

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13356

研究課題名(和文)炭化したシャープペンシル芯からの優れた電界電子放出の起源の解明

研究課題名(英文)Clarification of the mechanism of superior field emission features from carbonized mechanical pencil lead edge

研究代表者

佐々木 正洋(SASAKI, Masahiro)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：80282333

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：炭素系材料からの電界電子放出は、従来の金属材料からのものとは大きく異なるがその起源は明らかになっていない。当初は、炭化したシャープペンシル芯で観測される優れた電子放出特性の機構を明らかにすることを目的としたが、シャープペンシル芯において計測に耐えうる安定したナノスケール尖鋭試料を作製できず機構解明には至らなかった。そこで、良く規定された炭素系材料として、代わりにエミッタ先端に吸着したC60を使用したところ、単一の電子放出点からの電子放出が実現し、この分子特有の超原子分子軌道に類似した電子放出パターンが観測された。これは、炭素系材料からの電子放出を理解する上で重要な知見である。

研究成果の概要(英文)：The mechanism of field emission (FE) from carbon-related materials have not been clarified so far. Although the purpose at the beginning of this study is to clarify the mechanism of superior FE features from fully carbonized mechanical pencil lead, we could not find the way to obtain a required nano-sharp lead tip, which is dispensable for this study. Instead we have investigated FE from a C60 molecule adsorbed on a W tip as a well-defined carbon material. And we have found that the adsorbed C60 molecule shows various FE patterns corresponding to super-atomic molecular orbitals, specific for this molecule, indicating a clear feature to reveal the mechanism of FE from carbon-related materials.

研究分野：表面科学

キーワード：電界電子放出 グラフェン 電界放出分布 エネルギー分布 共鳴トンネル フラレーン

### 1. 研究開始当初の背景

電界電子放出源は、真空ナノエレクトロニクス、高機能X線源、電子線利用分析装置、電子線利用微細加工装置等における重要要素としてその高性能化、高機能化が求められている。従来、電子放出源材料としてタングステン等の高融点金属が用いられてきたが、先鋭化のプロセスが不可欠であり、このような材料では低コストでの製造が極めて困難である。ナノ加工技術を利用したシリコンも試みられてきたが、材料の性質上安定性の高い電子放出を実現することは困難であった。このような問題を解決するために、かなり以前から炭素系材料の利用が検討され、時々、優れた電子放出特性が報告されるものの、その機構が明らかでないため、これまで十分に活用できない。最近になり、量産されている市販のありふれたシャープペンシル芯を切断し、高温で加熱、炭化することにより、特別な尖鋭化過程を経ることなく優れた電子放出特性（低閾値電界、大電流、高安定性）が現れる事を明らかにした。ただし、光学顕微鏡、電子顕微鏡の観測によれば、高い電界集中係数を与える様なアスペクト比の高い尖鋭構造は自発的に形成されておらず、むしろ加熱により角部が鈍化していたが、この優れた電子放出特性は、従来の理論では説明することができない。

この起源を明らかにすることは、炭素系ナノ材料における電子放出の物理の出発点となり、低コストで優れた特性を有する新たな電子放出源の実用化、ひいては、新たな真空エレクトロニクスの展開に繋がることが期待される。

### 2. 研究の目的

シャープペンシル芯からの優れた電界電子放出特性の起源が幾何的な電界集中ではないことが明らかになっているが、この場合、その炭素系材料の特異な電子状態あることは確かである。また、長年に渡る巨視的挙動の計測ではその起源が明らかになっていないことから、何らかのナノ構造が関わることが予想される。そのナノスケールでの構造に注目し、シャープペンシル芯からの優れた電子放出の起源、あるいは、その背景にある物理を明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

これまでの検討で、電子放出の特性に対してナノスケールでの物性が重要であることは明らかになっているが、本研究では、個々の電子放出サイトのナノスケールでの物性を明らかにするために、FIM/FEM観測、電界放出特性計測、高分解能エネルギー分析を行う。これにより特異な電子放出の機構を明らかにする。

