

硼化ランタンに関する研究

1978

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第17号

目 次

1. 研究概要及び構成	1
1.1 研究概要.....	1
1.2 研究構成員.....	4
1.3 硼化ランタン研究会.....	4
2. 合 成	6
2.1 序 論.....	6
2.2 溶融塩電解法による六硼化物の合成.....	6
2.3 粉末合成.....	11
2.4 蒸着膜の作成.....	14
3. 単結晶育成	22
3.1 序 論.....	22
3.2 金属フラックス法.....	23
3.3 フローティングゾーン法.....	25
4. 結合と電子構造	33
4.1 序 論.....	33
4.2 六硼化物の結合状態.....	33
4.3 格子振動.....	42
4.4 電気的性質.....	46
4.5 LaB_6 のドハース・ファンアルフェン効果と電子構造	49
4.6 希土類六硼化物の磁性.....	61
4.7 金属二硼化物の物性.....	66
5. 固体表面	72
5.1 序 論.....	72
5.2 熱電子放射特性.....	73
5.3 表面不純物.....	79
5.4 LaB_6 表面の安定性	83
5.5 LaB_6 清浄表面の原子構造と電子状態及び SmB_6 に関する結果	98
5.6 LaB_6 表面の酸化	114
6. LaB_6 単結晶熱陰極	121
6.1 序 論.....	121
6.2 耐熱金属支持熱陰極.....	122
6.3 Vogel 型電子銃	126

6.4	焼結膜陰極.....	129
6.5	単結晶チップからの電界放射.....	130
7.	結論及び将来の展望	132
8.	研究成果	135
8.1	研究発表.....	135
8.2	試料提供.....	137
8.3	特許出願(国有特許).....	137

1. 研究概要及び構成

1.1 研究概要

金属硼化物は融点が高く、硬く、その電気性質は金属として振舞う。結晶構造上の特徴は、金属に対する硼素の組成比が増加するに従い、硼素原子間に結合が生じ、これが一次元、二次元及び三次元に連らなるようになる。六硼化ランタンに代表される金属六硼化物は硼素格子が結晶構造を支配するという、金属硼化物の最も典型的な構造を示している。つまり、6個の硼素原子が正八面体を作り、これが三次元に連らなって立方の対称性を示す硼素格子を形成する。硼素格子の大きい空き間は、Laを始めとする希土類金属イオン及びCa、Sr及びBaのアルカリ土類金属イオンが占める¹⁾。硼化ランタンの B_6 八面体内のB-B間の原子間距離は1.76Å、 B_6 間の距離は1.66Åとなり²⁾、硼素の共有結合距離、1.66Å、とほとんど変わらないことから、硼素格子は共有結合によると考えられてきた¹⁾。希土類イオンは、いわゆる“ランタニド収縮”を示すが、希土類六硼化物の格子定数は、その収縮に見合った変化がない。この事実からも硼素格子の共有結合は強く、固体の凝集力の大きな部分を占めると考えられよう。しかし、硼素原子の価電子は $2s^2 2p^1$ の3個であるにかかわらず、硼素原子は5本の結合の手を持ち、価電子よりも結合の数が多く、通常の共有結合を作るには価電子数が不足する。価電子数が少なくても、共有結合を完結するという意味において、“電子不足固体”と呼ばれ化学結合の興味の対象となった³⁾。従来、金属硼化物の結合の内容については金属と硼素間の電子移動の立場から考えられてきた。構成原子間の電子移動の方向は、電気陰性度の差のみにはよらない。電気伝導、磁性、 ^{11}B のNMR及びメスバウアー効果の実験から^{4~11)}、金属含有量の多い硼化物から MeB までは $B \rightarrow Me$ に電子は移動し、反対に、 MeB_2 より硼素の含有量の多い化合物では $Me \rightarrow B$ に電子は移動すると見なされている。電子移動の結果、イオン結合も

生じ、また、金属的性質を示すことから、金属結合をも有するであろう。このように、融点が高く、硬度の大きい金属硼化物は多様な結合——共有性、イオン性、金属性——をもっており、結合電子の空間分布はかなり複雑となろう。1954年に、金属六硼化物の電子状態が極めて粗い近似で計算された。それは金属元素と硼素元素の電気陰性度の差が大きいために、両原子間には波動関数の重なりがなく、その相互作用はイオンのであると仮定し、B-B間の原子間距離から、Bの $2s 2p$ 軌道のみが結合に関与するとして取り扱われた¹²⁾。この結果、価電子帯には単位格子当り20個の電子が必要とされるが、Bの価電子は18個(B_6)しかなく、不足した2個の電子が金属原子から移動するとされた。しなごって、2価金属イオンを含む六硼化物は半導体となり、3価金属イオンの六硼化物は金属であることが予想され、このことは実験事実によってほぼ確かめられた^{13, 14, 15)}。希土類六硼化物の $4f$ 状態による磁性にも興味を持たれ、常磁性共鳴吸収及び電気抵抗の温度変化との関連において議論されおり、希土類イオン間の距離が遠いために、反強磁性は伝導電子を通しての磁気相互作用の結果であるとされている^{16~19)}。 SmB_6 の磁気及び電気的性質の異常な挙動が、サマリウムイオンの2価と3価の混合原子価状態によって説明されている^{20, 21)}。最近になって、 $4f$ 状態と伝導帯とのエネルギーの位置関係から、混合原子価状態の出現とそれによる磁気、電気性質の異常に興味を持たれている²²⁾。我々が実験的に決めた電子構造(第四章)に基づいて、硼化ランタンの電子状態が計算され²³⁾、更に、 $4f$ 状態を取り入れることによって、実験結果との良い一致が得られ、 $4f$ 状態の重要性が認識された²⁴⁾。

電子管が回路素子の主要な役割を果たしていた時代には、陰極材料と電子放射特性の研究は電気材料の中心課題であり、タングステンと酸化物陰極の研究に膨大な投資がなされた。電子放射効率の良いエミッターに単一原子層の陰極がある。これ

は、タングステン表面にアルカリ土類金属イオンの単一層 (W-Ba, W-Cs), あるいは, タングステン表面に酸素とアルカリ金属イオンの単一層 (W-O-Cs) を作り陰極とする. この仕事関数は, いずれの単体よりも低くなり, 放出電流密度は高い. しかしながら, 単一吸着層は熱的に不安定で蒸発しやすく, 陰極としての寿命は短い. 1951年に Lafferty は陽イオンの単一原子層を化合物で実現するために, 一連の金属六硼化物の電子放射特性を研究した²⁵⁾. これは, 金属六硼化物の結晶構造と化学結合とをよく認識した着想である. すなわち, 六硼化物は結合の強固な硼素の三次元格子からなり, 高温で, その空き間を占める金属イオンは容易に移動しやすいと考えた. 高温で, 固体表面に存在する金属イオンが蒸発しても, 内部からの拡散によって補われ, 安定した陽イオンの単一層が存在すると見なした. 熱電子放射特性, 高温における蒸発, 熱陰極の支持材料, 電子放射の活性化の過程等陰極材料としての基本的な問題について検討した. 特に, LaB_6 が放出電流密度が高く, 高温において化学的に安定であり, 高温の蒸気圧も低く, 電子放射の活性化が容易であることを見だし, 新しい陰極材料としての可能性を開いた.

1948年に Bell におけるトラジスタンの発表と, それに伴う固体物理学と界面物性への新しい展開は, 固体素子の研究と開発に重点が向けられ, 電気材料についての研究内容に大きい転換がもたらされた. 陰極と電子放射の研究は, 未解決の問題を多く残しつつ中断された.

半導体とその集積化は最も発展の激しい技術分野である. 1948年から1970年代までの間に固体素子は10万分の1の縮少が達成された. これまでの集積化のテンポから, 1980年代には約5mm角のシリコンチップに100万個以上のトランジスタと回路部品を集積化することが可能である. これを実現するためには超微細加工の技術の確立が不可欠であり, 収束と偏光が容易で, 加工細度に比べて回折効果が無視できる電子ビームを利用することによって初めて達成できる. 超LSIのサブミクロン加工には長時間安定に保たれた高輝度電子ビームが必要とされる. 従来のタングステン, 酸化物陰極ではこのような電子ビームを得ることがで

きない. 高輝度電子ビームを実現し得るのは電子光学系ではなく, 電子源——陰極材料——であり, このために, 新しい陰極材料である LaB_6 が注目を集めるようになった.

我々の研究グループは合成, 単結晶育成, 固体内の結合と電子構造, 固体表面の組成, 構造, 電子状態及び単結晶熱陰極の具体化を相互の関連を計りつつ進め, 可能ならば, 単結晶熱陰極とその電子放射特性から単結晶育成, 物性及び表面の研究を見直すことが大事であると考えた. 硼化ランタンという物質の研究には単結晶, 物性及び固体表面を総合的に検討し, 陰極の完成という研究を通じて, さまざまな技術分野との交流をはかり, 材料の問題に還元することが目標の設定を可能にし, より速く物質の本質を明らかにしうると考えられよう.

これまでに, 希土類六硼化物の単結晶育成は, 気相法, フラックス法あるいはフローティングゾーン法によって行なわれた. しかし, これらの単結晶は, ある場合にはいくつかの単結晶の集合体であり, 純度についても十分に調べられていない. 高純度で, 比較的大きい単結晶を金属フラックス法とフローティングゾーン法で育成し, 主成分と不純物について検討した.

金属六硼化物は硬くて, 融点が高く, 電気抵抗が低い. つまり, 共有性結晶と金属結晶の性格を合わせもち更に, 電子移動に基づくイオン結晶の性格をも示す. しかし, 固体の凝集力の主体はB-B間の共有結合——Bの価電子による価電子帯——と考えられている. 共有結合とイオン結合の程度を明らかにする目的で, X線光電子分光 (XPS) を用い価電子帯の構造を調べ, 電子の状態密度の計算結果と比較した. ^{11}B の核磁気共鳴の四重極分裂から, 結合電子の空間分布を明らかにし, イオン結合に及ぼす伝導電子の遮蔽効果を研究する. 結合の強い硼素の三次元格子の振動モードをレーザーラマン散乱から眺め, ラマン活性の振動モードに硼素格子と金属イオン間の静電的な相互作用が著しく反映されるものがあり, イオン性結合の強さに及ぼす伝導電子の遮蔽効果の影響をも明らかにする. 強固な硼素格子は固体中の音速——ヤング率——を決め, 一方, 伝導電子によって遮蔽された金属イオンは硼素格子内で動きやす

く、この光学振動モードは低温の比熱に反映される。結晶の“固い”部分と“柔かい”部分を見るために音速と比熱の実験を行った。共有結合とイオン結合をもつ結晶の伝導電子の挙動を明らかにするために、高純度単結晶の電気抵抗の温度変化を測定し、散乱機構を解明する。硼化ランタンのランタンイオン間距離はランタン金属単体よりも大きい。しかし、電気抵抗はランタン金属より小さい。この原因を明らかにし、併せて、結合状態の研究に役立てるために、dHvA 効果の実験から硼化ランタンの電子構造を決める¹⁷⁻²²⁾。更に、固溶体を用い伝導電子の濃度を変え磁性の変化から磁気相互作用を調べた。

希土類六硼化物との比較のために遷移金属二硼化物を取り上げた。六硼化物は硼素の三次元格子を作るが、二硼化物は硼素の二次元網目格子を作る。ZrB₂は特に融点が高く、電気抵抗が小さい伝導性耐熱材料として優れた性質を持っている。この理由を結合と電子構造から明らかにするために、dHvA 効果の実験を行った。CrB₂は弱い反強磁性を示し、その磁氣的挙動は特異である。磁気構造を中性子回折によって決めた。

電子放射のパラメーターである仕事関数は固体内部と表面状態によって決めることは良く知られた事実である。しかし、これまでは、どのような表面から電子が放出されるかも明らかにすることができなかった。更に、高温における蒸発、残留気体の吸着と反応、及び、イオン衝撃による陰極表面の動的変化についてもほとんど解明されていない。輝度が高く、エネルギーのそろった電子ビームが長時安定に放出できる陰極を開発するためには、陰極表面の静的並びに動的評価が必要とされる。このような理由から、硼化ランタンの固体表面の研究を熱陰極の具体化の基礎として進めた。まず、結晶中の不純物が高温で表面に拡散、折出し、電子放射を妨げる原因になるかどうかを、オージェ電子分光 (AES) と低エネルギー電子回折 (LEED) で調べ、必要なゾーン精製の回数を決める。どの結晶面の電子放射が良いかを定めるために、単結晶を用いて熱電子放射から仕事関数とリヤードソン定数の異方性の測定を行った。低い仕事関数の原因を探り、その異方性を説明するために、清浄表面の二次元構造と二次元の電子状態、

及び、表面状態の電子の空間分布を電子分光 (XPS, UPS), LEED 及び低速イオン散乱分光 (IS-S) の角度依存によって明らかにする。低い仕事関数の原因を別の角度から解明するために、従来の Jellium モデルに基づいて計算し、更に、電子の運動エネルギー、交換相互作用、相関相互作用並びに表面電位差をも考慮に入れて検討した。電子放射に最適の結晶面は必ずしも仕事関数の低いのみでなく、安定した電子ビームを放射できることも必要である。現実の熱陰極は、蒸発、残留気体の吸着と反応、更には、大きい運動エネルギーをもったイオンで衝撃され、絶えず動的な変化を繰り返している。この変化の様相は結晶面によって異なり、温度と真空度によっても異なる。安定した電子ビームは安定した結晶面から放出される。このような理由から、温度と真空度を変え、各結晶面の仕事関数、表面構造の変化を AES と LEED で研究し、熱陰極の使用条件を決める基礎とする。

後で述べるように焼結硼化ランタン熱陰極は長い努力の結果、高輝度電子ビーム源としての地位を確立した^{26, 27)}。しかし、焼結陰極から放出される電子ビームは安定性に欠ける。この欠点は、焼結体という “materials” の状態それ自身に起因している。更に優れた電子ビームを長時間安定に得るために、単結晶熱陰極の実現を目的とした。直接通電の加熱方式を採用し、支持方法と先端加工の方法を検討する。真空度を変えて、輝度及び電流の安定度を、従来のヘアピン型タングステン陰極並びに焼結硼化ランタン陰極との比較に重点を置いて研究した。

参 考 文 献

- 1) K. E. Spear: Phase diagram Vol. IV. p. 91 (1976) Academic Press, Inc.
- 2) R. A. Lefever: Preparation and Properties of Solid State Materials Vol. 1. Marcel Dekker, Inc., New York (1971)
- 3) L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond
- 4) N. Lundquist, H. P. Myers and R. Westin: Phil. Mag., 7 1187 (1962)
- 5) J. D. Cooper, T. C. Gibb, N. N. Greenwood and R. V. Parish: Trans. Faraday Soc., 60 2097 (1964)

- 6) R. B. Creel, R. G. Barnes: J. Chem. Phys. 56 1549 (1972)
- 7) A. H. Silver, P. J. Bray: J. Chem. Phys. 32 288 (1960)
- 8) A. H. Silver and T. Kushida: J. Chem. Phys. 38 865 (1963)
- 9) D. B. Deyong and R. G. Barnes: J. Chem. Phys. 62 1726 (1975)
- 10) R. B. Creel and S. L. Segel: J. Chem. Phys. 60 2310 (1974)
- 11) R. G. Barnes, R. B. Creel and D. R. Torgeson: Solid State Comm., 8 1411 (1970)
- 12) C. H. Lonquest-Higgins and M. de V. Roberts: Proc. Roy. Soc. (London) A224 336 (1954)
- 13) R. W. Johnson and A. H. Daans: J. Chem. Phys. 38 425 (1963)
- 14) R. Benoit J. Chem. Phys. 52 119 (1955)
- 15) G. V. Samsonov and L. Y. Markovskit: "Boron, its Compounds and Alloys"
- 16) B. R. Coles, T. Cole, J. Lambs and N. L. Luranee: Proc. Phys. Soc. 79 84 (1962)
- 17) P. T. Matthias, T. H. Geballe, K. Anderson E. Corengwit, G. W. Hull and J. P. Matia: Science. 159, 580 (1968)
- 18) K. N. Lee, R. Bachan, T. H. Geballe and J. P. Matia: Phys. Rev. 2, 4580 (1970)
- 19) W. S. Glaunsinger: J. Phys. Chem. Solids 37 51 (1976)
- 20) J. C. Nickerson, J. P. White, K. N. LEE, R. Bachmann, T. H. Geballe and G. W. Jr. Hull: Phys. Rev. B3 2318 (1965)
- 21) R. L. Cohen, M. Eibshütz and K. W. West: Phys. Rev. Lett. 24 383 (1970)
- 22) 糟谷忠雄: 固体物理 12 650 (1977)
- 23) A. Hasegawa and A. Yanase: J. Phys. F. Metal Phys. 7, 1245 (1977)
- 24) A. Yanase and A. Hasegawa: Physical Properties of Rare Earth Magnetic Semiconductors Extended Abstracts for US-Japan Seminar 204 (1977)
- 25) J. M. Lafferty: J. Appl. Phys. 22, 299 (1951)
- 26) A. N. Broers: J. Phys. E. 2 273 (1969)
- 27) A. N. Broers: J. Vac. Sci. Technol 10 973 (1973)

1.2 研究構成員

硼化ランタン (LaB₆) 研究グループの構成員並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次のとおりである。

第12研究グループ 昭和47年5月発足
総合研究官

山内 俊吉 (兼) (47年5月～47年6月)
田賀井秀夫 (兼) (47年6月～47年12月)
河合 七雄 (47年7月～53年3月)
(48年1月総合研究官)

主任研究官

内田 健治 (47年8月～50年3月)
塩田 勝 (47年5月～53年3月)
石沢 芳夫 (52年5月～53年3月)

研 究 員

田中 高穂 (47年4月～53年3月)
青野 正和 (47年11月～53年3月)
板東 義雄 (50年9月～53年3月)
大島 忠平 (47年4月～53年3月)
村中 重利 (48年7月～52年3月)

客員研究官

矢嶋 聖使 (47年11月～50年3月)
志水 隆一 (48年7月～53年3月)
濱口 由和 (50年4月～53年3月)

1.3 硼化ランタン研究会

硼化ランタン研究グループは、硼化ランタン研究会を設け、所外の研究者の参加を願って研究討論会、講演会等を開催し、研究問題の解決に資した。開催された研究会の議題及び参加願った研究者は次のとおりである。

回	年 月 日	議 題	出 席 者
1	48. 6. 12	半導体の高密度励起子 (超短パルス光による多励起子系のポーズ凝縮の観測)	塩谷繁雄 (東京大学教授) 黒田寛人 (東京大学教授)
2	48. 10. 23	(1) 無機材質の構造について (2) 高圧・焼結について	渡辺得之助 (金沢医科大学教授) 小泉光恵 (大阪大学教授)
3	48. 11. 1	プラズマ化学の現状	松本 修 (青山学院大教授)

硼化ランタンに関する研究

回	年 月 日	議 題	出 席 者
4	49. 2. 23	結晶中の不純物による振動スペクトル	三石明善（大阪大学教授）
5	49. 2. 22	定量的オージェ分析の金属表面への応用	清水 肇（電子技術総合研究所）
6	49. 5. 20 5. 21	(1) 金属硼化物の磁性 (2) 硼化ランタンとその関連物質と性質	笠谷光男（東北大学助手）
7	50. 6. 30 7. 1	(1) 表面，薄膜研究の現状（特に LEED を中心にして） (2) 薄膜の電子放射	森崎 弘（電気通信大学助教授） 塙 輝雄（大阪大学教授）
8	52. 6. 7 6. 8	金属硼化物の物性について	糟谷忠雄（東北大学教授） 長谷川彰（東北大学助手） 笠谷光男（東北大学助手） 伊原英雄（電子技術総合研究所） 宇野良晴（日本大学教授） 北岡良雄（東京大学） 船橋 達（日本原子力研究所）
9	52. 7. 26	硼化ランタンの表面について	中村勝吾（大阪大学教授）
10	52. 10. 28 10. 29	物質の探索について	田沼静一（東京大学教授） 小林浩一（東京大学教授） 秋本俊一（東京大学教授） 芳田 奎（東京大学教授） 菅野 暁（東京大学教授） 鈴木 平（東京大学教授） 星埜禎男（東京大学教授） 中村輝太郎（東京大学助教授） 城谷一民（東京大学助手） 斉藤進六（東京工業大学教授） 田崎 明（筑波大学教授） 井口洋夫（分子科学研究所教授） 坂田忠良（分子科学研究所助教授） 高谷秀正（分子科学研究所助教授） 長谷田泰一郎（大阪大学教授） 対馬立郎（電子技術総合研究所） 川村春樹（金属材料技術研究所） 安達健五（名古屋大学教授）

2. 合 成

2.1 序 論

金属硼化物の合成は高温を必要とするために、高純度物質を作成することは容易ではない。その合成方法は次の3種類に大別される^{1,2,3)}。実験室的な規模で作成するには、各構成元素を同時にアーク融解するか、あるいは、各元素混合物をペレットにして高温に加熱して反応させる。この場合に、生成物の純度は主に金属に含まれた不純物量に依存しており、硼素中の不純物の多くは高温で蒸発する。つまり、不純物酸素は硼素と反応し、炭素は酸素と反応して除去される。広く用いられている方法は金属酸化物と硼素あるいは炭化硼素とを混合し、不活性ガス気流中で1,500～2,000°Cの温度範囲の加熱によって金属酸化物を硼素還元して合成する。この方法によって、定比組成の LaB_6 焼結体を⁴⁾、出発物質である Sm_2O_3 とBとの混合比を変えることによって不定比組成の $\text{Sm}_{1-x}\text{B}_6$ を合成した⁵⁾。しかし、純度の高い物質は得られない。工業的には熔融電解法がしばしば用いられている。出発物質に金属酸化物と硼酸塩を用い、フลักスとしてハロゲン化物等を加える。この結果、他の合成方法に比べると合成温度(約1,000°C)はかなり低いのが特徴である。しかし、純度はあまり良くなく、単一相を得ることが困難な場合もある。

純度の良い LaB_6 粉末を得ることが極めて難しいために、高純度粉末の合成方法を検討した。更に、熔融電解において合成温度を低くし、電気分解に使用した電気量に対する収率を高めることをも試みた。 LaB_6 電析の場合の陰極挙動についても研究を進めた。膜状陰極の利用を検討するために、超高真空下での MgO 単結晶上への LaB_6 膜形成とエピタキシャル成長の条件について検討した。

2.2 熔融塩電解法による六硼化物の合成

熔融塩電解法による、希土類元素、アルカリ土

類金属等の六硼化物、その他遷移金属の硼化物等の合成は Andrieux⁶⁾により始められ、更にアルカリ土類あるいは希土類元素とアルカリ金属との混合六硼化物が作られている⁷⁾。

以下において、熔融塩電解法による、六硼化カルシウム CaB_6 、六硼化ランタン LaB_6 、並びに混合六硼化物の合成について述べる。

2.2.1 CaB_6 の電析⁸⁾

$\text{CaCl}_2\text{-CaB}_4\text{O}_7$ 熔融塩

Andrieux⁹⁾は $\text{CaCl}_2\text{+CaB}_4\text{O}_7$ の混融物から CaB_6 を電析させる場合、 $\text{CaCl}_2\text{/CaB}_4\text{O}_7$ のモル比が2, 4, 6, 8, 10, 12 ($\text{CaB}_4\text{O}_7\text{/CaCl}_2$ の重量パーセントでは46.9, 30.6, 22.7, 18.1, 15.0, 13.0)のそれぞれの溶融物からの電析物中のBの含有量は74, 71, 65, 62, 61, 60%であり、 $\text{CaCl}_2\text{/CaB}_4\text{O}_7$ が8.0の場合に、Bの含有量が CaB_6 のBの理論含有量61.8%に最も近い電析物を得ている。B含有量の理論値よりも大きい電析物は、 CaB_6 と非晶質のBとの二相からなっているものと考えられ¹⁰⁾、B含有量が理論値よりも小さい電析物については明

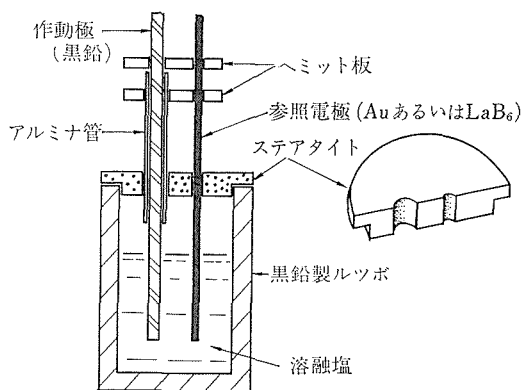


図1 電位-電流測定槽

- 1 — 作動極 (黒鉛)
- 2 — ヘミット板
- 3 — アルミナ管
- 4 — 参照電極 (Auあるいは LaB_6)
- 5 — ステアタイト
- 6 — ルツボ (黒鉛)
- 7 — 熔融塩

らかにされていないが CaB_4 の共析が考えられる¹⁰⁾。この実験を追試した LaPlaca and Kunmann¹¹⁾ は $\text{CaCl}_2/\text{CaB}_4\text{O}_7$ が 4 の場合には非晶質の B が、8 の場合には主成分が CaB_6 で少量の B が、10 の場合には CaB_6 のみが、それぞれ電析されることを明らかにした。一方、Wold¹²⁾ は比率が 8 の浴からのみ CaB_6 を得ている。

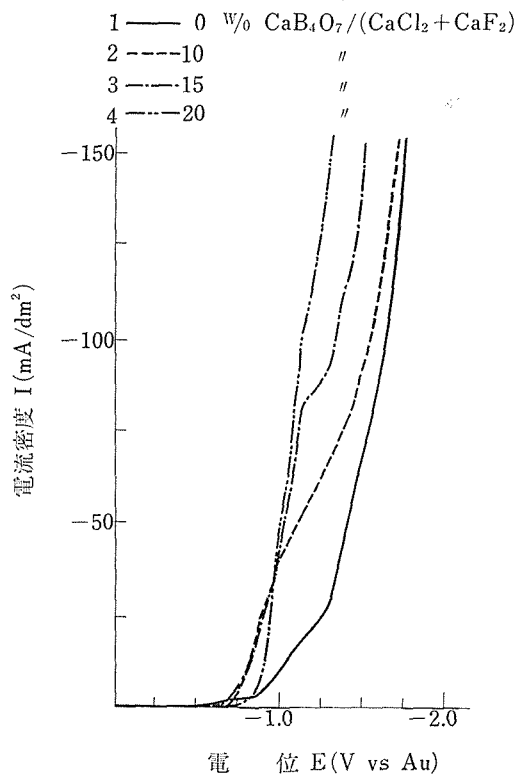


図2 $\text{CaCl}_2\text{-CaB}_4\text{O}_7$ 浴の電位-電流曲線

本報告においては、 CaB_6 の電析過程における陰極の挙動を知る目的で、図1に示すような三極槽（参照電極：3 mm ϕ 金棒）を用いて、陰極の電位-電流曲線を求めた。1,000°C の $\text{CaCl}_2\text{-CaB}_4\text{O}_7$ についての電位-電流曲線に図2に示す通り、曲線3にのみ異様な屈曲が認められる。これは Andrieux⁹⁾ や LaPlaca and Kunmann¹¹⁾ の結果との関連を示唆している。

$\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaB}_4\text{O}_7$ 熔融塩

前項 $\text{CaCl}\text{-CaB}_4\text{O}_7$ の CaCl_2 を共融組成の $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$ で置換した 830°C の浴についての電位電流曲線は図3であり、この図の曲線3は図2の曲線3と同様に屈曲が認められ、この曲線に相当する三成分浴からは CaB_6 のみが電析された。

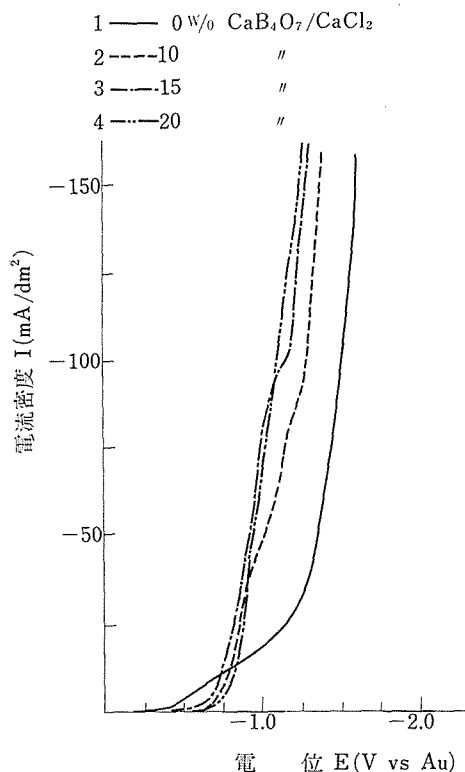


図3 $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaB}_4\text{O}_7$ 浴の電位-電流曲線

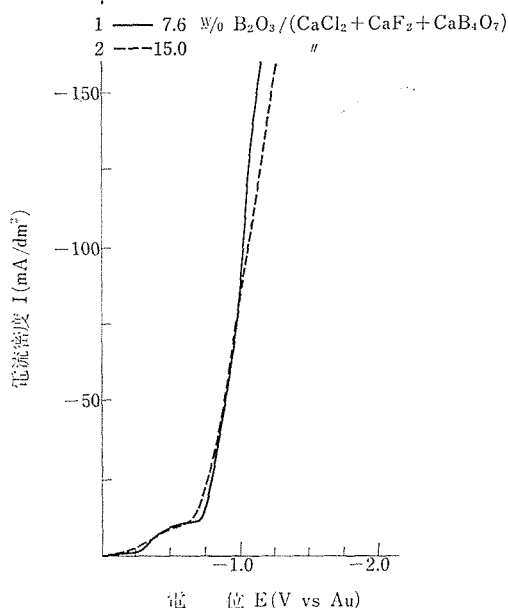


図4 $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaB}_4\text{O}_7\text{-B}_2\text{O}_3$ 浴の電位-電流曲線

他方、図2あるいは図3の曲線1及び2に相当する組成浴からはCaの電析が観察された。

CaCl₂-CaF₂-CaB₄O₇-B₂O₃ 溶融塩

前項のCaCl₂-CaF₂-CaB₄O₇にB₂O₃を加えた溶融物についての電位-電流曲線は図4に示すように、図2あるいは図3の曲線3に認められたような屈曲は認められない。しかしながらCaB₄O₇/(CaCl₂+CaF₂)の値とは無関係にCaB₆が電析されることが判明した。例えば、組成〔重量パーセント(w/o)〕が70.0w/o CaCl₂, 8.5w/o CaF₂, 14.5w/o CaB₄O₇, 7.0w/o B₂O₃の浴から、図3の電解サイクルにわたり得られた硼化物のBの分析値は61.6%であり、ほとんどCaB₆のBの理論値であった。

以上の結果から、CaB₄O₇/CaCl₂が15w/oのCaCl₂-CaB₄O₇浴あるいはCaB₄O₇/(CaCl₂+CaF₂)が15w/oのCaCl₂-CaF₂-CaB₄O₇浴からのCaB₆の電析と、CaCl₂-CaF₂-CaB₄O₇-B₂O₃からのCaB₆の電析とは、その析出機構が異なることが考えられる。

2.2.2 LaB₆ 電析の陰極挙動¹³⁾

希土類元素の六硼化物の電析時の陰極挙動に関する研究は、ほとんど皆無に近く、わずかに共融組成のKCl-LiClにCeCl₃及びKBF₄を融解した浴からのCeB₆の電析についてNassivera and Barbierの報告¹⁴⁾があるだけである。

希土類元素の六硼化物の電析に用いられる電解浴は、前述のKCl-LiCl-CeCl₃-KBF₄¹⁴⁾以外に、希土類元素の酸化物又は塩化物をアルカリあるいはアルカリ土類金属のハロゲン化物及び硼酸塩に溶融したもの⁶⁾、希土類元素の酸化物又はハロゲン化物をフルオロアミニウムアリカリとアルカリ金属の硼酸塩の混融物に融解したもの¹⁶⁾などが知られており、特にLaB₆については、La₂O₃+CaCl₂+CaB₄O₇¹⁶⁾, LaCl₃+Li₂B₄O₇+LiCl¹²⁾, La₂O₃+LiF+Li₂O+B₂O₃¹⁷⁾等が報告されている。

一般にリチウム塩は他のアルカリ金属の当該塩に比べて融点が低く、また、リチウム塩は混合六硼化物Mixed Hexaboride M_xRE_{1-x}B₆ (Mはアルカリ金属, REは希土類元素)を作らない¹⁸⁾ので、本報告においてはアルカリ金属としてリチウムを選び850°CのLa₂O₃+Li₂B₄O₇+Li₃AlF₆の混融物からLaB₆が電析される際の陰極挙動につ

いて考察する目的で、既に記述した三極槽(参照電極: LaB₆ 焼結体)を用い、Li₃AlF₆, Li₃AlF₆+La₂O₃, Li₃AlF₆+Li₂B₄O₇, Li₃AlF₆+La₂O₃+Li₂B₄O₇の各混融物について電位電流曲線を求めた。

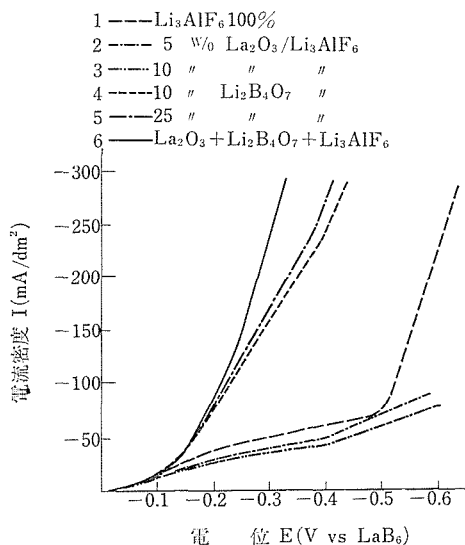
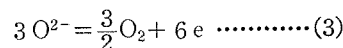
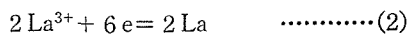
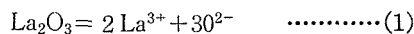


図5 Li₃AlF₆-La₂O₃-Li₂B₄O₇浴の電位-電流曲線

Li₃AlF₆+La₂O₃

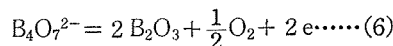
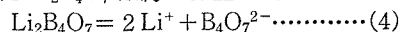
陰極の電位電流曲線は図5に示すとおりで、曲線2及び曲線3をX軸に外挿した値は約-0.17Vである。これはLi₃AlF₆に溶融したLa₂O₃の実験分解電圧であり



の反応に基づくものと推定される。

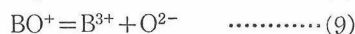
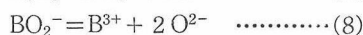
Li₃AlF₆+Li₂B₄O₇

前項と同様に図5の曲線4及び5からLi₃AlF₆に溶融したLi₂B₄O₇は約-0.12Vで



の解離¹⁴⁾に基づくものと考えられる。

Monnier 等¹⁵⁾によれば Na_3AlF_6 中に融解した B_2O_3 からの B の電析は次の反応で示される。



これと同様に Li_3AlF_6 の場合にも、(6) で生成した B_2O_3 と同様な反応により B が析出することが考えられる。



図 5 の曲線 6 は組成が 7.1 w/o La_2O_3 , 21.8 w/o $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 71.1 w/o Li_3AlF_6 の溶融物の電位電流曲線であり、この曲線の a-b 及び c-d を X 軸に外挿した値はそれぞれ約 -0.17V と -0.12V であり、これらの値は前述の実験分解電圧とほとんど一致する。

この組成浴を用い 3 mm ϕ のモリブデン棒を対極とした図 1 の三極槽を使用して -0.3V で 48 時間、定電位電解を行って得られた電析物は図 6 に示すようなもので LaB_6 であることが同定された。

更に、 LaB_6 の単結晶を育成する目的で、同じ組成物を黒鉛ルツボ中で溶融し、これを陽極に、溶融物の中心に懸吊した 3 mm ϕ のモリブデン棒を陰極として、定電流電解（初期陰極電流密度 $250\text{mA}/\text{dm}^2$ ）を行った。得られた LaB_6

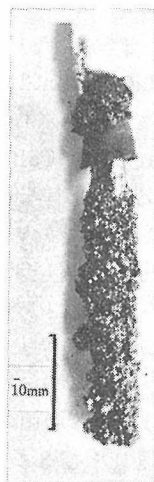


図 6 定電位電解により得られた LaB_6

図 5 の曲線 4 及び 5 の低電位部には、それぞれ屈曲が認められ、この部分を外挿すれば約 -0.2V の値となる。

Monnier 等²⁰⁾によると、 B_2O_3 は Na_3AlF_6 と反応して Al_2O_3 を生成する。



これと同様に、 $\text{Li}_3\text{AlF}_6 + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の浴においても、(4)～(6)の反応により生じた B_2O_3 が Li_3AlF_6

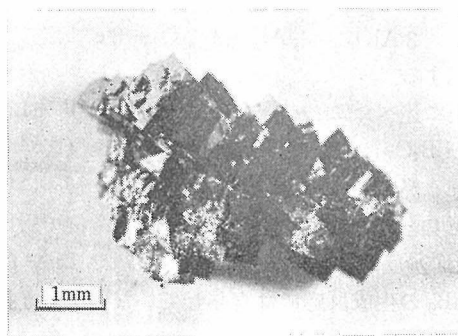


図 7 定電流電解により得られた LaB_6

と反応して Al_2O_3 が生成することが考えられる。また、溶融 Li_3AlF_6 に B_2O_3 を添加すると、 BF_3 の白煙が発生すること、(12)の Na を Li に置換した反応が進行することを示唆しているものと思われる。

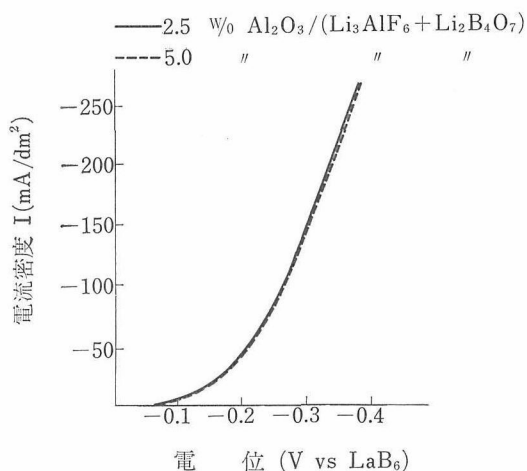
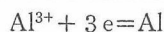


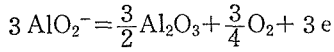
図 8 $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Al}_2\text{O}_3$ 浴の電位—電流曲線

一方、 $\text{Li}_3\text{AlF}_6 + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 混融物中に、その 2.5 あるいは 5.0 w/o の Al_2O_3 を添加溶融した浴について、電位—電流曲線を求めると図 8 のようになり、この曲線から実験分解電圧は約 -0.2V となる。この値は、図 5 の曲線 4 及び 5 の低電位部について得られる値とほぼ一致している。一般に Li_3AlF_6 中に溶融した Al_2O_3 は次のように解離していると考えられており²¹⁾



ここに示した実験分解電圧は





に対応する。

以上に述べたことを概括すると、 $\text{Li}_3\text{AlF}_6 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 浴中では、いくつかの陰極反応が考えられるが、 LaB_6 の電析に関しては、初めに析出した B と、それよりも若干高い陰極電位で析出した La が反応した結果によるもので、Li や Al は LaB_6 の生成反応には寄与していないものと推定された。

2.2.3 La と Na の混合六硼化物の電析

希土類元素あるいはアルカリ土類金属と、アルカリ金属との混合六硼化物 Mixed Hexaboride は Andrieux and Barbetti²⁾ によって初めて電析されたが、Bertaux and Blum¹⁸⁾ によれば Na は希土類元素又はアルカリ土類金属の六硼化物中の金属を置換することができる唯一のアルカリ金属であり、彼らは $\text{Na}_{0.77}\text{Th}_{0.23}\text{B}_6$ 並びに $\text{Na}_{0.43}\text{Ba}_{0.57}\text{B}_6$ を電解法によって得ている¹⁸⁾。

アルカリ金属の六硼化物としては KB_6 、 NaB_6 が知られており、前者は K と B とを高圧力下で反応させることにより²²⁾、また後者は両元素の封管中での反応により、合成している²³⁾が、熔融塩電解法によって、アルカリ金属の六硼化物が得られた報告は見られない。

一方、 LaB_6 は既に述べたように $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CaCl}_2 + \text{CaB}_4\text{O}_7$ ¹¹⁾ 等の熔融塩の電解によって合成されている。

混合六硼化物の電析²⁴⁾

本報告では、Na と La との六硼化物の一般式 $\text{Na}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ において、 $x=0$ 、 x が上限値に近いもの、並びに x がこれらの中間の値をもつものを、それぞれ表 1 に示す組成の熔融塩を、表 2 に示す

条件で電解して得、得られた硼化物の比重等を測定した。

表 1 浴組成 (モルパーセント)

浴 番 号	1	2	3
La_2O_3	5.49	2.96	1.01
CaB_4O_7	21.94	—	—
CaCl_2	72.57	—	—
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	—	40.79	41.61
NaCl	—	56.25	57.38

表 2 電解条件

浴 番 号	1	2	3
温度 (°C)	1000	1000	1000
電流 (A)	20	20	20
電圧 (V)	3.3-1.7	6.1-3.8	5.3-3.9
初期陰極電流密度 (A/dm ²)	0.012	0.012	0.012
電析量 (g/Ahr)	0.15	0.12	0.13

$x=0$ すなわち LaB_6 は、黒田が提案した組成浴 $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CaCl}_2 + \text{CaB}_4\text{O}_7$ ¹⁶⁾ を用いて電析したもので、浴中の La_2O_3 が CaB_4O_7 の重量の 1/4 以下になると、 CaB_6 の共析量が増加すると云われている¹¹⁾。本実験においては、この比率が電解前では 1:2.4 であり、電解後の浴では略 1:3 となっており、 LaB_6 と共析する CaB_6 は水洗により、更に重液 (1・1・2 テトラブプロモエタン) によって、 LaB_6 から分離除去した。

また、 x が極限值に近い混合六硼化物並びに x が 0 と極限値のほぼ中間値をとる硼化物は、 La_2O_3 を 1 及び 3 モルパーセント含有する $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{NaCl}$ 浴から、それぞれ電析させた。これらの電析物は 5% HCl 、次いで 2% NaOH 水溶液によって附着電解質を浸出除去したのち、十分水洗し

表 3 電析硼化物の分析結果

浴 番 号	1	2	3
採取試料 (mg)	177.61	187.85	175.75
La	119.41	101.13	88.95
B (mg)	57.21	78.50	74.37
Na	—	7.00	11.30
La	67.22	53.84	50.61
B (重量パーセント)	32.21	41.79	42.32
Na	—	3.76	6.43
化 学 式	$\text{La}_{0.97}\text{B}_6$	$\text{Na}_{0.23}\text{La}_{0.60}\text{B}_6$	$\text{Na}_{0.43}\text{La}_{0.56}\text{B}_6$

て混合六硼化物を回収した。超音波によって洗滌した最終洗滌廃液中の Na 含有量が 0.004 w/o 以上であったことから、この洗滌操作によって附着 Na は充分除去されたものと見なされた。

混合六硼化物の組成

上記によって得られた六硼化物の化学分析値は表 3 に示すとおりであり、これらの結果から電析物は $\text{La}_{0.96}\text{B}_6$ 、 $\text{Na}_{0.23}\text{La}_{0.60}\text{B}_6$ 、及び $\text{Na}_{0.43}\text{La}_{0.56}\text{B}_6$ であることが判明した。このうち、 $\text{Na}_{0.23}\text{La}_{0.60}\text{B}_6$ は非化学量論比の六硼化物であり、種々の非化学量論比の硼化物の生成は報告されている^{25, 26)}が、その成因はつまびらかにされていない。

表 4 電析硼化物の格子定数と比重

Electrolyte No.	1	2	3
格子定数 (Å)	4.1565	4.1652	4.1674
比 重			
実 測 値	4.61	3.53	3.49
計 算 値	4.63	3.61	3.40

混合六硼化物の格子定数と比重

これらの電析六硼化物の格子定数並びに比重の測定結果を表 4 に示した。 $\text{La}_{0.96}\text{B}_6$ の格子定数は 4.1565 Å であり、文献値 4.156 Å²⁷⁾と一致しており、 $\text{Na}_{0.23}\text{La}_{0.60}\text{B}_6$ 及び $\text{Na}_{0.43}\text{La}_{0.56}\text{B}_6$ の格子定数はそれぞれ 4.1653、4.1674 Å であり、比重は、3.53 (計算値は 3.61)、3.49 (3.40) で Na の増加に伴って比重は減少している。

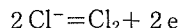
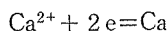
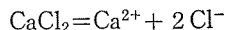
混合六硼化物中の Na は La と置換しているのか、侵入しているのか判然としないが、Na 並びに La のイオン半径がそれぞれ 0.95、1.15 Å である²⁸⁾ことから、Na が La と置換していることが考えられる。

Ca 塩 + La_2O_3 浴からの CaB_6 の共析

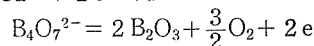
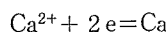
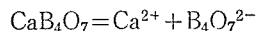
共析 CaB_6 の電析過程を考察する目的で、表 1 の電解質 1 において CaB_4O_7 を、 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ と B_2O_3 との等モル混合物に置換した浴を、表 2 の電解質 1 と同じ条件で電解したところ、 CaB_6 の共析量は電解質 1 の場合よりもはるかに少なかった。これは、2 種類の浴からの電析過程が、異なることを示していると思われる。

Solomin and Potemkina²⁹⁾によれば高温下ではメタ硼酸塩が最も安定な硼酸塩であるといわれ、 $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CaCl}_2 + \text{CaB}_4\text{O}_7$ の溶融点よりも $\text{La}_2\text{O}_3 +$

$\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{BO}_2)_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ [$\text{Ca}(\text{BO}_2)_2/\text{B}_2\text{O}_3=1$] の方が 1000°C において不安定であり、Ca 塩のみについての解離を考えると、 CaCl_2 は



となり、 CaB_4O_7 は次のように



解離¹⁹⁾し、これらの Ca が B_2O_3 と反応して CaB_6 が生成するものと考えれる。

他方、後者の 1,000°C の $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{BO}_2)_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 浴においては、 CaCl_2 のみが解離し、 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ は解離しないために、生成 CaB_6 も少量であるものと思われる。

2.3 粉末合成

高純度並びに微粉 LaB_6 を合成するために、検討を行った。高純度製品を得るためには原料として高純度化され得るもの、反応として副生残存物、未反応物の少ないもの、容器として器質の混入が少ないこと等が要件となる。この観点から次の二つの方法を試みた。

BN + (La-O-C-H) 法

酸化ランタンを酢酸に溶解し、それにクエン酸水溶液を加えてクエン酸ランタンを析出分離し、それを窒素気流中で 900°C に保ち炭化させて La-O-C-H 系物質を製する。これと窒化ホウ素粉末をアルミナ乳鉢中で十分に粉碎混合し、それを窒化ホウ素製ルツボに入れて、真空下 1,550°C 以上に 1~6 時間、脱ガスがやむまで保持して粉末ホウ化ランタンを合成した。その加熱反応による脱ガスの様子を見ると、1,300°C 附近から始まり、1,500°C で多量に放出する。原料の混合比 (B 成分/La 成分) 5 の試料では窒化ホウ素は完全に消費され、ランタンの過剰分は水溶性分となる。

$\text{B}_4\text{C} + \text{La}_2\text{O}_3$ 法

ホウ酸とグリセリンからエステルを製し、それを石英ポート上で窒素気流中 1,000°C に保持し B-O-C-H 系物質とする、更にそれを粉碎し、窒化ホウ素ルツボに入れて真空下 1,500°C に保ち炭化硼素を主成分とする物質を製する。これと酸化

ランタンをアルミナ乳鉢で混合し、窒化ホウ素ルツボ中で真空下 1,550°C 以上に保持して粉末硼化ランタンを合成した。原料の混合比 6 の試料では硝酸不溶性物質は存在しなかった。

加熱方式は 2 種試みた。1 つは炭化硅素加熱炉で、窒化ホウ素（電気化学 KK-N1 型、外径 15、内径 9、孔深さ 35mm）ルツボを下方より焼結アルミナ管棒で支持し、アルミナ管（日本化学陶業 KK-SSA-S、外径 30mm）内に入れ、その外部から熱した。他は窒化ホウ素ルツボを更に大きいグラファイトルツボに入れて、高周波誘導加熱した。温度測定は前者では発熱体と炉心管の中間に挿入した熱電対により、後者では試料を光学的に行った。いずれの場合も系内は油拡散ポンプで真空に保った。脱ガス過程は炭化硅素加熱炉について真空度の増減から測った。

使用原料の規格は次のとおりである。

窒化ホウ素粉：電気化学 KK-GP 型

ホウ酸：試薬特級、並びにそれを水溶液から再結晶した

酸化ランタン：信越化学 KK-99, 999%, (La/Ln %), 並びにそれを更に溶媒抽出法で精製した。

その他：試薬特級

原料の精製

窒化ホウ素の精製は行わなかった。

ホウ酸については水溶液から再結晶を行った。

酸化ランタンについては混跡のアルミニウム及びカルシウムの除去を目標にして、8-オキシキノリンクロロホルム（又はベンゼン）抽出除去を行った。水溶液中で一般の金属イオンを 8-オキシキノリン塩として沈殿させたり³⁰⁾、又は有機溶媒に抽出させ³¹⁾る分離法はよく知られている。それらによるとアルミニウムは pH 4.5 以上で抽出され、ランタンは pH 6 以上で沈殿し、n-ブチルアミンの共存下 pH11 でランタニド³²⁾及びカルシウム³³⁾はクロロホルムに抽出される。これらの資料を参考にして除去操作条件を以下の二段に分けて設定した。

アルミニウム等の除去

酸化ランタンを酢酸に溶解し、それをろ過する。それに 2%-8-オキシキノリン-2 F-酢酸を加え、pH5.5 にアンモニア水を加えて調整する。

pH5.6 より値を大きくするとランタン塩が析出するので望ましくなく、他の不純分の存在をも考慮して値を許容範囲内で大にした。その液にベンゼン（又はクロロホルム）を加えて、分液ロート中で振り混ぜ分液する。これらの操作をアルミニウムの無くなるまで数回反復する。

カルシウム等の除去

上記操作を施したランタン溶液に当量よりわずかに少ない量のジエチレントリアミン五酢酸弱アンモニア性水溶液を加える、それに前述の 8-オキシキノリン溶液を加えて pH11 にする。過剰のランタンは析出するので汙別する。汙液に 10%-8-オキシキノリンクロロホルム溶液及び n-ブチルアミンを加えて、抽出分離を行う。

ランタン及びカルニウムに対するジエチレントリアミン五酢酸の安定度定数はそれぞれ 19.48 及び 10.74 であり、8-オキシキノリンではそれぞれ 8.66 及び 3.27 であると報告されている。

酸化ランタンの回収

脱アルミニウム及びカルシウム操作を施したランタン錯体溶液を蒸発乾燥させ、固形残分を酸素気流中で燃焼させて酸化ランタンとする。又は溶液を白金電極を用いて電解酸化して、沈殿として分離して、それを同様に熱して酸化ランタンとする。

合成粉末の大きさと形状

各種方法で合成した試料は一般に粉状、又は緩い塊となっている。合成条件と得られた粉末の形状との関係を表 5 及び図 9～10 に示す。

表 5 合 成 条 件

原 料	混合比 B/La	温度 °C	時 間 時：分	加熱炉	図 番	粒径 (μ)
BN+La-O-C	5	1600	3：00	炭化硅素	9	1～3
同 上	4	1650	1：20	高周波	10	1～5
同 上	5	1580	3：40	同上	11	1～3
B ₄ C+La ₂ O ₃	6	1550	3：30	炭化硅素	12	0.4～2.3

原料に窒化ホウ素と炭化ランタンを用いると、立方形のものが得られる。炭化ホウ素と酸化ランタンを用いたものは角が丸い。図 9 と 10 及び 11 を比べると炭化硅素炉の方が鋭角的であることがわかる。粒径に対して温度が低いと小さくなることが図 10 と 11 からも見られる。図 12 では特に粒径が小

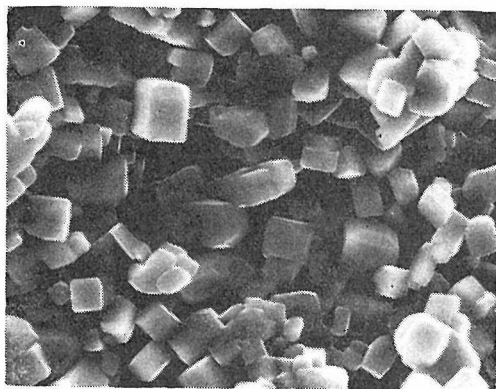


図9 LaB₆のSEM像 倍率×3000

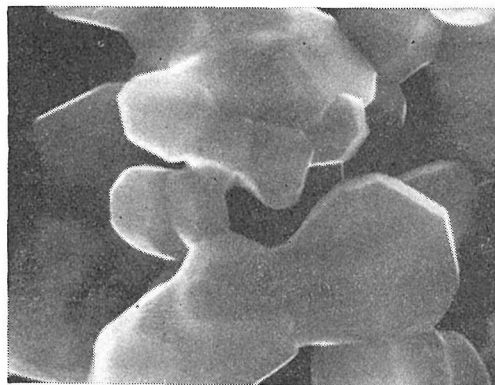


図11 LaB₆のSEM像 倍率×10,000

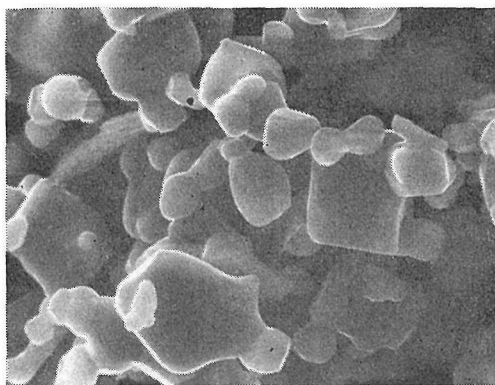


図10 LaB₆のSEM像 倍率×3000

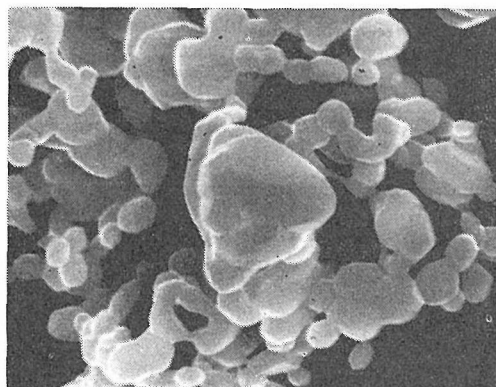


図12 LaB₆のSEM像 倍率×10,000

さい。このものは原料が他と異なり、また純度的にもそれぞれを精製したものをを用いた。そのために低い温度で反応した。

化学分析法

硼化ランタン及び関連物質の化学分析法として目的に応じて種々のものが適用され得る、硼化ランタン中に存在する全元素の量を高濃度域から稀薄濃度域にわたって大づかみする手段としてスパーク質量分析法が有用と思われるのでそれについて試みた。同法の特長は電導性の硼化ランタンをそのまま試料即電極にできること、及び元素の同定が容易なことにある。今後解明されるべき問題は定量性に関して、各元素のイオン化率を明ら

かにすることであろう。以下に同法を適用した例を述べる。

試料：硼化ランタン（ランタンー信越化学 K. K., ホウ素-山中化学 K. K., アルゴンアーク溶解反応後切出し）

分析

操作者：日本電子 K. K. 久保田英次氏

装置：日本電子 JMS-01BM2 型（スパークイオン源）二重集束質量分析装置

検出：写真乾板法、Ilford Q2

パルス巾 20μsec

繰返し周波数 300c/s

イオン加速電圧 25kV

露出量範囲	$1 \times 10^{-13} \sim$ 1×10^{-7} クーロン
現像	1-D-19液 20°C 3分間
定着	Super Fuji Fix 22°C 2分間
水洗	水道水 16°C 15分間
定 量：黒化度測定法	1. 目視 2. ミクロホトメー ター
内部標準	$^{11}\text{B}^+$
真空度：イオンソース	2×10^{-6} torr
分析計	2×10^{-8} //

測定値：表6に示した。

表6に質量分析法による測定数値と原料中の参考値を示した。相互の関係からみて、かなりの信頼性があると思われる。

表6 分 析 結 果

元 素	試料中濃度	原料中濃度 (参考値)	
		ホウ素中	ランタン中
C	0.16(%)	0.02(%)	0.05(%)
N	97	50	
O	0.50(%)	0.025(%)	
F	0.88		
Na	12		
Mg	32	50	<100
Al	57		
Si	0.065	0.02	0.03
P	18		
S	18		
Cl	32		
K	5.2		
Ca	9.0		<10
Sc	0.55		
Ti	79		
V	3.7		
Cr	7.5		
Mu	2.8		40
Fe	0.017(%)	0.02(%)	0.10(%)
Co	2.1		
Ni	27		
Cu	13		
Zu	1.6		
As	0.27		

元 素	試料中濃度	原料中濃度 (参考値)	
		ホウ素中	ランタン中
Sr	0.77		
Y	6.5		
Zr	6.5		
Nb	6.8		
Mo	2.9		
Sb	0.26		
Te	1.3		
Ce	0.37(%)		<0.01(%)
Pr	17		<0.01(%)
Nd	0.03		<0.01(%)
Sm	26		<0.01(%)
Eu	6.7		<0.01(%)
Gd	31		
Tb	0.29		
Dy	7.5		
Ho	0.60		
Er	3.9		
Tm	<0.21		
Yb	12		
Lu	<0.26		
Hf	<0.62		
Ta	2.2		
W	21		
Hg	≤0.82		
Pb	≤0.48		
Th	≤0.28		
U	≤0.29		

注) 1. 数値は ppm 濃度, 特例のみ(%)

2. ※印を付した数値はミクロホトメーターを用いる, 他は目視

3. 感度補正は行わず

2.4 蒸着膜の作製

従来, 膜状陰極とその電気的性質を調べる目的で LaB_6 膜作製の試みがなされている^{34,35)}。しかし, LaB_6 膜はタングステンあるいはタンタル等の耐熱金属とも反応し, 膜構造は 10^{-6} Torr 真空中で熱陰極としての使用温度で不安定になる。このために単結晶膜を作製して高温における熱的安定性を調べることは有用である。更に単結晶膜を作ることによって, 下地金属及び残留ガスとの反応についてより詳しい研究を行うことが可能になる。

この研究においては, 格子定数が LaB_6 (4.16Å) に近い MgO (4.21Å) 上への LaB_6 のエピタキシア

ル成長に及ぼす下地温度と蒸着速度の影響について調べた。

2.4.1 実験方法

5×10^{-9} Torr の超高真空中で LaB_6 膜を作製した。MgO 単結晶の劈開は空気中と真空中で行い、両者の結果を比較した。真空劈開は、超高真空空气中に劈開装置を取りつけ行った。3×3×10 mm の MgO 単結晶をモリブデンブロックに挟み、抵抗ヒーターで加熱してからステンレススチールの刃で劈開した。MgO の劈開は室温では失敗することが多く、加熱することによって可能になった。

空気中で劈開した結晶を、 LaB_6 蒸着前に 900°C あるいは $1,200^\circ\text{C}$ に加熱して結晶表面に吸着した水分子等を除去するよう努めた。

蒸着源に用いた LaB_6 多結晶は La_2O_3 を硼素還元することによって合成し、 $5 \times 10 \times 10 \text{ mm}$ の大きさに焼結した³⁵⁾ LaB_6 は融点 (約 2700°C) が高いので通電加熱によっては適当な蒸発量を得ることができない。電子ビーム加熱によって加熱、蒸発させた。蒸着中の真空度は $1 \sim 3 \times 10^{-7}$ Torr であった。下地 MgO を蒸発源より 8 cm の距離に置き、その温度を $200 \sim 850^\circ\text{C}$ に保った。 LaB_6

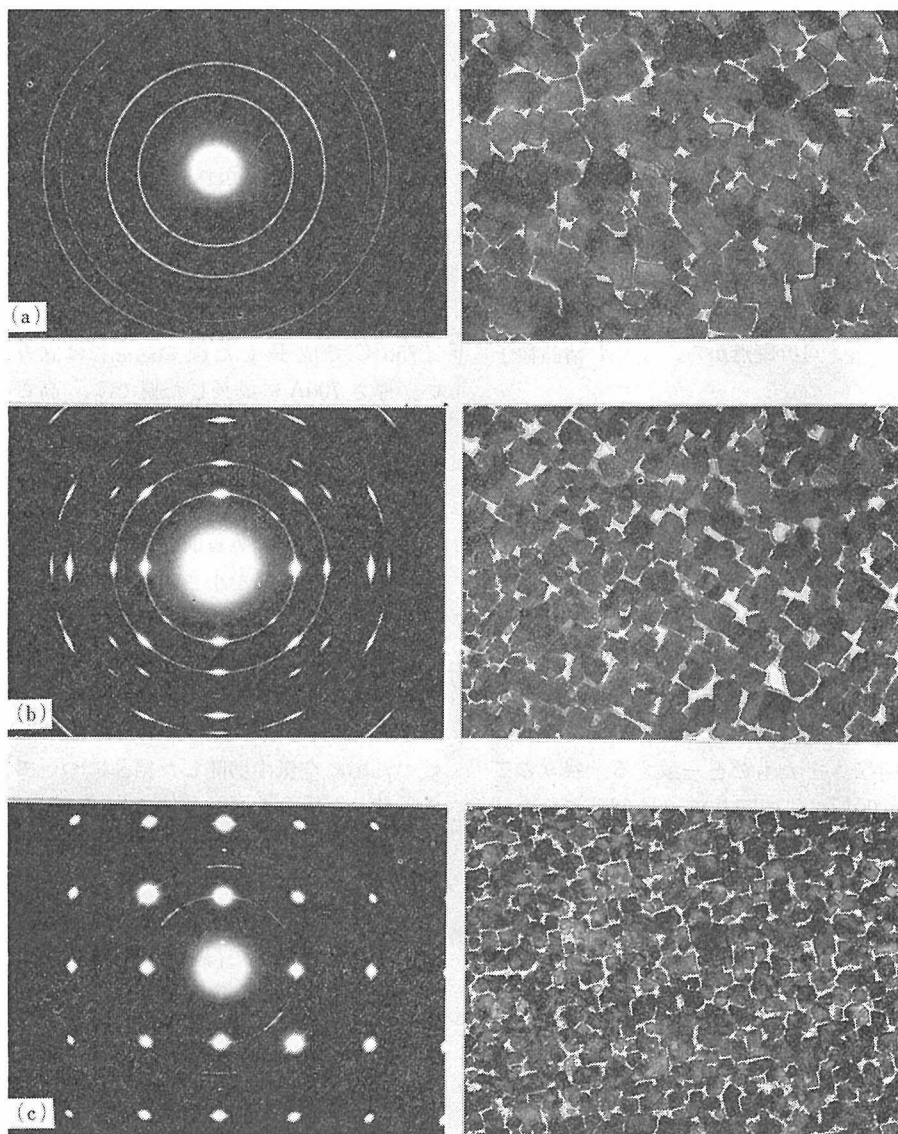


図13 空気中劈開 MgO 上に 0.2 A/sec の成長速度で作製した蒸着膜の電子回折パターンと電顕像。a) 下地温度 750°C b) 蒸着前に 900°C 加熱, c) 蒸着前に 1200°C に加熱, 倍率 $\times 38000$

の蒸着を厚さ約 700 Å になるまで 0.2 A/sec あるいは 1 A/sec の速さで行った。膜厚を下地の近くに置いた石英ガラス上に蒸着しその干渉によって測った。5 % HCl 液で下地から LaB_6 膜をそぎ、400 メッシュグリッド上に置いて光学顕微鏡と電子顕微鏡で観察した。

2.4.2 結果と考察

空气中劈開 MgO 面への蒸着

空气中劈開した MgO を 850°C 以下に保って 0.2 A/sec の速度で膜を作った。膜構造は蒸着前の熱処理温度と蒸着中の下地温度に非常に左右される。蒸着前に熱処理しないと、下地を 850°C に加熱しても膜の配向はほとんど見られない。図13(a)は下地温度が 750°C で蒸着した膜の電顕像と回折パターンを示した。個々の粒子は単結晶であるが、配向は全く無秩序である。結晶粒の大きさは約 1,000 Å である。図13(b)に示すように、蒸着前に 12 時間、 900°C に加熱し、下地温度を 750°C にして膜を作ると、ある程度の配向が認められるようになる。回折パターンはリングとスポットからなる。最も強い回折斑点から、多くの結晶粒子は下地に対して

$\text{LaB}_6(001) \parallel \text{MgO}(001)$, $\text{LaB}_6[100] \parallel \text{MgO}[100]$ の方位関係にある。この関係を以後 $((001), [100])$ と書く。他の回折斑点は

$\text{LaB}_6(001) \parallel \text{MgO}(001)$, $\text{LaB}_6[110] \parallel \text{MgO}[100]$
 $\text{LaB}_6(011) \parallel \text{MgO}(001)$, $\text{LaB}_6[01\bar{1}] \parallel \text{MgO}[100]$ あるいは

$\text{LaB}_6(011) \parallel \text{MgO}(001)$, $\text{LaB}_6[100] \parallel \text{MgO}[100]$ の方位関係にある。三つの方位の中で、最初の $((001); [110])$ 関係は $((001); [100])$ を $[001]_{\text{MgO}}$ の回りに 45° 回転させたものと一致する。残りの二つの関係は $[001]_{\text{MgO}}$ の回りに 90° 回転させた結果になる。以上の四種類の方位関係を図14に示した。

蒸着前に $1,200^\circ\text{C}$ 、12 時間加熱すると、下地温度 750°C で図13(c)に示すように膜はほとんど $((001); [100])$ の方位関係になる。他に弱い回折点とリングが観測された。平均の粒径は 650 Å であった。 $((001); [100])$ の平行な方位関係を得るためには、蒸着前に $1,200^\circ\text{C}$ 、12 時間の加熱が必要であった。この加熱によって、 MgO 下地結晶の表面上の吸着水分子等が脱離して清浄に近い表面が

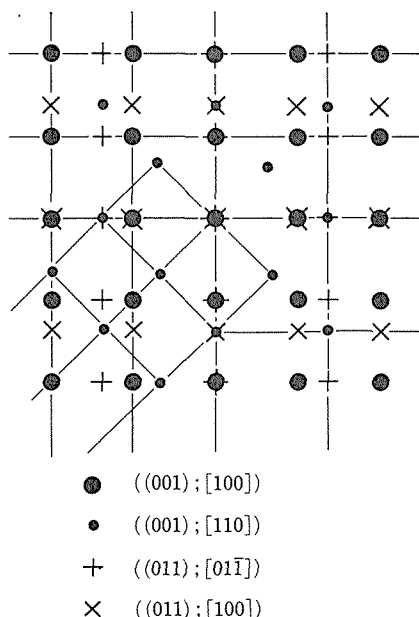


図14 $\text{MgO}(100)$ 面上の配向関係

形成されることによってエピタキシャル成長が始まる。

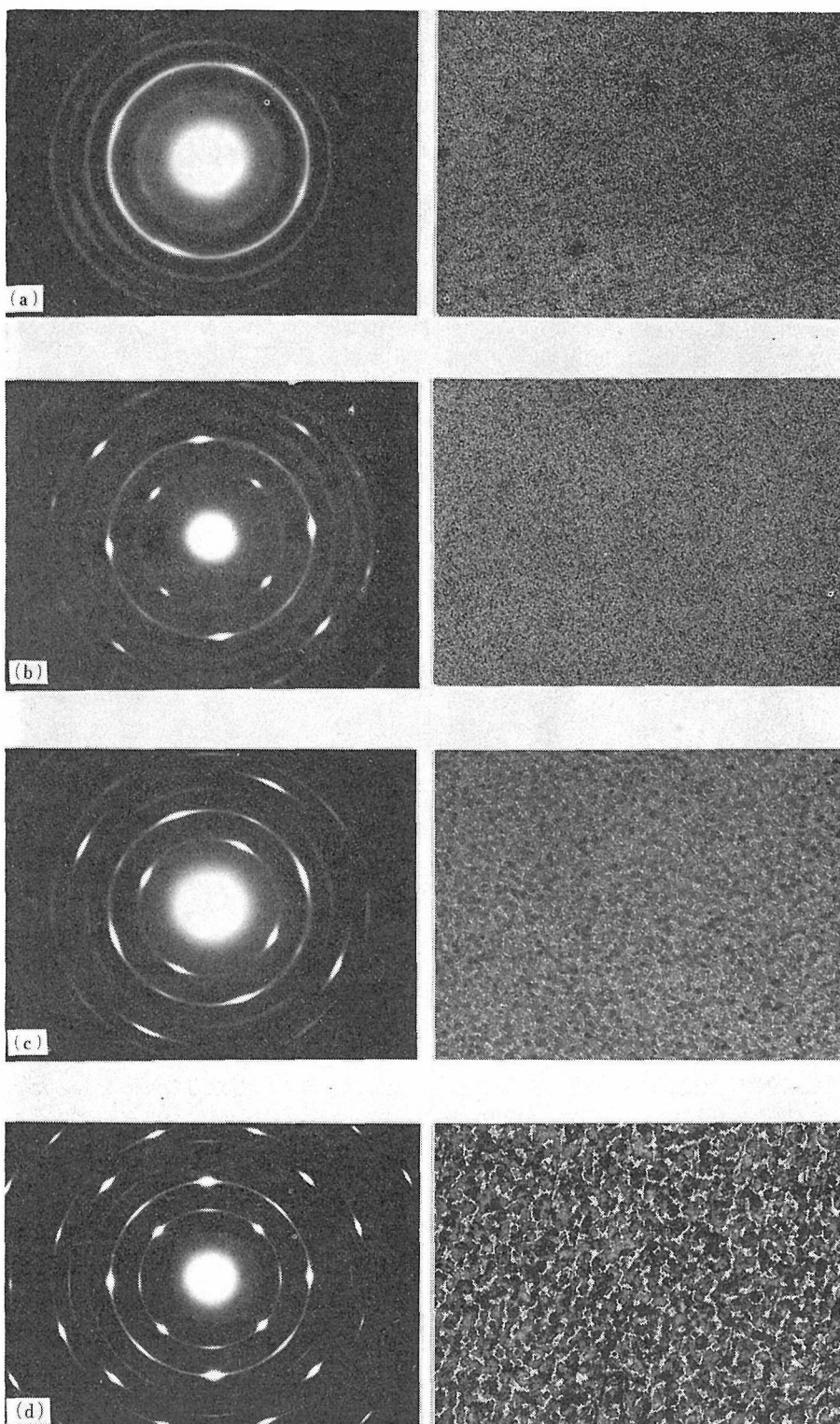
750°C で成長した膜の結晶粒は立方の形に近い。厚さ 700 Å に成長した膜では、高さの方向に成長して下地を完全に覆うことができなかった。このような傾向は LaB_6 の表面自由エネルギーが MgO とほぼ同じ程度の大きい値をもつことによると考えられる。蒸着前の加熱温度の増加によって、膜の平均粒径を小さくする事実は下地結晶表面上の吸着分子が LaB_6 の核形成を防げることを示している。

真空中劈開 MgO 面への蒸着

5×10^{-9} Torr より良い真空条件で劈開した。比較のために空气中劈開した結晶についても、真空中劈開した場合と同じ条件で蒸着膜を作製したが、実験を行った温度では結晶粒の配向を認められなかった。この実験では、特に、膜配向に及ぼす蒸着速度と下地温度の影響を詳しく検討した。しかし、この方法で得られた膜の厚さは決して一様でなく、 MgO の劈開によって生じたステップ近くで結晶粒の密度は高い。つまり結晶表面上のステップでエピタキシャル成長しやすいことを示している。次に蒸着速度による違いを述べる。

蒸着速度 0.2 A/sec

図15に、下地温度を 200°C 、 350°C 、 500°C 、



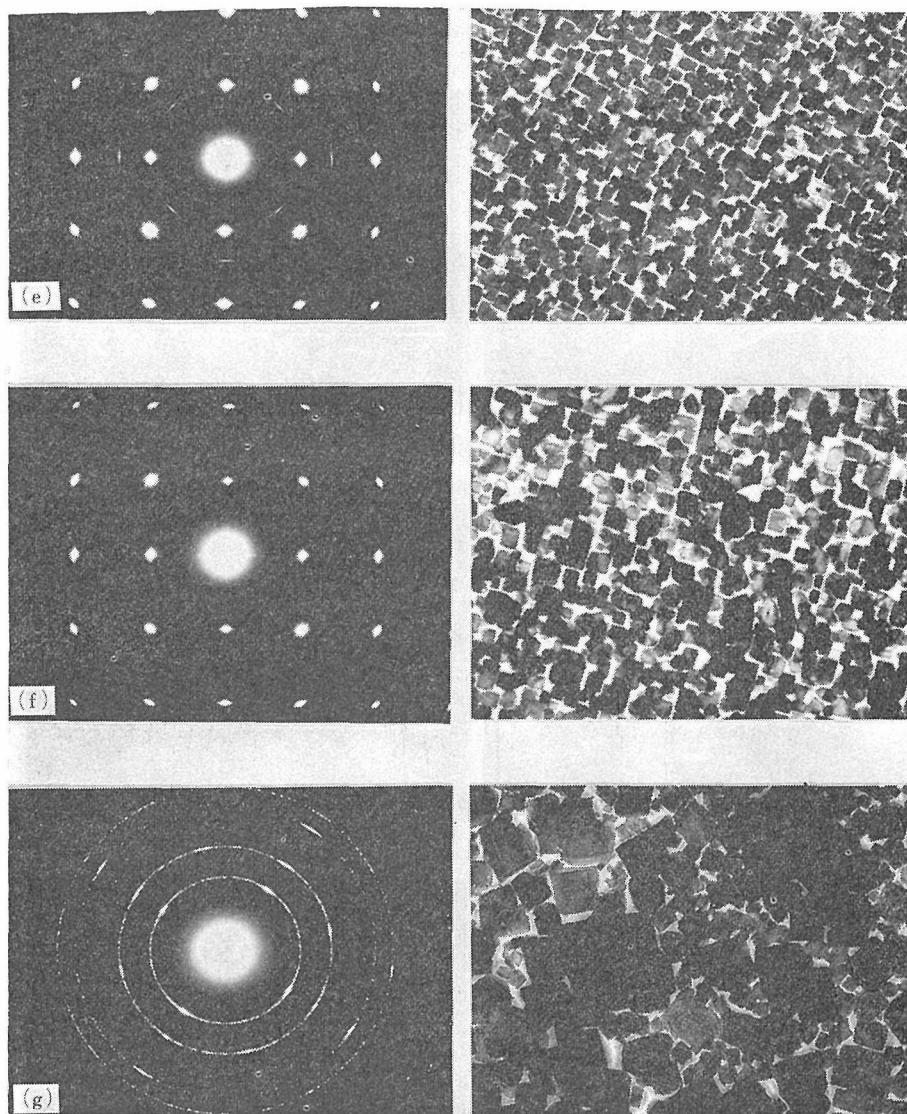
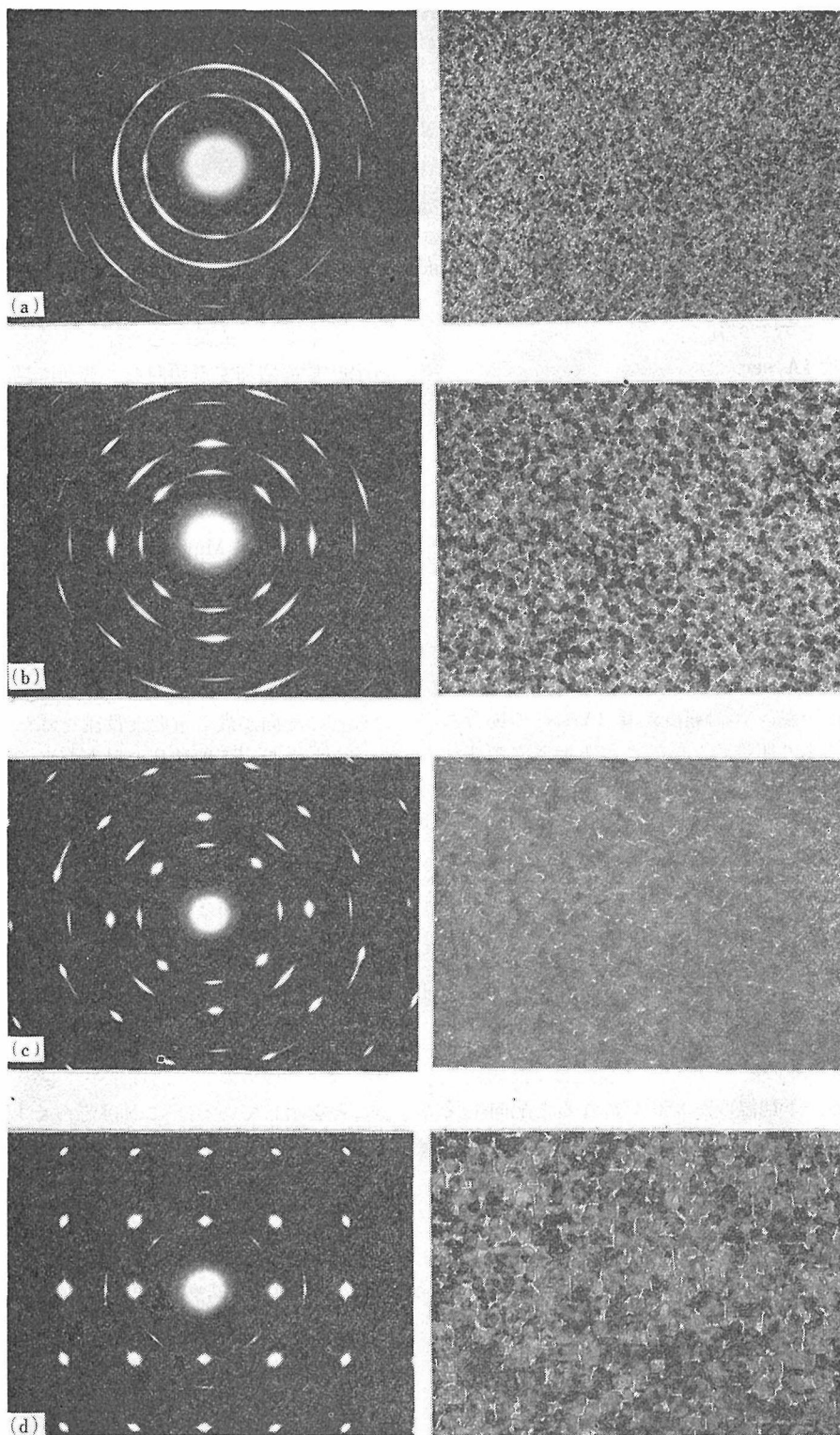


図15 真空中劈開 MgO 上に 0.2A/sec の成長速度で作製した蒸着膜の電子回折パターンと電顕像
下地結晶温度 (a) 200°C, (b) 350°C, (c) 500°C, (d) 650°C, (e) 730°C, (f) 790°C, (g) 850°C
倍率×38000

650°C, 730°C, 790°C 及び 850°C に保った時の生成蒸着膜の電顕像と回折パターンを示した。200～650°C の温度領域では、下地温度の上昇と共に結晶粒の配向の度合は増加する((a), (b), (c), と(d))。200°C と 350°C では回折パターンぼやけから膜の粒度は小さい、500°C と 650°C では結晶粒はほぼ立方の形状を示すようになる。結晶粒の平均の粒径は、下地温度の増加と共に大きくなり、200°C で 50Å, 350°C で 65Å, 500°C で 150Å, 650°C で 380Å になる。730°C から 790°C の温度領域では回折パターンから、膜は明らかに配向を示すようになる(図15, (e)と(f))。この温度領域で生成し

た膜は、ほとんど立方の外形をもった結晶が独立に存在し、空气中劈開の場合と同じように、下地に対して横に成長するよりむしろ膜の厚さが増す傾向にある。結晶の平均粒径は下地温度と共に増加し、730°C で 570Å, 790°C で 750Å になる。以上の結果から明らかなように、一様な配向膜を作るためには、MgO の清浄表面が必要である。下地温度を 850°C まで上昇すると、反対に配向性は乱れる(図15(g))。結晶粒径は、790°C 以下の温度領域で観察された粒径の温度依存性から値よりも著しく大きく、1,500Å であった。この原因は明らかでないが、MgO と LaB₆ とのある種の化学反



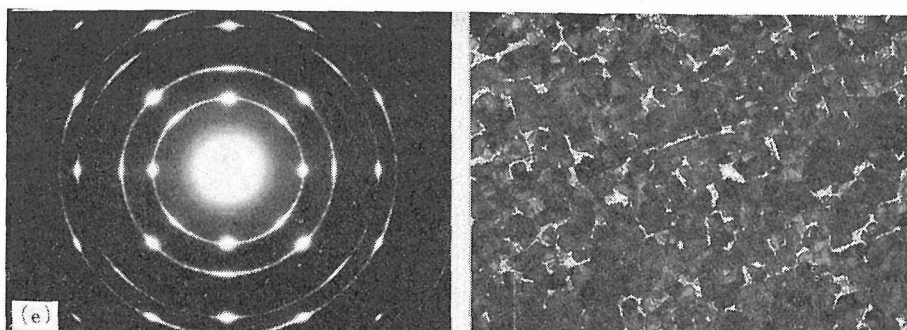


図16 真空劈開 MgO 上に 1 A/sec の成長速度で作製した蒸着膜の電子回折パターンと電顕像
下地結晶温度 (a) 500°C, (b) 650°C, (c) 730°C (d) 790°C, (e) 850°C 倍率×38000

応に基づくと考えられる。

蒸着速度 1A/sec.

