LaB₆ の 熱 電 子 放 射 特 性

大島 忠平*・河合 七雄*

(昭和51年9月29日受理)

Thermionic Emission Properties of Lanthanum Hexaboride

Chuhei OSHIMA and Shichi KAWAI

(National Institute for Researches In Inorganic Materials,

Kurakake, Sakura-Mura, Niihari-Gun, Ibaraki)

(Received September 29, 1976)

1. はじめに

1961年, Lafferty によって, 低い仕事関数 (2.66 eV)¹⁾, 高融点 (約 2400°C), 良い電気伝導 ($7 \times 10^{-6} \Omega\text{-cm}$; 300°K) など, 熱陰極としての良い特長が明らかにされていた LaB₆ が, 再び注目されたのは, 1969年 Broers により十分に LaB₆ の特性を生かした電子銃が設計され, 高輝度 ($10^6 \sim 10^7 \text{ amp/cm}^2 \text{ str.}$ で, 長寿命 (数百時間) で, 安定な電子ビームがとりだされてからである^{2), 3)}. 現在, 走査型電子顕微鏡 (SEM) やオージェ・マイクロ・アナリシス等の計測機器や, 電子線描画等の製造機器等において, サブミクロン・プローブとしての質の良い電子ビームの要求は強く, 電子銃の性能を向上させるために, LaB₆ を含めて種々の陰極材料の検討がなされている.

とくに最近, 集積回路の高密度化は著しく, 現在, 一边が数mmのチップ上に, トランジスターからなる部品1万個以上がくみ込まれたLSI (大規模集積回路) が作られており, 1980年までには, 100万個のトランジスターとそれに関連した部品を含む超LSIが開発される技術予測がたてられ, 目下, 超LSIの製作は, 電子技術の最も重要な課題の1つとなっている. この超LSIの製作には, 最小線巾 $0.1 \mu\text{m}$ で精度が $0.01 \mu\text{m}$ ($100 \text{ \AA}$) で書き込むリソグラフィ技術の確立が必要不可欠であり, 波長制約のある光露光に代って, 電子ビーム露光が注目され, 電子ビームのレジスト材料と並んで, 陰極材料の研究が重要になってきている⁴⁾. この露光用のビームに

は, 高輝度 ($10^5 \sim 10^6 \text{ amp/cm}^2 \text{ str.}$) で, 放射電流値とビーム内の電子密度分布の安定性, 又実用機としては, 1000時間以上の寿命など, 従来にない厳しい条件が要求されている. これは, 一本の線の書き損じも, 回路全体の機能を著しく低下させるからである.

現在の LaB₆ 電子銃は, 上述の条件を完全に満しているわけではないが, タングステン・フィールドエミッション銃, タングステンヘアピン銃などの既存の電子銃の中では, 最も, よく条件に適合した電子放射源であり, 研究段階では, 実際に使用されている⁵⁾. このため, 最近の LaB₆ 熱陰極の研究も, 性能及び信頼性の向上のために, 放射結晶面の制御が容易で, しかも高純度である単結晶陰極の研究が, 日本, アメリカでなされ始めている. ここでは, LaB₆ 電子銃と熱電子放射特性の概要を, 単結晶化の研究動向を含めて述べ, ビームの安定性と寿命についての問題点を, 陰極表面の変化と関連させて, 議論する.

2. 結晶構造と電子構造

図1に示されたように LaB₆ の結晶構造は, B₆ の正八面体が各々強い共有結合で, 立方体を形成し, その中心位置に La 原子が存在している. 同型の六ホウ化物には, 他にアルカリ土類, 希土類原子の六ホウ化物が存在する. この一連の六ホウ化物の特徴は, 強いホウ素間の共有結合の他に, 金属原子間の金属結合や, ホウ素と金属原子間のイオン結合の凝集力が存在し, おおのこの結合が, 六ホウ化物の諸々の物性に影響をおよぼしていることである. 昔から, ホウ素間の強い共有結合により,

* 無機材質研究所 (茨城県新治郡桜村倉掛)

