Ir 被覆含浸形カソードにおける表面合金層の解析*

木村 栄**・二階堂 勝**・本間 克久**
柳橋 勝美**・大内 義昭**

(昭和61年1月6日 受理)

On the Surface Alloyed Layer of Ir coated Impregnated Cathodes

Sakae KIMURA, Masaru NIKAIIDO, Katsuhisa HOMMA,
Katsumi YANAGIBASHI and Yoshiaki OUCHI

(Electron Tube & Device Division, Toshiba Corporation, Kawasaki-shi)

(Received January 6, 1986)

1. はじめに

表面に Os, Os-Ru あるいは Ir などの白金族金属を被覆した含浸型カソードは一般に M タイプカソードと呼ばれている。これらの金属を被覆することにより、カソード表面の仕事関数を低減させ熱電子電流を多く取り出すことが可能となる、あるいは動作温度を 50~100 deg 低温にして動作させることが可能となるとされている。

本報告では Ir 被覆含浸型カソードの表面合金層の形成過程についてその場観察的手法による X 線回折、及びオージェ電子分光 (AES) により調べた。そして結晶構造及び表面原子濃度とエミッションの活性化との間の対応づけを試みた。

2. 実 験

供試カソードは、BaO, CaO, Al₂O₃ をモル比で 4:1:1 の割合で多孔質 W 基体中含浸させた後、表面に Ir を 1000~5000 Å の範囲でスパッタリングにより被覆したものを用いた。

本実験におけるカソードの活性化工程を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 において、770°C から 1100°C までの 6 step からなる昇温過程をライティング工程、それに続く 1180°C での等温的な加熱過程をエージング工程と称する。なお、本報告で用いる温度は何れも 650 nm のフィ

ルタを通して測定された輝度温度を意味する。

カソードは何れも直径 1.5 mm の傍熱型を使用した。エミッション特性は平行平板型 2 極管のガラスダミー管を作製して評価した。ライティング工程はガラスダミー管の排気中に実施し、その後 tip off してから 1180°C でのエージング工程中のエミッション特性変化を測定した。測定中のエージング効果を防ぐため、何れもカソード温度を 1000°C に下げて測定した。

カソード表面層の結晶構造変化は真空排気されたチャンバー内の θ 軸上に取り付けられたカソードの表面に、コリメータを用いて 1 mm の径に絞られた X 線を照射させ、PSPC (Position Sensitive Proportional Counter) を用いて短時間で回折パターンを検出した。X 線回折、及び表面原子濃度の測定に用いた AES 装置 (日本電子 (株) 製 JAMP-10S) とともに、真空中加熱しながらの *In-situ* 測定を行なった。

またカソードを用いた実験に加え、表面合金層の形成過程を詳細に知るための基礎的実験を Ir 被覆した W 板を用いて行なった。

3. 結果と考察

3.1 エミッション特性

エージング工程中の仕事関数の変化を Fig. 2 に示す。仕事関数の値は 5 μ sec, 100 Hz のパルス電圧を陽極に印加し、得られた Schottky Plot における零電界値を用い Richardson Dushman の式から算出した。計算に際し Richardson の定数を 120 A/cm²K² とした。被覆膜厚の

* 昭和60年11月7日 第26回真空に関する連合講演会で講演 (7Bp-9)

** 関東芝 電子事業本部 (神奈川県川崎市)

Fig. 1 Cathode heating schedule for lighting process and aging process.

Fig. 2 Changes of work function during aging process.

Fig. 3 Changes of MISC (1'') during aging process.

薄い1000 Å の場合が最も早い時期に仕事関数の低下が認められた。他の膜厚の場合についてもエージング時間が40分程度で1.96 eV 程度の値に低下し活性化されることが示された。

次に、エージング工程における MISC(1'') の変化を Fig. 3 に示した。

MISC とは空間電荷制限領域における最大エミッション値を意味する。本実験では、アノード電圧を2秒間印加した時の印加開始1秒後での値を MISC(1'') として表現した。この MISC(1'') の値はアノード電圧印加方式として通常いられるパルス的な場合と、DC 的な場合とのほぼ中間的な特性を示す。被覆膜厚が最も厚い5000 Å の場合が特に MISC(1'') の増加傾向が緩やかであることが判った。傾向としては仕事関数及び

MISC(1'') の結果とも、被覆膜厚が厚い程エミッション的活性化に長時間を要するという結果となっている。

3.2 X 線回折

ライティング工程からエージング工程に至るまでの X 線回折パターンを Ir 被覆膜厚3500 Å の場合を例として Fig. 4 に示した。右の縦軸に加熱の工程を示した。

