

Cr/W{113}スピン偏極電子源の電界放出電子
のエネルギー分布

令和元年度

三重大学大学院 工学研究科 博士前期課程
電気電子工学専攻 量子エレクトロニクス研究室

鈴木 勝成

目次	
第 1 章 序論	2
第 2 章 理論	4
2-1 電界放出現象	4
2-2 電界放出電子の全エネルギー分布	5
2-3 Fowler-Nordheim の式	8
2-5 電界放出顕微鏡法	10
2-6 電子分光	12
第 3 章 実験装置構成及び試料作製	13
3-1 エネルギー分析装置	14
3-2 共軸円筒型分光器	16
3-3 Cr/W 陰極の作製	18
第 4 章 エネルギー分析装置の校正及び分解能評価	21
4-1 エネルギー分析	21
4-1-1 W<110>エミッタによる FEM 像と IV 特性	21
4-1-2 W(111)面のエネルギー分布と校正	22
4-2 エネルギー分析装置の分解能評価	24
第 5 章 Cr/W{113}陰極作製及び電界放出電子のエネルギー分布	27
5-1 アニール処理による FEM 変化	27
5-2 Cr/W{113}エミッタの I-V 特性	30
5-3 Cr/W{113}エミッタのエネルギー分布	33
5-3-1 Cr/W(113)のエネルギー分布	33
5-3-1 印加電圧依存性	35
5-3-2 サイト依存性	38
5-3-3 温度依存性	39
5-4 半値幅の増大要因についての考察	40
第 6 章 まとめ	42
参考文献	43
謝辞	44

第1章 序論

電子ビームは光よりもはるかに短い波長を持っており、電子ビーム技術が発展することにより、ナノメートルオーダーの微細な試料観察や微細加工が可能となった。電子光学装置の性能を決める最も重要な要素は電子源の性能そのものであり、目的に見合った特性を有する電子源の研究開発が行われてきた。

電子源を搭載した分析装置の分解能を制限する主な要因としては輝度と色収差が挙げられる。分析装置に搭載された電子源から取り出された電子ビームは、絞りを通り、プローブとして使用されるため、試料表面に照射される電子は電子ビームの開き角に対して極狭い範囲のものに限られる。プローブの電流が少ないと検出器のノイズで装置の分解能が低下する[1]。また、プローブとして使用される電子ビームは電子レンズで収束する必要があり、電子源のエネルギー分布に起因する色収差によるプローブ径増大が装置の空間分解能に大きな影響を与える。このため、高い輝度を持ち、狭いエネルギー分布の半値幅を持つ電子源が理想的である。

電子源として用いられている電子放出機構には次 3 つの方法がある。(1) 熱電子放出型、(2) ショットキー型、(3) 電界放出型である。これらの方法はそれぞれに特長欠点があるが、最も高輝度で狭エネルギー幅を持つのは、室温で陰極に強電界を印加し、トンネル効果で電子ビームを引き出す電界電子放出型である。

電子光学装置類の一例として、スピン偏極低エネルギー電子顕微鏡 (SP-LEEM) のようなスピン分析装置が挙げられる。HDD の磁気ヘッドを始めとしたスピントロニクスデバイスの開発において重要になるのが、スピン分析装置による磁気構造観察及びスピン評価である。現在、スピン偏極電子源として実用化されている GaAs フォトカソード型電子源を搭載した SP-LEEM では、磁区像の実時間観測に成功している[2]。しかし、この電子源は輝度が低い上、既存の分析装置との互換性がないという問題点が挙げられる。そのため、スピン情報を得るための評価プローブとして、高輝度、高偏極度を持つ電界放出型スピン偏極電子源が必要とされている。

当研究室では、電界放出型スピン偏極電子源として、 Co_2MnGa 、 Fe_3O_4 、 $\text{Cr/W}\{113\}$ エミッタのスピン偏極度の測定を行ってきた。Co 基ホイスラー合金である Co_2MnGa の(001)面からの放出電子のスピン偏極度測定では、冷却時で最大 76%、室温でも 60% の偏極度が得られた[3]。室温で 14% の偏極度を持つ Fe_3O_4 のエネルギー分布は自由電子モデルによる理論値よりも低エネルギー側に広がる傾向がみられた[4]。

当研究室では、偏極度とその安定性向上を目的として層間反強磁性体 Cr に注目し、Cr を W エミッタに薄膜状堆積させた Cr/W 電界放出型スピン偏極電子源

の開発を行って来た。Cr/W(001)エミッタは、放出電流量が低いため、 IP^2 (I: 放出電流量[A], P: スピン偏極)で表される性能指数が低く、それに加えて、サイトの再現性が低いという問題があった。一方、Cr/W{113}エミッタは、Cr/W(001)と比較して、性能指数が二桁高く、また、膜厚によらず 1000K のアニール処理で再現性よく下地 W{113}面上にサイトを形成させることができ、ビームの偏極度は最大 30%の偏極度を得ることができた[5]。このことから、Cr/W{113}エミッタのスピン偏極電子源としての利用が期待されている。そこで本研究では、Cr/W{113}エミッタを電子光学系に実装する際にプローブ径の増大の要因となる電界放出電子のエネルギー分布を、円筒同軸型エネルギー分析器を用いて評価した。

第2章 理論

2-1 電界放出現象

金属表面に数 V/nm 程度の強電界を印加すると、室温状態においても電子放出が起こる。これを電界放出という。図 2.1 電界放出時のポテンシャル図を示す。電子の鏡像力に基づくポテンシャルエネルギー $-e^2/4z$ と金属表面に印加された電界 F に基づくポテンシャルエネルギー $-eFz$ が合成されることによりポテンシャル障壁 $V(z)$ が形成され、次式のように表わされる。

$$V(z) = -\frac{e^2}{4z} - eFz \quad (z > 0) \quad (2.1.1)$$

式(2.1.1)より、電界強度 F を大きくすると図 2.1 示すようにポテンシャル障壁 $V(z)$ の厚さが薄くなる。金属中の自由電子にはこのポテンシャル障壁 $V(z)$ を量子力学的に透過する確率が存在し、電子が真空中に放出される。これをトンネル効果と言う。強電界を印加しポテンシャル障壁を十分薄くすることで透過確率増加しトンネル効果により電界放出が起こる。

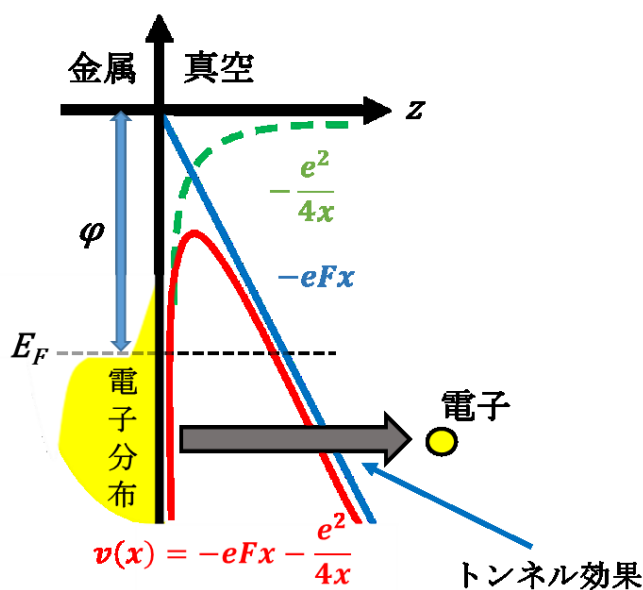


図 2.1 電界放出時のポテンシャル図

2-2 電界放出電子の全エネルギー分布[6]

図 2-1-1 と式に表されるような金属表面近傍の電子の一次元ポテンシャルエネルギーを考える。電界 F における金属表面の電子のポテンシャルエネルギー $V(z)$ は式(2.1.1)で表される。

z 方向の電子の運動量を P_z 電子の質量を m_e とすると電子のエネルギー W は

$$W = E - \frac{P_x^2}{2m} - \frac{P_y^2}{2m} \quad (2.2.1)$$

$$= -\frac{P_z^2}{2m} + V(z) \quad (2.2.2)$$

となる。

Fowler-Nordheim による導出において、供給関数 $N(W)dWdE$ は単位時間、単位面積あたりに $E \sim E+dE$ の範囲で、表面に $W \sim W+dW$ のエネルギーを持った z 軸方向に入射する電子の個数で表される。また、ポテンシャル障壁透過確率 $D(W)$ は単位時間、単位面積あたりで $W \sim W+dW$ の範囲で金属内から透過する電子の個数で表される。よって、全エネルギー分布 $P(E)dE$ は、

$$P(E)dE = \int_W^{-Wa} N(W,E) D(W)dWdE \quad (2.2.3)$$

となる。

供給関数 $N(W)dWdE$ を求める。 $E \sim E+dE$ の範囲で金属内における単位体積あたりの電子の個数を $n(E)$ とする。Fermi-Dirac 統計でエネルギー E の電子の個数は立体角 ω で均一である。単位時間あたりの $z = 0$ における単位面積あたりの $\theta \sim \theta + d\theta$ 、 $\varphi \sim \varphi + d\varphi$ の間の角度で、 $E \sim E+dE$ の範囲のエネルギーを持った電子の個数は式(2.2.4)で表される。

$$N(\omega,E)d\omega dE = n(E)dE \frac{|v|\cos\theta}{4\pi} \sin\theta d\theta d\varphi \quad (2.2.4)$$

$$|v| = \left[\frac{2(E-V)}{m} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.2.5)$$

ここで、 $|v|$ は電子の速さであり、 θ は表面での法線と電子の速度ベクトルとの間の角、 φ は方位角である。

式(2.2.1)、式(2.2.2)及び式(2.2.5)から

$$|v|\cos\theta \sin\theta d\theta = \frac{-dW}{[2m(E-V)]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.2.6)$$

が得られる。

式(2.2.4)に式(2.2.6)を代入し、 φ について積分すると。

$$N(W, E)dWdE = \frac{-n(E)dWdE}{2[2m(E - V)]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.2.7)$$

が得られる。

ここで、 $n(E)dE$ は $E \sim E + dE$ のエネルギーを持つ電子のエネルギー分布であり、

$$n(E)dE = \frac{4\pi(2m)^{\frac{3}{2}}(E - V)^{\frac{1}{2}}dE}{h^3 \exp\left[\frac{E - E_F}{kT}\right] + 1} \quad (2.2.8)$$

で表される。

ここで、 E_F はフェルミ準位、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 h はプランク定数である。よって、式(2.2.8)を式(2.2.7)に代入してすると、供給関数 $N(W, E)dWdE$ は

$$N(W, E)dWdE = -\frac{4\pi m}{h^3} \frac{dWdE}{\exp\left[\frac{E - E_F}{kT}\right] + 1} \quad (2.2.9)$$

で表される。

障壁透過確率 $D(W)$ はシュレディンガー方程式を解くことで求められる。
 $W \ll V_{max}$ で $W \sim E_F$ の範囲で $D(W)$ は

$$D(W) \cong \exp\left[-c + \frac{W - E_F}{d}\right] \quad (2.2.10)$$

で表される。

ここで、 c 、 d は

$$c = \frac{4(2m\varphi^3)^{\frac{1}{2}}}{3\hbar eF} v((e^3 F)^{\frac{1}{2}}/\varphi) \quad (2.2.11)$$

$$d = \frac{\hbar eF}{2(2m\varphi)^{\frac{1}{2}}t((e^3 F)^{\frac{1}{2}}/\varphi)} \quad (2.2.12)$$

である。 φ は仕事関数である。

式(2.2.9)と式(2.2.10)を式(2.2.3)に代入すると次式が得られる。

$$P(E)dE = \frac{4\pi m d}{h^3} \exp\left(-c - \frac{E_F}{d}\right) \times \frac{e^{\frac{E}{d}}}{\exp\left[\frac{E - E_F}{kT}\right] + 1} dE \quad (2.2.13)$$

式(2.2.13)は電界放出電子の全エネルギー分布を表している。全エネルギー分布は電界と仕事関数に依存し、障壁透過確率と Fermi-Dirac 分布関数の積で表され

る。

また、放出電流密度 j は次式で表される。

$$j = e \int P(E) dE \quad (2.2.14)$$

で表される。

式(2.2.14)に式(2.2.13)を代入すると

$$j = \frac{4\pi m d e}{h^3} \exp\left(-c - \frac{E_F}{d}\right) \times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{\frac{E}{d}}}{\exp\left[\frac{E - E_F}{kT}\right] + 1} dE \quad (2.2.15)$$

が得られる。

2-3 Fowler-Nordheim の式[6,7,8]