図1 LaB₆の結晶構造

高融点, 高い硬度 (3,000 kg/mm², ビッカース硬度) や化学的安定な性質が生ずることは, よく知られていた. tight-bindingによるバンド計算は, この共有結合に, 合計20個の電子が必要で, それ故, 金属原子から, ホウ素の3次元骨格構造へ2個の価電子が移動している事が結論されている⁹⁾. 実際, 2価の金属原子をもつ (CaB₆, SrB₆, BaB₆, EuB₆ 等) 六ホウ化物では半導体的な電気的特性を示し, 3価の金属原子六ホウ化物 (LaB₆, CeB₆, YB₆ 等) では, 金属的な性質をもつので, 前述のバンド・モデルは, 大筋において, 正しいと結論される.

金属原子より, ホウ素の3次元骨格構造への2個の電子の移動は, ホウ素, 金属原子間のイオン結合の存在と, 3価金属原子では, 残った1個のみの伝導電子の存在を示している. この凝集力と伝導電子の状態を明らかにするために, 我々のグループにおいて, 電気伝導, ド・ハース・ファンアルフェン効果, X線分光, ¹¹Bの核磁気共鳴および, ラマン・スペクトルコピーの実験を行った. 電気伝導度の温度変化は, 伝導電子の散乱源として, 音響フォノンのほかに, かなりの光学フォノンの寄与があり, 金属原子とホウ素原子間にイオンの凝集力が働くことを示した⁷⁾. ¹¹Bの核磁気共鳴の四重極分裂では, 2s-2p 混成による強い共有結合の存在が示され, 半導性を示すホウ化物の四重極分裂の値に比較し, 金属性六ホウ化物の値は, 伝導電子の遮断効果により減少していることが観測されている. この遮断効果による差は, La原子の5d波動関数を使用して説明される⁸⁾. 同じ静電的な結合力の遮断効果が, ラマン・スペクトルの T₂ モードの振動数の変化でも, 観測されている⁹⁾. 伝導帯の性質は, ド・ハース・ファンアルフェン効果によるフェルミ面の形状や, 光電子分光の化学シフトから, La原子の5d波動関数が多く入っていると推察されている^{8), 10)} また, 伝導電子密度は単位胞当たり1個であ

図2 LaB₆の伝導電子によるプラズマ・ロス, (a) 低速電子エネルギー損失スペクトル, (b) 光反射率より計算したエネルギー損失関数.

ることが, フェルミ面の体積より正確に求められている. この希薄な伝導電子密度は, プラズマ振動によく反映し, 1.9 eV という低エネルギーとなる. 図2は電子エネルギー損失スペクトラムと, 光の反射率の測定から計算されたエネルギー損失関数であり, 各スペクトルの1.9 eVのエネルギー位置にプラズモンによる吸収ピークがみられる. このプラズモンによる光の反射特性により, LaB₆特有の赤紫色の美しい金属光沢が説明され, また同時に, この希薄な伝導電子密度が, LaB₆の低い仕事関数を与えていると推察される.

3. 清浄表面と仕事関数^{11), 12)}

電子放射は仕事関数の値に, 大きく依存し, 仕事関数は, 固体表面の原子, 電子状態に非常に敏感な物理量である. 表面組成の変化が, 放射電流を数桁に渡って変化させることがよく知られており, 表面の状態を無視して, 仕事関数を考えることはできない.

LaB₆の清浄表面は, 長期間の高温加熱か, 又はイオン衝撃とアニールのくり返しにより得ることができる. 主

図3 加熱による(112)面の各元素のオージェ・ピークの変化. 各温度で3分間加熱.

な表面不純物は、酸素と炭素であり、高純度の LaB_6 単結晶以外では炭素の除去には、時間を要した。図 3 は、加熱処理した (112) 面を、大気に 1 時間さらし、3 分間各温度で加熱した表面をオージェ電子分光で観察した結果である¹³⁾。露出後の LaB_6 表面は、酸素と吸着炭素に覆われており、1100℃以上の加熱により、炭素は、脱離し、酸素は、徐々に減少して、1400℃で非常にわずかなる。一方、1500℃以上に加熱すると炭素が再び表面に現われる。この炭素は高温になれば、次第に増加する傾向をもつことや、高純度の結晶では、観察されないことから、固体内の不純物炭素が表面に折出してきたものと結論される。この炭素については、次の節でのべる。

図 4 は各低指数の清浄表面の低速電子線回折像であり、(1×1)の回折斑点がみられる。これらの清浄表面は、 5×10^{-10} Torr の超高真空中の加熱では安定であ

図 4 各低指数面の低速電子線回折 (LEED) 像, (a) 清浄 (100) 面, 113 eV, (b) (110) 面, 111 eV, (c) (111) 面, 176 eV.