FIM: 電界イオン顕微鏡  
(Field Ion Microscopy)

FEM: 電界放射顕微鏡  
(Field Emission Microscopy)

### 4. 研究成果

炭化したシャープペンシル芯からの優れた電子放出特性の起源を明らかにするために、本研究では、FIM/FEMを用いることで電子源先端の原子スケールでの幾何的構造と局所的な電子放出分布の関係を明らかにするとともに、各電子放出サイトでの放出電子のエネルギー分布の測定を行った。

本研究において放出電子のエネルギー分析から機構解明において重要な手がかりが得られることが期待される。まず、そのための実験装置の構築を行った。既存の半球面静電型電子分光器に電界放出源およびプローブホール付スクリーンを取りつけ、エミッション像を見ながら、エミッションサイトを限定した放出電子のエネルギー分析が可能になった。

図1にそこで得られたシャープペンシル芯の1つのエミッションサイトから放出された電子のエネルギースペクトルを示す。通常の金属（タングステン）材料から放出された電子のスペクトルと比較すると低エネルギー側、高エネルギー側双方に大きく広がっていることがわかる。これは、グラファイトあるいはグラフェンの有する、フェルミエネルギーに近づくに従って減少する状態密度のエネルギー分布に対応したものである。このスペクトル形状は、WKB近似に基づく簡単なシミュレーション結果とも一致する。このことから、ここで構築したエネルギー分析装置は、物質内の状態密度の違いを議論できる程度の性能を有している事は確認できた。ただ、用いた高压電源の安定性が十分でなく、電子放出にかかる電子状態の詳細を特定し、より詳細な