図16に、下地温度を 500°C, 650°C, 730°C, 790°C 及び 850°C に保った場合の蒸着膜の電顕像と回折パターンを示した。500°C から 730°C の温度領域では、下地温度の増加と共にエピタキシャル成長の割合は増加する(図16(a), (b), (c))。しかし、蒸着速度 0.2A/sec の場合とその様相は若干異っている。530~730°C の温度の場合には、{111} 回折リングはほとんど観測できず、結晶粒の (001) 面は下地の (001) 面に平行になる。結晶粒の外形は立方に近いが、蒸着速度が 0.2A/sec の場合に比べるとあまり明瞭でない。この下地温度領域においては温度の増加と共に平均の結晶粒径は 500°C で 200Å, 650°C で 300Å, 730°C で 550Å に増加する。790°C になると結晶粒はほとんど配向する(図16(d))。しかし、(d) の回折パターンから明らかなように、配向結晶に基づく強い回折斑点以外に弱い斑点とリングが認められる。結晶の平均粒径は、蒸着速度が 0.2A/sec の場合とほとんど同じで約 750Å であった。しかし、0.2A/sec に比べると、1A/sec の場合が、より連続的な膜構造になっている。下地温度が 850°C になると配向生長は乱れるようになる。しかし、0.2A/sec の場合よりも膜の配向性は高い。

真空劈開した MgO 表面上に、0.2A/sec の蒸着速度では 730°C, 1A では 790°C の下地温度にすればほとんど完全な ((001); [100]) の方位関係をもつエピタキシャル膜が生長する。((001); [100]) 方位関係では LaB₆ と MgO の格子定数の差が 1.2% と小さいために当然エピタキシャル生長する。蒸着速度が 0.2A/sec から 1A/sec に増加すると、

エピタキシャル成長に必要な下地温度が 730°C から 790°C に増加する傾向も、普通に見られる蒸着速度とエピタキシャル温度の関係と一致している。

真空劈開した MgO 上の Au, Ag あるいは Al 金属のエピタキシャル温度は 200°C 以下である^{37, 38)} これらの金属と MgO との格子定数の差は 2.8~3.9%, LaB₆ とでは 1.2% と金属と比較して小さい値であるにもかかわらず、730°C 以上という高い下地温度を必要とすることが特徴的である。

膜がエピタキシャルに生長するかどうかは、核の最初の配向が最も重要な役割をはたすことはもちろんである。下地結晶の温度を高くし、更に、蒸着速度を小さくすることによって核の最初の配向はエネルギーの安定な方向に向く。エネルギーの高い状態に配向した核も配列変えのエネルギーを与えられると徐々に安定した状態になる。エピタキシャル配向への再結晶のためには表面拡散と体積拡散とが必要であるために、下地結晶の温度を高める。MgO 結晶上の LaB₆ の高いエピタキシャル温度は LaB₆ の最動度が低いこと、つまり、表面と体積拡散の活性化エネルギーが大きいことを示している。これは恐らく LaB₆ の強い共有結合性に基づくのであろう。

以上の結果をまとめると、LaB₆ の完全な、しかも、連続したエピタキシャル膜を作るためには、次の二段の生成過程を必要とする。まず、下地結晶温度を 730°C にし、0.2A/sec より低い蒸着速度でエピタキシャル膜を作る。この条件では不連続な膜ができるために、下地結晶温度を 790°C 以上に保ち、1A/sec より速く蒸着して、連続した膜構造のエピタキシャル成長を行う必要がある。

参 考 文 献

- 1) T. Lundström: Ark. Kemi 31 227 (1969)
- 2) G. V. Samsonov: "High-Temperature Compounds of Rare Earth Metals with non-metals" (1965) Consultants Bureau, New York.
- 3) C. F. Powell: "High-Temperature Materials and Technology" pp. 349~378 (1967) (I. E. Campbell and E. M. Sherwood, eds.) Wiley, New York.
- 4) G. A. Meerson, R. M. Manelis and V. Kh. Nurmukhamedov: Inorg. Materials 6 1070 (1970)
- 5) K. Nihara: Bull. Chem. Soc. Japan, 44 963 (1971)
- 6) J. L. Andrieux: Ann. Chim., 10 423 (1929)
- 7) J. L. Andrieux and D. Barbetti: C. R. Acad. Sci., 194 1573 (1932)
- 8) K. Uchida: Surf. Technol. 1 39 (1978)
- 9) J. L. Andrieux: Thesis, Paris (1929)
- 10) R. A. Lefever: Preparation and Properties of Solid State Materials, Marcel Dekker, 26 (1971)
- 11) S. LaPlaca and W. Kunmann: Amer. Crystall. Assn. Meeting, Feb., 1965.
- 12) A. Wold: Air Force Mater. Lab. Tech. Rept., AFML TR-67-239 4 (1967)
- 13) K. Uchida: Surf. Technol., 1 137 (1978)
- 14) M. Nassivera and M. Barbier: Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 5 229 (1968)
- 15) U. S. Pat. 3,902,973 (1975). to J. M. Gomes and K. Uchida
- 16) 黒田, 電気試験所研究報告, 561号 (1957)
- 17) I. V. Zubeck, R. S. Feigelson, R. A. Huggins, and P. A. Pettit: Cryst. Growth, 34 85 (1975)
- 18) F. Bertaut and P. Blum, C. R. Acad. Sci., 234 2621 (1952)
- 19) Iu K. Delimarskii and B. F. Markov, Electrochemistry of Fused Salts, Sigma Press 166 (1961)
- 20) R. Monnier, P. Tissot, and P. Pearson: Helv. Chim. Acta 49 (1966) 67
- 20) 的場, 渡辺, 小野, 金属製錬ハンドブック, 朝倉書店 407 (1963)
- 22) R. Naslain and J. Etourneau: C. R. Acad. Soc., C 263 484 (1966)
- 23) P. Hagenmuller and R. Naslain: ibid., 251 1294 (1963)
- 24) K. Uchida: Surf. Technol., 1 299 (1978)
- 25) C. Bailar: Comprehensive Inorganic Chemistry, Pergamon Press, 700 (1973)
- 26) J. Etourneau and R. Naslain: J. Less-Common Met., 24 183 (1971)
- 27) G. V. Samsonov: Boron, Its Compounds and Alloys, AEC-Tr-5032 (Book 2), National Technical Information Service 313 (1969)
- 28) L. Pauling: The Nature of the Chemical Bonds (3rd ed.), Cornell Univ. Press 514 (1960)
- 29) N. V. Solomin and L. V. Potemkina: Doklady Akad. Nauk SSSR, 96 91 (1954); Chem. Abstr., 43 12384 (1954)
- 30) H. R. Fleck, A. M. Ward: Analyst 59 388 (1933)
後藤秀弘: 日化 54 725 (1933)
" " 56 314 (1935)
R. Bock, F. Umland: Angew. Chem. 67 420 (1955)
- 31) 本島健次, 橋谷博: 分化 9 151 (1960)
- 32) R. Keil: Z. Anal. Chem. 245 362 (1969)
- 33) F. Umland, K. U. Meckenstock: Z. Anal. Chem. 165 161 (1959)
- 34) C. Oshima, S. Horiuchi and S. Kawai: Proc. 6th Internl Vacuum Congr. and 2nd Internl. Conf. Solid Surfaces, J. Appl. Phys. Suppl. 2 Pt. 1, p. 281 (1974)
- 35) S. Winsztal, H. Majewska-Minor, M. Wisniewska and T. Niemyski: Mat. Res. Bull. 8 1329 (1973)
- 36) G. A. Meerson, R. M. Manelis and V. Kh. Nurmukhamedov: Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mat. 6 1070 (1970)
- 37) P. W. Palmberg, T. N. Rhodin and C. J. Todd: Appl. Phys. Letters 11 33 (1967)
- 38) A. K. Green, J. Dancy and E. Bauer: J. Vacuum Sci. Technol. 7 159 (1970)

3. 単結晶育成

3.1 序 論

金属硼化物は融点が高く、高温で固体中の硼素は拡散しやすくなり反応性に富んでくる。その融体は化学的に活性で、容易に他の化学組成の金属硼化物を作る。この理由から、金属硼化物の単結晶育成は難しく、これまで育成された数少ない結晶も純度が悪くその大きさも小さい。高純度単結晶が得難いために、金属硼化物の諸性質のほとんどのデータが焼結体についての測定結果であり、ばらつきは大きく、金属硼化物の理解を妨げている。この理由から金属硼化物、特に希土類六硼化物、アルカリ土類六硼化物及び遷移金属二硼化物についての物理的性質と電子構造を研究するために純度の高い、比較的大きい単結晶を育成することを目的とした。特に、硼化ランタンは高輝度電子源として注目を集めており、よりすぐれた電子ビームを得るために単結晶陰極を実現することも目的とした。

希土類六硼化物、アルカリ土類六硼化物及び遷移金属二硼化物の融点はほぼ $2,000\sim 3,000^{\circ}\text{C}$ の温度領域であり、融体は化学的活性であるために、融体を保持することができる材料がない。このために、融体からの引上げ法によっては単結晶を育成することが不可能なために、気相法、金属フラックス法及び熔融塩電解法が試みられている。Koltz¹⁾ はハロゲン化物を輸送剤として、 $900\sim 1,150^{\circ}\text{C}$ の温度で $0.15\times 0.15\times 2\text{ mm}$ の大きさの LaB_6 の単結晶を育成した。Niemysky²⁾ は $1,000^{\circ}\text{C}$ で BCl_3 , H_2 と La_2O_3 を反応させ、その生成気体を $1,350\sim 1,450^{\circ}\text{C}$ の温度で分解し単結晶を育成した。単結晶は良く発達した結晶面をもち、立方の $\{100\}$ あるいは八面体 $\{111\}$ で囲まれている。Red et.³⁾ は CaO と無定形 B とを混合して $1,810^{\circ}\text{C}$ に 4 時間加熱してから、ゆっくり冷却すると、出発原料表面に長さ 0.5 mm 程度の CaB_6 の針状結晶が成長することを見いだした。先端に球状の結晶が見られることから、VLS

機構によると考えられる。しかしながら気相法によっては比較的大きい結晶を得ることができない。熔融塩電解は出発原料を熔融状態にして単結晶を析出させる点においてフラックス法に類似しており、電流量によって結晶生長速度をコントロールすることが可能である。一般に、電流量の大小によって生成した結晶の外形は異なる。 LaB_6 の結晶育成が La_2O_3 , B_2O_3 , Li_2O あるいはこれに LiF を加えた熔融塩を電気分解することによって行われた^{4,5)}。電流量が少ない場合には (100) 面の発達した結晶が生長し、電流量が増加するに従い結晶の外形は変化し $[111]$ 方向に成長した樹枝状結晶になる。この方法で育成された最も大きい結晶は $4\times 5\times 3\text{ mm}$ で、気相法よりも大きい。しかしながら熔融塩電解法では不純物を含みやすく、より大きい単結晶を作ることは困難である。

金属ホウ化物は硼素原子間あるいは金属—硼素原子間に強い共有結合性をもっている。このために、イオン性の結合が主体である酸化物の単結晶育成に用いるイオン性の酸化物、ハロゲン化物のフラックスでは金属硼化物を十分に溶解することができず、専ら熔融金属をフラックスとして用いる。熔融希土類金属をフラックスとして用いて Tm B_2 及び ErB_2 の単結晶が育成された⁶⁾。B:RE を $1:4$ としてタンタル管中で $1,720^{\circ}\text{C}$ から室温まで冷却し面積 1 mm^2 、厚さ 0.01 mm の単結晶が作られた。 LaB_4 の単結晶を過剰 La の $1,700^{\circ}\text{C}$ の融体を $1,200^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、 $5\sim 8\text{ mm}$ 程度の大きさの単結晶を得た^{7,8)}。単結晶の晶癖は $\{001\}$ 及び $\{110\}$ である。Sm から Lu までの四硼化物の単結晶を Al 金属フラックスを用いて、また、La から Nd までの硼化物をそれぞれの希土類金属のフラックスを用いて育成した。La から Nd までの硼化物を Al フラックスから析出させると六硼化物単結晶ができる⁹⁾。 SmB_6 及び Eu 添加 SmB_6 単結晶も Al フラックスから育成された¹⁰⁾。以上のように希土類金属硼化物は熔融 Al 及び過剰希土類金属をフラックスとして育成された単結晶

はよりよく発達して結晶画をもち、その最も大きい単結晶で約 5mm である。しかしながら、Al フラックスへの金属硼化物の溶解度は小さく、使用可能なルツボの大きさに制限があるために大きい単結晶を得ることが難しく、また、異種金属をフラックスとして用いるとそれらが不純物として混入するという欠点をもっている。

高融点物質である金属硼化物の純度の良い、比較的大きい単結晶を育成するにはルツボを使用せず、目的の単結晶と同一の物質で融帯を支持するフローティングゾーン法が適している。原料粉末を水冷銅ポートで高周波加熱によって溶解して棒状にする。これを出発物体とし、アルゴン気流中で高周波加熱による融帯を通過させて LaB_6 単結晶を育成した¹¹⁾。直径 3 mm の断面で 3 ~ 4 個の結晶粒が認められ、その結晶粒の最大の長さは 10 mm であった。融帯の出発点と終点では不純物の含有量が異なり、ゾーン精製によって不純物を除去できることを示した。Niemysky も全く同様な方法で単結晶を育成した。しかし、同じように長さ 1 cm 程度の大きいグレインからなる結晶であった¹²⁾。我々が単結晶育成についての論文を発表してから、フローティングゾーン法による結晶育成の研究が公にされた。Verhoeven はホットプレスによって 1 mm 角の焼結体を作り、アークによるフローティングゾーン法によって直径 1 mm、長さ 26 mm の単結晶を育成した。直径 0.5 mm の単結晶も加熱電力を小さくすることによって容易に作れた。結晶成長の容易軸を見いだすことができなかったが、種結晶からの育成に成功した。ゾーン精製を繰り返すことによって純度も 100 ppm 以下に向上した¹³⁾。K. Takagi はホットプレスによって 1.5 mm 角の焼結棒を作り、レーザービームによるフローティングゾーン法によって直径 1.1 mm、長さ 60 mm の単結晶を育成した。ゾーン精製を 2 回繰り返すことによって純度の向上を図った。しかし、単結晶中に LaB_4 がわずかに介在物として存在することを明らかにした¹⁴⁾。

電気抵抗が比較的大きく高周波加熱が不適当であるアルカリ土類金属六硼化物をフラックス法で電気抵抗の小さい希土類六硼化物及び遷移金属二硼化物をフローティングゾーン法で育成した。

3.2 金属フラックス法¹⁸⁾

アルカリ土類金属六硼化物の電気性質と電子放射特性については若干の研究がある^{15, 16, 17)}。アルカリ土類金属六硼化物の電気伝導の温度特性は半導性を示している。しかし、これらの物質の単一相の合成は難しく、不純物も多く含むために、必ずしも信頼できる結果ではない。このために、アルカリ土類金属六硼化物 CaB_6 、 SrB_6 及び BaB_6 の単結晶育成を Al 金属フラックス法で行った。

3.2.1 実験結果と考察

出発物質として用いたアルカリ土類六硼化物は CaCO_3 、 SrCO_3 及び BaCO_3 を硼素還元することによって合成され、その純度は約 99% であった。フラックスとして用いた Al 金属の純度は 99.99%、余分に加えた Ca、Sr 及び Ba 金属の純度は 99.9% であった。Al、アルカリ土類金属六硼化物と余分に加えたアルカリ金属の全重量を 20 ~ 25 g とし、これをアルミナルツボ (99% Al_2O_3) に入れ、アルゴンガス気流中でタンマン炉を用いて、加熱、冷却して単結晶を育成した。

単結晶を育成するために、あらかじめ溶融 Al フラックス中への金属六硼化物の溶解度の温度変化を調べることが望ましい。しかし、溶融金属中への溶解度を定めることは実験的に大変困難である。そこで、 CaB_6 の密度が溶融 Al より小さく、融体表面に CaB_6 単結晶が浮ぶことを利用して溶解度曲線を求めた。Al と CaB_6 の混合物をゆっくり加熱して温度を上昇させる。溶融 Al 表面上に浮き上がった CaB_6 が溶解して消滅する温度と冷却中に再び結晶として融体表面に析出する温度を測定する。このようにして、 CaB_6 の溶解度を $\pm 5^\circ\text{C}$ の誤差内で定めることができた。しかし、 SrB_6 及び BaB_6 の密度は溶融 Al より大きいため、Al フラックス表面には現れず、その溶解度曲線を CaB_6 と同じ方法で定めることはできなかった。図 1 に Al フラックス中への CaB_6 の溶解度を示した。1,500°C における CaB_6 の溶解度は 0.9 mole %、1,100°C で約 0.15 mole % であった。この溶解度曲線は硼素単体の溶解度に近く、当然のことながら六硼化物の溶解度は硼素の骨組構造によって決まることを示している。 SrB_6 と BaB_6 の溶解度は Al フラックスを各温度から急冷し、アルミナ

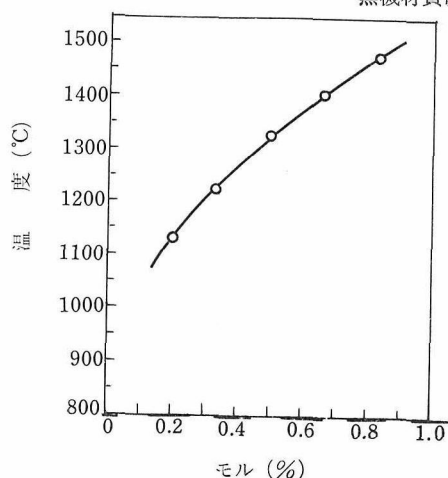


図1 アルミニウム金属フラックス中への CaB_6 の溶解度曲線

ルツボの底に残った未溶解の六硼化物の重量から決めた。もちろん、未溶解の試料と再析出したものでは外形が異なり容易に区別することが可能である。その結果、 $1,500^\circ\text{C}$ における SrB_6 の溶解度は $0.9 \pm 0.1 \text{ mole}\%$ であり、 $1,300^\circ\text{C}$ における BaB_6 の溶解度は $0.5 \pm 0.1 \text{ mole}\%$ であった。したがって、アルカリ土類金属イオンの種類によらず、溶融 Al 中への溶解度は実験誤差内で同じと見なすことができる。

溶解度の値に基づいて、 CaB_6 、 SrB_6 及び BaB_6 の単結晶の育成は、Al あるいは Al とアルカリ土類金属との合金中に $0.8 \sim 0.9 \text{ mole}\%$ の六硼化物を加えて行った。まず、 $1,500^\circ\text{C}$ に30分間加熱して六硼化物を完全に溶かした後に、 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ の割合で $1,100^\circ\text{C}$ まで徐冷した。電気炉の電源を切ることによって室温まで冷却した。Al フラックスを 30% HCl で溶かし、単結晶を得た。表1に、単結晶育成の実験に用いた金属六硼化物、Al 及び

アルカリ土類金属の割合を示した。単結晶の大きさは最も長い寸法を示した。表1に見られるように AlB_2 の結晶が得られる場合もある。Al フラックス 98.71%，アルカリ土類金属 0.43% の割合の場合に、最も大きく、晶癖も明瞭になる。このフラックス組成で育成した結晶の大きさは、 CaB_6 5 mm、 SrB_6 3 mm、 BaB_6 1 mm である。結晶の色は CaB_6 黒、 SrB_6 暗青、 BaB_6 は暗緑である。図2に育成された結晶を示した。

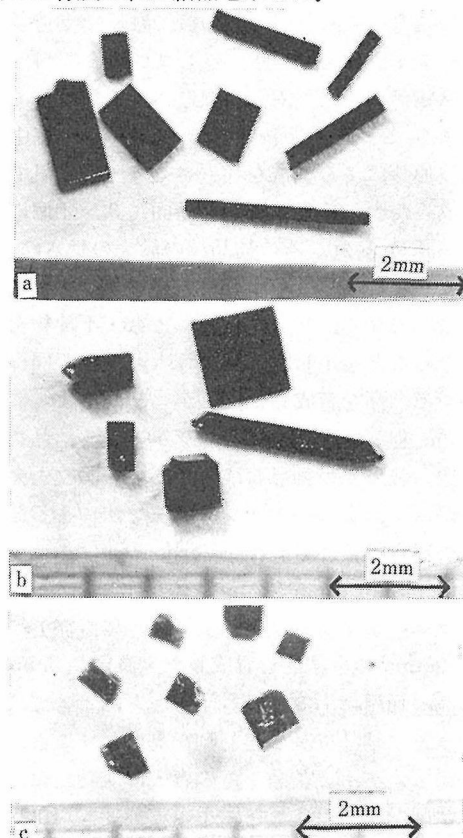


図2 単結晶 (a) CaB_6 、(b) SrB_6 、(c) BaB_6

表1 出発物質とフラックス組成および単結晶

	出発物質	フラックス組成	結 果
1	CaB_6 (0.87%)	Al (99.13%)	AlB_2 , CaB_6 (5 mm)
2	CaB_6 (0.86%)	Al (98.71%) + Ca (0.43%)	CaB_6 (5 mm)
3	CaB_6 (0.83%)	Al (95.00%) + Ca (4.17%)	CaB_6 (5 mm)
4	SrB_6 (0.87%)	Al (99.13%)	AlB_2 , SrB_6 (0.05mm)
5	SrB_6 (0.86%)	Al (98.71%) + Sr (0.43%)	SrB_6 (2 mm)
6	SrB_6 (0.83%)	Al (95.00%) + Sr (4.17%)	SrB_6 (0.1mm)
7	BaB_6 (0.87%)	Al (99.13%)	AlB_2 , BaB_6 (0.5mm)
8	BaB_6 (0.86%)	Al (98.71%) + Ba (0.43%)	BaB_6 (1 mm)
9	BaB_6 (0.83%)	Al (95.00%) + Ba (4.17%)	BaB_6 (0.1mm)

アルカリ土類六硼化物の結晶構造は立方、その空間群は O_h^h -Pm3m である。CaB₆ 単結晶の外形は板状あるいはプリズム状、SrB₆ 単結晶は板状、プリズム状あるいは立方を示し、BaB₆ 単結晶の場合には立方となる。結晶面はおおむね良く発達した (100) 面で囲まれるが、SrB₆ と BaB₆ 単結晶では (110) と (111) 面も発達する。それぞれの格子定数は CaB₆; $a=4.153\text{\AA}$, SrB₆; $a=4.193\text{\AA}$, BaB₆; $a=4.269\text{\AA}$ となり、Johnson の測定値¹⁵⁾と良く一致する。

これらの結晶を特性づけるために、1.4~5.5eV のエネルギー領域で単結晶の光反射の実験を行い、その格子定数依存性を調べた。反射率の標準に Al の鏡を用いた。図 3 に CaB₆, SrB₆ 及び BaB₆ の反射率のエネルギー依存性を示してある。実験範囲内のエネルギー領域で、それぞれの化合物に二つの反射率のピークが見られた。値は CaB₆; 3.3eV, 4.5eV, SrB₆ で 3.0eV, 4.5eV, BaB₆ で 2.4eV, 4.4eV である。CaB₆ の測定値はフローティングゾーン法で合成した試料についてのKierzek-Pecoldの結果と非常に良い一致を示している¹⁹⁾。低エネルギー側のピークはそれぞれの結晶の色の原因になっている。更に、この低エネルギー側のピークのエネルギー値は格子定数の増加と共に減少する。しかし、高エネルギー側の反射率のピー

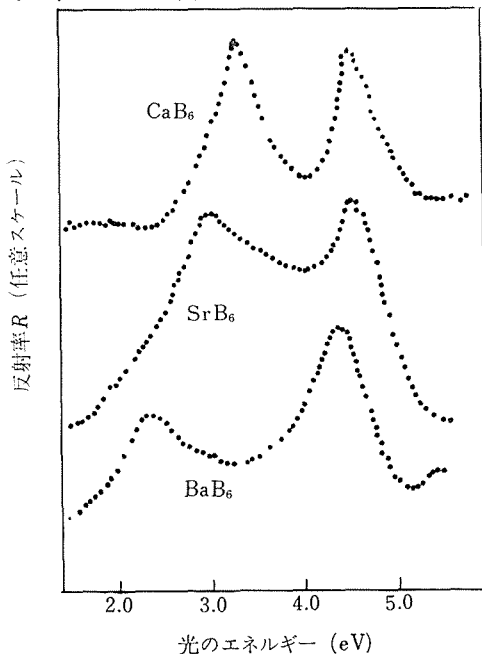


図3 CaB₆, SrB₆, BaB₆ の反射スペクトル

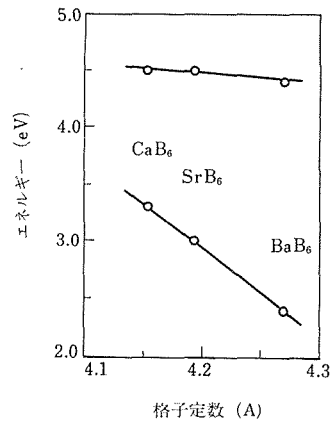


図4 反射ピークのエネルギー値の格子定数依存性

クはほとんど格子定数依存性を示さない(図4)。アルカリ土類金属六硼化物の格子定数はアルカリ土類金属のイオン半径と直線の関係で変化する²⁰⁾それゆえに、低エネルギー側の反射率のピークはアルカリ土類金属イオンに、一方、高エネルギー側のピークは硼素格子によるものと考えられる。金属イオンの波動関数を除外して、硼素格子のみに着目した Longuet-Higgins による CaB₆ の極めて粗い近似のバンド計算の結果によれば、CaB₆ の 4.4eV のエネルギーは最もエネルギーの高い満ちた価電子帯と最も低い空のバンドとのエネルギー差に相当する²¹⁾。しかしながら、Longuet-Higgins のモデルによっては低エネルギー側の反射率のピークを説明することはできない。

3.3 フローティングゾーン法¹²⁾

この方法で育成した単結晶は希土類金属六硼化物(LaB₆, CeB₆, SmB₆, EuB₆, NdB₆, GdB₆)、遷移金属二硼化物(CrB₂, TiB₂, ZrB₂)である。

これまでのフローティングゾーン法による LaB₆ 単結晶育成は、原料粉末を融解、固化することによって多結晶棒を作製し、Ar 気流中で単結晶を育成した。しかし、結晶はいくつかの単結晶からなり、単結晶ではない。フローティングゾーン法によって単結晶を育成するにあたり、融体からの蒸発を防ぐことと、融帯を安定に保つことに留意して実験を進めた。融体からの蒸発量は雰囲気ガスの圧力 (P) と $1/\sqrt{P}$ の関係があるために、ガス圧下で実験を行うことによって蒸発を防ぐことが可能になる。サブ・グレイン境界の少ないかつ結

表2 LaB₆粉末の不純物濃度(発光分析法による)

不 純 物	Co	Si	Mu	Mg	Cr	Fe	Mo	V	Ti	Zr	Ni	Ca	Al	Cu	Ba
Cerac 社製* 原料粉末	w	w	w	t	vw	w~m	m	vw	w	w	m	vw	—	—	—
同上粉末を粉碎* 酸洗滌後	w	w	t	vw~t	w	m	m	—	w	vw	m	w	w	w	w
Herman-C-Stark 社** 製原料粉末	50	15	15	>5	150	500	>5	>5	5	5	50	50	15	>5	5

* 5段階評価法による, $m > w > vw > t$ ** 半定量法による, 単位 ppm, 各数値の精度は $\pm 100\%$ 程度である.

晶性の良い単結晶を得るためには融帯を安定に保つことが必要である. しかし, LaB₆の融体の表面張力は約 200dyne cm⁻² で, 融点がほぼ同じ金属のそれに比べてほぼ1桁も小さい. しかも, La原子が重いために融帯の流出, あるいは安定に保つことが困難になり, このことが希土類六硼化物単結晶育成の最も大きい問題点である. 融体の安定化をはかるために, 焼結体が溶ける量と, 融体が単結晶化する量ができるだけ一定になるようにする. したがって, 焼結体をできるだけ均一に作ることがまず必要であった. 更に, 融帯上下の固体部分の移動速度を変える必要があった. このようにすることによってゾーン精製を繰り返すことが可能になり, 高純度の単結晶を育成することができる.

3.3.1 結晶育成

焼結棒の作製

浮遊帯域法に必要な LaB₆多結晶棒は約 10 mm diam. × 150mm. の大きさをもち途中曲がりがなく密度むらのないものが望ましい. 原料棒は 10×10×200mm に型押し成形し(成形圧 300kg/cm²) した後, 静水圧加圧(1 ton/cm²)を行い²²⁾, その後焼結を行う. 原料粉末は Cerac 社製(公称純度 3N, -325 メッシュ)または Herman-C-Stark 社製(公称純度 3N, 平均粒径 8 μm)を使用した. Cerac 社製粉末は比較的粗粒であるため遊星型ボールミルを用い平均粒径 4 μm 程度に粉碎し, 結合剤なしで成形を行った. ステンレスポット及びボールを用いることにより粉碎過程で混入するステンレスは塩酸洗滌により除去した. 原料粉末及び粉碎洗滌後の不純物を発光分光法で分析したものを表2に示す. H-C-S 社製粉末については結合剤として樟腦を 0.2wt% 添加し成形を

行った.

焼結は図5に示すように黒鉛をサセプターとし高周波誘導加熱により行った. 試料棒と黒鉛サセプターの接触を防ぐために窒化ホウ素のスペーサーを用いている. 焼結は高純度アルゴンガス雰囲気中で 1,750°C ~ 2,000°C の範囲のある一定温度で30分間行った. 焼結温度 1,900°C において得られた焼結棒の嵩密度は理論密度の約 75% であった.

浮遊帯域法

加圧雰囲気下での浮遊帯域法による単結晶育成は ADL 型高温高压単結晶育成炉(図6)及び発振周波数 200kHz, 最大出力 40kW の高周波電源を用いて高周波誘導加熱方式により行った. 単結晶育成の概念図を図7に示す. 内径約 12mm, 2段4回巻の高周波コイルを用い, この高周波コイ

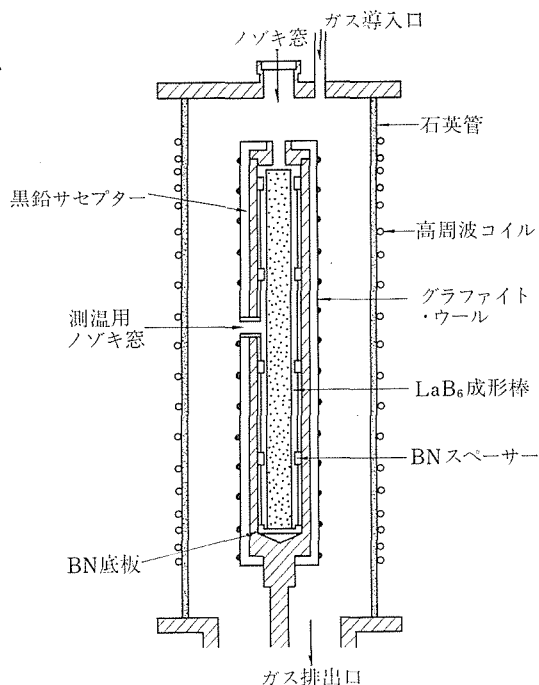


図5 焼結炉概念図

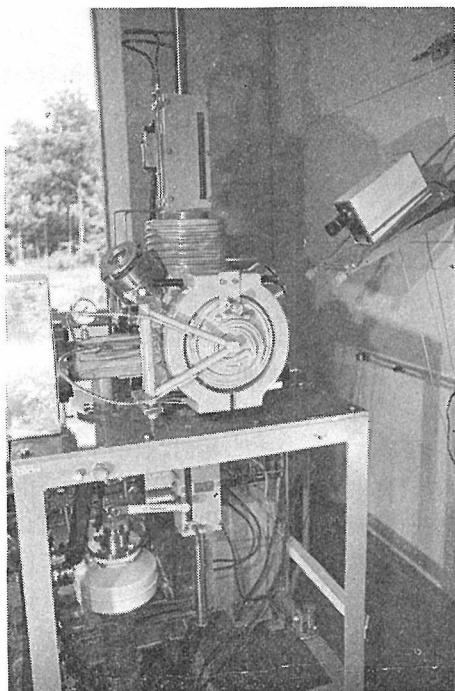


図6 ADL 高温高压単結晶育成炉，正面が試料出し入れ口。右上方のテレビカメラの位置からのぞく。高周波電力は左方導入口から導入される。下方にガス置換等を用いる真空排気系がある。

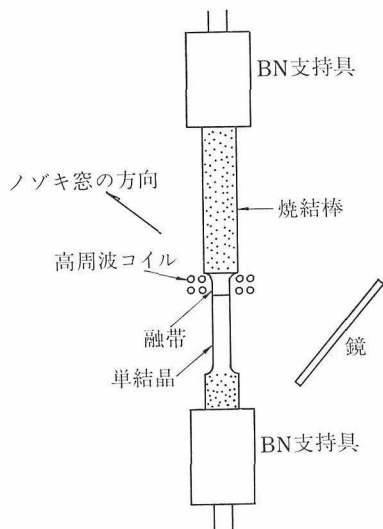


図7 浮遊帯域法概念図，高周波コイルは固定，上方より焼結棒を融帯部に挿入，同時に下方に単結晶が育成される。右方の鏡は融帯の状態を下側より観察するためのもの

ルの中心部を下に向かって焼結棒を移動させると融帯の下側に単結晶が育成される。LaB₆ の場合雰

囲気ガスは高純度アルゴンガスを通常 15kg/cm² に加圧した状態で使用した。融帯の生成，維持に必要な高周波電流は約 230A。単結晶育成速度約 10mm/h。焼結棒及び単結晶の回転は使用しなかった。

LaB₆ 融体の表面張力 200dyne/cm²¹¹⁾ は同程度の融点をもつ Mo, Nb 等に比し約 1 桁も低く，浮遊帯域法において融帯を落下から支える力がおもにこの表面張力であることを考慮すれば，帯域精製を繰り返すことにより高純度 LaB₆ 単結晶を得ることは容易でない。しかし融帯を支える上下の棒のいずれかの径に比し融帯径が小さければ比較的安定な帯域通過が可能となる。1 回目の帯域通過では図 7 に示すように焼結棒が融解することによる径の変化が安定化をもたらすが，2 回目以降については上下共 LaB₆ 単結晶棒であり融解時の径の変化は期待できず，結局上下棒の融帯への供給及び育成速度を調節し，図に示すような径の大小関係を達成，帯域通過を行えば良い。LaB₆ については帯域精製を最高 5 回まで繰り返すことに成功した。

結晶径の自動制御

育成された単結晶径が変化している場合，一般に結晶性は悪くなる。帯域精製を繰り返す場合にはその成否自体も危うくする。引き上げ法においては各種結晶径自動制御法が考案され，実用に供されているが，浮遊帯域法においてはいまだにその種の制御は行われておらず，専ら，結晶育成に供する試料棒径を一定にし，また結晶育成過程の安定化により得られる単結晶径の一定化を図っている。しかしながら試料棒の密度変化，融帯への溶け込みの不均一等のため必ずしも結晶径を一定に保つことができず育成された単結晶の結晶性に悪影響を残していた。結晶径の自動制御においては何らかの方法で径の変化を検出しなければならないが，融帯径と高周波電流の間に相関関係があり，これを利用すれば浮遊帯域法においても結晶径の自動制御が可能となる。

高周波誘導加熱法において図 7 の誘導加熱用コイル及び融帯からなる径は負荷を接続してある変圧器に相当する。変圧器の一次側に誘導加熱用コイル，二次側コイル及び負荷に融帯が対応していると考えれば，誘導加熱用コイルの巻数 n ，流れ

る高周波電流 I 、変圧器の結合係数 M 、融帯径 R 、比抵抗 ρ とすれば、電源から見た系の抵抗は $2\pi\rho n^2MR$ に比例する。したがって高周波電流 I とこの抵抗の間には反比例の関係が成り立ち、

$$I \propto \frac{1}{2\pi\rho n^2MR}$$

今、何らかの要因により融帯の半径 R が微小量 ΔR だけ変化したときの高周波電流 I の変化 ΔI は半径 R の変化が小さい範囲内で結合係数 M を定数と考えると良いので、

$$\Delta I \propto -\Delta R$$

となり、径の変化を高周波電流の変化として検出することが可能になる。これを利用した結晶径自動制御法を図8に示す。ここでは融帯径の変化に対応して起こる高周波電流の変化を標準電圧との差として偏差増幅器により検出、比例制御調節計によりその差に比例した出力を駆動用直流電源の指示電圧として供給する。その値に対応した電力を直流電源から供給された駆動装置により原料棒の融帯への供給速度が調節され融帯径は一定に保たれるようになる。

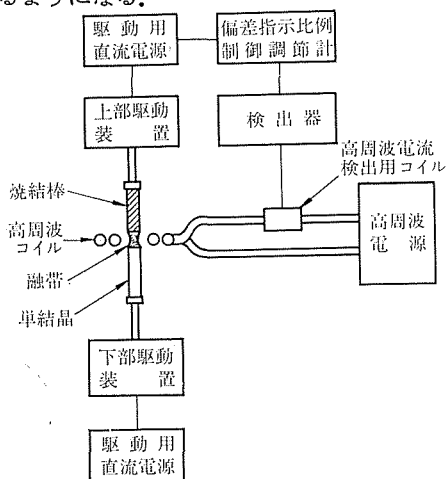
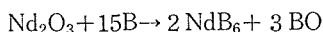


図8 結晶径自動制御システム概念図

その他の稀土類六硼化物単結晶育成

CeB_6 、 NdB_6 、 SmB_6 、 EuB_6 、 GdB_6 の単結晶育成を行った。原料粉末は次式に一例を示すような硼素熱還元法により合成した。



使用した原料酸化物は信越化学製（純度 3N）、硼素は Herman-C-Stark 社製（純度 97%）無定形硼素粉末を使用し、定比に混合した。硼素還元反応においては 5% 程度余分に硼素を加えておくこ

とが反応を十分終結させるために良いとされているが、硼化物としての原料粉末に余剰硼素が残っていることは以後の単結晶育成において、余剰硼素の融帯近傍への析出を引き起こし、最終的には融帯を維持できなくなるという重大な障害を招くので不適当であった。焼結棒作製方法、浮遊帯域法はほぼ LaB_6 の場合に準ずるが EuB_6 、 GdB_6 は特異である。 EuB_6 ²³⁾ は他の六硼化物に比し極端に大きな蒸気圧をもつので、雰囲気ガスの圧力を高め (20kg/cm^2)、長時間を要して安定な融帯を形成する。焼結棒が融解し始める初期段階では極度の蒸発が起こり、急速に融帯は収縮するが、原料棒を融帯に供給し続けることにより、数分後には蒸発量は急減し、完全に安定な融帯を形成し終る約 1 時間後には、蒸発は帯域通過に対して何ら障害をきたさない程度にまで減少している。結晶育成終了後、結晶を取り出す際に炉壁に付着している微粉末は空気に触れると同時に爆発的に燃焼するので注意を要する。ほぼ同様な現象は SmB_6 の場合にもあるが、この場合は空気と触れただけでは燃焼せず、何らかのショックが加えられた時に初めて燃えるので、炉内の掃除にあたっては特に注意を要した。

GdB_6 は他の六硼化物と異なり分解溶融化合物であり、定比組成の焼結棒を用いた帯域通過では特に初期段階で GdB_4 の相が現れる。融帯の組成のみを硼素過剰に保ち育成速度を 4 mm/h 程度にまで減らすことにより単一組成の GdB_6 単結晶を得た。

遷移金属二硼化物単結晶の育成

CrB_2 ²⁴⁾、 ZrB_2 、 TiB_2 の単結晶育成を行った。 CrB_2 、 TiB_2 は Herman-C-Stark 社製粉末、 ZrB_2 は Research Inorganic Chemical 社の Hf free 粉末を使用している。 CrB_2 は硼化物としては融点が低く（約 $2,100^\circ\text{C}$ ）蒸気圧も低いので単結晶育成は比較的容易である。 CrB_2 の研究目的の中心に中性子回折による磁気構造の決定があり、特定方位を持った結晶が必要となったことから $2 \times 2\text{ mm}^2$ の断面をもつ種子結晶を用い $[0001]$ $[11\bar{2}0]$ に成長方向をもつ単結晶の育成を行った。

ZrB_2 、 TiB_2 は共に $3,000^\circ\text{C}$ 前後の高い融点をもち、融帯からの激しい蒸発と共に、育成結晶に沿っての鋭い温度勾配が生じ単結晶化し難くな

る。融帯通過後の棒の観察から最初に表われた各結晶核がいずれも成長を続け棒の長さ方向に沿って結晶が繊維を束ねたようになっていることがわかった。結局融帯形成用コイルの下側に温度勾配を緩やかにするためのコイルを配すると共に、結晶育成速度を大きくとる (15mm/h 以上) ことにより、最も成長条件の有利な結晶核のみ成長を続け、他の結晶核が成長を続けることができないような状態を選ぶことにより単結晶を得ることに成功した。

3.3.2 結晶評価

色及び形状

各単結晶は 6 ~ 8 mm の直径をもち、長さ 30 ~ 60 mm である。色は LaB_6 が赤紫色を呈し、 CeB_6 、 NdB_6 、 GdB_6 は青紫色、 SmB_6 は青黒色、 EuB_6 は黒みがかった銀色である。 CrB_2 、 ZrB_2 、 TiB_2 はいずれも銀色を呈するが、 ZrB_2 、 TiB_2 の as-grown 結晶は表面のみ金色を呈する部分があり、二硼化物以外の相の生成を示していた。 LaB_6 単結晶を図 9 (a) に、種子結晶法により育成した CrB_2 単結晶を (b) に、その他数例について示す。

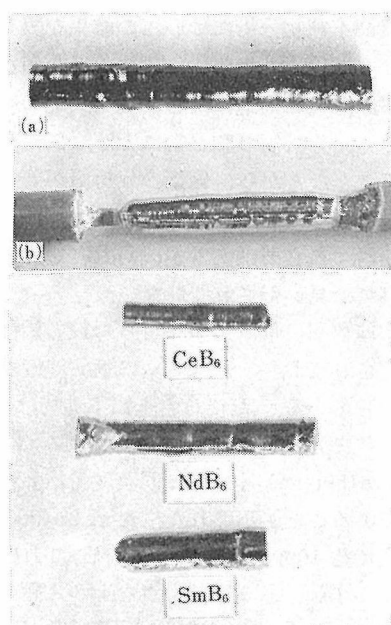


図9 各単結晶の写真, (a) LaB_6 . (b) 種子結晶法による CrB_2 単結晶 CeB_6 、 NdB_6 、 SmB_6 .

成長方向

希土類六硼化物は立方晶の対称性をもち、 LaB_6 については特定の成長容易軸は認められなかつ

た。強いていえば $[111]$ に近い方向に成長する場合が多く、 $[100]$ に近い方向に成長するものは稀である。他の六硼化物についての育成例は少ないが低指数の結晶軸に沿って成長している例はあまりない。六方晶の対称性をもつ二硼化物は金属原子と硼素原子が交互に積み重った層状構造をとり構造異方性は著しい。 CrB_2 単結晶の電気抵抗、帯磁率、ホール定数などの物性測定に関しては異方性は非常に小さい。結晶の成長方向にも特に規則性は認められず、成長方向として $[0001]$ 、 $[10\bar{1}0]$ 、 $[11\bar{2}0]$ に近い方向が認められた。 ZrB_2 、 TiB_2 の単結晶育成例は少なく成長方向に関する知見は不十分である。

非化学量論性と純度

MB_6 の構造は結合の強い三次元の硼素の骨組構造の中にある大きい空き間を金属イオンが占めた形になっている。三価の金属イオンの場合、定比の MB_6 から金属イオンが減っても伝導電子の濃度を減らすだけで硼素格子を作っている価電子の数を保つことができる。このために、 LaB_6 は $\text{La}_{0.67}\text{B}_6$ にいたるまでの広い範囲の不定比組成がある。逆に MB_2 では金属原子の積層の空き間を原子半径の小さい硼素原子が占め、侵入型合金の性格を合わせもつので硼素不足の化合物になりやすく、 CrB_2 の場合 $\text{CrB}_{1.7}$ までの不定比組成範囲があるとされている。したがって得られた結晶の組成比は純度と共に重要になる。

LaB_6 単結晶の化学分析の結果、分析精度内で 1 対 6 の定比を保っていることがわかった。結晶各部での組成変動の有無を EPMA による La 濃度の測定で調べた。図 10 は結晶の断面に沿って走査し La 特性 X 線の計数を目盛ったものであるが、X 線計数の精度の範囲内で濃度が一定であること

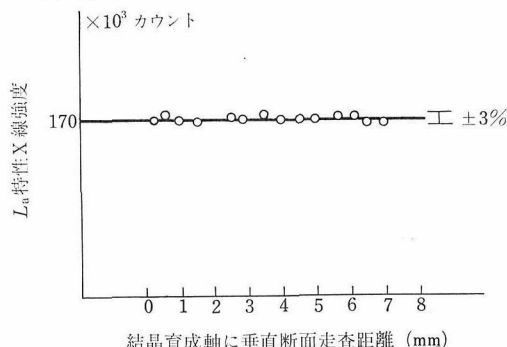


図10 LaB_6 結晶を育成軸に垂直な断面で走査し La 特性 X 線計数強度を測定したもの

表3 六硼化物単結晶の不純物
(不純物は半定量発光分光分析法による、単位 ppm)

試料名	帯域精製回数	組成比分析		不 純 物									
		M wt%	B wt%	Fe	Mg	Ni	Cu	Ag	Mn	Pb	Al	Co	Zr
Ce B ₆	焼 結 棒	—	—	50	5	—	5	—	—	—	5	5	—
	3	68.6	30.9	>5	>5	—	15	—	—	—	5	5	—
Nd B ₆	焼 結 棒	—	—	50	5	5	>5	—	—	—	—	—	—
	1	—	—	15	>5	—	>5	—	—	—	—	—	—
	3	69.1	30.1	>5	>5	—	>5	—	—	—	—	—	—
Sm B ₆	焼 結 棒	—	—	5	5	—	—	5	5	5	—	15	—
	1	—	—	5	5	—	—	5	5	5	—	15	—
	4	70.1	29.8	5	5	—	—	5	5	5	—	15	—
Eu B ₆	1	70.2	29.5	Ca, Si, Mo がわずかに認められた。									
Gd B ₆	焼 結 棒	—	—	50	>5	5	>5	—	—	>5	—	>5	>5
	3	—	—	>5	>5	>5	>5	—	—	>5	—	>5	>5

がわかる。結晶の成長方向に関しても同様の結果を得ている。また、帯域精製を繰り返してもLaB₆の組成比の変化はない。結晶育成中の融体からの蒸発物は炉壁に微粉末として付着する。この微粉末はX線回折実験の結果によればLaB₆の反射のみであり、蒸発は定比に近い形で起こり、分解蒸発は起こっていても非常に少ないと思われる。

不純物濃度を発光分光法、残留抵抗比、及びIMAを用いて調べた。Cerac社製LaB₆原料(表2)を用いた場合、発光分光分析によれば1回の帯域精製で微量のFe, Mg, Siを残すのみとなり、3回ではほとんど不純物は検出されなくなる。IMAによる分析ではppmオーダーのCa, Siが検出されたのみである。一方、残留抵抗比の値も、1回後で約20という値が3回で最高700まで向上した。

LaB₆熱陰極にとって炭素不純物は熱電子の放射効率を減じさせる役割をする。分析の結果、原料粉末にあった0.6wt%の炭素は1回の帯域精製で検出限界0.04wt%以下であることが示された。しかし、この結晶では加熱により試料内部の炭素不純物が表面に析出することがAES分光分析により明らかになった。これに対し3回の帯域精製を受けた結晶では、この炭素不純物の表面析出は

認められなかった²⁵⁾。

CeB₆, NdB₆, SmB₆, EuB₆, GdB₆についての組成比及び不純物分析についての結果を表3に示す。いずれの場合も組成比は硼素不足の値を示しているが、MB₆の構造に対し、硼素欠陥の存在は考えにくく、分析値の和が常に100%に対し不足していることなどから、硼素の分析値が若干低い値を与えている可能性がある。一方で、MB₄相の混入も検討する必要はあるが、GdB₆を除いて顕微鏡観察では見いだされていない。

不純物は数回の帯域精製を行った後の結晶でかなり除去されており、ほぼ5Nに近い純度を持つことを示している。ただし希土類不純物はGdB₆のみについて分析し、原料中に含まれるTb(100ppm), Sm(50ppm)等はほぼ同濃度で結晶中にも含まれていることが示された。ただEu(300ppm)は結晶中で約10ppmと激減している。これは希土類元素がいずれもほぼ同じ融点をもつ六硼化物を作ることから、希土類不純物の分配係数が1に近い値をもつことが予測され、帯域精製の効果が表われないことによるものと思われる。Eu不純物については、蒸気圧が高いため、帯域通過中に蒸発により減ずるものと思われる。SmB₆の分析結果は電氣的性質から明らかに帯域精製回数の多い

方が純度は向上していると思われるにもかかわらず、不純物量がほとんど変化していない。

二硼化物のうち、 CrB_2 は2回の帯域通過で $\text{CrB}_{1.96}$ 、6回の帯域通過で $\text{CrB}_{1.89}$ となり硼素が選択的に蒸発すると考えられる。出発原料に約 1.5 wt% の硼素を余分に加えると、2回の帯域通過の後にはほぼ定比の単結晶を得ることができた。 ZrB_2 、 TiB_2 はほぼ 3000°C の融点をもち蒸発量は非常に多い。しかもこれらは半金属であるから伝導現象などに関係する電子やホール濃度が非常に低い (LaB_6 の 1/10 以下)。組成の変化に伴いこれら電子やホール濃度も変化するが、その変化量は少なくとも元の濃度に比べ割合として大きく変化することになり伝導度を大きく変えてしまう。 ZrB_2 の場合、硼素無添加で2回の帯域通過を行った結晶の常温の電気抵抗が $7\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であったのに比し、あらかじめ約 1.5wt% の硼素添加を行い、1回のみ帯域通過を行ったものでは $4.6\mu\Omega\cdot\text{cm}$ と金属の常温の電気抵抗としては大きく変化している。

CrB_2 の原料粉末、2回帯域精製及び6回帯域精製の結晶についての発光分光法による不純物分析の結果を表4に示す。帯域精製の効果が表われているものの、残留抵抗比の値は、2回精製で約10、6回精製で約20とあまり向上しない。この原因は帯域通過時の硼素の選択的蒸発による硼素欠陥の生成が残留抵抗値の増加を引き起していることによるとと思われる。出発原料に硼素を添加する方法で残留抵抗比は約2倍向上し硼素欠陥の減少を示した。

表4 CrB_2 の不純物濃度 (発光分光分析法による)
($m>w>vw>t$)

	Si	Fe	Mn	不純物 Mg Al Cu Ca Mo V
原料粉末	w	w	w	vw w t w vw vw
2回帯域精製後の結晶	vw	w	vw	t vw — — — —
6回帯域精製後の結晶	—	vw	—	t — — — — —

ZrB_2 の2回帯域精製後の結晶についての IMA 分析はわずかに Na の存在を示すのみであったが、残留抵抗比は約15と低く、 CrB_2 と同様、硼素欠陥の生成を示している。硼素添加により残留抵抗比は約25となった。

TiB_2 についての分析はいまだ行っていない。三者の中では最も激しい蒸発をおこし、硼素欠陥の制御が重要である。事実、前二者と同様の硼素添加を行っても残留抵抗比はわずかに 7.5 にすぎなかった。

結晶性

高融点物質の単結晶育成の問題点は、高温で単結晶を作るために温度制御が難しく、また鋭い温度勾配によって生じてくる結晶の不完全性にある。

LaB_6 単結晶を Berg-Barrett 法 (図11) で観察すると約 1mm^2 の大きさで写真の濃度が変化しているのが見える。この濃度差は結晶方位のずれに対応していて、写真はこの結晶が結晶方位が数秒程度ずれた副微結晶 (Sub-grain) からなっていることを示している。この傾向は結晶外縁部の方が著しく、方位のずれも大きくなり時には $2\sim 3^\circ$ に及ぶものも観察された。dHvA 効果 (4章) の測定は結晶性に強く影響されるが、中心部から切り出した結晶を用いての測定では支障はなかった。

CrB_2 の場合、融点が LaB_6 に比べ低いせいもあり、同様の副微結晶による回折線の分離が中性子回折実験中に認められたが、その大きさは LaB_6 に比べやや大きくなり数 mm^3 である。

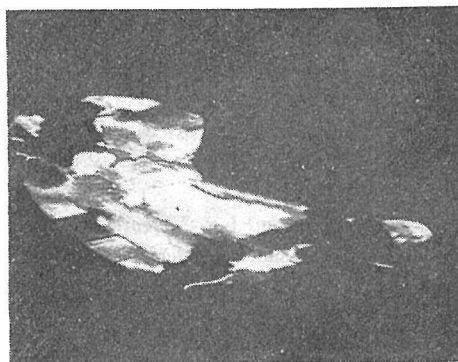


図11 二回帯域通過を行った LaB_6 結晶の Berg-Barrett 法写真。濃度の差が結晶方位のずれに対応している

ZrB_2 は高融点であるため蒸発が著しく結晶外縁は、図12の左側に見られるように多結晶化するが、結晶中心部の単結晶の部分では比較的結晶性が良い。すでに述べた多結晶化現象及びその対策により得た単結晶が図のそれぞれ右及び左側に対応

している。TiB₂の結晶性は、ほぼZrB₂に類似である。

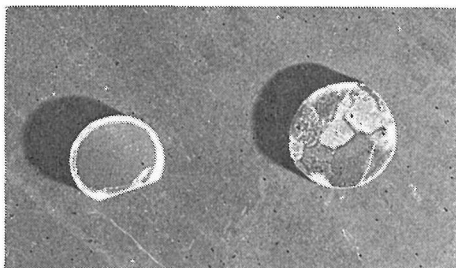


図12 左側がZrB₂単結晶、外縁部は多結晶体で白く光って見え、それに囲まれた黒い部分が単結晶。右側は初期に生成した結晶核が成長を続け多結晶体になったもの

参 考 文 献

- 1) H. Koltz: *Naturwissenschaften* **52** 451 (1965)
- 2) T. Niemysky and E. Kierzek-Pecold: *J. Cryst. Growth* **3**, 4 162 (1968)
- 3) J. R. Rea and E. Kostiner: *J. Cryst. Growth* **11** 110 (1971)
- 4) I. V. Zubeck, R. S. Feigelson, R. A. Huggins and P. A. Pettit: *J. Cryst. Growth* **34** 85 (1976)
- 5) D. Elwell, I. V. Zubeck, R. S. Feigelson and R. A. Huggins: *J. Cryst. Growth* **29** 65 (1975)
- 6) R. N. Castellano: *Mater. Res. Bull.* **7** 261 (1972)
- 7) R. W. Johnson and A. H. Daane: *J. Phys. Chem.* **65** 909 (1961)
- 8) J. A. Deacin and S. E. R. Hiscocks: *J. Mater. Sci.* **6** 309 (1971)
- 9) Z. Fisk, A. S. Cooper, H. P. Schmidt and R. N. Castellano: *Mater. Res. Bull.* **7** 285 (1972)
- 10) G. D. Sturgeon, J. P. Mercurio, J. Etournear and P. Hagenmuller: *Mater. Res. Bull.* **9** 117 (1974)
- 11) B. J. Curtis and H. Graffenberger: *Mater. Res. Bull.* **1** 27 (1966)
- 12) T. Tanaka, E. Bannai and S. Kawai: *J. Cryst. Growth* **30** 193 (1975)
- 13) J. D. Verhoeven, E. D. Gibson, M. A. Noack and R. J. Conzemius: *J. Cryst. Growth* **36** 115 (1976)
- 14) K. Takagi and M. Ishii: *J. Cryst. Growth* **40** 1 (1977)
- 15) R. W. Johnson and A. H. Daane: *J. Chem. Phys.* **38** 425 (1963)
- 16) J. Etourneau, J. P. Mercurio, R. Naslain and P. Hagenmuller: *J. Solid State Chem.* **2** 332 (1970)
- 17) J. M. Lafferty: *J. Appl. Phys.* **22** 299 (1951)
- 18) S. Muranaka and S. Kawai: *J. Cryst. Growth* **26** 165 (1974), *J. Mat. Sci.* **6** 309 (1971)
- 19) E. Kierzek-Pecold, J. Kolodziejczak and I. Pracka: *Phys. Status Solidi* **22** K147 (1967)
- 20) L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. (Cornell Univ. Press. Ithaca, N. Y. 1960) p. 514
- 21) H. C. Longuet-Higgins and M. de V. Roberts: *Proc. Roy. Soc.* **224** 336 (1954)
- 22) 田中高穂, 坂内英典, 河合七雄: *セラミックス* **1083** 11 (1976)
- 23) T. Tanaka, E. Bannai, S. Kawai, Y. Ishikawa and M. Kasaya: *J. Cryst. Growth* **40** 125 (1977)
- 24) T. Tanaka, H. Nozaki, E. Bannai, S. Kawai and T. Yamane: *J. Less-Common Metals* **50** 15 (1976)
- 25) C. Oshima, T. Tanaka, E. Bannai and S. Kawai: *Japan. J. Appl. Phys.*

4. 結合と電子構造

4.1 序 論

六硼化ランタンは金属的性質を示すが、その凝集力は共有結合、イオン結合及び金属結合の三種類の結合様式を備えた典型的物質とみなすことができる。結晶構造上の特徴は、硼素原子の8面体(B_6)が3次元の骨組構造を作り、その比較的大きい隙間をランタンイオンが占める。結合に関する研究は、硼化物を作る場合に起こる電子移動の数と、 $M \rightarrow B$ あるいは $B \rightarrow M$ のいずれの場合かについて議論が進められてきた。金属六硼化物に関しては、金属から2個の電子が硼素の8面体に移って $B-B$ 間の共有結合が完結すると説明されている。金属元素と硼素元素の電気陰性度の差から、金属と硼素間の結合は、専ら、イオンの性であると考えられた。以上の結論は、原子間距離、多結晶体についての電気伝導と硼化ランタンが反磁性物質であることなどに基いている。

固体の凝集機構は、その電子構造が明らかにされることによって解明されるが、金属六硼化物についてはほとんど研究していなかったといっている。この章では、六硼化ランタンを中心として、結合と電子構造についての研究成果を中心として検討する。

まず、価電子帯の構造を光電子分光法によって研究し、これまでに提案されたモデルと比較した。 $B-B$ 間及び $M-B$ 間の共有結合の程度と結合電子の分布状態を明らかにするために ^{11}B の核磁気共鳴の実験を行い、また、金属性六硼化物と半導性六硼化物の四重極分裂の大きさの比較から、金属イオンの電荷に及ぼす伝導電子のスクリーニング効果をも見た。ラマン散乱によって、硼素格子の振動モード、更には、金属イオン硼素格子間のイオン性の相互作用に及ぼす伝導電子の影響を明らかにする。金属六硼化物は部分的にイオン性のある結晶であるために、伝導電子が、イオン性に基づく光学振動モードによって散乱されるかどうかを調べる。六硼化ランタンはランタン金属よりも

電気抵抗が低い。この原因を明らかにし、 $M-B$ 間の波動関数の重なりを調べるための、基礎のデータとしてdHvA効果を用いて電子構造を決めた。希土類六硼化物は4f電子による反強磁性を示す。これらの磁気相互作用を解明するために固溶体について磁気測定を行った。六硼化物との比較において、金属二硼化物のdHvA効果による電子構造、磁性、中性子回折によるスピン構造及び電気性質についても検討した。

4.2 六硼化物の結合状態

4.2.1 まえがき

前節でも一部言及したように、アルカリ土類金属及び希土類金属の大多数が図1に示された結晶構造をもつ六硼化物をつくる。この構造では硼素が強い共有結合によって3次元的な骨格を形成しており、その隙間を金属イオンが埋めている。硼素の3次元的な骨格は、硼素の8面体を一つの単位と見なすと、硼素8面体が単純立方格子構造に配列したものである。金属イオンもまた単純立方格子構造に配列しており、金属イオンと硼素8面体との位置関係は、CsCl型構造と同じである。

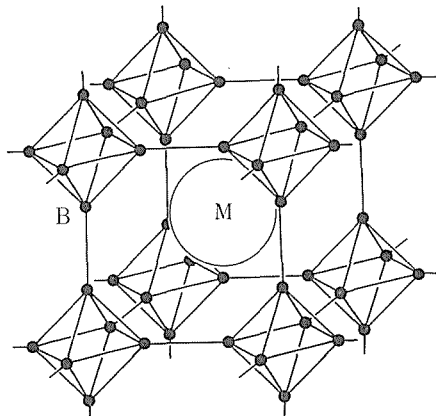


図1 六硼化金属 MB_6 の結晶構造

六硼化金属の格子定数は当然のことながら金属の種類に依存して変化する。図2は一連の六硼化金属の格子定数を金属のイオン半径に対してプロットしたものであるが、両者はほぼ直線関係にあり、

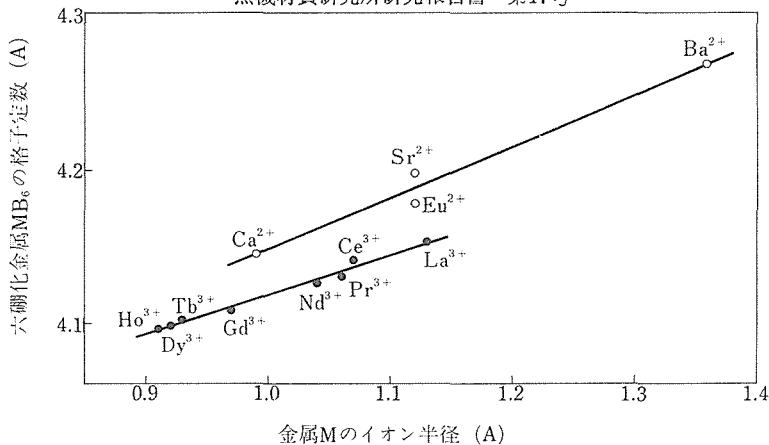


図2 六硼化金属 MB_6 の格子定数と金属Mのイオン半径との関係。白丸及び黒丸はそれぞれ2価及び3価金属の六硼化物に関するものである。

イオン半径が大きくなると格子定数も伸びる。このことは硼素の骨格は縮みたい性質をもっており、それを金属イオンが支えていることを示している。しかし、硼素の骨格は余り縮み過ぎると硼素原子核間の反発エネルギーが電子結合エネルギーより大きくなって不安定となる。実際、イオン半径が $\sim 0.9 \text{ \AA}$ より小さな金属の六硼化物は安定でない。なお、格子定数の異なる六硼化金属でも硼素8面体の寸法は不変で、格子定数の変化は硼素8面体間の距離の変化によって起こっていることが知られている¹⁾。

硼素骨格の共有結合は硼素自身の電子だけでは完成できず、単位胞あたり2個の電子が硼素骨格に供給される必要がある²⁾。この電子は金属原子から供給されなければならないので、2価以上の価数(2価とか3価)に容易にイオン化される金属だけが安定な六硼化物を作り得る。1価金属であるアルカリ金属の六硼化物も存在し、しかも図1の構造をもつことが報告されていて^{3~5)}、これは上述の内容と矛盾するかのごとく見えるが、2価及び3価金属の六硼化物の融点が $\sim 2,500^\circ\text{C}$ であるのに対し、1価金属であるアルカリ金属の六硼化物の融点は $750\sim 800^\circ\text{C}$ で、これはアルカリ金属の六硼化物の硼素骨格の共有結合軌道は完全には満たされていないために結合力が弱いことを示唆している。

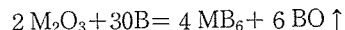
2価金属の六硼化物では金属原子が出し得る2個の荷電子は硼素骨格の共有結合を完成するために用いられ、したがって、金属軌道によって作られる浅いエネルギー・バンドに電子は存在しない。

3価金属は更に1個の電子を出し得るので、3価金属の六硼化物は金属軌道によって作られるエネルギー・バンドに単位胞あたり1個の伝導電子をもつ金属となる。図2から分かるように、金属六硼化物の格子定数と金属のイオン半径との関係は2価及び3価金属の六硼化物で異なっている。すなわち、一定のイオン半径に対して3価金属の六硼化物の格子定数は2価金属の六硼化物のそれより小さい。

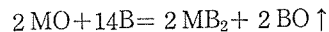
以上、六硼化物金属の結合状態を大ざっぱに述べた。これらの結合の性格については間接的な実験事実に基づいて説明されており、結合電子の空間分布に関する直接的な研究はない。価電子帯がどのような波動関数から構成されているかをXPS(X線光電子分光法)によって研究する。更に、結合電子の空間分布を ^{11}B のNMR(核磁気共鳴法)によって調べ、固体の凝集力にどのような結合が最も寄与しているかを明らかにする。XPSとNMRの立場から、B-B間結合とB-M間結合の強弱と性格について述べる。

4.2.2 XPS スペクトル⁶⁾

試料は3価金属の六硼化物の場合には反応



を用いて、また2価金属の六硼化物の場合には



なる反応を用いて合成された。いずれの場合にも左辺に対応する混合物を ZrB_2 製のルツボ中に入れ、黒鉛抵抗加熱炉を用いてアルゴン通流中で $\sim 1700^\circ\text{C}$ に数時間加熱することによって合成した。合成された粉末試料はX線回折法によって単相の

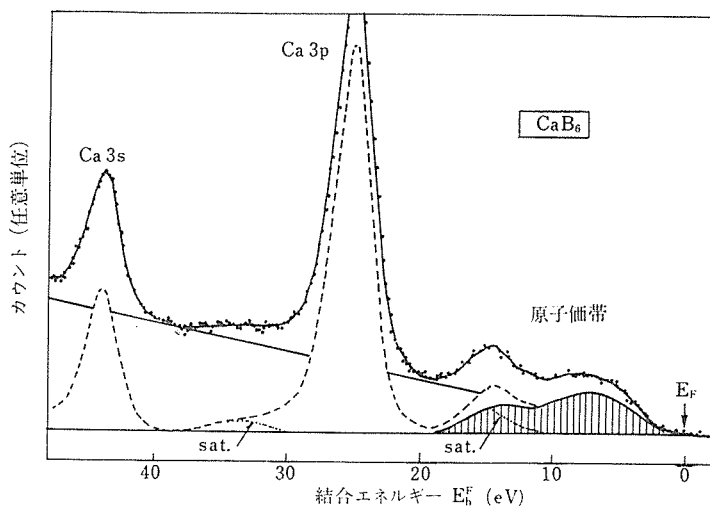


図3 CaB_6 の XPS スペクトル. 励起 X 線として $\text{MgK}\alpha$ が用いられた. 破線はバックグラウンドを差し引いたスペクトルで, 陰をつけた部分は価電子帯のスペクトルを示す.

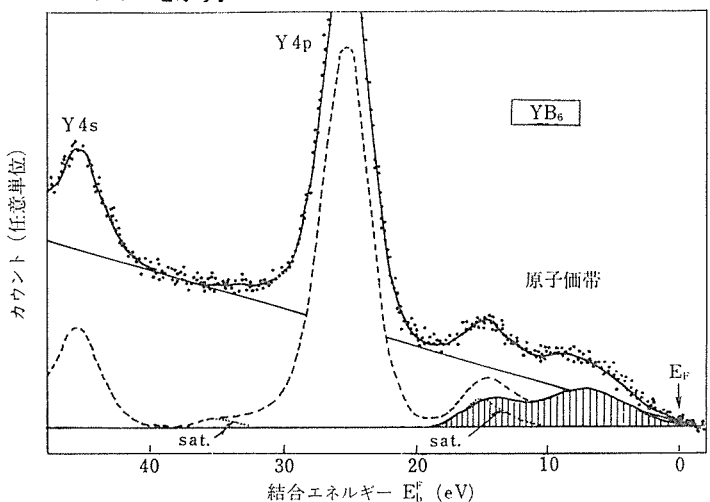


図4 YB_6 の XPS スペクトル. 条件などは図3に同じ.

六硼化物であることが確められた.