表 1 熱電子放射より求めた各面の仕事関数と電子放射定数.

	Φ (eV)	A (amp/cm ² deg ²)
(100)	2.86 ± 0.03	82
(110)	2.68 ± 0.03	56
(111)	3.36 ± 0.20	71

り、超周期構造等の表面特有の構造は、観測されていない。

図 3 の表面の変化は、また、 LaB_6 熱陰極の活性化と非常により対応を示している。 LaB_6 熱陰極は、1100℃以上の加熱によって容易に活性化するが¹⁴⁾、この活性化の過程は、表面の不純物が減少し、清浄表面が表われてくることに対応しており、使用温度の LaB_6 陰極の表面は清浄面に近い事を示している。

熱電子放射より、清浄表面の仕事関数を測定する場合には、表面の微視的構造や組成の変化に注意しなければならない。表 1 の仕事関数は、 10^{-8} Torr の真空中で、ショットキー・プロットとリチャードソン・プロットによりえた十分再現性のある仕事関数と電子放射定数である。(110) と (100) 面の値は、従来の多結晶の値に近いが、(111) 面は、3.36 eV と高く、他の面に比較し表面上に負の電荷が多いことを示唆している。この低い仕事関数の原因について、トリタン単原子層陰極の様な表面の特別な活性 La 原子層によるとする説と、固体内部の電子状態に帰着させる説がある。活性 La 原子層説は、Lafferty 以後、かなり長い間信じられてきたが、最

図 5 電子密度 (r_s) に対するホウ化物の仕事関数.

近のSEMによる蒸発の観察¹⁴⁾や電子顕微鏡の蒸発物の観察¹⁵⁾およびAES-LEEDを用いての観察¹¹⁾は、固体内部の電子状態に帰着させる説を支持している。

単体金属の仕事関数は最近になり、Lang-Kohnにより電子の多体理論に基づいた計算がなされ、ジェニウム・モデルからの計算値は、実測値と比較的よい一致がえられている¹⁶⁾。図5は、ホウ化物の仕事関数を電子密度に対してプロットしたもので、ホウ化物の値は単体金属の値の傾向と一致し、又Lang-Kohnの値ともよくあっている。ここで、 $2r_s$ は原子単位の平均電子間距離である。この計算によれば、 LaB_6 の電子密度に近い $r_s=5$ の表面での電子のしみ出し効果による表面及位差は0.35 eVで、小さい。一方、純粋に表面の原子・或いは電子状態の違いによる仕事関数の差は、 $\phi(111)-\phi(110)=0.68\text{ eV}$ と大きく、ジェニウム・モデルの範囲では説明されず、より詳細なLa原子とホウ素原子の表面での配列の情報が必要とされる。また主に5d波動関数の成分をもつと考えられる伝導電子へ、この計算を適用する事も、問題が残っているが、 LaB_6 の仕事関数は主として、固体内の電子状態により決っていると推論される。この事は、単原子層陰極に比べてイオン衝撃や、残留ガスとの反応に対して安定な電子放射特性を示すことによって裏付けられており、尖い先端より高輝度の電子ビームをとりだすサブミクロン電子銃の安定性にとって、重要なこととなる。

4. 高輝度 LaB_6 電子銃

約2.6 eVの低い仕事関数をもつ LaB_6 は高輝度電子銃の熱陰極として利用されつつある。しかし、実用化への当面の問題点は、1)熱陰極先端の最適形状、2)熱陰極—ウェネルト電極—陽極の構造と各電位、3)消費電力の少ない加熱方法、4)高温で反応性に富む LaB_6 の支持方法の確立である。

