

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13504

研究課題名(和文)超低バイアス電子放出現象の解明

研究課題名(英文)Study of field emission under extremely low bias

研究代表者

水野 清義 (Mizuno, Seigi)

九州大学・総合理工学研究院・教授

研究者番号：60229705

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：タングステン針を電界誘起酸素エッチングで先鋭化し、極低バイアス電子放出状態を得た。その電界放出パターンは、液体窒素温度では点状に収束しており、室温付近ではリング状に変化した。この現象は単純な電界放出では説明がつかず、仕事関数低下、エキソ電子放出、絶縁物のチャージアップの影響が示唆される。しかし、条件の確立には至らなかった。一方、低い引出電圧で広がり角5度以下の電子線を効率良く得る方法を確立できた。LaB6(100)単結晶表面の構造解析では、最表面のランタン原子と2層目のポロン原子との層間距離が結晶内部と比べて30 pm縮んでいることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Extremely low-bias field emissions were studied using a <110>-oriented tungsten tip. The tip apex was sharpened using field-assisted oxygen etching. The emission pattern shows a sharp spot at the liquid N2 temperature, which changes to a ring shape at room temperature. This is a reversible change based on the temperature. It is difficult to explain such a phenomenon through simple field emissions; however, exoelectron emission or charging of ceramic parts may be able to explain it. Besides the extremely low-bias field emissions, the method of producing low-bias field emissions with a small opening angle (less than 5°) have been established reproducibly. The surface structure of the LaB6(100) single crystal was determined using low-energy electron diffraction analysis. The distance between the topmost La atom and second layer B atom was contracted by 30 pm. The surface structures of the SiC and Cu substrates were also investigated.

研究分野：表面科学

キーワード：電界電子放出 電子回折 タングステン針 電界誘起ガスエッチング 電界イオン顕微鏡 表面構造解析 低速電

1. 研究開始当初の背景

申請者はこれまで、コヒーレンスのよい電子線を得るために、タングステン針の先端を原子レベルで先鋭化し、その電界放出特性を調べる研究を行ってきた。その研究の過程において、通常の電界電子放出では考えられない、非常に低いバイアスで指向性の高い電子線が放出されるという現象を見出した [1]。通常の電界電子放出には数百ボルト以上の引出電圧が必要であるが、針に印加した引出電圧はわずか 4 V であった。針先端の $\langle 111 \rangle$ 方位に沿って、開き角 2 度という高い指向性を持ち、数時間安定に観察できた。しかし、この電子放出のメカニズムは全くわかっていない。

[1] Electron emission tip at extremely low bias voltage, F. Rahman and S. Mizuno: Jpn. J. Appl. Phys. Express Letter 45 (2006) L752-L754.

2. 研究の目的

本研究で扱う「超低バイアス電子放出」は、原子レベルで先鋭化したタングステン針からの電界電子放出の研究過程で申請者が見出したものであり、4 V という非常に低いバイアスで指向性の高い電子線が放出される現象である。電子放出のメカニズムには、熱電子放出、光電子放出、電界電子放出、エキソ電子放出の 4 つが知られている。現段階では、超低バイアス電子放出には電界電子放出とエキソ電子放出が関係しているのではないかと考えられるが、まだ何も明らかになっていない。特に、エキソ電子放出に関しては詳細な研究が少ない。本研究ではその放出原理を明らかにすることを目的としている。このために、超低バイアス電子放出現象が起こる条件を詳しく調べ、放出電流の時間変化、電子ビームの形状観察、放出された電子線のエネルギー分析などを行う。