3 価金属の六硼化物の代表として YB_6 , 2 価金属の六硼化物の代表として CaB_6 をとりあげ, XPS スペクトルを測定して価電子帯の構造を調べた. 測定装置としては日立 E-507 X 線光電子分光装置を用いた. 図3及び4は CaB_6 及び YB_6 の XPS スペクトルを示す. 励起 X 線としては $\text{AlK}\alpha$ 線が用いられた. 図3と4において, 破線は直線と仮定されたバックグラウンドを差し引いたスペクトルを示し, 陰をつけた部分は $\text{Ca}3\text{P}$ 又は $\text{Y}4\text{P}$ ピークの $\alpha_{3,4}$ 衛星ピークを差し引いた価電子帯のスペクトルを示す. 図3及び4から分かるよう

に, CaB_6 と YB_6 の価電子帯のスペクトルは非常によく似ている. 六硼化金属の電子構造に関する最初の理論計算は Longuet-Higgins と Roberts²⁾ によって行われた. 彼らは金属と硼素骨格の結合は弱いと考えて無視し, 硼素骨格のエネルギー・バンド構造を強く束縛された近似 (tightbinding approximation) で計算した. 計算では硼素の 2s と 2p 軌道だけが考慮に入れられ, 上述したように金属の軌道は無視された. 彼らの計算の結果をまとめたのが図5である. 彼らの計算ではエネルギーの目盛はあるパラメータ x によって与えられているが, x の 1 単位は $\sim 11\text{eV}$ に相当することが

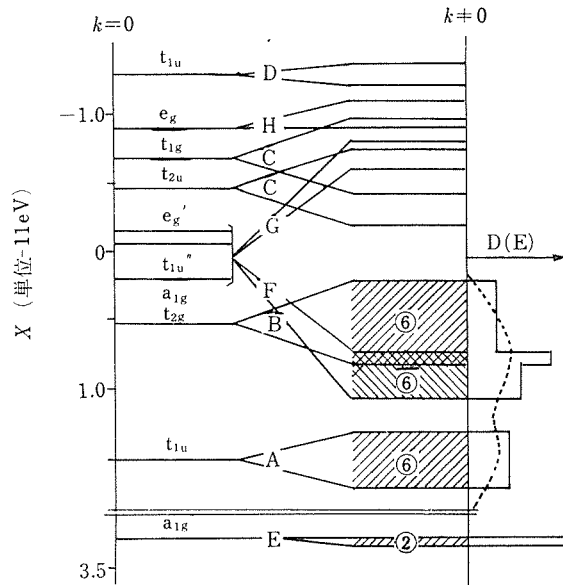


図5 六硼化金属の硼素骨格のエネルギー・バンド構造を強く束縛された近似 (tight-binding approximation) で計算した結果²⁾と CaB_6 の XPS スペクトル (右側の破線) との比較。

彼らの論文の第6章から読み取れる。このエネルギー・バンド図において、丸の中の数字は個々のエネルギー・バンドに入り得る電子の数を表わしている。下の4つのバンド E, A, F, B に入り得る電子の総数は20個である。これは CaB_6 のような2価金属の六硼化物の単位胞あたりの価電子の数にちょうど等しい。すなわち、硼素の価電子 ($2s^2 2p^1$) は3個であるが、単位胞あたり6個の硼素が存在するので計18個であり、それに2価金属の2個の価電子が加わって総計20個である。上のエネルギー・バンド計算では、したがって、2価金属の六硼化物は絶対零度で伝導電子をもたない絶縁体か半導体であり、3価金属の六硼化物は単位胞あたり1個の伝導電子をもつ金属となるはずである。これは電気伝導の実験結果と一致している。図5のエネルギー・バンド図を CaB_6 の XPS スペクトルと比較するために、それから導かれる満されたバンドの状態密度 $D(E)$ を図5の右側に実線で示した。ここでは、各バンドの状態密度はエネルギーによらないと見なされた。図5の右側に示された破線は CaB_6 の価電子帯の XPS スペクトルである (図3の陰をついた部分)。Fermi 準位は形式的に価電子帯と伝導帯のギャップの中央

に置かれた。計算による状態密度と XPS スペクトルの一致は良いといえる。Fermi 準位の下 ~ 7 eV の幅の広いピークは B 及び F バンドに対応し、 ~ 14 eV のピークは A バンドに対応すると考えられる。

Yamazaki⁷⁾ は CaB_6 のエネルギー・バンド計算を同じ強く束縛された近似で計算したが、彼は硼素の $2s$ 及び $2p$ 軌道の他にカルシウムの $4s$ 軌道を考慮に入れた。このような自己無撞着的でない計算ではカルシウムの $4s$ 軌道を計算の中に取り入れると、結果的に硼素とカルシウムの間に共有結合が生じる。その計算の結果が図6にまとめられている。下の5つのバンドが20個の電子によって完全に満たされ、バンド・ギャップをもつ絶縁体又は半導体が得られ、この意味では Longuet-Higgins と Roberts の計算結果と一致する。しかし、図6の右側に示されているように、この計算から予想される近似的な状態密度 $D(E)$ は CaB_6 の XPS スペクトルと全く合わない。

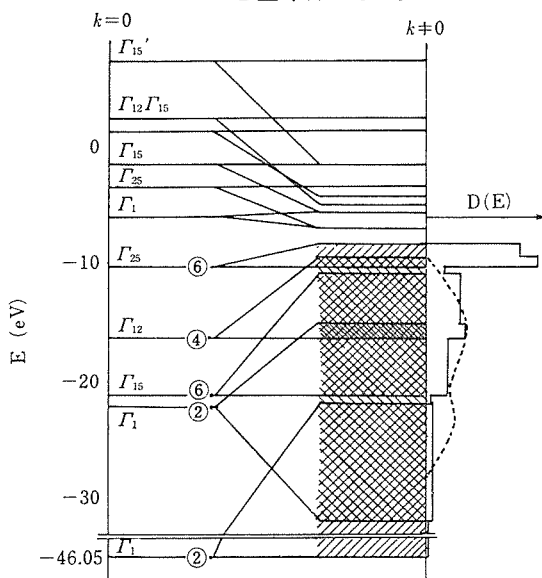


図6 CaB_6 のエネルギー・バンド構造を強く束縛された近似 (tight-binding approximation) で計算した結果⁷⁾と CaB_6 の XPS スペクトル (右側の破線) との比較。

以上の結果を素直に解釈すると、六硼化金属においては硼素と金属の間の共有結合は強くないことが考えられる。これは、すでに述べたように、 CaB_6 と YB_6 の価電子帯の XPS スペクトルが良く似ていることによっても示唆される。なぜなら、

もし六硼化金属中の硼素と金属の共有結合が強いならば、各金属の原子軌道の性質を反映して、六硼化金属のエネルギー・バンド構造は互いに異なると考えられるからである。

最近になって、 LaB_6 の詳しいエネルギー・バンド計算が Arko 等⁸⁾、及び Hasegawa と Yanase⁹⁾ によってそれぞれ DVM 法及び APW 法によって自己無撞着的に行なわれた。両方の計算結果は細かな点を除いて一致している。図 7 は Hasegawa と Yanase による LaB_6 の状態密度の計算結果である。Fermi 準位の下 ~ 5 eV 及び ~ 10 eV に 2 つのピークが見られ、これは図 5 に示された Lönuguet-Higgins と Roberts の計算結果とよく似ている。しかし Hasegawa と Yanase は、この 2 つのピークは硼素の 2s 及び 2p 軌道によって作られているが、ランタンの 5d 軌道がある程度まで混っていることを述べている。しかし、第一近似として考えるならば、金属六硼化物の固体の凝集力は硼素原子の 2s2p 軌道による B-B 間の共有結合によってほとんど決まり、M-B 間の結合は二義的な役割を果たすに過ぎないといってよい。しかし、伝導電子の挙動を眺めるときに、始めて、硼素原子の 2s2p 軌道と金属原子の軌道の混り合いが中心の課題になる。

4.2.3 ^{11}B 核磁気共鳴 (NMR)

六硼化金属の結合状態を更に検討するために、核磁気共鳴の実験を行った。

一般に原子核はスピン角運動量 $\hbar I$ をもち、これに伴った核磁気能率 $\mu = \gamma \hbar I$ をもつ。ここで γ は磁気回転比と呼ばれ、各原子核に固有の定数であ

る。外部磁場 H が存在すると、核磁気能率 μ はそれと相互作用するが、その相互作用エネルギーは量子化され、 $(2I+1)$ 個の離散的で等間隔なエネルギー準位が生じる。その間隔は $\gamma \hbar H$ であり、外部磁場 H に比例する。いまこの系を角振動数 ω_0 の電磁場の中に置き、外部磁場 H の大きさを連続的に変化させると、エネルギー準位間隔 $\gamma \hbar H$ が電磁場の量子のエネルギー $\hbar \omega_0$ に等しくなるところでエネルギーの共鳴吸収が起こる。つまり、外部磁場 H の大きさを横軸とする吸収スペクトルにおいて $H = \omega_0 / \gamma$ のところに吸収線が現れる。原子核は上述のような磁氣的相互作用の他に電気的な相互作用も起こす。原子核の電荷分布は一般に球対称ではないので、電気四重極能率 eQ をもつ。 e は電子の電荷で Q は各原子核に固有である。原子核の電荷分布がラグビー・ボール状であるときは $Q > 0$ であり、円盤状ならば $Q < 0$ である。この電気四重極能率 eQ は周辺の電子及び正電荷がつくる電場勾配と相互作用し、その相互作用ハミルトニアンは

$$H_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} [V_{zz}(3I_z^2 - I^2) + (V_{xx} - V_{yy})(I_x^2 - I_y^2)] \dots\dots\dots (1)$$

で与えられる。電場勾配はテンソル量であり、上式の V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} はその主値である (一般性を失うことなく $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ ととれる)。また I_x , I_y , I_z , I^2 は核のスピン角運動量演算子である。外部磁場との磁氣的相互作用だけの場合には、原子核のエネルギー準位は等間隔に分裂していることは既に述べたが、そこに上述の電気四重極相互作用が加わるとエネルギー準位は等間隔でなくなる。以下で問題にする硼素原子核の場合、自然存在比が 81% の ^{11}B だけを考えれば良いが、この場合 $I = 3/2$ である。したがってエネルギー準位は 4 つに分裂し、それらの間の上中下、3 つのエネルギー間隔は、外部磁場との相互作用だけを考える限りは、同じである。これに電気四重極相互作用が加わるとそのエネルギー間隔は次のごとく変化する。通常の実験条件では電気四重極相互作用は良い近似で一次の摂動として扱える。一次の摂動論では、上で述べた上中下、3 つのエネルギー間隔のうち、中央のエネルギー間隔は不変で、上のエネルギー間隔は大きく (または小さく)

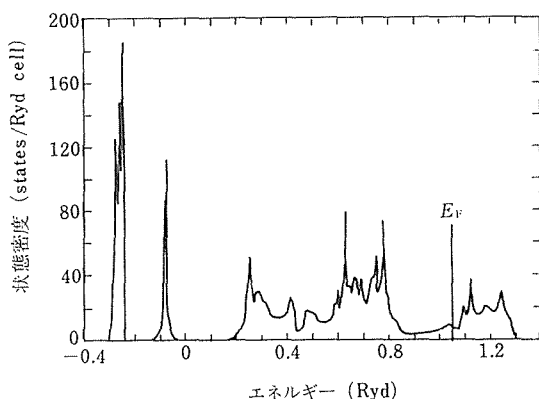


図 7 $X\alpha$ -APW 法によって計算された LaB_6 の状態密度⁹⁾

なり、下のエネルギー間隔は同じ量だけ小さく（または大きく）なる¹⁰⁾。したがって、吸収スペクトルは中央のエネルギー間隔に対応する吸収線の他に、その左右に1本ずつの吸収線をもつことになる（図8を参照）。その衛星吸収線と中央吸収線とのずれの大きさは電気四重極相互作用の大きさに比例する。さて、六硼化金属では、図1から分かるとおり、全ての硼素位置は結晶学的に等価である。その硼素位置は4回対称軸をもつが、これを z 軸に選んで直交 x 、 y 、 z 軸を考えると、 x 軸と y 軸は等価であり、したがって硼素原子核のまわりに分布した電子がつくる電場勾配テンソルの主値のうち V_{xx} と V_{yy} は等しい。したがって(1)式の右辺の $(V_{xx}-V_{yy})$ を因子とする項は0となり、 V_{zz} を含む項だけを考えれば良い。 V_{zz} は eq と書かれ、単に電場勾配と呼ばれるのがならわしである。以上の議論をまとめると、六硼化金属において ^{11}B 原子核の核磁気共鳴吸収スペクトルを測定すると3本の吸収線が観測され、左右の衛星線の中央線からのいずれの大きさから電気四重極相互作用の大きさを求めることができるが、それは ^{11}B 核の電気四極子能率 eQ と電場勾配 eq との積の絶対値 $|e^2qQ|$ であり、 eQ が既知であれば $|eq|$ を求めることができる。この電場勾配の大きさ $|eq|$ を通して硼素原子核の周辺の電子状態、及んで結合状態に関する知見を得ることができる。

本研究では LaB_6 、 SmB_6 、 EuB_6 、 YbB_6 、 CaB_6 の核磁気共鳴スペクトルを測定した。図8はスペクトルの例で、 LaB_6 及び SmB_6 に関するものである。振動数を14.50MHzに固定し、外部磁場を変えながら、磁場変調ロック・イン検出法で吸収の微分が測定された。磁場の変調は140Hzであった。外部磁場の更正にはプロトンの共鳴吸収線を用いた。

図9に図8のようなスペクトルから求められた電気四重極相互作用の大きさ $|e^2qQ|$ が示されている。ここではそれらを格子定数に対してプロットしてある。図中にはGossardとJoccarino¹¹⁾によって測定されたデータも示されている。 ^{11}B 原子核の電気四重極能率に関して $Q=0.03\times 10^{-24}\text{cm}^2$ ¹²⁾が報告されている。したがって我々は $|e^2qQ|$ から電場勾配の大きさ $|eq|$ を求めることが

でき、その目盛が図9の右側に示されている。しかし Q の値はそれほど正確ではないので、 $|eq|$ の目盛にはかなりの任意性があると考えなければならない。図9から次のことが分かる。(1)与えられた格子定数に対しては、2価金属の六硼化物(CaB_6 、 EuB_6 、 YbB_6 など)の硼素原子核位置での電場勾配の大きさ $|eq|$ は3価金属の六硼化物(LaB_6 、 CeB_6 、 PrB_6 など)のそれより大である。(2)2価金属及び3価金属の六硼化物の各々のグループ内では電場勾起の大きさ $|eq|$ は格子定数が大きくなるにつれて減少する。(3)2価金属及び3価金属の六硼化物の間の $|eq|$ の差は格子定数によらずほぼ一定で $\sim 0.16\text{eA}^{-3}$ である。(4) SmB_6 は特殊な例で Sm^{3+} 及び Sm^{2+} イオンを $\sim 7:3$ の割合で含むが^{13~18)}、その $|eq|$ の値は2価金属及び3価金属の六硼化物の実験値の中間にある。

2価金属及び3価金属の各々のグループ内では硼素原子核位置での電場勾起の大きさ $|eq|$ は格子定数が大きくなると減少するという実験事実を解釈するために、次のような計算を行ってみた。すなわち、Longuet-HigginsとRobertsが行ったように硼素骨格を一つの独立な存在とみなし、その電子状態を格子定数をパラメーターとして計算し、その電子状態に基づいて硼素原子核位置での

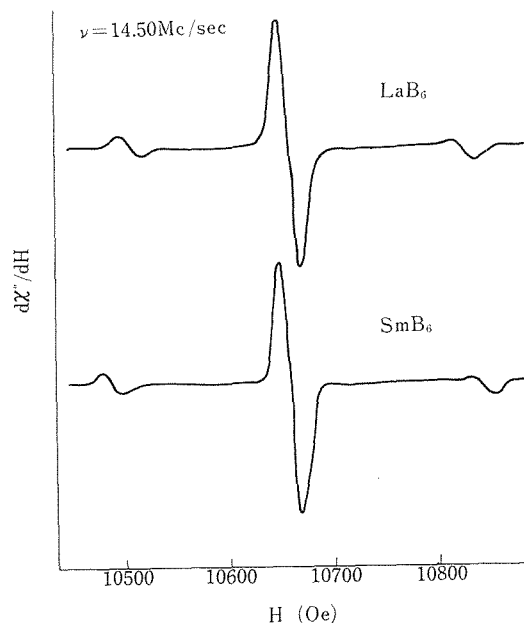


図8 LaB_6 及び SmB_6 の ^{11}B 核磁気共鳴スペクトル。振動数14.5MHz、磁場変調140Hzで測定された。

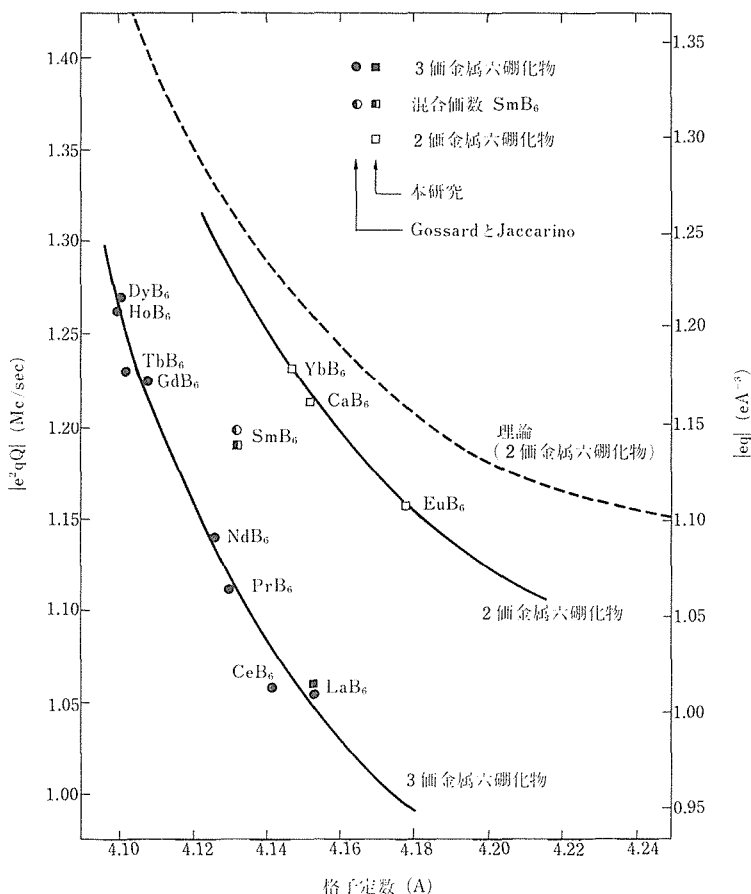


図9 核磁気共鳴法によって求められた六硼化金属中の ^{11}B 核の電気四重極相互作用の大きさ $|e^2qQ|$ の格子定数依存性。右側の目盛 $|eq|$ は硼素原子核位置での電場勾配の大きさを表わす。

$|eq|$ を計算した。この際2価金属の六硼化物を想定し、金属イオンは $+2e$ の点電荷で近似された。以下その計算方法及び結果について述べる。

計算はLCAO-MO法(原軌道の一次結合を用いる分子軌道法)で行った。まず、1個の硼素8面体を孤立分子とみなしてその電子状態を計算し、硼素骨格はその硼素8面体が3次元的に結合してできあがるものとする。1個の硼素8面体は6個の硼素原子を含み、各硼素原子は4個の価電子軌道 $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ をもつから、計24個の軌道を考えなければならない。それら24個の軌道を基底として、群論を満足する24個のLCAO-MOを作ることができる。それらはLonguet-HigginsとRoberts²⁾によって求められているのでここでは特に示さない。ただしLonguet-HigginsとRobertsは各LCAO-MOのエネルギー準位をあるパラメーター x を単位として求めたが、ここでは

Hückel近似でエネルギー準位をあらわに求めた。その計算において各原子軌道間の重なり積分はSlater型の原子軌道を用いて計算し、共鳴積分と重なり積分の間の比例定数は -13eV とした。また規格化因子は最近接の原子軌道間の重なりを考慮して計算された。

硼素8面体間の結合はBloch和で表わされた。 r 番目のLCAO-MO ϕ^r に対応するBloch和を

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = N_i \sum_n \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \phi^r(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (2)$$

と書く。ここで $\mathbf{R}_n$ は n 番目の硼素8面体の位置ベクトルで(その z 成分を Z_n とする)、 N_i は最近接のLCAO-MO間の重なりを考慮した規格化因子である。(2)で記述される電子が原点に選ばれた1つの硼素原子核位置に生み出す電場勾起は

$$eq^{v.c.}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = -e \int |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 V_{zz}(\mathbf{r}) d^3r \quad \dots (3)$$

で与えられるであろう。ただし $V_{zz}(\mathbf{r})$ は $\mathbf{r}$ 点に存在する単位電荷に基づく電場勾起で

$$V_{zz}(\mathbf{r}) = \partial^2(1/r)\partial z^2 = (3z^2 - r^2)/r^5 \dots\dots\dots(4)$$

である。(2) に (3) を代入すると

$$eq^{v,c}(\gamma, \mathbf{k}) = -e(N_i)^2 \sum_{n,m} \exp\{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)\} G(\gamma; n, m) \dots\dots\dots(5)$$

となる。ここで

$$G(\gamma; n, m) = \int \psi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \psi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) V_{zz}(\mathbf{r}) d^3r \dots\dots\dots(6)$$

である。積分 $G(\gamma; n, m)$ のうち大多数のものは近似計算ができるか無視できる。積分 $G(\gamma; n, m)$ には $G(\gamma; n, n)$ の型のものと $G(\gamma; n, m)$ ($n \neq m$) の型のものがある。原点の硼素原子を含む硼素8面体と最近接の6個の硼素8面体に関しては積分 $G(\gamma; n, n)$ を真正直に計算した。しかし、それ以外の遠方にある硼素8面体に関しては積分 $G(\gamma; n, n)$ は次のように近似された:

$$G(\gamma; n, n) = V_{zz}(\mathbf{R}_n) = (3Z_n^2 - R_n^2)/R_n^5$$

(遠方の硼素8面体に対して) $\dots\dots\dots(7)$

異なる2つの硼素8面体と関係する積分 $G(\gamma; n, m)$ ($n \neq m$) については、どちらか一方の硼素8面体が中心の硼素8面体か最近接の硼素8面体である場合には真正直に計算されたが、それ以外の積分 $G(\gamma; n, m)$ ($n \neq m$) は値が小さいので無視した。しかし、後者の近似によって全体としての電子の個数が過少評価されるので、近似式(7)が用いられる項の規格化因子 $(N_i)^2$ を N^{-1} で置き換えた。中心の硼素8面体の位置を $\mathbf{R}_1$ とし、最近接の6個の硼素8面体の位置を $\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \dots, \mathbf{R}_7$ とすると、以上の近似によって(5)は次のように簡単化される:

$$eq^{v,c}(\gamma; \mathbf{k}) = -e(N_i)^2 \left[\sum_{n=1}^7 G(\gamma; n, n) + \sum_{m=2}^7 \exp\{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_1)\} G(\gamma; 1, m) + \sum_{n=2}^7 \exp\{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_n)\} G(\gamma; n, 1) \right] - eN^{-1} \sum_{n=8}^N (3Z_n^2 - R_n^2)/R_n^5 \dots\dots\dots(8)$$

硼素骨格の全ての価電子からの寄与は(8)を第1 Brillouin ゾーン内の許された $\mathbf{k}$ に関して和をとる(積分で表わす)ことにより、また各々2個の電子によって占有されている下から10個の LCAO-MO に関して和をとることによって求め

られる:

$$eq^{v,c} = -2e \frac{Na^3}{8\pi^3} \int_{\gamma}^* (N_i)^2 \left[\sum_{n=1}^7 G(\gamma; n, n) + \sum_{m=2}^7 \exp\{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_1)\} G(\gamma; 1, m) + \sum_{n=2}^7 \exp\{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_n)\} G(\gamma; n, 1) \right] d^3k - 20e \sum_{n=8}^N (3Z_n^2 - R_n^2)/R_n^5 \dots\dots\dots(9)$$

(9) で与えられる価電子からの寄与の他に $+3e$ の正電荷をもつ硼素原子の芯 ($+5e$ の原子核と2個の $1s$ 電子から成る) 及び2価金属イオンの正電荷 ($+2e$ の点電荷で近似される) からの寄与がある。中心の硼素8面体及び最近接硼素8面体の硼素原子の芯に関してはそれらの空間分布を正しく考慮したが、遠方の各硼素8面体に関してはその6個の硼素原子の芯をまとめて $+18e$ の正点電荷と見なした。こうして、それらの正電荷に基づく寄与は

$$eq^{p,c} = 2e \sum_{n=1}^N (3Z_n'^2 - R_n'^2)/R_n'^5 + 3e \sum_{n=1}^7 \sum_{j=1}^6 (3Z_{nj}^2 + R_{nj}^2)/R_{nj}^5 + 18e \sum_{n=8}^N (3Z_n^2 - R_n^2)/R_n^5 \dots\dots\dots(10)$$

と書ける。ここで第1項は金属イオンからの寄与で R_n' と Z_n' はそれぞれ n 番目の金属イオンの動径及び z 座標、第2項は中心及び最近接の硼素8面体の硼素原子の芯からの寄与で R_{nj} と Z_{nj} はそれぞれ n 番目の硼素8面体の j 番目の硼素原子の動径及び z 座標(この第2項の和において座標原点の硼素原子に関する項は除外する)、第3項は遠方の硼素8面体の硼素原子の芯からの寄与である。

式(9)及び(10)で与えられる $eq^{v,c}$ と $eq^{p,c}$ は座標原点の硼素原子の $1s$ 電子の分布を球対称から歪ませる。その結果、付加的な電場勾配 Δeq が誘起される。 Δeq は2つの部分に分けて考えなければならない。第1の部分は座標原点の硼素原子それ自身の荷電子によって誘起されるもので、その比例定数は通常 R で表わされる。第2の部分はそれ以外の遠方の電子及び正電荷によって誘起されるもので、その比例定数は r_∞ で表わされるのがならわしである。一般に R と r_∞ は異なるが、硼素の場合には R と r_∞ は同符号で値も近い。すなわち、Sternheimer¹⁹⁾ によって計算されたよう

に $R = -0.143$ であり, Das と Bersohn²⁰⁾ によって求められたように $\gamma_0 = -0.145$ である. したがって

$$\Delta eq = c(eq^{v,e} + eq^{p,e}) \dots\dots\dots (11)$$

とすることができる. c は R と γ_∞ の平均値とする.

2 価金属の六硼化物中の硼素原子核位置での電場勾配は (9), (10), (11) の和である:

$$\begin{aligned} eq(2 \text{ 価金属六硼化物}) &= eq^{v,e} + eq^{p,e} + \Delta eq \\ &= (1+c)(eq^{v,e} + eq^{p,e}) \\ &\dots\dots\dots (12) \end{aligned}$$

結局 (9) で与えられる $eq^{v,e}$ と (10) で与えられる $eq^{p,e}$ を数値計算すれば良い. この数値計算は冗長ではあるが単純である. 結晶中の単位胞の数 N は事実上無限大であるから (9) 及び (10) の右辺は無限級数を含み, それらは単独では発散するが, 和は Envjen の方法によって容易に収束した. eq (2 価金属六硼化物) を以上の方法によって 3 つの異なる格子定数 $a = 4.11, 4.18, 4.25 \text{ \AA}$ に対して数値計算した. 格子定数が変わっても硼素 8 面体の寸法は不変で, れれらの間の距離だけが変ることが知られているので¹⁾, 格子定数は (2), (5)-(10) の R_n に入ってくるだけである.

計算の結果が表 1 にまとめられている. 表の最後の行は eq (2 価金属六硼化物) を示し, 他の行に種々の寄与を分離して示してある. 表から分かるとおり, 遠方の硼素 8 面体と金属イオンからの寄与は小さい. 8 個の最近接金属イオン (それらのうち 4 個は他の 4 個よりも近いが, 8 個をまとめて最近接金属イオンと呼ぶ) からの寄与は絶対値で 10% 程度であるが, その格子定数依存性は小

さい. eq (2 価金属六硼化物) の大きさと格子定数依存性は中心及び最近接の硼素 8 面体の価電子に主として依存している. 図 9 の破線は eq (2 価金属六硼化物) の格子定数依存性の計算結果を示しているが, 実験結果と同じ傾向が出ている. つまり, 金属六硼化物の硼素原子核位置での電場勾配が格子定数が大きくなるにつれて減少するという実験事実は硼素骨格の価電子分布の変化によって説明することができる.

すでに述べたように, 図 9 から 3 価金属の六硼化物の $|eq|$ と 2 価金属の六硼化物のそれとの差は格子定数によらずほぼ一定で $\sim 0.16 \text{ eA}^{-3}$ であることが分かる. これは伝導電子が硼素原子核位置での電場勾配に格子定数によらないほぼ一定の寄与をしていることを示している.

4.2.4 まとめ

以上に述べたように, XPS 及び NMR を用いて, 価電子帯を構成している波動関数の多くは硼素の 2s, 2p であり, 共有結合にあづかる価電子の多くは B の $2s^2, 2p^1$ であることが明らかになった. したがって, 金属硼化物の固体の凝集力は主に B-B 間の共有結合により, 硬度及び融点は硼素格子の結合によって説明される. e^2qQ の値からも, 金属六硼化物を金属イオンの価数から分類すると 3 価, 2 価と 3 価の混合原子価及び 3 価の状態をとる 3 種類に分類される. 金属イオンが 3 価である金属六硼化物の e^2qQ の値から, 3 価金属イオンに対する伝導電子のスクリーニング効果が予想以上に大きく, 伝導電子のスクリーニング効果によって, 負の電荷をもった硼素格子と M^{3+} 間のイオン結合性を弱めることが予想される. 次

表 1 計算によって求められた 2 価金属六硼化物中の硼素原子核位置での電場勾配 eq の格子定数依存性. eq への種々の寄与が分離して示されている.

	硼素原子核位置での電場勾配 (eA^{-3})					
	$a = 4.11 \text{ \AA}$		$a = 4.18 \text{ \AA}$		$a = 4.25 \text{ \AA}$	
中心及び最近接硼素 8 面体	1.707	1.543	1.489	1.337	1.412	1.272
最近接の 8 個の 2 価金属イオン	-0.164		-0.152		-0.140	
他の硼素 8 面体及び 2 価金属イオン	0.020		0.018		0.015	
計	1.563		1.355		1.287	
遮蔽効果の補正	-0.225		-0.15		-0.185	
eq	1.338		1.160		1.102	

に、格子振動の立場から、イオン凝集力と伝導電子のスクリーニング効果について更に検討する。

4.3 格子振動

すでに指摘したように、金属六硼化物の固体の凝集力に対して B-B 間の共有結合の寄与が最も大きい。硼素格子と金属イオン間にはイオン結合による凝集力が予想される。 ^{11}B の NMR の四重極分裂の値から、伝導電子によってイオン性結合が弱められている可能性があることを述べた。このような結合様式は格子振動に反映するので、これに関連した研究を進めた。

LaB_6 単結晶を用いてラマンスペクトルの光学モードを決め、それぞれの周波数に及ぼす格子定数と伝導電子数の影響を $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ を用いて検討した、更に、比熱及び弾性定数の測定をも合わせ行った。

4.3.1 ラマンスペクトル^{21,22)}

空間群 $O_h(\text{Pm}3\text{m})$ の単純格子をもつ MeB_6 の Γ 点での光学モードは、 A_{1g} , E_g , F_{1g} , $2F_{1u}$, F_{2u} であるが、このうちラマ活性になるのは A_{1g} , E_g , F_{2g} である。これらの振動モードの周波数を決めるために単結晶、(100), (111) 面に偏光レーザー光を入射して実験した。ラマン散乱の実験において、プラズマ吸収端よりも長波長の光源を用いると入射光はほとんど反射する。このために、 LaB_6

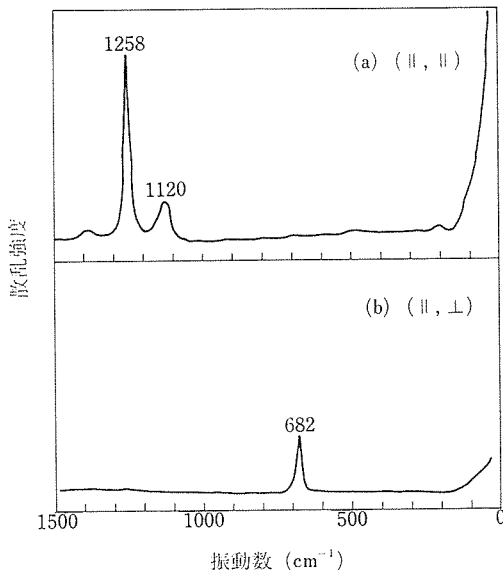


図10 $\text{LaB}_6(100)$ 面からの偏光ラマン散乱、入射面は (010)

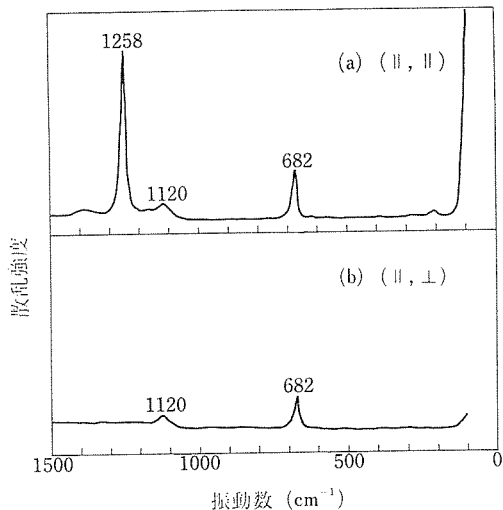


図11 $\text{LaB}_6(111)$ 面からの偏光ラマン散乱

のプラズマ吸収端、約 5,900Å よりも短波長の 4,880Å あるいは 5,145Å のレーザー光を用いて測定を行った。レーザービームは結晶表面に垂直方向から 70° の角度で入射され、散乱光は入射光と 90° の角度で測定された。実験結果を図10と図11に示した。(||, ||) の記号は入射光と散乱光共に入射面に平行に偏光、(||, ⊥) は入射光が入射面に平行、散乱光が垂直に偏光した場合を示した。点群 O_h のラマンテンソルの対称性から、(100) 面についての実験では、(||, ||) 偏光で A_{1g} と E_g モードが観測され、(||, ⊥) 偏光で F_{2g} モードが観測される。(111) 面の場合には、(||, ||) 偏光で A_{1g} モードが、(||, ||) と (||, ⊥) の両方に E_g と F_{2g} モードが観測される。この考察から、 A_{1g} ; 1,258 cm^{-1} , E_g ; 1,120 cm^{-1} 及び F_{2g} ; 682 cm^{-1} と結論された。図12に各モードの振動を示し

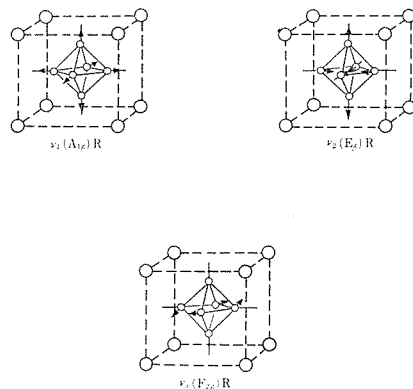


図12 希土類六硼化物の振動モード

た。 A_{1g} と E_g は B-B 間の伸縮振動であり、 F_{2g} は硼素格子の変角振動である。したがって、伸縮振動 A_{1g} と E_g の振動数は格子定数の増加と共に減少するはずである。 CaB_6 、 LaB_6 及び SrB_6 の格子定数は 4.145Å、 4.153Å 及び 4.198Å と大きくなる。伸縮振動の振動数は、 CaB_6 ; $A_{1g}=1,284\text{cm}^{-1}$ 、 $E_g=1,141\text{cm}^{-1}$ 、 LaB_6 ; $A_{1g}=1,258\text{cm}^{-1}$ 、 $E_g=1,120\text{cm}^{-1}$ 、 SrB_6 ; $A_{1g}=1,238\text{cm}^{-1}$ 、 $E_g=1,087\text{cm}^{-1}$ となり、格子定数の増加と共に減少する。

Ca, Sr, Ba, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Yb の六硼化物の格子振動の周波数依存性を図13に示した。ここで、白丸は二価金属イオンの六硼化物、黒丸は三価金属イオンの六硼化物を示している。図14に、 $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ の振動数の x 依存性を示した。 GdB_6 は金属であり、Gd イオン 1個当り 1個の伝導電子を持つが、 EuB_6 は半導体であるために伝導電子数は少ない。したがって、 x が増加するに従って伝導電子数は減少する。

以上の実験結果を説明するために、金属六硼化物の光学モードの振動数を GF マトリックス法で計算した。B-B 伸縮振動 (K)、B-B-B 変角振動 (H) 及び M-B 相互作用を考慮に入れた。 CaB_6 のラマン活性振動モードの F_{XOP} マトリックスは次のように書かれる。

$$\begin{aligned}
 F_{\text{XOP}}(A_{1g}) &= F_{\text{intra}}(A_{1g}) + 2K_{\text{inter}} + 0.296f_{\text{M-B}} \\
 F_{\text{XOP}}(E_g) &= F_{\text{intra}}(E_g) + 2K_{\text{inter}} + 0.296f_{\text{M-B}} \\
 F_{\text{XOP}}(F_{2g}) &= F_{\text{intra}}(F_{2g}) + 1.852f_{\text{M-B}} \cdots (13)
 \end{aligned}$$

ここで、 K_{inter} は B_6 八面体間の B-B 伸縮振動の力の定数、 $F_{\text{intra}}(A_{1g})$ 、 $F_{\text{intra}}(E_g)$ 及び $F_{\text{intra}}(F_{2g})$ は硼素格子の B_6 八面体内の力の定数を含む各対称性に対する F_{XOP} マトリックスの行列要素である。金属イオンの質量はラマンスpekトルの振動数には影響を与えない。

まず、ラマン振動数に対する B-B 結合の影響を調べる。図13から明らかなように、二価及び三価金属の六硼化物共に、 A_{1g} と E_g モードの振動数は格子定数の増加と共に減少する。 F_{2g} モードの振動数も同じような依存性を示すがそれほど著しいものではない。注意しておくことは、金属イオン半径が変化すれば、八面体内の B-B 結合距離はあまり変化しないが、八面体間の B-B 結合距離は変化する。 A_{1g} と E_g の振動数は八面体間

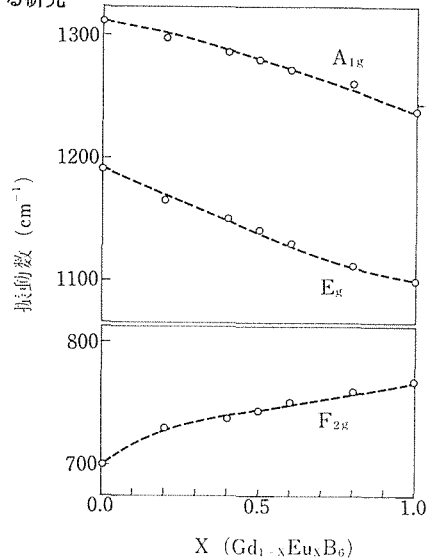


図14 $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 固溶系のラマン振動数

K_{inter} に依存するが、 F_{2g} は K_{inter} にはよらない。このことから、格子定数の増加による A_{1g} と E_g の振動数の減少は K_{inter} の減少によることがわかる。 K_{inter} の値を計算して見ると、 GdB_6 ; B-B=1.62Å, $K_{\text{inter}}=2.63\text{md}/\text{Å}$ 、 BaB_6 ; B-B=1.78Å, $K_{\text{inter}}=1.28\text{md}/\text{Å}$ と変化する。これは K_{inter} 依存性のない F_{2g} が格子定数に対してほとんど変化しないことから理解される。

次に、ラマン振動数に対する M-B 相互作用の影響を調べる。図13に見られるように、格子定数が 4.15Å 近くで、三価金属イオンの六硼化物の A_{1g} 、 E_g 及び F_{2g} の振動数は二価金属イオンの振動数に比べると、約20、20及び 90cm^{-1} 低い。ほ

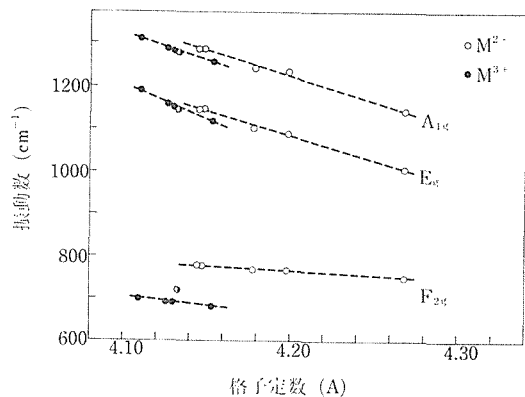


図13 各金属六硼化物のラマン振動数、白丸は二価金属、黒丸は三価金属、半黒丸は SmB_6 に対応している。

とんと同じ格子定数をもつ2価と3価金属イオンの B-B 結合距離と $\angle$ B-B-B 結合角は同じである。したがって、上に述べた振動数の差は金属硼素相互作用 (f_{M-B}) の差と考えられる。ここで、 F_{2g} モードに対する f_{M-B} の寄与は A_{1g} 及び E_g に対するものの約6倍である。3価金属イオンの六硼化物(金属)の f_{M-B} が2価金属イオンの六硼化物(半導体)の f_{M-B} より小さいとすれば、 F_{2g} の差 (90cm^{-1}) が A_{1g} と E_g の差 (20cm^{-1}) より大きいことを説明する。Gd_{1-x}Eu_xB₆ の結果からも同様のことがいえる(図14)。この固溶体においては、 x の増加と共に、つまり、格子定数の増加と共に増加する。 x が増加すれば伝導電子数は減少する。図14の結果は伝導電子の増加と共に、 f_{M-B} が減少することを示している。つまり、金属-硼素間の相互作用の減少は伝導電子のスクリーニング効果によるといえる。この結果は金属-硼素間の相互作用がイオン性であることを示している。

4.3.2 弾性定数と比熱

低周波数領域の音響フォノンモードは弾性定数の測定により観測できる。測定は20MHzの基本振動数をもつ弾性波の音速を LaB₆ 単結晶の各軸方向について測定した²³⁾。LaB₆ は単純立方格子で

表2 室温における LaB₆ の音速と弾性定数

結晶方位	振動種類	振動方向	音速(実測) (m/s)	音速(最小2乗法) (m/s)
[001]	L		9793	9810
	T	[1 $\bar{1}$ 0]	4362	4374
[110]	T ₁	[001]	4335	
	T ₂	[1 $\bar{1}$ 0]	6830	6796
[111]	L		7779	7756

弾性定数

$$C_{11} = (45.33 \pm 0.11) \times 10^{11} \text{ dyne/cm}^2$$

$$C_{12} = (1.82 \pm 0.17) \times 10^{11} \text{ dyne/cm}^2$$

$$C_{44} = (9.01 \pm 0.05) \times 10^{11} \text{ dyne/cm}^2$$

$$A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) = 0.41$$

$$\rho = 4.71 \text{ g/cm}^3$$

$$^*a_0 = 4.156 \text{ \AA}$$

$$\theta_{\text{RT}}^{\text{lat}} = 773 \text{ K}$$

* a_0 は LaB₆ の格子定数である。

あるから独立な弾性定数は c_{11} , c_{12} , c_{44} のみであるが、5種類の弾性波について測定を行い矛盾のない結果を得た(表2)。LaB₆ の堅い性質に対応して高い値の弾性定数をもつことがわかる。[100]方向の Young 率は $45.18 \times 10^{11} \text{ dyne/cm}^2$ であるが、一方ラマン活性モードの値から簡単なモデルを使用し、硼素間の結合力のみで [100] 方向の Young 率を求めると、 $40 \times 10^{11} \text{ dyne/cm}^2$ となり

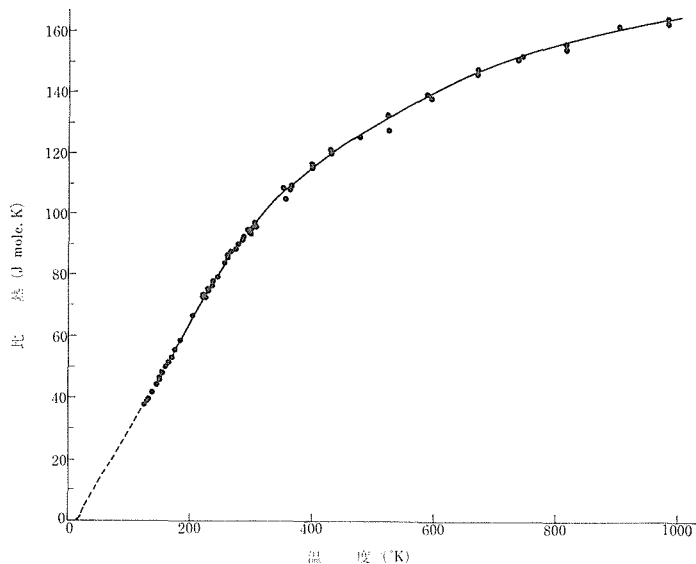
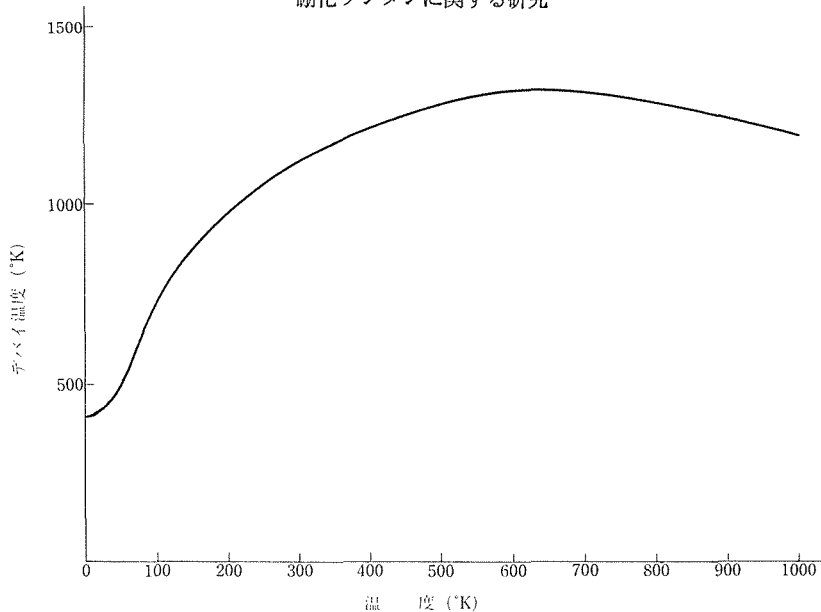


図15 LaB₆ の比熱


 図16 LaB₆ のデバイ温度の温度依存性

両者の間に良い一致がみられ、音響モードにみられる音速を決定しているのも大部分硼素間の結合力によるものであるといえる。

低温度における比熱の値も音響モードに対する知見を与え、一般に弾性定数から求めたデバイ温度 $\theta_{\text{elast.}}$ と低温比熱から求めたデバイ温度 $\theta_{\text{cal.}}$ は一致する。LaB₆ の比熱測定 (120~1000K) の結果を図15に、また低温比熱の文献値²⁴⁾ 及びこれから求めた $\theta_{\text{cal.}}$ の温度依存性を図16に示す。ここで各デバイ温度は全モードあたりの値を示してある。 $\theta_{\text{cal.}}$ は低温領域で約 430K と $\theta_{\text{elast.}}=773\text{K}$ に対し極端に低い値をとり、温度上昇と共に急激に増大し、室温以上では 1,000K を越える値をとる。低温において $\theta_{\text{cal.}}$ が低い値をもつのは LaB₆ に限らず伝導電子の濃度が LaB₆ に比べかなり低いと思われる二価金属の六硼化合物についても報告されているので、格子振動と伝導電子の相互作用により格子振動に異常が起こるというような現象とは考えにくい。結局、格子振動のうち、音響モードの他に低いエネルギーをもつモードが存在すると考えざるを得ない。MB₆ においては、金属イオンは硼素格子の大きい空き間の真中に緩い束縛のもとに位置していて、金属イオンと硼素格子の間の相対運動に対応する光学モードは低いエネルギーをもつことが期待される。実際 EuB₆ においてはこのモードの Γ 点での振動数が約 100cm^{-1} とか

なり低い値をとることを赤外吸収実験により観測している。LaB₆ においては伝導電子の存在による遮蔽効果を考慮すれば、この分極モードの Γ 点における振動数は更に低くなると思われる。恐らく、低温において $\theta_{\text{cal.}}$ は低い値をとる理由は、この低振動数モードの存在によると思われるが、実際に観測できるまでにはいたっていない。

4.3.3 まとめ

偏光と単結晶を用いることによって、ラマンスペクトルのそれぞれの振動モードを決めることができた。注目すべきことは、伝導電子数の少ない (半導体あるいは半金属) 2 価金属イオンの六硼化合物の金属—硼素格子間のイオン結合は、伝導電子数の多い (金属) 3 価金属イオンの六硼化合物のイオン結合よりも強いということである。NMR の e^2qQ と同じように、 $\text{B}_6^{2-}-\text{Me}^{3+}$ 間のイオン結合は伝導電子によって著しく遮蔽され弱められることになる。つまり、伝導電子は金属結合を作るが、他方、イオン結合性を弱める結果になる。弾性定数の値から硼素格子の結合は固く、これから求めたデバイ温度は高い。低い温度領域の比熱から求めたデバイ温度は低く、音響モードの他に低いエネルギーをもつ振動モードが存在することが示めされた。これは、金属—硼素間のイオン性結合が伝導電子によって弱められ、金属イオンが動きやすくなることに対応している。

次に、負の電荷を持った硼素格子と金属イオンとからなる金属硼化物における伝導電子の散乱機構をも取扱う。

4.4 電気的性質

部分的イオン性を示す金属硼化物の伝導電子の散乱機構には、光学振動モードによる散乱が予想され、この点について検討を進めた。従来の、他の希土類六硼化物の電気性質の研究は純度の悪い多結晶体について行われて、電子状態についての知識をあたえるものではなかった。高純度単結晶について正確な結果を得るよう努めた。

4.4.1 LaB₆

MB₆では金属の正イオンと B₆ 負イオンの間に働くイオン性結合がある程度存在すると考えられている²⁾。前節で述べた Γ 点での光学モード F_{1u} は分極モードであり赤外活性である。この分極モードが伝導電子の散乱に寄与し、電気抵抗の温度依存性を通常の金属と異なるものにすることは十分期待できる。いうまでもなく、通常の金属では分極モード自体が存在せず伝導電子は主に音響フォノンによる散乱と不純物による散乱を受け、前者は Grüneisen の式によって与えられる電気抵抗を与え、後者は温度に依存しない抵抗を与える。

得られた LaB₆ 単結晶の中でも抵抗比 450 を示した試料についての電気抵抗を図 17 に示す²⁵⁾。300K の抵抗値は $8.90 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 、4.2K では $2.0 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。抵抗の温度依存性の全体的形状から主な散乱は音響フォノンによるものであることは明らかであるが、前節のデバイ温度の値を考慮すれば、室温領域でなお電気抵抗 ρ が $T^{1.5}$ に比例する。LaB₆ に対しては、遷移金属でみられるような s-d 散乱は考えにくく、電子間散乱も大きくないと考えられる。事実これらの散乱機構を仮定した解析では満足のいく結果を与えることはできなかった。光学フォノンの分極モードによる散乱を考えると Howarth²⁶⁾ らの与えた近似式、

$$\rho_{op} = c \left[\frac{T}{\theta_E} \sinh^2 \left(\frac{\theta_E}{2T} \right) \right]^{-1}$$

を用いて、LaB₆ の電気抵抗を次式で近似する。

$$\rho(T) = A + B \left(\frac{T}{\theta_R} \right)^5 J_5 \left(\frac{\theta_R}{T} \right)$$

$$+ c \left[\frac{T}{\theta_E} \sinh^2 \left(\frac{\theta_E}{2T} \right) \right]^{-1}$$

ここで θ_E は光学フォノンのアインシュタイン温度、 θ_R はデバイ温度を表わし、 A は不純物、格子欠陥による散乱項に対応し、第 2 項が音響フォノンによるグリュナイゼンブロッホ項である。最小二乗法により求められた最適の組み合わせは、 $\theta_R = 245\text{K}$ 、 $\theta_E = 920\text{K}$ 、 $A = 0.020 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 、 $B = 24.1 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 、 $C = 3.48 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ である。得られた曲線は図の実線で表わしているが、データとの一致は満足すべきものである。分極モードによる散乱は、低温でほとんど寄与せず、100K 附近から現われ始め室温附近では、全抵抗値の約 1/3 を占める程になっている。実際のフォノン分散関係は前節で述べたように低エネルギー領域で不確かさが残っており、ここで行われた解析との対応はまだ十分でない。

4.4.2 その他の希土類六硼化物

CeB₆

Ce を含む化合物が異常な性質を示すことは近年注目を集めており、比較的良好に調べられている典型的な化合物の一つに CeAl₃ があるが、CeB₆ もこれに類似の性質をもつようである。CeB₆ の電気抵抗は図 18 に示すように、Kondo 的振舞いがみられる²⁷⁾。2.4K 以下の電気抵抗の急激な減少

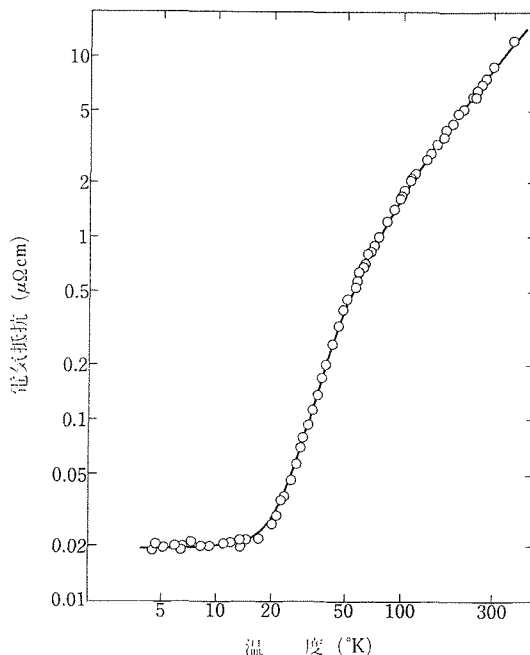
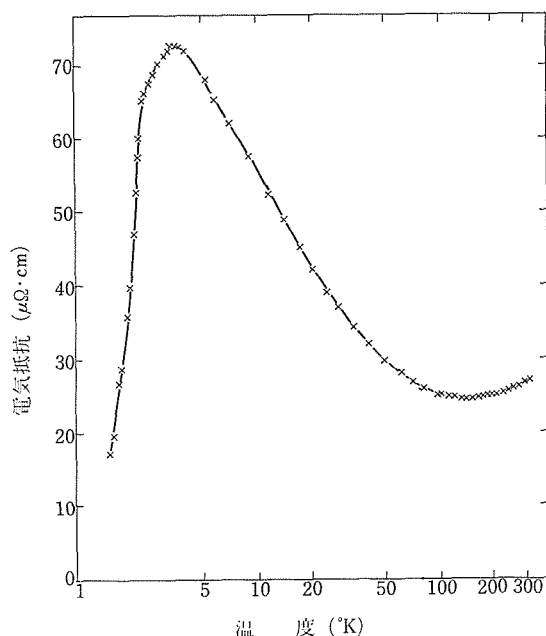


図17 LaB₆ の電気抵抗, $I \parallel [001]$, $R. R. \approx 450$,

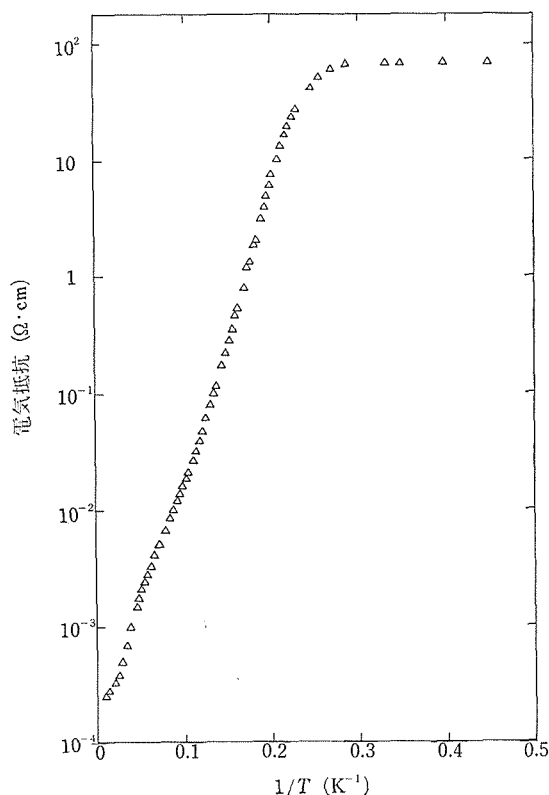

 図18 CeB₆の電気抵抗 $I \parallel [001]$

は反強磁性秩序によるものであろう。

SmB₆

SmB₆ではSmイオンが2価と3価の混合原子価状態にあることは既によく知られていて、それぞれ3対7の比で存在していることがメスパー効果その他¹³⁾で調べられている。これから0.7個/Smの伝導電子をもつはずであるが、電気抵抗の振舞いは半導体的である。帯域精製を4回行った最も純度の高いSmB₆単結晶について測定を行った結果を図19に示す。室温付近で約190 μΩ·cmの値をもち、50 K以下から急速に立ち上がり、約3 K以下で飽和値に達するように見える。10 K以下の電気抵抗から、活性化エネルギー、 5.5×10^{-3} eV、飽和値、70.4 Ω·cmが求められた。

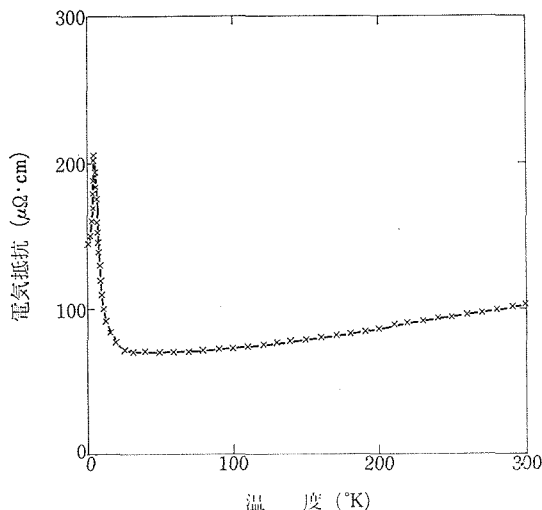
活性化エネルギーの値は試料依存性があり、一般に高純度試料ほど高い値を与えるようである。飽和値に関しては試料依存性のみならず、試料表面処理状態にも依存し、上記試料を再研磨した時の飽和値は45 Ω·cmに下がっている。これから試料の表面伝導が飽和値に寄与していることが考えられ、事実LEEDによるSmB₆清浄表面の観察は超周期構造の存在を示している²⁹⁾、結晶内部とは異なる欠陥構造を表面がもつことになり、結晶内部とは異なった抵抗値を示すことは期待できる。一方、単結晶試料を空気中で800°Cに加熱、約


 図19 SmB₆の電気抵抗 $I \parallel [001]$

1時間表面を酸化し、完全に絶縁体で覆われた状態で電気抵抗を測定した結果は、飽和値は表面酸化を行わない場合の約3倍程上昇したものの、飽和現象そのものは依然として残ることが示された。SmB₆の性質についての理論的考察は既にいくつかなされている。糟谷²⁷⁾は、Smの4fバンドがフェルミエネルギーの位置に存在するためにフェルミ・エネルギー直上にmobility edgeが生成するというモデルが現象をかなり良く説明することを示している。しかし、SmB₆に関する種々のデータが強い試料依存性を示すことに大きな問題点があり、十分な理解は今後に残されている。

EuB₆

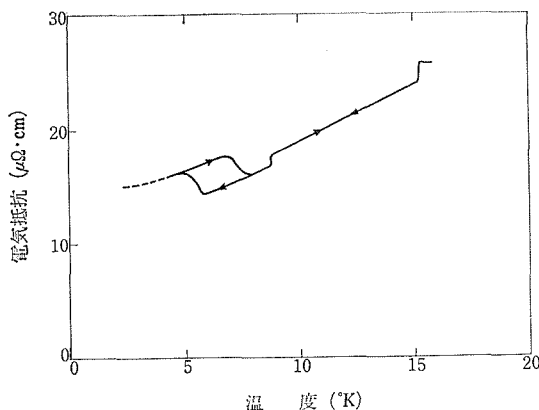
多結晶を用いた測定から、EuB₆は従来約10 Kに強磁性転移点をもつ磁性半導体であるとされていた³⁰⁾。しかしながら、単結晶試料を用いた測定³¹⁾では例えば図20に示すように電気抵抗の振舞いは明らかに金属的であり、転移点は約6 Kと低くなっている。更に初期帯磁率等の測定から磁気秩序が強磁性ではなく反強磁性的になっていることが示された。EuB₆を4fバンドが伝導帯の一番

図20 EuB_6 の電気抵抗 $I \parallel [001]$

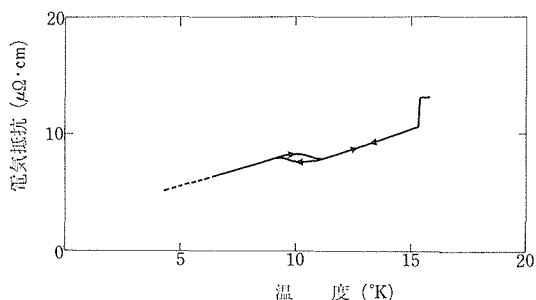
底の部分にわずかに重なっているような半金属と考えると上記の現象は一応説明できる。単結晶 EuB_6 は欠陥、不純物等の少ない状態にあり、伝導帯の底に伝導電子が 0.03個/ Eu 程度存在するような半金属で、この伝導電子を通しての $4f$ 電子の相互作用により反強磁性的（磁気構造は不明である）秩序をもつと考えられる。一方、多結晶体 EuB_6 は単結晶に比し、より多くの欠陥をもつことにより伝導帯にほとんど伝導電子が存在しなくなり半導体的振舞いを示すようになり、また磁気相互作用も伝導電子の減少に伴い強磁性秩序へと変化する。しかしながら EuB_6 についても SmB_6 同様測定データは強い試料依存性を示し、また単結晶と同じ性質を持つ多結晶体を作ることができないなどの問題が残っている。

GdB_6

GdB_6 単結晶の電気抵抗の温度依存性を図21に

図21 GdB_6 の電気抵抗 $I \parallel [001]$

示す。従来報告されていた 15.3K での反強磁性転移に伴う急激な抵抗減少の他に、8.8K でのスピン再配列によるものと思われる抵抗の折れ曲がり、降温時 5.7K, 昇温時 6.9K に転移点をもつヒステリシスのある抵抗異常が新たに観測された。後者の抵抗異常何はらかの構造相変態に伴って起っている可能性が考えられる。これらの転移に伴う抵抗の温度依存性の磁場効果は非常に大きいことがわかった。一方、試料の純度の向上に伴い、図22に示すようにスピン再配列に伴うとみられる抵抗異常が観測されなくなると共に、構造相変態に伴うと思われる抵抗異常の温度は 10K で上ま昇し、ヒステリシスの幅は狭まり、昇、降温時の転移温度にほとんど差がみられなくなる。これらに対する理論的考察はまだ全くなされていない。

図22 GdB_6 の電気抵抗 $I \parallel [001]$ 、図21に比し純度が改善された試料についての測定

4.4.3 まとめ

LaB_6 の伝導電子の散乱には光学振動モードが寄与することが明らかとなり、通常の金属及び合金とは異なった特質をもつことが明らかとなった。他の希土類六硼化物を用いた単結晶も比較的高純度のものにかかわらず、試料依存性があり、これが現象の解明を妨げる大きな原因の一つと思われる。今後の問題としては、試料依存性が結晶のどの特性と関連するかをつきとめ、特定の物性現象を示す単結晶が意図して作製できるような技術が確立されることが問題の解決にとって必要ではないかと思われる。また、希土類不純物が磁気的相互作用を通して、各種の物性現象に大きな影響を与え得ることから、希土類不純物分析及びその精製技術の改良が今後、より重要になってくるものと思われる。

4.5 LaB₆ のドハース・ファンアルフェン効果と電子構造

4.5.1 ドハース・ファンアルフェン効果から得られる情報

1930年、オランダの W. J. de Haas と P. M. van Alphen³²⁾ が発見した、低温におけるピスマスの帯磁率の磁場に対する振動現象は、ドハース・ファンアルフェン効果³³⁾ (de Haas-van Alphen 効果、以下 dHvA 効果と略す) と名づけられ、当時いささか奇妙な現象であったものが、現在では化合物においても観測条件が整えば観測できるような、一般的な現象として理解されるようになった。しかもその実験上の意義は、後述のごとく、電子構造決定の際に重要な働きをするものとしてますます大きくなっているといえよう。

dHvA 効果は、磁場 (H) による伝導電子の量子化に起因して、伝導電子の反磁性帯磁率が磁場の逆数に対して周期的に振動する現象で、一般に次式のような磁場及び温度 (T) 依存性を示す。

$$\vec{M}(H, T, \theta) = \sum_i \vec{A}_i(H, T, \theta) \cos(\pi g_i m_i^* / 2m_0) \times \sin(2\pi F_i(\theta) / H + \beta_i(\theta)), \dots (14)$$

$$\vec{A}_i(H, T, \theta) = \vec{C}_i(\theta) H^{-1/2} T \exp(-2\pi^2 m_i^* k_B T_D / e\hbar H) [\sinh(2\pi^2 k_B T / \hbar \omega_{Ci})]^{-1} (15)$$

A_i 、及び $2\pi F_i / H + \beta_i$ は、与えられた磁場及び温度における振動数 F_i をもつ振動の振幅及びその位相であり、 $\vec{C}_i$ は、フェルミ面 (伝導電子のフェルミエネルギーにおける等エネルギー面) の形状によって決まる量である。(14)、(15) 式の中の記号は

$$\begin{cases} g, & \text{電子の } g \text{ 因子,} \\ m_i^*, & \text{電子の有効質量, } m_0 \text{ は静止質量} \\ T_D & \text{ディングル温度} \\ \omega_{Ci} = eH / m_i^* c, & \text{サイクロトロン周波数} \end{cases}$$

である。なお θ は磁場方向を表すパラメータである。dHvA 振動数は磁場方向に垂直なフェルミ面断面の極値 $S_i(\theta)$ に比例している。すなわち

$$F_i = (\hbar c / 2\pi e) S_i(\theta) \dots (16)$$

の関係 (Onsager の関係式³⁴⁾) による。dHvA 振動数を実験的に決定するとフェルミ面の断面が Onsager の関係式より求まる。種々の角度方向からみたフェルミ面断面 (極大あるいは極小値) が得られると三次元的なフェルミ面の形状、大き

さを決定することができる。

dHvA 効果より得られるもう一つの大きなパラメータは、振動振幅 (磁場一定) の温度依存性から求められる電子の有効質量である。すなわち

$$A_i \propto T [\sinh(2\pi^2 k_B m_i^* T / e\hbar H)]^{-1} (17)$$

の関係式より有効質量を実験的に決定することができる。

dHvA 効果の実験より得られる情報としては、フェルミ面断面、有効質量以外に、 g 因子、ディングル温度 (電子の緩和時間に関するパラメータ) 等があり、更には位相 β_i より断面が極大値かあるいは極小値かを定めることが可能である。最近では、振動振幅の絶対値からも情報を得ようという研究が行われている。

本研究では、dHvA 振動数の測定を中心に、LaB₆ のフェルミ面を決定することに主眼をおいた。金属六硼化物の電子構造についての実験データはほとんどなく、特にフェルミ面に関する実験は皆無であり、電子構造の計算が行われても、それが正しいかどうかを判定することは不可能に近い状況であった。金属六硼化物の中でも LaB₆ は、第3章に述べたように高純度大型単結晶育成が可能となり、以下に述べるようにフェルミ面を直接的にみるできるようになった。

4.5.2 実験装置及び観測条件

dHvA 効果の測定には、磁場変調法³⁵⁾を採用した。測定装置のブロックダイアグラムを図23に示す。実験条件としては、試料温度 1.5K、磁場は

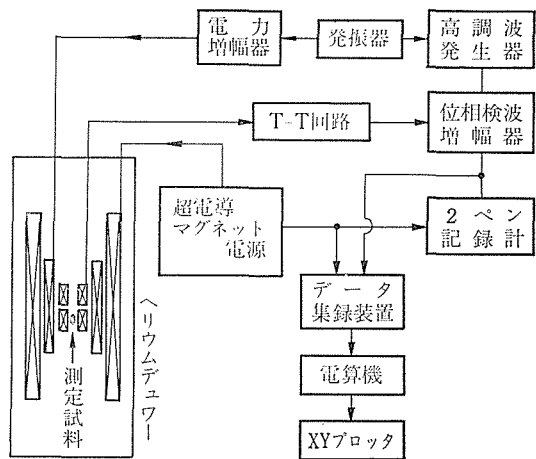
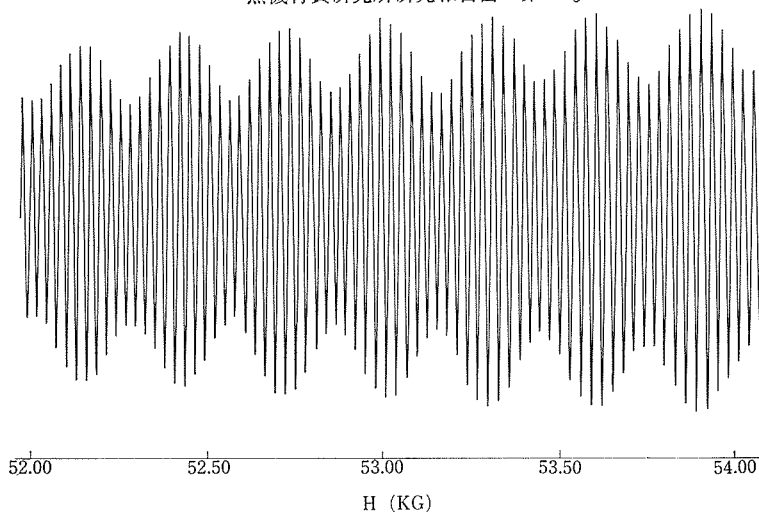


図23 dHvA 効果測定装置のブロックダイアグラム。

図24 LaB₆ の dHvA 振動. $H \parallel [110]$

60KG まで、変調周波数は 400Hz、検出周波数は主に 800Hz である。ピックアップコイルの出力は、T-T 回路を用いて基本周波数を除去したのち、ロックインアンプで増幅し、倍周波数成分のみを検波することにより d^2M/dH^2 に比例した直流電圧を得ることができる。図24に LaB₆ の dHvA 振動を示したが、縦軸の dHvA 信号と横軸の磁場強度を紙テープに集録し、電算機でフーリエ解析 (FFT 使用) することにより dHvA 振動数を求めた。

dHvA 効果を観測するには、種々の要件を満たさねばならない。試料に要求される条件としては、(1)伝導電子が多数存在し、いわゆる縮退していることが必要である。このことは、dHvA 効果は金属のような電気良導体 (金属、半金属、導電性化合物、縮退半導体) においてのみ観測されるということになる。(2)電子易動度が大きいことが必要である。このためには、試料は不純物及び欠陥の少ない高純度物質でなければならない。dHvA の振動振幅は不純物 (欠陥) 量に敏感に左右され、不純物 (欠陥) が多いと指数関数的に減少してしまう。(3)試料は単結晶でなければならない。フェルミ面は一般に異方性をもつために、多結晶体では、信号強度が非常に小さくなるとともに、観測されたとしても得られる情報は少ないものとなる。実験上要求されるものとしては、(1)試料を低温に保つことである。電子易動度を大きくするために (フォノンとの散乱を小さくするために) 試料を、一般には、液体ヘリウム温度 (-269°C)

以下に冷却する。(2)信号強度を大きくするために、なるべく大きい磁場強度をもつマグネットを用いる。磁場の一様性は、試料の大きさ、及び dHvA 振動数にも依存するが、 $10^{-4}/\text{cm}^3$ の均一度は要求されるものである。なお超伝導マグネットは、以上の磁場及び温度条件を容易に満たしうる装置として、dHvA 効果の測定には、よく適合した装置となっている。結論としては、 $\omega_c\tau > 1$ をみたす高純度単結晶の育成が重要となる。これは、書き換えると $\mu H > 1$ (μ は電子易動度) となる。磁場として本測定で使用している超伝導マグネットの最大磁場強度 60KG を用いると、この条件は

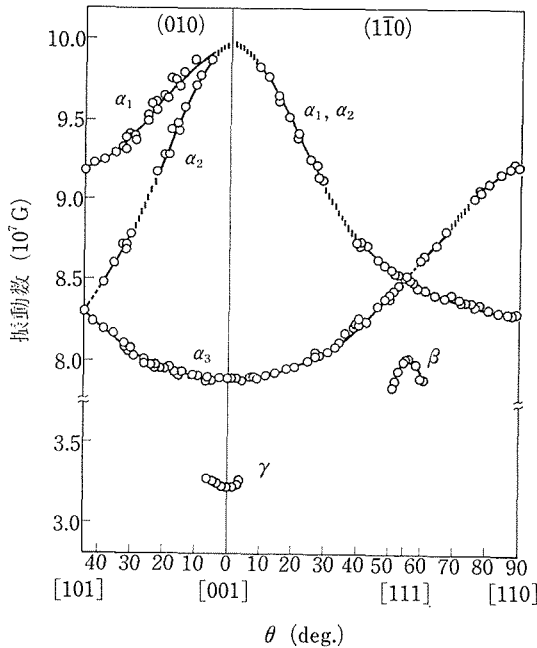
$$\mu > 1700 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec} \dots\dots\dots (18)$$

となる。LaB₆ はこの種の化合物にしては、易動度が大きく、かつ高純度単結晶の育成が可能となり、信号検出を試みた結果、図24に示したような大きな信号を観測したわけである。なお LaB₆ の dHvA 効果は、我々とは独立に Arko ら^{8,36)} も観測しており、必要に応じて比較検討を試みる。

次の節で記述される実験に用いた LaB₆ は、残留抵抗比が約 740 の値を示し、LaB₆ の純度としては、現時点で最も良い試料である。dHvA 測定試料は $1.5 \times 1.5 \times 3.5 \text{ mm}$ の大きさのもので磁場方向を (010), ($1\bar{1}0$) 面内で回転 (実際は、一定方向の磁場中で試料を回転) させて、データをとった。

4.5.3 実験結果

観測した dHvA 振動数は、 10^6 ガウス (G) から 10^8 G にまたがる³⁷⁾。 10^7 G オーダの振動数の角


 図25 10^7G オーダの dHvA 振動数の角度変化

度変化を図25に示した。α振動数(図参照)は、(010)面では、3ケのブランチをもつが(110)面では、 α_1 と α_2 ブランチが縮退して、2ケのブランチになる。α振動は、大部分の角度方向で、振幅の大きい信号であるが、図25に示した縦線の入った領域では、振動は消滅する。図26は、(010)面における α_1 、 α_2 、 α_3 各振動の振動振幅の角度変

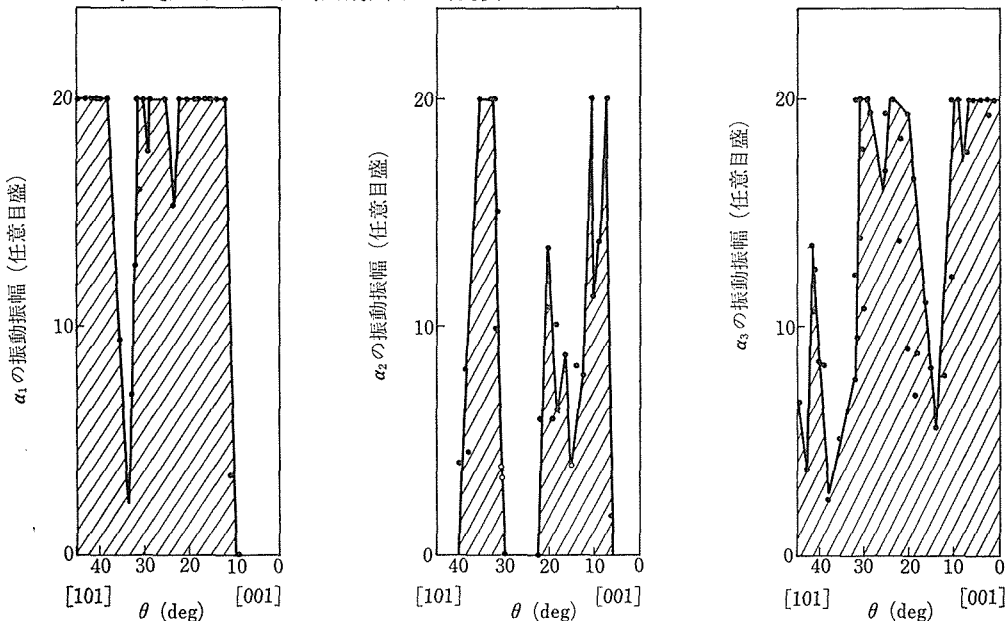
表3 α振動が消滅する角度領域

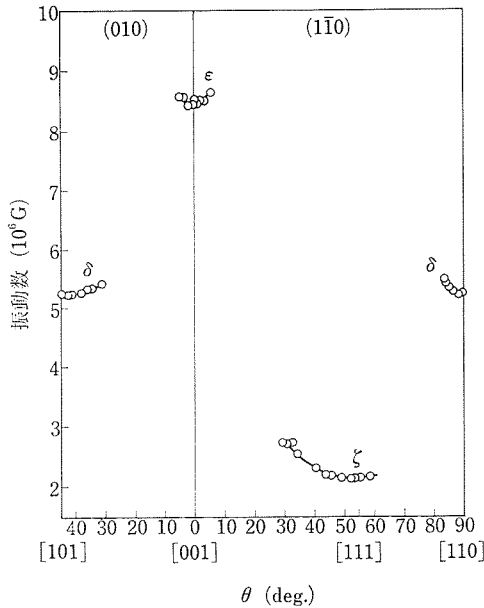
ブランチ	(010)	(110)
α_1	0 ~ 9	0 ~ 9, 30 ~ 39
α_2	0 ~ 6, 23 ~ 30	
α_3		68 ~ 75

化である。ただし最大振幅は、いずれも20にしている。表3は、振動が消滅する角度領域である。(010)面の α_2 ブランチの40~50°、(110)面の α_3 ブランチの[111]から59°、の各領域(図25の点線の領域)ではあとで説明するように、振動は消滅しているのではなく、信号が非常に小さくなっているものと考え。有効質量については、(110)面の α_3 ブランチの $\theta=7^\circ$ 、と 52° では、振動振幅の温度依存性の測定より、 $m^*/m_0=0.64\pm0.02(\theta=7^\circ)$ 、 $0.67\pm0.02(\theta=52^\circ)$ を得た。

10^7G オーダの振動としては、α振動以外に、β振動とγ振動が観測されている。β振動は、(110)面の[111]近傍($\theta=51\sim61^\circ$)、γ振動は(010)、(110)各面内の[001]近傍においてのみ観測できる。

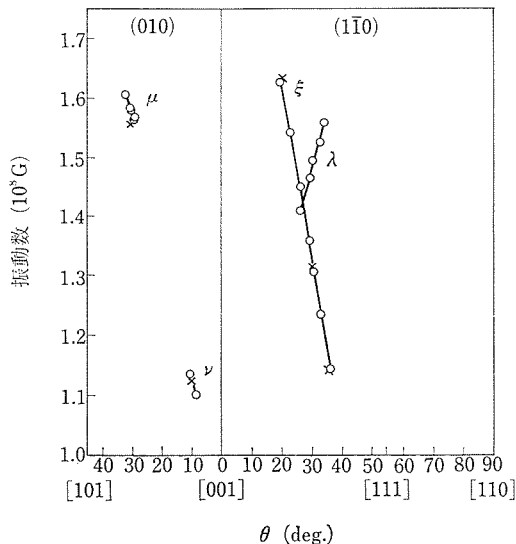
10^6G オーダの振動数の角度変化を図27に示す。ε振動は、[001]方向から6°以内で観測できる。δ振動は、[110]近傍で観測されるのであるが、(110)面では $\theta=83^\circ$ で振動が消滅し、(010)面では、 $\theta=30^\circ$ で消滅する。δ振動数の角度変化は、(010)面よりも(110)面の方が急激である。この


 図26 α_1 、 α_2 、 α_3 ブランチの振動振幅の角度変化。 $H \parallel (010)$ 。

図27 10⁸G オーダの dHvA 振動数の角度変化

ブランチの最小振動数は、 $5.25 \times 10^6 \text{G} (H \parallel [110])$ である。(110)面では、もう一つの振動、すなわち ξ 振動が観測されている。観測領域は $\theta = 29 \sim 65^\circ$ である。

$1 \times 10^8 \text{G}$ より大きい振動数の角度変化を図28に示す。数多くの和振動数とハーモニックスが観測されているが、これは、図にはのせていない。(010)面では、 μ 振動と ν 振動が観測されているが、その領域は極めて小さく、前者では、 $\theta = 29 \sim 32^\circ$ 、後者では、 $\theta = 8 \sim 11^\circ$ である。(110)面では

図28 10⁸G オーダの dHvA 振動数の角度変化

も2種類の振動が観測されている。 λ 振動数は、[001] からはなれると増大するが、他方、 ξ 振動数は急激に小さくなる。 ξ ブランチの観測領域は、比較的大きく、 $\theta = 19 \sim 36^\circ$ である。全般的にみると、 10^8G オーダの振動は極めて弱く、したがって λ , μ , ν , ξ 各ブランチの観測領域は、より広い可能性を有している。

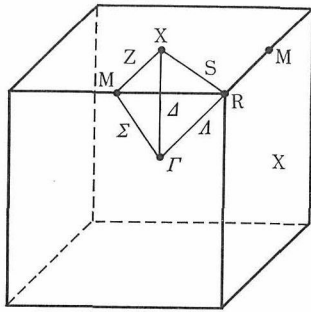
4.5.4 フェルミ面モデル

dHvA 振動数 F より、波数空間 k におけるフェルミ面断面積 S を、(3) 式を用いて計算することができる。

$$S = 0.9551 \times 10^8 \times F (\text{cm}^{-2}). \dots\dots(19)$$

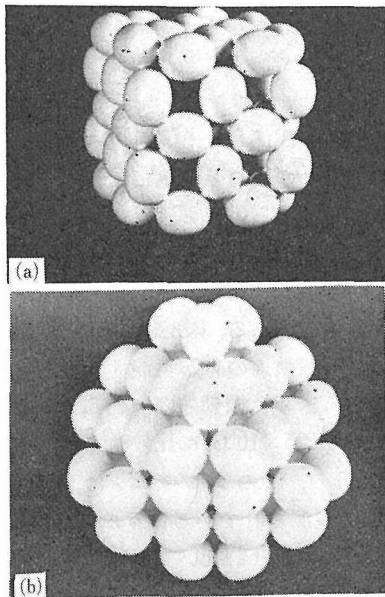
したがって 4.5.3 の振動数から導いたフェルミ面の極値断面積の大きさ及び角度変化を詳細に検討することによってフェルミ面の三次元的な大きさ・形状が決定される。更にフェルミ面の対称性が明確にされれば、フェルミ面の中心が逆格子空間のどの位置にあるかを推定することができる。

図25, 27, 28から容易にわかるように、 α 振動は、他の振動に比してほとんどの角度領域で観測されており、 LaB_6 の主なフェルミ面に対応していると考えるのが妥当である。なお、あとで述べるように、 α 振動数によってつくられた三次元フェルミ面によって、他の振動もよく説明されることがわかり、この仮定の正しさを証明している。 α 振動数に、図25に示すような3ケのブランチが存在するということは、 α ブランチは少なくとも3ケあるいは6ケの等価なフェルミ面に対応していることを示すものである。更にこのブランチに対応するフェルミ面の対称性をみることは、比較的容易である。すなわち、(010)面の α_1 ブランチの角度変化から、[010]を対称軸とする4回対称性があり、更に4回対称軸に垂直な2ケの対称軸のまわりに2回対称性がみられる。このような対称性は、 α フェルミ面の中心は、単純立方格子のブリュアン帯域のX点あるいはM点にあることを示す(図29参照)。このことは、 α フェルミ面は、3ケの等価なフェルミ面よりなることを結論づけている。フェルミ面の中心が、X点にあるかM点にあるかは、dHvA 効果の実験から決定することは不可能であるが、仮にX点にあるとして、フェルミ面を構成してみる 4.5.7 で示すように、最近のバンド計算では、X点にフェルミ面の中心が


 図29 LaB₆ ブリュアン帯域

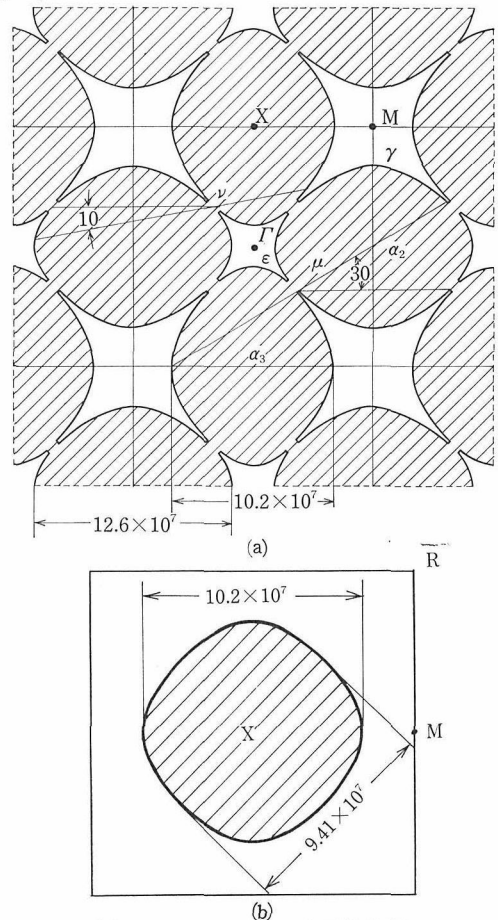
ある.)

