の六硼化物の電界放出特性，熱電子放出特性を調べ，金属原子の種類の差による効果を明らかにした。とくに六硼化物の熱電子放出特性に関しては，二元系，三元系の六硼化物単結晶の加熱状態における表面組成との関係を系統的に調べ，さらに蒸発特性についても検討し，実用的な熱電子放出材料として$LaB_6$が最も優れていることを示した。そして，この$LaB_6$単結晶を用いた直熱型陰極を開発し，高輝度で長寿命な電子線源を実現させた。

本論文で取扱った内容を各章ごとにまとめると以下の通りである。

第1章では本研究の背景と目的について述べた。

第2章では，電子放出特性などの物性を測定するのに必要な一連の六硼化物単結晶をAℓ フラックス法で育成できることを示した。Aℓ フラックス法では，$CaB_6$，$SrB_6$，$BaB_6$，$LaB_6$，$CeB_6$，$PrB_6$，$NdB_6$，$SmB_6$，$EuB_6$の9種類の二元系六硼化物単結晶を得ることができた。また，三元系混晶六硼化物（M，M′）$B_6$の育成条件についても検討し，MとM′の組合せの違いによって組成制御に難易があることを明らかにした。Aℓ フラックス法では，{１００}晶癖面が発生した棒状，板状，立方体状の結晶が晶出し，<１００>方位の棒状結晶が優先的に得られることがわかった。この方法で得られた六硼化物単結晶は，晶癖面と方位が等しく，高純度で，しかも転位などの欠陥も少ないので，電子放出特性を始めとして各種の物性測定上最適な単結晶であることを示した。

第3章では，一連の六硼化物単結晶の基本的な性質を把握することを目的に，抵抗率，イオンスパッタ率，および硬度の測定を行ない，あわせて六硼化物単結晶の電解研摩条件について検討を加えた。六硼化物の硬度は金属原子の種類によらずほぼ一様であり，この化合物の機械的強度は硼素の骨組構造によって決定されていることが確認された。さらに，（１００）面上のKnoop硬度の異方性から，六硼化物結晶の室温におけるすべり系は{１１１}<１$\bar{1}$０>もしくは{１００}<０$\bar{1}$１>であることが推察された。また，希土類六硼化物単結晶は硝酸水溶液を電解液に用いた交流電解研摩法で，滑らかな表面を持った鋭い針状チップに加工できることを示した。

第4章では，六硼化物チップの表面構造を解析することを目的に六硼化物チップを電界イオン顕微鏡で観察し，電界イオン顕微鏡像の特徴とチップを加熱処理したときのチップの形状変化を調べた。

希土類六硼化物はいずれも類似の電界イオン顕微鏡像を示し，像質は結像ガスによってかなり異なることがわかった。$H_2$を用いることによって低指数面をはっきりと認めることができ，HeもしくはNe を結像ガスに用いることによって，チップ温度７０～８０Ｋで（００１）面上の原子配列をはっきりと観察することができた。また，六硼化物の電界イオン顕微鏡像において結像に寄与するのは1種の原子だけであり，これは金属原子であろうことが推察された。六硼化物チップを高温に加熱すると，表面拡散によって１５００℃以上では（００１），{０１１}，{１１１}の３種の結晶面で囲まれた多面体状に変化すること，さらに六硼化物の種類によって表面拡散が起り易い傾向があることなどの知見を得ることができた。

第５章では，一連の六硼化物単結晶の電界放出特性について検討した。この結果，希土類六硼化物の結晶構造に対応した電界放出像は，極めて限られた温度範囲にチップをフラッシングしたときに得られることがわかった。これは，チップ表面から不純物が脱離する温度と，六硼化物を構成する元素間の蒸発速度の差によってチップ表面の組成と形状がくずれ始める温度によって適切なフラッシング温度範囲が規定されているものとして解釈することができた。また，希土類六硼化物のエミッションの安定度は仕事関数が大きいほど良く，これは六硼化物チップの表面組成のＢに富む傾向と一致することを指摘した。

第６章においては，二元系，三元系の六硼化物の熱電子放出特性，表面組成，および蒸発特性を測定した。二元系六硼化物の中で最も高い放出電流密度を示す材料は$LaB_6$であり，$LaB_6$は加熱状態における表面の金属原子（La）の割合が他の六硼化物に比べて多いことがわかった。二元系六硼化物の蒸発の活性化エネルギーは，六硼化物を構成する金属元素の蒸気圧が高いほど低くなる傾向が見い出され，$LaB_6$が二元系六硼化物の中で最も大きい蒸発の活性化エネルギーを持つことが示された。$LaB_6$をベースにした三元系六硼化物の熱電子放出特性は$LaB_6$の特性に極めて近い傾向があることが見い出された。表面分析の結果，$LaB_6$をベースにした三元系六硼化物の加熱状態における表面組成は$LaB_6$の表面組成に近づいていることがわかった。多元系六硼化物の表面組成は加熱状態では，その多元系を構成する金属元素のうち最も蒸気圧の低い元素の六硼化物の表面組成に近づき，この結果，熱電子放出特性がその六硼化物の特性に近づくものと解釈することができた。一連のアルカリ土類，希土類の金属元素のうちLa が最も蒸気圧の低い金属原子であり，６章の実験結果と考察より，六硼化物系では多元系も含めて$LaB_6$が最も優れた熱電子放出材料であをとの結論を得た。