ライティング工程中の変化として、Ir 相の減少及び Ir と W との金属間化合物 ϵ 相の出現が認められた。 ϵ 相は hcp 構造を示す。エージング工程では、この ϵ 相が示す一連のそれぞれの回折ピークの低角度側に対をなして同じ結晶系を示す一連の回折ピークが出現した。その後、エージング工程が進むにつれ、初めの一連のピークは消滅し後の回折パターンに置き代わった。これらの相をそれぞれ ϵ_I 相及び ϵ_{II} 相と称することにする。

Fig. 4 X-ray diffraction patterns obtained from the cathode surfaces coated with 3500 Å Ir during lighting process and aging process (L.P. (I)–(VI) correspond to 770, 850, 930, 1000, 1050 and 1100°Cb, and A.P. (I)–(III) correspond to 5, 35, and 55 min at 1180°Cb for aging time).

Fig. 5 Phase changes for the cathode surfaces coated with Ir 1000 Å thick and 5000 Å thick.

Fig. 6 Changes of alloying ratio during aging process.

W(110), Ir(111), $\epsilon_I(101)$, $\epsilon_{II}(101)$ のそれぞれのピークに対する強度変化をIr被覆膜厚1000 Åと5000 Åの場合を例としてFig. 5に示した。

被覆膜厚1000 Åでは、W相はライティング終了後からエージング中にかけて約1/2に減少した。Ir相はライティング中に消滅した。 ϵ_I 相はライティング中にピークを示し、やがて減少、消滅した。 ϵ_{II} 相はIr相の消滅と相俟って形成を開始し、エージング中に一定強度を保った。

被覆膜厚5000 Åでは、W相は極めて低い強度しか認められなかったが、これは表面に被覆された5000 ÅのIr層のためである。Ir相は初期にはscale overする程の強度を示したがエージング工程中に消滅した。 ϵ_I 相は1000 Åの場合と同じ時期に形成を開始し、Ir相が消滅する時点で最大強度を示し次いで減少した。Fig. 5の範囲では ϵ_{II} 相の強度は一定値には達しておらず増加途上であることが示されている。被覆膜厚に対し、Ir相の消滅時間、 ϵ_I 相が最大値となる時間に差が認められるが、何れの場合でも ϵ_I 相がライティング工程初期に形成を開始し、次いで最大値を示すこと、またその時点の前後でIr相の消滅と ϵ_{II} 相の形成が盛んになることが判明した。

最終的に形成される ϵ_{II} の形成過程を明確化するため、 ϵ_I 相と ϵ_{II} 相及びIr相の回折ピーク強度の和に対する ϵ_{II} 相ピークの比(形成率)としてFig. 6に示した。Ir被覆膜厚が厚くなる程 ϵ_{II} 相の形成に時間を要することが判る。

3.3 AES

先ずエミッション特性に最も深く関係するBaについて素地のW及びIrとのピーク強度の和に対する比として、その時間変化をFig. 7に示した。

被覆膜厚が薄い程表面にBaがライティング初期に拡散すること、そして図の範囲内では飽和Ba値がより高

Fig. 7 Concentration changes of Ba for the cathode surfaces coated Ir during lighting process and aging process. $E(W)=1796$ eV, $E(Ir)=1908$ eV, and $E(Ba)=510$ eV.

Fig. 8 Concentration changes of W for the cathode surfaces coated with Ir during lighting process and aging process.

くなることが判った。次に、Wの濃度変化をWとIrのピーク強度の和に対する比としてFig. 8に示した。被覆膜厚の薄い程表面にWが早く拡散し、エージング中も早く安定し、しかも高い濃度を示すことが判った。

3.4 合金層の成長—層厚の変化

エージング工程を終了したカソードの表面に形成された合金層の厚さをSEMを用い、その破面を観察することにより測定した(Fig. 9)。初期に被覆されたIrの厚さに対し約2倍にまで厚化していることが判明した。これは3.5で示される格子定数の測定結果を使用して計算される体積変化210%とほぼ一致した値である。

3.5 エミッション的活性化と表面解析

Fig. 2, 及びFig. 3にはエージング工程中に活性化されることが示されている。この事実から、エミッション的活性化はライティング中に表面への拡散が認められるBa濃度(Fig. 7)よりも、むしろ、W濃度(Fig. 8),

Fig. 9 Relationship between Ir-coating thickness and alloyed layer thickness for the cathode after aging process.