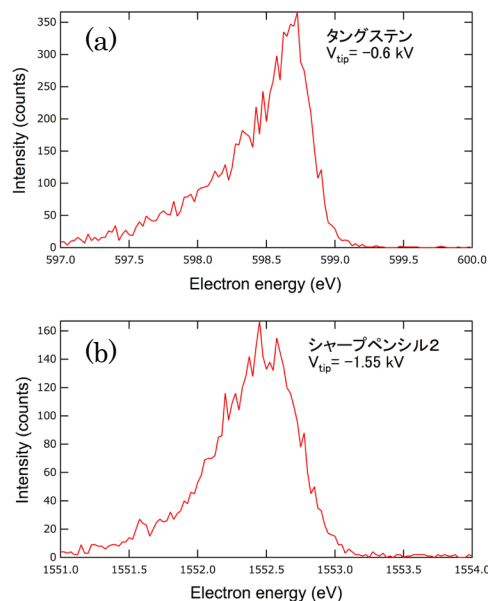


図1. (a)タングステンと(b)シャープペンシル芯から放出された電子のエネルギースペクトル。

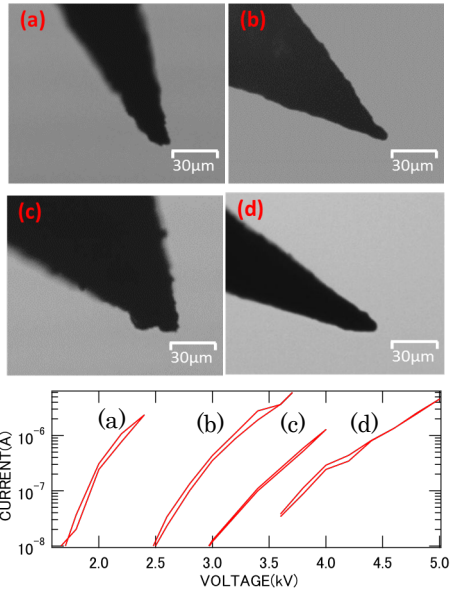


図 2. 先鋭化したシャープペンシル芯の顕微鏡像と電子放出特性。先端形状と特性に相関がないことがわかる。

情報を得るには至らなかった。

これまで、シャープペンシル芯をほぼ垂直に切断し、その端部を 2000°C 程度の高温まで加熱することにより試料を作製した。この状態でも FIM/FEM 計測を行う事で、試料端部には微細な構造が存在すること、その一部が有効な電子放出サイトになっていることがわかった。ただ、この場合、電子放出サイトからの FEM パターンは極めて多様で、様々な種類の電子放出サイトで構成されていることが明らかになった。ただし、どのような電子放出サイトが優れた電子放出特性に寄与しているかを判断するには至らなかった。当初の予定通り、この試料に対し、先鋭化処理を行い、特定の電子放出サイトを選別すると共に、FIM/FEM 計測の拡大率を増大させることが重要であることが、改めて明確になった。

炭素系材料における、先鋭化処理の方法が確立していない。過去の文献等を参照しながらシャープペンシル芯の先鋭化を試みた。たとえば、大気中で燃焼することにより先鋭化は可能であることが知られている。実際にこの方法で先鋭化を試みたが、光学顕微鏡レベルでは先鋭化できる場合があるが、得られる形状が安定せず、ナノスケールでの再現性のある先鋭化は全く実現しなかった。ナノスケールの形状制御が可能なのは、タングステンエミッタと同様に電気化学的方法であった。そこで、様々な電解液を用いて条件を変化させて先鋭化を試みた。その中で、電気化学処理に先立ち真空中で加熱することにより先鋭化の可能性が現れた。ただし、得られた尖鋭構造は極めて不安定で、電子放出計測、FIM/FEM 計測で高電界下に曝されることにより、放出電流、FIM 像、FEM は大きく変化し安定した再現性のある計測には至らなかった。ただし、その中で、ある程度安定した計測が

できた結果をみると、見た目の形状と電子放出特性には相関がない、すなわち、光学顕微鏡レベルで先端曲率半径の小さな試料が必ずしも優れた電子放出特性が現れないことが明らかになった。すなわち、マイクロメートルスケールの形状で幾何的な電界集中は変化するが、電子放出には、より微細なナノスケールでの形状、あるいはそれによって変化する先端電子放出サイトでの電子状態が重要であることが改めて確認された。(図 2)

当初予定したシャープペンシル芯からの電子放出をナノスケールで分解して計測する事が極めて困難であることが明らかになったため、方針を変更して、良く規定された材料からの電子放出を詳細に検討することにした。以前に、真空アーク放電で形成したアモルファス炭素膜を詳細に検討したが、その中で走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いた計測からこの膜は 2 nm 程度のグレインで構成されており、FE 電流がグレイン毎に異なることを明らかにしてきた。これも興味深い現象であるが、その詳細については明らかになっていない。本研究では、新たに良く規定された材料として  $C_{60}$  分子を取り上げることにした。

ここでは、尖鋭化したタングステンエミッタ先端に多層の  $C_{60}$  膜を吸着させ、そこからの電子放出を詳細に計測した。 $C_{60}$  分子は分子としての電気陰性度が高く HOMO 準位はかなり深いところに位置することが知られている。単純化したモデルで考えると HOMO 準位が深い場合、そのからの電子は高いポテンシャル障壁を透過して放出されるので、電子放出に関わる実効的な仕事関数は高くなることが予想される。しかし、予想に反して FN プロットから得られる実効仕事関数は、 $C_{60}$  を堆積させる前のタングステンエミッタとほとんど変わらないことが明らかになった (図 3)。すなわち、単純なモデルでは説明できないことになる。

エミッタ先端に形成した多層  $C_{60}$  分子層からの電子放出について、更に詳細に理解するため、FIM/FEM 計測を実施した。これによって、 $C_{60}$  分子から  $C_{60}$  分子よりも数倍程度の大きさを持つ対象性が良く明瞭な何種類かの FEM パターンを示す事が明らかになった。その例を