$d > kT$ のとき、式(2.2.15)より

$$j = \frac{4\pi m d e}{h^3} \exp\left(-c - \frac{E_F}{d}\right) \times \frac{a k T \Gamma\left(\frac{kT}{d}\right) \Gamma\left(1 - \frac{kT}{d}\right)}{a^{(1-\frac{kT}{d})}} dE \quad (2.3.1)$$

を得る。ここで $a = \exp(E_F/kT)$ とし、 $\alpha!(-\alpha!) = \pi\alpha/\sin\pi\alpha$ から Γ 関数を変形すると

$$j = \frac{e^3 F^2}{8\pi h \varphi ((e^3 F)^{\frac{1}{2}}/\varphi)} \times \exp\left[\frac{-4(2m)^{\frac{1}{2}} \varphi^{\frac{3}{2}}}{3\hbar e F}\right] \frac{\frac{\pi k T}{d}}{\sin\left(\frac{\pi k T}{d}\right)} \quad (2.3.2)$$

を得る。式(2.3.2)は $kT < d$ のときの電流密度の高温近似式であり、基本的な Fowler-Nordheim の式である。

式(2.3.2)より、電界放出電流密度 j [A/cm²] は

$$j = \frac{1.54 \times 10^{-6} F^2}{\varphi \left(3.78 \times \frac{10^{-4} F}{\varphi^{\frac{1}{2}}}\right)} \times \exp\left[-6.83 \times 10^7 \frac{\varphi^{\frac{3}{2}}}{F}\right] \quad (2.3.3)$$

で表される。ここで、 F は電界 [V/cm] である

電界による放出電流 i は式(2.2.14)で示した電流密度 j とエミッタの放出面積 A の積で表される。

$$i = j \cdot A \quad (2.3.4)$$

電界 F は β をエミッタの構造などで決まる幾何学的な定数とし、印加電圧を V とすると近似的に

$$F = \beta V \quad (2.3.5)$$

で表される。

式(2.2.14)と式(2.3.5)を式(2.3.4)に代入すると次式が得られる。

$$i = \frac{1.54 \times 10^{-6} (\beta V)^2}{\varphi} \cdot A \cdot \exp\left[-6.83 \times 10^7 \frac{\varphi^{\frac{3}{2}}}{\beta V}\right] \quad (2.3.6)$$

式(2.3.6)の両辺を V^2 で割り、両辺に自然対数をとると

$$\ln \frac{j}{V^2} = \ln \left\{ 1.54 \times 10^{-6} \frac{\beta^2 A}{\varphi} \right\} - 6.83 \times 10^7 \frac{\varphi^{\frac{3}{2}}}{\beta V} \quad (2.3.7)$$

を得る。縦軸を $\ln(j/V^2)$ 、横軸を $1/V$ とし、プロットしたものを Fowler-Nordheim Plot (F-N plot) という。仕事関数 φ 、電界増強因子 β および電子放出面積 A が印加電圧 V に無関係で一定であるとき、F-N プロットは一次関数となる。式

(2.3.7)から F-N プロットの傾き m および切片 q は次式のようにになる。

$$m = -6.83 \times 10^7 \frac{\varphi^{\frac{3}{2}}}{\beta} \quad \beta = 1/kr \quad (2.3.8)$$

$$q = \ln \left\{ 1.54 \times 10^{-6} \frac{\beta^2 A}{\varphi} \right\} \quad (2.3.9)$$

仕事関数 φ が既知の値であれば、傾き m から電界増強因子 β を求めることができ、式(2.3.5)より電界強度を求めることができる。

2-5 電界放出顕微鏡法[7,8]

電界放出には、数 V/nm 程度の強電界が必要であり、陰極先端の曲率半径を数百 nm に小さくする。先端曲率半径 r の陰極に電圧 V を印加したときの陰極表面の電界は次式で表される。

$$F = \frac{V}{kr} \quad (2.5.1)$$

ここで、 V/r は陰極形状が球であるときの表面電界であり、 k は陰極シャンク部による補正係数である。この式は、先端曲率半径が数 100 nm の陰極に数 kV の電圧を印加することで電界放出に要する電界が得られることを示している。

陰極からトンネル効果でしみ出してきた電子は運動エネルギーが極めて小さいので、電子線を沿って陰極表面に垂直に加速され、放射上に発散する。これを蛍光板(陽極)で受けると、結晶面の仕事関数に対応した明るさの分布を持つ拡大図が映し出される。このことを電界放出顕微鏡法(Field Emission Microscope、FEM)といい、図 2.2 に模式図を示す。拡大率 M は、陰極と蛍光板が完全に同心円なら単純に両者の半径比 R/r で表されるが、針状の場合には陰極からの電子線が軸対称に圧縮され、次式で与えられる。

$$M = \frac{R}{kr} \quad (2.5.2)$$

ここで、 R は陰極と蛍光板の距離、 k は陰極形状による定数でほぼ 5 となる。FEM 像の原理を図 2.2 に示す。 M の決定的な意義は、 R を 10 cm 以上大きくするよりも r を小さくすることにある。 R が $\sim 10^{-5} \text{ cm}$ で R が数 cm の通常の FEM では約 10 万倍の拡大率となる。

ステレオ投影図は、ステレオ投影法を用いて、三次元の結晶面を 2 次元平面に変換した図である。これを利用すると、結晶面の相対関係が一目でわかるので結晶方位解析などの問題を扱う場合に非常に便利である。図 2.3(a) $W<110>$ エミッタの FEM 像と (b) に $<110>$ 軸を持った bcc のステレオ投影図を示す。中心の (110) 面や {112} 面は仕事関数が高く暗くなっているが、(111) 面などの仕事関数が低い面は明るくなっており、面の位置関係がステレオ投影図に対応していることが分かる。

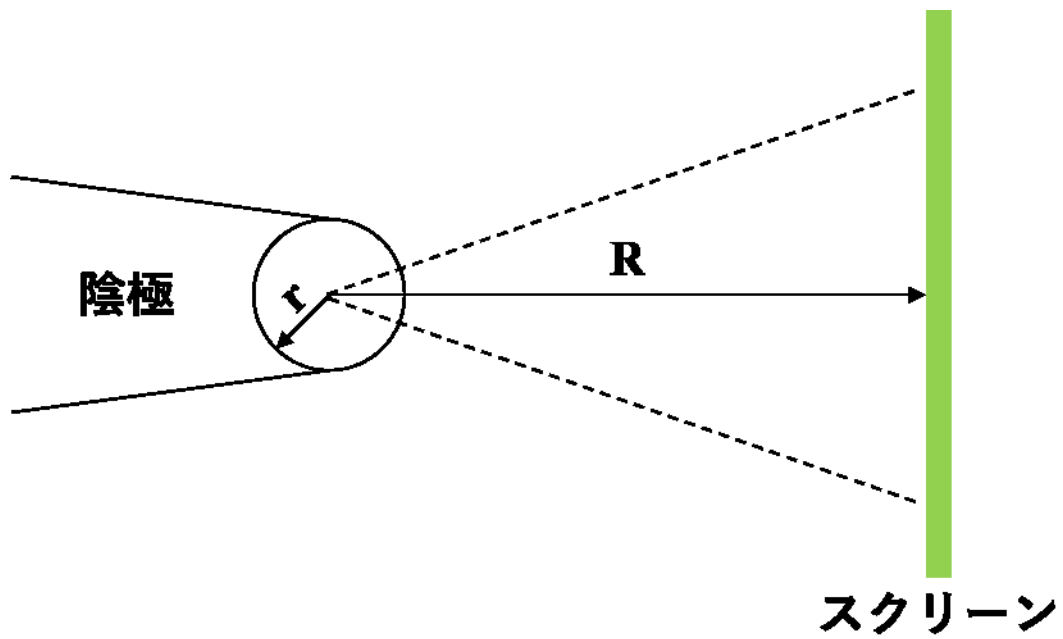


図 2.2 FEM の原理

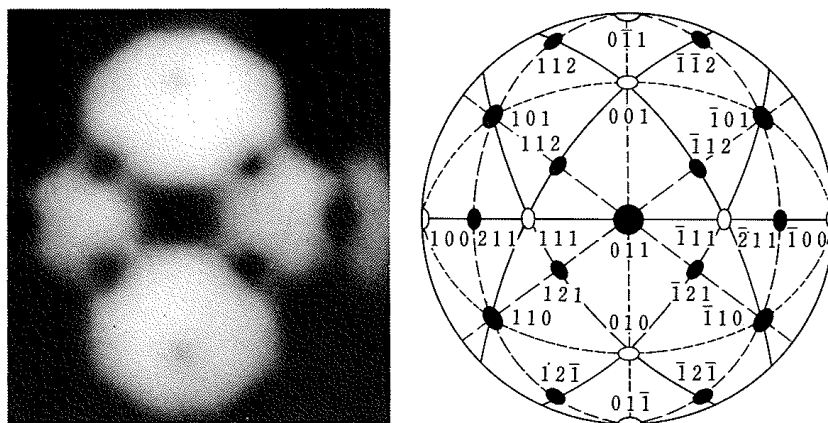


図 2.3

(a) $W\langle 110 \rangle$ エミッタの FEM 像 (b) $\langle 110 \rangle$ 軸を持った bcc のステレオ投影図

2-6 電子分光[9]

ほとんどの電子線エネルギー分析装置は電界や磁界と電子の相互作用によるローレンツ力を利用する。直行する一様電界 E_x と一様な磁界 B_y 中を、そのいずれとも直行する z 方向に初速度 v_0 で電子を入射させるとすると運動方程式は以下で表される。

$$B_y^2 v_x^2 + (E_x - v_z B_y)^2 = (E_x - v_0 B_y)^2 \quad (2.6.1)$$

図 2.3 に示すようなセクタ型の電極配置において半径方向に一様な電界 E_0 を考えると、運動方程式は回転半径 $R = mv^2/eE_0$ の円運動を表す。一様電界中ではエネルギー mv^2 を持つ電子が円運動をする。よって、入射地点が同じで異なるエネルギーを持つ電子が半径方向のずれとして観測され、これを分散と言う。

分散を分光に利用する場合は、ビームをスリット上に収束させる必要がある。分散は、半径方向のみであるので、電子の軌道方程式は、次式で表わされる。

$$\begin{bmatrix} x \\ x' \\ \delta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\varphi & \frac{r}{\gamma_x} \sin \gamma_x \varphi & \frac{r}{\gamma_x^2} (1 - \cos \gamma_x \varphi) \\ -\frac{\gamma_x}{r} \sin \gamma \varphi & \sin \gamma_x \varphi & \frac{1}{\gamma} \sin \gamma_x \varphi \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ x'_0 \\ \delta \end{bmatrix} \quad (2.6.2)$$

電界型では $\gamma_x = \sqrt{2}$ で一方向の収束性を持つ。ここで、 $x = x_0$ 、 $x' = x'_0$ となるのは $\varphi = \pi/\sqrt{2} = 127.2^\circ$ であり、この条件下で分光器に入射したエネルギーの等しい電子が再び 1 点に集まることを意味している。

第 3 章 実験装置構成及び試料作製

実験装置

本研究で用いた実験装置の概略図を図 3.1 に示す。本装置は、Cr 蒸着用の電子衝撃蒸着源を備えた試料準備室、共軸円筒型分光器を備えたエネルギー分析室で構成されている。そのため、試料作製及びエネルギー分析を in-situ で行うことが可能である。試料準備室はロータリーポンプとターボ分子ポンプ、エネルギー分析室はロータリーポンプ、ターボ分子ポンプに加えて水素の排気速度が速い NEG ポンプにより真空排気されており、ベーク処理を施すことでそれぞれ $1.60 \times 10^{-8} \text{Pa}$ 台の超高真空に保たれている。