1)に関しては、 LaB_6 焼結体を機械研磨して、その先端の曲率半径を250 μm から10 μm に加工し、1000 μA 以下の放射電流に対する輝度の変化が検討された¹⁷⁾。先端曲率半径250 μm の場合には、放射電流を大きくしても、輝度は緩やかに増加するのみで、1000 μA で輝度は約 $5 \times 10^6\text{ A/cm}^2\text{ str}$ に過ぎなかった。先端曲率半径を小さくすれば、放射電流に対する輝度の変化は、1000 μA 以下で極大を示すようになり、曲率半径の減少と共に極大は低放射電流側に移行する。10 μm では、約130 μA の放射電流で約 $1.8 \times 10^6\text{ A/cm}^2\text{ str}$ の高輝度が得られている。この輝度の変化は、空間電荷と電位分布の変化により説明される。焼結体では、粒境界が存在するために、10 μm 以下の曲率半径を再現性よく得ることは困難

である。単結晶を用いて、より鋭いチップを作り、放射電流と輝度の関係を調べ、目的とする電子ビーム応用機器に最適な先端形状を決める必要があろう。また空間及荷による放射制限を防ぎ、放射電流を有効に利用するためには、ウェネルト電極に対するチップ先端の相対位置を適当に選ばなければならない。最近、 LaB_6 、 YB_6 等を熱陰極として有効に利用するために、各電極間の及位差、ウェネルトのアパチュアの口径等のパラメーターを変えた電位分布の計算から、陰極表面の電界強度が求め

図6 電子衝撃加熱法による LaB_6 電子銃。

図7 通電加熱法の LaB_6 電子銃。

られた¹⁸⁾。この結果から、先端曲率半径 $5\text{ }\mu\text{m}$ の熱陰極をショットキー領域で使用する電極構造が決められ、タングステンヘアピンのクロス・オーバーの断面積よりも小さい有効放射面積を得ることができることが示されている。

図 6 に Broers が開発した電子銃を示した²¹⁾。主な特徴は、尖点陰極を作り、陰極先端の電場勾配を大きくして、空間電荷の影響を少なくし、さらに支持材料との反応を防ぐために、 LaB_6 焼結棒を銅ブロックで固定して、これを油冷した。加熱方式は、消費電力を少くするために、電子衝撃と熱放射を併用し、約 $60\sim 70\text{W}$ で 1600°C の温度を保つことが出来た。これを走査透過型電子顕微鏡に用い、 $1.5\times 10^7\text{ A/cm}^2\text{ str}$ (75 kV) の輝度を実現し、点間距離 $7\text{ }\text{\AA}$ の分解能を得ることに成功した。図 7 の電子銃は、Vogel 型電子銃の改良型を示した¹⁹⁾。特徴は LaB_6 と反応性が悪いパイロリティックグラファイトの C 軸を陰極に垂直に圧着して支持した点にある。つまり、電気抵抗は C 面内よりも、C 軸方向が大きいために、C 軸に通電し、ジュール熱を有効に利用して加熱した。加熱電力 10W で安定した輝度、 $2\times 10^6\text{ A/cm}^2\text{ str}$ (35 kV) の電子ビームを得ることが出来た。他の LaB_6 をセラミックで固定し、電子衝撃で加熱する電子銃も考えられている²¹⁾。