3. 研究の方法

超低バイアス電子放出状態を作り出すためには、図 1 に示す電界イオン顕微鏡を使用し、電界誘起ガスエッチング法を用いてタングステンの針先を原子レベルで先鋭化する

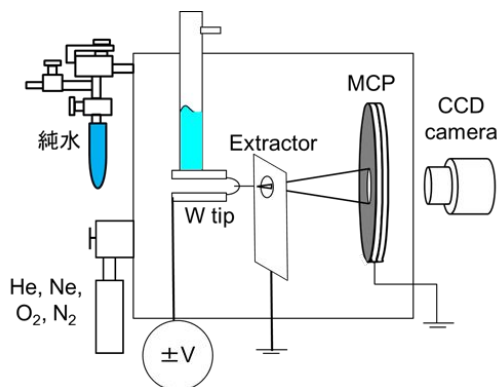


図 1. 本研究で使用した電界イオン顕微鏡装置の概略図。

必要がある。このため、原子像を確認するためのヘリウムおよびネオンガスに加えて、窒素・酸素・水分子を真空装置内に導入できるようにしてある。タングステン針は、チューブに液体窒素を流し込むことにより、80 K 程度まで冷却できる。また、針には、電界イオン顕微鏡観察時に正のバイアスを、電子放出パターン観察時に負のバイアスを印加できるようにしてある。電界イオン顕微鏡像と電子放出パターンは、共に、マイクロチャンネルプレート (MCP) を用いた高感度ビデオシステムを用いて観察した。

4. 研究成果

(1) 超低バイアス電子放出の再現

実験には直径 0.3 mm のタングステンワイヤーを用い、図 2 に示すように電解溶断して先鋭化した。これを洗浄後、真空装置内に導入して、電界蒸発により清浄化した。さらに、電界誘起ガスエッチング法により原子レベルでの先鋭化を行い、超低バイアス電子放出状態が生じる条件を探した。

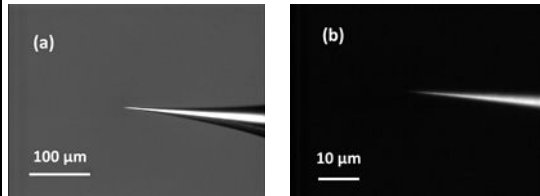


図 2. 電解溶断で先鋭化したタングステン針の光学顕微鏡像。(a) 450 倍。(b) 3000 倍。

タングステンワイヤーには $\langle 111 \rangle$ 方位を向いた単結晶ワイヤーと $\langle 110 \rangle$ 方位を向いた多結晶ワイヤーを用いた。電界誘起ガスエッチングには酸素、窒素、水分子を用い、エッチングによる先鋭度の異なる針について実験を繰り返した。また、針ホルダーの絶縁材として窒化アルミニウム、アルミナ、マシンブルセラミクスを用いた。