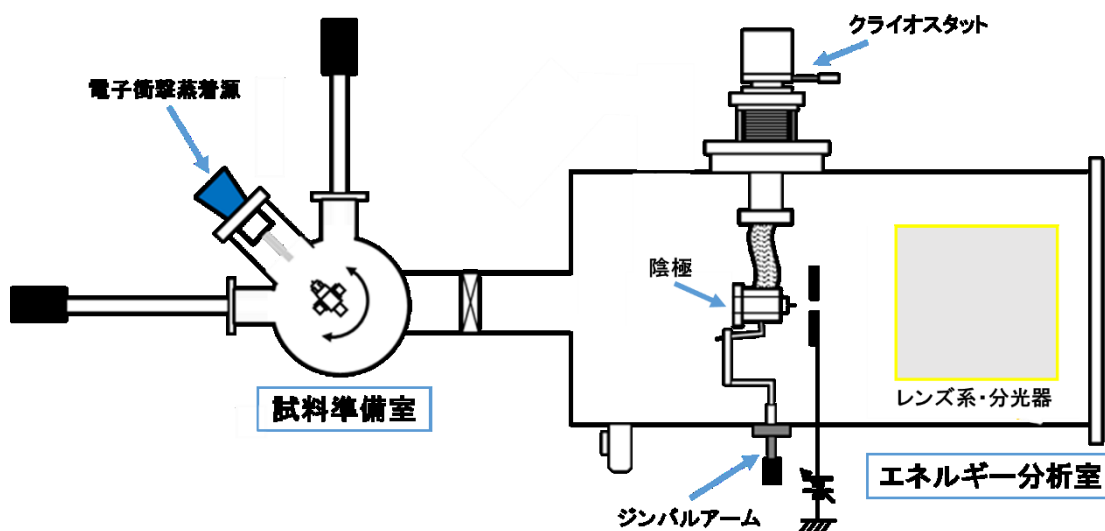
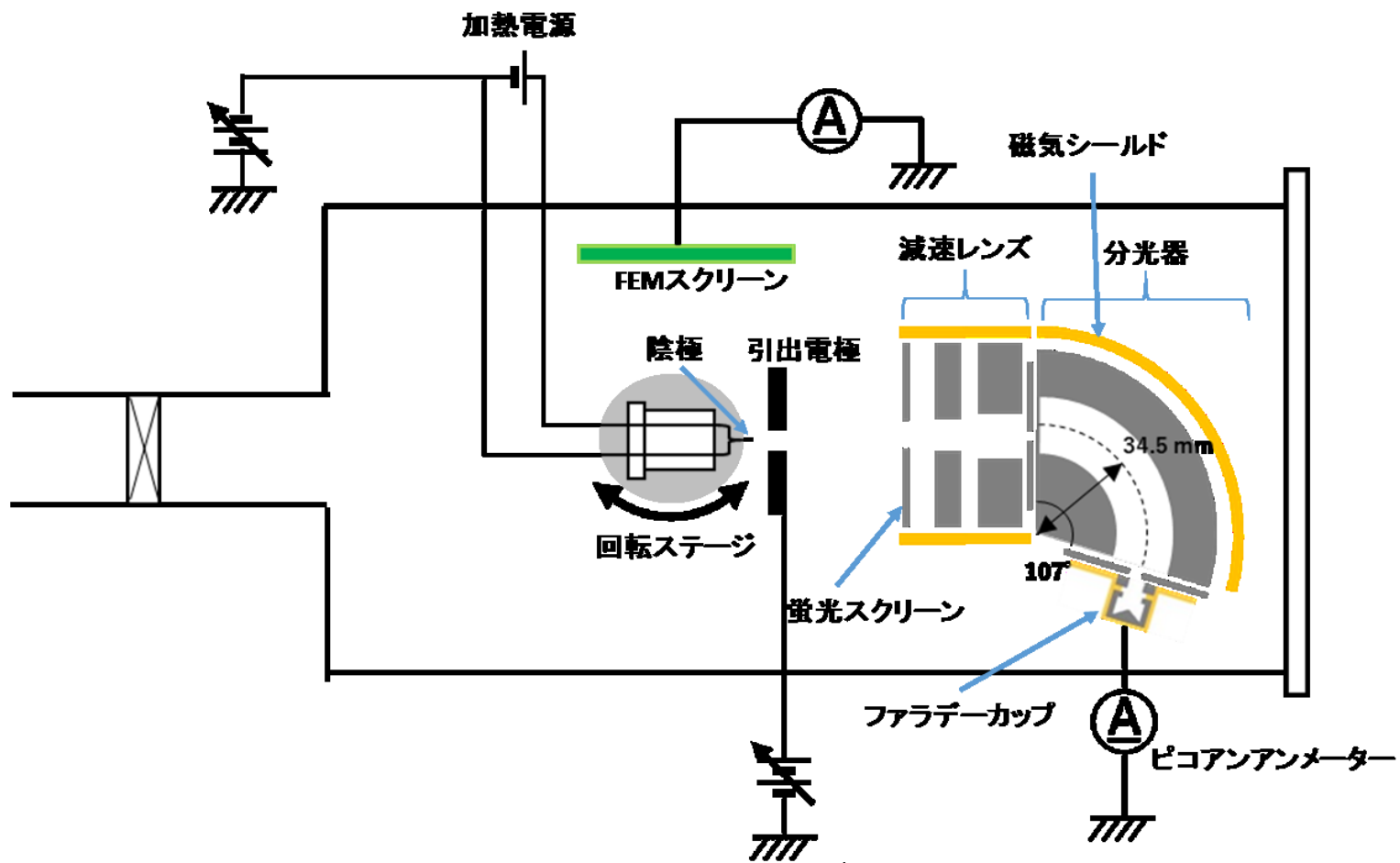


図 3.1 実装置概略図

3-1 エネルギー分析装置

本研究で使用したエネルギー分析システムの概略図を図 3.2 に示す。分光器と減速レンズは、ステンレス製のチャンバー内に設置されている。陰極は 45K まで冷却可能なコールドヘッド先端に搭載される(図 3.1)。分光器の各電極は、各種電圧源、または電流測定のための 10fA まで測定可能なピコアンメータ(Keithley 製、6485 PICOAMMETER)に接続が可能である。分光器の内外筒電極にはファンクションジェネレータ(nF 製、WF1945B)に接続し、印加電圧をスイープさせることで通過エネルギーを変化させることが可能である。その他の電極には高精度電源(Matsusada 製、PSX-12B)を接続した。この高精度電源は 1mV 単位の設定が可能で安定度が 50ppm/H である。また第三電極には、偏向器機能を考慮して最大印加電圧が ± 36 V の電源(Matsusada 製、PLD-36-1.2)を X,Y 方向の電極にそれぞれ接続した。第一電極と第二電極は、最大印加電圧が 2.0kV と 1.0 kV の電源を使用した。陰極はジンバルアームに接続されており、どの電子放出サイトに対しても光軸調整することが可能である(図 3.1)。また、通電加熱用の電源(KIKUSUI 製、PMC18-5)と、加速電圧を印加するための電源(Matsusada 製、PSX-12B)に接続されている。電子ビームは、引出電極に正の高電圧をかけることで引き出される。蛍光スクリーン上にあるプローブホールから任意の電子放出サイトからの電子を減速レンズに入射させる。減速レンズは高分解のエネルギー分析を行うために、分光器入射時に電子が持つエネルギーを小さくする役割がある。減速レンズに入射した電子は第二電極、第三電極を通過することで数 eV まで減速され、入射スリット(x 軸方向の幅 0.2mm、y 軸方向の幅 4 mm)を経て、分光器に入射する。分光器の内外筒電極にそれぞれ絶対値が等しい正と負の電圧を LabVIEW による GPIB 制御で等電圧間隔、等時間間隔で印加し、スイープさせることで通過エネルギーを変化せ、出射スリットを通過し、ファラデーカップに到達した電流をピコアンメータで自動測定することでエネルギー分布を測定する。



ネルギー分析装置概略図

3-2 共軸円筒型分光器

本研究で使用した電子分光器は早稲田大学の島らが開発した共軸円筒型分光器である[10]。図 3.3 に分光器の写真を示す[4]。分光器は内筒電極、外筒電極、上段電極、下段電極の 4 つの電極で構成されている。

図 3.4 に分光器の断面図、表 3.1 に分光器の寸法を示す[4]。共軸円筒型の偏向角は 127° で集束作用があると計算されている。しかし、これは分光器内部の電界が均一で、ビームの入射位置が分光器の終端面と一致している場合のみに限られる。実際は、分光器の終端付近にフリンジング場と呼ばれる不均一な電界領域が発生する(図 3.4)。また、ビーム入射スリットが分光器の終端面から 1 mm 離れたところに設置されている。このため、実際のビーム軌道は計算される軌道から外側にずれ、集束に必要な偏向角は 127° より小さくなる。分光器は、スリット位置とフリンジング場による電子軌道への影響を考慮し、Herzog 補正を用いて、偏向角を 107° と設定した。また設計分解能は $\Delta E/E = 1.6 \times 10^{-3}$ と報告されている。ここで、 ΔE は測定分解能、 E は分光器入射時の電子のエネルギーである。また通過エネルギー E_0 は分光器内外筒間電圧 $2V_0$ のとき $E_0 = eV_0 / \ln(r_2/r_1)$ と計算され、分光器形状から $E_0 = 1.59 V_0$ と求められる。

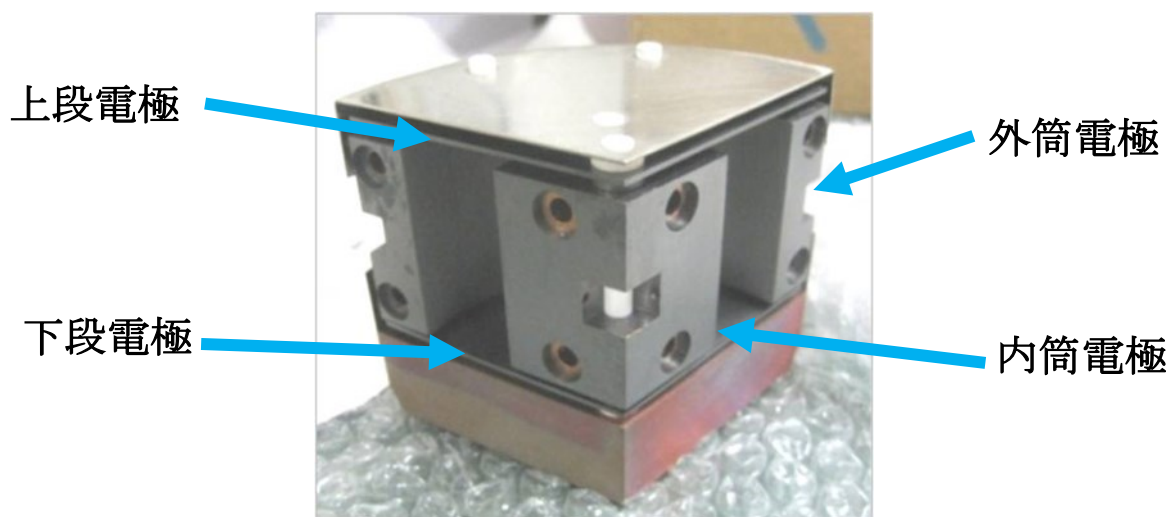


図 3.3 分光器の外観写真[4]

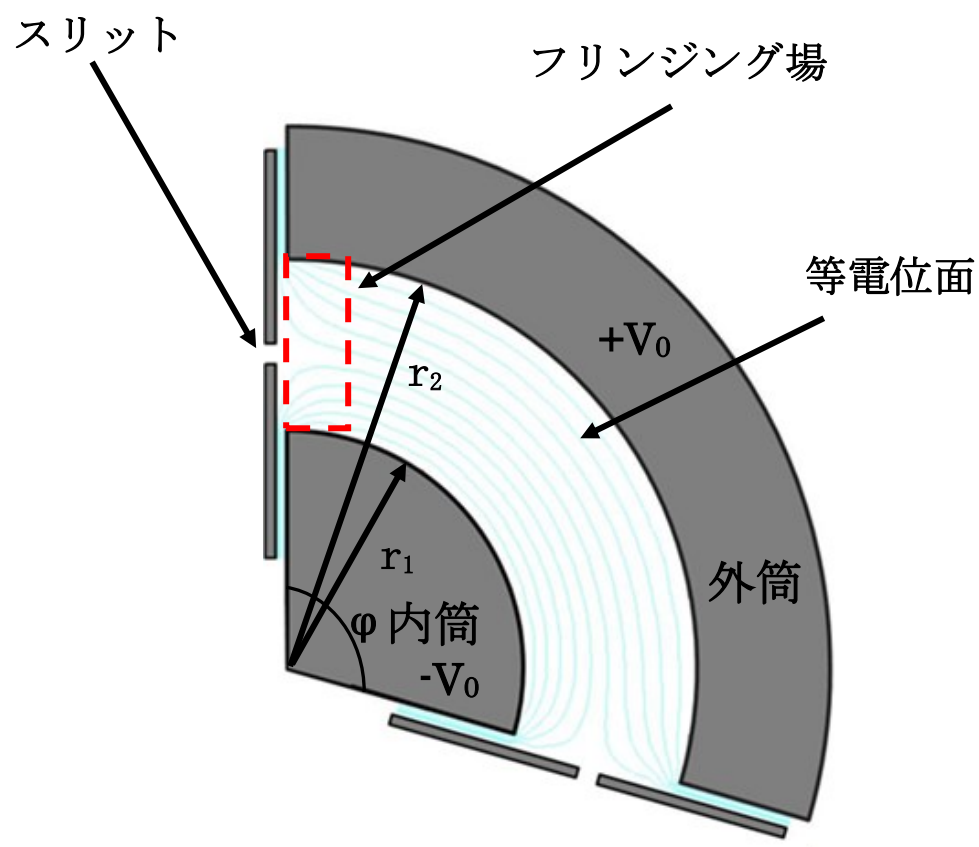


図 3.4 フリッジング場が発生した分光器の断面図[4]

