



希土類酸化物で修飾したW電界放射陰極の仕事関数： PEEMとFEMによる検討

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-03-26 キーワード (Ja): キーワード (En): W field emitter, rare earth oxide, transition metal oxide, oxide, W(100) surface, low work, function surface 作成者: 中根, 英章, 武田, 紘己 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/2825

希土類酸化物で修飾したW電界放射陰極の仕事関数 ： PEEMとFEMによる検討

その他（別言語等） のタイトル	W Field Emission Cathode Covered with Rare Earth Oxide Mono-Layer. : PEEM analysis and FEM analysis
著者	中根 英章, 武田 紘己
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	63
ページ	23-26
発行年	2014-03-18
URL	http://hdl.handle.net/10258/2825

希土類酸化物で修飾した W 電界放射陰極の仕事関数

—PEEM と FEM による検討—

中根 英章^{*1,*2}, 武田 紘己^{*3}

W Field Emission Cathode Covered with Rare Earth Oxide Mono-Layer.

—PEEM analysis and FEM analysis—

Hideaki NAKANE ^{*1,*2}, and Hiroki TAKEDA ^{*3}

(原稿受付日 平成 25 年 9 月 30 日 論文受理日 平成 26 年 1 月 24 日)

Abstract

When the apex of tungsten field emitter modified by rare earth oxide mono-layer, the work function of W(100) surface is reduced. The low work function surface is expected to be much emission current. The work function of W(100) surface modified by rare earth oxide mono-layer are measured by PEEM (Photo Emission Electron Microscope). The field emission characteristics were observed with the tungsten field emitter modified by rare earth oxide. And, the work function was estimated from the F-N plots

Keywords : W field emitter, rare earth oxide, transition metal oxide, W(100) surface, low work function surface

1 はじめに

現在、高輝度な電子源として ZrO/W(100)熱電界電子放射陰極が実用化されている。これは陰極先端の仕事関数 4.6eV の W(100)面を Zr 酸化物で表面修飾することで低仕事関数面を形成し、2.7eV まで低下させたものである。表面修飾による W(100)面の仕事関数低下現象を起こす材料として希土類酸化物が注目された⁽¹⁾。本研究では、希土類酸化物 Nd₂O₃、および軽希土類酸化物 La₂O₃、CeO₂を用いて W(100)面を修飾し、低仕事関数面の形成を試みた。電界放射陰極先端の仕事関数は電界放射特性からの F-N plot と先端半径の測定値から求めることができるが先端半径の不確かさなどにより推定値の域を出ない。そこで、本研究では物性値としての仕事関数を得るために光電子放射顕微鏡(PEEM)を用いて測定を行った。

2 実験方法

2.1 光電子放射顕微鏡(PEEM)による仕事関数測定

図 1 に光電子放射顕微鏡(PEEM)による測定装置の概略図を示す。光電子放射顕微鏡(PEEM)においては W(100)平板上に酸化物を塗布して PEEM 内の試料台に設置し、加熱して酸化物を W(100)平板上に拡散する。さらに、低仕事関数面形成のため高温熱処理を行いモノレイヤの形成を行った。この試料表面に種々の波長の光を照射し、放出された光電子を PEEM 光学系で測定して、仕事関数を決定するが、室温での仕事関数を評価するため、入射波長と光電子量から Fowler plot を作成し、これより仕事関数を決定した。

2.2 電界放射陰極の作成と仕事関数の推定

電界放射陰極は次の手順で作製した。多結晶タングステン線材を電解研磨し、先端半径 0.1~0.2μm 程度にした。作製した W 針のシャンクに溶剤で溶いた酸化物を塗布し、超高真空容器に導入