従来の LaB_6 熱陰極には焼結体が用いられてきた。焼結体では、粒と粒境界とは組成と構造が異なり、粒境界に不純物が濃縮されている。このような焼結体の組成と構造の不均一性あるいは陰極表面の形状の不規則性が電子放射にどのような影響を与えるかについてはほとんど言及されていない。実際、 LaB_6 熱陰極は、その表面で不均一な電子放射が起り、しばしば放射ビーム断面の強度はガウス分布からずれる²⁰⁾。これは、明らかに材料に起因した現象である。特に、陰極表面上の高密度放射部分は高輝度“lobe”と呼ばれている。高輝度“lobe”の電子放射角は $2\sim 4\times 10^{-4}\text{ rad}$ と小さく、その電流は $1\sim 5\text{ }\mu\text{A}$ である。このため高い放射電流を必要とする場合には、実効輝度は減少する。これが輝度測定値の誤差の原因になる。Broers は高輝度の“lobe”利用の重要性を指摘して、電子銃と第 1 レンズの間に置いた偏向コイルを用いてビーム像を観察し、陽極を微動させることによって、高輝度ビームを銃体軸と一致させた。しかしながら、高輝度“lobe”に陰極動作中に生成、移動、変形が観察され、輝度に変化をもたらす。“lobe”は蒸発しにくい不純物、表面形状の不規則性による電界強度の不均一性、焼結体の粒境界あるいは表面原子の再配列によると考えられるが、原因は不明である。さらに、最近になって、寿命に対する不純物の影響が指摘された。こ

れは純度を上げると寿命が 3 倍になり、表面不活性層を除去することによって、再び活性化することから、表面の不純物の拡散によると考えられている²⁰⁾。以上の問題点を組成と構造において均一性が良く、純度の高い単結晶を用いて克服しようという動きが生れつつある。その 1 つに LaB_6 焼結体チップ先端のみをアーク溶解して単結晶化させ、これを用いると“lobe”の制御が容易であると報告されている。我々は、フローティング・ゾーン法によって単結晶(直径約 10 mm 、長さ 50 mm)を育成し、ゾーン精製によって純度を向上させた。志水氏等は、この単結晶から針状結晶を切り出し、1)電解研磨によって先端曲率半径を $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下にする、2)従来の電子ビーム応用機器にそのまま使用する、3)耐熱材料に電気溶接で固定して、直熱法で加熱するという方針で、電子銃の試作を進めている。これを XMA の電子銃として使用し、タングステンヘアピンと、ほとんど同じ使用条件でも、像の分解能とコントラストの点において優れていることを確めた。さらに、真空度を 10^{-8} Torr から 10^{-6} Torr に急変させても、放射ビームの安定性は保たれていた²²⁾。

5. 表面の変化

熱陰極は、高温でかつ負の強電界条件で使用するため、表面拡散や蒸発、不純物の折出等の表面原子の移動の外に、残留ガスとの反応やイオン衝撃にさらされ、表面の化学組成や構造に変化を生ずる。このような表面の変化が、仕事関数の値を変え、熱電子放射に大きく影響をおよぼすことは、前節でのべた。この節では、 LaB_6 表面でしばしば観察される炭素の折出と、(110)面のフェセット構造の形成についてのべる。

5.1 炭素不純物²³⁾

第 3 節でのべたように、 1500°C 以上で加熱すると、炭素原子の折出が観測される。図 8 (a)は超高真空中で、 1600°C でフラッシングした後の (100) 面の LEED 像であり、12 個の回折斑点は、 LaB_6 (100) 面上に、エピタキシャルに成長したグラファイト構造を示しており、オージェ・スペクトラムの強度より、 $1\sim 2$ 単原子層であると推察されている。図 9 は同時に測定されたエネルギー損失スペクトルであり、(a)は清浄表面、(b)はグラファイト層に対応している。スペクトル(b)の 7.4 eV は、グラファイトの π 電子のプラズマ振動に対応している。この π 電子によるロスピークが、グラファイト結晶のプラズマ・ロスの値 (7.3 eV) と、近いことは、 $1\sim 2$ 単原子層のグラファイトと LaB_6 の相互作用が、余りグラファイト層内の炭素の結合を乱しておらず、 LaB_6 との結合は、弱いと考えられる。

図8 (100)面上の炭素不純物の LEED 像, (a), (b) グラファイト層, 71eV, 120 eV, (c), 長時間加熱の後の構造, 18 eV.