表 3.1 分光器の寸法[4]

φ	107°
r_1	24mm
r_2	45mm

3-3Cr/W 陰極の作製

本研究で使用した W 陰極は電解研磨法を用いて作製した。図 3.5 に電解研磨法の概略図を示す。5mol/L の水酸化ナトリウム溶液を研磨溶液とし、W ワイヤを先端から 0.5mm の所まで液中に浸し、エッチングを開始する。エッチング中の電圧は DC5 V、W ワイヤと液面間の閾値電流を 1.2mA とする。エッチングが進行するにつれ、先端が細くなり電流値が減少し、自重で先端が落下した時点で電流値が閾値以下になるのでエッチングが終了する。その後、蒸留水とアセトンでエミッタ先端を洗浄し付着している水酸化ナトリウムを除去した。

その後、エネルギー分析室へ導入し、2000K でフラッシングを行うことで陰極表面の清浄化を行った。FEM で表面の清浄化を確認し、試料準備室の蒸着用ホルダーに陰極を導入し、陰極正面から電子衝撃蒸着源で Cr の蒸着を行った。図 3.6 に電子衝撃蒸着源の概略図を示す。Cr ロッドの前方に通電加熱されたフィラメントから発生した熱電子が正の高電圧が印加されている Cr ロッド先端に衝突することで先端を局所的に加熱し、蒸発した Cr が陰極表面に薄膜を形成する。この時、安定して Cr を蒸発させるには 14W 以上の電力を Cr ロッドに印加する必要がある。フラックスモニターから一部のイオン化した Cr イオン電流を測定し、フラックス電流が一定になるように印加電圧を自動制御し成膜を行う。そのため、フラックス電流における Cr の蒸着レートの測定を行う必要がある。膜厚計(INFICON XTM/2)による測定結果を図 3.7 に示す。フラックス電流を蒸着レートに換算するために、最小二乗法を用いて換算関数を求めた。実際の蒸着では、0.03~0.04Å/s になるように印加電圧及び Cr ロッドの位置を調整した。

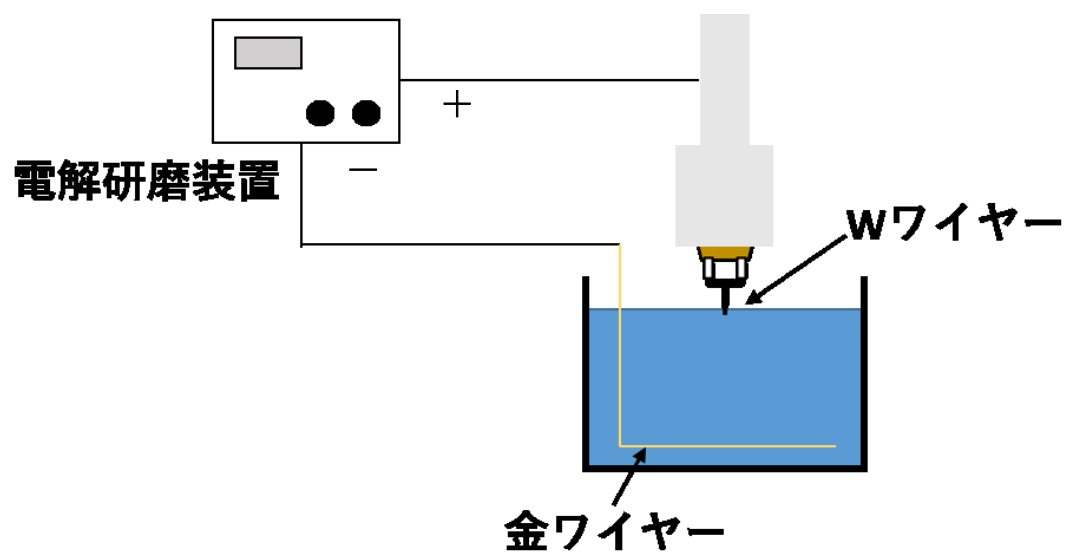


図 3.5 エッチング装置概略図

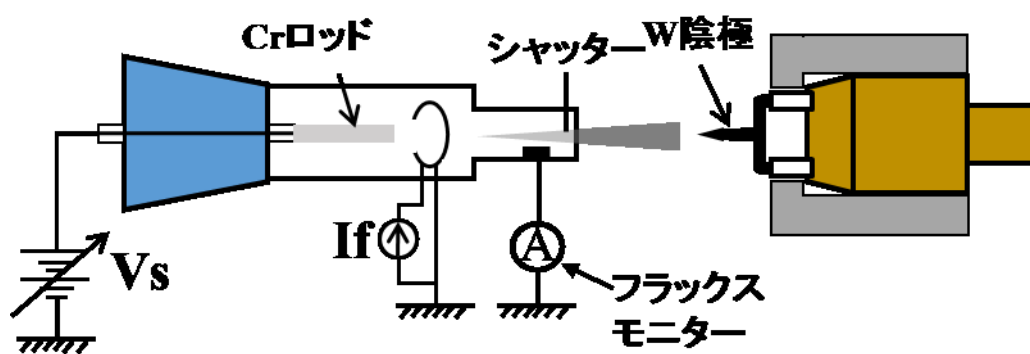


図 3.6 電子衝撃蒸着装置概略図

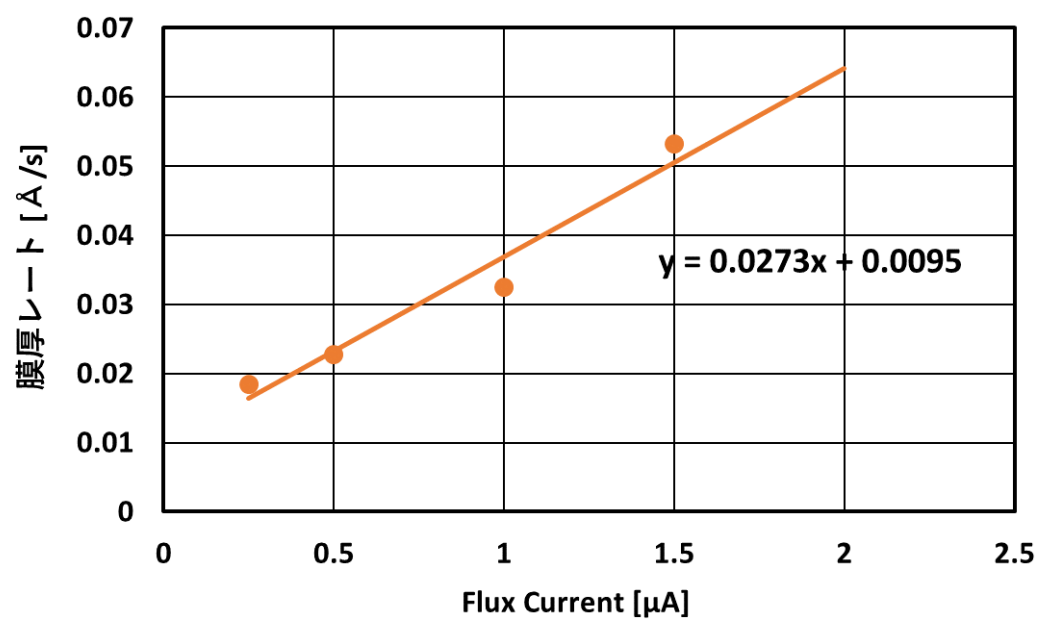


図 3.7 蒸着レート換算

第4章 エネルギー分析装置の校正及び分解能評価

4-1 エネルギー分析

本研究で使用した分光器の通過エネルギーを一般的によく知られているW(111)面のフェルミ準位基準に換算及び分析装置の分解能評価を行うためにW(111)面のエネルギー分析を行った。

4-1-1 W<110>エミッタによる FEM 像と I-V 特性

電解研磨により作製された W<110>エミッタを、図 3.2 の FEM スクリーン方向に向け、超高真空下で数回 2000K 程度の温度で数秒間フラッシングし、エミッタ表面の清浄化を行った。清浄化後の FEM 像を図 4.1 に示す。W<110>エミッタの特徴である二回称性が確認でき、清浄化できていることを確認した。図 4.2 に I-V 特性と F-N Plot を示す。F-N Plot の傾き -4.85 と W(111)面の仕事関数 4.39eV[8]を式(2.3.8)に代入して、電界増強因子 β を $1.29 \times 10^{-3}/\text{nm}$ と見積もった。

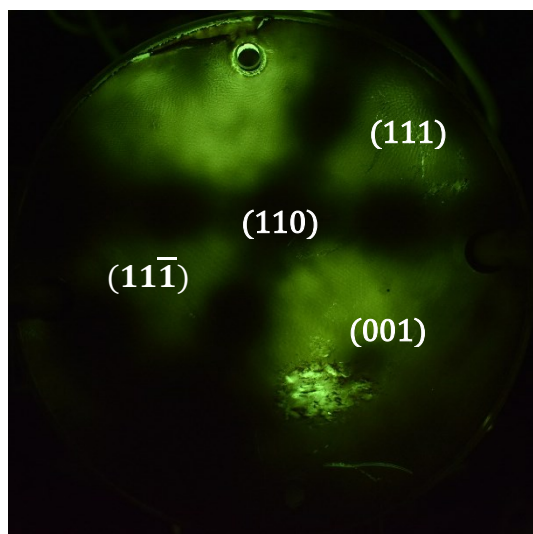


図 4.1 W<110>エミッタの FEM 像

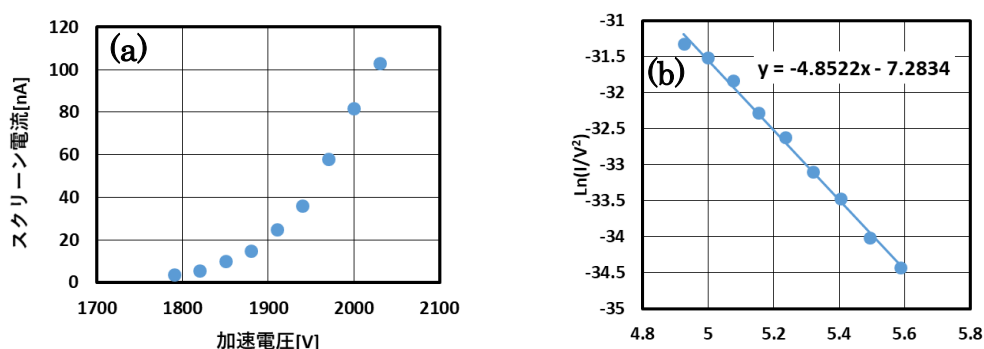


図 4.2 W<110>エミッタの(a)IV 測定(b)F-N plot

4-1-2 W(111)面のエネルギー分布と校正

エネルギー分布は、エミッタ表面における電子の供給関数と電位障壁をトンネルする透過確率の積で決定され、電界放出においては低エネルギー側にテールを引く分布を持つ。加速電圧-10V、室温(305K)における W(111)面のエネルギー分布を図 4.3 に示す。ピークの電流値が 1 となるように規格化した W(111)のエネルギー分布と自由電子モデルで計算された理論値を図 4.4 に示す。自由電子モデルによる理論値を算出する際に以下の熱電界放出電子のエネルギー分布の式に W(111)の仕事関数 4.39eV、電界増強因子 $1.29 \times 10^{-3}/\text{nm}$ と印加電圧 2.35kV から計算された電界強度 3.04V/nm を用いた。

$$N(E)dE = dE \int_{-\infty}^E \frac{(4\pi m_e/h^3)}{\{1 + \exp\{(E - E_F)/kT\}\}} \times \frac{1}{[1 + \exp\{(8\pi\sqrt{2m_e}|E_n|^3/3heF)v(y)\}]} dE_n$$

E : 真空準位を基準としたエネルギー m_e : 電子の質量
 h : プランク定数 E_F : フェルミ準位、 k : ボルツマン定数
 T : 陰極温度 F : 電界強度 $v(y) \div 1$: 補正関数

高エネルギー側では、自由電子モデルと実験値が良く一致している。一方、低エネルギー側では、理論値に比べて実験値が大きく広がる。これは、実験時の電界強度が理論値電界強度よりも大きくなっていることが考えられる。IV 測定は陰極に高電圧を印加して行われるが、エネルギー分布測定は、陰極の手前の引出電極に高電圧を印加し行われる。それぞれの方式で、電界増強因子の値が異なり同値の電圧を印加しても、エネルギー分析時の方が陰極先端に高電界が印加されていると考えられ、低エネルギー側の理論値との差異はこれに起因すると考えられる。