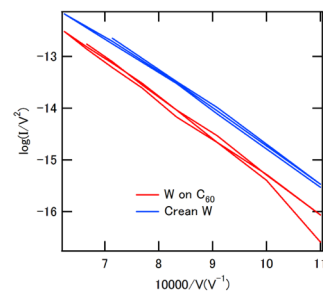


図 3.  $C_{60}$  堆積前後での電子放出電流の FN プロットの変化。 $C_{60}$  の堆積で実効の仕事関数に対応する傾きがあまり変わらないことがわかる。

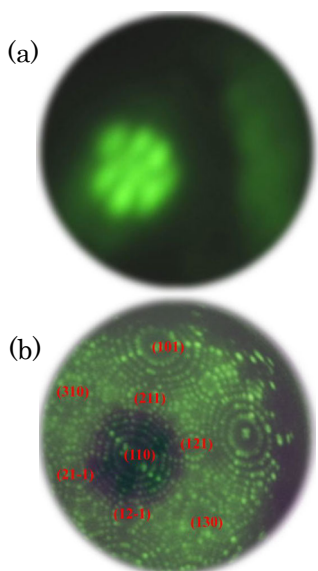


図4. (a)対称性の良い超原子分子軌道に類似したFEM像と(b)コントラストを逆転させたFEM像と重ねたFIM像。FEM像がC<sub>60</sub>の原子構造、分子と比べて著しく大きい事がわかる。

図4に示す。理論計算とSTMを用いた計測からC<sub>60</sub>分子はその外側に、あたかもC<sub>60</sub>分子全体が1つのおおきな原子のように振る舞う超原子分子軌道(SAMO)が存在することが知られている。ここで、得られた結果は、この準位が現れたものと解釈することができる。この準位は、LUMOよりもかなり高いエネルギーに位置し、通常、電子は占有していないが、ここが電子放出に大きく寄与していることを示している。

以上の結果は、特定の準位から共鳴的に電子が放出されることを示すものであり、単純化したモデルによる数値シミュレーションでもこれを示唆する結果が得られた。また、エネルギー分析の結果もこれを示唆した。これまで、あまり注目されてこなかったが、炭素系材料の特異な電子放出の起源として、共鳴トンネル現象が関与することが示唆された。

また、FEMで生じる多様なパターンの起源が明らかになっていないが、本研究の観測結果を元に考察を進めると、FEMでは、電子放出に寄与する準位の軌道がスクリーン上に投影されるとすることで矛盾なく現象を説明できそうである。今後は、理論的、実験的検証を行い、炭素系材料からの電子放出の機構解明を目指す予定である。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

- ① “Overlapping of Frontier Orbitals in Well-Defined DNTT and Picene Monolayers”, Hasegawa, Yuri; Yamada, Yoichi; Hosokai, Takuya; Wakayama, Yutaka; Koswattage, Rasika; Yano,

Masahiro; Sasaki, Masahiro, J. Phys. Chem. C 120, 21536–21542 (2016). 査読あり DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b06838

- ② “Thickness and substrate dependent thin film growth of picene and impact on the electronic structure”, T. Hosokai, A. Hinderhofer, F. Bussolotti, K. Yonezawa, C. Lorch, T. Watanabe, A. Vorobiev, Y. Hasegawa, Y. Yamada, Y. Kubozono, A. Gerlach, S. Kera, F. Schreiber, M. Ueno, J. Phys. Chem. C 119, 29027–29037 (2015). 査読あり DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10453
- ③ “Probing interlayer interactions between graphene and metal substrates by Supersonic Rare-Gas Atom Scattering”, H. Shichibe, Y. Satake, K. Watanabe, A. Kinjyo, A. Kunihara, Y. Yamada, M. Sasaki, W. W. Hayes and J. R. Manson, Phys. Rev. B 91, 155403 (8 pages) (2015). 査読あり DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.155403>

[学会発表] (計11件)