一方, このグラファイト層は, その後の加熱により, LaB_6 との強い結合をもつと考えられる表面構造に変化する. 1200°C, 12時間後には, 炭素の存在は変化していないにもかかわらず, LEED 像は, 図8(c)の様に, 12個の回折斑点にかわって強い十字形の回折像があらわれ, π 電子の存在を示す 7.4 eV のロスピークも図9

図9 エネルギー損失スペクトラム. (a)清浄 (100) 面, (b)図8(a), (b)に対応する面. (c), 図8(c)の面

(c)の様に消滅する. この変化では, C—C間の2重結合が切れ, LaB_6 とのより強い結合 La—C, B—C が生じたと推察される. この事は, この構造の加熱に対する安定性によって裏付けられている. この構造は超高真空中は勿論, 5×10^{-6} Torr の酸素中の数時間の加熱 (1000°C ~ 1200°C) を繰返した後も, 変化はみられず, この炭素原子層は, イオン衝撃か, または 1500°C 以上の温度で, 数日間の加熱によってのみ除去された. 使用した単結晶中の炭素不純物の量は, 多結晶体中の量 (約 0.5 wt %) に比べ, 1桁以上少なく, 多結晶陰極では, この現象は, より顕著になると考えられ, 前節でのべた多結晶 LaB_6 電子銃の寿命を制限している不純物とよく対応しているようである. 実際, 炭素の存在による, LaB_6 からの熱電子放射の減少もまた報告されている²⁴⁾.

5.2 ファセット構造

(110) 面の熱電子放射は, 10^{-6} Torr の真空条件で 1500°C の加熱によって著しく減少する. この仕事関数と電子放射定数の時間的変化は, 図10に示されている. Herring らのパッチ理論によれば, 仕事関数の単調な増加と電子放射定数の極小値を経ての増加は, (110) 面上に, より高い仕事関数の領域の出現とその領域の拡大を示している. 5 時間後の 3.1 eV の仕事関数を示す (110) 面の光学顕微鏡像, 及び走査型電子顕微鏡像 (SEM 像) が図11の(a), (b)である. 光学顕微鏡像では [110] 方向に伸びた約 10 μ の“丘と谷”の起伏がみられるが, この構造を低指数面をもつ, ファセット構造と考えると, (100) 面に相当し, 3.1 eV の高い仕事関数は説明されない. 同じ面を, 1桁近く拡大した(b)の SEM 像では,

図10 1500°C加熱での(110)面の仕事関数(a)と電子放射定数(b)の変化。(黒丸は、2度目の電子放射定数), 真空度 10^{-6} Torr.

図11 図10の55時間後の3.10 eVの仕事関数をもつ(110)面の光学顕微鏡写真(a)と、走査型電子顕微鏡写真(b).

[001] 方向に伸びた $1 \sim 2 \mu$ の起伏が覆っている事が判り、この起伏に、低指数面のファセット構造を考えると(111)面に対応しており、定性的に仕事関数を説明することができる。ファセット構造の存在と、ファセット面の決定は、LEEDを使用して容易に確認される。

(110)面は、第3節で述べた様に、超高真空中の加熱に対して、(110)面からの回折斑点以外の余分な回折斑点はみられないが、低真空下(約 10^{-6} Torr), とくに酸

素の存在により、(111)ファセット面による回折斑点が生じてくる。図12(a)は、 1×10^{-6} Torrの酸素中で、1000°C 1時間加熱した後の(110)面のLEED像であるが、 (1×1) 回折斑点の外に、強いファセットからの斑点をみることができる。

加熱処理、イオン衝撃の後のアニールした(110)面からは、(100)面に相当する様な回折斑点は観測されず、微視的に発達した(100)面はみられなかった。しかし、イオン衝撃の初期には、図12(b)のLEED像にみられる様な[110]方向のストリークがみられ、(100)面の発達を思わせるが、このストリークや、約 10μ の[110]方向に伸びた起伏の解明は、今後の問題である。

ここで、(111)面の発達速度を概算するためにHerringたちのパッチ理論⁵⁵⁾を、ファセット構造をもつ(110)面について適用してみよう。今パッチの大きさを、SEM像より 1μ と考えると、パッチ間の接触電位差による電場は、 $E_p = 7 \times 10^5 \text{ V/m}$ であり、これに比較し測定電場 ($4 \times 10^6 \text{ V/m}$ 以上) が、大きいため、各パッチの熱電子放射は、各パッチで独立に生ずると近似される。全放射電流 J_0 の $1/kT$ の微分が見掛け上の仕事関数 ϕ^* を与える。

$$\phi^* = -k/e \cdot d \{ \ln J_0 / T^2 \} / d(1/T) \\ = \sum_i \omega_i \phi_i \quad (1)$$