また、加速電圧が-10V の場合、W(111)のエネルギー分布の高エネルギー側のエッジから W(111)のフェルミ準位(仕事関数 4.39eV)に対応する通過エネルギーは 6.05eV と見積もることができる。

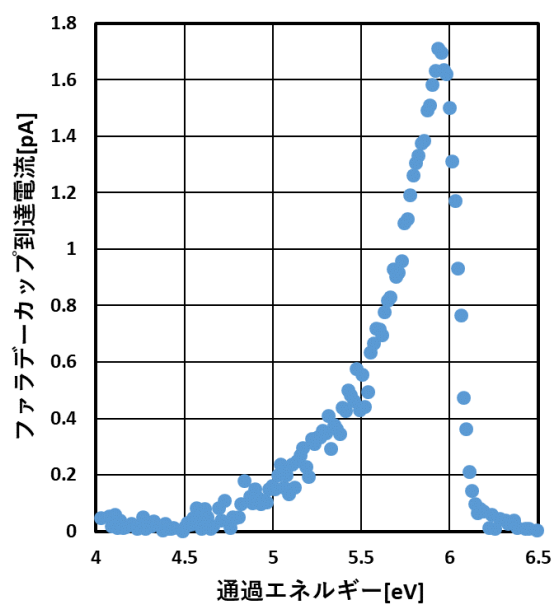


図 4.3 W(111)のエネルギー分布

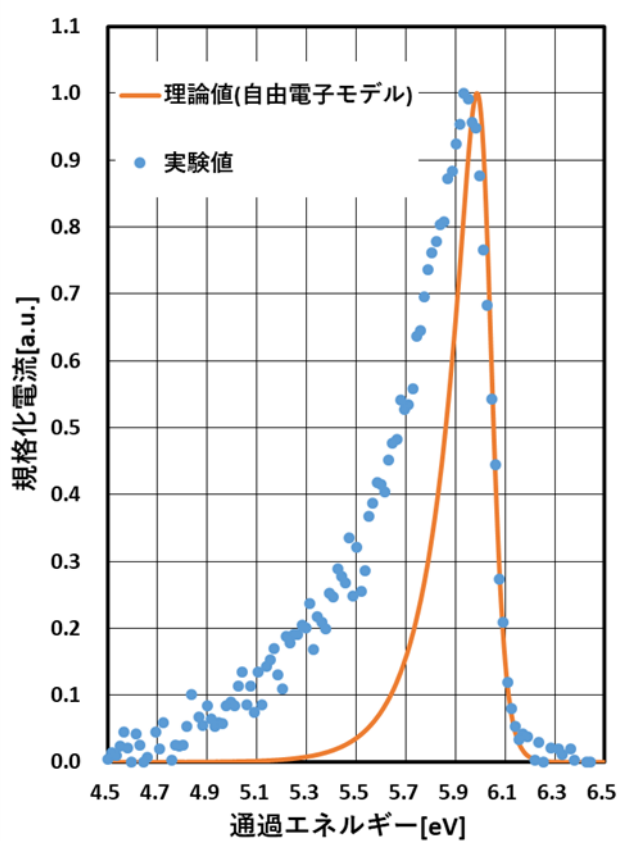


図 4.4 規格化された W(111)のエネルギー分布と理論値

4-2 エネルギー分析装置の分解能評価[11]

実験結果を適切に解釈する前にエネルギー分析器の分解能を決定する必要がある。電界放出におけるエネルギー分布の高エネルギー側のエッジはフェルミディラック分布の傾きに依存し急峻なエッジを持つので、エネルギー分析装置の伝達関数がガウス関数に従うと仮定すると、その影響は高エネルギー側のエッジに大きく出る。そのため、エネルギー分析装置の分解能評価は、自由電子モデルに半値幅をパラメータとしてガウス関数を畳み込み計算することで、伝達関数がどの程度高エネルギー側に広がりを持たせるかを計算し、それを実際の実験値と比較することで行われる。

エネルギー分析装置が式(4.2.1)で表されるガウス伝達関数 $G(E)$ を持つと仮定する。

$$G(E) = \frac{0.939438}{E_H} \exp\left(-\frac{2.772588}{E_H^2} E^2\right) \quad (4.2.1)$$

ここで、 E_H はガウス伝達関数の半値幅である。

エネルギー分析装置の伝達関数による影響 $J(E)$ を計算するために、自由電子モデル $P(E')$ にガウス伝達関数を畳み込み計算し

$$J(E) = \int P(E') G(E' - E) dE' \quad (4.2.2)$$

を得る。 $T=300\text{K}$ 、 $E_H=0.00$ 、 0.050 、 0.100 における、計算結果を図 4.5 に示す。

この計算結果から得られたそれぞれのガウス関数の各半値幅における、高エネルギー側のエッジのピーク比の 10 から 90% が持つ横軸のエネルギー幅のグラフを図 4.6 示す。縦軸がガウス関数の半値幅で、横軸がエネルギー幅である。分解能の評価は、評価対象となる分析装置で状態密度が自由電子モデルに従うサンプルのエネルギー分布を測定し、高エネルギー側のエッジの縦軸の 10 から 90% が持つエネルギー幅を測定し、図 4.6 から分析装置が持つガウス関数の半値幅を見積もることで行う。図 4.7 に図 4.4 の実験値の高エネルギー側を拡大し、横軸をフェルミ準位基準にしたグラフを示す。加速電圧-10V、室温 300K において、ピーク値の 10 から 90% は、 0.122eV のエネルギー幅を持つ。図 4.6 より 300K で 0.122eV のエネルギー幅を持つ分析装置の伝達関数は半値幅 85meV のガウス関数に従うと考えられる。よって、この装置の分解能を 85meV とした。設計分解能は、約 100meV であり、設計分解能と同等の分解能を持つ加速電圧-10V で実験を行うことを決定した。フェルミ準位近傍は自由電子モデルと一致しているため Cr/W{113} のエネルギー分布を評価する上で十分な分解能を持っていると言える。

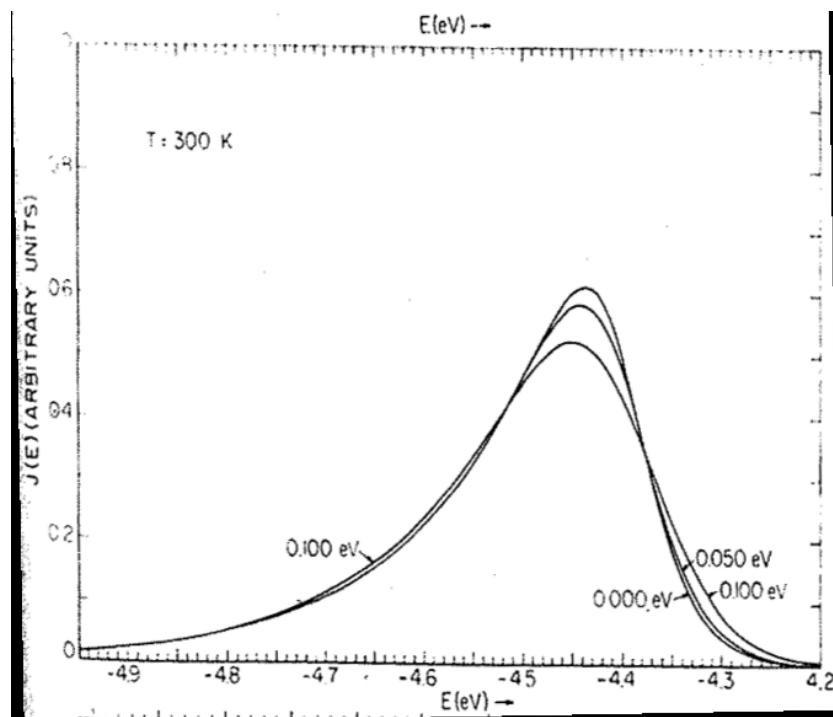


図 4.5 式(4.2.2)の計算結果[11]

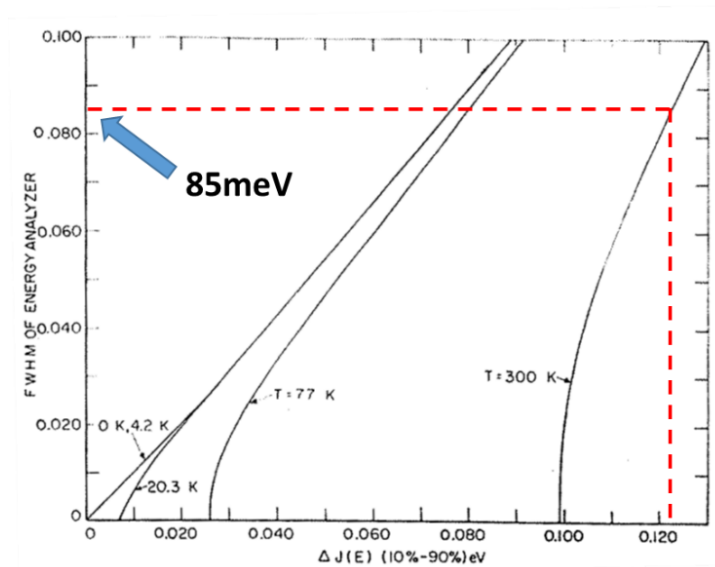


図 4.6[11]

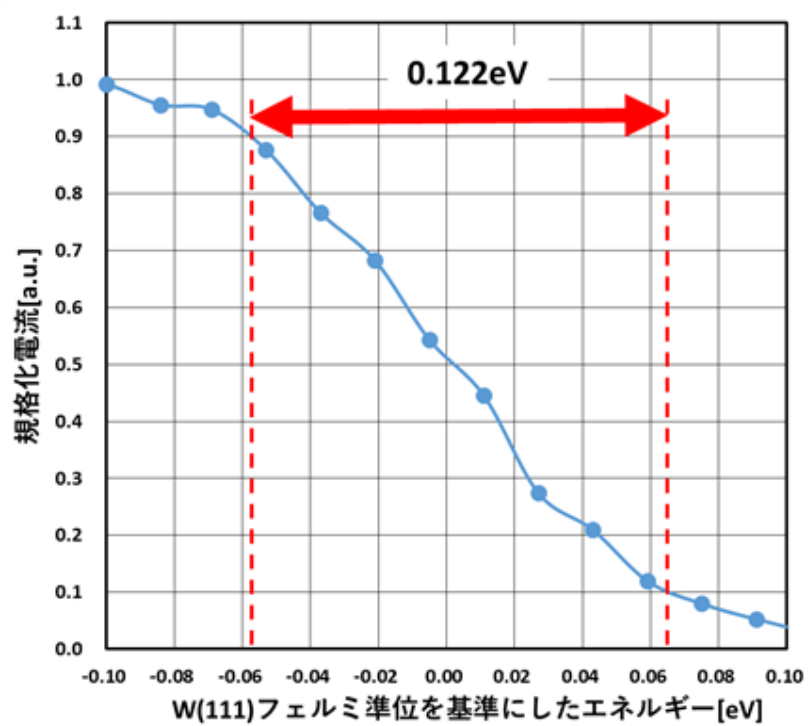


図 4.7 フェルミ準位付近の W(111)エネルギー分布

第 5 章 Cr/W{113}陰極作製及び電界放出電子のエネルギー分布

5-1 アニール処理による FEM 変化

Cr/W{113}エミッタは $W\langle 110 \rangle$ に Cr を堆積させて、1000K のアニール処理を行い、4 か所の等価な{113}面上にサイトを形成させて作製される[5]。各アニール時間における FEM 像を図 5.1 に示す。

$W\langle 110 \rangle$ をエネルギー分析室へ導入し、2000K でフラッシングを行うことで陰極表面の清浄化を行った。フラッシング後の下地 $W\langle 110 \rangle$ エミッタの FEM 像を図 5.1(a) に示す。(110)面を中心として、二回称性を確認することができる。下地エミッタの清浄化を確認後、試料準備室にて、室温で Cr を 8.7nm 堆積させた時の FEM 像を図 5.1(b) に示す。下地 $W\langle 110 \rangle$ エミッタで見られたような対称性はなく Cr の堆積によるランダムな電子放出サイトが確認できる。ここで、結晶性改善のために 1000K でアニール処理を行った。その結果を図 5.1(c)-(h) に示す。アニール時間が増加するにつれて、ランダムな輝点が下地 W の(110)面付近に集まっていることが確認できる。総アニール時間 1550 秒で下地 W(110)付近に 4 つの電子放出サイトを確認したためアニールを終了した。この放出サイトが下地 W のどの面に対応しているかを確認するために、図 5.2 に図 5.1(h)の拡大図と下地 $W\langle 110 \rangle$ に対応したステレオ投影図を示す。赤丸の電子放出サイトが下地 $W\langle 110 \rangle$ の{113}面上に存在しており、膜厚 10nm 以下でも、膜厚 10nm 以上で実験を行った当研究室の Miyazaki[5]と同様の結果となった。