α フェルミ面の大きさを (19) を用いて求め、その中心を X 点においてみるとわかることであるが、 α フェルミ面は、 Γ M 線上でほとんど接触するということである。このことは、 α フェルミ面が多重連結フェルミ面を構成していることを示唆している。次のような実験事実、フェルミ面の多重連結性を裏付けるものとして重要である。すなわち① (010) 及び (1 $\bar{1}$ 0) 面の α_1 , α_2 振動が、[001] 近傍で消滅すること。② (010) 面の α_2 振動が $\theta=25^\circ$ 近傍で消滅すること。③ (1 $\bar{1}$ 0) 面の $\alpha_1(\alpha_2)$ 振動が $\theta=35^\circ$ 近傍で消滅すること。④ (1 $\bar{1}$ 0) 面の α_3 振動が $\theta=70^\circ$ 近傍で消滅すること、である (図25及び表3 参照)。かくして LaB₆ のフェルミ面として、[110] 方向に連った多重連


 図30 LaB₆ のフェルミ面モデル

- (a) (100) 近傍からみた写真
(b) (111) 方向からみた写真

結フェルミ面を考えることができる。このようにして得られた多重連結フェルミ面は dHvA 効果の実験が観測した他の振動、例えば、 γ , β , δ , ϵ , ζ 等のブランチをよく説明することができることから、LaB₆ のフェルミ面の主要なものであるという結論を導くことができる。図30は、LaB₆ フェルミ面モデルの写真である。真のフェルミ面形状とは若干異なっている。図31に示した Γ XM 及び XRM 面でのフェルミ面断面積の形状は、真のフェルミ面に非常に近いものと考えられるものである³⁷⁾。


 図31 LaB₆ のフェルミ面断面積

- (a) Γ XM 面 (b) XRM 面

4.5.5 実験結果の解釈

α 軌道は、図31に示したように、X 点のまわりの電子軌道と解釈される。このブランチの振動振幅が、図25の縦線の領域で消滅することも、 α フェルミ面の多重連結性により説明できる。図25の点線領域は、振動振幅の非常に小さい、信号検出

の困難な角度領域と考えられる。なぜなら、(110)面内の $\theta=50^\circ$ と [111] の間でも、同じ理由で、 $\alpha_1(\alpha_2)$ 振動は非常に小さいと考えられるが、信号検出に成功しているからである。

(110) 面の [111] 近傍で観測される β ブランチは、 Γ 点を中心として、6 本の α フェルミ面をまわる電子軌道に対応している。 $H \parallel [111]$ におけるこの種の振動数は、 $(5.0 \sim 8.9) \times 10^7$ G と見積もられ、実測値 8.02×10^7 G をカバーしている。 β 軌道は図32(a)に示すようなものである。

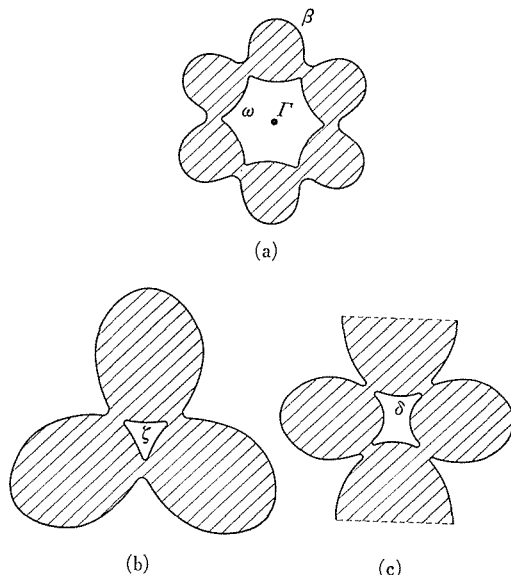


図32 LaB₆ フェルミ面上で観測される軌道
(a) β , ω 軌道, $H \parallel [111]$, (b) ζ 軌道,
 $H \parallel [111]$ (c) δ 軌道, $H \parallel [110]$

γ 軌道は、図9(a)に示すように、M点のまわりの正孔様軌道である。したがって、 γ ブランチの観測領域は、[001] 近傍に限られてしまう。 $H \parallel [001]$ における γ 振動数の実測値と計算値を表4に示した。表4には、他のブランチの振動数についても示してある。

ϵ 軌道は、図31(a)に示したように、 Γ 点のまわりの正孔様軌道と解釈される。したがって、観測領域は、期待されるように狭い領域となる。 $H \parallel [001]$ における ϵ 振動数の計算値は、 8.49×10^6 G となり、実測値の 8.45×10^6 G と非常に近い値を示す。

ζ 軌道は、図32(a)に示したように、3 本の α フェルミ面によって囲まれた三角形の軌道をもった正孔様軌道である。 ζ 振動数の角度変化もこの

表4 dHvA 振動数の実験値と計算値の比較

H	ブランチ	dHvA 振動数 (実験)	dHvA 振動数 (計算)
[001]	α	7.89×10^7 G	7.89×10^7 G
	γ	3.22×10^7	3.27×10^7
	ϵ	8.45×10^6	8.49×10^6
[110]	α	9.21×10^7	
	α	8.30×10^7	
	δ	5.25×10^6	5.6×10^6
[111]	α	8.51×10^7	
	β	8.02×10^7	$(5.0 \sim 8.9) \times 10^7$
	ζ	2.13×10^6	2.2×10^6

解釈から期待される通りである。 $H \parallel [111]$ における計算値は、 2.2×10^6 G となり、実測値の 2.13×10^6 G に非常に近い。Arko ら⁸⁾ の観測している A ブランチ (文献8の図4参照) は、我々の ζ ブランチに対応するものである。 $H \parallel [111]$ 近傍では、Arko らは、我々の検出していない ρ ブランチを観測しているが、解釈は試みていない。[111] 近傍では、図32(a)に示すように Γ 点のまわりの正孔様軌道が考えられるが、この面積を見積り、振動数に換算すると、 $(13 \sim 14) \times 10^6$ G となる。Arko らの ρ ブランチの値は、 9.3×10^6 G であるのでやや小さいが、上記のような軌道と考えるのが妥当である。我々は、これに ω 軌道と名づけて、図32(a)に示した。なお同じ Γ 点を中心としてまわる電子軌道が β 軌道であることは前に述べたとおりである。

[110] 近傍で観測される δ 軌道は、Arko らは、ネックのまわりの軌道と考えているが、我々のフェルミ面モデルから計算されたネックの大きさ ($H \parallel [110]$) は振動数にして、約 1×10^6 G であり、 δ 振動数の約 1/5 となっていることから別の解釈の方がよさそうである。図32(c)に示した Γ M 軸のまわりの正孔様軌道の方が可能性がある。この軌道の面積から求めた振動数は、約 5.6×10^6 G であり、実測値 5.25×10^6 G に比較して悪い値ではない。Arko 等の、この ν_1 ブランチは、[110] から $\theta \sim 60^\circ$ まで観測されているようにみえるが我々の考えによれば、せいぜい $\theta \sim 75^\circ$ までしか観測されていないと考える。それ以上のデータは別なブランチであり、我々の ξ ブランチにつながるものであると考えればよい。

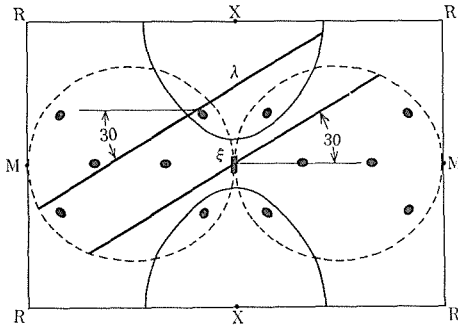


図33 $1 \times 10^8 \text{G}$ より大きい振動数に対応する電子軌道. $H \parallel (1\bar{1}0)$.

10^8G オーダの振動数に関しては、 λ , μ , ν , ξ ブランチが観測されているが、これらの振動振幅は、非常に小さく、信号検出は容易ではない。 α ブランチの最大振動数は $\sim 1 \times 10^8 \text{G}$ であるので、この値より大きい振動数をもつ振動は、ネックにまたがった、2ヶ以上の α フェルミ面上の電子軌道に対応しているといえる。(110) 面の ξ 軌道は、この典型的な軌道であり、 $\theta = 30^\circ$ における軌道の例を図33に示した。2～3の磁場方向における ξ 軌道の囲む面積から求めた振動数を図28に×印で附加した。図から明らかなように計算値と実測値との一致は極めてよい。(010) 面の ν 軌道も図31(a)にしたようにネックにまたがった電子軌道であると考えられる。

μ , λ 軌道については、このような磁場方向では、極値をもたないという本質的な困難を伴い、通常の dHvA 効果では、説明できないものであるが、次のような解釈を試みた。Azbel³⁸⁾ と Roth³⁹⁾ は、“8の字軌道”による帯磁率への寄与として、dHvA 効果と同じような振動現象が生じる可能性を論じている。Roth によれば、 S_1 と S_2 を“8の字軌道”によって囲まれる面積とすれば、

S_1 , S_2 , $S_3 + S_2$ に対応して、Onsager の関係式に基づく振動数をもった振動が観測されると予言している。しかしながら、このような現象が実験的に確認されていないようである。 μ 軌道の場合、振動数から求めた面積は、図31(a)に示すような α_2 と α_3 のフェルミ面断面積の和にほとんど等しくなっている。したがって、ここでは、 μ 軌道は、“8の字軌道”に基づく電子軌道であると解釈しておく。 λ 軌道も同じように解釈される(図33参照)。 λ , μ の、このような解釈は、今後の問題として検討を重ねる必要があろう。

4.5.6 磁気抵抗効果からみたフェルミ面⁴⁰⁾

dHvA 効果から導いた LaB_6 のフェルミ面は、多重連結フェルミ面であるとして多くの dHvA データを説明することができたが、多重連結性についての直接的な証拠は、低温・強磁場下における磁気抵抗効果の実験からも得られるはずである。dHvA 効果及び磁気抵抗効果の実験結果を総合的に判断することによって真実性の高いフェルミ面を作りあげることができる。強磁場条件下における磁気抵抗の磁場依存性の研究から、フェルミ面に関してどのような情報が得られるかを表5に示した。

測定試料としては、①電流方向 ($I \parallel [1\bar{1}0]$)、残留抵抗比 (RRR) = 300, ② $I \parallel [010]$, RRR = 240 の2種類について、直流四端子法を用いて、横磁気抵抗を測定した。測定温度は 1.5K、磁場は最大 60KG である。なお測定試料は、以下に示す実験結果からも明らかなように強磁場条件に近い条件を満たしており、表5の判定条件が適用できると考えてよい。

初めに、 $I \parallel [1\bar{1}0]$ の試料について測定結果を示す。図34は、一定磁場 56.71KG 中における磁気

表5 強磁場条件における横磁気抵抗効果の振舞

型	compensation の状態	軌道の性質	磁気抵抗の振舞い	ホール電場
I	uncompensated ($n_v \neq n_n$)	全部閉軌道の場合	$\sim H^0$	$\frac{\Omega}{n_v - n_n} \frac{H}{ec}$
II	compensated ($n_v = n_n$)	全部閉軌道の場合	$\sim H^2$	$\sim H$
III	compensated あるいは uncompensated	(k 空間における開軌道の方向が電流方向と γ の角度をなす場合)	$\sim H^2 \cos^2 \gamma$	$\sim H$
IV	compensated あるいは uncompensated	(交叉しない二方向へ開軌道が発生する場合)	$\sim H^0$	$\sim H^{-1}$
V	compensated あるいは uncompensated	singular-field direction	$\sim H^0$	$\frac{-\Omega}{n_A \pm \Delta n} \frac{H}{ec}$

抵抗の角度変化であり、図35～図38は、各方向における磁場依存性である。図から明らかなことは、 $[001]$ 方向は, singular field direction になっていることである。したがって $0 < \theta \leq 3^\circ$ の角度領域では開軌道が発生していると解釈される。更に図34の $\theta \approx 26^\circ$ おける磁気抵抗のピークは、顕著である。上記以外の方向では、磁気抵抗は、磁場

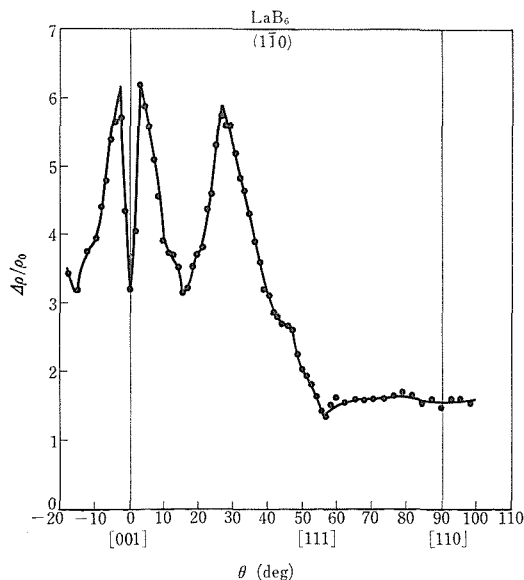


図34 磁気抵抗の角度変化, $I \parallel [1\bar{1}0]$, $H \parallel (1\bar{1}0)$, $H=56.71\text{KG}$ $T=1.5\text{K}$, $RRR=300$

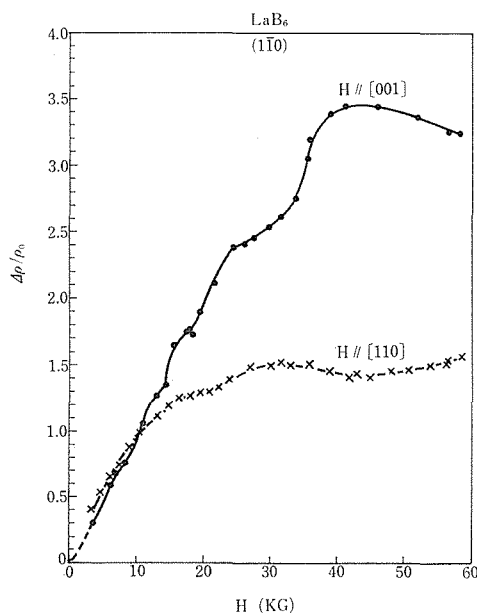


図35 磁気抵抗の磁場依存性, $I \parallel [1\bar{1}0]$, $H \parallel [001]$, $H \parallel [110]$, $T=1.5\text{K}$

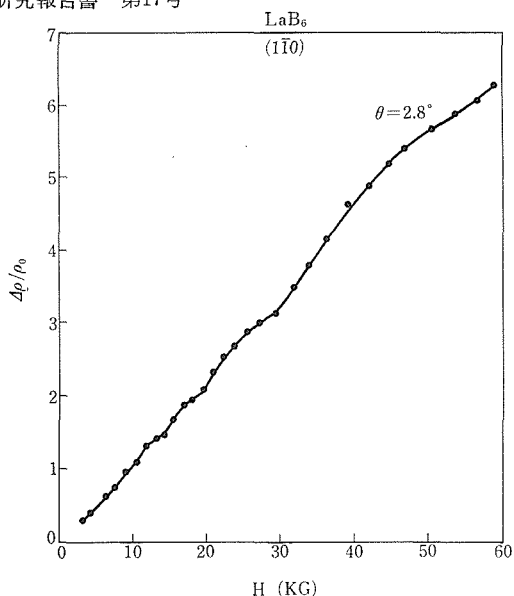


図36 磁気抵抗の磁場依存性, $I \parallel [1\bar{1}0]$, $\theta=2.8^\circ$, $T=1.5\text{K}$.

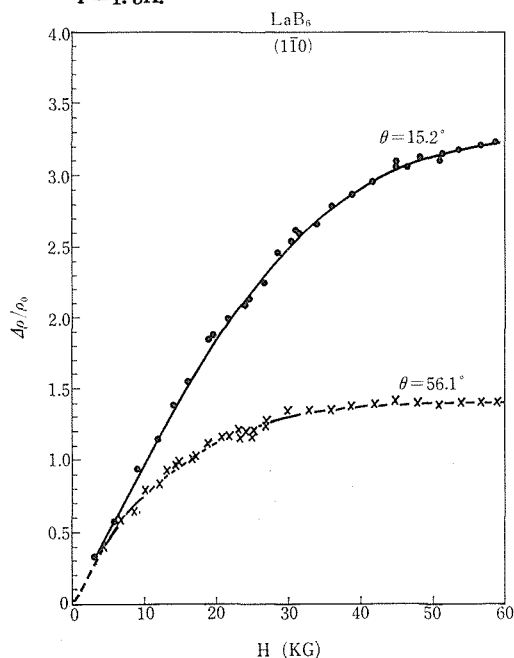


図37 磁気抵抗の磁場依存性, $I \parallel [1\bar{1}0]$, $\theta=15.2^\circ$, $\theta=56.1^\circ$, $T=1.5\text{K}$

に対して飽和するかあるいは、飽和傾向を示すと解釈される。すなわち一般の磁場方向では、磁気抵抗は磁場に対して飽和すると考えられる。このことは、Arko等⁸⁾も確めており、したがって、 LaB_6 は, uncompensated material であるといえる。この結論は、dHvA 結果から導いたフェルミ面が、一種類の電子フェルミ面からなることを考

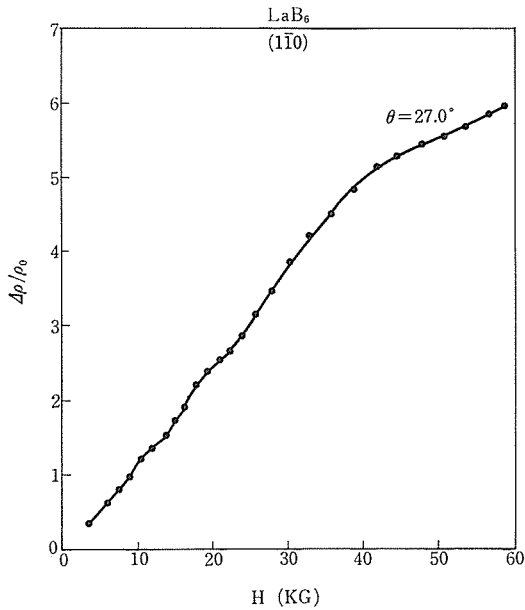


図38 磁気抵抗の磁場依存性, $I \parallel [1\bar{1}0]$,
 $\theta = 27.0^\circ$ $T = 1.5\text{K}$

えれば容易に容認されることである。本実験条件のもとで4.5.4のフェルミ面を詳細に調べると、 $\theta = 25.2^\circ$ のごく狭い領域で図39に示すような開軌道が $[1\bar{1}0]$ （電流方向）に発生していることがわかる。このような開軌道発生を伴う磁場方向では、磁気抵抗は、 H^2 に比例して増大するはずであり、したがって角度変化における $\theta \approx 26^\circ$ での鋭いピークは、このことを反映しているものと考えてよい。なお、磁気抵抗には、長周期振動成分も観測されているが、これについては、あとで考察する。

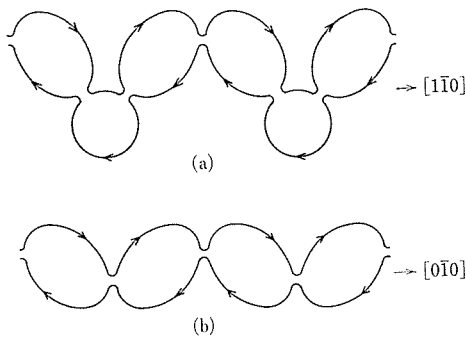


図39 $H \parallel (1\bar{1}0)$ における開軌道の発生, $I \parallel [1\bar{1}0]$.
(a) $\theta = 25.2^\circ$ における $[1\bar{1}0]$ 方向への開軌道
(b) $[001]$ 近傍における $[1\bar{1}0]$ 方向への開軌道

次に $I \parallel [010]$ の試料についての測定結果を図40～42に示す。 $[001]$ 近傍の角度依存性及び $H \parallel$

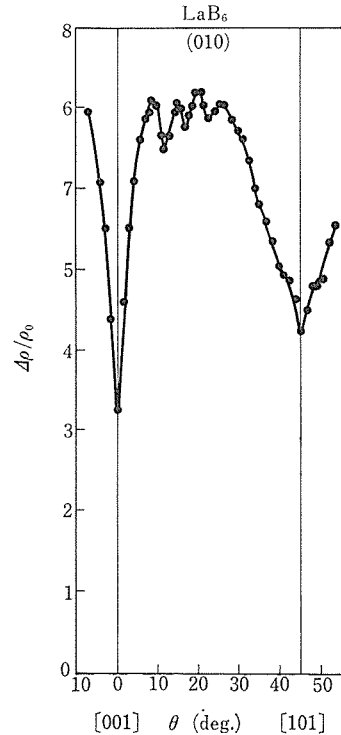


図40 磁気抵抗の角度変化, $I \parallel [010]$, $H \parallel (010)$,
 $H = 56.71\text{KG}$, $T = 1.5\text{K}$, $RRR = 240$

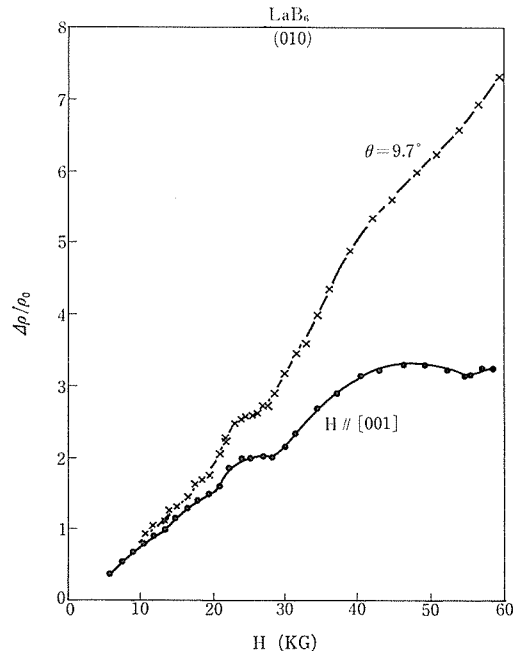


図41 磁気抵抗の磁場依存性, $I \parallel [010]$,
 $H \parallel [001]$, $\theta = 9.7^\circ$, $T = 1.5\text{K}$

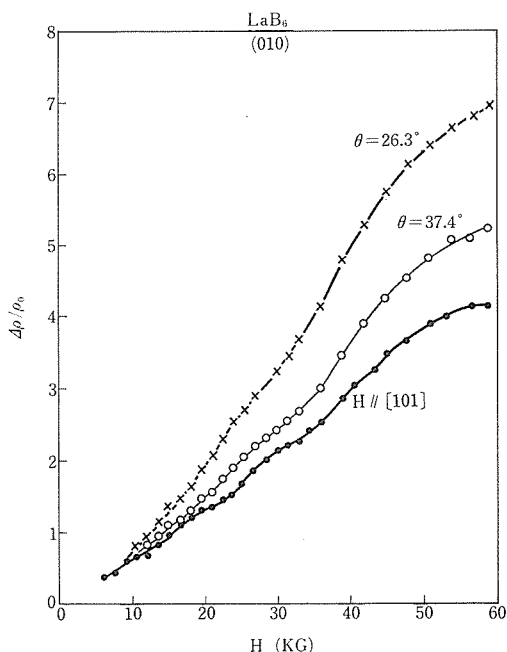


図42 磁気抵抗の磁場依存性, $I \parallel [010]$,
 $H \parallel [101]$, $\theta = 26.3^\circ$, $\theta = 37.4^\circ$ $T = 1.5\text{K}$

[001] における飽和傾向を示す磁場依存性は, [001] がやはり singular field direction になっていることを意味する. [001] 以外の角度方向では, 磁気抵抗は飽和しないと考えられる. $I \parallel [1\bar{1}0]$, $H \parallel [110]$ においては, 磁気抵抗は, 60KG の磁場ではほぼ完全に飽和しているのに反し, $I \parallel [010]$, $H \parallel [101]$ では, 飽和していない. すなわち $H \parallel [101]$ では, 図43に示すように, [010] 方向への開軌道のみが発生していると考えるのが妥当である. 磁場を (010) 面にかけた際には, [001] 方向を除けば, 全領域で [010] 方向 (電流方向) への開軌道が発生していると解釈される.

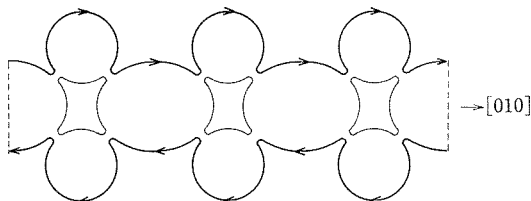


図43 $H \parallel [101]$, ($I \parallel [010]$) における [010] への開軌道

$I \parallel [1\bar{1}0]$, $H \parallel (1\bar{1}0)$ において観測された長期振動は, $I \parallel [010]$, $H \parallel (010)$ では全角度領域で観測されている. しかも図40にみられるように, 振動的な角度変化をも生みだしているようであ

る. この振動数は, 山数が少ないために正確に求めることは不可能であるが, 約 $5 \times 10^4 \text{G}$ であり, しかも 30% 程度の異方性をもっている. 多重連結フェルミ面のネック断面積に対応する振動数は, $1 \times 10^6 \text{G}$ と見積もられているので, 磁気抵抗に観測される長周期の振動現象がシュブニコフ・ドハース効果であると仮定すると, 対応する断面積はネック断面積の約 1/20 となる. したがって, これは, ネック部分の微構造に伴うものであるとも解釈されるが, 次のような理由で, 可能性は小さいと考えられる. (1) $H \parallel (010)$ の全領域で, この振動が観測できるのに反して, $H \parallel (1\bar{1}0)$ では観測領域が, $\theta \sim 0 \sim 10^\circ$, $27 \sim 49^\circ$, 90° に制限される. (2) LaB_6 のバンド計算結果からもこのような微構造をもったネックは考えにくい. 更に我々のフェルミ面モデルでは 60KG 以下の磁場強度では, 磁気破壊 (magnetic breakdown) の効果は考慮に入れる必要はない. したがって, シュブニコフ・ドハース効果, 磁気破壊効果以外の可能な説明として, 磁気フォノン効果による振動現象を考えてみることは, 存用であると思われる. 磁気フォノン効果は, 主に InSb のような半導体で観測されている現象で, LaB_6 のような縮退金属での観測例は, まだない. すなわち, LaB_6 でこの現象が起きるには, 特殊な条件が整う必要があるのである. 磁気フォノン効果に伴う振動数を F_{mp} とすると

$$F_{mp} = (mc/e)\omega_{op} \quad \dots\dots\dots (20)$$

ただし $\hbar\omega_{op}$ は光学フォノンのエネルギーである. dHvA 振動数 F_{dH} は,

$$F_{dH} = (mc/e)(\varepsilon_F/\hbar) \quad \dots\dots\dots (21)$$

である. したがって

$$F_{mp}/F_{dH} = \hbar\omega_{op}/\varepsilon_F \quad \dots\dots\dots (22)$$

(22) に $F_{dH} \sim 9 \times 10^7 \text{G}$, $F_{mp} \sim 5 \times 10^4 \text{G}$, $\varepsilon_F = 2.0 \text{eV}$ を代入すると, $\hbar\omega_{op} \sim 1.1 \text{meV}$ を得る. すなわち, 1 meV 程度の光学フォノンの存在を仮定すれば, LaB_6 で, 磁気フォノン効果が観測されてもよいことになる. このようなフォノンブランチは, まだ, 確認されていないが, LaB_6 の比熱の異常性 (4.3 参照) を考慮すると, その可能性は否定できない.

以上, 磁気抵抗効果の実験結果は, 10^4G オーダーの長周期振動を除けば, dHvA フェルミ面により,

よく説明されることが示された。しかも予想された開軌道の存在を実験的に確認して、フェルミ面の多重連結についての直接的な証拠とした。

4.5.7 電子構造

dHvA 効果と磁気抵抗効果の実験より、 LaB_6 のフェルミ面は、図30に示したような、 $[110]$ に連った多重連結フェルミ面であることが明らかにされたが、これらの実験が契機となって、国内外で、定量的なバンド計算が最近行われた。

金属六硼化物の電子構造は、1954年に Longuet-Higgins 等²⁾が、tight-binding 近似を用いて計算したのが最初である。彼等は、硼素と金属イオンの間には、静電的相互作用のみを考え、硼素間には、硼素の $2s-2p$ 軌道による強い共有結合が存在すると仮定して、次のような計算結果を得た。(1) 硼素格子内の価電子帯を完成させるためには、単位胞当り20個の電子が必要である。この結果、硼素原子 B_6 の価電子18個のみでは不足し、2個の電子が金属原子より硼素骨格に供給されなければならない、(2) 価電子帯と伝導帯の間には、エネルギーギャップが存在する。(1)、(2)の結果は、金属イオンが2価であれば、半導体、3価であれば金属になること

を示し、実験結果を定性的に説明することができた。このあと、Flodmark (1955年)⁴¹⁾は、異なった近似を用いて、また Yamazaki (1957年)⁷⁾は、tight-binding 近似を用いて、Longuet-Higgins 等と同じ結論を導いた。最近になって、Perkins 等 (1975年)⁴²⁾は、LCAO 近似を用いて、Ca, Sr, La の六硼化物の電子構造を詳細に検討し、始めて LaB_6 のフェルミ面を計算で求めているが、実験的に決定されたフェルミ面とは大幅な違いをみせた。この大きな相異は、La (金属原子) の d 軌道が考慮されていないためであることが、Hasegawa 等 (1977年)⁹⁾ によって指摘されている。

実験的なフェルミ面と、定量的に比較できるような LaB_6 の電子構造は、最初 Arko 等 (1975年)³⁶⁾ によって計算され、その後、Walch ら (1977年)⁴³⁾ によって詳細に検討された。彼等は、ハートリ・フォック・スレータの有効ハミルトニアン固有値及び固有関数を、離散変分法(discrete variational method) によって求め、フェルミエネルギー近傍における電子構造(結合状態)の特徴として、以下の点を明らかにした。(1)伝導帯は、単一の電子帯よりなり、しかもそのフェルミ面は、X点に中

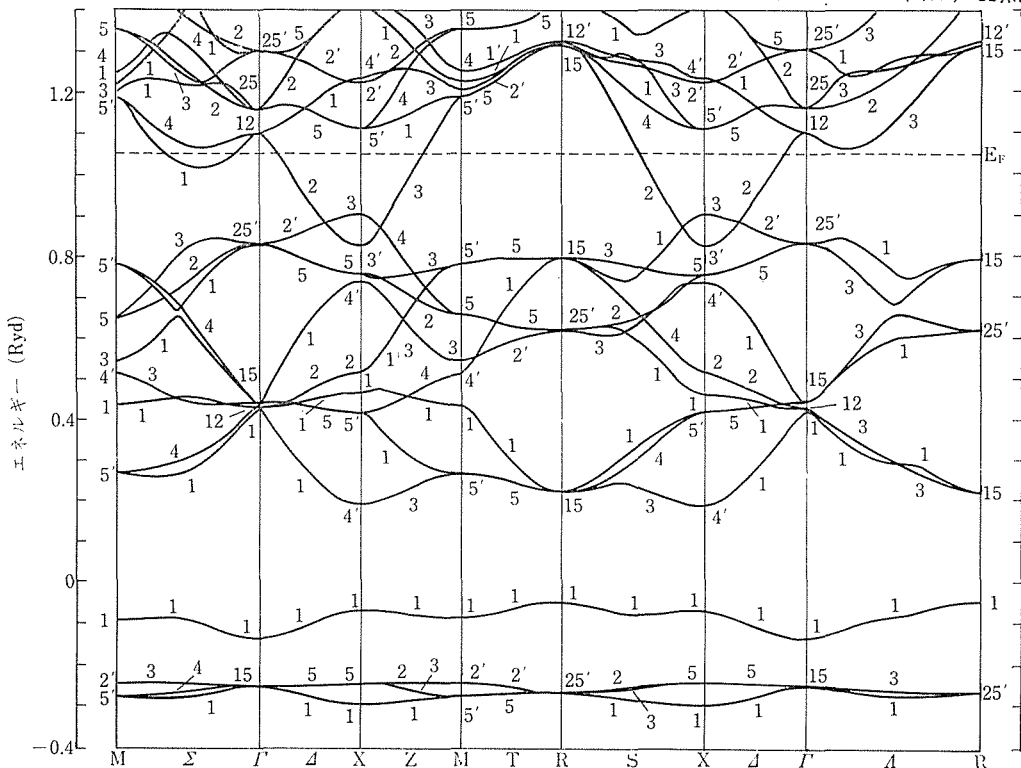


図44 LaB_6 の APW 法による電子構造⁹⁾, $\alpha=1.0$

心のある電子フェルミ面が、 ΓM 線上で連った多重連結フェルミ面を構成する。(2)伝導帯は、La5dのキャラクターが強いが、B2s-2p もかなり混在している。なお LaB₆の高い伝導率を説明するには、La5d-La5dの結合よりは、La5d-B2s2pの結合が重要であることを指摘している。彼等の計算結果は、dHvA フェルミ面の基本的な特徴を説明することができたが、その詳細については、むしろ説明に無理な面があり、より詳しい計算の必要性が強調された。

Hasegawa 等(1977年)⁹⁾は、Walch 等の計算が self-consistent になっていないことを指摘し、APW 法による self-consistent な計算を行った。一電子ポテンシャルは、スレータの $X\alpha$ 法により求め、 $\alpha=1.0$ と $2/3$ の二つの値に対して計算を実行している。図44は、 $\alpha=1.0$ に対する計算結果である。 $\alpha=1.0$ と $2/3$ では、電子構造に本質的な差異は、みられないが、 $\alpha=1.0$ の方が実験的なフェルミ面に、より合うようである。また Longuet-Higgins 等²⁾によって指摘された La から B への電子移動 ($\alpha=1.0$ では約 1.5 ケの電子、 $\alpha=2/3$ では約 2.0 ケの電子の移動) も確認された⁹⁾。図44の、 -0.28 Ryd 近傍の三つの電子帯は、La の 5p 状態からなることは、これらの電子帯のブロッホ状態が主として La p 成分からなることから明らかである。これらの電子帯の上には、B2s-2p と La5d-6s の状態からなる価電子帯と伝導帯が存在する。 -0.1 Ryd 近傍の価電子帯は、わずかに La6s が混在した、主として B2s-2p よりなり、結晶場により、上の価電子帯から分離する。第 2 番目から第 10 番目までの価電子帯は、B2s-2p を中心として、これに La6s, La5d が若干混在した状態よりできている。この価電子帯の幅は、約 0.6 Ryd である。第 11 番目の電子帯は、伝導帯であり、Bsp 成分の混在した La5d 帯である。La5d と Bsp のこの混成状態は、金属六硼化物に特徴的な性質であり、LaB₆ が高い電気伝導性をもつ原因とも考えられる。計算から求められる LaB₆ のフェルミ面は、図44から明らかなように、X 点に中心のある電子フェルミ面が ΓM 線上で大きく連結しており、したがって dHvA フェルミ面の基本的な特徴とは定性的に一致するが計算上は、大きなネックをなしているため、dHvA 振動数の角度

変化等を説明することは難しい。

以上、Hasegawa 等は、Walch 等の計算結果を、別の手法から確認(細かい点では相異がみられるが)すると共に、各電子帯のキャラクターを明らかにして、結合状態についての有用な情報を得たといえよう。しかしながら、以下の二三の点については、なお問題が残されている。

- (1) 計算で求めたフェルミ面のネックは、実験結果に比べると大きすぎる。
- (2) α フェルミ面の有効質量については、計算値は $0.4m_0$ であるのに対して実験値は $0.6m_0$ であり、その差が大きすぎる。すなわち mass enhancement factor λ は 0.5 と大きい。
- (3) 伝導帯と価電子帯の間にギャップが存在するかどうか明確でない。

最近、Hasegawa 等は、APW 法による計算を進展させ、 f 状態を考慮に入れば、(1), (2)の問題が改善されることを見出した⁴⁴⁾が、詳細な結果はまで報告されていない。

4.5.8 電子構造に関連する物理量

ここには、LaB₆の電子構造に関連するデータを集めた。始めに対称軸方向からみたフェルミ面断面積の実験値と計算値を表 6 に示した。前にも説明したように、電子構造の計算結果では、フェルミ面ネックが実験値より大きすぎるために、ネックの関与する量は計算と実験では、よく一致しない。

表 7 には、dHvA 効果の実験から得られた有効質量とバンド計算からの計算値を示した。 α フェルミ面に関する有効質量は、計算値がやや小さすぎる値を示しており、おそらく $m^*/m_0 \approx 0.5$ が妥当な値であると思われる。これは以下のように考えればよい dHvA フェルミ面の体積より電子密度を計算で求めると $n=1.39 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ となり、これは単位胞当たりちょうど 1 個に相当する。ホール係数、 $4.5 \times 10^{-4} \text{cm}^3/\text{coul}$.⁴⁵⁾ もこの解釈により説明される。LaB₆のフェルミ面は、ちょうど 3 個のボールより構成されているので、異方性を無視すれば、平均の波数ベクトル k_F は、

$$1.39 \times 10^{22}/3 = (4\pi/3) k_F^3 / 4\pi^3$$

から計算され、 $k_F=5.16 \times 10^7/\text{cm}$ が得られる。フェルミエネルギー ε_F は、Hasegawa らによる新しい計算結果⁴⁴⁾が信頼性があり、この値を採用する

表6 対称軸方向からみた LaB₆ のフェルミ面断面積

H	ブランチ	dHvA 断面積 (a. u.)*		計 算 値 (a. u.)		計 算 値 (a. u.)	
		Ishizawa ³⁷⁾ 等	Arko ⁸⁾ 等	Hasegawa ⁹⁾ 等 $\alpha=1.0$	$\alpha=2/3$	Walch ⁴³⁾ 等 $\alpha=1.0$	$\alpha=0.7$
[001]	α	0.211	0.211	0.199	0.200	0.21	0.15
	γ	0.0861	0.086	0.0902	0.0953		0.12
	ε	0.0226	0.023	0.0238	0.0203		0.06
[111]	α	0.228					
	β	0.214					
	ζ	0.0057					
[110]	α	0.246					
	α	0.222					
	δ	0.014	0.015				

* dHvA 振動数を $F(G)$ とすると断面積 $S(a.u.)$ は
 $S(a.u.) = 2.673 \times 10^{-9} \times F(G)$

 表7 LaB₆ の有効質量, $H \parallel (1\bar{1}0)$

ブランチ	$\theta(\text{deg.})$	dHvA 有効質量 (m^*/m_0)		計 算 値 (m^*/m_0)		計 算 値 (m^*/m_0)	
		Ishizawa ³⁷⁾ 等	Arko ⁸⁾ 等	Hasegawa 等 ⁹⁾ $\alpha=1.0$	$\alpha=2/3$	Walch 等 ⁴³⁾ $\alpha=1.0$	$\alpha=0.7$
α_3	0[001]		0.610	0.44	0.40	0.29	0.40
α_3	7	0.64 $\pm$ 0.02					
α_3	37		0.642				
α_3	52	0.67 $\pm$ 0.02					
α_3	90[110]		0.650				
$\alpha_{1,2}$	90[110]		0.650				
γ	0[001]			0.46	0.42		0.61
ε	0[001]			0.23	0.22		0.37
ζ	54.7[111]		0.234				
δ	90[110]		0.460				

と $\varepsilon_F=2.0\text{eV}$ となる. parabolic band を仮定して, ε_F と k_F の値を代入すると $m^*/m_0=0.51$ となる. すなわち, band mass として $m^*/m_0 \approx 0.5$ の値の方が表7の計算値よりも真の値に近いと考えられる.

状態密度は, Etourneau 等²⁴⁾により, 低温比熱の実験から得られている. 表8において, 彼等の値と計算値とを比較した. バンド計算から得られた値は, 伝導帯が実際以上に分散関係が大きいため, 小さめにでていると考えられる.

電子-フォノンの enhancement factor λ については, Arko 等³⁶⁾は $\lambda=1.0 \sim 2.5$ と非常に大きい値を導いたが, 現時点では, むしろノーマルな値をもつと考えるのが自然である. すなわち, α フェルミ面の有効値量の測定値は, ほぼ $0.64m_0$ で

 表8 LaB₆ のフェルミエネルギーにおける状態密度*

実 験	計 算		算 値
Etourneau 等 ²⁴⁾	Hasegawa 等 ⁹⁾ $\alpha=1.0$	$\alpha=2/3$	Walch 等 ⁴³⁾ $\alpha=1.0$
1.10 ($\gamma=2.6$)	0.70	0.64	0.37

* 状態密度の単位は [states/eV·unitcell], γ 値の単位は [mJ/mole K²] である.

あり, band mass は $0.5m_0$ と考えられるので, $\lambda \approx 0.3$ となる. この値を用いれば, LaB₆ の超伝導転移温度 T_C は, 明らかに $T_C < 1\text{K}$ となり, 実測値の $T_C=0.2\text{K}$ ³⁶⁾, 0.45K ⁴⁶⁾ に近くなる.

4.6 希土類六硼化物の磁性

4.6.1 まえがき

多くの希土類元素が図1の結晶構造をもつ六硼化物を作る。この構造では3次元的な硼素の骨格の隙間を希土類原子が埋めている。硼素の骨格は強い共有結合によって作られているが、その共有結合を完成するためには単位胞あたり20個の電子が必要であることが知られている。硼素原子は3個の価電子 ($2s^2 2p^1$) をもち、単位胞あたり6個の硼素原子が存在するので、上述の20個の電子のうち18個は硼素原子自身によって供給される。残る2個の電子は金属原子がイオン化することによって補われる。EuB₆やYbB₆はユーロピウム及びイットリビウムを2価イオンとして含むので、それらの価電子はすべて硼素骨格の共有結合を完成するために費やされ、自由な伝導電子を持たない。一方、LaB₆及びGdB₆を例とする他の多くの希土類六硼化物は3価の希土類イオンを含むので、単位胞あたり1個の自由な電子をもち、したがってそれらは金属である、このあたりの事情については既に4.2節で詳述した。

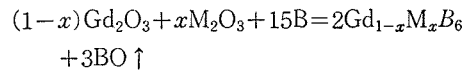
さて、図1から分かるように、この構造では金属イオンは単純立方格子に配列しており、しかも隣り合う金属イオンの間には“何も存在しない”。このように、希土類六硼化物中の希土類イオンの配列は極めて単純である。GdB₆中のGd³⁺イオンは4f⁷(⁸S)の電子配置をもち、 $J=7/2$ のスピンをもつ。伝導電子を自由電子近似で取扱うと、GdB₆は自由電子の海の中にS状態の4fスピンを単純立方構造に並べたものであるといえよう。この単純さゆえに、GdB₆の磁性は興味がある。既に行われた研究^{47, 48, 49)}によれば、GdB₆は低温で反強磁性体となり、Néel点は $\sim 15-18^\circ\text{K}$ である。LaB₆はGdB₆同様単位胞あたり1個の伝導電子をもつ金属であるが、ランタンは4fスピンをもたない。したがって、GdB₆とLaB₆の固溶体Gd_{1-x}La_xB₆を作ると、伝導電子系にさしたる変化を起こすことなくスピン濃度だけを薄めることができる。この固溶体の磁性のスピン濃度依存性を研究することは興味深い。EuB₆中のEu²⁺イオンはGd³⁺イオンと同様4f⁷(⁸S)の電子配置をもち、スピン $J=7/2$ をもつ。上で述べたようにEuB₆は伝導電子を持たないので、固溶系Gd_{1-x}Eu_xB₆を作ることによって、今度はスピン系を不変のまま伝導電子濃度だけを薄めることができる。この

系の磁性も興味がある。YbB₆はYb²⁺イオンを含み伝導電子を持たないが、Yb²⁺イオンは4f¹⁴の電子配置をもち4f軌道が完全に満たされているので4fスピンももたない。それゆえ、固溶系Gd_{1-x}Yb_xB₆を作ることによって伝導電子濃度もスピン濃度も共に薄められる。この系の磁性もまた我々の興味を引く。

本節の目的は上述の3種類の固溶体Gd_{1-x}La_xB₆、Gd_{1-x}Eu_xB₆、Gd_{1-x}Yb_xB₆の磁性の x 依存性について報告することである。上では非常に理想化された描像を述べたが、あとで分かるように、現実にはそれほど単純ではない。

4.6.2 Gd_{1-x}La_xB₆, Gd_{1-x}Eu_xB₆, Gd_{1-x}Yb_xB₆の磁性

標題の3種類の固溶系Gd_{1-x}M_xB₆ ($M=\text{La, Gd, Yb}$)は反応



を用いて4.2節で述べた方法によって合成した。X線回折法によって2相分離を起こしていないことが確かめられた(良い試料を得るためには出発物質を極めて注意深く入念に攪拌混合する必要があった)。合成された固溶体の格子定数の依存性をX線回折法によって測定した結果が図45に示されている。いずれの場合にも格子定数の変化は直線すなわちVegardの法則からずれている。しかしVegardの法則は経験的近似法則であり例外も

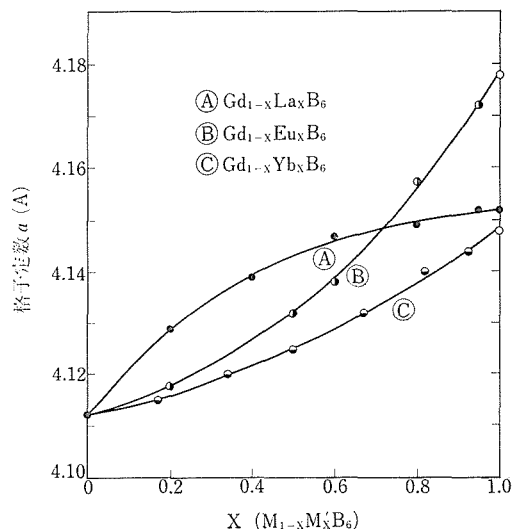


図45 Gd_{1-x}La_xB₆, Gd_{1-x}Eu_xB₆, Gd_{1-x}Yb_xB₆の格子定数の x 依存性。

多数存在する。図1における、直線からのずれは定性的に説明することができる。硼素の骨格は強い共有結合によって作られており、縮みたい性質をもっているの、それは金属イオンの大きさの増大に対応するだけは伸びない。したがって、 $Gd_{1-x}La_xB_6$ について考えると、 x が増大するにつれて平均的な金属イオンの大きさが増しても(La^{3+} イオンの半径は Gd^{3+} イオンのそれよりも大きい)、その格子定数は直線を下まわる増大しか示さず、したがって図45のような上に凸の曲線が得られると考えられる。 $Gd_{1-x}Eu_xB_6$ 及び、 $Gd_{1-x}Yb_xB_6$ の場合は事情が異なる。これらの場合には、 x が増大すると伝導電子の濃度が減少するが、それによって金属的凝集力が弱まり、この効果による余分な格子定数の増大がある。これが図45の $Gd_{1-x}Eu_xB_6$ 及び $Gd_{1-x}Yd_xB_6$ に関する曲線が直線を上まわる増大を示していることの原因と考えられる。

このようにして得られた3種類の固溶体の帯磁率 χ の温度依存性を測定した。以下はその結果である。

$Gd_{1-x}La_xB_6$ ($x=0-0.95$)

この固溶体の帯磁率 χ^{-1} の逆数の温度依存性が図46と47に示されている。 x が増大しスピン濃度が減少するにつれて直線の傾きが増大すること、つまり有効磁気モーメントが減少すること、また

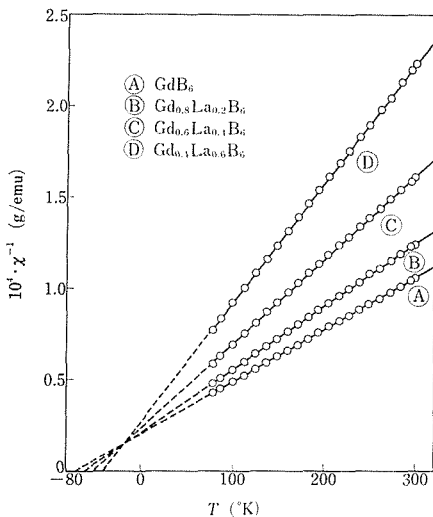


図46 $Gd_{1-x}La_xB_6$ ($x=0-0.6$) の帯磁率の逆数 χ^{-1} の温度変化

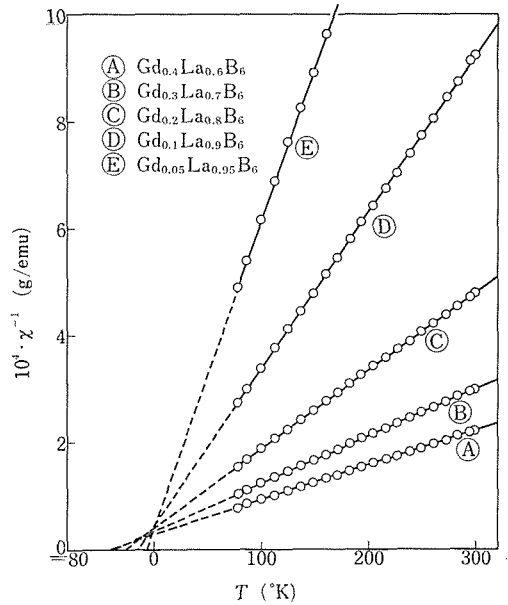


図47 $Gd_{1-x}La_xB_6$ ($x=0.6-0.95$) の帯磁率の逆数 χ^{-1} の温度変化

$\chi^{-1}=0$ の横軸との交点つまり常磁性 Curie 温度が絶対値で減少することが分かる。図48及び図49はそれぞれ Gd^{3+} イオン個あたりの有効磁気モーメント μ 及び常磁性 Curie 温度 θ_p を x の関数として示したものである。 $0 < x < 0.6$ の間では μ は x の増大と共に若干大きくなる傾向を見せるがほぼ一定であり、 θ_p は x の増大に伴って絶対値ではほぼ直線的に減少する。しかし $x \geq 0.7$ では μ_B は急激に減少し、 θ_p の絶対値の減少も速度を増す。

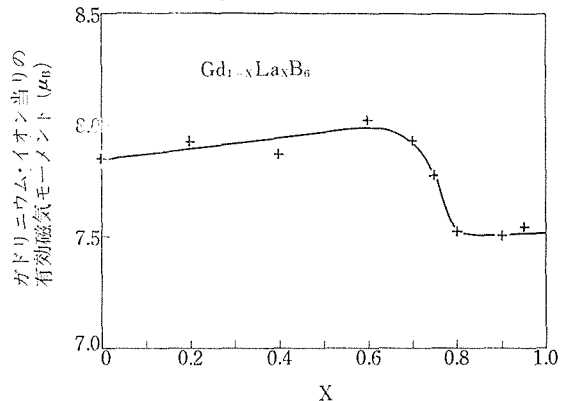
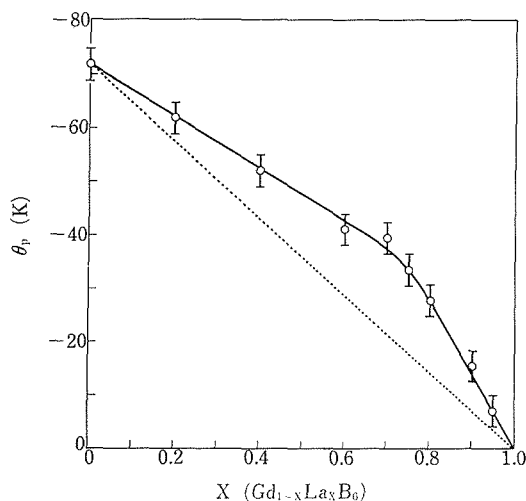
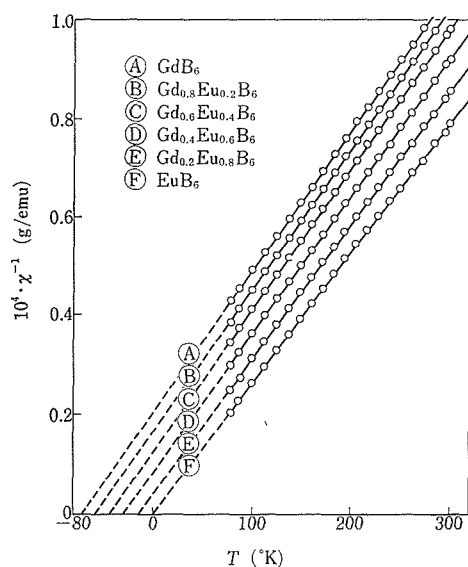
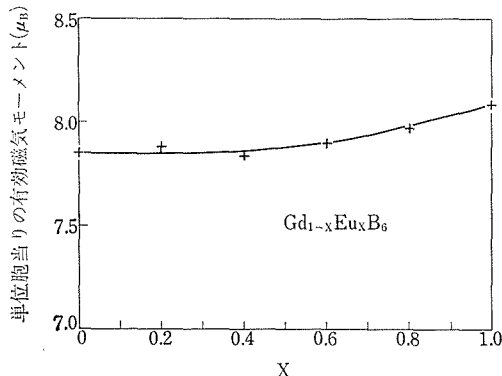


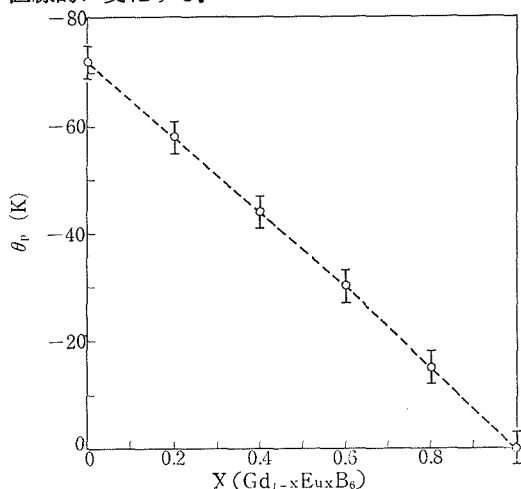
図48 $Gd_{1-x}La_xB_6$ のガドリニウム・イオン当りの有効磁気モーメント x の依存性

$Gd_{1-x}Eu_xB_6$ ($x=0-1$)

図50に χ^{-1} の温度依存性の測定結果が示されている。図51は単位胞あたりの有効磁気モーメント μ の x 依存性を示す。 μ は両端組成 GdB_6 と EuB_6

図49 $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ の常磁性 Curie 温度 θ_C の x 依存性図50 $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ の帯磁率の逆数 χ^{-1} の温度変化図51 $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ の単位胞当りの有効磁気モーメントの x 依存性

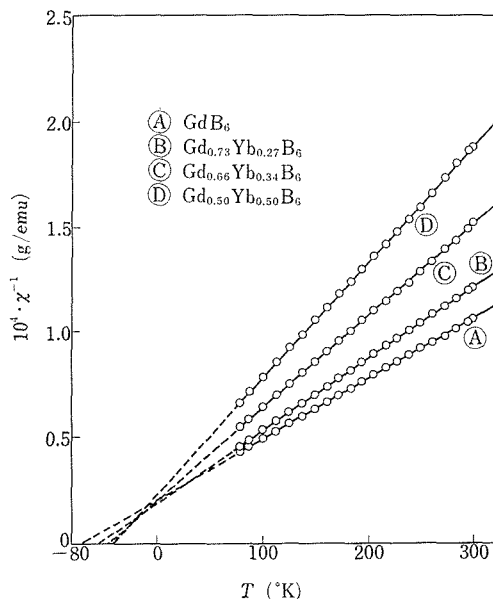
の間で単調に変化している。 GdB_6 の μ は $7.85\mu_B$ で EuB_6 のそれは $8.08\mu_B$ である。図52は θ_C の x 依存性であるが、それは全組成にわたってほぼ直線的に変化する。

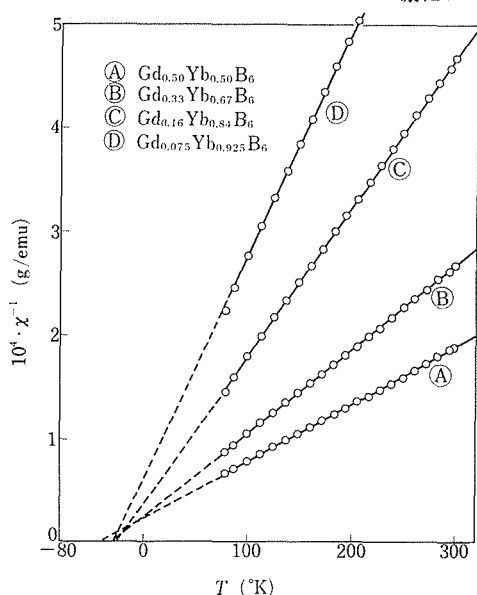
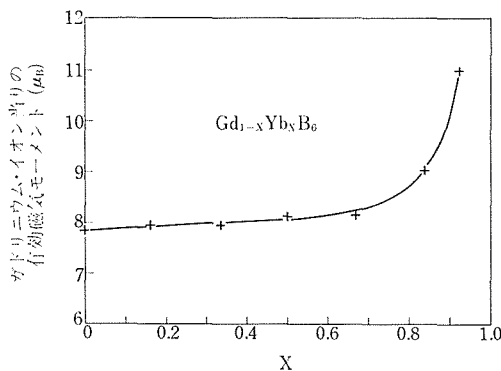
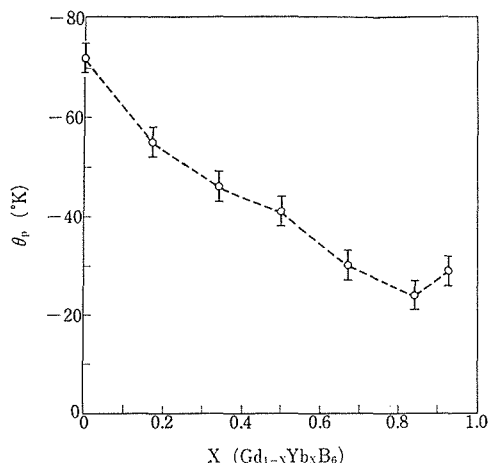
図52 $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ の常磁性 Curie 温度 θ_C の x 依存性

$\text{Gd}_{1-x}\text{Yb}_x\text{B}_6$ ($x=0-0.925$)

χ^{-1} の温度依存性を図53と54に示す。図55および56はそれぞれ Gd^{3+} イオン1個あたりの有効磁気モーメント μ 及び θ_C の x 依存性である。

希土類イオンの4f軌道は拡がり小さいので、希土類イオンの4fスピン間磁気的相互作用を4f軌道間の重なりによる直接相互作用で説明することはできない。伝導電子が存在する場合には、伝

図53 $\text{Gd}_{1-x}\text{Yb}_x\text{B}_6$ ($x=0-0.5$) の帯磁率の逆数 χ^{-1} の温度変化


 図54 $Gd_{1-x}Yb_xB_6$ ($x=0.5-0.925$) の帯磁率の逆数 χ^{-1} の温度変化

 図55 $Gd_{1-x}Yb_xB_6$ のガドリウム・イオン当りの有効磁気モーメントの x 依存性

 図56 $Gd_{1-x}Yb_xB_6$ の常磁性 Curie 温度 θ_p の x 依存性

導電子を通しての間接相互作用すなわち RYKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida) 相互作用が支配的であると考えられる。この場合には、希土類イオンの 4f スピン間の相互作用の大きさの目安となる常磁性 Curie 温度 θ_p は

$$\theta_p = -\frac{3\pi}{k_B} \left(\frac{N_c}{N} \right)^2 \frac{m^*}{\hbar^2 k_F^2} j^2 (g-1)^2 J(J+1) \sum_n F(2k_F R_{on}) \dots (23)$$

で与えられる。ここで k_B は Boltzmann 定数、 N_c/N は単位胞あたりの伝導電子の数、 $\hbar k_F$ は伝導電子の Fermi 運動量、 m^* は伝導電子の有効質量、 j は 4f 電子と伝導電子の間の交換相互作用の大きさ、 g は Lande の g 因子、 J は 4f スピンの大きさ、関数 $F(x)$ は $(\sin x - x \cos x)/x^3$ なる形をもち、 R_{on} は 4f スピンをもつ一つの希土類イオンの位置を原点に選んだときの他の n 番目 4f スピンをもつ希土類イオンの原点からの距離であり、 n に関する和は収束するまでとる。(23) 式が導かれる際に用いられた仮定は、(1)伝導電子の状態が等方的でエネルギー・バンドの形が放物線であること、及び(2)伝導電子の波動関数が Bloch 関数であることである。 GdB_6 と LaB_6 の電子状態は著しく異なるとは考えられないので、 Gd^{3+} 及び La^{3+} イオンが不規則に分布している固溶体 $Gd_{1-x}La_xB_6$ においても (2) の仮定は全組成にわたって近似的に成り立っているであろう。 LaB_6 のエネルギー・バンド構造に関しては最近詳しい計算が行われ^{8,9)}、Fermi 面の形も実験的に求められている^{36,37)}。それによると、 LaB_6 のエネルギー・バンド構造は等方的で放物線形の自由電子模型のエネルギー・バンド構造から著しくかけ離れている。この事実を考慮に入れると、上述の(1)の仮定は成り立たない。しかし、(23) において m^* 、 k_F 、 $F(2k_F R_{on})$ を単なるパラメータとみなせば (23) 式は成り立つであろう。(23) 式の右辺の $\sum_n F(2k_F R_{on})$ は $Gd_{1-x}La_xB_6$ の場合、 Gd^{3+} イオンの濃度 $(1-x)$ に比例すると考えられる。すなわち、 $\sum_n F(2k_F R_{on}) = c(1-x)$ 。ただし比例定数 c を決めることは、自由電子模型からのずれのために、困難である。(23) 式は次のように変形できる：

$$\frac{\theta_p}{(g-1)^2 J(J+1) (1-x)} = - \left\{ \frac{3\pi}{k_B} \left(\frac{N_c}{N} \right)^2 \frac{1}{\hbar^2} \right\} \frac{m^*}{k_F^2} j^2 c \dots (24)$$

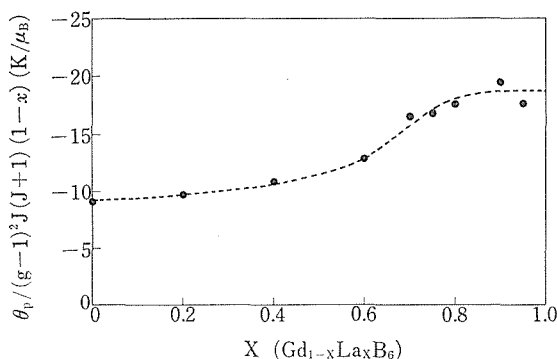


図57 Gd_{1-x}La_xB₆ の $\theta_p / (g-1)^2 J(J+1) (1-x)$ の x 依存性

θ_p として実測値を用い、 $(g-1)^2 J(J+1)$ として Gd³⁺ イオンに対する理論値 7.94 を用いて (24) の左辺を x に対してプロットしたのが図57である。(24)の右辺の { } の中は定数であるから (N_c/N は Gd_{1-x}La_xB₆ の全組成を通じて 1), 図57に見られる (24)の左辺の x による変化は m^* , k_F , j , c が x によって変化していることを示している。大きな変化は x の大きなところ ($x \geq 0.7$) のみで起っていることから、主に変化するパラメータは c であろうと考えられる。磁性イオンの濃度が小さくなれば分子場近似は良くなるであろう。その臨界点は $x \sim 0.7$ であることが分かる。

Gd_{1-x}Eu_xB₆ および Gd_{1-x}Yb_xB₆ の場合にも Gd³⁺ イオンの 4f スピン間の磁氣的相互作用が RKKY 相互作用によって起こっていることは間違いないであろうが、これらの系では事情は単純ではない。それは前に述べた (23) 式を導く際に

用いられた仮定(2)と関係がある。これらの系ではガドリニウムは3価で、ユーロピウムとイットリビウムは2価で含まれているので、伝導電子は結晶中に均一には分布せず、より大きな正電荷をもつ Gd³⁺ イオンの近傍で大きな存在確率を持つようになる。すなわち、伝導電子は Bloch 関数で書き表わせない。これは次の実験結果によって実証される。図58は Gd_{0.5}Yb_{0.5}B₆ 及び別に合成された Eu_{0.5}La_{0.5}B₆ の χ^{-1} の温度変化を測定した結果である。図中に模式的に示されているように、両試料の伝導電子濃度は等しく 0.5 であり、4f スピン (各々の場合も $J=7/2$) の濃度も等しく 0.5 である。これらの点では両試料は等価であるが、Gd_{0.5}Yb_{0.5}B₆ では磁性イオンが3価で非磁性イオンが2価であるのに対し、Eu_{0.5}La_{0.5}B₆ では逆に磁性イオンが2価で非磁性イオンが3価である。したがって、伝導電子の存在確率が大である3価イオンが磁性イオンである Gd_{0.5}Yb_{0.5}B₆ の方が Eu_{0.5}La_{0.5}B₆ よりも磁氣的相互作用が大であることが期待される。実際、図14を見て分かるように、両試料の温度に対する χ^{-1} の傾きは等しいにもかかわらず、Gd_{0.5}Yb_{0.5}B₆ の常磁性 Curie 温度は Eu_{0.5}La_{0.5}B₆ のそれよりも絶対値で大きい。したがって Gd_{1-x}Eu_xB₆ や Gd_{1-x}Yb_xB₆ の実験データの解析は極めて複雑である。その解析は現在行っているところである。

4.7 金属二硼化物の物性

MB₂ は六方晶層状構造 (図59) を有し、金属と硼素からなる層が交互に積み重なっている。層内及び層間の金属原子間距離は金属元素における原子間距離に比べそれほど伸びていない。また、層内硼素原子間距離も硼素の共有結合距離に近い値をとっている。

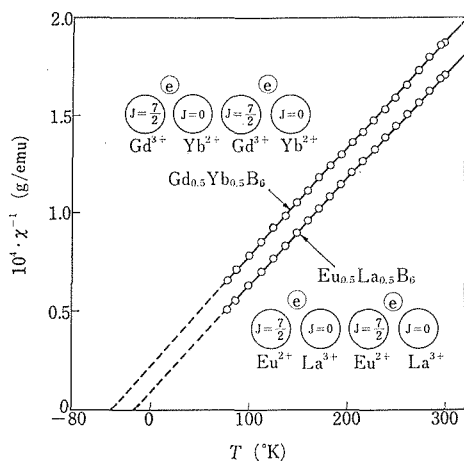


図58 Gd_{0.5}Yb_{0.5}B₆ と Gd_{0.5}La_{0.5}B₆ の帯磁率の逆数 χ^{-1} の温度変化の比較

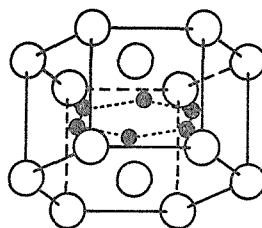


図59 MB₂ の結晶構造, 白丸が金属, 黒丸が硼素原子を表わす

CrB₂

その磁性に最も興味をもたれている CrB₂ は、88K に磁気転移点があり、そこでの ¹¹B の NMR 信号の振舞いが Cr 金属の磁気転移における ⁵³Cr の NMR 信号の振舞いと類似していることから、Cr 金属様のスピン密度波をもつことが Barnes 等⁵⁰⁾により推論され、以後の実験もこの推論を支持していた。CrB₂ に対する中性子回折実験は硼素が熱中性子に対して、大きな吸収断面積を持つので容易ではない。Castaing⁵¹⁾ は ¹¹B で enrich した多結晶体 CrB₂ を用いて中性子回折実験を行い、磁気秩序に伴うとみられる弱い回折線を観測したが構造を決定するには至らなかった。

得られた単結晶試料について図 60, 61, 62 に示すように電気抵抗、ホール定数、帯磁率の測定を行ったが、いずれも結晶の方位に対する依存性は

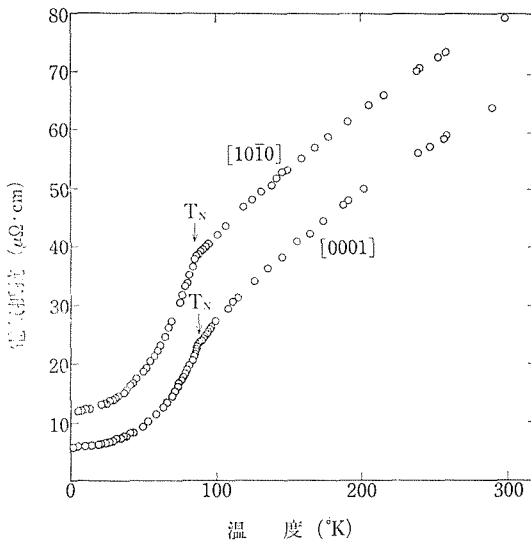


図60 CrB₂ の電気抵抗

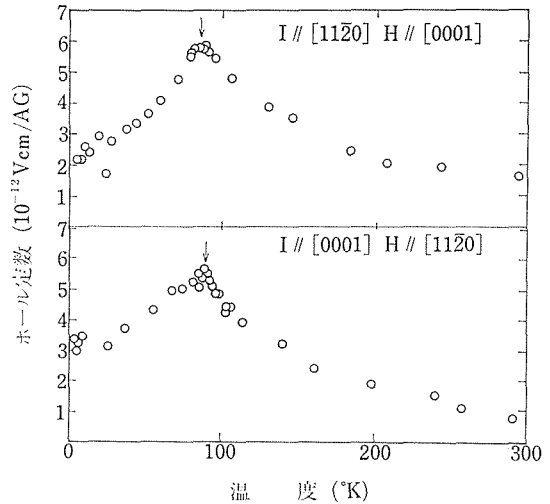


図61 ホール定数

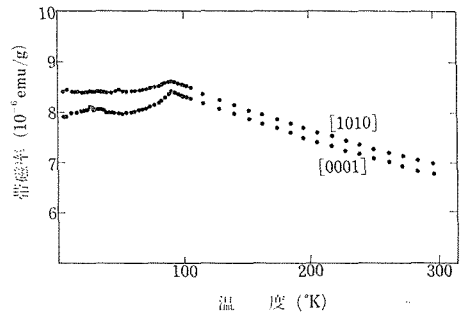


図62 帯磁率

小さい。25K 以下で電気抵抗は T^2 に比例する温度依存性を示す。ホール定数が転移点で、ピークをもつのは特徴的である。帯磁率は転移点以下ではいずれの方向においてもほとんど温度変化を示さない。転移点以上はキュリー・ワイスの法則に従うようである。一方転移点以下での ¹¹B に対する NMR 測定⁵²⁾ は、CrB₂ が弱い遍歴磁性体であ

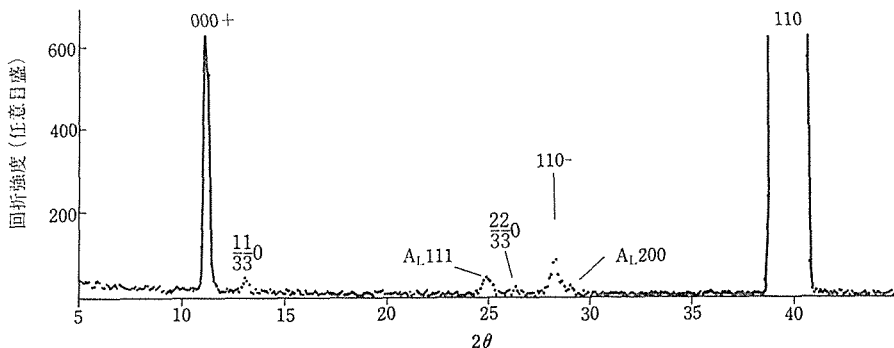
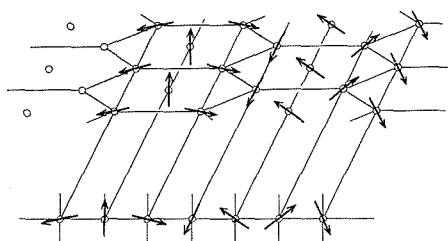


図63 [11 $\bar{2}$ 0] 軸にそっての $\theta-2\theta$ scanning による回折線プロファイル、000+ 及び 110- が磁気秩序に対応した回折線である。

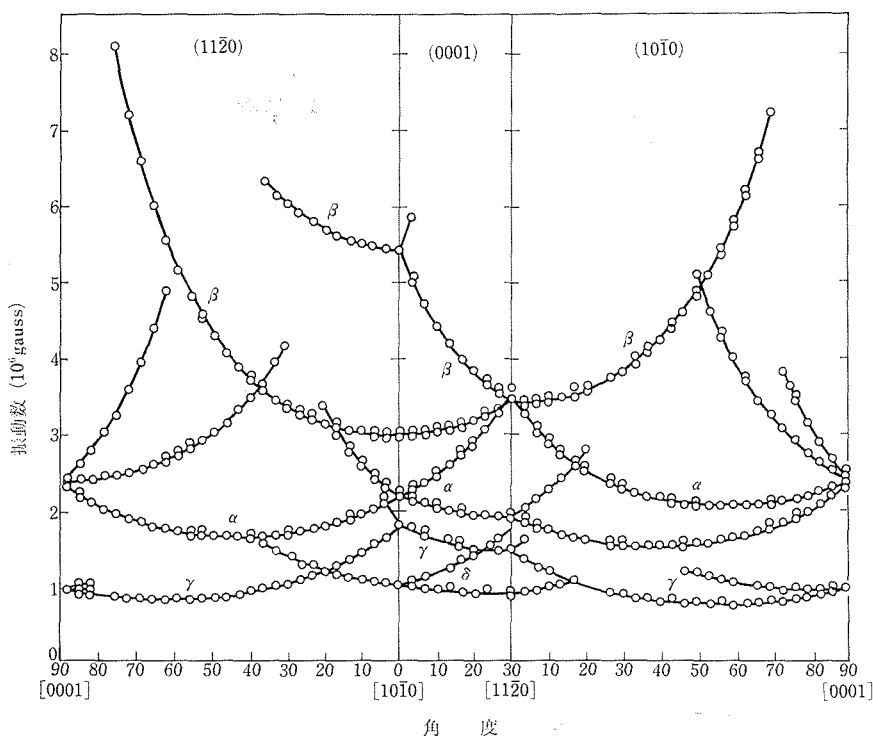
図64 CrB₂の磁気構造

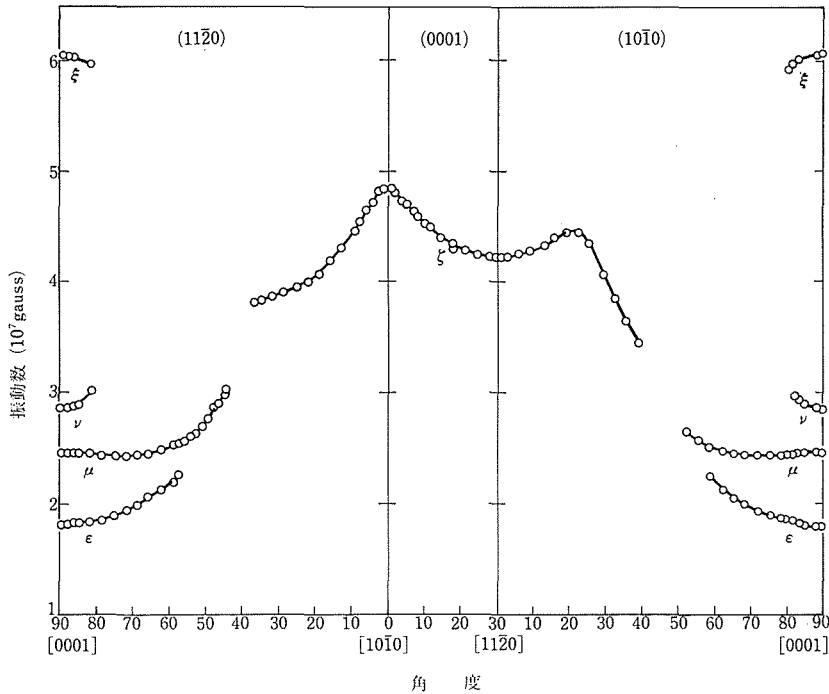
るというよりは、弱い反強磁性領域と局在磁気モーメント領域の中間に位置することを示した。磁気構造の決定には $0.23 \times 7 \times 30 \text{ mm}$ という薄片板状単結晶試料を用い中性子回折実験⁵³⁾により行った。図63に $[11\bar{2}0]$ 軸に沿っての回折実験の結果を示す。図中 $000+$ 及び $110-$ で指定された回折線が磁気秩序に対応した回折線である。逆格子空間において各サテライトの回折強度測定から CrB₂ のスピン構造は ac 面内でスピンの回転しているその伝播ベクトルの大きさが $0.285 \tau_{110}$ ($|\tau_{110}| = 2\pi/(a/2)$) であるようなサイクロイド型の構造(図64)であり、磁気モーメントの大きさは $0.5 \pm 0.1 \mu_B$ と推定された。この構造は従来 CrB₂ について推論されていたスピン密度波とは異なるものであり、Liu等⁵⁴⁾ のバンド構造からの推定を否定

している。しかしながら、彼等のバンド構造を決定された磁気構造と対比し見直すとき必ずしも彼等のバンド構造と矛盾するものではなく十分検討に値する計算のように見える。

ZrB₂

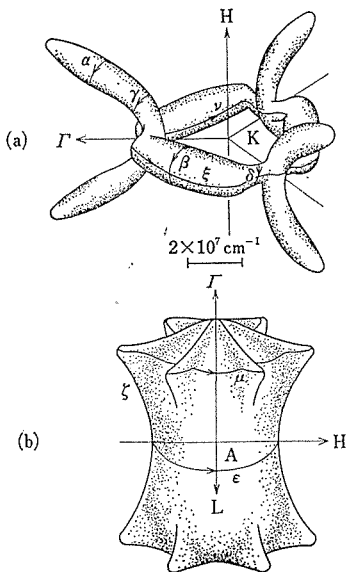
CrB₂ の磁性の起源はバンド構造との対応において考えられるべきであるとしても、実験的にバンド構造を観るのは容易ではない。4.5節で述べた dHvA 効果は、CrB₂ では電子状態密度が高く観測できる可能性は少ない。相似構造をもち、状態密度が低く電子易動度の大きい ZrB₂ を取り上げ、そのフェルミ面を決定することを行った⁵⁵⁾。dHvA 効果の詳細は4.5節に述べているのでここでは ZrB₂ の結果のみ述べる。図65(a)(b)に (0001) , $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$ で観測された dHvA 振動数を示す。振動数は $10^6 \sim 10^7 \text{ G}$ の範囲にわたっている。このうち α , β , γ で指定される各ブランチが最も振動強度が大きく、観測は容易であった。各ブランチの観測領域における角度依存性から、対応するフェルミ面の形状が推定される。例えば α -ブランチに対応するフェルミ面はほぼ楕円体形状をなしており、その長軸は $(10\bar{1}0)$ 面内にあり $[11\bar{2}0]$ 軸が等 38° の方向を向いている。また




 図65 ZrB_2 の dHvA 振動数 (a) 10^6G オーダー (b) 10^7G オーダー

β -フェルミ面はその長軸が $[10\bar{1}0]$ 方向を向いているような楕円体形状をしている。伊原によるバンド計算⁵⁶⁾と対応させることにより、最終的に決定されたフェルミ面は、図66に示すように、K点のまわりの電子フェルミ面と、A点を中心とした

正孔フェルミ面よりなる。 β, δ ブランチは、K点のまわりの環状フェルミ面を構成し、これから α フェルミ面がアーム状にのびている。 γ ブランチは、そのつけ根部の軌道に対応している。また環状フェルミ面の、 ΓMK 面における内外周に対応する軌道が、 ν, ξ ブランチを与える。一方A点を中心とした“しわのある”亜鈴状正孔フェルミ面のくびれた部分とふくらんだ部分に対応する軌道が、それぞれ ϵ, μ ブランチを与え、 ΓA 軸を含む面の外周をまわる軌道が ζ ブランチを与える。これらのフェルミ面から推定される電子及び正孔濃度は、単位胞当たり、それぞれ 0.04 個となり、 ZrB_2 が compensated semimetal であることを示した。


 図66 ZrB_2 のフェルミ面モデル

(a) 電子フェルミ面
(b) 正孔フェルミ面

参考文献

- 1) W. Kunzman: Preparation and Properties of Solid State Materials, edited by R. A. Lefever (Marcel Dekker, New York, 1971), Vol. 1, p. 28.
- 2) H. C. Longuet-Higgins and M. de V. Roberts: Proc. Roy. Soc. 224 336 (1954).
- 3) P. Hagenmuller and R. Naslain: Compt. Rend. 257 1294 (1963).
- 4) R. Naslain and J. Etourneau: Compt. Rend.