ここで

$$\omega_i = f_i \exp[e\phi_i/kT] / \sum f_i \exp[-e\phi_i/kT] \quad (2)$$

また見掛け上の電子放射定数 A^* は

$$A^* = \sum [A_i f_i \exp(-e\phi_i/kT)] \exp[e\phi^*/kT] \quad (3)$$

で与えられる。ここで ϕ_i は i 番目のパッチの仕事関数であり、 f_i は表面上にそのパッチの占める割合である。今考えている表面の(111)面の占める割合を f_1 、(100)面の割合を f_2 残りを(110)面が占めているとする。各面の電子放射定数 A_i を $120 \text{ amp/cm}^2 \text{ deg}^2$ と仮定し、(1)、(2)、(3)式より温度 1500°C の ϕ^* 、 A^* を求めた値が図13に示してある。

横軸は(111)面の割合 f_1 、縦軸は(100)面の割合 f_2 を示し、実線、点線が各々の仕事関数、電子放射定数の計算された等高線を示している。図13より、3.1 eVの仕事関数をもつためには、99.9%、(111)面で覆われているなければならないが、図11(b)の全面を覆っている $1 \sim 2 \mu$ の起伏によく対応している。

今この図13の仕事関数から、(110)面上に(111)面のみが表われてくと仮定して、各時間の f_1 を図10の上に目盛った。これより 10^{-6} Torrの1時間加熱後(110)面の50~60%の部分が、(111)ファセット面で状態は、覆われている場合に相当する。

このファセット構造は、仕事関数の高い(111)面で

図12 (110)面のLEED像。(a)1000°C, 10^{-6} Torrの酸素中, 1時間後, (111)ファセット面からの斑点がみえる。52 eV (b)イオン衝撃の初期(110)からの回折斑点は $[1\bar{1}0]$ 方向にストリークを引く。62 eV (c)(3×1)構造, 72 eV。

図13 f_1 の占有面積の割合の(111)面と, f_2 の(100)面と, 残りは(110)面であるパッチ面の見掛けの仕事関数と, 電子放射定数。

は, 全く観察されず, 仕事関数の低い(110)や(112)面に形成され, 熱電子放射の減少の原因となっている。また最近, 熱電子放射の減少した電子銃の単結晶チップの先端にもこのファセット構造に似た表面の起伏が報告されており²⁶⁾, より長寿命の電子銃をえるためには, このファセット構造の究明が必要となろう。

(110)面上の(111)ファセット構造の形成の機構を調べるために, 酸素と LaB_6 の反応を, 室温の吸着, 超高真空中の加熱による変化に分けて, AES, LEED及び仕事関数の変化で調べた結果が図14である。

酸素は, 最初, 強く LaB_6 表面に吸着し, 表面の規則性を乱し, 15Lまでに, 無定形の酸化物で, 全表面を覆うが, それ以上の酸素露出に対しては, AESの各スペクトラムにも, LEED像にも変化がなくなる。この酸素吸着による仕事関数の増加は約1 eVであるが, その後の加熱により仕事関数は容易に清浄表面の値へと戻る。酸素吸着面は約1000°C以下の加熱では, 表面の原子の再配列が強く起り, (また内部からの拡散も伴って)清浄面のLa原子密度よりも高い状態となる。一方1100°C以上の加熱により, この表面の酸化物層は容易に蒸発する。この時, しばしば図12(c)の様な強いバックグラウンドの中に(3×1)及び(3×2)構造が観察されることがあるが, この超周期構造は, 1100°Cのフラッシングで, 容易に(1×1)構造に変わる。この酸素吸着と高温加熱をくり返すと, LEED像の中に, 弱い(111)面ファセット構造による回折斑点があらわれてくる。

以上のことは, 酸素分子の吸着-離脱に伴う, La及びホウ素原子の蒸発の結果, (111)ファセット面が発達することを示している。

図14 (110)面の酸素吸着と加熱による表面変化.