*1 室蘭工業大学 もの創造系領域

*2 室蘭工業大学 環境調和材料工学研究センター

*3 室蘭工業大学 情報電子工学系専攻

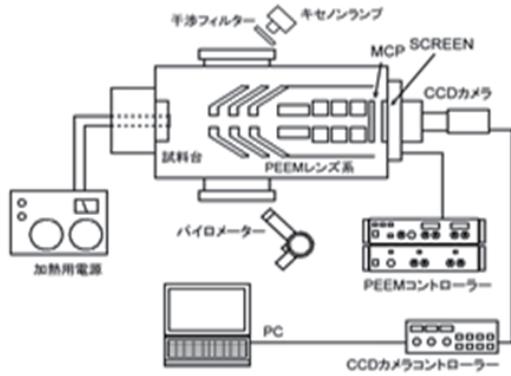


図1 光電子放射顕微鏡(PEEM)の概略図

した. 超高真空容器を 10^{-7} Pa 程度の超高真空にした. 超高真空中において陰極試料を通電加熱し, 酸化物を陰極先端へ熱拡散した. 陰極と対向させた蛍光板(陽極)間に 2~3kV の高電圧を印加し, 陰極からの電界電子放射像を観察した. 電界電子放射像を観察し, (100)面への電子放射の集中を確認後, 印加電圧-放射電流特性を測定した. 測定結果から F-N(Fowler-Nordheim) plot を作成した. F-N plot の傾きと SEM で確認した陰極先端の半径から仕事関数を推定した.

3 実験結果及び検討

3.1 Nd_2O_3 の光電子放射顕微鏡 (PEEM) による測定結果

W(100)平板に希土類酸化物 Nd_2O_3 を塗布し加熱し, 表面に拡散させる. 次に低仕事関数面形成のために 1300K から 2300K まで 100K ごとに 10 秒程度の加熱を行った.

低仕事関数化した試料に 300nm~460nm まで 20nm 毎に干渉フィルターで狭帯域化した光を照射し, その時の光電子像を記録する. Nd oxide/W(100)面を 2100K で加熱したときの光電子像を図 2, 図 3 に示す. 各入射光波長における光電子像の明るさを数値化し, 作成した Fowler plot を図 4 に示す.

入射光波長 300nm から 460nm に対する明るさを測定することができた. この測定値に理論値の $\ln F(\delta)$ のラインをフィッティングすると, 理論値と測定値の間の横軸の shift が 93 となった. この shift 量から仕事関数を求めることができる. 本研究では試料が高電界中にあるため, ショットキー効果による影響の補正を行う必要がある⁽²⁾. よって仕事関数は次式のように求められる.

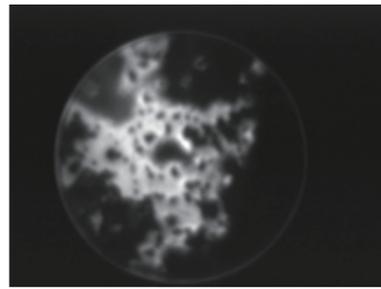


図2 380nm での Nd oxide/W(100)面の光電子像



図3 400nm での Nd oxide/W(100)面の光電子像

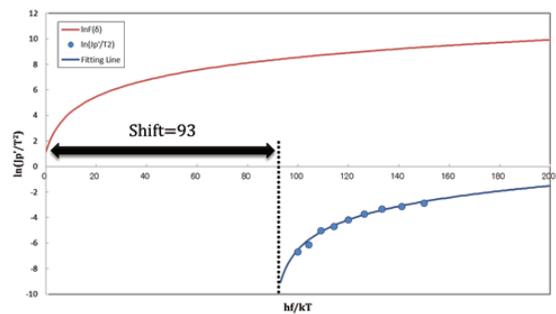


図4 Nd-oxide/W(100)の Fowler プロット

$$\phi = \frac{kT \times 93}{e} + 0.06 = 2.48 [eV] \dots \dots (1)$$

同様の測定を 9 回行った結果, 仕事関数は 2.47~2.53eV となり最頻値が 2.5eV となった.

3.2 Nd_2O_3 で修飾した電界放射陰極の作製と仕事関数の推定

電解研磨により作製した W 針のシャンクに溶剤で溶いた Nd_2O_3 を塗布し, 超高真空容器に導入した後, 10^{-7} Pa 程度の超高真空にした. 陰極を 1600~1900K で加熱し酸化物を陰極先端に拡散した. 電界放射のパターンが(100)面に集中することを確認してから電流電圧特性を測定した. Nd_2O_3 の場合, 1700K で 1 時間以上の加熱で電流集中が始まることがわかった. このときの電流電圧特性より F-N plot を作成した(図 5).