- 263 C484 (1966).
- 5) L. W. Rupp, Jr., and D. J. Hodges: *Phys. Chem. Solid* **35** 617 (1974).
 - 6) M. Aono, S. Kawai, S. Kono, M. Okusawa, T. Sagawa, and Y. Takehana: *J. Phys. Chem. Solids* **37** 215 (1976).
 - 7) M. Yamazaki: *J. Phys. Soc. Japan* **12** 1 (1957).
 - 8) A. J. Arko, G. Crabtree, D. Karim, F. M. Mueller, L. W. Windmiller, J. B. Ketterson, and Z. Fisk: *Phys. Rev. B* **13** 5240 (1976).
 - 9) A. Hasegawa and A. Yanase: *J. Phys. F: Metal Phys.* **7** 1245 (1977).
 - 10) 変化の方向は電気四重極相互作用の符号に依存する.
 - 11) A. C. Gossard and V. Jaccarino: *Proc. Phys. Soc.* **80** 877 (1962).
 - 12) N. F. Ramsey: *Nuclear Moments* (Wiley, New York, 1971).
 - 13) É. E. Vainshtein, S. M. Blokhin, and Yu. B. Paderno: *Soviet Phys.-Solid State* **6** 2318 (1965).
 - 14) A. Menth, E. Buehler, and T. H. Geballe: *Phys. Rev. Lett.* **22** 295 (1969).
 - 15) R. L. Cohen, M. Eibschütz, K. W. West, and E. Buehler: *J. Appl. Phys.* **41** 898 (1970).
 - 16) J. C. Nickerson, R. M. White, K. N. Lee, R. Bachmann, T. H. Geballe, and G. W. Hull, Jr.: *Phys. Rev. B* **3** 2030 (1971).
 - 17) M. Aono, S. Kawai, S. Kono, M. Okusawa, T. Sagawa: *Solid State Commun.* **16** 13 (1974).
 - 18) J. N. Chazaelviel, M. Campagna, G. K. Wertheim, and P. H. Schmidt: *Phys. Rev. B* **14** 4586 (1976).
 - 19) R. M. Sternheimer: *Phys. Rev.* **105** 158 (1957).
 - 20) T. P. Das and R. Bersohn: *Phys. Rev.* **102** 733 (1956).
 - 21) M. Ishii, T. Tanaka, E. Bannai and S. Kawai: *J. Phys. Soc. Japan* **41** 1075 (1976).
 - 22) M. Ishii, M. Aono, S. Muranaka and S. Kawai: *Solid State Comm.* **20** 437 (1976).
 - 23) T. Tanaka, J. Yoshimoto, M. Ishii, E. Bannai and S. Kawai: *Solid State Comm.* **22** 203 (1977).
 - 24) J. Etourneau, J. P. Mercurio, R. Naslain and P. Hagenmüller: *J. Solid State Chem.* **2** 332 (1970).
 - 25) T. Tanaka, T. Akahane, E. Bannai, S. Kawai, N. Tsuda and Y. Ishizawa: *J. Phys. C* **9** 1235 (1976).
 - 26) D. J. Howarth and E. H. Sondheimer: *Proc. Roy. Soc. A* **219** 53 (1953).
 - 27) 糟谷忠雄: *固体物理* **12** 650 (1977).
 - 28) R. L. Cohem, M. Eibshütz and K. W. West: *Phys. Rev. Letters* **24** 383 (1970).
 - 29) M. Aono, R. Nishitani, C. Oshima, T. Tanaka, E. Bannai S. Kawai: (to be published).
 - 30) T. H. Geballe, B. T. Mathias, K. Anders, J. P. Maita, A. S. Cooper and E. Corengvit: *Science* **160** 1434 (1968).
 - 31) Y. Ishikawa, M. M. Bajaj, M. Kasaya, T. Tanaka and E. Bannai: *Solid State Comm.* **22** 573 (1977).
 - 32) W. J. de Haas and P. M. van Alphen: *Commus Phys. Lab. Univ. Leiden* no. 208d (1930), *ibid.* 212a (1930).
 - 33) A. V. Gold: *Solid State Phys. Vol. 1*, ed J. F. Cochran and R. R. Haering (Gordon and Breach, New York, 1968) p. 39.
 - 34) L. Onsager: *Phil. Mag.* **43** 1006 (1952).
 - 35) R. W. Stark and L. R. Windmiller: *Cryogenics* **8** 272 (1968).
 - 36) A. J. Arko, G. Crabtree, J. B. Ketterson, F. M. Mueller, P. F. Walch, L. R. Windmiller, Z. Fisk, R. F. Hoyt, A. C. Mota, R. Viswanathan, D. E. Ellis, A. J. Freeman, and J. Rath: *Int. J. Quant. Chem.* **S9** 569 (1975).
 - 37) Y. Ishizawa, T. Tanaka, E. Bannai, and S. Kawai: *J. Phys. Soc. Japan* **42** 112 (1977).
 - 38) M. Ya. Azbel: *Sov. Phys. JETP* **12** 608 (1961).
 - 39) L. M. Roth: *Phys. Rev.* **145** 434 (1966).
 - 40) Y. Ishizawa, T. Tanaka, E. Bannai: to be published.
 - 41) S. Flodmark: *Ark. Fys.* **9** 357 (1955).
 - 42) P. G. Perkins, D. R. Armstrong and A. Breeze: *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8** 3558 (1975).
 - 43) P. F. Walch, D. E. Ellis and F. M. Mueller: *Phys. Rev. B* **15** 1859 (1977).
 - 44) A. Hasegawa and A. Yanase: *Extended Abstracts for US-Japan Seminar (Physical Properties of Rare Earth Magnetic Semiconductor)*, Sendai, p. 204. (1977).
 - 45) T. Tanaka, E. Bannai, S. Kawai, and T. Yamane: *J. Crystal Growth* **30** 193 (1975).
 - 46) J. M. Vandenberg, B. T. Matthias, E. Corengvit nad H. Barz: *Mat. Res. Bull.* **10** 889 (1975).
 - 47) Yu. B. Paderno, S. Pokrzywnicki, and B.

硼化ランタンに関する研究

- Stalinski: phys. stat. sol. 24 K73 (1967).
- 48) H. Hacker, Jr., Y. S. Shimada, and K. S. Chung: phys. stat. sol. (a) 4 459 (1976).
- 49) M. Lalanne and R. Georges: J. Less-Common Metals, 47 181 (1976).
- 50) R. G. Barnes and R. B. Cleel: Phys. Lett. A. 29 203 (1969)
- 51) J. Castaing: (thesis).
- 52) Y. Kitaoka, H. Yasuoka, T. Tanaka, Y. Ishizawa: Solid State Commun. (in press).
- 53) S. Funahashi, Y. Hamaguchi, T. Tanaka and E. Bannai: Solid State Commun. 23 859 (1977)
- 54) S. H. Liu, L. Kopp, W. B. England and H. W. Mylon: Phys. Rev. B11 3463 (1975)
- 55) T. Tanaka, Y. Ishizawa, E. Bannai and S. Kawai: Solid State Commun. 26 879 (1978)
- 56) H. Ihara: (私信).

5. 固体表面

5.1 序 論

固体からの電子放射が固体内部と表面の性質に依存することはタングステンあるいはアルカリ類金属酸化物陰極の電子放射特性についての膨大な研究の蓄積からものはっきりと示されている。例えば、陰極からの電子放射効果、放出電子ビームの安定性は真空度、気体分子の吸着と反応によって著しい影響を受ける。電子放射の活性化のための表面処理方法は実用上の大事な問題である。電子放出効率の高いTh-W陰極の活性化はタングステン内部に分布したThを陰極表面にまで拡散、析出させることにある。また、最も仕事関数の低い酸化物陰極(BaO, SrO)の活性化は配位した酸素を押しつけて陽イオンが表面に現れることによっても推論されている。電子放射特性が表面と深く結びついていることを指摘したのはラングミュアであり、彼はタングステン陰極の電子放射特性と、それに及ぼす気体吸着の影響を研究することによって、初めて表面についての正しい認識を得た¹⁾。

しかし、化学組成と構造に関して再現性のある固体表面を作ることは超高真空技術をもってしても極めて難しい。仕事関数は固体表面の状態を敏感に反映する量であるために、測定温度、真空度及び測定方法によって、その値は極めてばらつき²⁾、物質固有の仕事関数の値を決めることは極めて困難である。

電子回路において真空管が主役であった時代には陰極材料の研究は電子材料の最も大切な分野とされた。このために、仕事関係に関して Wigner と Bardeen による理論的な研究があり³⁾、その後 Smoluckowski によってその異方性についての解釈が与えられた⁴⁾。しかし、これらの研究はミクロな立場での固体表面の化学組成と表面構造についての十分な知識に立脚したものではない。アルカリ土類金属酸化物陰極についても熱電子を放出しつつある結晶面の化学組成と構造を明らかにする手段がなかったために、仕事関数が何によっ

て決まるかはほとんど明らかにされなかった。

しかし、固体表面の研究手段の進展と共に、物質固有の仕事関数を測定し、新しい立場から研究を進める得る可能性が生れてきた。ラングミュアはW上にCsが単一原子層吸着するとその仕事関数が極少を示すことを見いだした⁵⁾。しかし、47年後になって初めてLEEDと電子エネルギー損失スペクトルを用い、二次元の吸着構造から吸着量による仕事関数の変化が説明され⁶⁾、その理論的な取扱いがなされた⁷⁾。主にLEEDを用いてW表面の初期酸化による超格子構造と仕事関数の変化⁸⁾、清浄Ge表面上へのNa吸着の影響が研究された⁹⁾。このようにして、固体表面の構造と仕事関数の関連が次第に明らかにされつつある。

LaB₆仕事関数は高温物質の中で最も低い値を示している。この原因を明らかにするためにLaB₆表面の化学組成と二次元構造を検討し、表面に局所化された二次元の電子状態についても研究を進めた。我々が研究を始めた時期においては、陰極としての研究は焼結体のみであって単結晶に関するものはなかった。仕事関数のばらつきの原因の一つに焼結体を用いたことも考えられよう。LaB₆の仕事関数の理解を深めるためばかりでなく、単結晶陰極の最適結晶方向を決めるためにも、仕事関数の異方性の測定を行った。

放出電子ビームの安定性は陰極表面の原子の移動、固体内部から表面への拡散、高温における蒸発、残留ガスとの反応あるいはそれらの原因によってもたらされる表面構造の変化と新しい結晶面の発達である。ウエネルト電極によって作られるクロスオーバー像の不均一性も表面構造の変化、形状あるいは不純物の不均一な分布によってもたらされる。温度、気体の吸着（特に酸素）による表面構造、組成並に仕事関数の変化の研究は基礎の問題として十分な意味をもつが、単結晶陰極の最適使用条件を決めるためにも重要である。

5.2 熱電子放射特性^{10, 11, 12, 13}

5.2.1 LaB₆ 単結晶の熱電子放射

熱陰極としての LaB₆ 単結晶の評価は、熱電子放射特性を通じて行うことが、最も直接的である。一方、タングステン (310) チップの使用にもあるように、単結晶陰極の最大の利点は、使用する結晶面の選択可能な点にある。この項では、比較的安定な面と考えられる低指数面 (001), (110), (111) 面の熱電子放射を、 5×10^{-8} Torr の真空条件で測定し、放射特性の異方性の結果を述べる。また次の項で、多くの熱陰極の使用真空条件 ($\sim 10^{-6}$ Torr) で、放射電流の変化を調べ、その変化の原因について考察する。

X線ラウエ法により、単結晶の結晶軸を決め、放電加工機により、板状 ($5 \times 5 \times 0.2$ mm) の試料を、各結晶面について、2個作製した。使用した単結晶は、3.3 節で述べられた、浮融帯通過を1回行った結晶である。測定表面は、カーボランダム、アルミナで研磨し、鏡面に仕上げた。測定装置の概略は、図1に示されている。試料の加熱は、支持台のすぐ下にあるタンタル製のヒーターで傍熱的に行い、 $900^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ の温度領域の放射電流をガード・リングをもつ陽極を用い測定した。測定用陽極は、試料のエッジ効果を除去するためのガード・リングをもつ、2 mm ϕ のタンタル電極であり、測定前には、長期間の加熱を行い十分にガス出しを行った。温度は、波長 0.65μ の光の輝度を測定し、放射率 0.7 で補正し求めた¹⁴⁾。測定容器は、イオン・ポンプとサブリメーションポンプにより、 $\sim 10^{-8}$ Torr に排気された。

真空中に排気した直後の Richardson プロットは、しばしば、非直線性を示したが、 $1,200^\circ\text{C} \sim 1,400^\circ\text{C}$ の加熱を 20 $\sim$ 30 時間行った後には、図2のよう

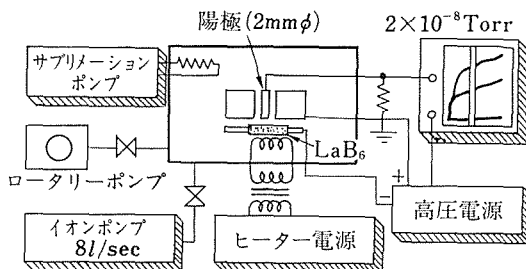


図1 熱電子放射測定装置の概略図

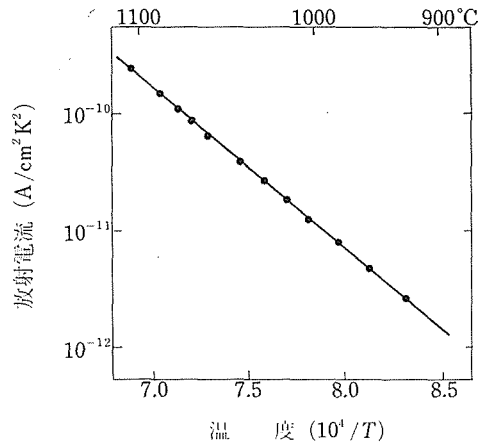


図2 (001)面からの放射電流の Richardson Plots.

は、Richardsonプロットは直線となり、この傾きより求めた、仕事関数の値は、表1に示されているように、よい再現性を示した。この再現性は、真空中の加熱処理を繰り返した後だけでなく、大気露出後、また更に、表面研磨しなおした後も良い。この実験での、測定誤差は、(001), (110)面については、 $\pm 0.03 \text{ eV}$ であるが、(111)面の誤差は、 $\pm 0.2 \text{ eV}$ と悪い。これは、(111)面からの放射電流が小さいため、ヒーターから放射される電流が無視されなかったことに原因する。そのため、(111)面の仕事関数については、接触電位差法により、金の仕事関数 (5.1 eV) を基準にして、測定を別に行った。

LaB₆ の仕事関数は、全体としては、従来の多結晶の値に一致し、高い電気伝導率を示す高融点物質の中で、最も低い値に属している。LaB₆ の仕事関数については、現在、直接比較するデータはないが、全放射電流の異方性についての報告がある。

Verhoeven 等は¹⁵⁾ (111) 面をチップ先端にもつ LaB₆ 陰極は、他の面を先端にもつ陰極よりも、放射電流が少なく、(001) 面からの放射電流は、(110) 面より、やや多いことを報告している。一方、Schmidt 等は¹⁶⁾ (110) 方向と (001) 方向の放射電流を比較し、(110) 方向の電流が、1 桁近く多いことを報告している。この二つの実験の違いの一つは、真空条件であり、 $\sim 10^{-6}$ Torr の Verhoeven の条件に対して、Schmidt 等の条件 (5×10^{-7} Torr) は、ややよい。次項で $\sim 10^{-6}$ Torr 中の各表面の変

表1 Schottky プロットと Richardson プロットにより求められた仕事関数と電子放射定数.

試料 (face)	ϕ (eV)	A (A/cm ² K ²)	測定圧力 (Torr)	Comments
1(001)	2.86	82	4×10^{-8}	更に 1200°C, 20時間加照後
	2.88	85	4×10^{-8}	更に 1200°C, 10時間加照後
	2.85	72	3×10^{-8}	更に 1200°C, 10時間加熱後
	2.89	86	2.5×10^{-8}	更に 1400°C, 5時間加熱後
2(001)	2.87	48	1.5×10^{-8}	1200°C, 20時間加熱後
	2.88	84	7×10^{-8}	大気露出後, 1400°C で 1 時間
3(110)	2.66	14	1.5×10^{-8}	1200°C で 25 時間加熱後
	2.65	47	8×10^{-8}	(研磨ののち 1400°C, 1 時間加熱後)
4(110)	2.68	57	2×10^{-8}	1300°C 15 時間加熱後
5(111)	3.4	71	7×10^{-8}	1300°C 15 時間加熱後
6(111)	3.6		5×10^{-10}	接触電位差法に測定.

化と, 放射電流の変化から, 上記の二つの異方性の相違を議論する.

(001) 面の仕事関数の値は, 5.5 でも述べているように, 幾つかの報告例があり, いずれも, 2.4eV に近い値を示し, ここでの値よりも低い. この原因は, 必ずしも明らかではないが, 単結晶の素性が異なると考えることもできる. この実験で使用了単結晶は, 浮融帯通過を一度だけ行った試料であり, 次項で述べるような, 炭素原子の表面への折出がみられる. また表 1 に示されているように, 仕事関数の再現性はよいが, 電子放射定数は数倍~数分の 1 の値に変化しており, LaB₆ 陰極表面があまり清浄でないことを示している. したがって (001) 面の仕事関数の違いは, 表面の不純物によると考えられるであろう.

5.2.2 低真空条件の熱電子放射の劣化

真空排気系のイオンポンプと容器の間のバルブ

(図 1) を調整し, 真空を実用条件 ($3 \sim 5 \times 10^{-6}$ Torr) にして, 各結晶面からの放射電流の変化について調べた. 1,400°C ~ 1,500°C の加熱温度で (001), (111) 面からの放射電流は, ほとんど変化しないのに対して, (110) 面の放射電流は, 使用時間と共に減少する. その様子を仕事関数と電子放射定数の変化として示したのが図 3 である. Herring 等¹⁷⁾ 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をもつ領域が現われその領域の拡大する事を示している. 55 時間後には, 3.1eV の仕事関数を示すようになり, その時の (110) 面の顕微鏡写真と走査型電子顕微鏡写真を図 4 の (a), (b) に掲げてある. 顕微鏡写真では, [1 $\bar{1}$ 0] 方向に伸びた約 10 μ m の「丘と谷」構造の起伏がみられるが, これは, ファセッティング構造として観測されている構造と類似している¹⁸⁾. この構造

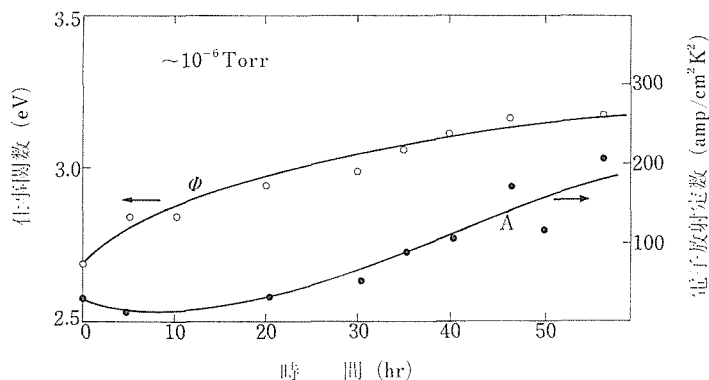


図3 1,500°C 加熱での (110) 面の仕事関数と電子放射定数の時間変化

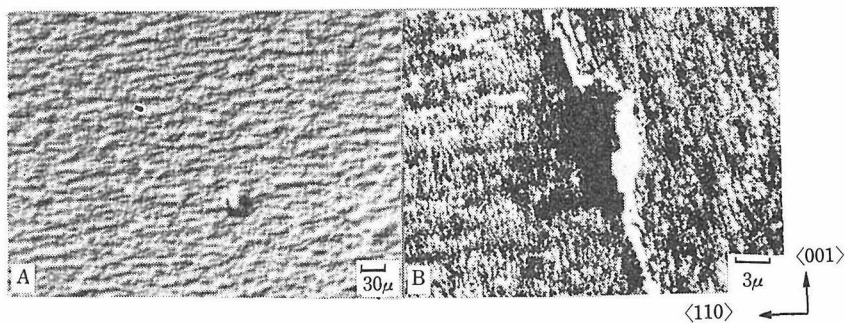


図4 10^{-6} Torr 中の加熱により, 3.10eV の仕事関数を示す(110)面の光学顕微鏡像(A)と走査型電子顕微鏡像(B)

を低指数面をもつファセット構造と考えると(001)面に対応し, 3.1eVの仕事関数は説明されない. 同じ面を1桁近く拡大した走査型電子顕微鏡像(図4・b)でみると, 更に小さい $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の[001]方向に伸びた起伏がみられる. この起伏が低指数面のファセット構造にするとすれば(111)面のファセットになり表1より, (111)面の高い仕事関数を考えると, 定性的に, (110)面の仕事関数の変化を説明することができる. 微細なファセット構造の存在とファセット面の決定は低速電子線回折(Low Energy Electron Diffraction)を使用して容易に確認することができる. このLEEDによるファセット構造の同定については5.4のべる.

次に, (111)面の割合を概算するためにHerring等のパッチ理論¹⁷⁾をファセット構造をもつ(110)面に適用してみることにする. 今パッチの大きさを走査電顕像より $1 \mu\text{m}$ とすると, パッチ間の接触電位差によるパッチ電場の値は $\sim 7 \times 10^5 \text{V/m}$ である. これに比較し測定電場の値は $\sim 4 \times 10^6 \text{V/m}$ と大きく, 各パッチの熱電子放射は独立に行われると近似される. このとき, 全飽和放射電流 J は簡単に各パッチからの電流の和で与えられる.

$$J = \sum_i J_i^0 = \sum_i f_i A_i T^2 \exp[-e\Phi_i/kT] \dots (1)$$

ここで, f_i は仕事関数 Φ_i と電子放射定数 A_i をもつ i パッチの測定表面に占める割合を示し, J_i^0 は i パッチの飽和熱電子流である. T は試料の絶対温度で, k はボルツマン定数で, e は電子の電荷である.

Richardsonプロットにより求まるパッチ面の仕事関数 Φ^* は次の式で与えられる.

$$\begin{aligned} \Phi^* &= -K/e \cdot d[\ln(J/T^2)]/dT^{-1} \\ &= \sum_i \omega_i \Phi_i \dots (2) \end{aligned}$$

ここで

$$\omega_i = f_i \exp[e\Phi_i/kT] / \sum_i f_i \exp[-e_i/kT] \dots (3)$$

またこのときの電子放射定数 A^* は

$$A^* = \sum_i \{A_i f_i \exp[-e\Phi_i/kT]\} \exp[e\Phi^*/kT] \dots (4)$$

で与えられる.

今, 測定陰極表面で(111)面の占める割合を f_1 , (001)面の占める割合を f_2 , 残りを, (110)面が占めているパッチをもつ陰極表面を考える. 簡単のために, 各パッチの電子放射定数 A_i をすべて理論値の $120 \text{amp/cm}^2 \cdot \text{K}^2$ として式(2)(3)(4)より, 温度 $1,500^\circ\text{C}$ の Φ^* と A^* を計算した値が

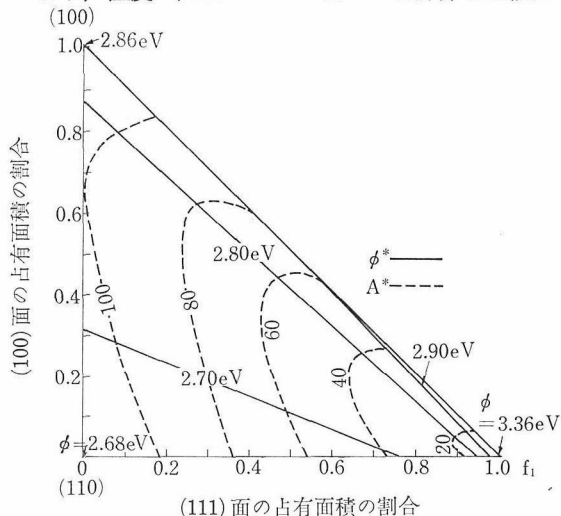


図5 (111)面の占有面積の割合が f_1 で, (001)面の占有面積の割合が f_2 で残りが(110)面であるパッチ面の仕事関数と電子放射定数の等高線表示

図5に示めされている。

横軸は(111)面の割合 f_1 、縦軸は(001)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値の等高線を示している。図5から、55時間加熱後の3.1 eVの仕事関数を示す(110)面は、(111)面のファセッティング構造により説明すると、99.9%の(111)面で覆われていなければならないことを示すが、第4図の(b)の(110)面を、覆っている1~2 μm の大きさの起伏によく対応している。また、この計算は、 10^{-6}Torr の真空中の1時間加熱後には表面全体の50~60%が(111)面で覆われてしまうことを示している。

同様な、陰極表面の「谷と丘」構造は、他の(001)、(111)面では観察されなかった。また、LEEDによっても、(110)面以外の面では、ファセッティング構造は低真空の加熱後も観測できなかった。以上の結果は、前に述べた二つの異なった異方性に関する実験事実の一つの解釈を与える。すなわち、高真空における(110)面の放射電流は(001)面より大きく(Schmidtたちの例¹⁶⁾)、逆に、 10^{-6}Torr の低真空では(110)面の仕事関数はファセッティング構造の発生のために増加して放射電流は少なくなる(Verhoevenたちの場合¹⁵⁾)。

以上の結果から LaB_6 の三つの低指数面の放射電流と安定性について調べ、実用的な真空($\sim 10^{-6}\text{Torr}$)では仕事関数と表面の安定性から(001)が熱電子放出結晶面としてすぐれていることが示唆された。

5.2.3 LaB_6 の仕事関数(I) —Jelliumモデル—

陰極材料としての LaB_6 の特徴は高融点で、高い電気伝導率をもち、しかも低い仕事関数を示すことにある。従来より、この低い仕事関数を説明するために、幾つかの議論^{19,20)}があるが、今日まではほとんど進展はなされておらない。この理由は、仕事関数の正確な議論のために、原理的には固体内の電子による凝集エネルギーを正確に求めることと、固体表面より外部にしみだしている電子分布を多体の効果まで含めて正確に求めなければならない困難さによる。例えば、電子間の多体効果を見逃したThomas-Fermi近似では、金属の仕事関数は、すべて零となることが知られており²¹⁾このことは、仕事関数を考えるときに電子間の多体効果の考慮が必要不可欠なことを意味する。最

近、Smith²²⁾とLang及びKohn²³⁾とによって独立に高電子密度金属でより近似となるJelliumモデル(金属内のイオンの電荷をすべて一様にならした模型)を基礎に単体金属の仕事関数が計算され実験値と比較的より結果がえられている。この項では、これらの理論の概要と、この理論を LaB_6 の仕事関数に適用して定性的であるが、低い仕事関数が理解されることを示す。

1964年にKohn等により不均一系の多体的な電子理論の一般的公式化がなされ²⁴⁾、金属表面での基底状態の電子密度分布の決定が可能となった。一般に、仕事関数 ϕ はN個の電子系の基底状態のエネルギー E_N と、1個の電子を真空準位におき、残りN-1個の電子系の基底状態のエネルギー差で定義される。

$$\begin{aligned}\phi &= (\phi(\infty) + E_{N-1}) - E_N \\ &= \Delta\phi - \bar{\mu} \quad \dots\dots\dots(5)\end{aligned}$$

ここで $\Delta\phi$ は、固体内部の平均静電ポテンシャル $\langle\phi\rangle$ と、真空準位の静電ポテンシャルの差であり、 $\bar{\mu}$ は、固体内部の電子の化学ポテンシャルである。

$$\Delta\phi = \phi(\infty) - \langle\phi\rangle \quad \dots\dots\dots(6)$$

$\bar{\mu}$ は、固体内部の電子状態で決まる量であり、電子の凝集エネルギーの全電子数に関する導関数である。一方 $\Delta\phi$ は固体内部と外部の静電ポテンシャル差であり表面の電荷分布に敏感な量で、固体表面の状態に強く依存する。SmithやLang等によって求められた表面の電子分布は $\Delta\phi$ を決めるためであり、Smithは、単純な電子分布を試行関数として変分法により、またLang等は大型計算機を駆使して自己無撞着的に求めた。図6はそれ

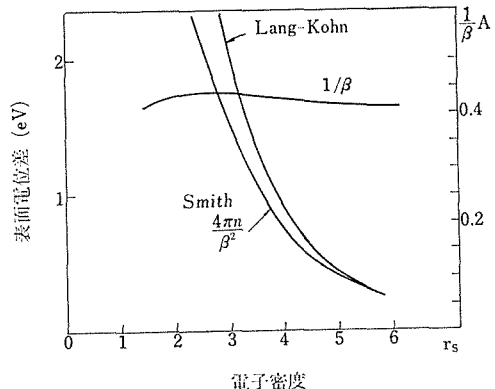


図6 Smithと、Lang等により計算され電子のしみだしと、表面電気双極子による表面電位差。

らの結果である。1/bはSmithにより決められた表面電子の真空中へのしみだしの程度であり、電子密度に余り依存せずば0.4Å前後である。ここで、図6の横軸は r_s であり、電子密度 n と次の関係がある。 $1/n=4\pi \cdot (r_s a_B)^3/3$, a_B はボーア半径。Smithの計算値に対して近似のよりLang等の値が高電子密度の領域では大きな値となっている。これを反映して、図7の r_s に対する仕事関数の変化はLang等の結果が r_s の小さい領域で大きな値となり、より実測値に近い。全体としては、二つの計算は、Jelliumモデルという近似にかかわらず、 r_s の全領域で実験の傾向をよく説明している。

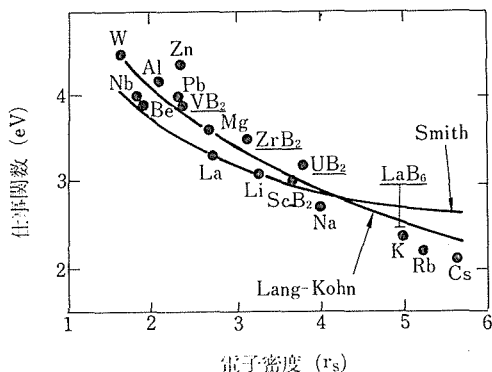


図7 r_s に対する仕事関数の実験値と計算値

次に、 LaB_6 を含む金属硼化物の仕事関数について、上記のJelliumモデルの範囲内で検討してみることにする。特に、ここでは、報告例の多い二硼化物と六硼化を考えた²¹⁾。 r_s の計算には固体内の伝導電子の知識が必要である。 LaB_6 の電子構造について、第4章でのべているようにバンド計算ドハース・ファンアルフエン効果びホール効果の結果からLa原子1個の伝導電子の存在を示している。一方、二硼化物の伝導電子密度は、金属原子の価電子より2個除いた数であるとして r_s の計算を行った。この電子状態を裏付けるデータは LaB_6 に比較すると極端に少ないが、バンド計算(tight binding法)²⁵⁾や、NMRによる、上記の構造を支持する結果が幾つか存在している^{26, 27)}。

図7で示されているように、 r_s に対するホウ化物の仕事関数の傾向。その絶対値も単体金属の場合と同様に比較的良好一致を示している。硼化物は、同じ金属原子に対して $\text{MB}_2 \rightarrow \text{MB}_4 \rightarrow \text{MB}_6 \rightarrow$

MB_{12} とBの相対含有量が増えると、伝導電子の密度が減少する傾向があり、その結果、仕事関数も低くなることが期待される。したがって、十二硼化物は、六硼化物より低い仕事関数が期待される。

5.3.1で議論するように、化合物陰極では、表面組成の安定性が重要であり、相図によればアルカリ類、希類金属のホウ化物では、高温で安定な組成をもつ十二硼化物は存在していないようである²⁸⁾。

伝導電子密度を小さくするために六硼化物中に2価のBa, Srイオンを置換した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{B}_6$ 固溶体が考えられる。これらの固溶体は特定の組成領域で認められるけれども、2価金属の蒸気圧は3価金属に比較して桁違いと高いために表面層で $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$ の組成の変化が起こる可能性はある。実際 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{B}_6$ の仕事関数が測定され²⁹⁾、 LaB_6 の値より低い傾向もあるが、値がばらついており、明らかな結論を得ることは今後の問題である。

一方、図7に示されているように、硼化物の仕事関数の r_s に対する傾向はSmithやLang等の計算値に一致している。 LaB_6 の電子密度を用いて計算した仕事関数は、 $\phi = 0.35 - (2.00 - 4.38) = 2.73\text{eV}$ となり、表面電位差(0.35eV)や、運動エネルギーの化学ポテンシャルの寄与分(2.00eV)よりも、交換、相関相互作用による寄与(-4.38eV)が大きく、電子の多体効果が大半を占めていることが分かる。従って、 LaB_6 の仕事関数はJelliumモデルに基づいて次のように説明することができる。 LaB_6 内では、La原子の3個の価電子のうち2個の電子が、Bの強い格子の形成のために使用され、残った1個の電子が伝導電子として結晶全体に広がり密度が小さくなる。その結果、仕事関数を高める表面電位差と多体効果は小さくなり、仕事関数は約2.7eVとなる。

5.2.4 LaB_6 の仕事関数(II)

前項で、 LaB_6 の仕事関数をJelliumモデルの範囲で議論し、従来計算されたSmithやLang等の値と比較的良好一致が得られた。電子放射と同様な励起状態の現象であるプラズマ振動において、 LaB_6 の伝導電子が自由電子的に振舞っていることは、5.4.7で述べる光反射の実験でも確かめら

れるが、このときの光学的有効質量は $0.34m_0$ と自由電子より軽いことが示されている。これは伝導帯の分散が自由電子よりも急峻であることを意味している。一方、第4章で述べたように、 LaB_6 のフェルミ面は球に近い楕円体で、しかもP点でなくX点に存在し、第1ブリルアンゾーン内に、三つの楕円体が存在する。このため、 LaB_6 のフェルミエネルギーはJelliumモデルのフェルミ・エネルギーとは著しく異なる。一方、 LaB_6 表面では最外層にLa原子層が存在し(5.5)、また固体内のLa原子とB格子の間のイオン結合的性格を考えると表面電位差として、Jelliumモデルの単純な電子のしみだしのほかに、このLa原子の寄与も考えなければならない。

以上、実際の LaB_6 の格子の影響により、Jelliumモデルの仕事関数からずれることを指摘した。多体理論への、この格子の影響を正確に取り扱うことは、近い将来も困難であるので³⁰⁾、この項では、仕事関数の各寄与のJelliumモデルの値からのずれを、近似的に検討してみることにする。

仕事関数は、一般に次の形で示される。

$$\Phi = \Delta\phi - (\mu_K + \mu_E + \mu_C) \quad \dots\dots\dots(7)$$

ここで、 μ_K 、 μ_E 、 μ_C は、運動エネルギー、交換相互作用、相関相互作用の電子の化学ポテンシャルへの寄与である。次に各項について格子の影響について考えてみる。

(1) 運動エネルギーの項 (μ_K)

μ_K は、フェルミエネルギーである。Jelliumモデルでは2.00eVであるが、三つのフェルミ球と $0.34m_0$ の有効質量より求めた値は3.0eVである。この値は、長谷川等³¹⁾とWalch等³²⁾によってえられたバンド計算の値(約2.9eV)とよく一致している。ゆえに、この寄与は、式(7)により、Jelliumモデルの値の仕事関数を下げる傾向をもつ。

(2) 交換相互作用の項 (μ_E)

この正確な値は正確な波動関数を使用しなければならないが、ここでは、波動関数として平面波に単純化する。平面波は正交直交系なので、電子間相互作用のハミルトニアンは第2量子化表示を用いて次の形に書ける³³⁾。

$$H' = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} 4\pi e^2 / q^2 \cdot a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}} \quad \dots\dots\dots(8)$$

ここで、 $a_{\mathbf{k}}^\dagger$ 、 $a_{\mathbf{k}}$ は各々状態の電子の生成演算子に消滅演算子である。次に、計算の簡単化のために、フェルミ面を図8のように三つの球に近似する。基底状態の波動は次式で与えられる。

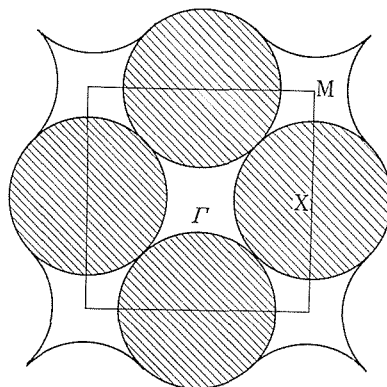


図8 単純化した LaB_6 のフェルミ面

$$|0\rangle = \prod_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger \Phi_V \quad \dots\dots\dots(9)$$

ここで、 $\mathbf{k}$ の積は図8の第1ブリルアンゾーン内のフェルミ球内部の総ての状態を意味する、 Φ_V は真空状態の波動関数である。交換相互作用エネルギー E_E は(8)の相互作用ハミルトニアンに関して1次の摂動エネルギーで与えられる。

$$E_E = \langle 0 | H' | 0 \rangle = -\frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} 4\pi e^2 / q^2 \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} n_{\mathbf{k}} \quad \dots\dots\dots(10)$$

ここで、

$$n_{\mathbf{k}} = \langle 0 | a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} | 0 \rangle = \begin{cases} 1 & \text{もし } \mathbf{k} \text{ がフェルミ面内部} \\ 0 & \text{もし } \mathbf{k} \text{ がフェルミ面外部} \end{cases} \quad \dots\dots\dots(11)$$

である。式(10)より、 E_E の値はフェルミ球を $\mathbf{q}$ だけ移したときに、もとのフェルミ球と重なっている体積に $1/q^2$ の重みをかけて、すべての $\mathbf{q}$ について積分した値であることを示している。 $1/q^2$ の重みのために、フェルミ球が幾つかに分かれているときはJelliumモデルの場合の一つのフェルミ球より小さくなる。これを反映して、 μ_E もJelliumモデルの値よりも小さくなる。具体的にその値を概算してみることにする。正確には、第1ブリルアン・ゾーンの6個の半球について式(10)の計算を行なわなければならないが、少し複雑なので、三つの完全なフェルミ球に還元してやると $1/q^2$ の重みゆえに式(10)の計算値は実際の値より大きくなり過剰評価を与える。このとき μ_E は、

$$\mu_E = \partial E_E / \partial N < [3 + 3 \times 2 \times \alpha(2)] \mu_E^0 / 3^{4/3} = 0.94 \mu_E^0 \dots\dots\dots (12)$$

ここで、 $\mu_E^0 = \partial E_E^0 / \partial N$ で、Jellium モデルの交換相互作用の化学ポテンシャルへの寄与、上式で、第 1 項は、各々のフェルミ球内の値で、第 2 項は各フェルミ球間の相互作用の寄与である。 $\alpha(y)$ は、式 (14) で与えられる $X (= y k_F)$ だけ離れたフェルミ球間の交換相互作用の化学ポテンシャルへの寄与である。

逆に、6 個の半球を完全球とし、全エネルギーを 1/4 倍し、この値の過小評価を行う。

$$\mu_E = \partial E_E / \partial N > [6 + 4 \times 6 \times \alpha(2) + 2 \times 3 \alpha(2\sqrt{2})] \mu_E^0 / 4 \times 3^{4/3} = 0.63 \mu_E^0 \dots\dots\dots (13)$$

この式で、第 1 項は、各フェルミ球内、第 2 項は最隣接のフェルミ球間、第 3 項は第 2 最隣接フェルミ球間の相互作用の化学ポテンシャルへの寄与である。ここで、

$$\alpha(y) = I(y) - y/4 \times dI(y)/dy \dots\dots\dots (14)$$

であり、 X だけ離れた k_F のフェル波数ベクトルをもつフェルミ球間の交換相互作用エネルギー $E'(X, k_F)$ との関係は、

$$E'_E(X, k_F) = -\frac{e^2 V}{4\pi} I(X/k_F) = E_E^2 I(X/k_F) \dots\dots\dots (15)$$

であり、ここで E_E^0 は Jellium モデルの交換相互作用エネルギーである。また、 $I(y)$ は、図 9 に示されており、 $\lim_{y \rightarrow 0} I(y) = 1$ 、 $\lim_{y \rightarrow \infty} I(y) = 0$ を満たす

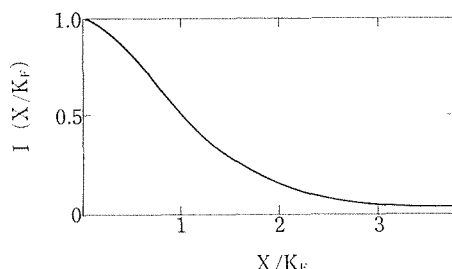


図 9 $I(y)$ の関数

$$I(y) = 11/15 + (4/15 - y/3) \ln \{ (1+y/2) / (1-y/2) \} + y^2/30 + y^2/6 (y^2/20 - 1) \ln |4/y^2 - 1| \dots\dots\dots (16)$$

以上の結果は、 k 空間中の波動関数を平面波に近似したとき、図 8 のフェルミ面をもつ交換相

相互作用の値は、Jellium モデルの値の 63~94% で、 μ_E は負の値なので、仕事関数を Jellium モデルの値より下げる傾向をもつ。

(3) 相関相互作用エネルギーの寄与 (μ_C)。

このエネルギーは、式 (8) の相互作用ハミルトニアン の 2 次以上のすべての摂動エネルギーであり、これを求める手段は Jellium モデルでも難かしく³⁴⁾、図 8 のフェルミ面についての計算は多くの困難がともなう。Jellium モデルの LaB_6 の μ_C の値は約 -1.0 eV であり、仕事関数全体にとって無視することはできない。この格子の影響を考えた相関相互作用の一般的な計算手段が開発されることが望まれる。

(4) 表面電位差の寄与。

5.5 で述べるように LaB_6 (001) 表面には、最外層に La 原子が存在し、また固体内部では 4 章で述べたように La 原子と B 格子の間にイオン結合的な性格が存在するのを考える。この表面 La 原子層が低い LaB_6 の仕事関数の原因となっている可能性も強い。問題は、La 原子での電荷分布であり、強電界放射の実験では、正電荷の La イオン存在が示唆されている³⁵⁾ 一方熱イオン化ポテンシャルの測定は³⁶⁾ 表面原子は中性に近いと結論されており、必ずしも明らではない。しかし、少なくとも、表面 La 原子は中性から正の電荷をもつと考えられ、この表面電位差に対する寄与が Jellium モデルにもとづく仕事関数の値を小さくすると考えられよう。仕事関数の異方性は $\Delta\phi$ の異方性に原因しており、単純な電子のしみだしでは表 1 の結果は説明されず、より詳しい表面電荷分布が必要となる。

以上、格子の存在の影響について、 μ_C 以外の項について考えたが、いずれも Jellium モデルの仕事関数の値 (2.73 eV) を高める傾向は示さなかった。

5.3 表面不純物^{37, 38, 39}

1961 年の有名な Langmuir によるタングステン熱電子放射の実験以来¹⁾、電子放射が表面の不純物に強く影響を受けることはよく知られている。これは前節で述べたように、仕事関数が表面の電荷分布に極めて敏感であり、放射電流が仕事関数の指数関数になっていることによる。 LaB_6 陰極についても、純度の悪い結晶では仕事関数の大き

い表面層が生じ、寿命が数分の1に減少することや⁴⁰⁾、酸素、一酸化炭素、炭素の表面への付着による放射電流の減少が報告されている^{41,42)}。一般に化合物の仕事関数は測定者によって著しく異なっており、この原因の一つは試料不純物濃度に基づく表面状態の違いと考えられている²⁾。この節では、図10で示した4枚グリッド型オージェ電子分光低速電子線回折装置を用いて高温加熱をした後のLaB₆表面について調べた結果について述べる。図10の測定装置は蒸着用真空容器内に取り付けられ、容器はロータリーポンプ、ソーブンプ

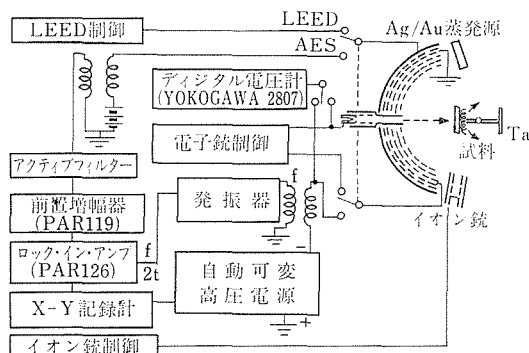


図10 試料4枚グリッド型オージェ電子分光・低速電子線回折装置の概略図。

ポンプ、及び125l/secのイオンポンプとサブプライムイオンポンプによって 1.5×10^{-10} Torrまで排気された。測定系の製作の中心は4枚グリッド・メッシュの製作であり、4個のテフロン製の半球に0.5μmのスチレンメッシュを固定し化学研磨とクロロメッキにより整形した。測定の電子回路系は従来の装置と原理的に同じであるが、一つの特徴はロック・インアンプの前に-60dB/octの減衰特性をもつバンド・パスフィルターを入れ、加熱用の商業電流による大きな雑音を除いている点で

ある。これにより図23に示すように高温状態のLaB₆表面のオージェ・スペクトルをえることが可能になった。

5.3.1 硫黄と酸素

試料は、前節でのべたように、タンタルのヒーターを用いて加熱され高温状態に保持される。この状態でオージェ電子分光法により観察されたLaB₆表面の不純物は硫黄、酸素、炭素原子である。硫黄は加熱用ヒーターと試料支持台のタンタルを加熱すると表面に析出し、表面拡散により試料表面を覆う。図11にイオン衝撃直後の室温のLaB₆表面の硫黄のオージェピーク(151eV)の時間変化を示した。約10分程度で試料全面を覆ってしまうことを示している。この硫黄の出現は新しいヒーターを使用した直後が最も著しく、LaB₆の清浄化のための、加熱(～1,200°C)とイオン衝撃(アルゴン, 1 KeV, 10μA/cm², 10分間)の繰り返しで、容易に消失する。

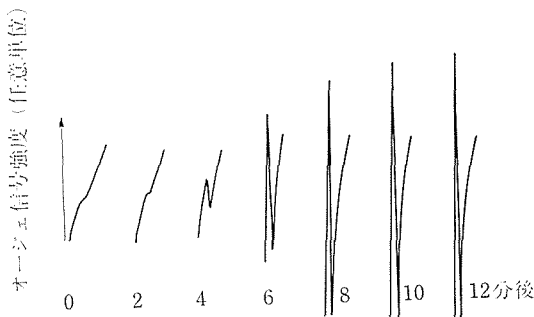


図11 室温のLaB₆表面上の硫黄不純物の増加。(イオン衝撃直後の時間変化)。

硫黄不純物の除かれたLaB₆を真空中に放置すると図12のように、酸素のオージェピーク(512eV)が現れる。その他の不純物は、みられないこ

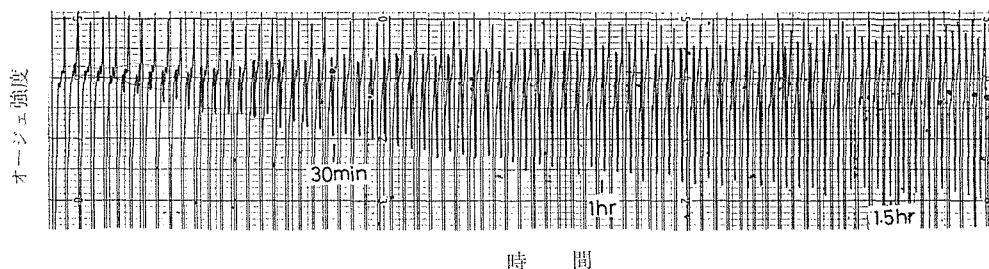


図12 LaB₆(001)面の酸素のオージェピークの時間変化

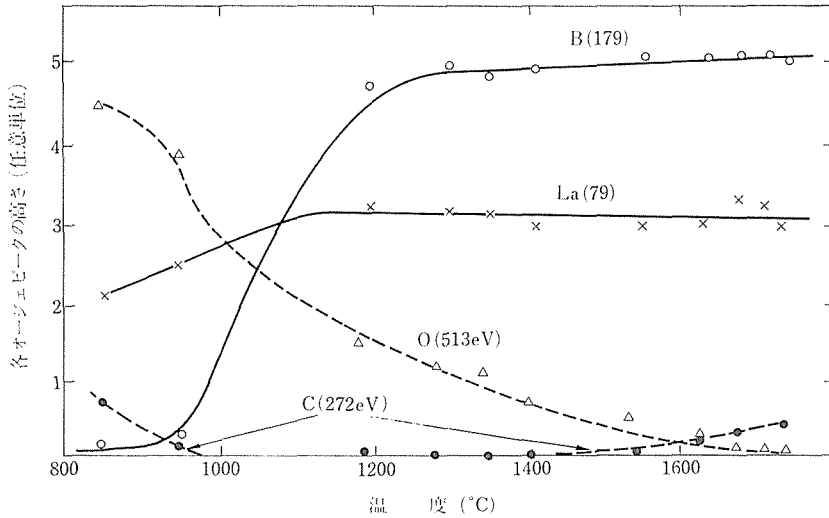


図13 加熱による (112) 面の各オージェ・ピークの変化

とから、残留ガスと LaB_6 との反応で、酸素ガスが最も重要であることが分かる。このことは、酸素ガスが電子放射を劣化させる最も活性なガスであることと対応している⁴²⁾。この酸素との反応は重要なので、次項及び 5.6 で詳しく議論することにする。

図13に、 LaB_6 (112) 面を大気に1時間露出したのち、再び真空中に排気し各温度で3分間加熱を行った表面の各オージェ・ピークの変化を示した。試料は1回の浮融帯通過で作製したものである。真空排気直後の表面には酸素と炭水化物や酸化炭素などの炭素が付着しているが、 $1,100^\circ\text{C}$ 以上の加熱により容易に除去される。この $1,100^\circ\text{C}$ の加熱を境に酸素の著しい減少と、硼素(B)の著しい増加が起こり、これは熱電子放射の活性化の温度とよく対応しており¹⁹⁾、 LaB_6 の活性な電子放射は清浄面に近い状態であることを示している。更に高い温度に加熱すると、再び炭素不純物が表面に出現する。この炭素の量は試料により異なることや、3回以上浮融帯通過を行った高純度の試料ではみられないことから、 LaB_6 中に含まれている炭素による高温での表面への析出によると考えられる。次項で、比較的炭素析出の多い (001) 面をもつ試料について、表面の炭素をオージェ電子分光、低速電子線回折、及び低速エネルギー損失電子分光を使用し観察することにする。

5.3.2 炭素不純物

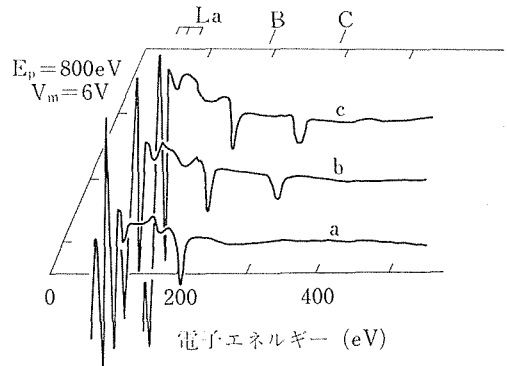


図14 LaB_6 (001) 面のオージェ・スペクトル。
(a)清浄面 (b)約 $1,300^\circ\text{C}$ のフラッシングの後
(c)その後の長時間加熱後

図14のオージェ・スペクトルに示すように、加熱とイオン衝撃 (アルゴン、 1 KeV 、 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$) により、表面不純物がオージェ検出感度以下である表面がえられる。(スペクトル a)。このとき、低速電子線回折像は図15(a)の 1×1 構造のシャープな回折斑点を示す。この表面を $1,300^\circ\text{C}$ でフラッシングするとオージェ・スペクトルは b に変わり、炭素のオージェ・ピークが現われる。これと同時に、回折像も図15の (b), (c) に変化し、同時に測定したエネルギーロス・スペクトルに 7.4 eV のピークが出現する (図16のスペクトル b)。回折像には、12個の回折斑点が存在し、 LaB_6 の斑点を基準にして求めた格子定数は $2.41 \pm 0.08\text{ \AA}$ で、グラフアイトの値に一致し、12個の回折斑点は、 LaB_6

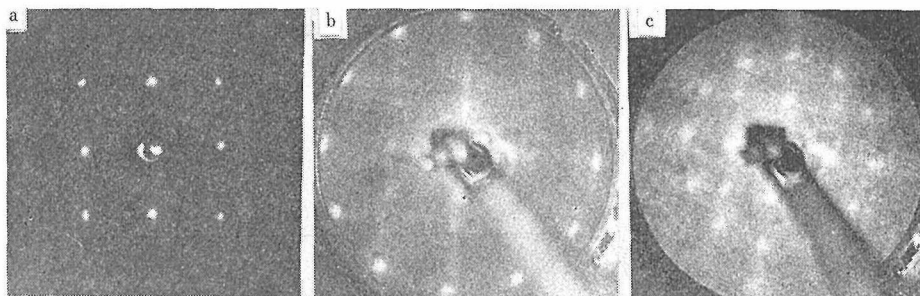


図15 $\text{LaB}_6(001)$ 面の低速電子線回折像. (a)清浄面, 70 eV, (b), グラファイト層, 71eV, (c)グラファイト層 120eV

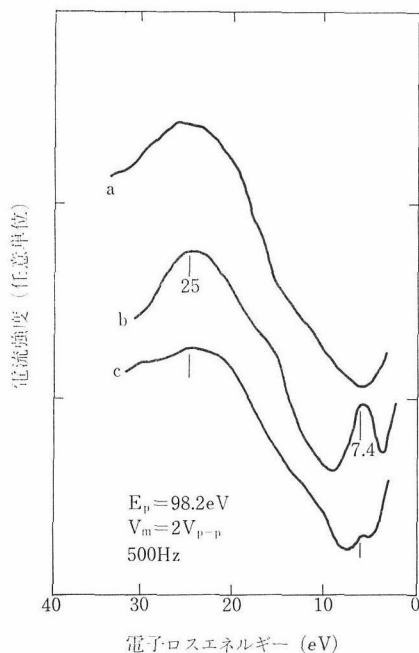


図16 $\text{LaB}_6(001)$ 面からのエネルギーロス・スペクトル, (a)清浄表面, (b)グラファイト層, (c)炭化物層.

(001) 面上に、二つの異なった等価の方向をもつ六方晶系の原子配列に対応し、エピタキシャルに成長したグラファイト構造と考えられる。図17に LaB_6 の結晶方向との関係が示されている。7.4eV のエネルギーロス・ピークもグラファイトの π 電子によるプラズマ振動に一致している^{43, 44}。以上の結晶から表面の元素分析、原子配列、及び電子構造により、エピタキシャルに配向したグラファイト層で LaB_6 は覆われていることが分かる。

このグラファイト構造を加熱し続けると、炭素のオージェピークには変化がないが、7.4eV のロスピークは著しく弱くなり（図16のスペクトル c）、回折像も図18のような (100) 方向に超周期

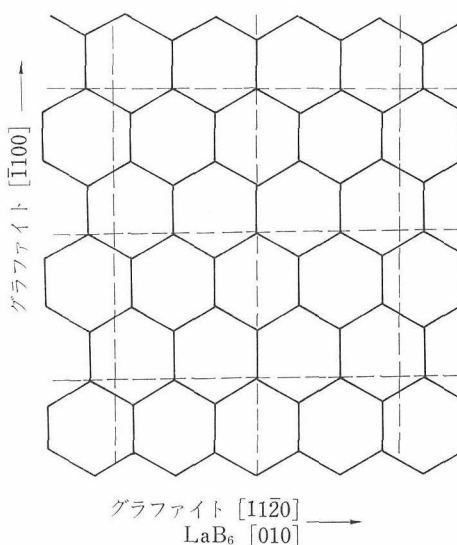


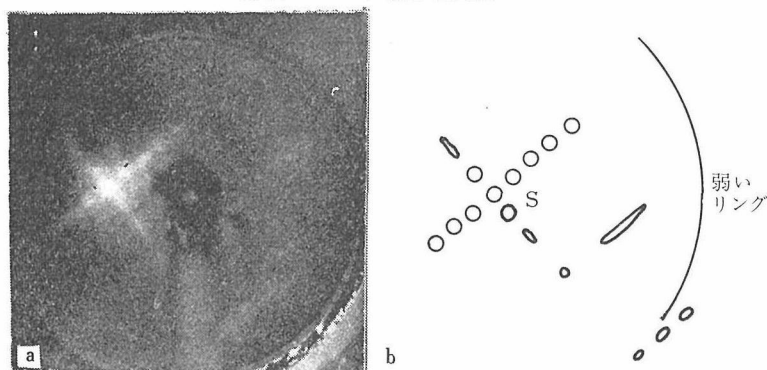
図17 グラファイトと下地の LaB_6 との結晶方向の関係

(4×4) 構造が生じ、やがて強い十字型の像のみに変化する。このグラファイト構造からの加熱による変化は不可逆的であり、この新しい構造になると $\sim 1,300^\circ\text{C}$ の加熱を繰り返してもグラファイト構造にならない。

この変化はグラファイトの C-C 間の 2 重結合が切れて、下地の La 及び B 原子と結合し、炭化物のような化合物が形成されたと考えられるすなわち、 π 電子のプラズマ振動である 7.4eV ロスピークの消失は π 結合の消失を示し、加熱による不可逆的变化は La-C、B-C 間結合の形成により、下地との結合が安定化して表面構造が変化したことを示している。

LaB_6 上のこの炭化物層の熱電子放射への影響は、調べられてはいないが、次の理由によって、あまり好ましくないものと考えられる。

(1) LaB_6 は、耐熱伝導性化合物として最も低


 図18 長時間加熱を行なった LaB₆(001) 面の LEED 像

い仕事関数をもっており、グラファイト、及びその他の炭化物の仕事関数の値はいずれも高い²⁾。

(2) LaB₆ 表面に炭素が存在すると熱電子放射が悪くなることが、間接的なデータから知られている^{45, 46)}。

以上、炭素原子の LaB₆ 表面への析出は好ましくないものと考えられ、LaB₆ の純度を上げて炭素を除く必要がある。この意味からも、ゾーン精製をくり返した高純度単結晶は多結晶より優れた電子源とならう。

5.3.3 グラファイト層の厚さの概算

前節で議論したグラファイト層の厚さを Chang の方法^{47, 48)}による半定量的な計算により求めてみる。

この方法では膜の均一性と様性を仮定し、オージェ・ピーク強度と、逆オージェ感度係数 α^i を用いて計算する。La と B のオージェ感度係数の比 (α_{La}/α_B) は表面化学組成が化学量論比に近いとして決め、炭素との B オージェ感度係数比 (α_C/α_B) は次の一般式を使用して求めた。

$$\alpha_C/\alpha_B = N_B \Phi_B / N_C \Phi_C \quad \dots\dots\dots (17)$$

N_C は (0001) 面に垂直なグラファイトの原子密度、 N_B は LaB₆(001) 表面に垂直方向の B 原子密度、 Φ_C 、 Φ_B は C, B の K 殻のイオン化確率であり Bishop により次式で与えられている⁴⁹⁾。

$$\Phi(E) = 2\pi e^2 / E_p E_c \cdot \ln \{ 4E_p / 4E_p / E_c [1.65 + 2.35 \exp(1 - E_p / E_c)] \} \quad \dots\dots\dots (18)$$

E_p は入射電子のエネルギーで、 E_c はイオン化される K 準位のエネルギー。 $b \sim 0.35$ (K 準位に対して)。 B と C のオージェ・ピークに対して背面散乱電子の効果は同じである仮定した。次に

E_i のエネルギーをもつオージェ電子のエネルギーの平均自由行程 Λ_i について、 $\Lambda_i = 0.2 \sqrt{E_i}$ 単原子層⁴⁷⁾の実験式を使用すると、LaB₆ 上の炭素の量 C_C (単原子層単位) は次の式で与えられる。

$$1 - \exp[-1.33 C_C / \Lambda_C] = \alpha_C I_C / (\alpha_C I_C + \alpha_B I_B + \alpha_{La} I_{La}) \quad \dots\dots\dots (19)$$

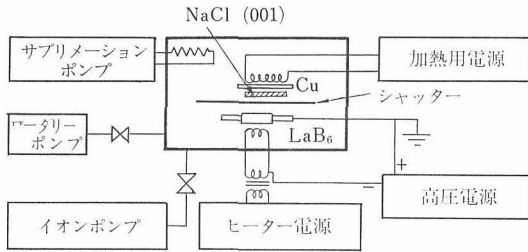
$\exp[-1.33 C_C / \Lambda_C]$ は 4 枚グリッド系で測定される厚さ C_C / Λ_C の炭素膜による減衰を示し、各 I_i は各オージェ・ピークの強度である。結果は表 2 に示されているように 1.6 単原子層であり、約 1 ~ 2 原子層のグラファイト層が (001) 面を覆っていることになる。

表2 エピタキシャルグラファイト層の厚さの計算結果

	La(79eV)	B(179eV)	C(272eV)
α_i (任意単位)	0.4	1	3.1
D_i (単原子層)	1.8	2.8	3.1
I_i (任意単位)	17	41	15
$\alpha_i I_i$ (任意単位)	6.8	41	47.3
$A(\%) = \alpha_i I_i / \sum \alpha_i I_i$	7.2	43.1	49.7
C_i (単原子層)	—	—	1.6

5.4 LaB₆ 表面の安定性^{50, 51, 52)}

熱陰極は、動作中つねに、高温加熱や、残留ガスとの反応、イオン衝撃にさらされており、そのため表面の組成、構造が変化する可能性がある。表面の電荷分布の変化が電子放射は、仕事関数を変え、その結果、著しく変化する。このために、熱電子放射の安定性にとって、表面状態の変化は重要である。この項では、高温加熱、残留ガスと

図19 LaB₆ 蒸着膜作製の概略図

の反応, イオン衝撃による LaB₆ 表面の変化について述べる。

5.4.1 LaB₆ からの蒸発形態

LaB₆ からの蒸発について, 1951年 Lafferty は, 原子の選択的な蒸発が起こると考え¹⁹⁾, 1968年に Gordienko は質量分析と Knudsen セルを用いて同様の結論を得た⁵³⁾。しかし, LaB₆ を加熱すれば LaB₆ からの蒸発物が加熱用フィラメントに付着しフィラメントからの放射電流が桁違いに増加し, その付着物の色が LaB₆ 特有の赤紫色であることを観察した⁵²⁾。付着物の色については既に IBM の Ahmd 等によっても報告されている⁵⁴⁾。そこで, 高温状態の LaB₆ からの蒸着物を 100kV の電子顕微鏡により調べ, 蒸発分子種について推察した。

図19は実験装置の概略図である。

多結晶体の LaB₆ を電子ビーム加熱法で 1,600°C ~ 2,200°C の温度範囲に加熱し, 蒸発した物質を 60mm 離れた岩塩 (NaCl) の大気劈開面 (001) 面上に, 約 500 Å の厚さの蒸着膜を作製し, この膜を 100kV の電子顕微鏡の回折像と電頭像で観察して同定した。

蒸発源 LaB₆ と基板の岩塩の温度をいろいろ変えた条件で膜を作製した。

基板は熱伝導のよい銅板で支持し, 岩塩表面の温度をヒーターにより室温より 800°C の範囲にわたって変化させた。図20はこの方法で作製された蒸着膜の代表的な電子回折写真と電頭像である。

図21に示されているように, 膜の化学組成

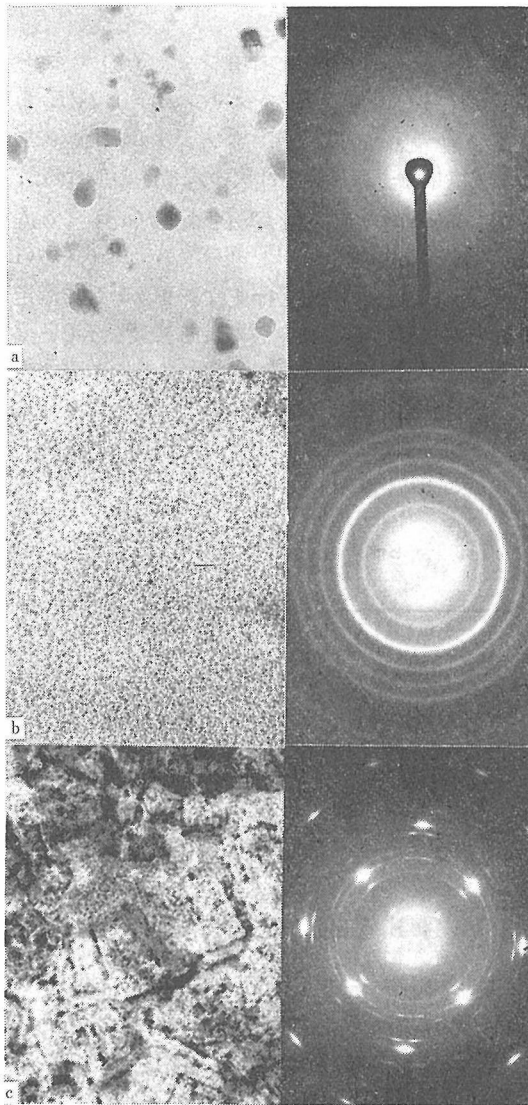
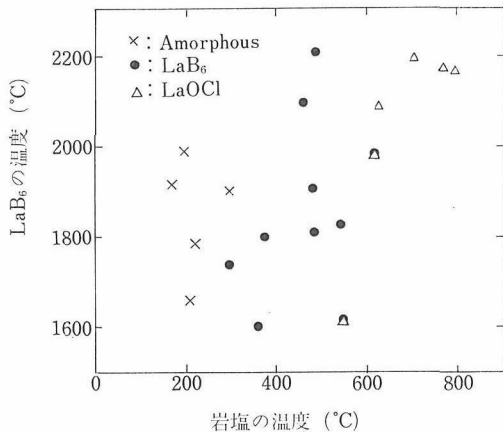


図20 代表的な電子回折像と電子顕微鏡像。(a) LaB₆ の微結晶, (b) LaB₆ の多結晶膜, (c) LaOCl 膜。



は LaB_6 の蒸発源の温度にはほとんどよらず、基板 (NaCl) の温度で決っている。基板温度が 600°C 以上では、蒸発した La 原子と岩塩、及び岩塩に付着した水や残留ガスの酸素との反応が起こり、 LaOCl が形成される (図20・c)。この化合物は電子回折像正方晶、 $a=4.14\text{\AA}$ 、 $c=6.99\text{\AA}$) と X 線マイクロアナリシスによる La 、 Cl 、 O の各元素の分析により同定した。基板温度が $300^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ の温度領域では LaB_6 の回折像 (立方晶系、 $a=4.13\text{\AA}$) が得られる。 LaB_6 の電顕像 (図20, b) の中に非常に微小な結晶粒がみられるが、これは、回折線の幅を結晶粒のサイズ効果として計算した約 $40\text{\AA}$ の粒径と一致している。金の回折像を基準にして求めた LaB_6 の格子定数は $4.13\text{\AA}$ と通常の X 線回折による値 $4.16\text{\AA}$ よりも小さい。金属では、約 $40\text{\AA}$ 程度の粒径になると表面張力により格子定数が縮むことが知られており、この効果とも考えられる⁵⁵⁾。基板温度が 300°C 以下では、図20・a に示されている無定形の回折像を示すが、この回折像は、非晶質というよりは、微結晶であることが、最近になって村中たちによって示されている (第2章)⁵⁶⁾。この無定形を示す膜を顕微鏡内の1次ビームで加熱することにより、 LaB_6 の回折像に変化することも観察された。これらの基板温度の La 、 B 原子の再蒸発は、それらの蒸気圧 ($\sim 10^{-15}\text{Torr}$ 以下)⁵⁷⁾ により無視されるので、 LaB_6 からの蒸発は温度には、余り依存せず化学量論比に近いと考えることができる。もし Latterty 及び Gordienko の結論のように、 La 原子の選択的な蒸発があれば、 La-B 系の、もう一つの相である

LaB_4 あるいは La 金属の回折斑点が見えてよいはずであるが、この実験中観測されなかった。以上のことより、 LaB_6 は高温で化学量論比に近い割合で蒸発すると結論した⁵²⁾。

この結論は、現在では、Ames⁵⁸⁾ と Swanson⁵⁹⁾ の Knudsen セルと質量分析器を用いた蒸気圧の測定結果と同じである。 La と B の割合が化学量論比に近い組成で蒸発することは、高温でも LaB_6 の表面化学組成が変化しないことを示している。

5.4.2 高温での表面組成の安定性

前項の結論から予想される高温での LaB_6 の表面組成をオージェ電子分光により調べた。図22は (001) 面の $1,000^\circ\text{C}$ から $1,300^\circ\text{C}$ へ変化させた前後の高温で続けて測定した LaB_6 のオージェ・スペクトルであり、実験誤差内でピークの強度の変化が少ないことが分かる。更に、 La 原子のエネルギーロスピークを用いて、 La 原子に B 原子の強度比を測定した結果が図23と図24である。各ピーク比は温度変化に対して一定であり、高温の加熱により、 $\text{LaB}_6(001)$ 表面の組成は、変化しなかった。この結果は前項で述べた LaB_6 表面から定比に近い化学組成で蒸発することと一致している。この表面組成の安定性は、他の (110)、(111) 面でも同様であり、また加熱実験において、各結晶面の低速電子線回折像は、 1×1 構造以外に観察されず、超高真空での加熱に対しては表面組成と同様に各原子配列も安定であった。この LaB_6 の高温での組成の安定性は他の低い仕事関数を示す六硼化物に比較し、熱陰極として優れている点を示している。低い仕事関数を示す六硼化物として

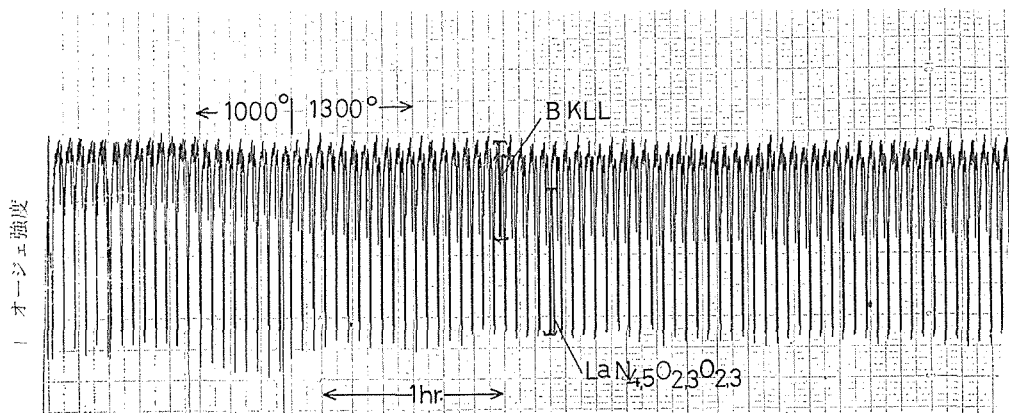


図22 高温状態の LaB_6 のオージェ・スペクトルの時間変化

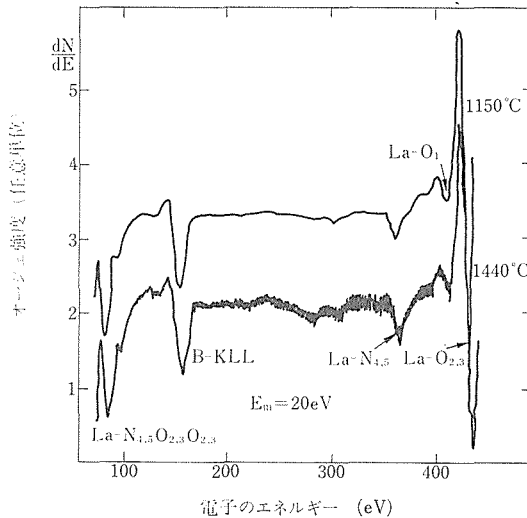


図23 (001) 面の 1,150°C, と 1,440°C でえたオー
ジエ・スペクトル

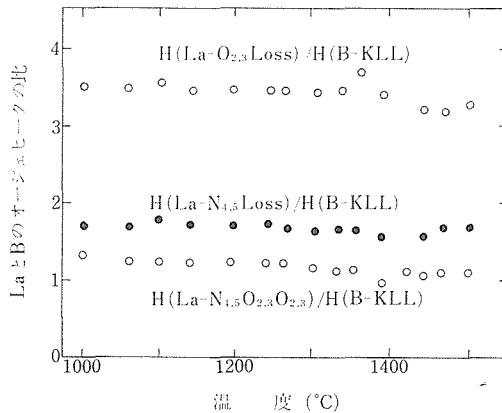


図24 La と B の ピーク強度比の温度変化。

は LaB_6 のほかに YB_6 (2.54 eV*) と GdB_6 (2.55 eV*) が知られており、これらの報告例も多い²⁾。しかし図25から分かるように、この二つの物質の電子放射電流の値は、 LaB_6 に比較して著しく異なる。この原因は、仕事関数は、ほぼ一致しているのに対して、電子放射定数が著しく異なっているためである。一方、 YB_6 は高温状態で表面組成を変えて YB_4 になることが知られていたが、イオン半径の小さい金属イオンでは MB_6 より MB_4 が安定となり、加熱により六硼化物は分解して四硼化物になることを示している。この組成の変化が YB_6 , GdB_6 からの放射電流が報告者によって著しく異なる原因と考えられる。電子放射定数