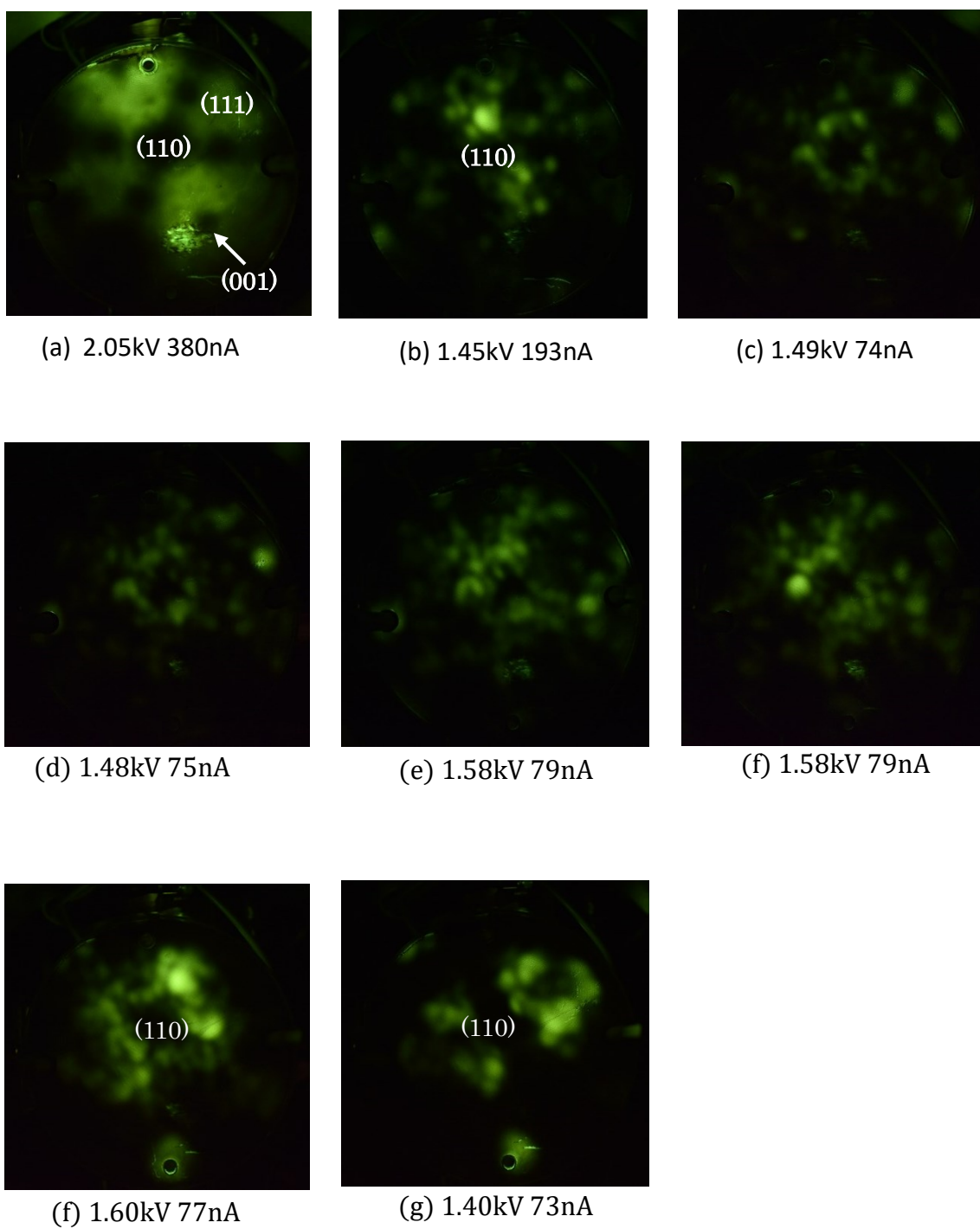
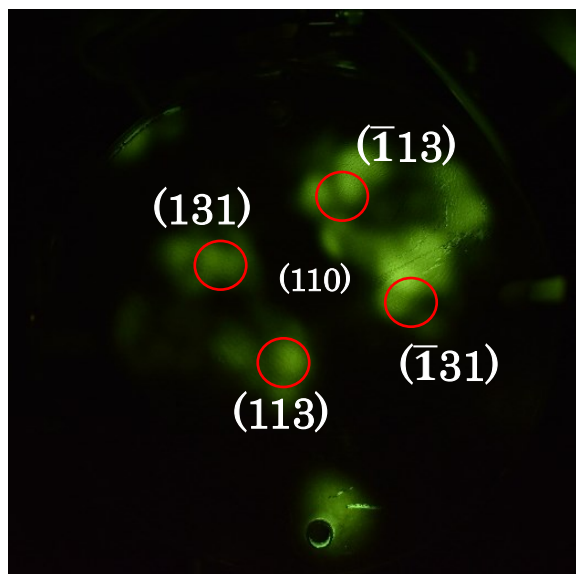
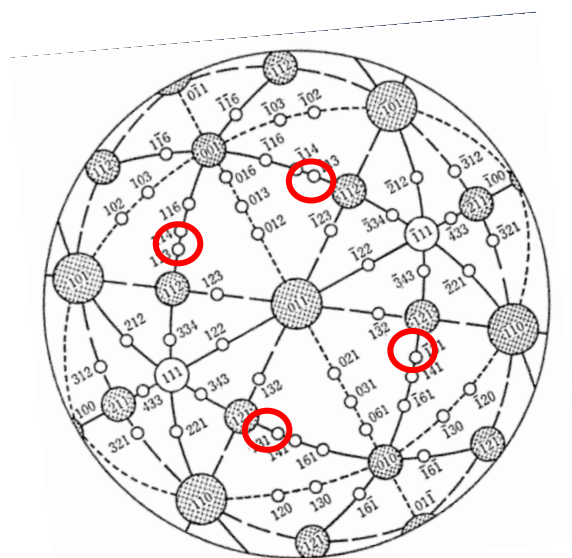


図 5.1 (a)下地 W<110>(b)Cr 堆積時
1000K でアニール(c)100 秒(d)250 秒(e)550 秒(f)1050 秒(g)1350 秒(h)1550 秒



(a)



(b)

図 5.2

(a)図 5.1(g)の拡大図(b)下地 $W<110>$ に対応したステレオ投影図

5-2 Cr/W{113}エミッタの IV 特性

Cr 堆積後の 1000K でアニール処理を行い、各アニール時間におけるエミッタの I-V 測定を行った。図 5.3 に、I-V 特性を示す。Cr 堆積後は下地 W<110>に対して、加速電圧の閾値が低下した。2-3 節で説明した F-N 式に従い、I-V 特性から得られた F-N plot を図 5.4 に示す。また、F-N plot の傾き及び切片を表 5.1 にまとめた。Cr 堆積後、F-N plot の傾きは下地 W<110>に対して、小さくなる傾向が見られた。F-N plot の傾きは式(2.3.8)より、エミッタの平均曲率 r と平均仕事関数 ϕ に依存している。

仕事関数はエネルギー分布の高エネルギー側の立ち上がりから見積もることができるため、図 5.2(a)室温の Cr/W(113)について室温 300K でエネルギー分布の測定を行った。その結果を図 5.5(a)に示す。縦軸はエネルギー分布のピークの電流値で割ることでピークが 1 となるように規格化し、横軸は W(111)フェルミ準位を基準としたエネルギーである。図 5.5(b)に高エネルギー側のエッジを拡大した図を示す。W(111)のフェルミ準位(仕事関数 4.39eV[8])を基準とし、Cr/W(113)面のエネルギー分布の高エネルギー側の立ち上がりから見積もられた仕事関数は 4.47eV であり、Cr の仕事関数 4.5eV[12]と一致した。また、4.47eV は、下地 W<110>エミッタの平均仕事関数 4.5eV[8]と大差ないので、F-N plot の傾きの変化は平均曲率半径に起因すると考えられる。実際に計算を行った結果、下地 W<110>が曲率半径 145nm を持つのに対して、Cr/W1550s は平均曲率半径 81nm となった。以上から、下地 W{113}面上には、Cr の微結晶が形成されており、式(2.3.6)より、F-N plot の傾きが変化したのはエミッタ先端の平均曲率半径が変化したことによるものと考えられる。

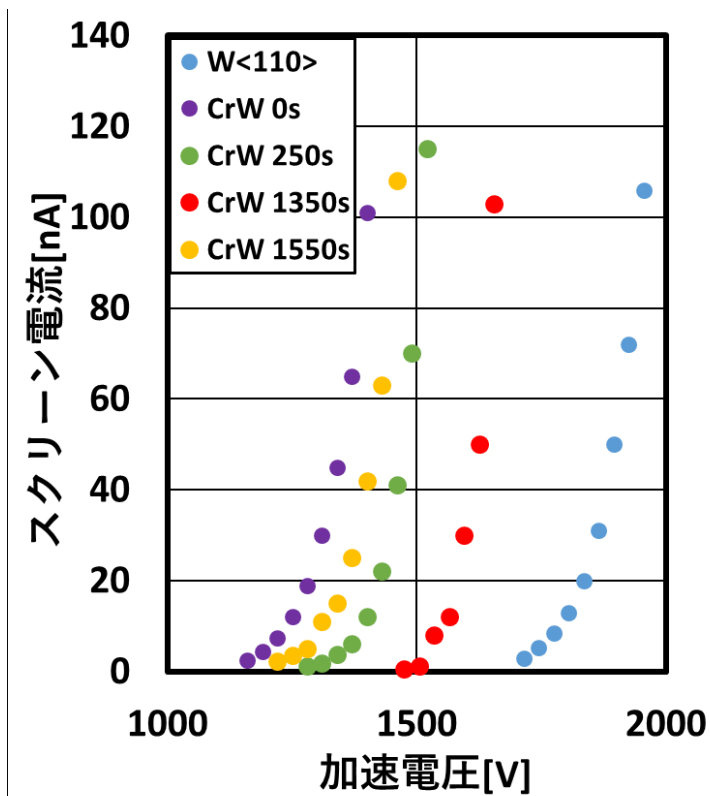


図 5.3 Cr 蒸着前後の IV 特性

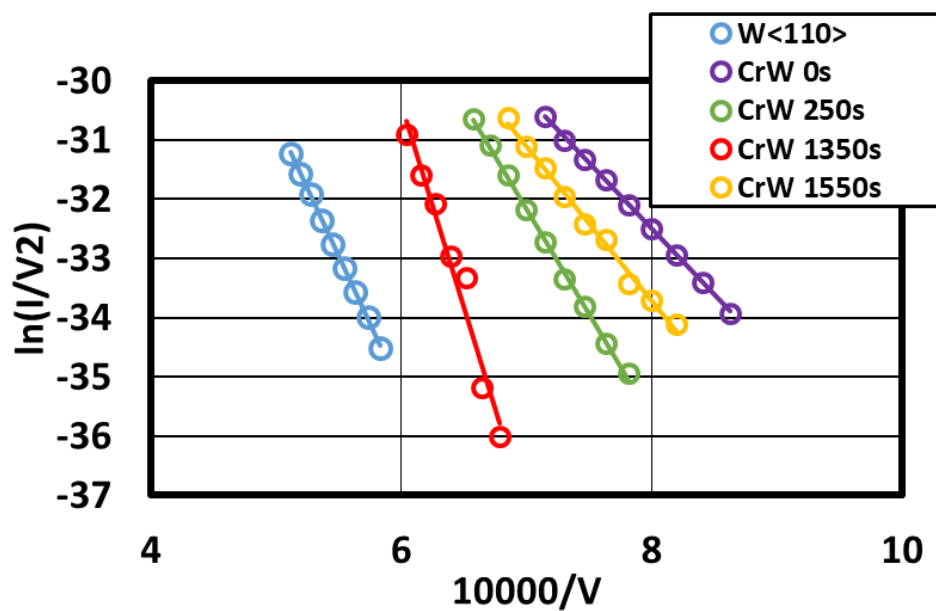
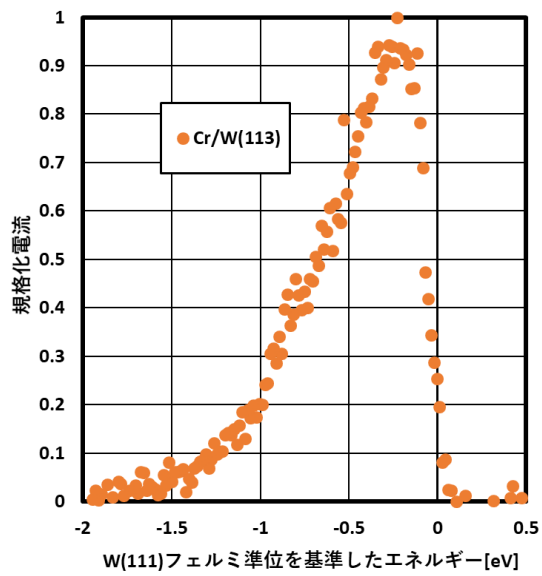