この陰極を SEM により先端半径を測定すると,

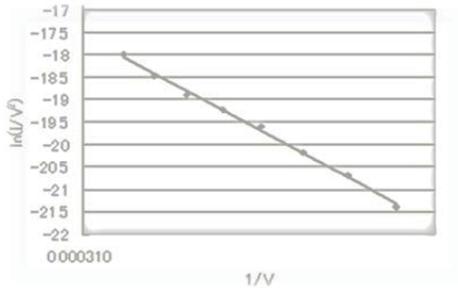


図 5 Nd₂O₃ で修飾した電界放射陰極の F-N plot

2.3 μm となり、F-N plot の傾きとともに仕事関数を推定すると、約 2.5eV となり、光電子放射顕微鏡 (PEEM) による測定値と一致した。

3.3 La₂O₃ の光電子放射顕微鏡 (PEEM) による測定結果

W(100) 平板に軽希土類金属酸化物である La₂O₃ を塗布して 1300K で 10 秒程度加熱し、表面に拡散させる。次に、低仕事関数面形成のため 1400K ~ 1500K まで 100K ごとに 10 秒の加熱を行った。

300nm~480nm の間で 20nm 毎に干渉フィルターで狭帯域化した光を照射し、その時の光電子像を記録する。La oxide/W(100)面を 1500K で加熱した

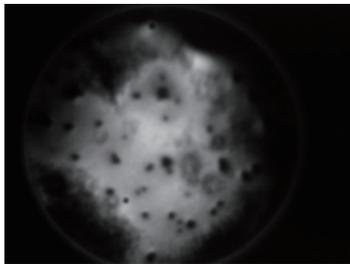


図 6 320nm での La oxide/W(100)面の光電子像

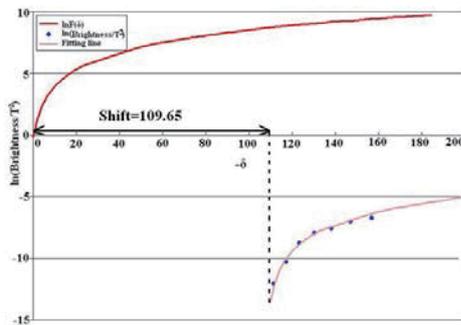


図 7 La-oxide/W(100)の Fowler プロット

ときの光電子像を図 6 に示す。各入射光波長における光電子像の明るさを数値化し、作成した Fowler plot を図 7 に示す。

Fowler plot の横軸の shift 量から仕事関数を求めることができる。本研究では試料が高電界中にあるため、ショットキー効果による影響の補正を行う必要がある。よって仕事関数は次式のように求められる。

$$\phi = \frac{\text{Shift} \times kT}{e} + 0.06 = 2.9[\text{eV}] \dots (2)$$

3.4 La₂O₃ で修飾した電界放射陰極の作製と仕事関数の推定

W 針のシャンクに溶剤で溶いた La₂O₃ を塗布し、超高真空容器に導入した後、10⁻⁷Pa 程度の超高真空にした。陰極を 1100K で加熱し酸化物を陰極先端に拡散したところ、酸化物が還元してしまった。そこで、より低温で酸素導入を行い、先端表面の La を酸化してから電界放射のパターンを確認して電流電圧特性を測定した。このときの電流電圧特性より作成した F-N plot を図 8 に示す。

SEM により測定した先端半径と F-N plot の傾きより仕事関数を推定すると、2.47eV となり光電子放射顕微鏡 (PEEM) の測定値よりも小さな値となった。しかしながら、La 酸化物の場合、還元した後には再酸化しなければならないという問題が生じた。

3.5 CeO₂ の光電子放射顕微鏡 (PEEM) による測定結果

W(100) 平板に軽希土類金属酸化物である CeO₂ を塗布して 1600K で 10 秒程度加熱し、表面に拡散させる。次に、低仕事関数面形成のため 1500K で 10 秒の加熱を行った。CeO₂ の場合、高温では酸化物の蒸発が起こった。300nm~480nm の間で 20nm 毎

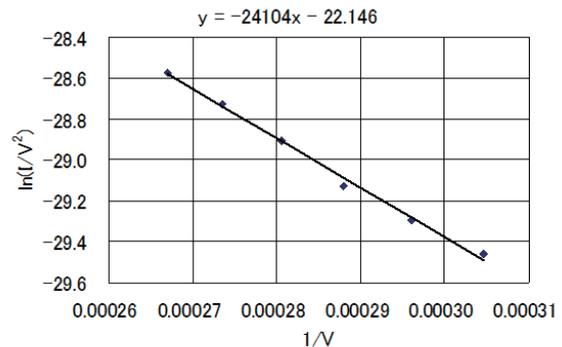


図 8 La₂O₃ で修飾した電界放射陰極の F-N plot

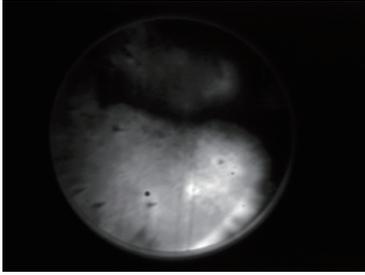


図9 320nmでのCe oxide/W(100)面の光電子像

に干渉フィルターで狭帯域化した光を照射し、その時の光電子像を記録する。Ce oxide/W(100)面を1500Kで加熱したときの光電子像を図9に示す。

入射光波長における光電子像の明るさを数値化し、作成したFowler plotを図10に示す。Fowler plotの横軸のshift量から仕事関数を求めることができる。本研究では試料が高電界中にあるため、ショットキー効果による影響の補正を行う必要がある。よって仕事関数は次式のように求められる。