* (注) 文献2の多くの報告値を単純平均した値。

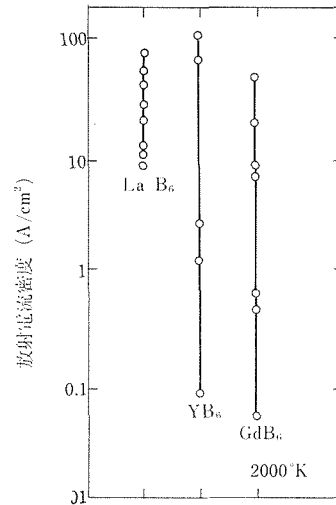


図25 全放射電流の報告例 (2,000°K に換算)²⁾。

の著しく小さい理由は YB_6 や GdB_6 のほとんど全面をやが覆い、有効と電子放射できる領域が、みかけの面積より著しく少なくなっているためと考えられる。四硼化物が六硼化物より高い仕事関数をもつ明らかなデータはないが、5.2.3 の議論からこのことが予測される。

5.4.3 LaB_6 の表面組成の安定性と La-B 原子間相互作用

La-B 系, Y-B 系の状態図はよく知られており^{60, 61)} この二つの状態の大きな相違は、六硼化物は、ほぼ同一の融点であるのに対して、四硼化物では、 YB_4 の融点 (～2,700°C) が、 LaB_4 の融点 (～1,800°C) に比較して、著しく高いことである。このため、 YB_6 は 2,600°C 以上で、 YB_4 の固相と残りの液相に分解することが状態図より示される。このために、 YB_6 は真空中の高温状態で固相の YB_4 に変化することが確認されている⁶²⁾。La-B 系の状態図は 1,800°C 以上では、固相の LaB_6 と残りの成分をもつ液相に分解する。このために、真空中で LaB_4 を加熱すると蒸発により表面に LaB_6 相が生ずることが認められている^{60, 63)}。以上のことは、六硼化物の化学組成の安定性は、他の硼化物 (特に四硼化物) との相対的な安定性によって、大きな影響を受けることを示している。4.2 で議論したように、六硼化物の凝集エネルギーの大半は B-B 結合による。このことは、四硼化物、十二硼化物にも共通した性質である⁶⁵⁾。そこで、 LaB_4 と LaB_6 の安定性の相違の原因を B-B 結合

を基礎として考えるために、B 原子位置の正確に知られていない LaB_4 の結晶構造を解析し、 LaB_6 の構造と比較することにする¹²⁾。

試料の LaB_4 単結晶 ($0.13 \times 0.10 \times 0.24 \text{ mm}$) は高周波炉を使用し溶解した金属中に LaB_4 を溶かし、約 12 時間の徐冷することに育成した。520 個の X 線反射の回折強度を単結晶自動 4 軸回折装置 (理学電機) を使用し測定した。このデータより、X 線の消衰効果や温度補正を行い、最小 2 乗法を用い、B 原子 La とは原子位置を決めた。実測回折強度 I_i と理論強度 I'_i の差 R は、 $R = \sum_i^{620} (I_i - I'_i)^2 = 0.035$ であった。結果は図 26 に示されている。

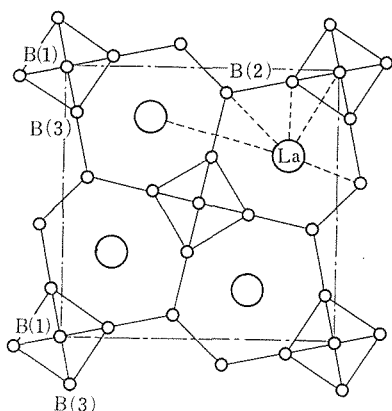
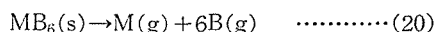


図 26 LaB_4 の結晶構造、(001) 面への透視。

LaB_4 の構造は、 LaB_6 よりも原子の詰った構造である。 LaB_4 の密度は、 $5.396 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ であるのに対して LaB_6 は、 $4.714 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ である⁶⁵⁾。 LaB_6 に比較し、 LaB_4 では、La-B 間距離が近いのに対して、大きな La 原子のために、 LaB_4 の B-B 原子間距離が伸ばされ、B-B 結合が弱められている。実際 8 面体間の B-B 原子距離は、 LaB_4 で $1.75 \text{ \AA}$ 、 LaB_6 で $1.66 \text{ \AA}$ であり、8 面体内の B-B 原子間距離は、 LaB_4 で $1.81 \text{ \AA}$ 、 LaB_6 で $1.76 \text{ \AA}$ はである。

以上のことより、イオン半径の小さい Y 原子をもつ Y-B 系で、逆に YB_4 が YB_6 より安定化する理由が、ある程度理解される。この金属原子と B 格子との相互作用が六硼化物の組成の安定性にとって重要であることは、また、Ames の⁵⁸⁾ 一連の希土類硼化物の蒸気圧測定結果とも一致している。彼等によると、金属原子のイオン半径の大きい六硼化物は高温で、

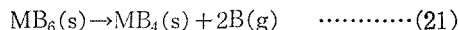


$\text{M} = \text{La} (1.016), \text{Ce} (1.032), \text{Pr} (1.013),$
 $\text{Nd} (0.995)$

$\text{Sm} (0.964)$ 括弧内は 3 価のイオン半径

(オングストローム単位)

のように分解するのに対して、イオン半径の小さい六硼化物は、高温で、



$\text{M} = \text{Gd} (0.938), \text{Er} (0.881), \text{Ho} (0.894)$ のように分解する。 YB_6 は、前述のように後者に属するが、これは、イオン半径 (Y^{+3} , 0.893) の点からも、上の議論に一致している。以上のことは、六硼化物の組成の安定性は、金属イオンの半径の大きさに依存し希土類で、La, Ce, Pr, Sm と原子番号が増加するのに従って、いわゆる“ランタニド収縮”によりイオン半径は小さくなり、四硼化物の安定性がまし、イオン半径が $0.938 \text{ \AA}$ の Gd 原子にて、六硼化物と四硼化物の安定性が逆転し、M-B 系で、四硼化物が、もっとも安定な物質となる。

このランタニド収縮による六硼化物の不安定性の低下は、強電界放射下で清浄面の得ることの困難さの増加にも対応していると考えられる⁶⁶⁾。低い仕事関数をもつ六硼化物の中で LaB_6 の優れている点は表面組成の安定性にある。

5.4.4 酸素吸着による LaB_6 表面の変化

4 枚グリッドのオージェ分光・低速電子線回折装置を使用し、(001), (110), (111) 面の酸素吸着と高温による脱離を観察した。各試料は、高純度の単結晶 (3 回以上浮融帯通過を用いた結晶) を使用し、5.3.2 で述べた炭素の析出は見られなかった。各表面は、イオン衝撃 (1 kV , $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, アルゴン) と加熱 ($1,200^\circ\text{C} \sim 1,500^\circ\text{C}$) を繰り返すことにより、容易に清浄化された。これらの清浄面の表面不純物はオージェ分析の検出感度以下であり、回折斑点は 1×1 構造で、表面原子の再配列による特別な表面構造は見られなかった。

酸素露出の際、導入ガス (99.8%, 高干穂) の純度を変えないように注意し、イオンゲージの使用は必要最低限にした。イオンポンプの影響も少なくするために、ポンプと測定容器はわずかな気体の流れが残る程度に主バルブを閉じた。図 27 は各結晶面の酸素吸着に対する低速電子線回折像の

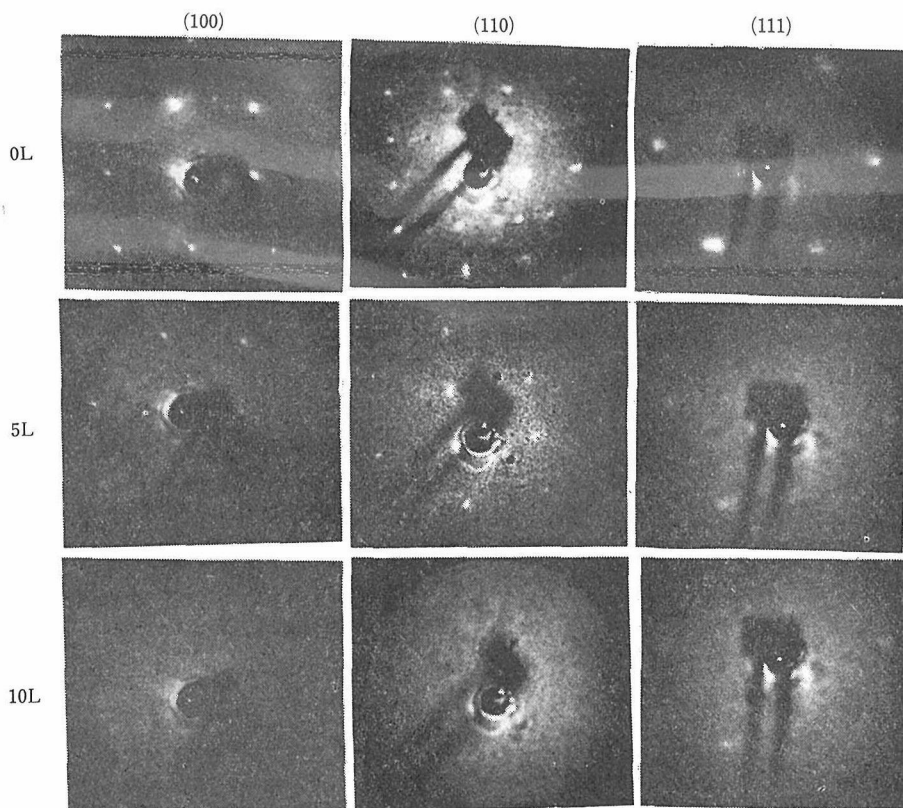


図27 酸素露出による各面の LEED パターンの変化。

時間変化である。各面の回折斑点の強度は酸素露出と共に減少し、約 15L ($L=10^{-6}$ Torr·sec の露出量単位) で回折斑点は消失した*。この酸素吸着では、多くの単体金属表面で観察されている酸素吸着に伴う超周期構造は一切見られなかった。図 28 に (110) 面の酸素吸着と 5×10^{-10} Torr の真空中での加熱による各オージェ・ピーク強度の変化と低速電子線回折像の変化が示されている。

酸素原子は、最初 LaB_6 清浄面に強く吸着し、規則的な表面の原子配列を徐々に乱し、約 15L 付近で、酸素吸着が飽和すると、 LaB_6 表面の規則性は消滅する。これに対して、仕事関数は、約 1 eV 増加し、酸素と結合した 171 eV の B のオージェ・ピーク強度が増加する。しかし、20L 以上の露出量で酸素のオージェ・ピークはもちろんのこ

と、La, B 原子のオージェ・ピークの変化も認められず、それ以上の酸素吸着は進行しない。この飽和吸着量をここで概算してみることにする。

一様な酸化物層を仮定し、La, B 原子のオージェ・ピーク強度の変化がこの酸化層による減衰と考えると、次の式が成立する。

$$I_{\text{La}}'/I_{\text{La}} = \exp[1.33d/A_{\text{La}}] \quad \dots\dots\dots(22)$$

$$I_{\text{B}}'/I_{\text{B}} = \exp[-1.33d/A_{\text{B}}] \quad \dots\dots\dots(23)$$

ここで、 d は酸化層の厚さ、 $A_{\text{La}}, A_{\text{B}}$ は La, B 原子のオージェ電子の平均自由行程であり、 $I_{\text{La}}, I_{\text{La}}'; I_{\text{B}}, I_{\text{B}}'$ は酸素吸着前後の La と B 原子のオージェピーク強度である。

(22), (23) 式より、各々、0.8A, 1.8A の値が求まり、ほぼ、単原子層に近い酸素が LaB_6 表面を覆っていることになる。次に、この飽和吸着面を超高真空中下で加熱すると酸素のオージェ・ピークの減少と共に仕事関数も減少し、1, 100°C の加熱で容易に元の値に戻る。

約 1, 100°C 以下の加熱では、表面組成の変化は著

*注) 最近 (001) 面については、5-6 節で述べるように、低いエネルギー領域で、100L を越えても、強いバックグラウンドをもっているが、回折像が観察されている。

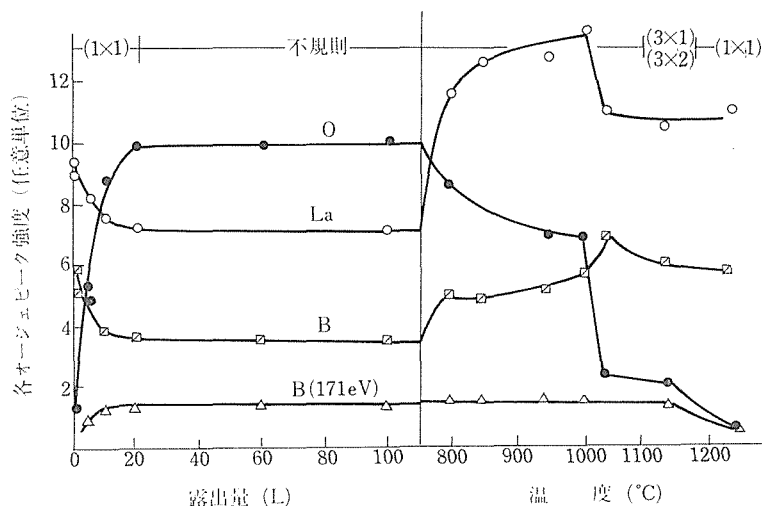


図28 室温での酸素吸着と超高真空中での加熱による(110)面の各オージェ・ピーク強度の変化。

しく、特に、La 原子の密度は清浄表面よりも大きい状態となる。約 1,100°C における加熱で、急激にほとんどの酸素は蒸発し、La のオージェ・ピーク強度も清浄表面の値に近づく。この変化に伴って、再び回折斑点が見えはじめ規則的な原子配列が表面に出現する。(110) 面では、このとき、強いバックグラウンドの中に、(3×1)、あるいは(3×2)の超周期構造が観察される。引き続いての加熱により、この構造は容易に(1×1)構造に変化した。1,100°C 以上の加熱によっても図28に示されているように、わずかな酸素が残っており、完全に除くためには、1,500°C 以上の加熱が必要であった。この酸素吸着—加熱処理を繰り返すと、(001)、(111) 面は、変化しないけれども、(110) 面上の低速電子線回折像に弱い新しい回折斑点を生ずる。この回折斑点については、次の項で述べる。

LaB₆ 上の酸化層のような薄い膜で、固体の熱力学が成立する保証がないが、一応固体の状態図に基づいて、LaB₆ 表面に形成される物質の状態を推察してみることにする。図29は、La₂O₃-B₂O₃ 系の相図である。La と B の組成比が 1:6 である酸化物は、450°C~1,100°C までは、LaB₃O₆ の固相と、B₂O₃ を多く含む液相に分離している。B₂O₃ の蒸気圧は高いので、(1,000°C で $\sim 3 \times 10^{-5}$ Torr⁶⁷⁾、本実験のように自由蒸発の条件では、表面より B₂O₃ がなくなるために、相対的に La 原子が

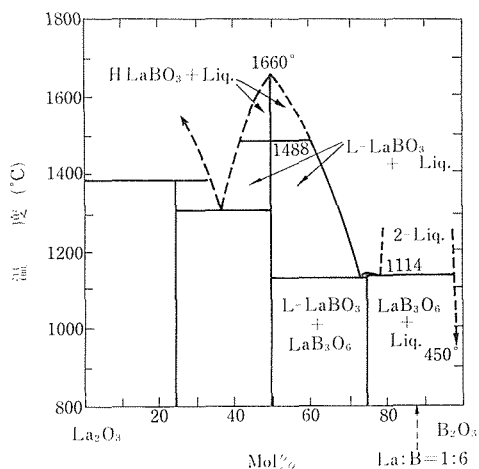


図29 La₂O₃-B₂O₃ 系の相図⁶¹⁾。

増加する傾向をもつ。これは、図22で示されている1,000°C 以下の加熱によって、La 原子のオージェ・ピーク強度が清浄表面のオージェピーク強度よりも増加していることと対応している。この傾向は、酸素雰囲気では、1,000°C 以下の高温状態を長時間保った場合には、顕著に現われ、酸素圧、10⁻⁶ Torr で、1,000°C の加熱を10時間行った表面上の La 原子のオージェピーク強度は、清浄表面の値の2倍まで、増加することがみられた。相図では、LaB₃O₆ の液相線は、1,136°C を示している。LaBO₃ の蒸気圧は知られていないが、液相の蒸気圧が固相より上がることを考えると、図

22の $1,100^{\circ}\text{C}$ 付近の酸素と La のオージェピークの急激な変化とよく対応している。この酸化物系で、最も安定な物質は、 LaBO_3 で融点は、 $1,660^{\circ}\text{C}$ と高い。それゆえに、この物質の存在が、 $1,300^{\circ}\text{C}$ 以上の長時間の加熱でも、わずかの酸素が存在している理由と考えることができる。

以上、述べた B_2O_3 の存在や、 LaB_3O_6 、 LaBO_3 の存在は、間接的であるが、オージェピークの化学変化や、飽和酸化層の 2 次イオンの質量スペクトルにみられる。図30は、オージェピークの変化を、表面の酸素の量をパラメーターにして、示し

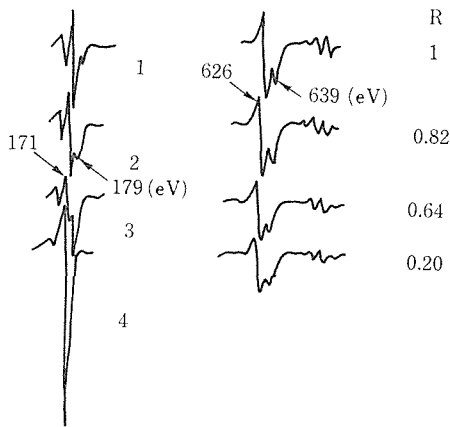


図30 酸素の付着による各オージェスペクトルの変化
R の飽和吸着状態で規格化した酸素のオージェ強度。

てある。Rは、飽和吸着量のオージェピーク強度で規格化した、各加熱後の酸素オージェ・ピーク強度である。 LaB_6 上の酸素の存在により、La-MNN 遷移のピークは、 $626, 687\text{eV}$ に分裂し、B 原子の KLL 遷移の 179eV のピークは、 171eV へシフトする。この B のオージェピークのエネルギーシフトは、 LaB_6 、 B_2O_3 の軟 X 線分光^{69,70)} と光電子分光の結果より概算される。 LaB_6 に比較し、 B_2O_3 では、B 原子の放出 K-X 線の $2p$ 準位のピークは、約 4eV 低くなり⁶²⁾⁶³⁾、また光電子の K (1s) 準位は、清浄表面の LaB_6 の B より、酸化面では 1eV 低くなる。仕事関数の変化を無視したオージェ電子のエネルギーシフト ΔE は、各準位のエネルギーシフトによって $\Delta E = \Delta E_K - 2\Delta E_L = 2\Delta(E_K - E_L) - \Delta E_K = 2 \times (-4) - (-1) = -7\text{eV}$ が期待されるが、この値と実験値 -8eV との一致はよい。以上のことは、 LaB_6 の酸素吸着面には、 B_2O_3 かまたは、それに似た結合をもつ物質が存在していることを示唆している。La-MNN ピークの変化は対応するデータ不足のため、その変化の原因は明らかでない。

図31は、大気露出面の LaB_6 表面からの 2 次イオン質量スペクトルであり、 LaO^+ 、 LaOB^+ 、 LaO_2B^+ 、 LaO_3B^+ に対応する質量数の位置に、ピークがみられ、 LaB_6 上の表面酸化物層は、非晶質で、La, O, B 原子間の複雑な結合が、形成されていると考えられる。

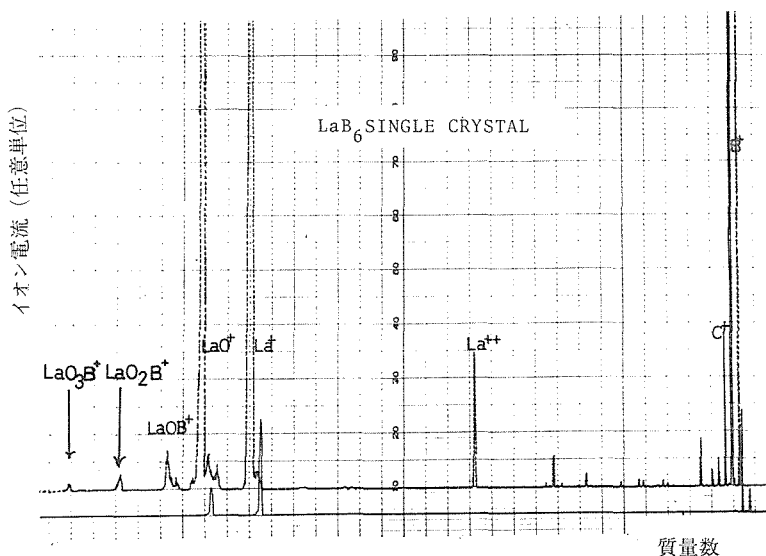


図31 大気中酸化した LaB_6 表面からの 2 次イオンの質量スペクトル。

5.4.5 (110) 面上のファセット構造の同定

10^{-6} Torr の真空中での、高温加熱によって、(001), (111)面の低速電子線回折像は変化しないが、(110)面の回折像には、新しい回折斑点が生ずる。この表面現象は、残留ガス中の酸素によって促進され、酸素雰囲気中の加熱によって、著しく早くなる。図32は、 10^{-6} Torr の云が雰囲気中で、 $1,200^{\circ}\text{C}$ の加熱を1時間行った後の(110)面の回折像の1次電子のエネルギー変化(波長変化)の依存性である。幾つかの新しい回折斑点が見られるが、この回折斑点は入射電子の波長を変えると(110)面からの回折斑点と異なった動きを示す。[110]方向と[001]方向による逆格子空間内の動きをプロットしたものが図33である。この図から明らかのように、新しく生じた回折斑点は(111)方向に伸びた逆格子ロッド上で、回折条件が満たされていることが分かる。以上のことは、[110]面に生じたファセッティング構造は(111)面で構成されていることを示している。図34に1次電子エネルギー65.2eVの時、(111)面ファセットから期待される回折位置が示されており、図

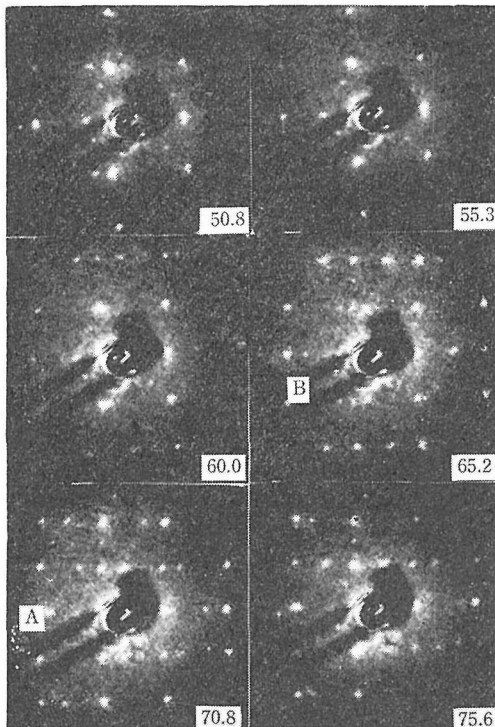


図32 10^{-6} Torr の酸素中で、 1200°C 、1時間加熱を行なった(110)面の低速電子線回折像。(図中の数字は1次電子エネルギー、eV単位)

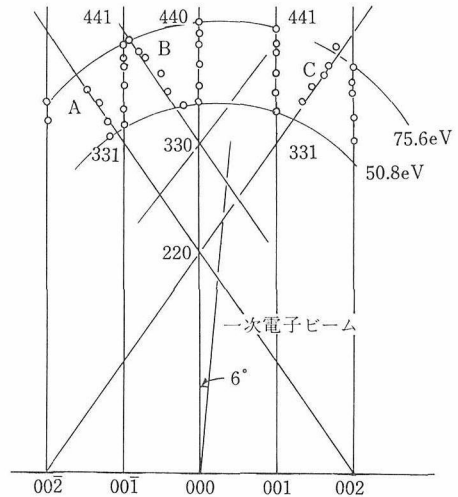


図33 (000)を含む[001]方向で切った逆格子空間。

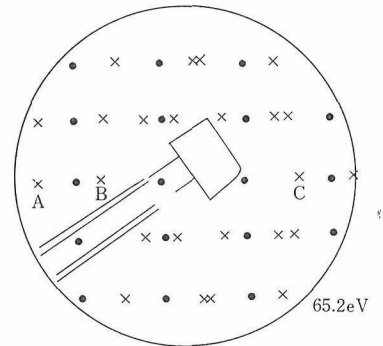


図34 入射角 6° 、65.2 eVのエネルギーをもつ1次電子により期待される回折斑点の位置。●は(110)面、×は(111)面からの斑点を示す。

32に生じた新しい回折斑点は、すべて、(111)ファセット面の形成によって理解することができる。このファセット構造は、 10^{-10} Torrの極高真空では、生ずることはなく、酸素との反応によって生ずる。一方、(001), (111)面については、酸素雰囲気中の加熱によって、この種のファセット構造は観察されず、5.2.2で議論した熱電子放射の劣化とよい対応を示している。

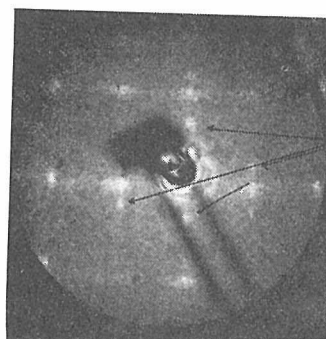
酸素が、 LaB_6 陰極にとって、最も活性な気体であることを述べ、この酸素の吸着により、 LaB_6 表面の原子配列が乱され、複雑な酸化層を形成することを述べた。この吸着脱離の繰り返しにより、(110)面上(111)面のファセッティング構造が発達することを確認した。この(111)面の存在は、5.2.2の仕事関数の変化や、走査型電子顕微鏡で

の観察結果とよく対応している。逆に (001) と (111) 面の安定性は、電子放射の安定性と一致し 5.2.2 の結論“(001)面を使用することの有利性”を支持する。

5.4.6 イオン衝撃による LaB_6 表面の微視的变化

高輝度ビーム用の陰極は、常に、10K~100kV の負の電圧が印加され、折々、陰極表面は Schottky 条件で使用される。このため、陰極表面は、イオン化した残留ガスの衝撃にさらされており、陰極の寿命や、電子ビームの安定性の点から、イオン衝撃による陰極表面の変化を知ることは、重要である。この節の残りの頃では、イオン衝撃による表面原子配列、表面組成として色の変化や巨視的な形状変化を調べ、その安定性を議論する。

LaB_6 の各結晶面は、500eV のエネルギーをもつアルゴンイオンの衝撃により、低速電子線回折像内の回折斑点が消失し、表面の規則的な原子配列が乱される。この表面の乱れる様子は、各面によって異なる。(001), (111) 面は、イオン衝撃により、一様に回折斑点の強度が弱まるだけであるが、(110) 面の回折斑点は、 $[1\bar{1}0]$ 方向にストリークを引きながら消失する。図35は、5.4.5 でのべた、(111) 面のファセット構造をもつ (110) 面のイオン衝撃の初期 (500 eV, $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 数秒間) に得た低速電子線回折像である。(110) 面からの回折斑点は $[1\bar{1}0]$ 方向にストリークを伸ばしているのに対して、(111) 面からの斑点にはストリークがない。このストリークの出現は、イオン衝撃による LaB_6 表面の崩壊する原子配列の乱れ方が、(001), (111) 面と比べて等方的であるのに対して、(110) 面では、 $[001]$ 方向に比較して、 $[1\bar{1}0]$



(111) ファセット面による斑点

図35 (111) ファセット面をもつ (110) 面の回折像

方向が乱れやすいことを意味している。この傾向は、 LaB_6 表面の 8 面体間の B-B 結合に基づいて、定性的に理解することができる。5.4.9 で議論するように、 LaB_6 の表面の安定性は、表面の B-B 結合に依存しており、(001), (111) 面に比較して、(110) 面上で 8 面体間の B-B 結合の異方性が強い。このため、直接的な B-B 結合が、表面になく (110) 面の $[1\bar{1}0]$ 方向は、B-B 結合の存在する $[001]$ 方向よりも乱れやすいと理解することができる。

図36に、イオン衝撃 (アルゴン, 500eV, $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 20分間) と $1,200^\circ\text{C}$ の加熱処理を繰り返した後の、(110) 面のオージェ・ピークと仕事関数の変化を示した。横軸は、処理の過程を示し、矢印はイオン衝撃後で、他の点は、加熱後 (5分間) の測定点を示している。このイオン衝撃により、(110) 面の回折斑点は、消失し、逆に 2 回の加熱後には、回折像は、元の (1×1) 構造に回復する。図36の領域 1 は、衝撃用のアルゴン中に、 5×10^{-8}

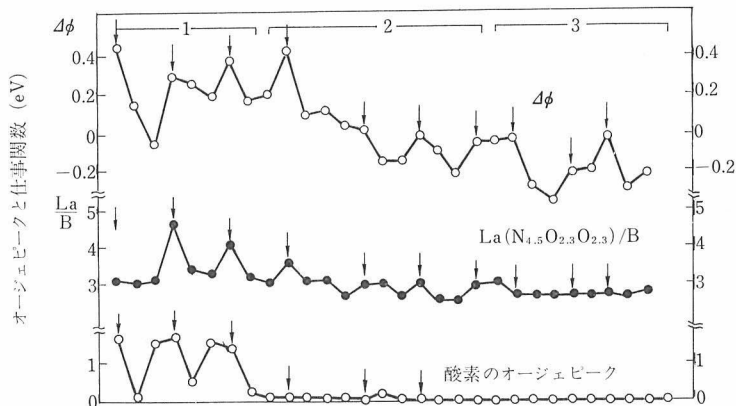


図36 イオン衝撃と加熱により LaB_6 (110) 面の変化

Torr の酸素分圧を入れたガス中での処理であり、領域 2 では、サブリーションポンプを働かせて、アルゴンガス中の酸素を除いている条件、領域 3 では、完全に酸素を除去した純粋なアルゴン雰囲気である。この三つの条件を変えていくに従って、 LaB_6 表面に現われる酸素のオージェ・ピークは小さくなり、やがて消える。一方、La 原子のオージェ・ピーク強度と B 原子のオージェ・ピーク強度の比は、領域 1、2 では、イオン衝撃すると増加する傾向をもつが、領域 3 では、変化しなくなる。仕事関数は、酸素が少なくなると徐々に減少する傾向と、イオン衝撃によって増加する傾向をもつ。このイオン衝撃による仕事関数の増加は、熱電子放射では、Latterty により¹⁹⁾また強電界放射では、Kudintseva³⁶⁾によって報告されている。両方とも、この仕事関数の増加を、表面の電子放射にとって活性な La 原子層の除去と考え、この事実を LaB_6 の低い仕事関数を説明する活性 La 原子説の実験的根拠の 1 つと考えている^{19, 35)}。しかし、直接 LaB_6 の表面を観察したこの結果は、仕事関数の増加は、 LaB_6 表面上の活性 La 原子層の消失のために起こるのではなく、表面原子配列の乱れた原因であることを示している。この表面原子配列の乱れた伴う電子状態の変化が、図 37 に示したように、価電子帯を含んだ $\text{La-N}_{4.5}\text{O}_{2.3}\text{V}$ (99 eV) と $\text{B-KLL}_{2.3}$ (179 eV) 遷移のピークの形の変

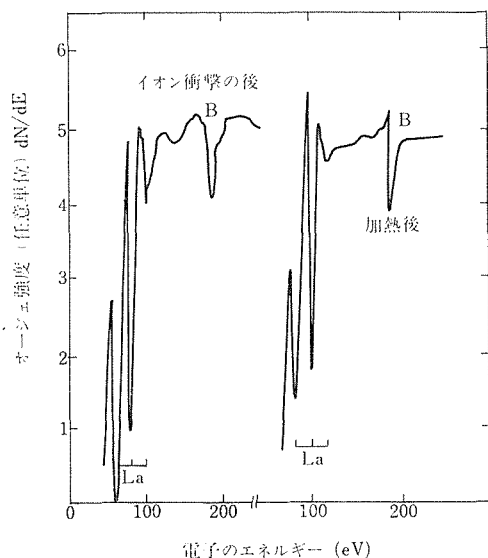


図37 イオン衝撃前後のオージェ・スペクトル。

化に反映している。また、5.4.6 で議論するように、比較的表面より深い ($\sim 170\text{\AA}$) 領域の電子状態の変化も反射スペクトルから観測されている。

5.4.7 イオン衝撃による LaB_6 の色の変化

イオン衝撃により、 LaB_6 の色は、赤紫から、青紫に簡単に変わる。この青紫の試料の色は、大気に触れても変化せず、またアルゴンガス中の不純物にも依存しなかった。このことは可視光の表皮効果による減衰距離 ($\sim 170\text{\AA}$)^{*}が、 LaB_6 上に形成される酸化物の厚さ (2 $\sim$ 10 $\text{\AA}$) に比較して十分に大きいことによる。このため、イオン衝撃前後の、可視領域の反射スペクトルを大気中で測定した。図38は、使用した装置の概略図である。ハロゲンランプより発生した光を垂直入射にできるだけ近い角度 (約 6 度) で試料に照射し、反射した光を分光した。二つのレンズにより光を集光させ、反射率の絶対値は、実験の直前に作製したアルミニウム蒸着膜からの反射光を基準にして計

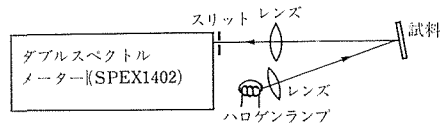


図38 光反射スペクトル測定の概略図

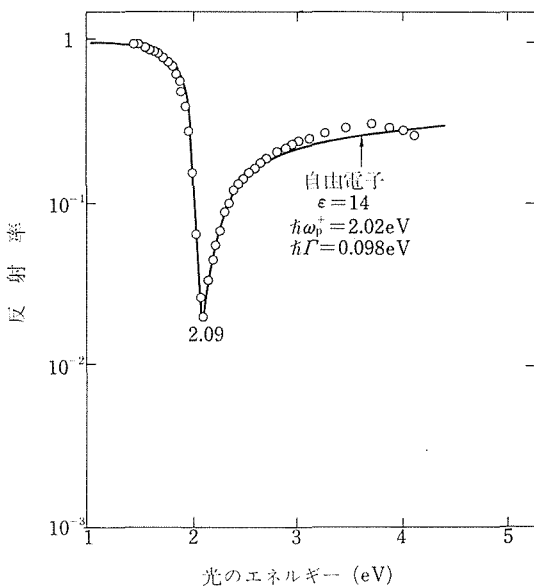


図39 赤紫色を示すイオン衝撃前の反射スペクトル。実線はドルーデの理論による計算値を示す。

*注) LaB_6 の異常表皮効果による減衰距離 δ は、式 $\delta = (2c^2 V_F / \omega \omega_p)^{1/3}$ より、 $K_F = 5 \sim 6 \times 10^7 \text{cm}^{-1}$ と $\hbar\omega = 2\text{eV}$ を代入して、 $\delta \sim 170\text{\AA}$ と概算された。

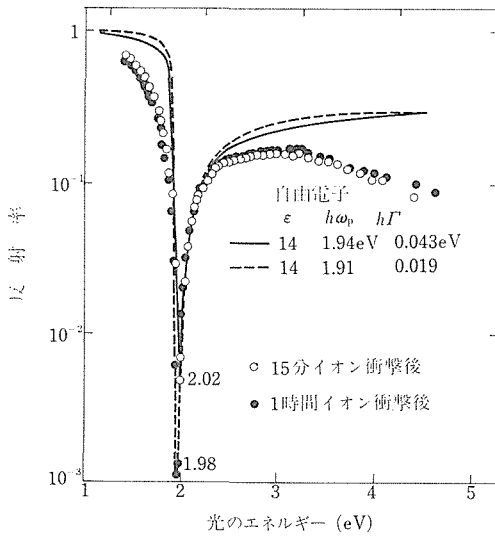


図40 イオン衝撃後（青紫色）の反射スペクトル。

算された。図 39, 40 に測定結果が示されている。これより、色の変化は、プラズマ端が、低エネルギー側にずれることと、短波長側で、強く散乱する機構によることが分かる。

この反射スペクトルを解析するために、ドルーデの理論を適用することにする。金属の光学的特性は、バンド内遷移であるプラズモン励起と、バンド間遷移による効果が考えられる。今プラズモンのエネルギー $\hbar\omega_p$ が、強いバンド間遷移エネルギー $\hbar\omega_r$ に比較して十分に大きい場合は、ドルーデの自由電子理論が、そのまま適用されるが、逆に $\hbar\omega_p \ll \hbar\omega_r$ の場合（ LaB_6 のように小さい $\hbar\omega_p$ の場合）は、バンド間遷移によるシャヘイ効果の含まれた変形ドルーデ理論が適用される⁷¹⁾。すなわち可視光付近の周波数に対する電媒定数は、次の式で与えられる⁷²⁾。

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 + \delta\varepsilon_v - 4\pi e^2 / m^* (\omega^2 + i\Gamma\omega) \quad \dots\dots(24)$$

ここで、 ε_0 は真空中の電媒定数、 $\delta\varepsilon_v$ は、バンド間遷移による電媒定数で、 m^* は伝導電子の光学的有效質量、 Γ は、電子の直流的緩和時間の逆数である。

一方、光の垂直入射の反射率と複素屈折率の関係は次式となる。

$$R = [(n-1)^2 + k^2] / [(n+1)^2 + k^2] \quad \dots\dots(25)$$

$$\varepsilon(\omega) = (n-ik)^2 \quad \dots\dots(26)$$

式 (24), (25), (26) より、反射率 R は、 $\delta\varepsilon_v, m^*$

と Γ を与えると、決まることになる。次に、実験値と最もよく一致する、三つのパラメーターを求めて見ることにする。図 39, 図 40 より、反射率 R は、プラズマ端で、鋭い極小値をもっており、この極小値とエネルギー位置 ($R_{\min}, \hbar\omega_{\min}$) を与えると、三つのパラメーターの間に、次の関係を生ずる。

$$\omega_{\min} = \omega_p / \sqrt{\varepsilon\delta\varepsilon_v} \quad \dots\dots(27)$$

$$R_{\min} = (\Gamma 4\omega_p)^2 \cdot (\delta\varepsilon_v + 1) \delta\varepsilon_v (\delta\varepsilon_v - 1) \quad \dots\dots(28)$$

残った、一つのパラメーターで、最もよく一致させた結果が、図 39, 40 の実線であり、各値は、表 3 に示されている。図 39 の赤紫のスペクトルは、3~4 eV 付近を除いてよく一致している。3~4 eV 付近の不一致は、約 3.5 eV に B の価電子帯からフェルミ準位まで励起する遷移が存在することが、軟 X 線分光⁷⁰⁾、エネルギー損失電子分光、およびバンド計算³¹⁾ から知られており、この効果を無視した上記の解析では、当然と考えられる。

イオン衝撃後のスペクトルとドルーデ理論との不一致は、著しい(図 40)。短波長側での強い乱反射か吸収が生じているが、原因は、現在明らかではない。可能性としては、イオン衝撃によって、数千 Å 以下の起伏が、 LaB_6 表面上に生じ、Rayleigh 散乱によって乱反射することもある。

表 3 イオン衝撃による各値の変化

	赤紫	青紫 (15分衝撃)	青紫 (イオン衝撃 1 時間)
$\varepsilon_0 + \delta\varepsilon_v$	14	14	11
$\hbar\omega_p$	7.54 eV	7.25 eV	7.14 eV
τ	$4.22 \times 10^{-14} \text{ sec}$	$9.61 \times 10^{-14} \text{ sec}$	$2.12 \times 10^{-13} \text{ sec}$

表 3 は、イオン衝撃により、表面から約 170 Å 付近の電子状態が変化していることを示している。1 時間のイオン衝撃ののち、 N/m^* は、約 3 % 減少し、電子の緩和時間が、約 5 倍にも増加している。この緩和時間の増加は、室温で、伝導電子の散乱源であるフォノン系との結合が、弱くなったか、又はフォノン系の変化による散乱源の有効的な減少が考えられるが、現在、明らかになっておらない。

5.4.8 イオン衝撃による LaB_6 表面の巨視的变化

試料表面を強くイオン衝撃するために、アルゴ

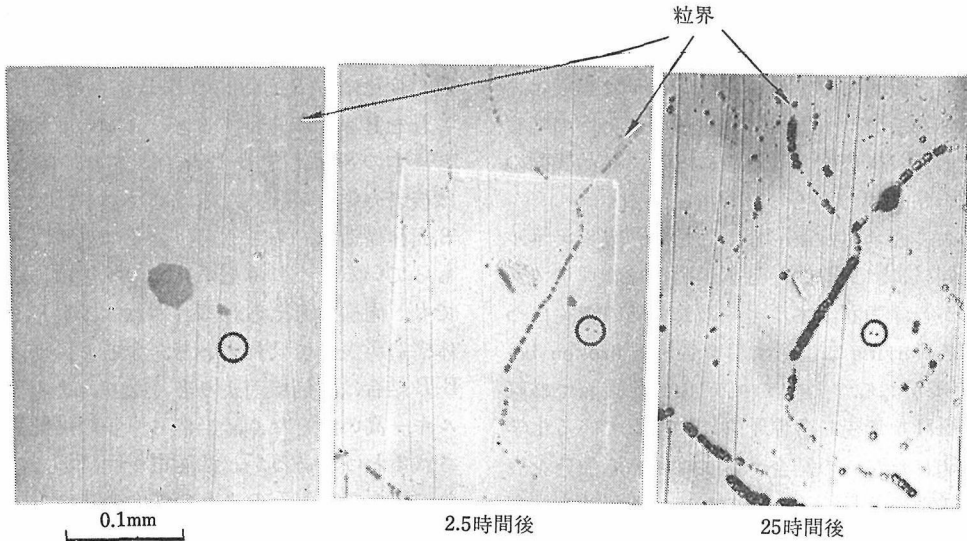


図41 (001)面のイオン衝撃による時間変化。(光学顕微鏡写真、)

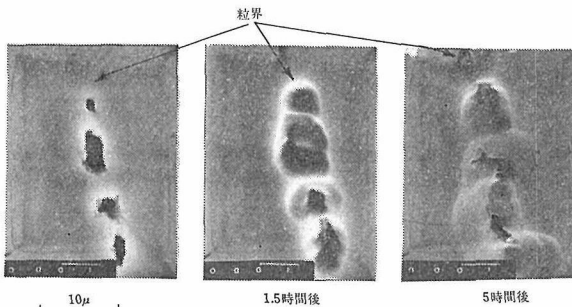


図42 (001)面のイオン衝撃による時間変化。(走査型電子顕微鏡像)

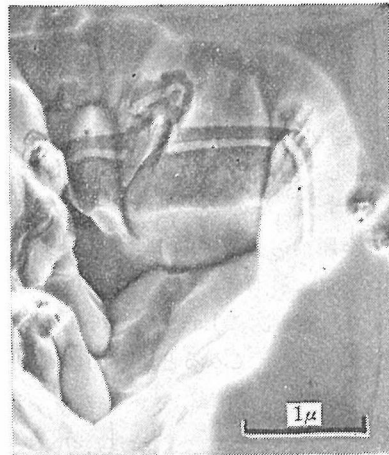


図43 イオン衝撃により研磨された粒界の走査型電顕像。

ンガス中で、試料面を2極管の陰極にし、グロー放電を行い、表面形状の経時変化を光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡で観察した。図41は、(001)面の1.5kV、1mA/cm²の放電条件での経時変化が示されている。イオン衝撃で、粒界が優先的にスパッタされ、時間と共に、明瞭に見えてくることが分かる。図42は、同じ(001)面の粒界の変化を、走査型電子顕微鏡で観察した結果である。粒界の著しい研磨に対して、各単結晶粒表面の削られ方は、一様である。同じ傾向は、(110)、(111)面でも観察され、結晶面の差はみられなかった。この粒界の著しい研磨は、単に、粒界付近で、穴や起伏が存在し、電場勾配がきつくなるためではないようである。図41の一つの結晶粒内の研磨傷(図中、丸で示す部分)の変化は、ほとんどみられない。粒界の存在しないアルミニウム・フラックス

法で作製された単結晶では、イオン衝撃による表面形状変化は観察されなかった。図43の粒界は、単純に二つの単結晶粒の境界ではなく、多結晶体の集合したような領域であることを示している。以上の観察結果は、単結晶陰極は、多結晶陰極に比較して、イオン衝撃に対して、優れていることを示している。実際、これを反映した結果が、6章で議論される。

5.4.9 LaB₆の表面エネルギーの異方性とB-B結合

前述のいくつかの項で、高温加熱、イオン衝撃、残留ガスとの反応に対するLaB₆表面の変化につ

いて述べた。この項では、 LaB_6 の表面の安定性を、表面の原子間の化学結合を基礎に考察することにする。表面の安定性を示す物理量は表面エネルギーである⁷³⁾。表面エネルギーの異方性の考察から、 LaB_6 の表面の安定性にとって結晶表面の B-B 結合が重要であることを指摘する。

固体の表面エネルギーは、固体内の凝集エネルギーと同様に、理論的な計算が困難な物理量である。しかし、表面エネルギーの異方性の議論については、Herring によって提案された broken bond モデルがある⁷⁴⁾。このモデルは、表面での原子的な緩和を無視し各原子間に局存している化学結合の切れたための結合エネルギーの増加分を表面エネルギーと見積る。そのため、強い共有結合の物質で、より一致が期待されるが幾つかの閃亜鉛鉱型、ダイヤモンド型構造の化合物について計算され、実験値とより一致が得られている⁷⁵⁾。金属の表面エネルギーの異方性について定性的ではあるが、よく説明することができる。

ここで、図 44 に示された結晶構造の LaB_6 について表面エネルギーの異方性を、broken bond モデルで考察してみることにする。 LaB_6 は、金属的性質を示すが、その凝集力は、共有結合、イオン結合、金属からなる。4 章で議論したように、 LaB_6 固体内で、最も強い結合は、最近接原子間の B-B 結合であり、次に La-B 結合である。更に B-B 結合について考えてみると、8 面体内の B-B 結

合は、8 面体間の B-B 結合に比較してやや弱い*。しかし、金属原子の変化による六硼化物の格子定数の変化は、8 面体間の B-B 結合の変化による。これを B 原子に注目すると、1 本の 8 面体間結合と 4 本の 8 面体内 B-B 結合があり、全体としては後者の結合が強くなるためである。ここでは、8 面体構造は、ちょうど、分子のような安定さをもっているように見える。この状態は、固体表面でも、同様に考えられる。これは、もしこの 8 面体構造が表面で壊れているとすると、切れている B-B 結合は、崩壊前より多くなり、その表面エネルギー高い値となり、当然 B 原子の両配列が期待されるわけであるが、低速電子回折法では、いずれの表面でも、そのような表面構造は、観察されておらないからである。

以上の議論から、 LaB_6 の表面エネルギーに係る結合として、8 面体間の B-B 結合と、La 原子と 8 面体構造の結合 (La-B₆ 結合) のみを考えることにする。今、一つの La-B₆ 結合が切れたときの結合エネルギーの増加分を ϵ_1 、8 面体間の B-B 結合の切れたときの結合エネルギーの増加分を ϵ_2 とする。次に、単位面積当りの 2 種類の切れた結合の数をかぞえ上げてみる。[001]、[011] [111] で囲まれた内の任意の方向を向いた表面で切れる結合の種類より、図 45 に示されるように、二つの領域に分れる。領域 I で切れる結合は、

- (A) [100]、[010]、[001] 方向の 8 面体間 B-B 結合と
- (B) $[\bar{1}11]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 、 $[1\bar{1}1]$ [111] 方向の La-B 結合である。

一方、領域 II で切れる結合は、

- (A) [100]、[010]、[001] 方向の 8 面体間 B-B 結合と
- (B) $[\bar{1}11]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 、 $[1\bar{1}1]$ 、[111] 方向の La-B

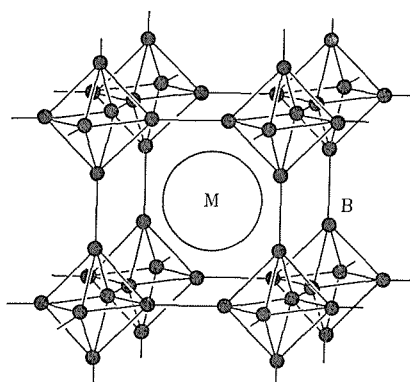


図44 LaBr_3 の結晶構造

*注) B 原子位置の測定結果は、8 面体間の B-B 間隔が 1.66Å で、8 面体内の B-B 間隔 (1.76Å) よりも短かい⁷⁵⁾。また、バンド計算でも 8 面体間の B-B 結合が、最もエネルギーの深い状態である⁷⁶⁾。

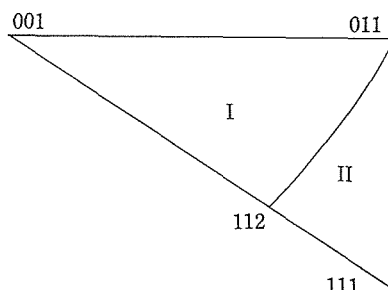


図45 立方晶系のステレオ透視図

結合である。

今、単位ベクトル $\mathbf{n}$ 方向をむいた表面エネルギー γ_n は、次の式で与えられる。

$$\gamma_n = \sum_b \epsilon_b f_b |\mathbf{n} \cdot \mathbf{b}| / b \cdots \cdots (29)$$

ここで、 $\mathbf{b}$ は (A), (B) で示した切れる結合の方角で f_n は、 $\mathbf{b}$ に垂直な平面内の $\mathbf{b}$ 方向に向いて切れた単位面積当りの結合の数、 ϵ_b は、 $\mathbf{b}$ 結合が切れははめの結合エネルギーの増加分、 $|\mathbf{n} \cdot \mathbf{b}| / b$ の項は、 $\mathbf{b}$ 方向から、 $\mathbf{n}$ 方向に傾いている面の面積補正。

次に (5.29) 式より代表的な低指数面の表面エネルギー γ_b を求めると

$$\begin{aligned} \gamma_{(001)} &= f_2 \epsilon_2 (1+x) \\ \gamma_{(011)} &= f_2 \epsilon_2 (2+x) / \sqrt{2} \\ \gamma_{(111)} &= f_2 \epsilon_2 (1+x/2) \sqrt{3} \\ \gamma_{(112)} &= f_2 \epsilon_2 (4+2x) / \sqrt{6} \cdots \cdots (30) \end{aligned}$$

となる。ここで $x = 4\epsilon_1/\epsilon_2$ で、ある。各面の表面エネルギーの違いをみるために、 ϵ_1/ϵ_2 をパラメータとして、 $f_2\epsilon_2$ で規格化した表面エネルギーの変化を図46に示した。図46より、La-B₆ 結合が強い場合 ($\epsilon_1/\epsilon_2 > 0.35$) では (011) 面が、最も安定な面となる。これは (111) 方向をもつ La-B₆ 結合の切れる数が、(011) 面で、最も少ないことを意味している。逆に B-B 結合が強い場合 ($\epsilon_1/\epsilon_2 < 0.35$) (001) 面が最も安定となり、次に (011) 面と続く。これも (001) 面で B-B 結合の切れる数

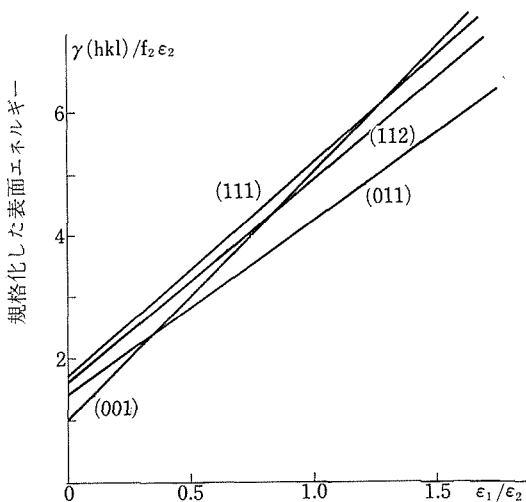


図46 ϵ_1/ϵ_2 の比に対する $f_2\epsilon_2$ で規格化した各低指数面の表面エネルギー。

が、最も少ないことを意味している。

結晶の表面エネルギーの異方性は、多くの場合、単結晶育成時の成長面の大きさに反映する。これは、熱平衡の結晶形は、結晶全体の表面エネルギーを最小にする条件で決まるためである*。 $\gamma[\mathbf{n}]$ を与えたときの熱平衡形は Wulff Construction の問題として知られており⁷⁷⁾、Landau により、一般的な解が、微分方程式を解く形で与えられている⁷⁸⁾。逆に熱平衡の結晶形を与えると、任意単位位の $\gamma[\mathbf{n}]$ が求まる。

一方、実際に育成された単結晶は、完全に熱平衡ではないし、また育成状態では、フラックスが成長面付近に存在し、ここで議論している簡単な真空条件と異なっている。そのため、実際の結晶形は、熱平衡形とは、必ずしも一致するものではないが、多くの場合、 $\gamma[\mathbf{n}]$ の影響を強くうけて、表面エネルギーの小さい面が成長しやすい⁷⁹⁾。

図47は、2 で述べた、3 種類の方法で成長させた LaB₆ 単結晶成長面の顕微鏡写真である。いずれの方法により成長した単結晶面もほとんど (001) 面で占められているが、アーク・メルト法の結晶では、数%、アルミ・フラックス法での成長面で、約10%程度の (011) 面が存在している。このことは、LaB₆ の表面エネルギーは、(001) 面で最も小さく、その次に (011) 面であることを示唆している。この結論は、LaB₆ の劈開面が、(001) 面であることとも対応している。

以上のことを、図46の表面エネルギーの異方性の計算結果と対応させると次の結論が導びかれる

『LaB₆ の $\gamma[\mathbf{n}]$ では $\epsilon_1 \ll 0.35$ が実現しており、LaB₆ の表面エネルギーの大半は、固体内の凝集エネルギーと同様に、表面の B-B 結合、特に、8 面体間の B-B 結合によっていることを示している。』

以上の議論により、LaB₆ で (001) 面が安定な理由は、LaB₆ の凝集エネルギーの大半を占めている B-B 結合の切れる数が、(001) 面で最も少ないことによる。

*注) 液体のように等方的な表面エネルギーをもつ場合、同一体積で、最小表面積の最も小さい球が、熱平衡形であるが、一般に、 $\gamma[\mathbf{n}]$ の異方性のために球からずれて多面体となる。

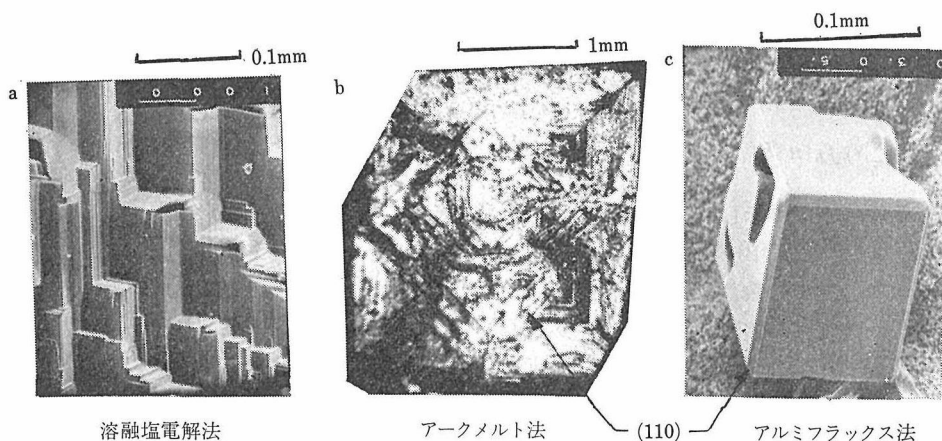


図47 LaB₆単結晶の顕微鏡写真。ほとんど、すべて、(001)面で覆われている。

この結果は、2.4.6でのべた、(110)面のイオン衝撃の初期に、B-B結合の弱い $[1\bar{1}0]$ 方向に優先的に、原子配列が乱れるが、8面体間のB-B結合が等方的な、(111)、(001)面では、一様に乱れることをよく説明する。

5.5 LaB₆ 清浄表面の原子構造と電子状態及びSmB₆に関する結果

5.5.1 はじめに

LaB₆が極めて優れた高輝度電子ビーム放射材料である理由としては既に述べたようにいくつかのものを挙げることができるが、最も重要な性質は異常に低い仕事関数をもつことである。この異常に低い仕事関数の原因に関しては今だに論争が行われている。LaB₆を初期に研究したLafferty¹⁹⁾はLaB₆の低い仕事関数は表面にランタン層が存在するためであろうと考え、かつ表面のランタン層は高温で蒸発するが内部からのランタンの拡散によって直ちに補なわれると考えた。このモデルは次のような実験結果に基づいて導かれた。すなわち、低エネルギーの水銀イオンでLaB₆の表面を衝撃したところ、表面ランタン層の除去による仕事関数の増大を示唆するごとく、LaB₆の電子放射特性が著しく劣化したこと、及び高温でのLaB₆からの蒸発物質が分光分析によってほとんどランタンであると分析されたことである。後者の実験結果はしかしながら誤りのようである。最近の研究^{50, 54, 58, 59)}によれば、LaB₆からの蒸発物質は硼素とランタンをほぼ化学量論的な比(1:6)

で含むと考えるのが正しい。そのような化学量論的な蒸発が起こることを電子顕微鏡観察によって結論したAhmedとBroers⁵⁴⁾はLaB₆の表面にランタン層が存在すると考える必要はなく、LaB₆の低い仕事関数はLaB₆の内部の性質であると考えらるべきであることを主張した。しかし、化学量論的な蒸発が起こるという実験事実は表面ランタン層の存在を否定し得るものではない。なぜなら、化学量論的な蒸発の最中又は後において、表面最外層がランタン層であることは可能だからである。実際、同じ化学量論的な蒸発を見いだしたSwansonとDickinson⁵⁹⁾はLaB₆(001)表面をオージェ電子分光法によって分析し、表面ランタン層の存在を暗示する結果を得た。ただし、SwansonとDickinson自身が述べているように、オージェ電子分光法による定量分析は精度が低い。最近Yamauchi等⁸⁰⁾はLaB₆の仕事関数をジェリウム・モデルに対するSmith²²⁾の方法と類似の方法で理論的に計算し、実験結果と良く一致する結果を得た。これはLaB₆の低い仕事関数を内部の性質と考える仮設にとりて有利な結果のように見えるが、LaB₆をジェリウム・モデルで近似することは良くない。なぜなら、LaB₆のフェルミ面の形^{81, 82)}はこの物質が自由電子模型から著しくかけ離れていることを示しているからである。LaB₆の低い仕事関数の原因に関して、Lafferty¹⁹⁾の初期の研究以来二十数年を経た今日、今なおこのような論争が行われている最大の理由はLaB₆の表面に関する直接的な情報が得られていなかったこと

にある。この観点に立って、我々はまず LaB_6 (001) 表面の原子構造を明らかにすることを目標にし、角度分解型 XPS (X 線光電子分光法) 及び LEED (低速電子線回折法) による研究を行い、 LaB_6 (001) 表面の原子構造を決定した。前述の論争と関係した結論をいうと、 LaB_6 (001) 表面の最外層はランタン層である。この表面金属層の存在がすべての六硼化金属に共通の一般的性質であるか否かを明らかにすることは興味があるので、電気的性質の著しく異なる SmB_6 の (001) 表面を同様の方法で研究したところ、 LaB_6 (001) 表面とは異なり、 SmB_6 (001) 表面にはサマリウムは余り存在しないことが明らかとなった。表面研究の新しい手段である ISS (イオン散乱分光法) によっても上述の結論を支持する結果が得られた。このようにしてその原子構造が明らかにされた LaB_6 (001) 表面の電子状態を角度分解型 UPS (紫外線光電子分光法) によって調べることも行った。以下はこれらの研究の概要である^{83~86)}。

5.5.2 実験方法

角度分解型 XPS・UPS の実験は VG Scientific 社の ADES 400 を用いて行った。この装置は 10^{-11} Torr 台の超高真空に排気可能な真空槽とその中に組み込まれた X 線光源、紫外線光源、及び電子分光器からなる。電子分光器は超高真空槽内で回転させることができ、かつ試料の 2 軸回転が可能なので、XPS 及び UPS スペクトルの角度依存性及び励起光の入射角依存性を測定することができた。同じ真空槽に LEED の光学系と ISS のためのイオン銃を取付け、同時測定を行った。ISS における散乱イオンのエネルギー分光は上述の回転可能な電子分光器の極性を逆転することによって行った。

LaB_6 及び SmB_6 試料は浮遊帯域法によって成長させた単結晶から (001) 面に平行に板状 ($\sim 6 \times 5 \times 0.2 \text{ mm}$) に切り出したもので、アルミナ懸濁液 (粒径 $\sim 0.2 \mu\text{m}$) を用いて鏡面に研磨した後、アセトンで超音波洗浄してサンプル・マニピレーターの先端にタンタル板を用いて取付けた。このタンタル板を通して試料に任意の電圧をかけることができた。試料の裏面の近傍にフィラメントを取付け、試料に高電圧 ($\sim 1.5 \text{ kV}$) をかけることによって、裏面からの電子衝撃による高温加熱 ($\sim$

$1,600^\circ\text{C}$ まで) を行うことができた。試料表面の清浄化はアルゴン・イオン照射 (1 KeV , $\sim 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) と高温加熱 ($\sim 1,300\text{—}1,500^\circ\text{C}$) を数回繰り返すことにより、また必要とあらば $\sim 10^{-6}$ Torr の純酸素中で高温に加熱することによって行った。

5.5.3 表面原子構造^{83~86)}

図48は $\text{MgK}\alpha$ 線を励起光として測定した LaB_6 (001) 表面に対する角度分解型 XPS スペクトルの例である。運動エネルギー 1146, 1063, 1053 eV に現れているピークはそれぞれ $\text{La}4d$, $\text{B}1s$, $\text{La}4p_{3/2}$ 準位に対応する。図48の三つのスペクトルは (110) 面内で電子分光器を回転して $\theta = 0^\circ$, 45° , 83° で測定したもので、 θ は試料表面の法線からの角度を表わす。三つのスペクトルは比較に便利のようにランタンに基づくピークの高さに関して近似的に規格化されている。図48において重要な

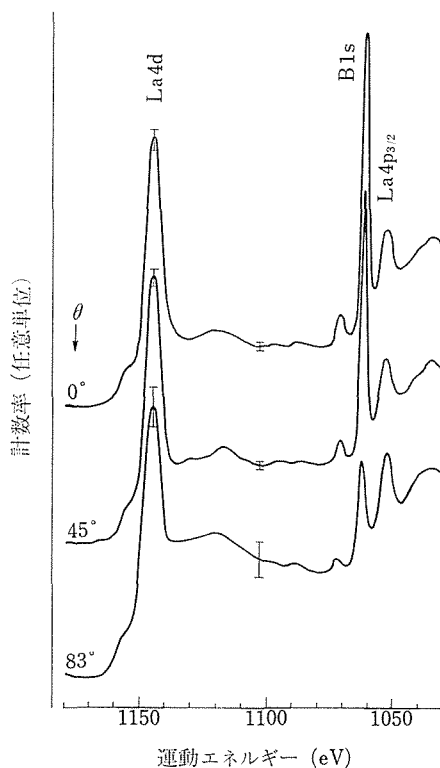


図48 LaB_6 (001) 清浄表面の角度の分解型 XPS スペクトル。励起光として $\text{MgK}\alpha$ 線が用いられた。電子分光器を (110) 面内で回転して測定したもので、 θ は試料表面の法線方向からの測定角度を示す。La に基づくピークと $\text{B}1s$ ピークの強度比が θ によって著しく変化することに注意せよ。

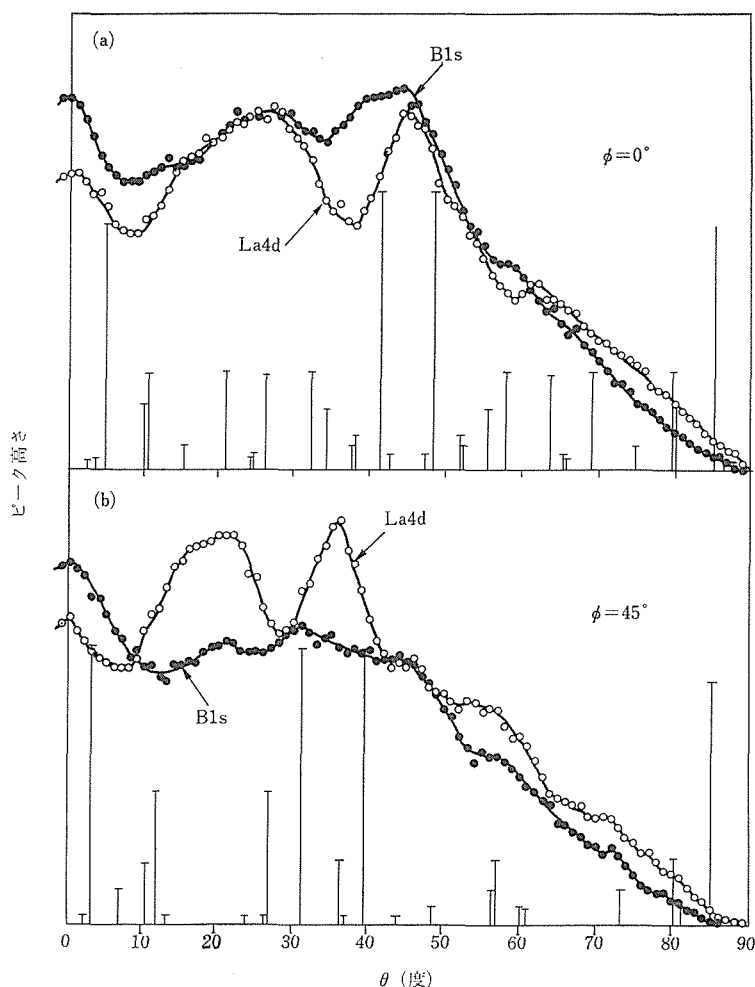


図49 $\text{LaB}_6(001)$ 清浄表面の角度分解型 XPS スペクトルの La4d 及び B1s XPS ピークの高さの θ 依存性. (a)及び(b)はそれぞれ電子分光器を (100) 及び (110) 面内で回転した場合に対応し、いずれの場合にも左端 ($\theta=90^\circ$)は接線方向に対応する. 図中の棒グラフについては本文を参照せよ.

ことは、ランタンに基づくピークと B1s ピークの高さの比が θ によって著しく変化していることである。

以下では B1s ピークと La4d ピークに着目し、それらの高さを $H(\text{B1s})$, $H(\text{La4d})$ と表わす. 図49は $H(\text{B1s})$ と $H(\text{La4d})$ の θ 依存性を示したもので、(a)は (100) 面内での θ 依存性、(b)は (110) 面内での θ 依存性である. いずれの場合にも θ の大きいところでピークの高さが減少しているが、これは試料と電子分光器の幾何学的関係によるものである. これらの θ 依存性において幾つかのピークが見られるが、それらは光電子の回折現象と

関係がある. B1s 及び La4d ピークに対応する光電子の de Broglie 波長はそれぞれ $\lambda=0.38$ および $0.36 \text{ \AA}$ である. 図49の棒グラフは $\lambda=0.36 \text{ \AA}$ の平面波電子に対して運動学的回折理論を用いて計算された回折線の位置と強度を表しており、計算は {332} までの指数に対して行われた. $\lambda=0.38 \text{ \AA}$ の平面波電子に対してはほとんど同じ計算結果が得られる. 図49から分かるとおり、この簡単な計算結果は $H(\text{La4d})$ の θ 依存性における主要なピークをある程度説明することができる. しかし $H(\text{B1s})$ の θ 依存性はこの計算とは一致しない. これは LaB_6 の硼素の配列が複雑なためであると考

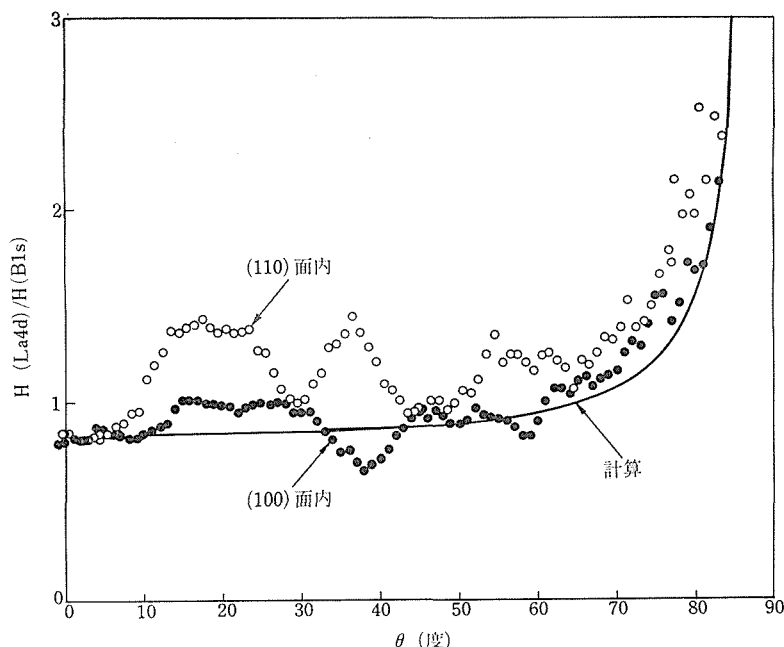


図50 $\text{LaB}_6(001)$ 清浄表面の角度分解型 XPS スペクトルの $\text{La}4d$ と $\text{B}1s$ ピークの高さの比の θ 依存性。白丸及び黒丸はそれぞれ電子分光器を (110) 及び (100) 面内で回転して測定したもので、左端 ($\theta=0^\circ$) は表面の法線方向、右端 ($\theta=90^\circ$) は接線方向に対応する。実線は図52(a)あるいは図 53 に対する計算結果を示す。

えられ、良い一致を得るためには動力学的な計算を行わなければならないであろう。光電子の回折現象を研究することがここでの目的ではないので、この問題にはこれ以上深くは立ち入らない。我々にとって興味があるのは $H(\text{La}4d)$ と $H(\text{B}1s)$ の比の θ 依存性である。図50は、比 $H(\text{La}4d)/H(\text{B}1s)$ を θ の関数として表したもので、黒丸は (100) 面内、白丸は (110) 面内での θ 依存性である。これらの θ 依存性が山や谷を示すのは、上で述べたように、 $\text{B}1s$ 及び $\text{La}4d$ ピークを与える光電子の回折パターンが異なるためである。大きな θ のところでは回折効果は顕著でない(図49参照)。図50において注目すべきことは、 $H(\text{La}4d)/H(\text{B}1s)$ が接線方向 ($\theta=90^\circ$) の近くで急速に増大していることである。

一般に、試料の内部において励起された光電子は表面に到達し試料から脱出するまでに強い非弾性的減衰を受ける。このために XPS ピークを与える光電子は比較的浅い領域から出てくる。いま電子分光器を試料表面に垂直な方向に置いて XPS スペクトルを測定すると、深さ λ 程度の領域

が観測にかかる。ここで λ は光電子の試料中における非弾性的平均自由行程で、光電子のエネルギーによって決まる。電子分光器を θ だけ接線方向に傾けると、 $\lambda/\cos\theta$ 程度のより浅い領域しか観測にかかわらないことは容易に理解できるであろう。以上の点を念頭に置くと、図 50 において $H(\text{La}4d)/H(\text{B}1s)$ が接線に近い方向で急速に増大していることは表面最外層がランタン層であることを如実に示している。もし表面最外層が硼素の層であるならば、 $H(\text{La}4d)/H(\text{B}1s)$ は接線に近い方向で急速に減少するはずである。

図51(a)に $\text{LaB}_6(001)$ 表面の LEED パターンが示されている。この LEED パターンは明瞭な 1×1 パターンを示しており、 $\text{LaB}_6(001)$ 表面は 1×1 の秩序状態にあること、つまり表面最外層のランタン層は 1×1 の秩序状態にあることが分かる。以上の実験結果に基づいて $\text{LaB}_6(001)$ 表面の原子構造として図52(a)を考えることができる。この図は LaB_6 結晶の (001) 表面に垂直な断面を模式的に示したもので、その主張するところは、 $\text{LaB}_6(001)$ 表面には欠陥もステップも存在するであら

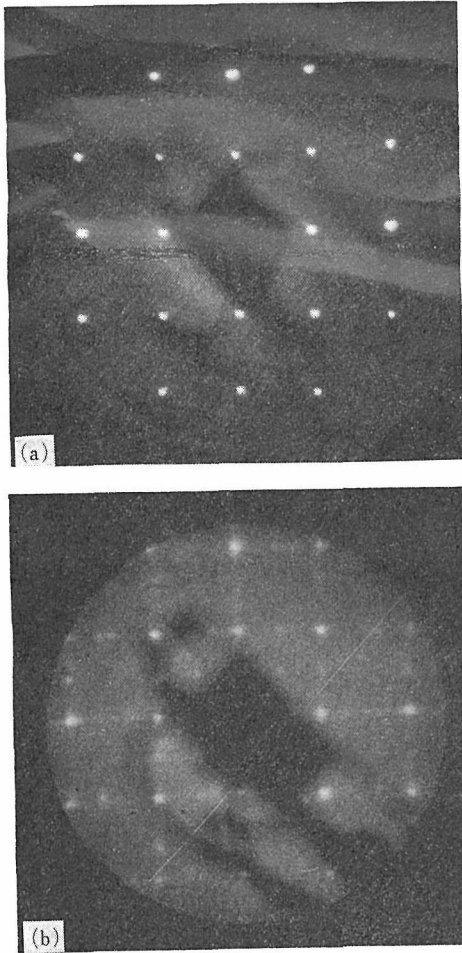


図51 (a)LaB₆(001) 清浄表面の LEED パターン. 明瞭な 1×1 斑点だけが見られる. (b) SmB₆(001) 清浄表面の LEED パターン. 1×1 斑点の他に 2×2 や 3×3 長周期構造に対応する斑点が見られる. バックグラウンドも(a)より強い.

うが、表面最外層はほぼ完全な 1×1 の秩序状態にあるランタン層であるということである. 図52(a)のモデルを確認するために、このモデルに対して $H(\text{La}4d)/H(\text{B}1s)$ の θ 依存性を理論計算し、それを図50の実験結果と比較してみた. 光電子が結晶中を進行するときその非弾性的減衰は指数関数的に起こると仮定すると、 $H(\text{La}4d)/H(\text{B}1s)$ は次式によって与えられる.

$$\frac{H(\text{La}4d)}{H(\text{B}1s)} = C \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \rho_n(\text{La}) \exp[-Z_n(\text{La})/A \cos \theta]}{\sum_{n=1}^{\infty} \rho_n(\text{B}) \exp[-Z_n(\text{B})/A \cos \theta]}$$

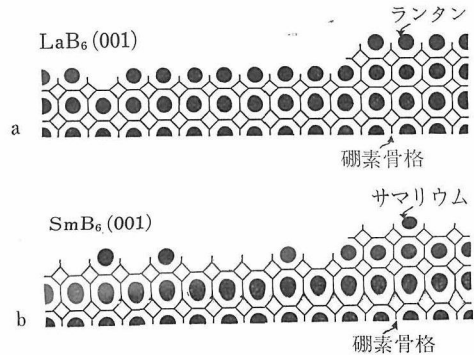


図52 LaB₆(001) 及び SmB₆(001) 表面の原子構造の模式図. 結晶を (001) 表面に垂直に切断した断面図を示している. LaB₆(001) 表面には、欠陥もステップも存在するであろうが、最外層にはほぼ完全な 1×1 秩序状態にあるランタン層である. 一方、SmB₆(001) 表面にはサマリウムはそれほど多くは存在しない.

$$= \frac{C}{\exp[-Z_1(\text{B})/A \cos \theta] + 4 \exp[-Z_2(\text{B})/A \cos \theta] + \exp[Z_3(\text{B})/A \cos \theta]} \quad \dots\dots\dots (31)$$

ここで C はある比例定数、 $\rho_n(\text{La})$ と $Z_n(\text{B})$ はそれぞれ n 番目のランタン層の原子密度と表面からの深さ、 $\rho_n(\text{B})$ と $Z_n(\text{B})$ は n 番目の硼素の層についての同様の量、 A は光電子の非弾性的平均自由行程である (B1s 及び La 4d ピークに対応する光電子の運動エネルギーはほぼ等しく $\sim 7\%$ しか変わらないので、 A は両方の光電子に対して共通に選ぶことができる). 方程式 (31) において既に行われているように、我々は“表面”を最外層であるランタン層にとる. したがって $Z_1(\text{La})=0$ であり、表面近傍での伸び縮みはないとすると $Z_1(\text{B})$ $Z_2(\text{B})$ 、 $Z_3(\text{B})$ はそれぞれ 0.83, 2.08, 3.32 Å である⁷⁵⁾. LaB₆ の格子定数 4.15 Å は (31) の最後の式には現れない. $\rho_1(\text{La}) : \rho_1(\text{B}) : \rho_2(\text{B}) : \rho_3(\text{B}) = 1 : 1 : 4 : 1$ なる関係もまた (31) において既に用いられている. 文献⁸⁷⁾を参考にすると $A \cong 15 \text{ Å}$ であり、 C は図48の $\theta=0^\circ$ のスペクトルから 0.36 であることが分かる. この計算の結果が図50に実線で示されている. そしてそれは実験データと良く一致しており、これは図52(a)のモデルが正しいことを示している.