あるいはIr濃度の減少)が大きく影響しているように推察された。

このW濃度に強く係合うカソード表面の合金化過程について更に詳しくW板を用いた実験を行なった。実際のカソード表面は多孔性Wを用いているため凹凸が大きく、X線回折による格子定数の精密測定、あるいはAESによる深さ方向分析には適さないからである。

W板の板厚は0.1 mm, Ir被覆膜厚は3500 Åとし、カソードと同様の熱処理 (Fig. 1) を施した。W板の測定ではX線回折, AESとも室温で測定を行なった。

ライティング及びエージング工程における表面結晶構造の変化を Fig. 10 に示した。注目すべき点は ϵ_I 相及び ϵ_{II} 相の格子定数範囲が非常に小さく、しかも ϵ_I 相から ϵ_{II} 相へと変化する際、格子定数のa及びcがともに不連続に変化することである。

ϵ 相に対する格子定数値は構成元素の濃度により Fig. 11 のように変化するとされている。Fig. 11 の3種のプロットは平衡状態に近いW-Ir 2元合金より求められている値である^{1~3)}。ここではそれらのプロットを濃度に対し直線的に変化するものと見做してある。本実験で得られた Fig. 10 の格子定数値を Fig. 11 の直線上にあてはめると同図のハッチングを施した領域となる。対応する濃度領域は、 ϵ_I で22 at%, ϵ_{II} 相で43~47 at% という極めて狭い領域となった。

Fig. 10 Changes of lattice constants of W, Ir, and Ir/W intermetallic compounds ϵ_I and ϵ_{II} .

Fig. 11 Correlation between Ir concentration in Ir/W intermetallic compound and the lattice constants.

次に表面合金層の深さ方向の分析をAESにより Ar^+ イオンスパッタリング法を用いて行なった。ライティング及びエージング工程を終了したそれぞれの試料についての結果を Fig. 12 及び Fig. 13 に示した。

ライティング工程終了後の試料では、表面層中の W (Ir) 濃度に勾配が少なく W の Ir 中への速い拡散が推察された。

またエージング工程終了後の試料では、表面及び合金層中の W 濃度がより高くなっていることが判った。

以上の結果から Ir 被覆カソードの表面合金層の形成過程を反応律速であると仮定し以下のモデル化を試みた。

Ir-W 系 2 元合金状態図⁴⁾に基き推論された合金層形成過程を Fig. 14 に示した。図は (I) — (V) の step からなる。各 step で示されている左半分の図において、横軸は深さ方向の位置を示す。X=0 は初期に Ir 被覆されたときの Ir と W の界面の位置、X=d は Ir 被膜最表面の位置に対応する。

縦軸は W 濃度を示す。図の右半分は状態図を通常の場合の 90° 回転させた向きでそれぞれの step に対応させて示した。

各 step は以下のように説明される。

- (I) Ir への W の固溶が固溶限界まで進む。
- (II) W/Ir 界面で固溶限界を超える W 濃度となった

Fig. 12 Concentration depth profile for Ir and W obtained from the surface of W-sheet after lighting process.

Fig. 13 Concentration depth profile for Ir and W obtained from the surface of W-sheet aged for 20 min.

め、Ir-rich 端の ϵ 相 (ϵ_I 相) が形成される。

- (III) 表面まで Ir 相が ϵ_I 相に変化すると W 相/ ϵ_I 界面で ϵ_{II} 相の形成が開始される。
- (IV) ϵ_{II} 相/ ϵ_I 相の界面が表面へ移動する。(律速反応)
- (V) 表面層が全て ϵ_{II} 相となり、表面合金層厚さも初期の Ir 被覆膜厚のほぼ 2 倍となって合金化が終了する。

4. ま と め

Ir 被膜と素地 W とはカソードの活性化工程中に合金化し、 ϵ_I 相を経て ϵ_{II} 相からなる表面合金層の形成が認められた。 ϵ_{II} 相は W 濃度が約 43~47 at% で厚さは初期 Ir 被覆膜厚の約 2 倍であった。合金化の進行は被覆膜

Fig. 14 Schematic representation for the formation of the intermetallic compound layer on the Ir coated impregnated cathode.

厚の厚い程遅い傾向を示した。ε_{II} 相の形成とエミッシ
ョン的活性化の進行との間に強い相関性を類推させる結
果が得られた。

〔文 献〕

1) M. A. Tylkina et al.: Russ. J. Inorg. Chem. **8** (1963)

1335.

2) A. G. Knapton: J. Inst. Metals **87** (1958-1959) 28.

3) E. J. Rapperport et al.: Tech. Rept. WADD-TR-60-132 (1962) 27.

4) F. A. Shunk: *Constitution of Binary Alloys, Second Supplement* (McGraw-Hill, 1969) p. 467.