- ① “Field emission from nano-carbons (invited)”, Masahiro Sasaki, 2016 YOUNG RESEARCHERS IN VACUUM MICRO, NANO ELECTRONICS, Saint Petersburg Electrotechnical University “LETI”, Saint Petersburg, Russia, Oct. 5–6, 2016.
- ② “Superior field emission from carbon related nano-materials not only caused by their sharp shapes (Invited)”, Masahiro Sasaki and Yoichi Yamada, The 11th. International Vacuum Electron Sources Conference (IVESC 2016), Koreana Hotel, Seoul, Korea, Oct. 17–20, 2016.
- ③ “Field emission from C60 molecules deposited on a W tip”, Yuji Nishiyama, Manabu Adachi, Ken Asanagi, Takuma Myojin, Yoichi Yamada, Masahiro Sasaki, The 11th. International Vacuum Electron Sources Conference (IVESC 2016), Koreana Hotel, Seoul, Korea, Oct. 17–20, 2016.
- ④ 「炭素系材料からの電子放出の機構解明の試み」佐々木正洋、山田洋一、樋口敏春、麻薙健、安達学、西山裕二、明神拓真 電子デバイス研究会 (ED) 電子管と真空ナノエレクトロニクス及びその評価技術 三重大大学 新産業創成研究拠点 (三重県津市) 2016年10月25日、26日



- ⑤ 「時間依存密度汎関数法によるカーボン系エミッタのフィールドエミッション電流の計算 (第2報)」樋口敏春、佐々木正洋、山田洋一 電子デバイス研究会 (ED) 電子管と真空ナノエレクトロニクス及びその評価技術 三重大学 新産業創成研究拠点 (三重県津市) 2016年10月25日、26日
- ⑥ 「吸着 C<sub>60</sub> からの電界電子放出」佐々木正洋 第14回真空ナノエレクトロニクスシンポジウム アクトシティ浜松コンgresセンター (静岡県浜松市) 2016年3月2日・3日
- ⑦ 「ペンタセン単結晶上の C60/Pn 積層膜の界面制御と励起子ダイナミクス」岩澤 柁人、長谷川 友理、細貝 拓也、松崎 弘幸、小金澤 智之、山田 洋一、佐々木 正洋 第64回応用物理学春季学術講演会 16p-P5-8 パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市) 2017年3月14日~17日
- ⑧ 「GOS(Graphene-Oxide-Semiconductor)型電子源の電子放出特性」飯島 拓也、田中 駿丞、長尾 昌善、根本 善弘、竹口 雅樹、山田 洋一、佐々木 正洋、藤田 淳一、村上 勝久 第64回応用物理学春季学術講演会 14p-424-15 パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市) 2017年3月14日~17日
- ⑨ “Detailed investigations of field emission from vacuum arc-prepared carbon emitters with no sharp protrusions”, S. Horie, K. Asanagi, T. Myojin, Y. Yamada and M. Sasaki, The 28th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC 2015), Yingbin Hotel, Guangzhou, China Jul.13-17, 2015
- ⑩ 「FIM/FEM を用いた先鋭化したシャープペンシル芯の構造評価」明神拓真、安達学、麻薙健、山田洋一、佐々木正洋 2015年真空・表面科学合同講演会 2P59 つくば国際会議場 (茨城県つくば市) 2015年12月1日~3日
- ⑪ 「尖鋭構造を持たない炭素膜からの電界放出」堀江翔太、麻薙健、明神拓真、山田洋一、佐々木正洋 2015年真空・表面科学合同講演会 3Ep05 つくば国際会議場 (茨城県つくば市) 2015年12月1日~3日

[その他]

ホームページ等

<http://bukko.bk.tsukuba.ac.jp/~surflab/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐々木正洋 (SASAKI, Masahiro)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：80282333

### (2) 研究分担者

山田洋一 (YAMADA, Yoichi)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号：20435598

### (3) 研究協力者

樋口敏春 (HIGUCHI, Toshiharu)

筑波大学・数理物質系・研究員