$$\phi = \frac{\text{Shift} \times kT}{e} + 0.06 = 2.5[\text{eV}] \dots (3)$$

3.6 CeO₂で修飾した電界放射陰極の作製と仕事関数の推定

W針のシャンクに溶剤で溶いたCeO₂を塗布し、超高真空容器に導入した後、10⁻⁷Pa程度の超高真空にした。陰極を1200K~1350Kで加熱し酸化物を陰極先端に拡散したところ、酸化物が還元してしまった。そこで、より低温の1100Kで酸素導入を行い、先端表面のLaを酸化してから電界放射のパターンを確認して電流電圧特性を測定した。このときの電流電圧特性より作成したF-N plotを図11

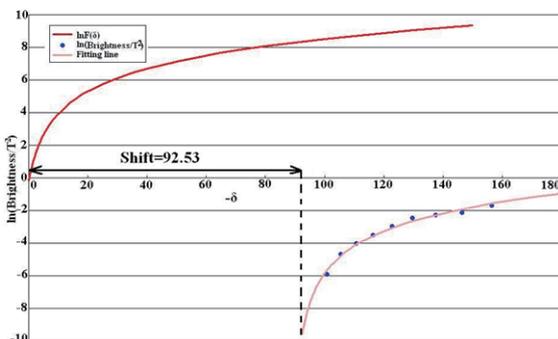


図10 Ce-oxide/W(100)面のFowler plot

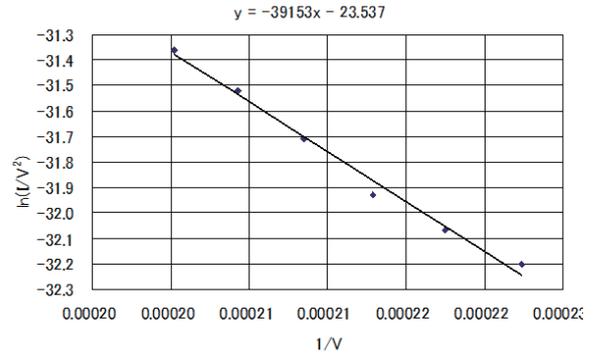


図11 CeO₂で修飾した電界放射陰極のF-N plot

に示す。SEMにより測定した先端半径とF-N plotの傾きより仕事関数を推定すると、2.87eVとなり、光電子放射顕微鏡(PEEM)による測定値よりも大きな値となった。しかも、Ce酸化物の場合と同様に、還元した後に再酸化しなければならないという問題が生じた。

4 まとめ

希土類酸化物Nd₂O₃、および軽希土類酸化物La₂O₃、CeO₂を用いてW(100)面を修飾し、低仕事関数面の形成を試み、光電子放射顕微鏡(PEEM)による測定と電界放射特性による推定を行った。希土類酸化物Nd₂O₃では光電子放射顕微鏡(PEEM)による測定値と電界放射特性からの推定値は2.5eVとなった。軽希土類酸化物であるLa₂O₃とCeO₂では光電子放射顕微鏡(PEEM)による値が2.9eV、2.5eVで、電界放射陰極としたときには2.47eV、2.7eVとなった。しかし、W針先端への拡散の再の高温処理に際して酸化物から金属への還元が起こり、酸素導入により再酸化の必要があった。

参考文献

- (1) Y. Saito, T. Yada, T. Kawakubo, K. Minami, H. Nakane, and H. Adachi, Experimental Relationship between Work Function and Dipole Moment on ErO/W(100) and LuO/W(100) Emitter Surfaces, J. Vac. Sci. Technol. B **22** (2004) p2743-2747.
- (2) Y. Nakano, H. Nakane, and H. Adachi, Work Function Measurement of Modified W(100) Surface with Transition Metal by Photoemission Electron Microscopy, Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008) p1713-1716.