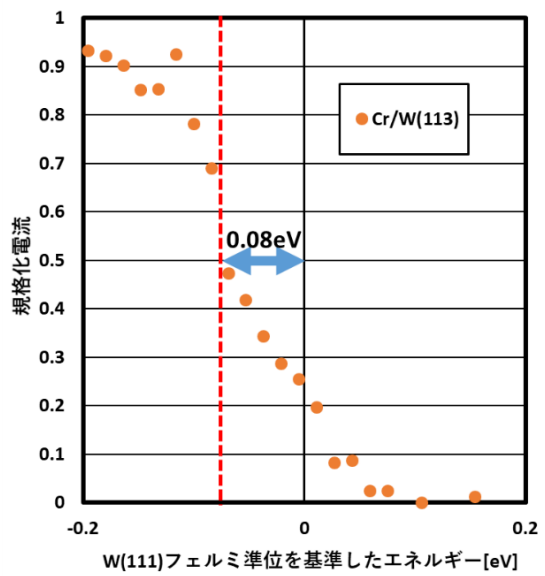
図 5.4 F-N plot

表 5.1 FN Plot の傾き及び切片

	傾き	切片
W<110>	-4.6	-7.8
Cr/W 0s	-2.2	-14.7
Cr/W 250s	-3.6	-7.2
Cr/W 1350s	-7.0	11.1
Cr/W 1550s	-2.6	-12.9



(a)



(b)

図 5.5

(a)Cr/W(113)エネルギー分布 (b)フェルミ準位近傍の拡大図

5-3 Cr/W{113}エミッタのエネルギー分布

サイト形成を確認後、Cr/W{113}面をプローブホールに入射させ、電界放出電子のエネルギー分布測定を行い、W(111)のエネルギー分布との比較、印加電圧依存性、サイト依存性、温度依存性の測定を行った。

5-3-1 Cr/W(113)のエネルギー分布

Cr/W(113)面のエネルギー分布と W(111)のエネルギー分布の比較を行った。図 5.5(a)で示した Cr/W(113)面のエネルギー分布に 4-1-2 節で示した W(111)のエネルギー分布を併記したものを図 5.6 に示す。縦軸は対数軸で、横軸は W(111)フェルミ準位を基準としたエネルギーである。また、それぞれのエネルギー分布の半値幅と測定時の平均電界強度を表 5.2 に示す。W(111)のエネルギー分布は、自由電子モデルに従うので、低エネルギー側が直線分布を持つ。一方、Cr/W(113)面のエネルギー分布は、-0.8eV で歪曲している。

自由電子モデルでは、電界強度が 0.5V/nm 大きくなった場合、半値幅は 0.02eV 程度増大する。そのため、表 5.2 に示す電界強度の差を考慮しても、Cr/W(113)は広い半値幅を持っている。

以上のことから、Cr/W{113}のエネルギー分布は自由電子モデルに従わない、つまり自由電子近似とはことなる状態密度を持つと言える。

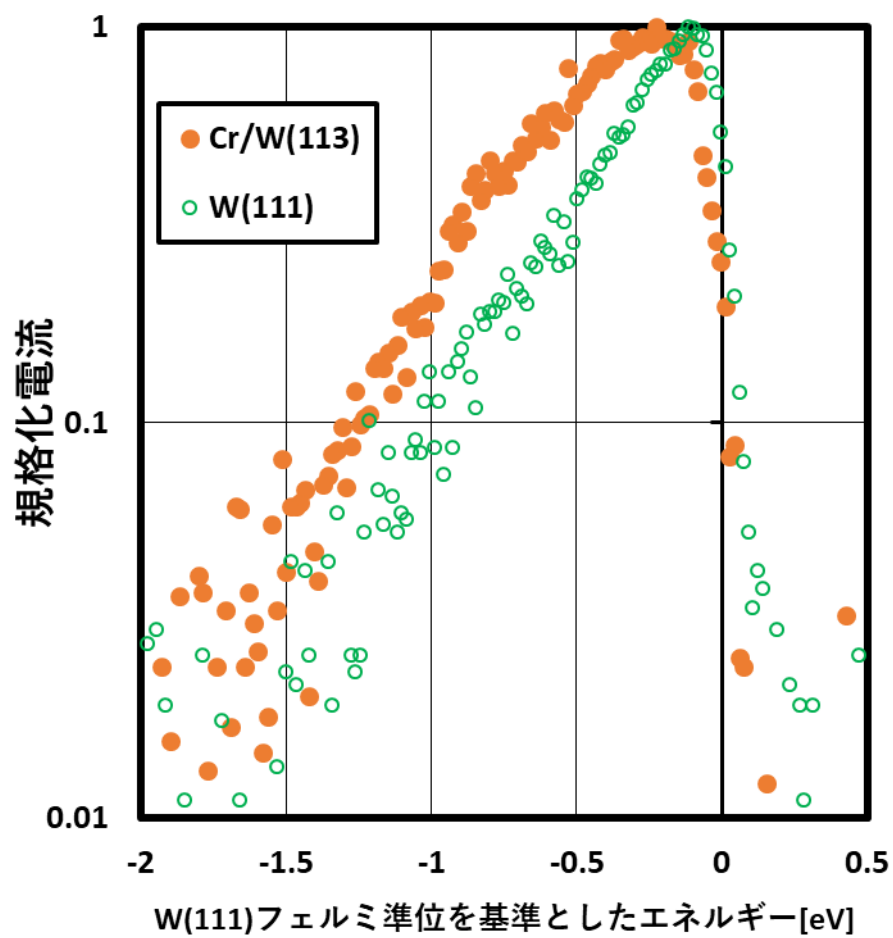


図 5.6 W(111)との比較

表 5.2 電界強度と半値幅

	平均電界強度[V/nm]	半値幅[eV]
W(111)	3.0	0.38
Cr/W(113)	3.5	0.68

5-3-1 印加電圧依存性

Cr を 3.1nm 堆積させた別サンプルについて、同一のサイトで印加電圧を変化させて、エネルギー分布の測定を行った。測定時の FEM 像を図 5.7 に示す。下地 W{113}上にサイトを確認後、白丸のサイトについてエネルギー分布測定を行い、印加電圧依存性を調べた。結果を図 5.8(a)、低エネルギー側の拡大図を 5.8(b) に示す。縦軸は対数軸で、横軸は W(111)フェルミ準位を基準としたエネルギーである。また、半値幅を表 5.3 にまとめた。いずれの印加電圧においても広い半値幅をもっており、1.6kV 印加電圧時は低エネルギー側が直線分布を持つが、1.7kV 印加時は-0.6eV 付近で歪曲が確認できる。低エネルギー側の歪曲は図 5.6 でも示されている。1.8kV 印加時は、-0.8eV 付近で歪曲がさらに顕著になり、~-0.8eV で低エネルギー側に広がりを持っている。以上のことから、Cr/W{113}はフェルミ準位近傍と比較して-0.8eV 付近に高い状態密度を持ち、~-0.8eV にかけてさらに高い状態密度を持っていると考えられる。

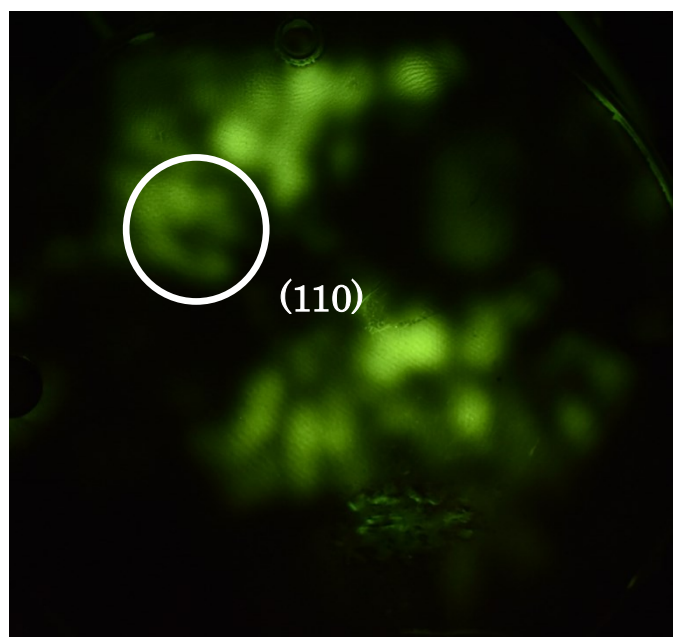


図 5.7 測定時の FEM 像

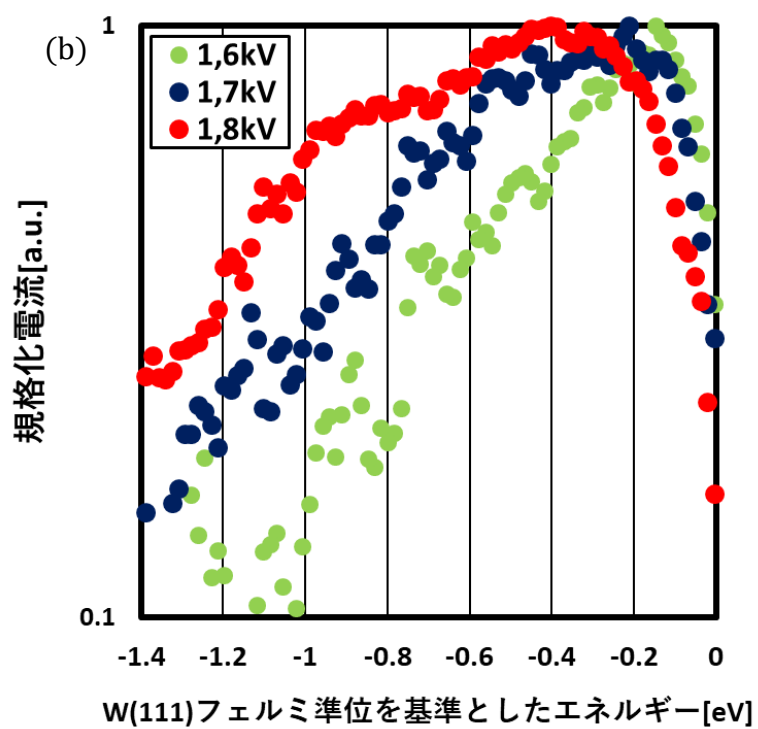
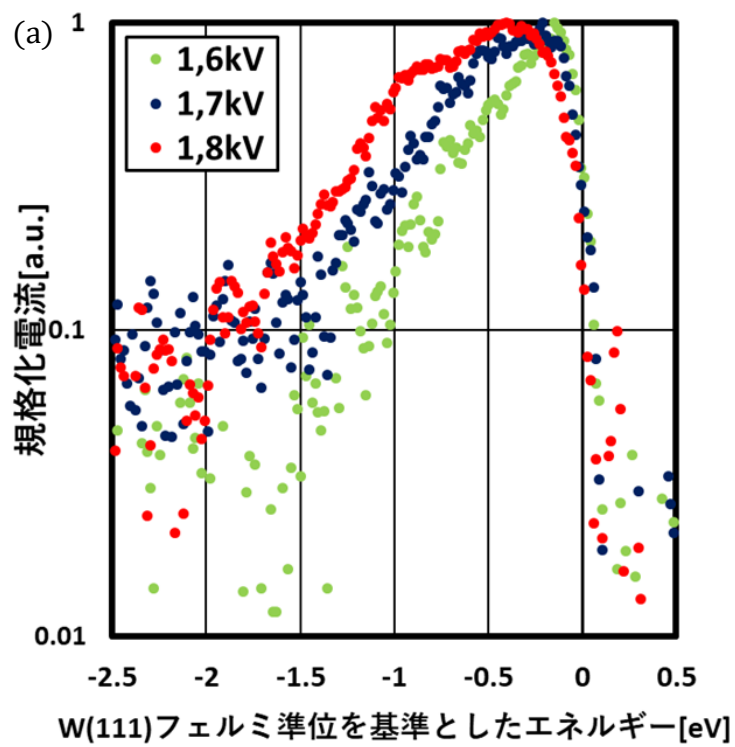