第７章では，$LaB_6$単結晶の熱電子放出特性に及ぼす各種ガスの影響と$LaB_6$蒸発速度について調べた。$LaB_6$単結晶を加熱して熱電子を放出させている状態で，真空系内に$O_2$，$H_2O$，$CH_4$，$H_2$などのガスを一定圧力以上導入すると$LaB_6$単結晶からの放出電流密度が低下した。$LaB_6$の温度が１６００℃のとき放出電流の劣化の効果が大きい順は$CH_4 > O_2 > H_2O > H_2$であり，劣化の機構は$O_2$，$H_2O$の場合は$LaB_6$表面の酸化であり，$CH_4$の場合は炭素の析出であることがわかった。また$H_2$の場合は$LaB_6$と$H_2$の反応による表面組成の変化が考えられた。$LaB_6$単結晶の蒸発速度は真

空度がある値より悪くなると，$LaB_6$ と残留ガスとの反応によって急増することがわかった。$LaB_6$ 単結晶から高密度な放出電流を得，かつ $LaB_6$ の蒸発を抑えるためには，真空度，もしくは各種残留ガスの圧力を一定の値以下に保つことが必要であることを示した。

第８章では，直熱型 $LaB_6$ 陰極の開発について述べた。すなわち，第６章で最も優れた熱電子放出材料であることが見い出された $LaB_6$ を，具体的なデバイスの直熱型 $LaB_6$ 陰極として開発した。ここで開発された直熱型 $LaB_6$ 陰極は，ガラス状炭素フィラメントと＜００１＞方位の $LaB_6$ 単結晶チップから成り約７Ｗの加熱電力で動作した。電子顕微鏡と電子線描画装置の電子線源として実装試験した結果，輝度 $1 \times 10^6$ A／$cm^2$・Sr（２０ｋＶ）以上，電子ビームのドリフト１％／hr 以下で２０００時間以上の寿命が得られることが確認された。これは陰極の性能を輝度と寿命の積で比較すると，焼結体 $LaB_6$ 陰極に比べて約１０倍，Ｗヘアピン陰極と比べると実に２００倍以上優れていることになる。

以上，本研究ではAℓ フラックス法という独自な結晶育成方法で一連の六硼化物単結晶を新たに育成し，結晶の基礎物性，表面構造，表面組成，電子放出特性を系統的に調べ，電子放出材料としての六硼化物の特徴を全体的に把握し，六硼化物の電子放出特性に考察を加えた。本研究で得られた各種データは六硼化物の電子放出特性を理解するための基礎となるものである。さらに，本研究では工業分野での具体的成果として新規な直熱型 $LaB_6$ 陰極の開発を行なった。この陰極の開発では $LaB_6$ という優れた電子放出材料の特長を最大限に生かすように陰極の構造と製造方法に独自の工夫がこらされており，その性能は従来の熱電子放出陰極を大幅に上まわっている。この陰極はすでに電子顕微鏡や電子線描画装置などの装置において実用化されており，同装置類の性能向上に寄与している。本研究で開発した直熱型 $LaB_6$ 陰極は電子線応用分野における工業技術レベルの向上に今後さらに大きく貢献していくものと期待される。

# 謝　　辞

本論文をまとめるに当って，大阪大学工学部稔野宗次教授には始終適切な御指導と御討論を賜わり，また，大阪大学産業科学研究所中村勝吾教授，清水謙一教授，および河合七雄教授には本論文の内容に関して有益な御討論と助言を頂きました。深く感謝の意を表します。

本研究は日立製作所中央研究所において行なわれたものであり，かかる研究の機会を与えられた同所に心から感謝の意を表します。本研究を長期間にわたって遂行し得たことは星合正治名誉所長，渡辺宏前所長（現常務取締役），土井俊雄所長をはじめ同所幹部の寛大な計らいによるもので，さらに鴨下源一元第2部長（現日立マイコンエンジニアリング取締役社長），佐藤喜久治前第2部長（現第3部長），工藤実弘第2部長，岡野寛第4部長，菰田孜主管研究員の御支持と御援助の賜である。また，川辺潮主任研究員には，直接の上長として研究期間全般を通じて暖かい励ましと御討論を頂き本研究を完遂するうえで多大な援助を賜りました。細木茂行主任研究員には六硼化物の電界放出特性と直熱型 $LaB_6$ 陰極の開発において，山本恵彦主任研究員には電子放出現象の解釈について，永田文男主任技師と宇佐美勝久主任技師（現日立研究所）には六硼化物の表面分析に関して，いずれも適切な御指導と有益な御討論をいただきました。また本研究遂行の過程において，六硼化物単結晶の育成では会田敏之研究員に，オージェ電子分光法による六硼化物の表面分析では中沢正敏研究員に多大な御協力を頂きました。

さらに直熱型 $LaB_6$ 陰極の開発においては，日立製作所那珂工場，斉藤康司部長，片桐信二郎副技師長，勝田禎治副部長，および斉藤尚武主任技師には実用化上の観点から有益な御指導と御鞭撻を頂きました。

ここに，上記の各位に対して深く感謝の意を表する次第です。