図 3 に超低バイアス電子放出状態における電子放出パターンを示す。この実験において

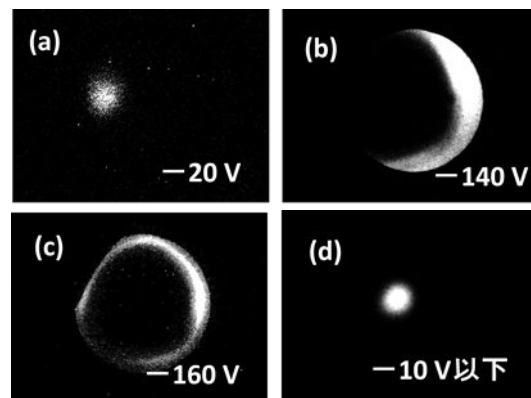


図 3. 電子放出パターンの変化。(a)電界誘起酸素エッチング直後。(b) 20 分後。(c) バイアスを -160 V に増大。(d)液体窒素温度に冷却。

は、 $\langle 110 \rangle$ 方位を向いたタングステン針を用い、針ホルダーの絶縁材料は窒化アルミニウムで、電界誘起酸素エッチングによる先鋭化を行った。先鋭化後の電界イオン顕微鏡像は2.8 kVのバイアスで観察され、先端のタングステン原子が1個の状態であった。この針からの電界放出パターンは、図3(a)のようにバイアス-20 Vという低バイアスで得られ、点状のパターンであった。20分間観察している間に輝度が減少していき、バイアス-140 Vにおいて図3(b)のように三日月状のパターンとなった。バイアスをさらに-160 Vまで上げると、パターンは図3(c)のようにリング状になり、輝度が安定した。ここまでの実験は室温で行った。ここで、液体窒素温度まで冷却したところ、次第にリングの半径が小さくなり輝度が増大し、最終的に図3(d)のように点状に収束したパターンとなった。印加電圧は-10 V以下で観察可能であった。この時の放出電流は1 pA程度であった。その後、液体窒素の蒸発による温度上昇に従い、放出電流が減少したが、再び液体窒素を投入すると、リング状のパターンが現れ、点状に収束した。ただし、この時のバイアスは-200 Vと高かった。この実験の直後に、針の電界イオン顕微鏡像を観察したところ、図4(a)のように1原子終端の状態であることが確認できた。さらに、バイアスを増大させて電界蒸発させると、図4(b), (c)のようにその下のW(110)の層を見ることができ、針先端の結晶構造が維持されていることがわかった。

今回の実験で見られた、10 V以下のバイアスによる点状の電子放出、および、リング状の電子放出は、以前の実験(この研究の動機となった実験)結果と一致しており、超低バイアス電子放出状態が再現可能であることを示すことができた。以前の実験結果も併せて、以下のことが分かった。タングステンワイヤーは $\langle 111 \rangle$ 方位を向いたものでも、 $\langle 110 \rangle$ 方位を向いたものでも、どちらでもよいが、電界誘起ガスエッチング法によって原子レベルで先鋭化することが必要であった。電界誘起ガスエッチングのガスには、酸素を用いるのがよいことが分かった。針ホルダーの絶縁材には窒化アルミニウムを用いるとよいことが分かった。このとき、絶縁材が完全に隠れる形の針ホルダーでは、一度も超低バイアス電子放出状態が出現しなかったことから、窒化アルミニウムがむき出しの状態であ

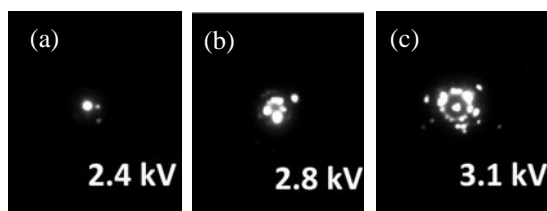


図4. 超低バイアス電子放出実験直後の針の電界イオン顕微鏡像。

ることが必要と考えられる。超低バイアス電子放出状態を保つためには液体窒素温度程度に冷却する必要があることが分かった。しかし、図3(a)のバイアス20 Vのときから既に低バイアス電子放出の状態であるのかどうか、リング状の放出パターンがどのようにして得られるのかなど、なぞは深まる一方である。また、再現頻度が低く、現時点ではこれ以上の有効なデータ収集には至らなかった。これまでに得られた結果から考察すると、この現象は電界電子放出の一種と考えられるが、単純な電界電子放出では説明がつかないため、電界電子放出に加えて、酸素吸着による極端な仕事関数の低下と絶縁物のチャージアップによる電場の影響が重なって現れる現象ではないかと示唆される。今後、その起源を明らかにするために、放出電子線のエネルギー分析を行う必要があり、2段の静電円筒型分光器を備えた検出器の整備を進めている。