図53は図52(a)の表面構造を正確に描いたものである. 上述の計算では各々のランタン及び硼素の層を 2 次元の連続体として取扱ったので、計算に

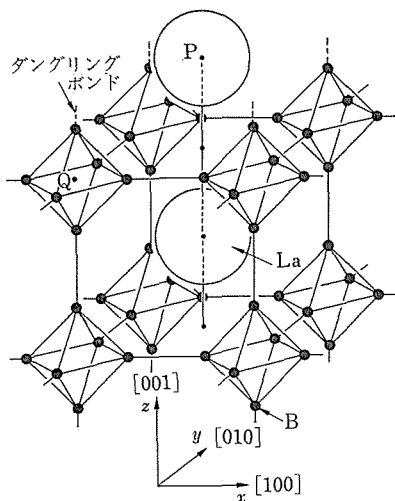


図53 $\text{LaB}_6(001)$ 表面の構造. 図52(a)の一部も詳しく示したもので, 上が表面である. 表面最外層はランタン層である.

は, θ 依存性つまり極角依存性だけが現れ, 方位角依存性は出てこなかった. しかし, 図50から分かるとおり, (100) 面内での実験結果と (110) 面内での実験結果には明瞭な差があり, 方位角依存性があることが分かる. この方位角依存性は図53のモデルによって説明できる. 例えばQに中心をもつ硼素8面体の硼素から放出される光電子を考えよう. それらの光電子は (110) 面内ではPにある表面のランタンによって減衰されるが, (110) 面内では余り減衰されない (ランタンは有限の大きさの電子雲を伴っているので (110) 面内でもその減衰は零ではない). これが図50において (100) 面内での $\text{H}(\text{La}4d)/\text{H}(\text{B}1s)$ (黒丸) が (110) 面内でのそれ(白丸)よりもすべての θ に対して小さいことの理由である.

以上のようにして $\text{LaB}_6(001)$ 表面の最外層は 1×1 の秩序状態にあるランタン層であることが分かった. この電気陽性な表面ランタン層が LaB_6 の低い仕事関数の原因であろうと考えられる.

表面に金属層が存在するという $\text{LaB}_6(001)$ 表面の特徴はすべての六硼化金属の (001) 表面に共通のものではない. 以下に示すように, 少なくとも $\text{SmB}_6(001)$ 表面にはサマリウムはそれほど多くは存在しない.

図54は $\text{SmB}_6(001)$ 表面に対する角度分解型 XPS スペクトルの例である. 励起光としては $\text{MgK}\alpha$

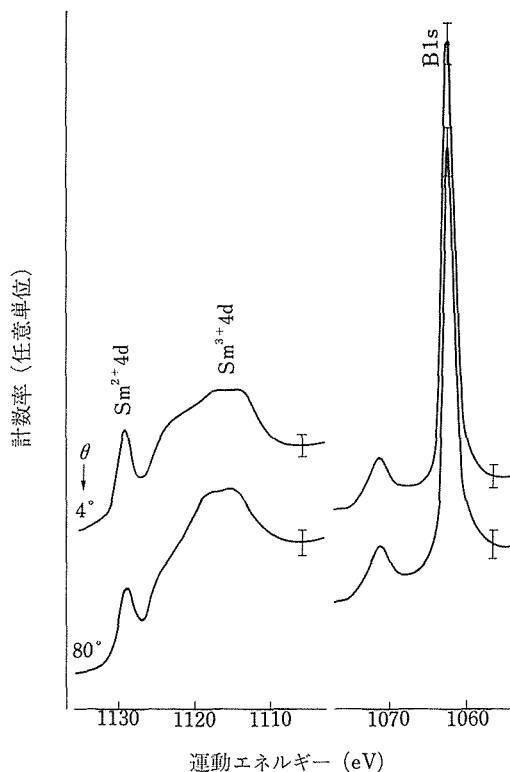


図54 $\text{SmB}_6(001)$ 清浄表面の角度分解型 XPS スペクトル. 励起光として $\text{MgK}\alpha$ 線が用いられた. 電子分光器を (110) 面内で回転して測定したもので, θ は試料表面の法線方向からの測定角度を示す. $\text{Sm}^{2+} 4d$ ピークに対する $\text{Sm}^{3+} 4d$ ピークの強度が接線に近い $\theta=80^\circ$ では法線に近い $\theta=4^\circ$ よりも大きいことに注意せよ.

線が用いられた. θ は前と同様法線方向からの角度を表わし, 電子分光器は (001) 面内で回転した. SmB_6 はその電子状態に関する実験的・理論的研究が現在盛んに行われている混合価数化合物で, 2価と3価のサマリウム・イオンを $\sim 7:3$ の割合で同時に含んでいる⁸⁸⁻⁹³⁾. そのために SmB_6 の XPS スペクトルのサマリウムの内殻準位に対応するピークはすべて化学シフトによって二つのピークに分裂している. 図54において, 運動エネルギー $\sim 1,129$ 及び $\sim 1,117\text{eV}$ に現れているピークはそれぞれ Sm^{2+} 及び Sm^{3+} イオンの $4d$ 内殻準位に対応する. 図55の十字印は $I(\text{Sm}4d)/I(\text{B}1s)$, すなわち $\text{Sm}^{2+}4d$ ピークと $\text{Sm}^{3+}4d$ ピークの強度の和 (全強度) と $\text{B}1s$ ピークの強度との比を $\theta=0^\circ$ で1に規格化したものを示している. 同じ図において, $\text{LaB}_6(001)$ 表面に対する類似の比 $I(\text{La}4d)/I(\text{B}1s)$

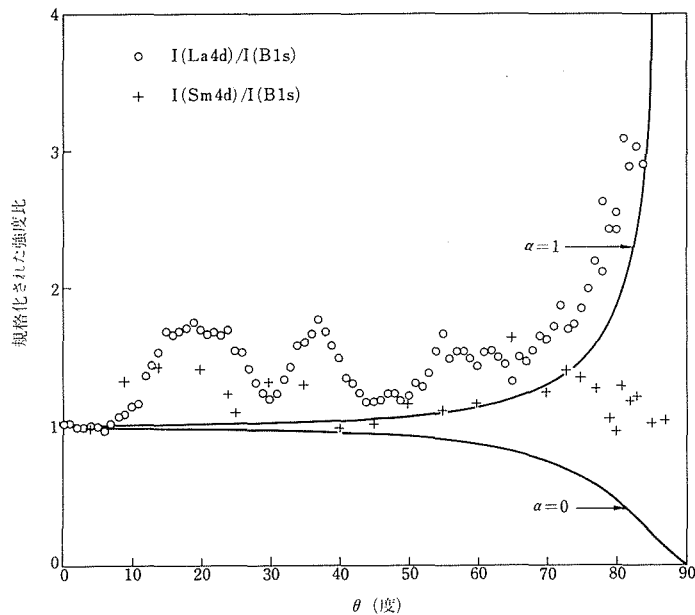


図55 LaB₆(001) 表面の角度分解型 XPS スペクトルの La 4d と B 1s ピークの強度の比 $I(\text{La } 4d)/I(\text{B } 1s)$ の θ 依存性(白丸)と SmB₆(001) 表面の角度分解型 XPS スペクトルの Sm³⁺ 4d ピークと Sm²⁺ 4d ピークの強度の和と B 1s ピークの強度との比 $I(\text{Sm } 4d)/I(\text{B } 1s)$ の θ 依存性(十字印). いずれの場合にも $\theta=0^\circ$ で 1 に規格化されている. “ $\alpha=1$ ” と示された曲線は 図 52 (a)あるいは図53に示された LaB₆(001)表面の構造に対して計算された $I(\text{La } 4d)/I(\text{B } 1s)$ を示し, “ $\alpha=0$ ” と示された曲線は表面にサマリウムは全く存在しないと仮定して計算された $I(\text{Sm } 4d)/I(\text{B } 1s)$ を示す.

が比較のために白丸で示されている (図50の白丸に対応する). 図55で “ $\alpha=1$ ” と示された実線は図50に実線で示された計算結果を規格化したものである. 図55から SmB₆(001) 表面に対する $I(\text{Sm } 4d)/I(\text{B } 1s)$ は, LaB₆(001) 表面に対する $I(\text{La } 4d)/I(\text{B } 1s)$ と異なり, 接線に近い方向で増大しないことが分かる. しかし $I(\text{Sm } 4d)/I(\text{B } 1s)$ は表面にサマリウムが全く存在しない場合に対応する “ $\alpha=0$ ” と示された計算曲線からもずれている. この結果から次のように結論するのが合理的である. すなわち, SmB₆(001)表面の最外層はやはりサマリウムの層であるが, その格子点の一部しか占有されていない(図52(b)参照). LaB₆(001) 表面と SmB₆(001) 表面のこの相違は LEED パターンにも現れる. 図51(b)に示されているように, SmB₆(001) 表面の LEED パターンは 1×1 斑点の他に 2×2 や 3×3 などの長周期構造に対応する斑点を示す. これは SmB₆(001)表面の構造についての上述のモデルを支持する. なぜなら, LaB₆(001) 表

面のように表面ランタン層の格子点がほぼ完全に占有されている場合には 1×1 の周期しか現れようがないが, 格子点の一部だけが占有されている場合にはその占有された格子点が 2×2 と 3×3 の長周期配列をとることが可能だからである.

SmB₆(001) 表面の原子構造に関する上述のモデル(図52(b))は ISS の実験によっても確認された. ISS(イオン散乱分光法)では, その名の示すように, イオン (He⁺, Ne⁺, A⁺ など) をエネルギーをそろえて試料に入射し, 散乱された同じイオンのエネルギー分布を測定する⁹⁴⁾. イオンの散乱の過程は, 特殊な目的の場合を除いて, 入射イオンと試料を形成する原子との剛体球衝突過程として解析できる. 入射イオンのエネルギーはふつう試料中の原子間の結合エネルギーに比べて十分大きくとられるので, 試料中の原子は自由原子であると考えてさしつかえない. いま入射イオンのエネルギーと質量を E_1 , M_1 とし, 試料中のある原子の質量を M_2 とすると, その原子と衝突して散乱

されるイオンのエネルギー E は次式で与えられる。

$$E = E_1 \frac{M_1^2}{(M_1 + M_2)^2} \left\{ \cos\theta + \left(\frac{M_2^2}{M_1^2} - \sin^2\theta \right)^{1/2} \right\}^2 \quad \dots\dots\dots (32)$$

ここで θ は散乱角である。(32) 式は 1 回衝突の場合のものであるが、イオンは多重散乱を起こすことがある。すなわち、原子によって散乱されたイオンが再び他の原子によって散乱されることがある。しかし多重散乱の確率はそれほど大きくはないので、多くの場合 1 回散乱に対する (32) 式を用いて解析すれば十分である。散乱イオンのエネルギー分布を測定すると、(32) 式で与えられるエネルギー E のところにピークが現れ、これから M_2 が求まる。こうして ISS によって試料の元素分析を行うことができる。ある原子の陰にかくれた原子は入射イオンと衝突する確率が小さいので、ISS による元素分析は表面に極めて敏感である。しかし ISS の最大の能力は単に表面の元素分析にあるのではない。上で述べたが、ある原子の陰にかくれた原子は入射イオンと衝突する確率が小さい。しかし、イオンの入射方向を適当に選べば、そのかくれていた原子も“見る”ことができる。こうして、イオンの入射方向あるいは散乱イオンの観測方向を種々変えて実験を行うことにより、表面の原子構造を決定することができる。

$\text{SmB}_6(001)$ 表面の構造を調べるために、図56の挿入図に示されたような条件で ISS の実験を行った。すなわち、法線から 60° の角度で 1 KeV の He^+ イオンを入射させ、ちょうど反対側の法線から 65° の角度で散乱 He^+ イオンのエネルギー分布 (ISS スペクトル) を測定した。試料を法線の周りに回転させることにより、スペクトルの方位角依存性を測定することができた。図56は測定されたスペクトルの例である。上下二つのスペクトルは各々 (100) 及び (110) 面内で測定されたものである。エネルギー 700 及び 935 eV に現れているピークはそれぞれ硼素とサマリウムによって散乱された He^+ イオンに対応する。770 eV のピークは吸着酸素に基づくものである (試料表面を注意深く清浄化したにもかかわらず吸着酸素が存在するのは測定中にイオン銃を通して真空槽内に流入したヘリウム中の不純物酸素に基づくものであり、ヘリ

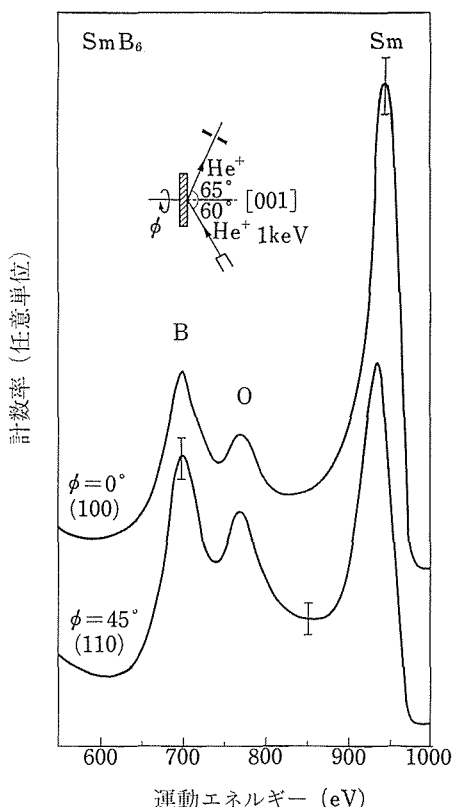


図56 $\text{SmB}_6(001)$ 表面に対する ISS スペクトル。実験は挿入図に示した条件で行われた。入射イオンとして 1 KeV の He^+ が用いられた。試料を法線の回りに回転してスペクトルの方向依存性を測定した。上下二つのスペクトルはそれぞれ (100) 及び (110) 面内で測定したものである。

ウムは液体窒素によって冷却されたモレキュラー・シーブを通過させることによって純化されたが酸素による汚染を完全には防ぐことができなかった)。この酸素に基づくピークの強度は時間と共に増大したので、各スペクトルを測定する前に試料を $\sim 1,500^\circ\text{C}$ に加熱して吸着酸素を除去し、単時間でスペクトルを測定した。図57の白丸と黒丸はサマリウム及び硼素に基づくピークの高さの方位角依存性を示したものである。参考までに酸素に基づくピークの高さが十字印で示されている。いずれの場合にもバックグラウンドを直線と仮定してピーク高さを求めた。図57において顕著なことは、サマリウムに基づくピークの高さが (100) 面内で明瞭な極大を示していることである。この結果は図52(b)に示された $\text{SmB}_6(001)$ 表面に対するモデルを用いて説明することができる。このモデルで

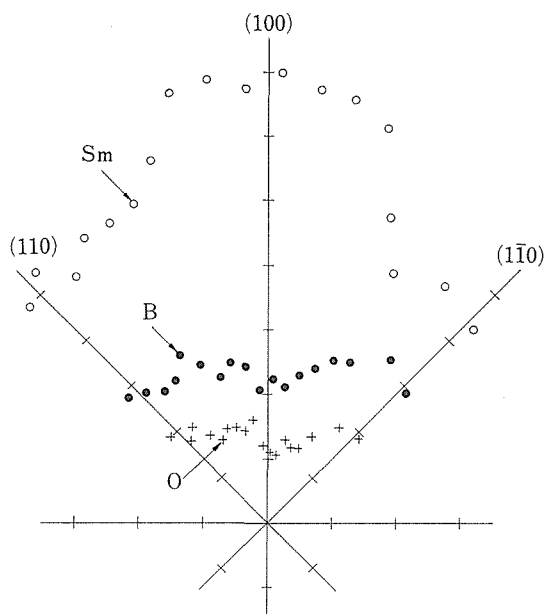


図57 図56に示したような $\text{SmB}_6(001)$ 表面の ISS スペクトルにおける Sm, B, O に基づくピークの高さの測定方向依存性. Sm に基づくピークの高さは (100) 面内で顕著な極大を示すことに注意せよ.

は表面のサマリウムは少ししか存在しない. それゆえ, 粗い近似で, 表面にサマリウムは全く存在しないと考える. この場合, $\text{SmB}_6(001)$ 表面の構造は図53において表面のランタンを取り除き, かつランタンをサマリウムで置き換えた構造をもつ. つまり表面の最外層は硼素8面体によってつくられている. いま入射イオンを (110) 面内で法線から 60° のような角度で入射させ, 同じ (110) 面内の反対側 65° のような角度で散乱イオンを観測すると, 入射イオンは表面の硼素8面体による陰効果 (shadowing effect) によって第2層のサマリウムと衝突しにくく, またたとえ何らかの理由によって衝突したとしても散乱されて出てくるイオンは表面の硼素8面体の陰効果を受ける. 一方, 入射イオンを (100) 面内の同じ 60° で入射させる場合には, 入射イオンは表面の硼素8面体の隙間を通して第2層のサマリウムと衝突することができ, かつ散乱イオンは同じ (100) 面内で観測されるので表面の硼素8面体による陰効果を受けることも少ない. これがサマリウムに基づく ISS ピークの高さが (100) 面内で明瞭な極大を示すことの原因である. 図57でサマリウムに基づくピークの

高さが (110) 面内でもっと小さな極小を示しても良さそうに思えるが, そうでないのは表面に少しのサマリウムが存在することと関係があるのかも知れない. このようにして, ISS によっても, $\text{SmB}_6(001)$ 表面にはサマリウムは余り存在しないことが分かった.

$\text{LaB}_6(001)$ 表面に対しても同様の ISS の実験を行った. 既に述べたように, $\text{LaB}_6(001)$ 表面の最外層はほぼ完全なランタン層なので, 今度は表面のランタンによる陰効果が効いて硼素に基づくピークの高さが (110) 面内で極小を, (100) 面内で著しい極大を示すことが予想される. しかし, $\text{LaB}_6(001)$ 表面に対する酸素の吸着確率 (sticking probability) が $\text{SmB}_6(001)$ 表面に対するそれよりも約2桁大きいため, 測定中に多量の酸素が吸着して, $\text{LaB}_6(001)$ 表面に対しては有意な ISS の結果を得ることができなかった. 現在, ISS のイオン銃に改良を加えて有意な結果を得ることを試みている.

$\text{LaB}_6(001)$ 表面の最外層はほぼ完全なランタン層であるにもかかわらず $\text{SmB}_6(001)$ 表面には余りサマリウムが存在しないのはなぜかについて考えてみることは興味がある. しかし必要な実験データが欠如しているので今のところこの問題に明解は答を与えることはできない. 現時点では, 何らかの理由によって, B-Sm 結合の強さが B-La 結合の強さよりも小さいためであろうということしかいえない. この問題については 5.5.4 で再び言及する.

LaB_6 及び $\text{SmB}_6(001)$ 表面の構造の差は両表面のマクロな性質に差を与える. 第一に, $\text{LaB}_6(001)$ 表面の仕事関数は小さいが $\text{SmB}_6(001)$ 表面の仕事関数は大きいこと, 第二に, 既に述べたが $\text{LaB}_6(001)$ 表面は酸素を吸着しやすいが $\text{SmB}_6(001)$ 表面の酸素吸着能はそれほど大きくはないことを挙げることができる. 第二の点については 5.6 で述べることにし, ここでは仕事関数について述べる. 光電子スペクトルの測定の際に副産物として得られる重要な情報は試料の仕事関数である. 測定の方法については 5.6 で述べるが, この方法によって $\text{LaB}_6(001)$ 表面の仕事関数として 2.4 ± 0.1 eV, $\text{SmB}_6(001)$ 表面に対して 4.2 ± 0.1 eV が得られた. その差は ~ 1.8 eV にも達する. 一般に仕事

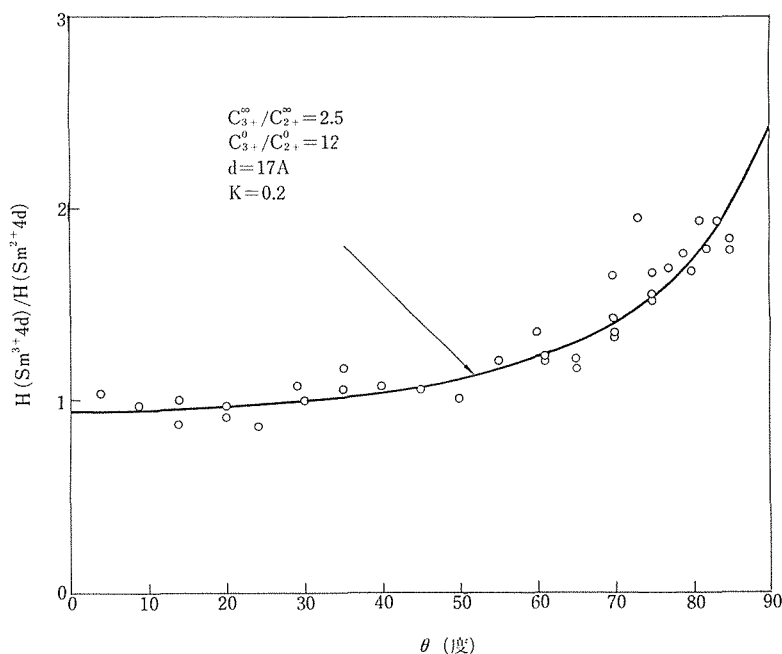


図58 SmB₆(001) 表面の角度分解型 XPS スペクトルにおける Sm³⁺ 4 d ピークと Sm²⁺ 4 d ピークの高さの比の θ 依存性. それが θ の大きなところで増大していることは, Sm³⁺ イオンの濃度が表面近傍で増大していることを示している. 実線は図中に示されたようなパラメータに対する計算結果である.

関数は, 内部の性質からくる寄与と表面による寄与とを含むので, 上述の仕事関数の差 $\sim 1.8\text{eV}$ を表面構造の差だけに帰することはできないが, 表面最外層に電気陽性な金属イオンが多量に存在するか少ししか存在しないかという差が仕事関数に著しい差を与えないはずはない. したがって LaB₆(001) 表面と SmB₆(001) 表面の仕事関数の大きな差 $\sim 1.8\text{eV}$ のかなりの部分は表面構造の差に起因すると考えるのが妥当であると思われる.

SmB₆ は 2 価と 3 価のサマリウム・イオンを $\sim 7:3$ の割合で同時に含むことは既に述べたが, この濃度比は表面近傍では著しく変化することが分かった. 図 54 に示した SmB₆(001) 表面に対する角度分解型 XPS スペクトルにおいて, 接線に近い方向 ($\theta=80^\circ$) では法線に近い方向 ($\theta=4^\circ$) よりも Sm³⁺ 4d ピークの Sm²⁺ 4d ピークに対する強度比が大きくなっていることが分かるであろう. 図 58 の白丸は Sm³⁺ 4d ピークの Sm²⁺ 4d ピークに対するピーク高さの比 $H(\text{Sm}^{3+}4d)/H(\text{Sm}^{2+}4d)$ を θ の関数として示したもので, それは接線に近い方

向で増大している. これは表面近傍では内部よりも Sm³⁺ イオンの濃度が大であることを示している. ここで簡単のために Sm³⁺ イオンの濃度は図 59 に示したように表面近傍で指数関数的に増大しているものと仮定しよう:

$$C_{3+}(z) = C_{3+}^0 + (C_{3+}^{\infty} - C_{3+}^0) \exp(-z/d), \quad \dots (33)$$

ここで z は表面からの深さ, C_{3+}^{∞} および C_{3+}^0 は内部及び表面での Sm³⁺ イオンの濃度, d は表面近

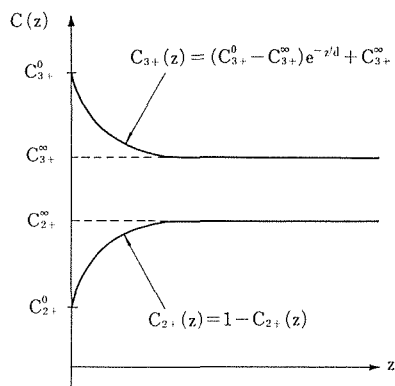


図59 図58の解析に用いた仮定された Sm³⁺ 及び Sm²⁺ イオンの濃度の表面近傍での変化. 指数関係的变化が仮定されている.

傍で濃度が変化している領域の幅である。Sm²⁺ イオンの濃度はこの場合表面近傍で指数関数的に減少する：

$$C_{2+}(z) = C_{2+}^{\infty} - (C_{2+}^{\infty} - C_{2+}^0) \exp(-z/d), \quad \dots (34)$$

ここで C_{2+}^{∞} 及び C_{2+}^0 は内部及び表面での Sm²⁺ イオンの濃度である。C₃₊(z) と C₂₊(z) の間には

$$C_{3+}(z) + C_{2+}(z) = 1 \quad \dots (35)$$

なる関係がある。Sm³⁺ 及び Sm²⁺ イオンに基づく XPS ピークの強度の θ 依存性はそれぞれ

$$I_{3+}(\theta) = k_{3+} \int_0^{\infty} C_{3+}(z) \exp(-z/\lambda \cos \theta) dz, \quad \dots (36)$$

$$I_{2+}(\theta) = k_{2+} \int_0^{\infty} C_{2+}(z) \exp(-z/\lambda \cos \theta) dz \quad \dots (37)$$

によって与えられる。ただし k_{3+} , k_{2+} はある比例定数で、 λ は光電子の非弾性的平均自由行程であり文献に従って $\lambda \approx 15 \text{ \AA}$ とするのが適切である。⁸⁷⁾ ピーク高さの比 $H(\text{Sm}^{3+}4d)/H(\text{Sm}^{2+}4d)$ は (33) から (37) までの式を用いて

$$\begin{aligned} & H(\text{Sm}^{3+}4d)/H(\text{Sm}^{2+}4d) \\ &= K \int_0^{\infty} C_{3+}(z) \exp(-z/\lambda \cos \theta) dz / \int_0^{\infty} C_{2+}(z) \exp \\ & \quad (-z/\lambda \cos \theta) dz \\ &= K [C_{3+}^0 + C_{3+}^{\infty} \lambda \cos \theta / d] / [C_{2+}^0 + C_{2+}^{\infty} \lambda \cos \theta / d] \\ & \quad \dots (38) \end{aligned}$$

と書き表わされる。ここで K は比例定数である。図 58 において、実験データと良く一致している曲線には $C_{3+}^{\infty}/C_{2+}^{\infty} = 2.5$, $C_{3+}^0/C_{2+}^0 = 12$, $d = 17 \text{ \AA}$, $K = 0.2$ の場合の関数 (5.38) を示している。このことから、Sm³⁺ イオンの濃度は表面近傍で幅 17 Å にわたって増大し、表面での Sm²⁺ イオンに対する Sm³⁺ イオンの濃度比は内部よりも少なくとも数倍大きいことが分かる。ただしこの解析に用いられた仮定から判断して上述の数値は真正直に受け取るべきではない。XPS スペクトルの強度は接線に近い方向で著しく減少したので、 $\theta = 85^\circ$ 以上の測定は困難で行えなかったが、もしその測定が仮りに行えたとして、 $H(\text{Sm}^{3+}4d)/H(\text{Sm}^{2+}4d)$ が $\theta = 90^\circ$ で無限大に近づいたとすると、表面では 100% が Sm³⁺ イオンであるということになる。表面でも Sm²⁺ イオンが部分的に存在するのか、すべてが Sm³⁺ イオンであるかは今のところ結論しがたい。

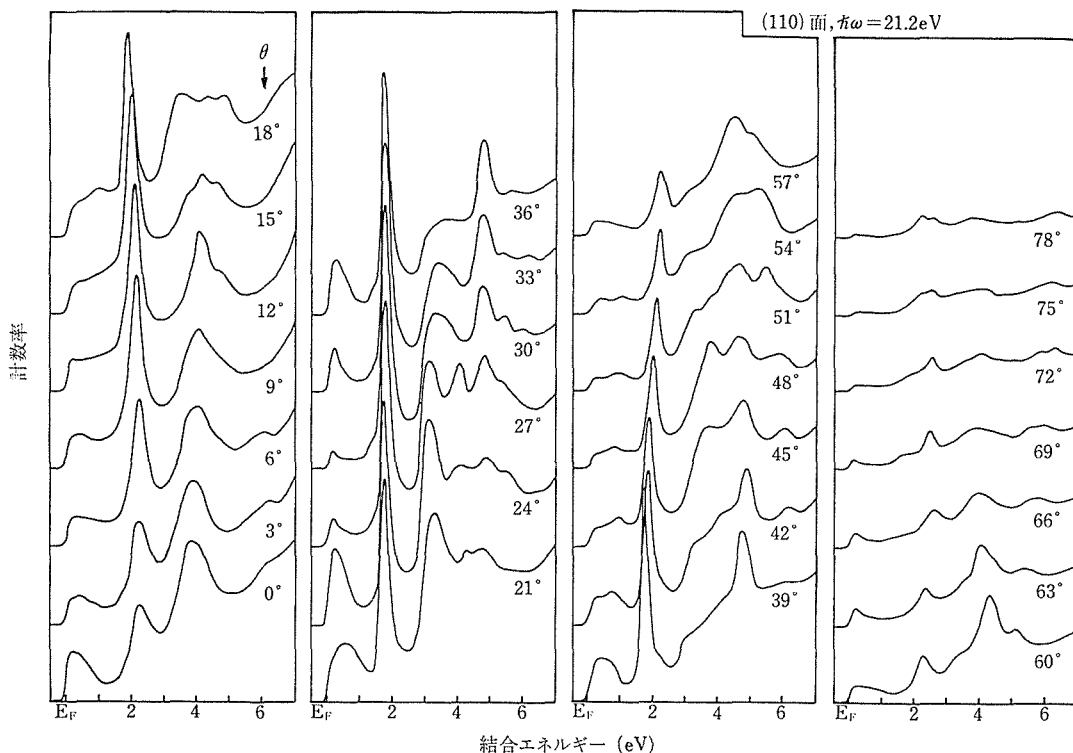
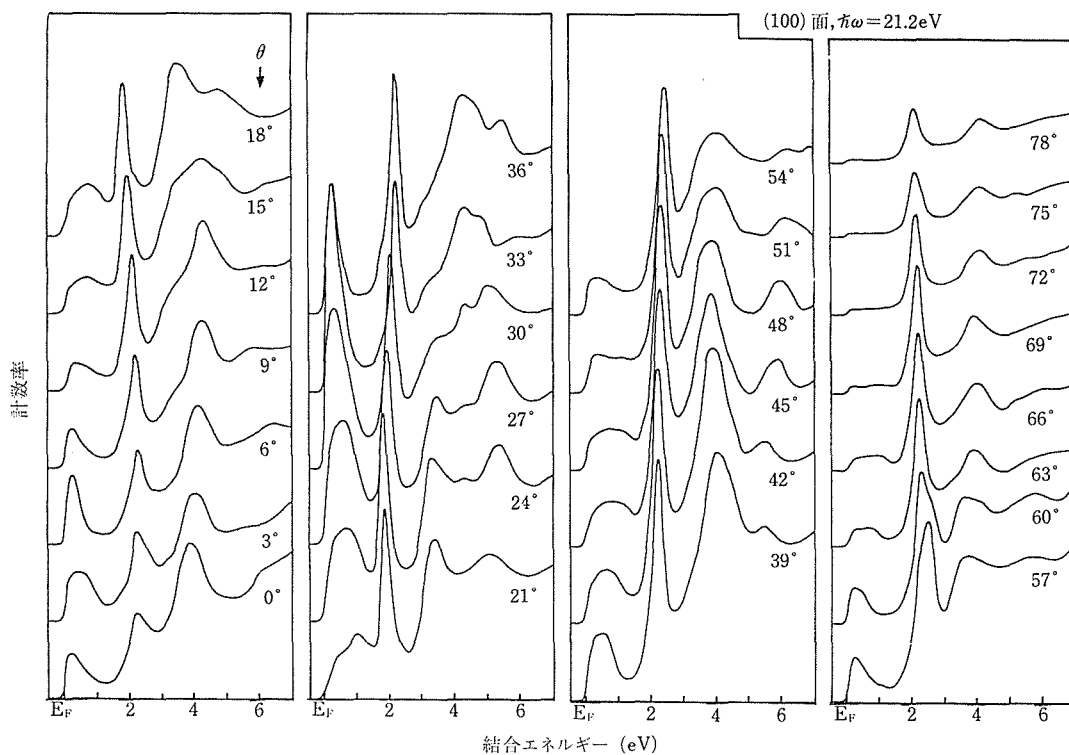
SmB₆ 中に Sm³⁺ 及び Sm²⁺ イオンが共存する理由としては一般に次の機構が信じられている。⁹⁵⁾

Sm³⁺ イオンは浅い 5d 準位と深い 4f 準位をもつが、浅い 5d 準位は SmB₆ 結晶中においてエネルギー・バンドを形成する。もし SmB₆ 中のすべてが Sm³⁺ イオンであればこの 5d バンドは Sm³⁺ イオン 1 個当たり 1 個の電子によって途中まで満たされ、その上端を Fermi 準位とする金属となるはずである。一方、Sm²⁺ イオンの 4f 準位は Sm³⁺ イオンの 4f 準位よりもはるかに浅いところにある。この 4f 準位が上で述べた Fermi 準位より上にあれば、その 4f 準位は当然のことながら占有されず、Sm²⁺ イオンは存在しえない。しかし SmB₆ 中ではこの Sm²⁺ イオンの 4f 準位がちょうど Fermi 準位と一致し、その結果 Sm³⁺ イオンの 5d 電子が一部 Sm²⁺ イオンの 4f 準位に流れ込み、Sm²⁺ イオンが共存することになる。一般に固体のエネルギー・バンドは表面近傍で幅が狭くなる。なぜなら、エネルギー・バンドの幅は電子が一つの格子点から他の格子点へ飛び移る移りやすさの目安であるが、表面近傍の格子点から見ると表面の外側の格子点は欠如しているからである。SmB₆ の 5d バンドの場合にも表面近傍で狭くなっていると考えると Fermi 準位が下がっていることが考えられる。その結果 Sm²⁺ イオンの 4f 準位から Sm³⁺ イオンの 5d バンドに電子が戻り、Sm³⁺ イオンの濃度が増えることが考えられる。これが SmB₆ (001) 表面の近傍では内部よりも Sm³⁺ イオンの濃度が著しく大きいことの理由であろう。

SmB₆ に関する上述の結果から、SmB₆ の電気的性質は表面近傍と内部とで著しく異なることが予想される。すなわち、表面近傍での電気伝導度は内部のそれよりもかなり大きいであろう。

5.5.4 表面電子状態^{85, 86)}

前節において明らかにされた原子構造をもつ LaB₆ (001) 表面の電子状態を角度分解型 UPS を用いて研究した。図 60 と 61 は HeI 紫外線を励起光として測定した LaB₆ (001) 表面に対する角度分解型 UPS スペクトルである。 θ は法線からの角度を表わし、図 60 と 61 はそれぞれ電子分光器を (100) 及び (110) 面内で回転させて測定した場合のものである。スペクトルに現れているピークの多くのものは内部のエネルギー・バンド構造を反映したものであるが、Fermi 準位 E_F の下 $\sim 2 \text{ eV}$ に現れている鋭いピークは表面に局在した電子状態



に基づくことが次の理由から結論できる。(1)このピークは酸素を吸着させると消える、(2)このピークは他のピークに比べて鋭く、接線に近い方向でも比較的強く観測される、(3) LaB_6 の内部のエネルギー・バンド構造が DVM 法⁸¹⁾及び APW 法³¹⁾によって計算されているが、そのいずれにおいても Fermi 準位の下 $\sim 1-3.5\text{eV}$ の領域には大きな状態密度をもつ状態はない。そこで、以後 Fermi 準位の下 $\sim 2\text{eV}$ に現れるこのピークを表面状態ピークと呼ぶことにする。

表面状態ピークはスペクトルを測定する方向によってその位置(エネルギー)及び強度を変える。この各変化からそれぞれ興味ある情報が得られるが、まずエネルギーの変化について考える。いま (θ, ϕ) 方向 (θ と ϕ は Z 軸を表面に垂直外向きに、X 軸を $[100]$ 軸にとって定義される極角と方位角である) で測定された。スペクトルにおいて表面状態ピークが Fermi 準位 E_F から測ってエネルギー E だけ下に現れたとしよう。このとき、その表面状態ピークを与える光電子の運動エネルギー E_K は

$$E_K = \hbar\omega - \Phi - E \quad \dots\dots\dots(39)$$

によって計算できる。ここで $\hbar\omega$ は励起光のエネルギー(今の場合 HeI を用いているので $\hbar\omega = 21.2\text{eV}$) であり、 Φ は試料の仕事関数 ($\text{LaB}_6(001)$ 表面の仕事関数は前節で述べたように $2.4 \pm 0.1\text{eV}$) である。この光電子の運動量の大きさは m を電子の質量として

$$p = \sqrt{2mE_K} \quad \dots\dots\dots(40)$$

である。この運動量の X, Y, Z 成分に関しては次式の最初の等号が成り立つ。

$$p_X = p \sin \theta \cos \phi = \hbar(k_X + G_X) \quad \dots\dots\dots(41)$$

$$p_Y = p \sin \theta \sin \phi = \hbar(k_Y + G_Y) \quad \dots\dots\dots(42)$$

$$p_Z = p \cos \theta \quad \dots\dots\dots(43)$$

表面においても表面に平行な周期性は残されているから電子の運動量の表面に平行な成分は光電子放出の前後で保存すると考えられ、したがって (41) と (42) 式の第 2 の等号が成り立つ。ただし k_X, k_Y は光電子がもと結晶中 (今の場合表面 2 次元結晶) に存在したときの還元された結晶運動量の表面に平行な X, Y 成分であり、 G_X, G_Y は逆格子ベクトルの X, Y 成分である。表面では表面に垂直な周期性は破れているので電子の運動量の表面に垂直な成分は保存しない。したがって電子のもとの運動量を知ることとはできない。しかしながら、ここで問題にしている表面電子は表面に垂直な方向には原子寸法の程度の領域内に局在しているので、不確定性原理によってその運動量の表面に垂直な成分には大きな不確定性があり、良い量子数ではないので知る必要がない。こうして、我々は表面状態ピークのエネルギーの (θ, ϕ) 依存性から E 対 (k_X, k_Y) の関数関係つまり表面 2 次元エネルギー・バンドの分散関係を求めることができる⁹⁷⁾。

上述の方法で求められた $\text{LaB}_6(001)$ 表面の 2 次元エネルギー・バンドの分散関係が図 62 に示されている。2 つのエネルギー・バンドが現れているのは表面状態ピークが実は二つのピークからなっ

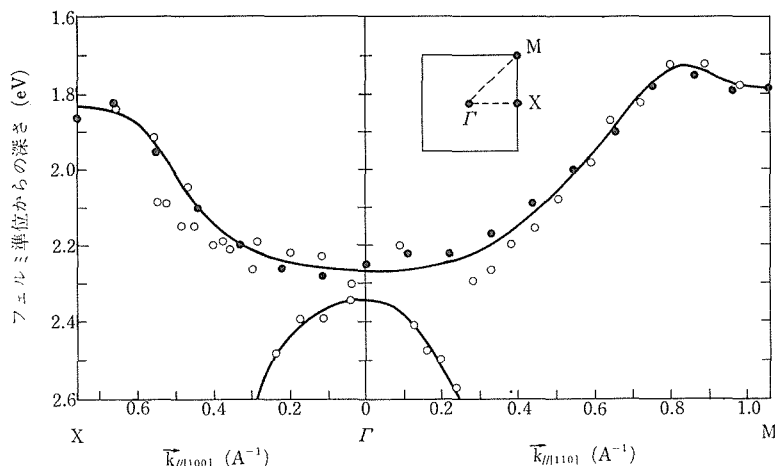


図62 $\text{LaB}_6(001)$ 表面の表面エネルギー・バンド構造。白丸で示された点は高次の Brillouin ゾーンにはみ出したものを第 1 ゾーンに還元したものである。

ているためである。その二つのピークは互いに接近しており、ほとんどのスペクトルにおいていずれか一方の強度が支配的に強いので、多くの場合表面状態ピークは1本のピークであるかのごとくに見えるが、図60の $\theta=57^\circ$ および 60° のスペクトルにおいては二つのピークが同時に見えている。その場合にも強度が強い方のピークのエネルギーしか決め得なかったので、図62の各実験点は図60及び61の各スペクトルと1対1に対応している。図62において、白丸で示された実験点は高次のBrillouinゾーンにはみ出した実験点を第1ゾーンに還元したもので、それらは黒丸で示されたものと第1ゾーン内に入った実験点と良く一致している。このことは始状態としての表面電子状態の周期ゾーンの性格の美事な実証といえる。図62の解釈はあとで行う。

一方、表面状態ピークの強度の角度依存性から別の情報が得られる。初期にGadzik⁹⁸⁾は光電子は1個の平面波で記述できるであろうと考えた。もしこれが良い近似であるならば、表面状態ピークの強度の角度依存性から表面の電子状態に関する直接的な情報が次のようにして得られる。いま始状態としての表面電子状態を R_n なる表面の格子点に中心をもつ原子軌道 $\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n)$ の次のようなBloch和で表わそう。

$$|i\rangle = \sum_n \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad \dots\dots(44)$$

この状態のエネルギーを ε_i とする。終状態としての光電子は仮定により平面波であるから

$$|f\rangle = \exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) \quad \dots\dots\dots(45)$$

と書け、そのエネルギーは $\varepsilon_f = p^2/2m$ である。始状態 $|i\rangle$ から終状態 $|f\rangle$ への遷移確率はFermiの黄金則によって

$I(\mathbf{p}) \propto |\langle f | \mathbf{A} \cdot \nabla_r | i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - \varepsilon_i - \varepsilon_f) \dots\dots(46)$
 と書ける。ここで $\mathbf{A} \cdot \nabla_r$ は $\mathbf{A}$ を励起光のベクトル・ポテンシャルとして光と電子との相互作用ハミルトニアン（双極子近似であり、定数係数は省かれている）、 $\hbar\omega$ は励起光のエネルギー、 δ 関数はエネルギーの保存則を表わす。(46)に(44)と(45)を代入すると

$$I(\mathbf{p}) \propto (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p})^2 |\phi(\mathbf{p})|^2 \delta(\hbar\omega - \varepsilon_i - \varepsilon_f) \sum_G \delta_{k-p, G} \quad \dots\dots\dots(47)$$

となる。ここでKroneckerの δ は運動量の保存則

を表わし（前に述べたように表面に平行な運動量成分だけが保存される）、 $\phi(\mathbf{p})$ は(5-44)に用いられている原子軌道 $\phi(\mathbf{r})$ のFourier変換

$$\phi(\mathbf{p}) = \int \phi(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) d^3r \quad \dots\dots\dots(48)$$

である。原子軌道 $\phi(\mathbf{r})$ を動径部分と角度部分の積として表わすと角度部分は球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta_r, \phi_r)$ で表わされる：

$$\phi(\mathbf{r}) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta_r, \phi_r). \quad \dots\dots\dots(49)$$

(49)を(48)に代入すると

$$\phi(\mathbf{p}) = R'_{n,l}(p) Y_{l,m}(\theta_p, \phi_p) \quad \dots\dots\dots(50)$$

となり、角度部分はFourier変換によって変化しない。このことは、表面状態ピークの強度の角度依存性の実験データ((47)の左辺に対応する)を測定すれば、表面電子状態(44)を形成している原子軌道 $\phi(\mathbf{r})$ の角度部分の絶対値の2乗が直接求まることになる((47)から分かるとおり、それは因子 $(\mathbf{A} \cdot \mathbf{p})^2$ によって歪んでいるが、その補正は容易である)。

図63(a)及び(b)の黒丸は図60及び61のスペクトルから決定された表面状態ピークの強度の θ 依存性を示しており、白丸は $(\mathbf{A} \cdot \mathbf{p})^2$ の因子の補正を行ったものである(図63に示されているとおり、励起光は法線方向から 20° の角度で入射されたので、 $\mathbf{A}$ はその方向に垂直な面内に均等に分布していた)。図64及び65はそれぞれ $\theta=25^\circ$ と 45° における表面状態ピークの強度の ϕ 依存性を示す。この最良は ϕ 依存性なので $(\mathbf{A} \cdot \mathbf{p})^2$ の因子の補正は特に行っていない(励起光は法線方向から入射された)。上で述べたGadzikの議論を適用すると、図63の白丸で示された θ 依存性及び図64と65に示された ϕ 依存性は表面電子状態を形成している原子軌道の角度部分の絶対値の2乗を表わしていることになる。しかし、最近になってこの解釈は必ずしも、適当ではないことが明らかになってきた。

Liebsch⁹⁹⁾によって指摘されたとおり、放出された光電子は周辺の原子によって散乱され回折を起こすことが考えられる。散乱は多重散乱であろうから回折は動力学的に起こると考えられる。この場合には、表面状態ピークの強度の角度依存性は上で述べたような単純な意味をもたず、上で述べた始状態としての表面電子状態の異方性と回折現

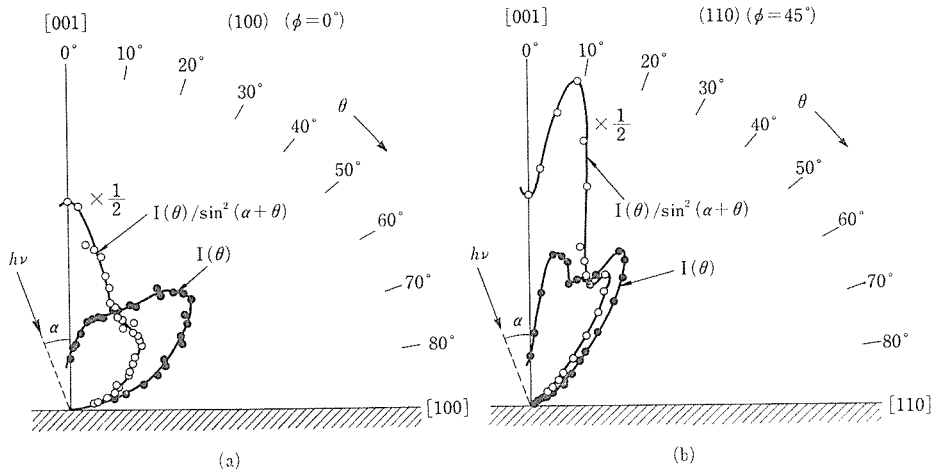


図63 黒丸は図60及び図61において Fermi 準位の下 ~ 2 eVに見られる表面状態ピークの強度の θ 依存性を示す。(a)は(100)面内での変化,(b)は(110)面内での変化である。白丸は黒丸で示された値を $\sin^2(\alpha+\theta)$ で割ったものであり、 α は励起光の入射方向と法線とのなす角で、この実験では $\alpha=20^\circ$ であった。

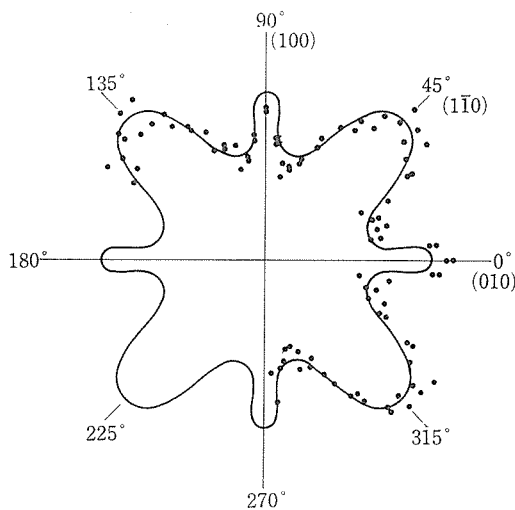


図64 $\text{LaB}_6(001)$ 表面の角度分解型スペクトルにおける表面状態ピークの強度の方位角依存性。極角 θ は 25° であった。

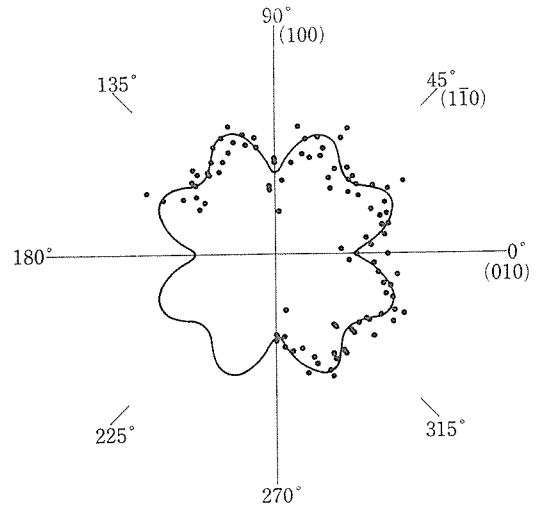


図65 図64に同じ。ただし極角 θ は 45° であった。

象に基く終状態の異方性とを同時に含んでいる。つまり、実験データから表面電子状態の異方性を抽出することは原理的にできない。可能なことは、ありそうな表面電子状態を仮定し、それに従って回折効果までを計算し、それが実験データと一致するか否かをテストすることができるだけである。この線に沿った解析を現在計画しているので、図63, 64, 65の解釈はここでは保留しておく。

図62のエネルギー・バンド構造に関しては余り

問題はないので、この結果と図53の原子構造に基づいて $\text{LaB}_6(001)$ 表面の電子状態を議論してみよう。この電子状態に関しては他の実験データは皆無なので、以下の議論では想像力をたくましくせざるを得ない。 $\text{LaB}_6(001)$ 表面の電子状態は図62のようなエネルギー・バンドを形成しているが、運動量が零の局在した状態(Γ 点の状態)としては表面のランタンの原子軌道、表面の硼素のダングリング・ボンド軌道、表面の硼素と次層の硼素との間のバック・ボンド軌道などが考えられる。この3者のエネルギーに関しては、おそらくパツ

ク・ボンド軌道のエネルギーが最も深く、次に硼素のダングリング・ボンド軌道で、ランタンの原子軌道（主として 5d）は最も浅いエネルギーをもつであろう。バック・ボンドは強い共有結合であり、この結合に参加している電子は表面の硼素の位置に局在しているよりは次層の硼素との間を行き来するほうがエネルギー的に有利であろう。したがって、この電子は Γ 点からはずれるに従ってエネルギーを下げる方向に強い分散を示すはずである。このことから、我々は図62の下のエネルギー・バンドは硼素のバック・ボンドに対応すると同定する。次に、表面の硼素のダングリング・ボンドを記述する基底として $2s$ 及び表面に平行な $2p_x, 2p_y$ そして表面に垂直な $2p_z$ を選ぶ。ダングリング・ボンド軌道は多かれ少なかれこれらすべての素性をもっているであろうが、主要なものは $2p_z$ であろう（ $2p_x, 2p_y$ はバック・ボンドにも参加する）。この $2p_z$ 軌道はその形から考えて表面のランタンの軌道とそれほど強くは混り合わないであろう。つまりダングリング・ボンドの電子は表面の硼素に局在していることを好み、それがつくるエネルギー・バンドは強い分散を示さず、かつ Γ 点から遠ざかるに従ってエネルギーを増すであろう。そこで、図62の上のエネルギー・バンドの Γ 点近傍の状態は表面の硼素のダングリング・ボンドに対応すると考えるのが合理的である。ダングリング・ボンドの電子は Γ 点からはずれて、いわば無理矢理に運動量をもたされて広がると、表面のランタンの軌道や隣りのダングリング・ボンド軌道と混り合う。表面の硼素から見て、Brillouin ゾーンの ΓM 方向に対応する現実空間の方向にはランタンが存在する。そこで、 Γ 点から M 点に向うに従って状態はランタンの 5d 軌道の素性を多く含むようになる。逆にランタンの 5d 軌道の立場に立って考えると次のとおりである。先に述べたように、ランタンの 5d 軌道は Γ 点では浅いエネルギーをもつ（おそらく図62の上端より上にある）。この軌道は折りあらば他の軌道と混り合いたいと望んでいる（このことは LaB_6 の内部においてランタンの 5d 軌道がかなり幅の広い伝導帯を形成することから推測できる）。そこで、この軌道のエネルギーは Γ 点から遠ざかるに従ってエネルギーが低くなる。エネルギーを下げ

つつ Γ 点から M 点に近づくに従って、下から硼素のダングリング・ボンドのエネルギー準位が近づいてくる。そして両者が交叉する近くで両方の軌道は量子力学的に強く混り合う。これが図62の上のエネルギー・バンドが Γ 点から M 点に向うに従ってエネルギーを増した後、極大をつくって逆に下がり始めることの理由であろう。強い混り合いはその極大の近傍で起こっており、それよう左は主として硼素のダングリング・ボンドの素性を持ち、それより右は主としてランタンの 5d 軌道の素性をもつ。いまの議論では表面状態のエネルギー・バンドとしては図62の上のバンドの更の上に一つのバンド（主としてランタンの 5d 軌道の素性をもつ）が存在することになる。そのバンドが電子によって占有されているか否かは（占有されていれば原理的には光電子スペクトルに現れる）今のところ断定できない。というのは、そのようなエネルギー領域では内部の 5d 伝導バンドと重なるからである。前述で余り議論しなかった ΓX 方向では、全域にわたって、硼素のダングリング・ボンド軌道及びランタンの 5d 軌道はそれぞれその素性を近似的に保持しているであろう。

付言であるが、 $\text{SmB}_6(001)$ 表面の UPS スペクトルにおいては、前述で議論したような表面状態ピークは見られなかった。この理由は次のように考えられる。前述のように、 $\text{LaB}_6(001)$ 表面の表面電子状態は Fermi 準位の下 $\sim 2\text{eV}$ にある。議論しやすいようにこれを真空準位からの深さに換算すると、 $\text{LaB}_6(001)$ 表面の仕事関数は $5.5.3$ で述べたように $2.4 \pm 0.1\text{eV}$ であるから、真空準位からの深さは $\sim 4.4\text{eV}$ である、 $\text{SmB}_6(001)$ 表面の仕事関数は同じく $5.5.3$ で述べたように $4.2 \pm 0.2\text{eV}$ であるから、 $\text{SmB}_6(001)$ 表面にも同様の表面電子状態が存在するならば Fermi 準位の $\sim 0.2\text{eV}$ 下にそれに基づくピークが観測されるはずである。しかし、ここで次の点を考慮しなければならない。表面の硼素のダングリング・ボンドは、 $\text{LaB}_6(001)$ 表面の場合には正イオンとしてのランタンに取り囲まれて正符号の静電場を受けているが、 $\text{SmB}_6(001)$ 表面の場合には表面にはサマリウムは余り存在しないのでそのような静電場は強くないはずで、この差によって、 $\text{SmB}_6(001)$ 表面の硼素のダングリング・ボンドは Fermi 準位の下 $\sim 0.2\text{eV}$ で

はなく Fermi 準位より上にあり、したがって非占有となっていると考えられる。表面のサマリウムが表面電子状態を形成したとしてもそのエネルギーはおそらくやはり Fermi 準位より上にあるであろう。このように、表面の酸素のダングリング・ボンドにも表面のサマリウムの価電子軌道にも電子が存在しなければ、両者の間には共有結合は生じない。したがって表面のサマリウムはエネルギー的に余り安定ではなく、これが $\text{SmB}_6(001)$ 表面にはサマリウムが余り存在しないことの理由かも知れない。

5.6 LaB_6 表面の酸化

5.6.1 はじめに

前の幾つかの節で述べたように、すべての熱電子放射材料を実際に使用する際に問題となる一つの点は活性な雰囲気残留ガス、例えば酸素との反応の問題であり、 LaB_6 の場合も、例外ではない。この反応は熱電子放射材料の特性を支配し、寿命を支配する。焼結体 LaB_6 の場合には粒界や空孔が存在し、そこに不純物が集積しており、雰囲気残留ガスとの反応によるややマクロな意味での表面変化は極めて複雑な過程である。単結晶 LaB_6 の場合には、小傾角粒界などの問題があるにせよ、状況ははるかに単純で、経時変化なども少なく、これが熱電子放射材料としての単結晶 LaB_6 が焼結体 LaB_6 よりもはるかに優れていることの一つの理由である。本節では LaB_6 単結晶の表面酸化に関する基礎データをとる目的で行われた実験結果について述べる。

5.6.2 実験方法

LaB_6 単結晶及び比較のために行われた SmB_6 単結晶の表面酸化の研究はいずれの場合にも (001) 表面に対して行われ、測定手段としては UPS, LEED, 仕事関数の測定が用いられた。UPS 及び LEED の測定装置、最初の表面清浄化の方法については 5.5.2 で既に述べた。清浄表面の UPS スペクトルを測定したあと、 10^{-9} – 10^{-6} Torr の純酸素を測定装置の真空槽に導入し、UPS スペクトルの時間変化を測定した。このとき同時に仕事関数及び LEED パターンの時間変化も測定した。仕事関数の測定には次のような方法が用いられた。UPS スペクトルを測定するとき、励起光によ

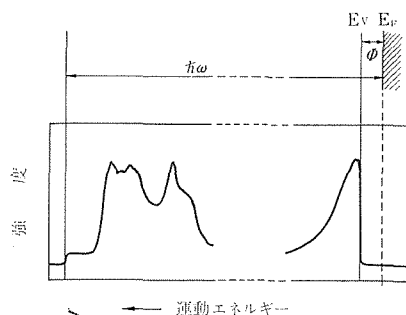


図66 光励起二次電子分光法 (PESES 法) による仕事関数の測定の原理を示す図。

て光電子の他に種々の機構によって多数の 2 次電子が励起される。それら 2 次電子の多くのものは低い運動エネルギーをもつので、一般に光電子スペクトルは低運動エネルギー側で急速に立ち上る。しかし、それらの 2 次電子のうち試料の仕事関数の障壁を越えることのできないものは試料から脱出することができないので、光電子スペクトルはいったん立ち上ったあと鋭いカットオフを示して強度が零になる。以上の状況が図66に模式的に示されている。この図から分かるとおり、試料の仕事関数を ϕ とすると、試料の Fermi 準位から励起された光電子は $\hbar\omega - \phi$ なる運動エネルギーをもつ。ここで $\hbar\omega$ は励起光のエネルギーである。低運動エネルギー側のカットオフに対応する 2 次電子の運動エネルギーは当然のことながら零であるから、光電子スペクトルにおいて、Fermi 準位に対応する高運動エネルギー側の立ち上りと低運動エネルギー側のカットオフとの間のエネルギー差は $\hbar\omega - \phi$ であり、したがってこのエネルギー差を測定することによって試料の仕事関数 ϕ を求めることができる ($\hbar\omega$ は既知である)。図66のスペクトルは光電子スペクトルであるといっても低運動エネルギー側に対応する電子の大多数は 2 次電子であるから、筆者らは上述の仕事関数の測定方法を光励起 2 次電子分光法 (photoexcited secondary electron spectroscopy), 略して PESES 法と名付けた。実際の測定では試料に数 +eV の負電圧をバイアスとしてかける。これは図66のスペクトルを高運動エネルギー側に平行移動させる効果をもつ (試料から放出されるすべての電子を同じ運動エネルギーだけ加速する)。このバイアス

をかけない場合にはスペクトルの低運動エネルギー側の2次電子の中に試料以外からの2次電子が含まれることがあるが、バイアスをかけることによって試料からの2次電子だけを分離することができる。

5.6.3 表面酸化機構^{83, 100)}

図67において、一番下のスペクトルは $\text{LaB}_6(001)$ 1) 清浄表面の UPS スペクトルを示す。励起光としては HeI 紫外線 ($\hbar\omega = 21.2\text{eV}$) を 45° で入射させ、表面に垂直な方向で測定を行なった。試料には -39.9V のバイアスがかけられた。高運動エネルギー側の Fermi 準位に対応する立ち上がりと低運動エネルギー側のカットオフの間のエネルギー差から、 $\text{LaB}_6(001)$ 清浄表面の仕事関数として $2.4 \pm 0.1\text{eV}$ が求まる。

この値は Richardson プロット法によって求められた $2.47 \pm 0.06\text{eV}$,⁵⁹⁾ $2.4 \pm 0.2\text{eV}$ ⁸⁰⁾ と近い値

を示す。

図67の他のスペクトルは酸素に露出した場合のスペクトルを示す。図中の $L(\text{Langmuir})$ は $10^{-6}\text{Torr}\cdot\text{sec}$ なる露出量の単位である。図67から分かることは、酸素の露出量が増すに従って、仕事関数が増大し、Fermi 準位の下 $\sim 2\text{eV}$ に見られる表面状態ピーク (5.5.4 参照) の強度が減少し、それと同時に酸素に基づくピークが Fermi 準位の下 $\sim 6\text{eV}$ に現れて成長することである。図68に仕事関数の酸素露出量依存性の詳しい結果が黒丸で示されている。白丸は酸素に基づくピークの強度が増加していく様子を、十字印は表面状態ピークが消失していく様子を示している。仕事関数は酸素の露出によって清浄表面に対する $2.4 \pm 0.1\text{eV}$ から急速に増大し、 $\sim 4L$ でほぼ飽和に達し、飽和した時の仕事関数は $4.1 \pm 0.1\text{eV}$ である。図68の酸素露出量の範囲では酸素に基づくピークの

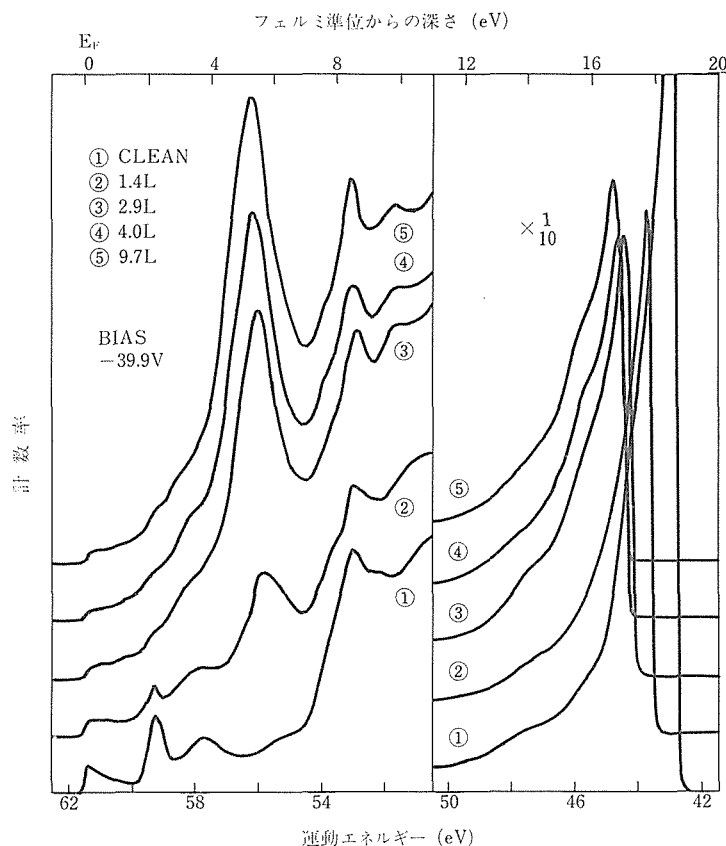


図67 $\text{LaB}_6(001)$ 表面の UPS スペクトルの酸素露出による変化。図中の $L(\text{Langmuir})$ は $10^{-6}\text{Torr}\cdot\text{sec}$ なる露出量の単位を示す。測定は励起光 (HeI) を 45° 入射させ、表面に垂直な方向で行った。

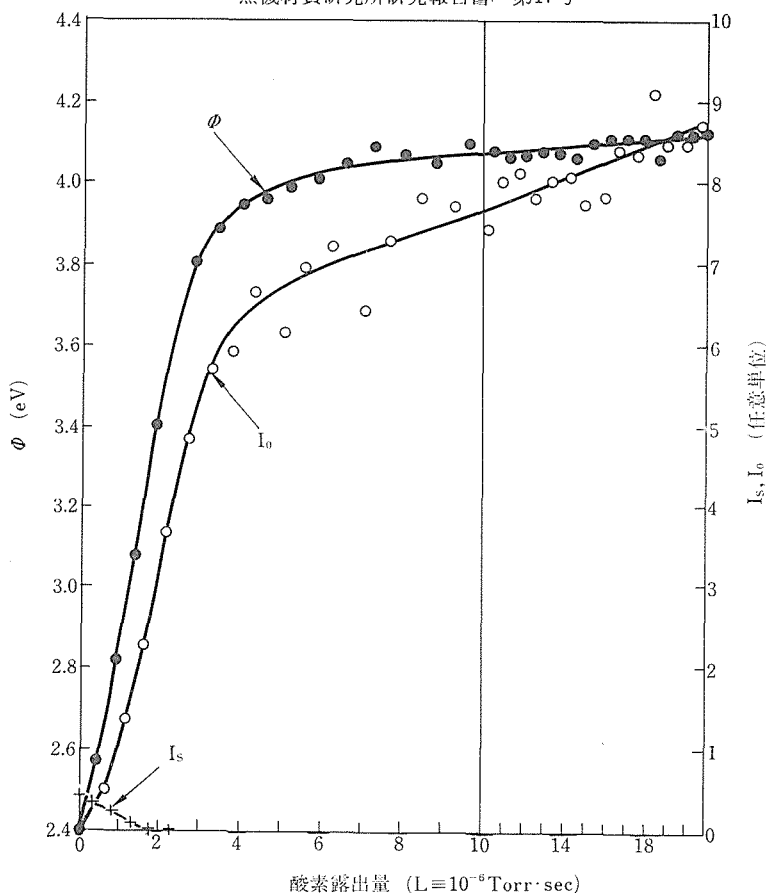


図68 $\text{LaB}_6(001)$ 表面の UPS スペクトルから求められた、仕事関数 ϕ 、吸着酸素に基づくピークの強度 I_0 、表面状態ピークの強度 I_s の酸素露出量依存性。約 4L 酸素露出によって仕事関数増加はほぼ飽和し、酸素の吸着速度が落ち、表面状態ピークがほとんど消える。

強度はほぼ吸着された酸素の量に比例すると考えられるので、図68から吸着酸素量と仕事関数との関係を知ることができる。すなわち、仕事関数がほぼ飽和に達する $\sim 4\text{L}$ で吸着酸素の増加速度が落ちる。これは $\sim 4\text{L}$ の酸素露出によって $\text{LaB}_6(001)$ 表面は単層の酸素によって覆われることを示している。これは $\sim 4\text{L}$ の酸素露出によって表面状態ピークがほぼ消失することと一致している。表面の単位胞あたり 2 個の酸素原子が吸着されうるものと仮定すれば、上の結果から酸素分子の吸着確率 (sticking probability) の大雑束な値として ~ 0.39 が求まる。

$\text{LaB}_6(001)$ 清浄表面に対して明瞭な 1×1 LEED パターンが観測されることは 5.5.3 において述べたが、酸素を $\sim 500\text{L}$ 露出しても 1×1 の LEED パターは消えなかった。ただしバックグラウンドの

強度は増した。このことは $\text{LaB}_6(001)$ 表面の構造が酸素の吸着によって余り崩れないことを示している。おそらくこれは硼素骨格の共有結合が強いことと関係があるのであろう。

LEED パターンを観測しながら入射電子のエネルギーを連続的に変えると、一定指数 (h, k, l) の斑点はあるエネルギーのところで現れる。これは入射電子のエネルギーによって Ewald 球の大きさが変り、その半径が a を格子定数として $2\pi\sqrt{h^2+k^2+l^2}/a$ に一致したとき指数 (h, k, l) の逆格子点と交わるからである。いま (h, k, l) 斑点の現われる入射電子エネルギー E_{hkl} を測定すると、 $E_{hkl}(h^2+k^2+l^2)$ は直線関係を示すはずで、その傾きから格子定数 a を求めることができる。LEED で観測される領域は、入射電子のエネルギーにもよるが、表面下 2 ないし 3 格子定数程度の

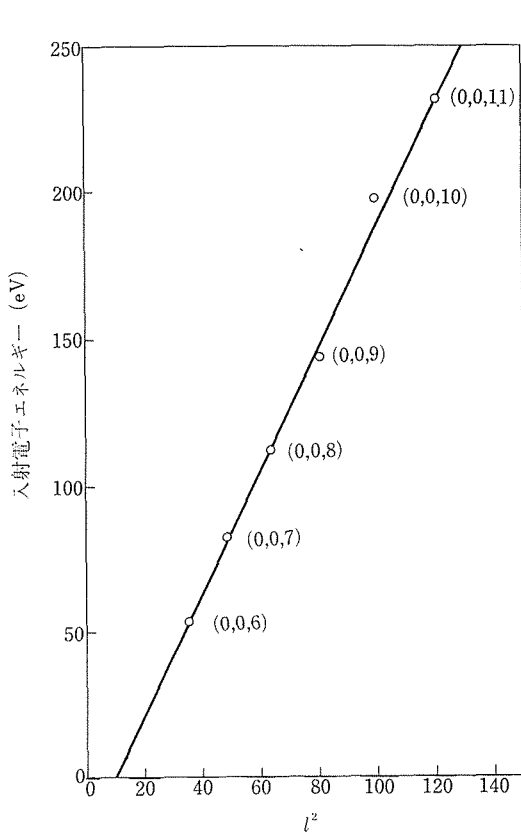


図69 $\text{LaB}_6(001)$ 清浄表面の LEED の $(0,0,l)$ 斑点が現れる入射電子エネルギー E_i と l^2 の関係。得られた直線の傾きから表面近傍の表面に垂直な格子定数として 4.24Å が求まる。

領域であるから、上の方法で表面近傍の格子定数が求まることになる⁷³⁾。図69は $\text{LaB}_6(001)$ 清浄表面の LEED の $(0,0,l)$ 斑点が現れる入射電子エネルギー E_i を l^2 に対してプロットしたものである（ここで l は表面に垂直な方向に対応する逆格子指数である）。 E_i と l^2 は比較的良好な直線関係にあり、その傾きから表面近傍における表面に垂直な方向の格子定数として 4.24Å が求まる。これは内部の格子定数 4.15Å より約 2% 大きい。図70は酸素に $\sim 0.7\text{L}$ だけ露出した場合の同様の実験結果を示す。この場合には E_i と l^2 の関係は $E_i \sim 80\text{eV}$ で屈曲している。 $E_i > 80\text{eV}$ での傾きは図69のそれと一致しているが、 $E_i < 80\text{eV}$ での傾きは著しく異なり、その傾きから求められる表面に垂直な方向の格子定数は 5.25Å で内部の格子定数よりも約 27% 大きい。 $E_i < 80\text{eV}$ では $E_i > 80\text{eV}$ よりも

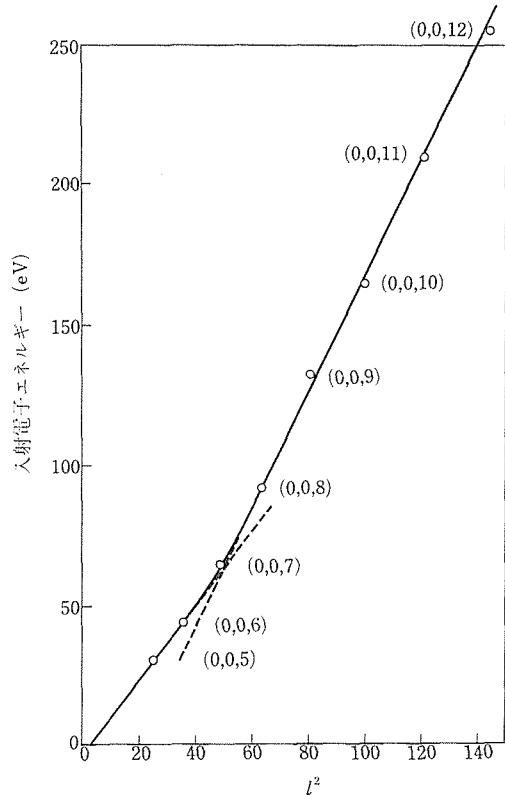


図70 約0.7Lの酸素に露出した $\text{LaB}_6(001)$ 表面に対する図69と同様の結果。この場合には低い入射電子エネルギーのところでは直線が屈曲していた。これから表面に非常に近いところの表面に垂直な格子定数として 5.25Å が求まり、酸素が吸着することによって表面の格子は表面に垂直な方向に著しく伸びることが分かる。

浅いところの情報が得られることを考慮すると、酸素が吸着することによって、表面近傍のやや深いところの格子定数は影響を受けないが表面に非常に近いところでは格子が、表面に垂直な方向に著しく伸びることを示している。この原因としては次の機構が考えられる。表面に吸着した酸素原子は表面近傍の電子を奪って負イオンになるであろうが、この負イオンが作る静電場によって表面近傍の伝導電子は内部に押しやられるであろう。こうして表面近傍の伝導電子濃度は著しく小さくなり、金属結合力（4.2.1参照）が弱まり、その結果として格子定数が大きくなると考えられる。

$\text{LaB}_6(001)$ 表面に吸着される酸素は酸素と結合するのかランタンと結合するのかという問題は一つの興味ある問題である。電気陰性度の点から考

えるとランタンと結合すると考えているが、今のところ結論は出ていない。現在、この点を明らかにするために角度分解型 UPS, XPS, 及び ISS の実験を行っているところである。

以上のようにして $\text{LaB}_6(001)$ 表面の酸化に関する基礎的なデータが得られたが、これらの研究はすべて室温で行われた。しかし、5.6.1 で述べたように、 LaB_6 の酸化が主として問題となるのはそれを熱電子放射材料として使用する高温(1,400~1,600°C)においてである。したがって高温において同様の実験を行うことが望ましいがそれは現在計画中である。

$\text{SmB}_6(001)$ 表面についても同様の実験を行った。その結果の詳細については省略するが、 $\text{SmB}_6(001)$ 表面に対する酸素の吸着確率は $\text{LaB}_6(001)$ 表面に対するそれよりも約2桁小さいことが分かった。5.5.4 の最後に述べたように、 $\text{SmB}_6(001)$ 表面にはいわゆる表面状態電子は余り存在しないと考えられる。したがって $\text{SmB}_6(001)$ 表面は比較的不活性と考えられ、これが酸素を吸着しにくいことの理由であろう。

参 考 文 献

- 1) I. Langmuir: J. Amer. Chem. Soc. **83** 38 (1916)
- 2) ヴェ. エス. フォメンコ: 電子放出特性便覧 (Naukova Dumka) 日ソ通信社
- 3) E. Wigner and J. Bardeen: Phys. Rev. **48** 84 (1935)
- 4) R. Smolukowski: Phys. Rev. **60** 661 (194)
- 5) I. Langmuir and J. B. Taylor: Phys. Rev. **44** 423 (1933)
- 6) A. V. MacRae, K. Müller, J. J. Lander, J. Morison and J. C. Phillips: Phys. Rev. Letter **22** 1048 (1969)
- 7) N. D. Lang: Proc. 2nd Interl. Conf. on Solid Surfaces (1974)
Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt 2, 699 (1974)
- 8) J. C. Tracy and J. M. Blakely: Surface Sci. **13** 313 (1968)
- 9) P. W. Palmberg and W. T. Peria: Surface Sci. **6** 57 (1967)
- 10) 大島忠平 河合七雄: 応用物理 **45** 600 (1976)
- 11) 大島忠平 河合七雄: 真空 **20** 46 (1977)
- 12) K. Kato, I. Kawada, C. Oshima and S. Kawai: Acta. Cry. **30** 2933 (1974)
- 13) C. Oshima, E. Bannai, T. Tanaka and S. Kawai: J. Appl. Phys. **48** 3925 (1977)
- 14) G. V. Samsonov, L. Y. Markovskii, A. F. Zhigach and M. G. Valyashko: Bron, Its Compounds and Alloys, United State Atomic Energy Comission
- 15) J. D. Verhoeven, E. D. Gibson and M. A. Noack: J. Appl. Phys. **47** 5105 (1976)
- 16) P. H. Schmidt, D. C. Joy, L. D. Longinotti, H. J. Leamy, S. D. Ferris: Appl. Phys. Lett. **29** 400 (1976)
- 17) C. Herring and M. N. Nichols: Rev. Mod. Phys. **21** 185 (1949)
- 18) J. C. Tracy and J. M. Blakely: Surface Sci. **13** 313 (1968)
- 19) J. M. Lafferty: J. Appl. Phys. **22** 299 (1951)
- 20) G. V. Samsonov, Yu B. Pederno and V. S. Fomenko: Sov. Phys-Tech. Phys. **17** 1070 (1967)
- 21) N. D. Lang: Solid State Physics **28** (ed. H. Ehrenreich, F. Seitz and Turbull) 252
- 22) J. R. Smith: Phys. Rev. **181** 522 (1969)
- 23) N. D. Lang and W. Kohn: Phys. Rev. **B3** 1215 (1971)
- 24) W. Kohn: Tyoko Summer Lecture in Theoretical Physical Physics, Part. (ed.) R. Kubo, Syokabo, Tokyo (1966) 73
- 25) W. N. Lipscomb and D. Britton: J. Chem. Phys. **33** 275 (1969)
- 26) A. H. Silver and P. J. Bray: J. Chem. Phys. **32** 288 (1960)
- 27) A. H. Silver and T. Kushida: J. Chem. Phys. **38** 865 (1963)
- 28) K. E. Spear: Phase Diagrams, Vol III Materials Science and Technology (Academic Press, Inc. 1976, New York).
- 29) G. Bliznakov, I. Tzolovski and P. Peshev: Rev. Int. Hautes. Temper. et Refract. **6** 159 (1969)
- 30) 山下次郎: 固体電子論, 朝倉書店 152 (1973)
- 31) A. Hasegawa and A. Yanase: J. Phys. F **7** 1245 (1977)
- 32) P. F. Walch, D. E. Ellis and F. M. Mueller: Phys. Rev. **15** 1959 (1977)
- 33) C. Kittel: Quantum Theory of Solids (1963, John-wiley & Sons, Inc. New York)
- 34) P. Nozières and D. Pines: Phys. Rev. **111** 442 (1958)
- 35) G. A. Kudintseva, G. M. Kudintseva, B. P. Sabchenko and B. H. Schrednik: Izv. Akad. Nauk. CCCP. **35** 293 (1971)

- 36) G. A. Kudintseva, G. M. Kudintseva, B. P. Sabchenko and B. H. Schrednik: *Izv. Akad. Nauk. CCCP* **35** 293 (1971)
- 37) C. Oshima and S. Kawai: *Appl. Phys. Lett.* **23** 215 (1973)
- 38) 大島忠平, 青野正和, 河合七雄: *固体物理* **11** 537 (1976)
- 39) C. Oshima, E. Bannai, T. Tanaka and S. Kawai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **16** 965 (1977)
- 40) A. N. Broers: 8th Ann. SEM Symp. (Chicago II TRI) (1975), 662.
- 41) J. D. Buckingham: *Brit. J. Appl. Phys.* **16** 1821 (1965)
- 42) H. E. Gallapher: *J. Appl. Phys.* **40** 44 (1969)
- 43) E. A. Traftand H. R. Philips: *J. Appl. Phys.* **36** 139 197 (1965)
- 44) L. B. Lender and J. Suddeth: *J. Appl. Phys.* **31** 1422 (1960)
- 45) S. Hosoki, S. Yamamoto, K. Hayakawa and H. Okano: Pro. 6th Intern. Vacuum Congr. Kyoto, 1974. *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* **2**, 285 (1974)
- 46) K. E. Spear: *Phase Diagrams, Vol. IV, Materials Science and Technology* (Academic Press, Inc. 1976, New York)
- 47) C. C. Chang: *Surface Sci.* **48** 9 (1975)
- 48) C. C. Chang: *Characterization of Solid Surfaces* (ed. P. F. Kane and G. R. Larrabee, Plenum Press, 1974 New York)
- 49) H. E. Bishop and J. C. Rivere: *J. Appl. Phys.* **32** 1974 (1960)
- 50) C. Oshima, S. Horiuchi and S. Kawai: Pro. 6th Intern. Vacuum Congr. Kyoto, 1974. *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* **2** 281 (1974)
- 51) S. Horiuchi, and C. Oshima: *J. Cry. Growth* **23** 239 (1974)
- 52) 大島忠平, 河合七雄: *応用物理* **44** 538 (1975)
- 53) S. P. Gordienko, E. A. Guseva and V. V. Fesenko: *teplotiz. Vys. Temp.*, **6** 821 (1968)
- 54) H. Ahmed and A. N. Broers: *J. Appl. Phys.* **43** 2185 (1972)
- 55) C. W. Mays, J. S. Vermaak and D. Kuhlman-Wilsdorf: *Surface Sci.* **12** 134 (1968)
- 56) S. Muranaka and S. Kawai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **15** 587 (1976)
- 57) American Institute of Physics Handbook (ed. P. E. Gray, McGraw-Hill, New York 1975).
- 58) L. L. Ames and L. McGraw: *high Temp. Sci.* **7** 44 (1975)
- 59) L. W. Swanson and T. Dickson: *Appl. Phys. Lett.* **28** 578 (1976)
- 60) R. W. Johnson and A. H. Danne: *J. Phys. Chem.* **65** 909 (1961)
- 61) C. E. Lundin: *Rare-Earth Metal Phase Diagram* (ed. F. H. Speeding)
- 62) A. H. Danne: John-Wiley & Sons, Inc. New York 1961) 224.
- 63) A. I. Kaznoff, E. W. Hoyt, L. N. Grossmann: *Advanced Energy Conversion* **3** 167 (1963)
- 64) J. A. Deascon, S. E. R. Hiscocks: *J. Material. Sci.* **6** 309 (1971)
- 65) 河合七雄: *電気化学* **41** 746 (1973)
- 66) T. Landstrom: *Ark. Kem.* **31** 227 (1969)
岡野寛, 二本正昭, 細木茂行, 川辺潮: *真空* **20** 1 (1977)
- 67) 酸化物便覧 (サムソノフ監修, 日ソ通信社).
- 68) E. M. Levin, C. R. Robbins and J. L. Waring: *J. Am. Ceram. Soc.* **44** 89 (1972)
- 69) A. V. Formicher: *Fiz. Tverd. Tela* **9** 316 (1967)
- 70) I. I. Lyakhovshaya, T. M. Zimkina and V. A. Formicher: *Fiz. Tverd. Tala* **12** 174 (1970)
- 71) D. Pines and P. Noziers: *The Theory of Quantum Liquids* (W. A. Benjamin, Inc. 1966, New York).
- 72) F. Wooten: *Optical Properties of Solids* (Academic Press, Inc. 1972, New York).
- 73) J. M. Blakely: *Introduction to the Properties of Crystal Surfaces* (Pergamon Press, Oxford, 1973).
- 74) C. Herring: *Phys. Rev.* **82** 87 (1951)
- 75) K. Kunmann: *Preparation and Properties of Solids State Materials Vol. 1*, (ed. R. A. Lefever, Marcel Dekker, Inc. New York 1971).
- 76) H. C. Longuest-Higgins and M. deV Roberts: *Proc. Roy. Soc.* **224** 336 (1954)
- 77) N. Carbera: *Surface Sci.* **2** 320 (1964)
- 78) L. D. Landau: *Collected Papers of L. D. Landau* (ed. D. TER Haar) 540.
- 79) P. Hartman and W. G. Perdok: *Acta Cryst.* **8** 260 (1955)
- 80) H. Yamauchi, K. Takagi, I. Yuito, and U. Kawabe: *Appl. Phys. Lett.* **29** 638 (1976)
- 81) A. J. Arko, G. Crabtree, D. Karam, F. M. Mueller, L. R. Windmiller, J. B. Ketterson, and Z. Fisk: *Phys. Rev.* **B13** 5240 (1976)
- 82) Y. Ishizawa, T. Tanaka, E. Bannai, and S. Kawai: *J. Phys. Soc. Jpn.* **42** 112 (1977).
- 83) M. Aono, T. Tanaka, E. Bannai, and S. Kawai: *Appl. Phys. Lett.* **31** 323 (1977).
- 84) M. Aono, C. Oshima, T. Tanaka, E. Ban-

- nai, and S. Kawai: J. Appl. Phys. **49** 2761 (1978)
- 85) M. Aono, T. Tanaka, E. Bannai, C. Oshima, and S. Kawai: Phys. Rev. B16 3489 (1977).
- 86) M. Aono, R. Nishitani, C. Oshima, T. Tanaka, E. Bannai: S. Kawai: Proc. Intern. Conf. Solid Films and Surfaces (submitted).
- 87) たとえば C. R. Brundle: Surf. Sci. **48** 99 (1975).
- 88) É. E. Vainshitein, S. M. Blokhin, and Yu. B. Paderno: Soviet Phys. -Solid State **6** 2318 (1965).
- 89) A. Menth, E. Buehler, and T. H. Geballe: Phys. Rev. Lett. **22** 295 (1969).
- 90) R. L. Cohen, M. Eibscütz, K. W. West, and E. Buehler: J. Appl. Phys. **41** 898 (1970).
- 91) J. C. Nickerson, R. M. White, K. N. Lee, R. Bachmann, T. H. Geballe, and G. W. Hull, Jr.: Phys. Rev. **B3** 2030 (1971).
- 92) M. Aono, S. Kawai, S. Kono, M. Okusawa, T. Sagawa: Solid State Commun. **16** 13 (1974)
- 93) J. -N. Chazalviel, Compagna, G. K. Wertheim, and P. H. Schmidt: Phys. Rev. B14 4586 (1976).
- 94) 参考文献としては, たとえば T. M. Buck: Methods of Surface Analysis, edited by A. W. Czanderna (Elsevier Scientific, 1975), 1975, Vol. 1, p. 75.
- 95) 次の書物に収録されたいくつかの論文を見よ. Extended Abstracts for US-Japan Seminar on Physical Properties of Rare Earth Magnetic Semiconductors (Sendai, Japan, 1977).
- 96) M. Aono, R. Nishitani, C. Oshima, T. Tanaka, E. Bannai, and S. Kawai (to be published).
- 97) N. V. Smith and M. M. Traum: Phys. Rev. B11 2087 (1975)
- 98) J. W. Gadzuk: Phys. Rev. B10 5030 (1974)
- 99) A. Liebsch: Phys. Rev. Lett. **32** 1203 (1974)
- 100) M. Aono, R. Nishitani, T. Tanaka, E. Bannai, S. Kawai (to be published)

6. LaB₆ 単結晶熱陰極

6.1 序 論

1951年, Lafferty は一連の金属六硼化物の熱電子放射特性, 高温における蒸発, 熱陰極の支持材料等の陰極材料としての基本的な問題について検討した¹⁾. 特に LaB₆ が優れた熱電子放射特性を持ち, 陰極材料として好ましい特性—高温における化学的安定性, 高温における低い蒸気圧, 単純な加熱による電子放射の活性化—を有することを見だし, 新しい陰極材料としての可能性を開いた. しかし, この年代は新しい電子材料としての半導体の研究と開発に多くの関心が集まり, LaB₆ 熱陰極の実現への努力はなされなかった. 当時は高輝度電子ビームを長時間安定に必要とする技術分野はなく, 日本においても電子顕微鏡の陰極に利用しようとする試みが二, 三あるに過ぎなかった. 1970年代になって, 半導体技術の目覚ましい発展—電子素子の集積化—が, 従来のものより一層優れた電子ビームを必要とするに至った. 輝度が高く, エネルギーのそろった電子ビームを長時間安定に保つことは, ほとんど, 陰極材料の性質によって決る. 例えば, 走査型電子顕微鏡の分解能も陰極材料によって決る. つまり, その分解能は電子ビームの直径に依存し, 電子ビームの最少直径は最終段のレンズ収差が小さく, 陰極からの放出電流密度が大きいくほど小さい. 走査電子顕微鏡の全体の構成の中で電子銃が最も遅れた部分である. これは電子銃のレンズ効果を正確に計算し設計できないことにも一因はあるが, 最大の理由はその輝度の不足にある. このために走査電子顕微鏡の電子光学系の性能を十分に生かすために陰極材料の開発が大切な課題となる²⁾.