6. おわりに

高輝度電子銃の問題は、高輝度化と長寿命化にあり、材料として LaB_6 単結晶に限れば、低い仕事関数で、安定な結晶面を選択することと、その最適使用条件を決めることにある。仕事関数や安定性の各結晶面の相違は、まさに、各結晶面の La 及びホウ素の原子配置と結合状態の違いに依存しており、より一層の LaB_6 表面の理解が必要となる。又仕事関数の異方性の解明は、金属化合物の仕事関数の指針や、Lang-Kohrの理論の適用限界の情報をもたらす可能性をもつであろう。これらの表面研究が LaB_6 高輝度電子銃の実現に寄与することを期待している。

〔文 献〕

- 1) J. M. Lafferty: J. appl. Phys. **22** (1951) 299.
- 2) A. N. Broers: J. sci. Instrum. (E) **2** (1969) 273.
- 3) A. N. Broers: Appl. Phys. Letters **22** (1973) 610.
- 4) 菅野卓雄: 固体物理, **11** (1976) 459.
- 5) R. T. Miller: Solid State Technology **7** (1973) 25.
- 6) H. C. Longust-Higgins and M. deV. Robert: Proc. Roy. Soc. **A224** (1954) 336.
- 7) 田中高徳, 石沢芳夫, 河合七雄: 固体物理, (1975) 299.
- 8) M. Aono, S. Kawai, S. Kono, M. Okusawa, T. Sagawa and T. Takehana: (Submitted to J. Chem. Phys.)
- 9) M. Ishii, M. Aono, S. Muranaka and S. Kawai: Solid State Commun. (In Press)
- 10) Y. Ishizawa, T. Tanaka, S. Kawai and E. Bannai: Proc. **14th Intern. Conf. on Low Temperature Physics**, Otaniemi, 1975, Vol. **3 Low Temperature Properties of Solids**, ed. M. Krusius and M.

Vuorio (North-Holland Publishing Company, 1975) p. 137.

- 11) 大島忠平, 河合七雄: 応用物理, **45** (1976) 600.
- 12) 大島忠平, 青野正和, 河合七雄: 固体物理, (1976年10月号印刷中).
- 13) C. Oshima and S. Kawai: Appl. Phys. Letters **23** (1973) 215.
- 14) H. Ahmed and A. N. Broers: J. appl. Phys. **43** (1973) 2185.
- 15) C. Oshima and S. Horiuchi and S. Kawai: Proc. **6th Intern. Vacuum Congr. Kyoto**, 1974, Japan. J. appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 1 (1974) 281.
- 16) N. D. Lang: Solid State Physics, Advance in Research and Applications **28**, ed. H. Errenreich, F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, 1973).
- 17) W. Stickler and H. C. Pfeiffer: **12th Symposium on Electron Ion, and Laser Beam Technology 1973**.
- 18) H. Ahmed and E. Munro: J. Vac. Sci. Technol. **10** (1973) 972.
- 19) S. Nakagawa and T. Yanaka: Scanning Electron Microscopy/1975 (IIT RI Chicago) 661.
- 20) A. N. Broers: Scanning Electron Microscopy/1975 (IIT RI Chicago) p. 661.
- 21) 岡野 寛, 大塚道夫, 細木茂行, 川辺潮日本学術振興会第141委員会, 第3回研究会資料33.
- 22) R. Shimizu, Y. Kataoka, T. Tanaka and S. Kawai: Appl. Phys. Letters **27** (1975) 113.
- 23) C. Oshima, E. Bannai, T. Tanaka and S. Kawai (Submitted to Japan. J. appl. Phys.)
- 24) S. Hosoki, S. Yamamoto, K. Hayakawa and H. Okano: Proc. 6th Internl. Vacuum Congr., Kyoto, 1974, Japan. J. appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 1 (1974) 285.
- 25) C. Herring and M. N. Nichols: Rev. mod. Phys. **21** (1949) 185.
- 26) J. D. Verhoeven and E. D. Gibson: J. Phys. (E), Sci. Instrum. **9** (1976) 65.