(2) 低バイアス電子放出源の作製

実験の過程で、低い引き出し電圧で広がり角が5度以下の電子線を効率良く得る方法を確立することができた。図5に $\langle 110 \rangle$ 方位を向いたタングステン針の電界誘起酸素エッチングによる先鋭化の様子を示す。タングステンワイヤーを製造する際に引き延ばすと、自然に引き延ばした方向が $\langle 110 \rangle$ 方位に揃う。このため、太さ0.3 mm程度のタングステンワイヤーを使用すると、針先端はほとんどの場合(110)面となる(たまに粒界にあたると不規則な構造が得られるので、電界蒸発によって取り除く必要がある)。(110)面は体心立方格子の最安定面であるため、平らなテラスが生じて、先鋭化することが難しい。このため、原子レベルで先鋭化したタングステン針を作る際には、 $\langle 111 \rangle$ 方位を向いたタングステン単結晶ワイヤーが用いられてきた。しかし、単結晶ワイヤーは特殊な成長方法で作製する必要があり、25 mmで数万円と非常に高価である。これに対して、通常のタングステンワイヤーは10 mで3,000円程度と安価である。図5はこの通常のタングステンワイヤーを電解溶解して真空中に導入し、電界蒸発で先端を清浄化したのち、電界誘起酸素エッ

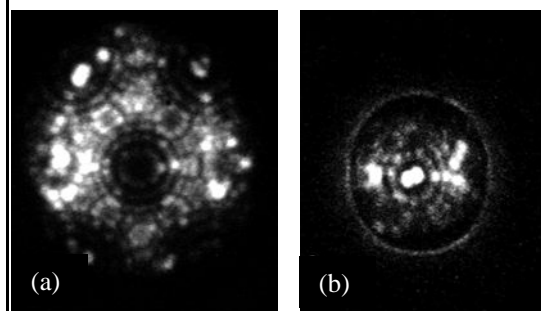


図5. 電界誘起酸素エッチングによる針先鋭化の様子。

チング法を用いて先鋭化している途中の電界イオン顕微鏡像である。図 5(a)では、先端に広く平らな(110)面が現れている。この状態で電界電子放出を行うと、(110)面の周辺部から電子が放出されるため、電子線がいろいろな方向に広がってしまう。電界誘起酸素エッチングでは、電界イオン顕微鏡で観察している領域の少し外側の部分が酸化していき、電界によって酸化タングステンの爆発的な蒸発が生じて先端領域が細くなっていく。図 5(b)では先端が細くなり、最上層の(110)面に 2 個のタングステン原子が吸着している様子がわかる。このようにして、最終的には図 4(a)のように先端に 1 個のタングステン原子が吸着した状態を作ることが可能である。この状態では、針先端のタングステン原子から電子が放出されるため、 $\langle 110 \rangle$ 方位を向いた針であるにもかかわらず、電界電子放出パターンは広がり角が 5 度程度と収束しており、電子銃の電子源として有用である。また、イオンビーム源や走査プローブ顕微鏡の探針としても利用が可能である。

我々の研究グループでは、電界放出電子線を用いた低速電子回折法の開発も行っており、その電子源としての応用を進めている。

(3) LaB_6 表面の構造解析

本研究を名城大学の六田教授と進める中、低仕事関数の電子源として用いられている LaB_6 の表面構造について両者の興味が一致し、 $\text{LaB}_6(100)$ 単結晶表面の構造を低速電子回折により解析することとなった。

LaB_6 は仕事関数が低いことから、電子源として利用されているが、その電子放出時の構造については明らかになっていない。そこで、低指数面の 1 つである $\text{LaB}_6(100)$ の構造を低速電子回折(LEED)法により解析した。図 6(a) にその清浄表面から得られた LEED パターンを示す。(1×1)のシャープな回折パターンを得ることができた。そこで、回折スポット強度の電子線エネルギー変化を測定し、動力学的理論に基づいた構造解析を行った。その結果、図 6(b) に示すように、最表面はランタン