超 LSI (超大規模集積回路) の電子ビーム露光によるサブミクロン加工に必要とされる電子ビームは最も質の高いものが要求される. LSIは約10⁴個の回路素子を0.5mm²以下のシリコンチップ上に紫外線を用いて作る. これよりも更に部品密度の高い集積回路を作ることは, 制御しやすく, 高

い分解能をもった電子ビーム技術を用いることによって初めて可能になる. 超 LSI に必要とされるパターンの最小線幅は約0.1μm, 加工精度の極限は約0.01μmである. 従来の加工の概念と異なり超高精度と細度が要求された極限技術である. このために, 電子ビームに求められる輝度, 安定度及び寿命に対する条件は厳しく, 通常のヘアピン型タングステン陰極を利用することはできない. この理由はヘアピン型タングステン陰極には二つの基本的限界があるためである. 第一にタングステンを曲げたときの鋭さに限りがあるために, 先端の電界は低く, この結果空間電荷効果のために放射電流密度がかなり低い値になる. 第二にサブミクロン加工に必要な電子を放出させるには高い温度に加熱しなければならず, 陰極の蒸発速度は大きくなり, その寿命は短くなる.

この結果, 電子ビーム露光用の陰極として熱電子放射効率の高い LaB₆ が着目されるようになった. 仕事関数が低く, 電子放射効率の高い LaB₆ を高輝度電子源として具体化するためには, 陰極の立場から材料の合成方法, 純度と組成の検討はもちろんのこと, (1)それぞれの電子ビーム応用機器に適応した電子銃の構造, 特にウェネルトと陰極間の位置関係, (2)熱陰極先端の曲率半径, (3)消費電力の少ない加熱方法, (4)高温での安定した支持方法, (5)使用中の陰極先端の形状変化についての詳しい研究と実際に使用した場合の評価が必要とされる. LaB₆ を陰極として初めて具体化した IBM の Broers は1965年頃から1975年頃までに焼結 LaB₆ を用いた電子銃の実現と電子ビーム露光への応用に努力した^{3,4,5)}. Broers は半導体の超微細加工を念頭において, 高輝度ビームを得る目的で陰極表面の静電場勾配を大きくし, 空間電荷効果による放出電子ビーム強度の低下を少なくすることを目指した. これを実現するために, 焼結体先端を機械研磨 (曲率半径, 約10μm) して先端陰極にし, 陽極と陰極との間の電場勾配を150kV/cmにした. 焼結体と支持材料との反応

を防ぐために、他端を銅ブロックに固定し、これを油冷した。陰極加熱の消費電力を少なくするよう電子衝撃と熱輻射を組合せ先端に近い部分を加熱した。しかし、輝度を1桁向上させるのに5年に近い年月を要した。この問題はウェネルト電極の構造と陰極先端の相対位置を変えることによって解決された。この結果、先端の曲率半径を $1\mu\text{m}$ にして輝度 $4 \times 10^6 \text{A/cm}^2 \text{ str.}$ (加速電圧, 20kV)を得た。真空度が 10^{-6}Torr より良い場合には、陰極寿命は単に LaB_6 の蒸発のみによって決ることも明らかにした。電子ビーム露光機の本体は走査型電子顕微鏡と機構上の類似点を多くもっている。このために、この電子銃を走査型透過電子顕微鏡に用いて、 75kV の加速電圧で $1.5 \times 10^7 \text{A/cm}^2 \text{ str.}$ の高輝度ビームを作り、点間距離 $7\text{\AA}$ の分解能を得ることができた⁶⁾。この電子銃の実現によって、寿命の長い、輝度の高いしかも高温における機械的安定性の良い電子ビーム源を作ることができた。しかしながら、タングステンよりも若干高い真空度を必要とする。Broersの電子銃は大きい加熱電力を必要とするために従来の装置にそのまま用いることはできない。やや機械的な安定を犠牲にして、加熱電力が低く、従来の電子ビーム応用機器に装着しやすい電子銃にVogel型がある⁷⁾。この電子銃は焼結 LaB_6 をパイロリチックグラファイトで圧着、固定した。グラファイトは耐熱性があり化学的に安定で、C軸方向の電気抵抗が大きいため低い電流値で温度が上昇して、十分に LaB_6 陰極を加熱することができる。陰極先端形状について、曲率半径を $250\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の範囲で変え、それぞれの輝度が検討された⁸⁾。その結果、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極大を示すようになり、曲率半径の減少と共に極大値は低い放射電流側に移行する。陰極先端の電場勾配もウェネルト電極の穴の大きさ、先端位地を変えて計算と電子放射の実験がなされた^{9,10)}。

従来の LaB_6 熱陰極には焼結体が用いられている。焼結体では結晶粒内と粒界とでは化学組成と構造が異なり、しかも、粒境界に不純物が濃縮される。組成と構造の不均一性と電子ビーム特性の関連については特に研究されていない。焼結体 LaB_6 表面では不均一な電子放射が起こり、放射

電子ビーム断面の強度分布はいくつかのピークを示し、その形状は時間と共に変化する。この電子放射密度の高い部分を“lobe”と呼び、これが電子ビーム不安定の原因になる^{9,11,12)}。

硼化ランタン熱陰極のもっている多くの問題点は焼結体材料それ自身に起因している。焼結体は純度の高い材料ではなく、なによりも不均一な粗材である。したがって単結晶陰極を用いることによって欠点の解決を図った。陰極の間接加熱は電子銃の構造を複雑にし、寸法も大きくするために通電による直接加熱の方式を採用した。従来の電子ビーム応用機器の電子源部の大幅な設計変更なく使用するようにする。陰極の支持方法は単結晶チップを電子ビーム溶接で固定するか、グラファイトで圧着、固定したVogel型電子銃を採用した。

蒸着膜陰極の可能性とフィールドエミッションについても予備的な実験を進めた。

本研究は第12研究グループの客員研究官である大阪大学、助教授、志水隆一氏との共同によるものである。

6.2 耐熱金属支持熱陰極^{13,14)}

6.2.1 電子銃の構成

このタイプの電子銃はヘアピン型タングステン熱陰極をそのまま LaB_6 単結晶に置き換えることを目的とするために単結晶チップを耐熱金属タンタルに電子ビーム溶接することによって固定した。

熱陰極とした単結晶チップは3回ゾーン精製した高純度単結晶を用いた。前に述べたように、3回ゾーン精製した単結晶の含有不純物は通常分光分析では検出できず、熱陰極の使用温度である約 $1,500^\circ\text{C}$ の温度に加熱しても結晶内部から陰極表面への炭素の拡散と偏析は見られない、つまり十分に炭素不純物が除去された良質の結晶である。まず、反射ラウエ法を用いて結晶方位を決定し、放電加工によって目的の形状の単結晶を得た。 LaB_6 はダイヤモンド切断機あるいは超音波加工機によっても加工できるが、放電による方法が最も加工精度が良い。単結晶チップの大きさは $0.2\text{mm}\phi \times 4\text{mm}$ である。先端の曲率半径は必要とされる電子ビームの輝度と放射電流によつて決る。この電子銃作製に当って、単結晶チップ先端の加

工を電解研磨によって行った。電解研磨を行う前にあらかじめ単結晶チップを陰極支持材料である厚さ 0.05mm のタンタルリボンで両側からはさみ電子ビーム溶接で固定した(図 1)。図 1 に示したように、電解研磨の一方の電極を白金リング

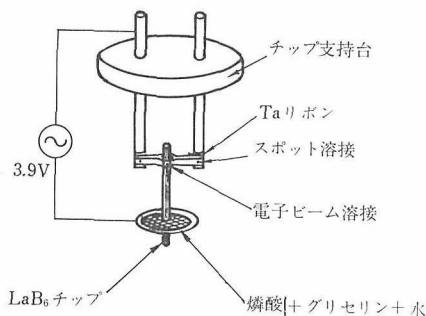


図1 単結晶の電解研磨と陰極支持。

として、このリング内に磷酸(30%)、グリセリン(20%)、及び水(50%)の電解研磨液を膜状に保った。印加電圧3.9V、交流60Hzを用い、電解中に研磨液を数回取り換え研磨液の汚れを除いた。このような研磨法を採用したのは、単結晶先端を鋭くするためであり、この結果、図2に示したように1 μ m以下の先端半径をもった単結晶チップを作製することが可能になった。この陰極をEPMA, JAX-3に装着した電子銃を図3に示してある。

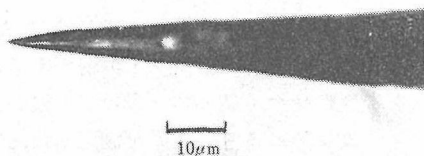


図2 電解研磨法で先端を鋭くした単結晶チップ

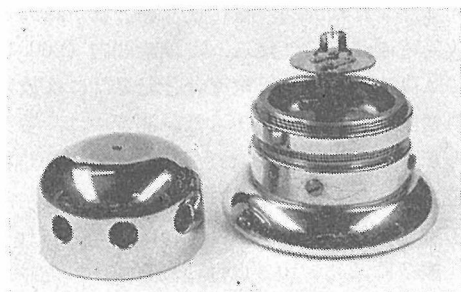
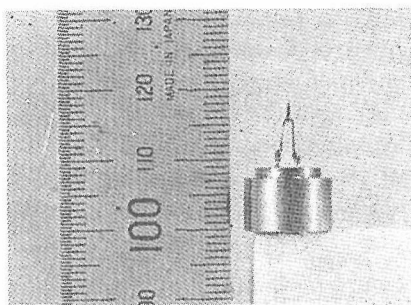


図3 EPMA, JAX-3の硼化ランタン単結晶熱陰極

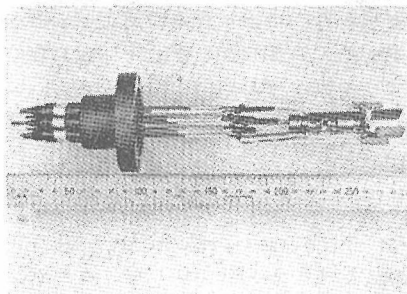
陰極線管の熱陰極には酸化物が採用されている。酸化物を用いた理由は、(1)陰極線管中では真空度が良いために残留ガスによる電子ビーム強度の低下がなく、(2)酸化物の仕事関数が小さいために使用温度(約1,000°C)が低く、容易に高温部(熱陰極)を陰極線管中の小さい体積に閉じ込め得るからである。しかし、酸化物陰極は半導体であるために、電気伝導度が小さく連続的に高輝度の電子ビームを取り出すことができない。陰極線管においても、高輝度電子ビームを得るために、タングステンに比べて使用温度の低いLaB₆単結晶チップを使用することを試みた。このために、図4に示すように、電子銃部の酸化物陰極をタンタル支持LaB₆単結晶チップで置き換えた。

6.2.2 電子ビームの評価

この実験はLaB₆単結晶陰極として最初の試みであるために、ヘアピン型タングステン陰極と同じ使用条件でタングステンとの比較に重点を置いた。更に、このタイプの電子銃は電子ビーム応用機器、であるSEM, CEM, 陰極線管等の電子銃部の大幅な設計変更することなく使用できるかどうかを確かめた。



(a)



(b)

図4 陰極線管の硼化ランタン熱陰極 a)陰極支持台 b)電子銃

このために、電子銃部の真空度はタングステンと同じ $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torr の低い条件にした。もちろん、この真空度は LaB_6 熱陰極の実用上の最適使用条件ではなく、安定な電流を得るためには $10^{-6} \sim 10^{-7}$ Torr が必要である。日本電子、EPMA、JAX-3 の熱陰極にタンタルリボン固定 LaB_6 単結晶チップを装着した。タングステンと LaB_6 とを使用した場合の分解能、いいかえれば電子ビームの輝度を比較するために、通常広く用いられている方法、磁気テープの微粒子の走査二次電子線像のコントラストを比較した。両陰極での実験条件の違いはプローブ電流がタングステン陰極で $1.5 \times 10^{-10} \text{A}$ 、 LaB_6 熱陰極で $5 \times 10^{-10} \text{A}$ とわずかに異なる点のみである。プローブ電流の変動は観測中で約数%程度であり、電流の大幅な変化は認められなかった。以上の実験条件で観測した二次電子線像を図5に示した。明らかに、 LaB_6 陰極を使用した場合が像のコントラストが良い。この結果から、輝度を粗く当て見ると、タングステンからの電子ビームよりも1桁以上高いと結論された。

この実験では、タングステンと同じ条件で測定を行ったため、ウェネルト電極の穴は 2.0mm、チップ先端をウェネルトより 0.6mm の深さに置いた。これはヘアピン型タングステン陰極の最適条件ではあるが、先端の鋭い LaB_6 単結晶の最適構造ではない。

電子ビームの安定性と陰極の寿命は電子銃の真空度、残留気体の種類によって大きい影響を受ける。したがって、熱陰極が長時間にわたって安定に動作し得る真空度を定めることは実用化にとって大事な問題である。予備的実験として、真空の急激な変化が放出電子ビームの安定度にどの程度の影響をもつかを調べた。更に、理想の真空条件に近い油拡散ポンプを使用しないクリーンな 10^{-7} Torr の高真空中での電子ビームの安定性について検討した。

この実験には、図4に示した陰極線管の電子銃を用いた。電子ビームの測定装置を図6に示した。この装置はイオンポンプとゲッターポンプを用いて 10^{-9} Torr の超高真空を保つことができ、更に、電子ビームを蛍光板上に移動させ得るように真空容器に対して電子銃を傾斜することが可能

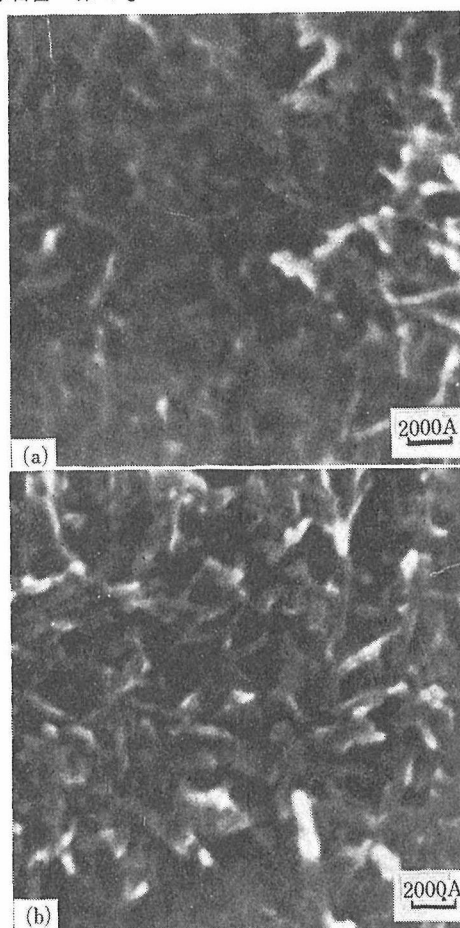


図5 磁気テープの微粒子の二次電子線像 a)ヘアピン型タングステン陰極 b) 硼化ランタン単結晶陰極

にした。横方向の強度分布を測定するために、250 μm の空隙のあるナイフ・エッジ上に電子ビームを走査させナイフ・エッジの下に置いたファラディ・カップによって電流を測定した。

7 Wの電力によって単結晶陰極を1,550 $^{\circ}\text{C}$ ($\pm 50^{\circ}\text{C}$)に加熱し、加速電圧は3kVであった。30分間加熱すれば表面の酸化膜及び汚れが除去されて放射電流は安定になる。実験時間内(200時間)では高速 Keithley 電流計と記録計には放射電流の変動が認められなかった。測定中に、蛍光板上のビームスポットの位置がほとんど変動しないことから、タンタルリボン固定熱陰極でも、熱による陰極先端のドリフトは少ないと考えられよう。

図7に、 2.3×10^{-6} Torr の高真空中における横方向の電子ビームの強度分布を示した。この曲線は熱電子放射において理論的に予想されるガウス曲

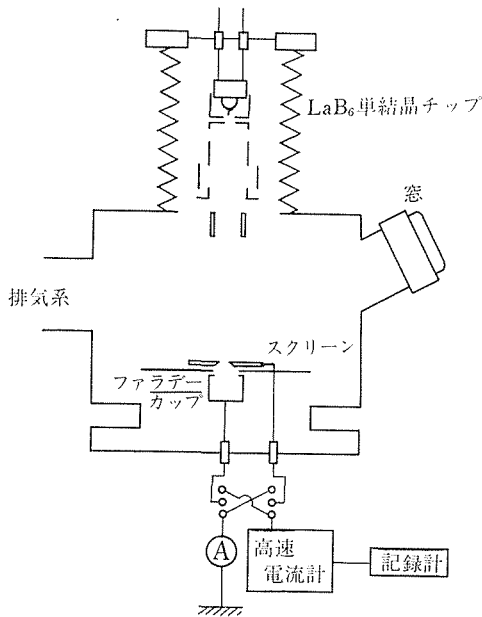


図6 硼化ランタン単結晶陰極の放射電流の安定度と電子ビーム断面の電流強度分布の測定装置. 真空度 10^{-9} Torr

で急変しても電流の変化はほとんど認められな

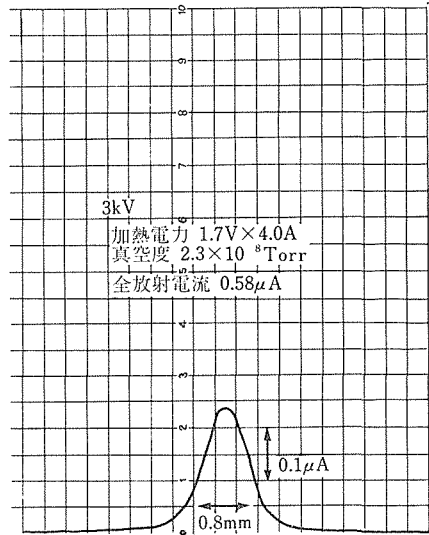


図7 電子ビーム断面の放射電流強度分布

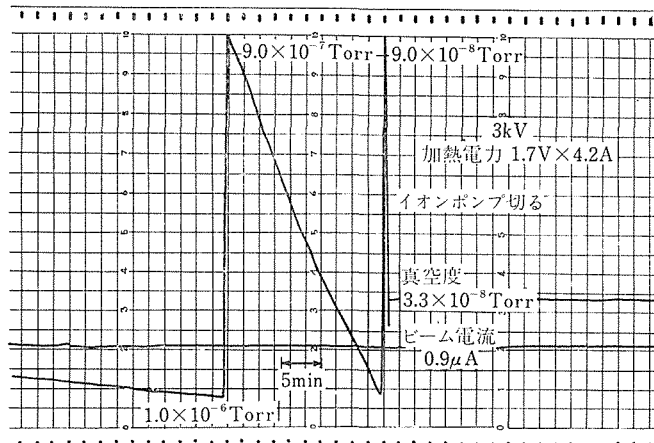


図8 真空度の変化と放射電子ビームの安定性

線に近い。既に述べたように、焼結体におけるビーム断面の強度分布はいくつかのピークを示し、しかもそれらが時間と共に変動した。しかし、単結晶陰極からの電子ビーム強度分布が滑らかな曲線を示すことは優れた特徴の一つである。

真空度の急激な変化による電子ビーム不安定性を検討するために、200 時間使用後に、イオンポンプを止め放射電子ビームの時間変化を調べ、その結果を図8に示した。この結果から明らかなように真空度が 3×10^{-8} Torr から 1×10^{-6} Torr ま

い、 1×10^{-6} Torrの真空中でも安定な電子ビームが得られるが、 10^{-7} Torr にすれば、電流の安定度 $\Delta I/I$ はほぼ $10^{-3}/\text{hr}$ となり、しかも長時間にわたって安定性を保つことができる。この結果から初めて単結晶陰極の見通しを得ることができた。LaB₆ 単結晶をタンタルリボンにビーム溶接で固定するという極めて簡単な構造でも十分に使用できることが明らかとなり、ひいては電子銃部の大幅な設計変更の必要もなく利用されるであろう。使用後、何回も空気にさらしても、電子ビームの

安定性に何等の影響をも与えなかった。

6.3 Vogel 型電子銃¹⁵⁾

6.3.1 電子銃の構成

最も質の高い電子ビームを要求している分野は超 LSI のサブミクロン加工である。エレクトロニクス工業において超 LSI の実現は最大の課題であると同時に、この実現を可能にする電ビームを開発する、いいかえれば陰極を創り出すことは、電子ビーム利用の面で大きい波及効果をもっている。安定した電子ビームを長時間にわたって得るための技術上の大事な問題の一つは、1,500～1,700°C の高い使用温度において長い時間の間に陰極先端が移動しないということである。LaB₆ は高温で金属との反応性を増すために、安定に支持する方法を見いだすことがなおいこと大切になる。前に求べたタンタルリボン固定単結晶は高温で電子ビームリソグラフィーに必要な時間にわたって陰極位置を一定に保つことが困難である。このために LaB₆ との反応をほとんど無視できるパイロリテックグラファイトで単結晶チップを圧着固定

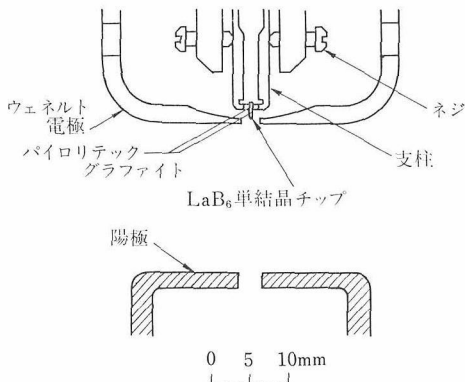


図9 硼化ランタン単結晶熱陰極を用いたVogel型電子銃

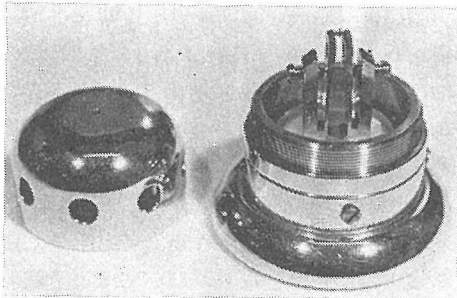


図10 硼化ランタン単結晶熱陰極を用いたVogel型電子銃とウェネルト電極（日本電子）

し、機械的安定性においてより優れた Vogel 型電子銃を採用した。

この実験はヘアピン型タングステン陰極との比較に重点をおいたために、輝度と寿命 に関しての LaB₆ 最高のデータではない。予備的実験として LaB₆ 焼結体陰極との比較も行った。

図9、図10に電子銃の構造を示した。支持棒は直接加熱による変形を減少させるためにステンレススチールを用いた。LaB₆ 単結晶チップを低電力（10W 以下）で1,500～1,600°C まで温度を上げられるよう小さくし、約1×1×4mm とした。先端加工は電解研磨と機械研磨の両方法を採用した。焼結体陰極の先端は機械研磨されているために、機械研磨による単結晶チップは主に焼結体との比較に用いられた。1×0.8×0.6mm の大きさのパイロリテックグラファイト2個で単結晶をはさみ、ネジによって圧着固定した、しかし、グラファイトは比較的柔らかく、ネジによって両側より同じ力を加えることは難しい。このために図11に示したようにバネを利用して圧着した。

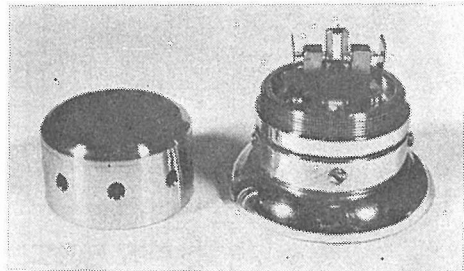


図11 硼化ランタン単結晶陰極を用いた改良型の Vogel 型電子銃（日本電子）

ウェネルト穴の直径は 2.5mm、陰極先端はウェネルトより 0.2mm 深い場所に位置させた。この構造を採用すると、使用温度 1,550°C に加熱するには 7W（2.3A×1.7V）で十分であるために、ヘアピン型タングステン陰極の供給電源を用いることが可能であった。加熱電力は間接加熱方式を採用した IBM の Broers 型電子銃（約 20W）に比べるとかなり低い。

6.3.2 電子ビームの評価

図12に電子ビームの測定系を示した。既存の EPMA（JEOL-JAX3）を改良して用いたために、電子銃部の真空度は 10⁻⁵Torr 台とかなり低い。輝度測定に必要な陰極温度は、電子銃の容器とウェネルト電極に穴をあけて LaB₆ チップを直

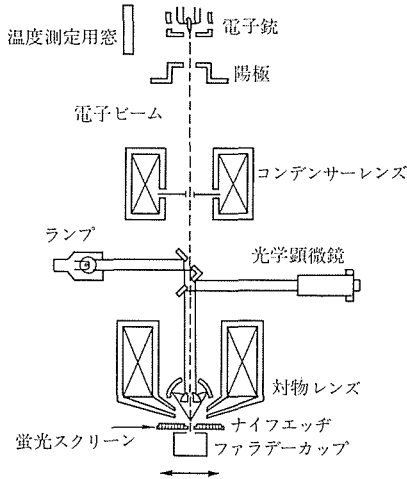


図12 電子ビーム評価装置 (JEOL-JAX 3 の改良)。真空度 10^{-5} Torr

接観察できるようにし光高温計で温度測定を行った。クロスオーバー像の観察はコンデンサーレンズによって試料台の蛍光板上に結像させて光学顕微鏡によって観察した。クロスオーバー像はコンデンサーレンズによって2.8倍に拡大されている。この倍率は陰極上にメッシュを張り、その像を蛍光板上で観察することによって決めた。クロスオーバー像の電流強度分布は、2枚のナイフ・エッジを直行させて、それぞれをX、Y方向に一定速度で移動させて、ファラデーカップにはいる電子ビームの電流値を測定することによって行った。クロスオーバーの大きさは横方向の積分強度分布の面積の10~90%となる距離とした。この直径は全放射電流の56%になる。輝度の計算はJoyとOatleyによって提案された方法を用いた。

ヘアピン型タングステンと LaB_6 単結晶陰極の電子ビーム特性を同じ真空度と加速電圧で測定した。輝度の測定結果を図13と表1に示した。タングステン陰極はバイアス抵抗を下げると輝度は徐々に大きくなり、20kV、2400°Cの理論輝度 $3 \times 10^4 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{str.}$ に近づく。一方、 LaB_6 の場合にはバイアス抵抗にあまり依存しない。図13から明らかに、 LaB_6 の輝度はヘアピン型タングステン陰極の約10倍以上の高輝度を示している。しかし、仕事関数とRichardson定数の実測値から求めた理論輝度のほぼ半分以下である。この原因はいろいろ考えられるが、一つには LaB_6 の特質を十分に生かす電子銃の構造ではないであろう。

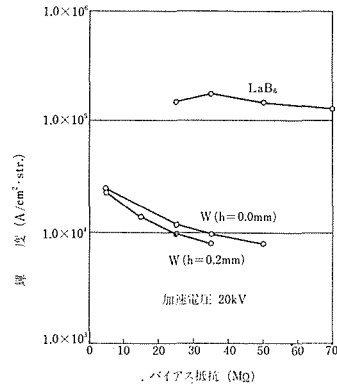


図13 硼化ランタン単結晶陰極とヘアピン型タングステン熱陰極との輝度の比較

表1 ヘアピン型タングステン陰極と硼化ランタン単結晶陰極の輝度の比較

陰極	輝度 ($\text{A/cm}^2 \cdot \text{str.}$)		加熱温度
	10kV	20kV	
W-ヘアピン	1.4×10^3	5.7×10^3	2400°C
LaB_6 -単結晶チップ	3.2×10^4	1.5×10^5	1550°C

現在では $10^6 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{str.}$ の高輝度電子ビームが再現性よく得られている。図14に、ファラデーカップで測定した放出電子ビーム強度の時間変化を示した。測定中の真空度は 1.3×10^{-5} Torr である。放射電流の変動を補償するためのフィードバック回路を用いてないために、放射電子ビームの安定性を直接示す結果と見なすことができる。図11から明らかなように、真空度が変動しても放射電流はほとんど変化せず、 $10^{-3}/\text{hr}$ の安定度を示した。図14の上部に加速電圧20kV、チップ温度が1,550°Cのときのクロスオーバー像を示した。この像は蛍光板が飽和しているとはいえ、電子ビーム断面の強度分布がガウス曲線に近いことに対応して、焼結体で観察されたクロスオーバー像の明暗は見られない。つまり、電子ビームの不安定性の原因になる“lobe”が観察されないことは実用化への大きい進歩である。陰極加熱後、蛍光板上のビームスポットの明るさは徐々に増加するが、焼結体でしばしば観察されるスポットの分裂は認められなかった。

以上の実験は油拡散ポンプを用いた真空系で行

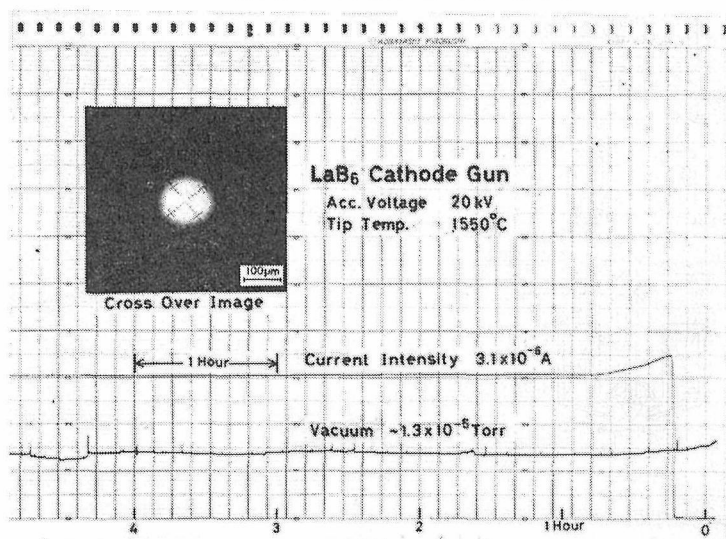


図14 放射電子ビームの安定性とクロスオーバー像

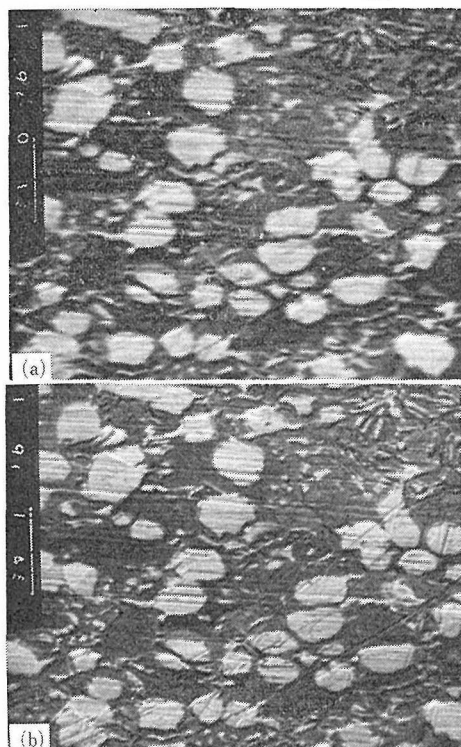


図15 Ag-Cu 合金の走査線像

- a) ヘアピン型タングステン陰極
- b) 硼化ランタン単結晶陰極

った。イオンポンプの排気系をもち、到達真空度が 10^{-7} Torr である AES-SEM (JAMP-Ⅲ) の電子銃として装着した。ヘアピン型タングステン陰極との分解能の比較を Ag-Cu 合金の走査像で行った。図15の結果から明らかなように、LaB₆熱陰極

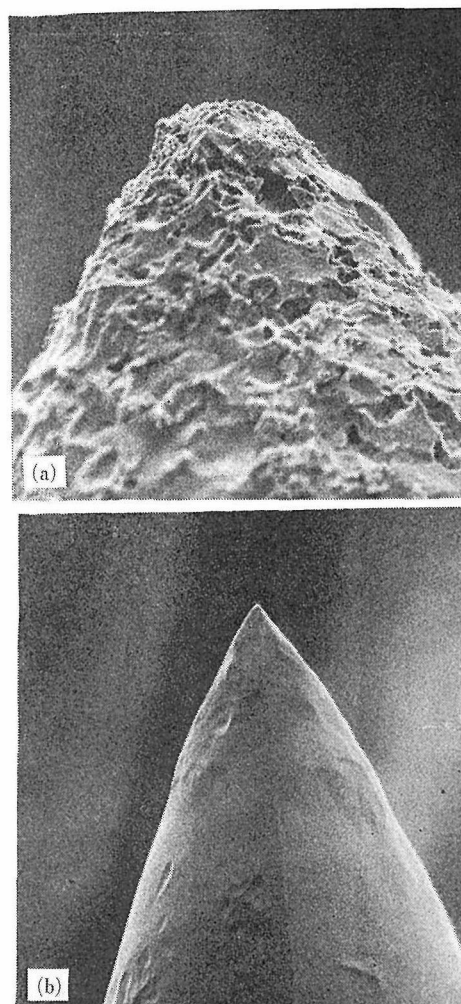


図16 使用後の焼結および単結晶陰極の SEM像

を用いた方が像のコントラストはより優れている。しかし、この場合も LaB_6 単結晶陰極を最も良い条件で使用しているわけではない。

IBM を中心として、国内外で焼結体 LaB_6 熱陰極が使用され、電子ビーム露光には単結晶は検討されていない時期であった。このために、単結晶と焼結体との比較が意味をもってくる。従来、焼結体陰極の欠点として、電子ビームの不安定性と寿命(それでも、400 時間使用可)及び製品にむらがあることが指摘されていた。予備の実験としてイオンポンプを用いた 10^{-7}Torr の真空中で約400時間使用した後の SEM 像を比較して、熱陰極表面の変化を調べた(図16)。焼結体の表面形状は使用前に比較して著しい変化を示している。前に述べたように、イオン衝撃による表面構造の変化は結晶粒界で最もはげしい。恐らく、高温における蒸発、残留ガス(特に酸素)との反応による蒸発も粒境界で優先的に起るであろう。この結果、焼結体の表面に著しい凸凹が生じた。一方、単結晶表面はわずかにファセットの生成が見られるが、むしろなめらかになっている。この結果から、いずれがより安定な電子ビームを供給し得るかは明らかである。焼結体の表面形状の変化にもなって電子放射面と表面での電場勾配は変化する。焼結体は真空度に対して敏感で、特に 10^{-6}Torr の領域では電流安定度が著しく低下して数%を越えることが少なくない。輝度も時間と共に減少し、最初の値の約1/2に低下する。焼結体を長時間使用すると表面に金属と思われる不純物が局在するようになる。以上の予備の結果を総合すると、焼結体 LaB_6 陰極より単結晶がはるかに優れた特性を持つことは明らかである。

6.4 焼結膜陰極¹⁶⁾

真空計、X線管球、質量分析器あるいはイオン銃の電子源には必ずしも先端陰極を必要としない。このために、焼結膜の陰極作製を検討した。

焼結膜の下地として、 LaB_6 との反応性の悪い Re 金属が適当と考えられるが、 LaB_6 との密着性が良くない。そこで、下地金属としてタンタル金属を選んだ。タンタル素材に厚さ 0.1mm、幅 2mm のテープを用いた。タンタルと LaB_6 との化学反応について良く知られていないために、その

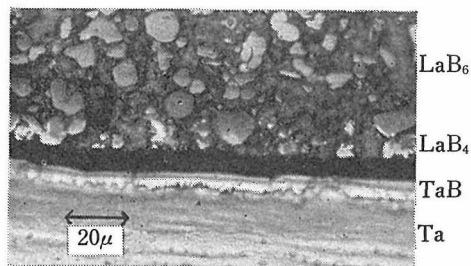


図17 タンタル—硼化ランタン界面の断面

間の反応生成物を調べた。タンタルテープ上に LaB_6 を塗布して、 10^{-7}Torr の真空中で、 $1,400^\circ\text{C}$ 、4 時間加熱した。X線によって界面生成物が LaB_4 と TaB であることを確かめた。両者の反応によって LaB_6 の B の一部が Ta 中に拡散することによって $\text{LaB}_6 \rightarrow \text{LaB}_4$ 、 $\text{Ta} \rightarrow \text{TaB}$ となる。図17に試料断面を示した。断面の暗い部分が空隙であり、このために LaB_6 焼結層ははがれやすい。 $1,600^\circ\text{C}$ で4 時間加熱すると LaB_6 のほとんどが LaB_4 に変化する。

反応を押さえ、密着性の良い焼結膜を作るために炭化したタンタルを下地とした。粒径が $5 \sim 10 \mu\text{m}$ の TaC をエチルアルコールで混合し、これをタンタルテープ上に $30 \mu\text{m}$ の厚さに塗布する。 10^{-7}Torr の真空中で $1,850^\circ\text{C}$ と $2,050^\circ\text{C}$ の温度で30分間加熱した。 $2\text{TaC} \rightarrow \text{Ta}_2\text{C} + \text{C}$ となり C は Ta 中に拡散して表面に密着性の良い Ta_2C 膜が形成される。表面 TaC は超音波洗浄によって取り除いた。 LaB_6 を陰極として用いるためには、 Ta_2C の膜厚が約 $10 \mu\text{m}$ 程度で良い。次に、 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ の粒径の LaB_6 粉末をエチルアルコールと混合して約 $50 \mu\text{m}$ の厚さに塗布する。これを、 10^{-7}Torr で $1,600^\circ\text{C}$ 、10分間焼結する。このようにして焼結された膜は密着性も良く、熱及び機械的に安定であった。図18に試料断面を示した。高温における化学的安定性を調べるために同じ真空度で $1,400^\circ\text{C}$ 、 $1,510^\circ\text{C}$ 及び $1,620^\circ\text{C}$ に4 時

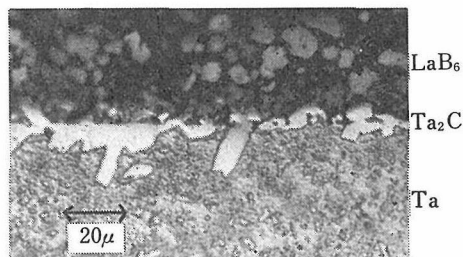


図18 炭化タンタル—硼化ランタン界面の断面

間加熱した。1,510°C以上の温度では何の変化も見られなかった。

陰極としての可能性を調べるために、熱電子放射の実験を行った。放射電流密度は1,500°Cで50mA/cm²であった。しかし、160時間の使用後に10%減少した。1,400°Cでは440時間の後に始めて10%減少した。

真空計及び質量分析器に必要とされる電子ビーム密度は10mA/cm²以下であるために、約1,010°Cの使用温度で十分である。この温度では長い寿命が期待される。したがってタングステンよりも低い温度で使用でき、また、酸化物陰極とほぼ同じ使用温度であるが、残留ガスに対して強いという長所をもっている。

6.5 単結晶チップからの電界放射¹⁾

電界放射電子源としての利用を検討をするために、LaB₆単結晶チップからの電界放射の予備的な実験を行った。単結晶はほぼ〈100〉方向からのフィールドエミッションパターンの観察を行った。この実験では先端の曲率半径が小さいほど陰極先端にかかる電圧は大きくなり電子放射が容易になる。このために、単結晶チップ先端の加工は電解研磨によって行い、これをタンタルリボンに電子ビーム溶接によって固定した。パターンの観察は3×10⁻⁹Torrの超高真空を保つことができる図19に示した装置で行った。結晶方向の設定はスクリーン上のスポットと結晶面とが対応できるように調整した。まず、1,500°Cの温度に数分間加熱すると、表面に附着した汚れ、酸化物層が除

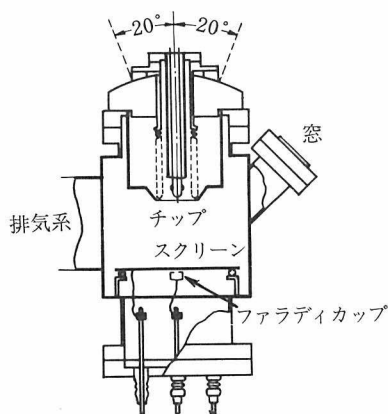


図19 フィールドエミッション観察用装置、真空度 3×10⁻⁹ Torr

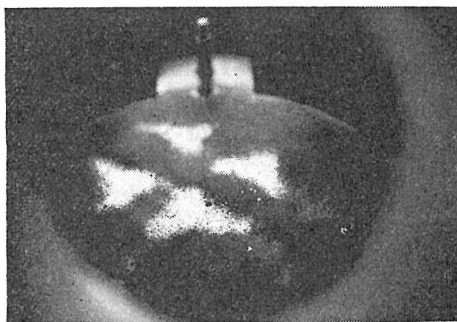


図20 硼化ランタン単結晶チップのフィールドエミッションパターン

去されて平滑な表面が得られた。

単結晶チップに3kVの電圧を印加すると、図20に示したフィールドエミッションパターンが観察される。このパターンは四回対称をもつように考えられ(310)面に対応すると推定される。全放射電流は50μAであった。しかし、数分後にパターンは不明瞭になり、放射電流も減少する。この原因は、残留ガスの吸着に基づくものであろう。1,500°Cで瞬間的に加熱すると、再び図20のパターンが現れる。しかしながら、瞬間的な加熱を数回繰り返すと別の結晶面からのスポットが現れ、もはや図20のパターンは再現しない。

したがって、現在の予備的な実験からは再現性のある安定なフィールドエミッションパターンは得られていない。

参考文献

- 1) J. M. Lafferty: J. Appl. Phys. 22 299 (1951)
- 2) C. W. Oatleg: "The Scanning Electron Microscope Part I, Cambridge University Press 1972.
- 3) A. N. Broers: J. Appl. Phys. 38 1991 (1967)
- 4) A. N. Broers: J. Phys. E. 2 273 (1969)
- 5) H. Ahmed and A. N. Broers: J. Appl. Phys. 43 2185 (1972)
- 6) A. N. Broers: J. Vac. Sci. Technol. 10 973 (1973)
- 7) S. F. Vogel: Rev. Sci. Inst. 41 585 (1970)
- 8) W. Stickel and H. C. Pfeiffer: 12th Symposium on Electron, Ion and Laser Beam Technology (1973).
- 9) H. Ahmed and E. Munro: J. Vac. Sci. Technol. 10 972 (1973)
- 10) S. D. Ferris, D. C. Joy and H. J. Leamy

硼化ランタンに関する研究

- 11) J. D. Verhoeven and E. D. Gibson: J. Phys. E. Sci. Inst. 9 65 (1976)
- 12) A. N. Broers: Scanning Electron Microscopy (1975).
- 13) R. Shimizu, Y. Kataoka, S. Kawai and T. Tanaka: Appl. Phys. Let. 27 113 (1975)
- 14) R. Shimizu, T. Shinike, S. Kawai and T. Tanaka: Japan. J. Appl. Phys. 16 669 (1977)
- 15) R. Shimizu, T. Shinike, S. Ichimura, S. Kawai and T. Tanaka: J. Vac. Sci. Technol. 投稿中
- 16) S. Muranaka and S. Kawai: Japan. J. Appl. Phys. 15 1809 (1976)
- 17) R. Shimizu, Y. Kataoka, T. Tanaka and S. Kawai: Japan. J. Appl. Phys. 14 1089 (1975)

7. 結論及び将来の展望

硼化ランタンとその関連物質の合成、物性、表面、及び、それ等を基礎とした単結晶陰極の作製の立場から総合的に研究を進め、金属六硼化物の“結合と電子構造”と表面状態について徐々に明確な輪郭が浮び上り、高輝度単結晶陰極実現への確実な見通しを得ることができた。

合成に関しては、その温度が高いために、純度の高い粉末を作ることが困難である。不純物除去の方法は、後で述べるゾーン精製が最も有効である。このために、むしろ経済的な観点から合成温度を下げ、かつ、収率を高める方向で、熔融塩電解法による合成を試みた。さまざまなフラックス組成を用いて、陰極挙動を調べ、生成反応の機構を推定した。希土類金属とアルカリ金属との固溶系の六硼化物をも容易に作り得ることが明らかになった。しかし、この合成方法では、熔融塩の電気分解を含むために、反応機構について未知の部分が多い。将来、基礎的な研究と相まって、電流をコントロールすることによる単結晶の育成も考えられよう。

硼化ランタン蒸着膜は、真空計、X線源、あるいは、イオン源に用いる電子源への利用が考えられる。出発点の研究として、蒸着膜の作製、特にMgO単結晶表面へのエピタキシャル成長の条件を検討した。空気中あるいは真空中劈開した表面へのエピタキシャル成長に及ぼす下地結晶温度と蒸着速度の影響を研究した。清浄に近い表面で初めてエピタキシャルに成長し、下地結晶温度の上昇と共に、蒸着膜の配向性は増加し、その温度が上り過ぎると配向性は乱れる。更に、蒸着速度が増すと、エピタキシャル生長に必要な下地温度が上昇することも一般に認められた実験事実と同じである。MgOとLaB₆の格子定数の差が小さいのにもかかわらず、金属と比較すると高い下地温度を必要とするのは硼化ランタンが強い共有結合性の物質であるためである。方向性のある結晶粒の集りではなく、連続したエピタキシャル膜を作るためには、まず、下地温度を低くし、蒸着速度をお

そくして蒸着し、次に、下地温度を高くして蒸着速度を早めることで得られる見通しを得た。

高融点物質である金属硼化物の単結晶は金属フラックス法及びフローティングゾーン法によって育成することが可能であった。しかし、アルミニウムフラックス法では溶解度が小さく、核発生数が多いために大きい単結晶を得ることが困難である。結晶面の良く発達した結晶を育成することが可能であるが、フラックスとして不純物を含みやすい欠点がある。伝導電子数が少なく、高周波による加熱の困難なアルカリ土類金属六硼化物CaB₆、SrB₆、BaB₆の単結晶育成には適している。比較的大きく純度の高い希土土類六硼化物の単結晶の育成はガス圧下のフローティングゾーン法によって初めて可能になる。ゾーン精製によって純度は向上し、しかも、定比の化学組成の単結晶が得られる。しかし、不純物として含まれた他の希土類元素の除去は、このような物理的方法では不可能であった。硼化ランタン単結晶育成の問題は、融帯の表面張力が小さいことにある。このために、融帯を安定に保つことが困難であり、不安定になることによって結晶性が悪くなる。結晶性の良い単結晶を得るためには、温度、融帯の移動速度等のより注意深いコントロールが必要となろう。単結晶育成の次の研究課題は、熱陰極の電子ビーム特性、その再現性及び寿命に及ぼす材料の問題点を明らかにし、安定した電子源を得る立場から単結晶育成の方法を再検討することであろう。このような目的の設定によって、更に良質の単結晶を作ることが可能になろう。

硼化ランタンの物性に関する研究は、この物質が、なにゆえに硬く、電気抵抗が小さいかを明らかにするために、“結合と電子構造”に焦点を合わせて研究を進めた。硼化ランタンの特徴を次のように述べるができる。硬さと、高融点の原因である強い固体の凝集力の主な部分は、硼素原子間の共有結合に基づき(NMR、音速)、価電子帯を構成する波動関数の多くは硼素原子の2s2p軌道

である (XPS). 希土類イオンの価電子状態は, 3 価の状態, 3 価と 2 価の混合原子価状態及び 2 価の状態に分類される (XPS, NMR). 3 価のランタンイオンと負の電荷をもっている硼素格子の間の静電的相互作用は伝導電子の空間分布によってシールドされ, むしろ正の価数の小さいアルカリ土類金属六硼物のイオン結合より弱められている (NMR の四重極分列, ラモンスペクトル). 弱く結合したランタンイオンによるエネルギーの低い光学振動モードが予想される (比熱). つまり, 硼化ランタンは極端に“硬い部分”と“柔らかい部分”とが共存していると考えられよう. 硼化ランタンが“硬い”という特質は, 第一近似として硼素格子の共有結合性によって説明され, “柔らかい部分”は伝導電子のシールド効果によってもたらされるであろう. ここで初めて, 伝導電子の結合に及ぼす影響が見られる. 伝導電子が結晶格子中を動く場合に, 不純物による散乱と通常の金属に見られる音響モードによる散乱以外に, B_2^- と La^{3+} による分極性光学モードによっても散乱される (電気伝導の温度変化). フェルミ面は Γ 点ではなく, X 点に存在し, 多重連結構造を示し, 伝導電子は単なる自由電子ではない. 実験的に求めた電子構造と, 長谷川氏のバンド計算の結果 (前述) を照合すると, 価電子帯を構成する波動関数の多くは硼素原子の $2s2p$ であり, 伝導帯は硼素原子の $2s2p$ とランタンイオンの $5d$ との混成であることが明らかになった. つまり, $5d$ と $2s2p$ の重なりによって大きい電気伝導がもたらされる.

他の一連の希土類六硼化物については, 初めて単結晶を用いて電気伝導の測定を行い, 固溶系の磁気的性質から磁気相互作用について議論を行った. 希土類六硼化物との比較において, 遷移金属二硼化物の電子構造と磁気構造を決定した.

物性に関する将来の問題は, フェルミ面のネック部分の知識が不定分であり, より高純度の単結晶を用いるか, あるいは, 他の手段を用いて研究を進める必要があろう. 金属六硼化の“柔らかい部分”の結合との関連において, 磁気抵抗の長周期振動 ($F \sim 10^4 G$) の原因について, 特に, 振動振幅の温度依存性に着目した研究を行うことが大切であり, これによって, 結合状態が更に明確になろう. 実験的に求めた伝導電子の有効質量, フェ

ルミ面のネックの直径は従来のバンド計算からは十分に説明することができず, ランタンの f 状態を考慮に入れる必要があろう. GdB_6 の低温における電気抵抗の異常は相転移に起因するように見える. これは, 六硼化物の柔らかい部分に関連するように考えられ, 今後の研究が期待されよう.

硼化ランタンの固体表面の研究は皆無であり, 我々は高輝度電子源の実現の基礎の研究として進めた. 単結晶の仕事関数の異方性は $(110) < (100) < (111)$ であり, (110) 面の電子放射効率が最も良い. しかし, 電子ビームの安定性は結晶面の安定性に強く依存している. 結晶表面の安定性は高温における蒸気圧, 残留酸素との反応, 及び, イオン衝撃に対する強さによって決る. 高温において, 硼化ランタンは定比に近い化学組成比で蒸発し (蒸着膜), (100) , (110) 及び (111) 面の表面化学組成は高温においても変化が認められなかった (AES). 低い真空中では, 特に, (110) 面からの電子放射特性が劣化する (仕事関数). この原因を明らかにするために, 表面と残留酸素との反応について調べた. 室温において, (100) , (110) 及び (111) 面の中で, (100) 面の表面の二次元構造が酸素に対して最も安定であり, 酸素の単一原子層が形成されると, これ以上の酸化はおそくなる (LEED, AES). 酸化の進行と共に, 表面のダングリング結合は消失し, 仕事関係は増加し始め, 約 $3L$ で一定になる (V. P. S). 室温から $1,100^\circ C$ の間では, 酸化と共に La の表面組成比が増加し, $1,100^\circ C$ 以上の温度で吸着酸素は脱離し始め, 約 $1,500^\circ C$ で完全に除去される (AES). 初期酸化の段階で (110) 面上に (111) 面のファセットが生じ, 仕事関数が増加するが, (100) と (111) 面ではファセットは観察できない (AES, LEED). イオン衝撃によって, 表面の二次構造は乱れ, 仕事関数は増加する. このような表面構造の変化を表面エネルギーの立場から議論し, (100) 面が最も安定であることを確かめた. 以上の結果から, 低い真空中においては, 仕事関数の低い (110) 面よりも, 結晶表面の安定性のよい (100) 面からの電子放射を利用することが好ましい. しかし, より高い真空中では, 電子放射効率のよい (110) 面からの電子放射も用いられよう. 硼化ランタン中の不純物炭素が高温で表面に拡散, 析出して, グ

ラファイト層を形成し、電子放射を妨げる。ゾーン精製を繰り返すことによって、炭素の析出は認められず、単結晶陰極には純度の高い結晶が必要であると結論された (AES, LEED, ELS)。

清浄表面に関する知識は仕事関数の物理的な内容を明らかにするために、更に、表面状態の変化を研究するためにも、出発点になる。低い仕事関数をもつ硼化ランタン (100) の表面の構造は、その第一層にランタンイオンが存在している (XPS, LEED)。一方、高い仕事関数を示す硼化サマリウムでは、第一層のサマリウム層に多数のサマリウム空格子点が存在し、空格子点が規則的に配列して超格子構造を作る (XPS, ISS, LEED)。硼化ランタン表面に局在した表面状態が認められ、二次元の電子状態を実験的に決めることができた。この表面状態は硼素のダングリング結合と見なし得る (UPS)。LaB₆ と SmB₆ の表面構造の比較から、硼化ランタン低い仕事関数の原因は表面に存在するランタン陽イオン層に起因するとも考えられよう。一方、硼化ランタンの仕事関数は Jellium モデルの範囲内でも説明できる。

今後の硼化ランタンの表面研究の基本的問題は仕事関数の内容である。仕事関数は固体内と表面の性質に依存し、多体効果を含むために正確な理解は難かしい。この問題の解決の手掛かりとして、清浄 (110) 及び (111) 面の表面構造と表面状態を XPS, UPS, 及び, ISS 等を用いて総合的に研究を進め、仕事関数の異方性との対応を明らかにしていく。希土類六硼化物の仕事関数は希土類イオンの種類によって、ある種の系統的な変化が認められる。仕事関数の正確な値を測定すると同時に、一連の希土類六硼化物の固体内電子状態と表面状態を系統的に比較、検討することによって、仕事関数のより深い理解が得られよう。更には、熱陰極の使用温度 (約 1,500°C) における表面状態の研究は、実際問題として極めて大切であるばかりでなく、高温の表面の動的な知識を与える。陰極の研究は膨大な蓄積があるが、この種の研究は

まだ行なわれていない。特に、(110) 及び (111) 面での蒸発、酸素の吸着と反応による変化も、分光法を用いて、更に研究を進め、また、高温で測定することによって陰極表面に起こる実際の過程に近い状態を明らかにすることができる。この研究は、陰極使用の最適条件を決るための基礎の研究として欠かせない。

焼結硼化ランタン熱陰極からの放出電子ビームの輝度は高いが、寿命と電子ビームの安定性に関しては欠点をもっている。この欠点は焼結体のもつ材料の不均一性によると判断されるために、単結晶陰極を作製し電子ビーム特性を検討した。単結晶チップの保持はタンタル金属に電子ビーム溶接するか、あるいは、グラファイトで圧着するフォーゲル型電子銃を採用した。単結晶陰極からの電子ビーム特性——輝度と安定度——の測定を、ヘアピン型タングステン陰極と焼結硼化ランタン陰極との比較に重点を置き、実用化への最初の見通しを得るために行った。この結果、タングステン陰極はもちろんのこと、焼結陰極よりも、輝度と安定性において優れた特性を示すことが明らかになった。

単結晶陰極開発の今後の研究課題は次のように要約される。まず、単結晶陰極の特性を更に明らかにするために、使用真空度と使用温度を変えて、各結晶軸方向の単結晶チップを用いて輝度、電子ビームの安定性、寿命と蒸発量についての基礎のデーターを集積し、単結晶の問題点——結晶方位、結晶性及び不純物——を明らかにする。先端陰極として使用するために、高温で先端の移動が少ないことが大切である。このために、加熱の消費電力が少なく、機械的安定性の高い保持方法を確立する。現在の電子銃の構造は単結晶陰極の特性を十分に生かしていない。電子銃構成の改善が是非とも必要とされよう。何よりも大事な問題は電子ビーム露光に単結晶陰極を用い、電子ビームリソグラフィーの立場から単結晶陰極の評価を行い、その結果を材料の問題に還元すると同時に、電子銃の構造を確立することであろう。

8. 研 究 成 果

8.1 研究発表

- C. Oshima and S. Kawai
Auger Electron Spectroscopy Study of Oxidation on Lanthanum Hexaboride.
Appl. Phys. Letter 23 215 (1973).
河合七雄
金属ホウ化物の構造と化学結合
電気化学 41 746 (1973).
- T. Tanaka
The Thermal and Electrical Conductivities of LaB_6 at High Temperature
J. Phys. C: Solid State Phys. 7 177 (1974).
- S. Horiuchi and C. Oshima
Growth of LaOCl Crystalline Films
J. Cryst. Growth 23 239 (1974)
- S. Muranaka and S. Kawai
Crystal Growth of Alkaline Earth Hexaborides
J. Cryst. Growth 26 165 (1974)
- M. Aono, S. Kawai, S. Kono, M. Okuzawa
K. Sagawa and Y. Takehana
ESCA Study of Electronic Structure of SmB_6
Solid State Commun. 16 13 (1974).
- K. Kato, I. Kawada, C. Oshima and S. Kawai
Lanthanum Tetraboride
Acta. Cryst B30 2933 (1974).
- C. Oshima, S. Shigeo and S. Kawai
Thin film Cathodes of Lanthanum Hexaboride (LaB_6)
Japan. J. Appl. Phys. Supl. 2 281 (1974)
- 田中高穂, 石沢芳夫, 河合七雄
 LaB_6 単結晶
固体物理 10 37 (1975).
- 大島忠平, 河合七雄
ランタンヘキサボライドの熱電子への応用
応用物理 44 538 (1975).
- 河合七雄
エキソ電子放射と熱電子放射
セラミックス 10 533 (1975).
- R. Shimizu, Y. Kataoka, T. Tanaka and S. Kawai
Field Emission Pattern of LaB_6 Single Crystal Tip.
Japan. J. Appl. Phys. 14 1089 (1975)
- R. Shimizu, Y. Kataoka, T. Tanaka and S. Kawai
 LaB_6 Single Crystal Tips as an Electron Source of High Brightness
Appl. Phys. Lett. 27 113 (1975).
- T. Tanaka, E. Bannai, S. Kawai and N. Yamane
Growth of High Purity LaB_6 Single Crystals by Multi Float Zone Passage
J. Cryst. Growth 30 193 (1975).
- M. Aono, S. Kawai, S. Kono, M. Okusawa
K. Sagawa and Y. Takehana.
The Valence Band Structure of Metal Hexaborides; an ESCA Study of CaB_6 and YB_6
J. Phys. Chem, Solid, 37 215 (1976)
- Y. Ishizawa, T. Tanaka, S. Kawai and H. Bannai
The de Haas-Van Alphen Effect in LaB_6
Proceeding Low Temp Phys. LT14 3 137 (1975).
- T. Tanaka, T. Akahane, E. Bannai, S. Kawai, N. Tsuda and Y. Ishizawa
Role of Polar Optical Phonon Scattering in Electrical Resistivities of LaB_6 and ReO_3
J. Phys. C: Solid State Phys. 9 1235 (1976)
- 大島忠平, 河合七雄
 LaB_6 単結晶の表面と電子放射
応用物理 45 600 (1976)
- N. Ishii, T. Tanaka, E. Bannai and S. Kawai
Raman Scattering in Metallic LaB_6
J. Phys. Soc. Japan 41 1075 (1976)
- S. Muranaka and S. Kawai
 LaB_6 Coating on Carburized Ta Filament

- Japan. J. Appl. Phys. **15** 1809 (1976)
 大島忠平, 青野正和, 河合七雄
 六ホウ化ランタンとその応用
 固体物理 **11** 573 (1976)
 T. Tanaka, H. Nozaki, E. Bannai, Y. Ishizawa and S. Kawai
 Preparation and Properties of CrB_2 Single Crystals
 J. Less-Comm. Met. **50** 15 (1976)
 N. Ishii, M. Aono, S. Muranaka and S. Kawai
 Raman Scattering of Metallic and Semiconducting Metal Hexaborides (MB_6)
 Solid State Comm. **20** 437 (1976)
 田中高穂, 坂内英典, 河合七雄
 LaB_6 と二, 三の金属硼化物単結晶の育成
 セラミックス **11** 1083 (1976)
 S. Kawai, T. Tanaka, S. Muranaka, M. Aono and C. Oshima
 Crystal Growth and Chemical Bonds in Lanthanum Hexaborides and Related Compounds
 U. S.-Japan Seminar of Basic Science of Ceramics 135 (1976)
 S. Muranaka and S. Kawai
 Preparation and Structural Properties of Epitaxially Grown LaB_6 Films on MgO Crystals
 Japan, J. Appl. Phys, **15** 587 (1976)
 大島忠平, 河合七雄
 LaB_6 の熱電子放射特性
 真空 **20** 46 (1977)
 Y. Ishizawa, T. Tanaka, E. Bannai and S. Kawai
 De Haas-Van Alphen Effect and Fermi Surface of LaB_6
 J. Phys. Soc. Japan **42** 112 (1977)
 R. Shimizu, T. Shinike, S. kawai and T. Tanaka
 Stability of Beam Current of Single Crystal LaB_6 Cathode in High Vacuum
 Japan. J. Appl. Phys. **16** 669 (1977)
 T. Tanaka, J. Yoshimoto, M. Ishii, E. Bannai and S. Kawai
 Elastic Constants of LaB_6 at Room Temperature
 Solid State Comm. **22** 203 (1977)
 C. Oshima, E. Bannai, T. Tanaka and S. Kawai
 Carbon layer on Lanthanum Hexaboride (100) Surface
 Japan. J. Appl. Phys. **16** 965 (1977)
 T. Tanaka, E. Bannai, S. Kawai, Y. Ishikawa and M. Kasaya
 Preparation of EuB_6 Single Crystal
 J. Cryst. Growth **40** 125 (1977)
 M. Aono, T. Tanaka, E. Bannai and S. Kawai
 Structure and Initial Oxidation of the LaB_6 (001) Surface
 Appl. Phys. Lett **31** 323 (1977)
 C. Oshima, E. Bannai, T. Tanaka and S. Kawai
 Thermionic Work Function of LaB_6 Single Crystals and Their Surface
 J. Appl. Rhys, **48** 3925 (1977)
 M. Aono, T. Tanaka, E. Bannai, C. Oshima and S. Kawai
 Surface States of LaB_6 (001) as Revealed by Angular Resolved Ultraviolet Photoelectron Phys. Rev B **16** 3489 (1977)
 T. Funahashi, Y. Hamaguchi, T. Tanaka and E. Bannai
 Helical Magnetic Structure in CrB_2
 Solid State Commun. **24** 769 (1977)
 Y. Ishizawa
 Electronic Structure and Some Physical Properties of LaB_6 and other Metal Hexaboride
 US. Japan Seminar Phys. Prop. of Rare Earth Magn. **192** (1977)
 Y. Ishikawa, M.M. Bajaj, M. Kasaya, T. Tanaka and E. Bannai
 On the Correlation between the Magnetic Structure and the Electrical Properties of EuB_6
 Solid State Commun, **22** 573 (1977)
 Y. Kitaoka, H. Yasuoka, T. Tanaka, and Y. Ishizawa
 Nuclear Magnetic Resonance of ^{11}B in CrB_2
 Solid State Commun. **26** 87 (1978)

硼化ランタンに関する研究

M. Aono, C. Oshima, T. Tanaka, E. Bannai
and S. Kawai

Structure of the LaB_6 (001) surface Studied
by the angle-resolved XPS and LEED

J. Appl. Phys. 49 2761 (1978)

T. Kasuya, K. Takegahara, T. Fujita

T. Tanaka and E. Bannai

Valence Fluctuating State in SmB_6

J. Physique (印刷中)

R. Shimizu and T. Shinike, S. Ichimura, S.

Kawai and T. Tanaka

Highly Stable Single Crystal LaB_6 Cathode
for conventional Electron Microprobe Instrum-
ents

J. Vac. Sci. Technol 15 (印刷中)

8.2 試料提供

提供年月	提供者名	試料提供先	試料名
48. 9	大島忠平	東北大学 工学部	六硼化ランタン 針状単結晶
49. 12	田中高穂	金属材料技術研究所	六硼化ランタン 単結晶
50. 7	田中高穂	日本原子力研究所 物理部	六硼化ランタン 焼結体
			二硼化クロム 焼結体
			二硼化ジルコニウム 焼結体
52. 4	田中高穂	東京大学 医科学研究所	六硼化ランタン 単結晶
			二硼化クロム 単結晶
			二硼化ジルコニウム 単結晶
52. 6	田中高穂	東北大学 金属材料研究所	六硼化ランタン 単結晶
52. 6	田中高穂	東京大学物性研究所	二硼化クロム 単結晶
52. 6	田中高穂	東北大学理学部	二硼化クロム 単結晶
52. 6	田中高穂	日本原子力研究所	二硼化クロム 単結晶
52. 6	田中高穂	名古屋大学工学部	六硼化ランタン 単結晶
			六硼化ランタン 粉末
			酸化ランタン 粉末
52. 6	田中高穂	大阪大学工学部	六硼化ランタン 単結晶
52. 6	田中高穂	大阪大学理学部	二硼化クロム 単結晶
52. 8	田中高穂	東北大学 理学部	六硼化サマリウム 単結晶
52. 8	田中高穂	日本電信電話公社武蔵野電気通信研究所	六硼化ランタン 単結晶
52. 8	田中高穂	大阪大学 工学部	六硼化ランタン 単結晶
52. 10	田中高穂	大阪大学 工学部	六硼化ランタン 単結晶
52. 12	田中高穂	東北大学 理学部	六硼化ランタン 単結晶
52. 12	田中高穂	大阪大学 工学部	硼化セリウム 単結晶
53. 1	田中高穂	電気化学工業 中央研究所	六硼化ランタン 単結晶
53. 2	田中高穂	大阪大学 工学部	六硼化ガドリニウム 単結晶

8.3 特許出願 (国有特許)

8.3.1 国内

出願年月日	出願番号	発明の名称	発明者
48. 5. 24	48-058468	熱電子放射用硼化ランタン素材の製造法 (1)	大島忠平 河合七雄 田賀井秀夫
48. 5. 24	48-058471	熱電子放射用硼化ランタン素材の製造法 (2)	大島忠平 河合七雄 田賀井秀夫

出願年月日	出 願 番 号	発 明 の 名 称	発 明 者
48. 12. 15	48-140911	熱電子放射用硼化ランタン電極の製造法	大河 忠七 平雄
49. 7. 20	49-083649	浮遊帯域単結晶育成法における結晶径自動制御装置	島合 高七 穂典
50. 4. 10	50-43717	熱電子放射用陰極	田中 高七 穂雄
50. 4. 24	50-050135	熱電子放射陰極用チップの製法	坂内 高七 穂一
50. 9. 4	50-107738	硼化ランタンと黒鉛との熔接体の製法	田中 高七 穂治典一
50. 9. 4	50-107739	熱電子放射用陰極	坂内 高七 穂典二
50. 9. 4	50-107740	電子ビーム加工装置	河田 合中 七雄穂典一
50. 9. 4	50-107741	走査型電子顕微鏡	坂内 合中 七雄穂典一
50. 9. 4	50-107742	電子顕微鏡	河田 合中 七雄穂典一
50. 12. 26	50-156716	六硼化カルシウムの製造法	内田 健二
50. 12. 26	50-156717	六硼化バリウムの製造法	内田 健二
50. 12. 26	50-156718	六硼化ストロンチウムの製造法	内田 健二
50. 12. 26	50-156719	希土類元素六硼化物の製造法	内田 健三

8.3.2 国 外

出 願 国	出願年月日	出願番号	発 明 の 名 称	発 明 者
米 国	51. 4. 12	675963	THERMIONIC EMISSION CATHODE HAVING A TIP OF A SINGLE CRYSTAL OF LANTHANUM	河田 合中 七雄穂典二
米 国	51. 4. 12	675963	HEXABORIDE (熱電子放射用陰極)	坂内 田水 健隆

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

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒300—31 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番
筑波研究学園都市
電話 0298-51-3351