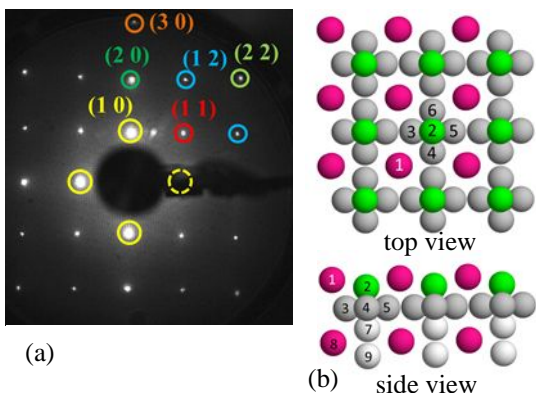


図 6 . (a) $\text{LaB}_6(100)$ 清浄表面の LEED パターン。(b) 解析によって得られた構造モデルの top view と side view。

原子(図中の赤丸原子「1」)であり、2 層目のボロン原子(図中の緑丸原子「2」)との層間距離が結晶内部と比べて 0.3 縮んでいることがわかった。これは以前に高分解能電子エネルギー損失分光の結果から示唆されていた表面構造モデルと相反するものである。今後、(111)面および(110)面についても低速電子回折による構造解析を行い、低仕事関数の電子放出過程を明らかにする。さらに、 SiC 表面上の酸化シリコン膜や銅表面上のピスマスや鉛などの吸着構造の解析を行うことができた。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 5 件)

(1) Seigi Mizuno, Tomomi Matsuo and Takeshi Nakagawa, Step-by-step growth of an epitaxial $\text{Si}_4\text{O}_5\text{N}_3$ single layer on $\text{SiC}(0001)$ in ultrahigh vacuum, *Surface Science*, 査読有り, 661 巻, 2017 年, 22-27. DOI: 10.1016/j.susc.2017.03.004

(2) Shigeki Kumagai, Hidekazu Murata, Hirota Asai, Eiji Rokuta, Hiroshi Shimoyama, Development of a High-Precision Power Supply and Current Measuring Device for Field Emission Spectroscopy, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 査読有り, 14 巻, 2016 年, 97-102. DOI: 10.1380/ejssnt.2016.97

(3) 水野清義, 電界放出電子線を用いた低速電子回折装置の開発, *Journal of the Vacuum Society of Japan*, 査読有り, 59 巻, 2016 年, 52-56. DOI: 10.3131/jvsj2.59.52

[学会発表](計 2 2 件)

(1) Seigi Mizuno, Growth of nano-materials and determination of surface structures via low-energy electron diffraction, The 1st UKM-ISESCO-COMSAT international Workshop on Nanotechnology for Young Scientists, 2016 年 11 月 28-30 日, Kuala Lumpur (Malaysia).

(2) 高村 優, 倉地 由季, 久保 直也, 浅井 泰尊, 村田 英一, 六田 英治, 中川 剛志, 水野 清義, 大谷 茂樹, 六ホウ化ランタン(100)面の原子構造解析, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月 13-16 日, 朱鷺メッセ(新潟県新潟市)。

(3) Seigi Mizuno, Growth of $\text{Si}_4\text{O}_5\text{N}_3$ single layer on $\text{SiC}(0001)$ in vacuum, EMN 3CG, 2016 年 9 月 4-8 日, San Sebastian (Spain).

(4) 熊谷 成輝, 村田 英一, 浅井 泰尊, 六田 英治, 下山 宏, Field Emission Spectroscopy 用高精度制御電源の開発, 日本顕微鏡学会 第 72 回学術講演会, 2016 年 6 月 15 日, 仙台国際センター(宮城県仙台市).

(5) 高田賢哉、渡辺周平、水野清義、中川剛志, 電界放出低速電子回折装置の開発に向けた電子源の改良, 九州薄膜表面研究会, 2016 年 6 月 13 日, 九州大学(福岡県春日市).

〔その他〕

ホームページ

http://www.mm.kyushu-u.ac.jp/lab_01/surface/home/studyJ.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水野 清義 (Seigi Mizuno)
九州大学・総合理工学研究院・教授
研究者番号: 60229705

(2) 研究分担者

六田 英治 (Eiji Rokuta)
名城大学・理工学部・教授
研究者番号: 80298166