図 5.8 印加電圧依存性
(a)全体図 (b)低エネルギー側の拡大図

表 5.3 各印加電圧における半値幅

	半値幅[eV]
1.6kV	0.48
1.7kV	0.72
1.8kV	0.98

5-3-2 サイト依存性

図 5.2(a)の Cr/W(113)に加えて、Cr/W(131)についても同一印加電圧 1.45kV でエネルギー分布測定を行った。その結果を、図 5.9 に示す。縦軸は規格化電流、横軸は W(111)フェルミ準位を基準としたエネルギーである。(131)も(113)と同様に広い半値幅を持っていることが分かる。高エネルギー側の立ち上がりから、(113)(131)のフェルミ準位は一致しているが、結晶学的に等価な面にも関わらず、半値幅が異なっている。また、(131)では、-0.8eV で歪曲が確認できない。このことから、サイト毎に Cr 微結晶の平均曲率半径に差異があるため、サイト毎に電界増強因子が異なり、透過確率が異なっていると考えられる。

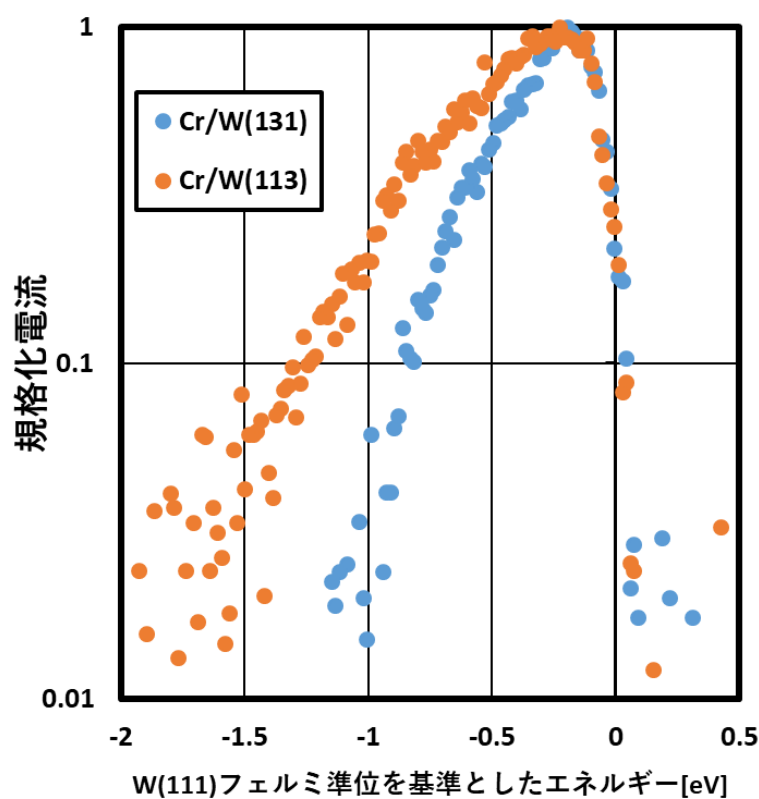


図 5.9 Cr/W{113}面のエネルギー分布

5-3-3 温度依存性

室温 300K と 45K で同一サイトについてエネルギー分布の測定を行った。測定時の FEM 像を図 5.10 に示す。図 5.5 と同じサンプルであるが、アニール処理による表面の清浄化を行ったので、パターンが変化している。図 5.10 の(131)面について平均電界強度 2.3V/nm でエネルギー分析を行った結果を図 5.11 に示す。半値幅がほぼ同じくらいのエネルギー分布で低エネルギー側の分布の形状のほぼ一致した。また、高エネルギー側の立ち上がりから 2つのエネルギー分布のフェルミ準位は一致した。以上より、Cr/W{113}のエネルギー分布には温度依存性が小さいと言える。

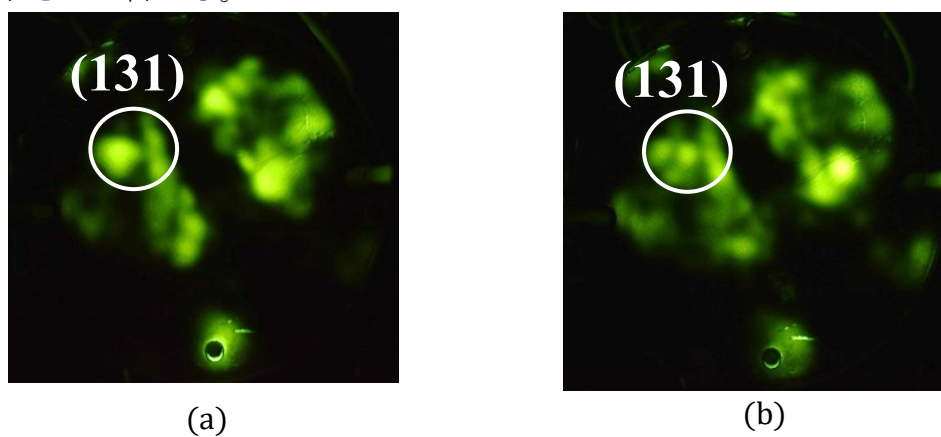


図 5.10 エネルギー分析時の FEM 像 (a)300K (b)45K

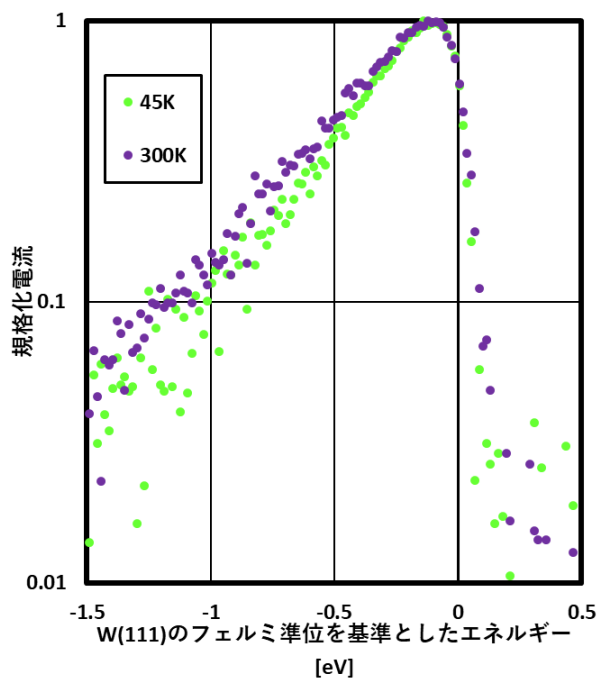


図 5.11 Cr/W(131)面のエネルギー分布の温度依存性

5-4 半値幅の増大要因についての考察

Cr/W{113}面からの電界放出電子のエネルギー分布の半値幅は、低エネルギー側が増大することから、自由電子モデルよりも広がることが判明した。また、低エネルギー側の形状についても、縦軸を対数軸で取った場合、自由電子モデルが直線形であるのに対し、Cr/W{113}は歪曲した形状となっていた。

エネルギー分布は、状態密度とトンネル確率の積で決まるので、フェルミディラック関数で近似した自由電子モデルの低エネルギー側は透過確率に依存し、対数軸では直線分布となる。よって、自由電子モデルと比較して、低エネルギー側が増大及び歪曲するのは、状態密度が自由電子近似と異なっていることに起因すると考えられる。バルク Cr は、図 5.12(a)に示すようにアップダウンスピンの状態密度が偏在していることから、図 5.12(b)に示すようにフェルミ準位近傍の状態密度が小さく、低エネルギー側に向かって増加することが理論計算で予測されている[13]。半値幅の増大はこれに起因していると考えられる。また、-0.8eV 付近で状態密度の増加がみられ、-0.8eV 以下でさらに状態密度が増加している。図 5.8 の 1,8kV のエネルギー分布はこれを反映していると考えられる。

先行研究で行われた電界放出型スピン偏極電子源 Fe₃O₄ のエネルギー分布も、本実験結果と同様に自由電子モデルと比較して、低エネルギー側に広がる傾向があった[4]。電界放出型スピン偏極電子源は、アップダウンスピンの状態密度が偏在しスピン偏極しているため、Cr/W{113}以外の電界放出型スピン偏極電子源についても同様に半値幅が増大することが予測される。

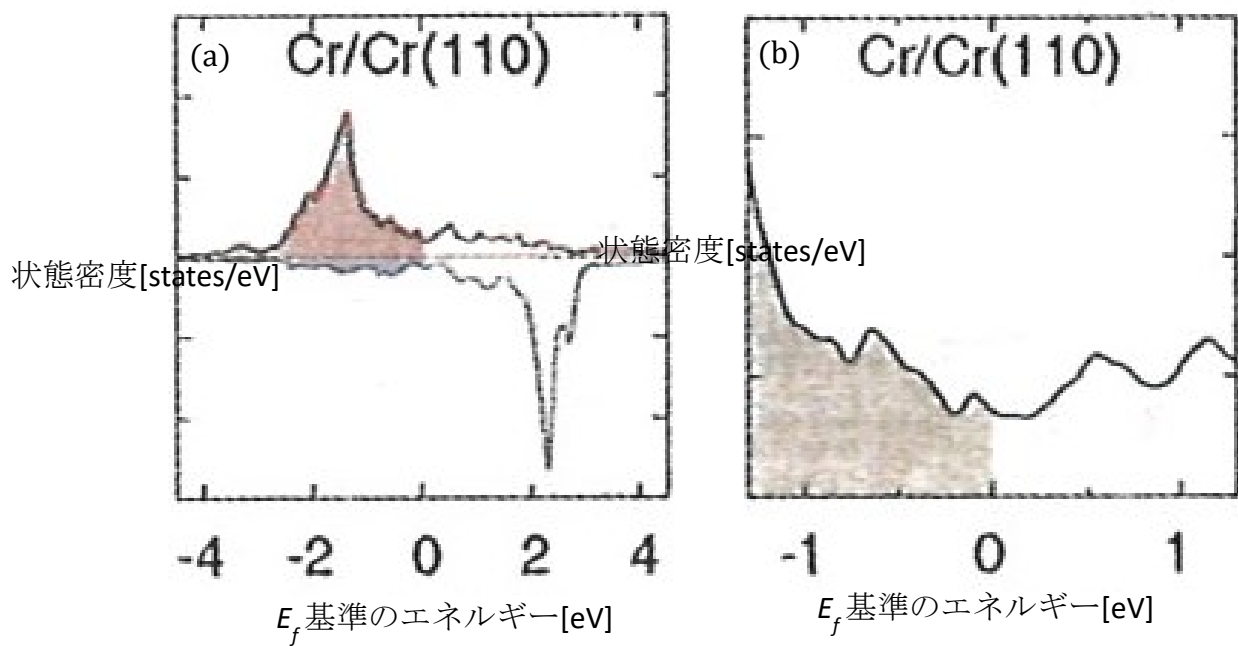


図 5.12 バルク Cr の状態密度の理論予測[13]
 (a)アップダウンスピンの状態密度 (b)フェルミ準位近傍の状態密度

第6章 まとめ

これまで本研究グループは、W 陰極上に堆積させた Cr 薄膜を 1000K でアニールすることで W{113}面上に形成される電子放出サイトは、大放出電流と最大スピン偏極度 30%を達成した。本研究では、本電子源を電子光学系に実装する際にプローブ径の増大の要因となる放出電子のエネルギー分布を、円筒同軸型エネルギー分析器を用いて評価した。

Cr/W{113}電子源のエネルギー分布を正確に評価するため、既知の仕事関数 4.39eV を持つ W(111)面からの電界放出電子を用い、エネルギー分析器の校正、および分解能を評価した。W(111)面からの電界放出電子のフェルミ準位近傍のエネルギー分布から見積もられたエネルギー分解能は 85meV であった。フェルミ準位近傍は自由電子モデルと一致しているため、Cr/W{113}のエネルギー分布を評価する上で十分な分解能を持っていると言える。

電解研磨で先鋭化した W<110>陰極をフラッシングによって清浄化した後、in-situ でエミッタ先端の正面から Cr を堆積させた。このエミッタを 1.60×10^{-8} Pa の超高真空下で、1000K でアニールすることで形成される W{113}面上の電子放出サイトのエネルギー分布を測定した。

W(111)のフェルミ準位を基準として見積もられた Cr/W{113}の仕事関数が Cr(4.5eV)と一致していること、および Cr 蒸着前後の F-N plot の傾き変化から、W{113}面上に Cr の微結晶が形成されていると考えられる。

印加電圧依存性から Cr/W{113}は -0.8eV で歪曲し、 ~ -0.8 eV で、低エネルギー側に広がりを持っている。ことから、Cr/W{113}はフェルミ準位近傍と比較して -0.8eV に高い状態密度を持ち、 ~ -0.8 eV にかけてさらに高い状態密度を持っていると考えられる。低エネルギー側のエネルギー分布の形状から、バルクの Cr の理論計算で予測されている自由電子近似とは異なる状態密度を反映していると推察される。

同一印加電圧で Cr/W(113)、および(131)のエネルギー分布の半値幅は、それぞれ 0.68eV と 0.48eV であり、同一の結晶学的に等価な面であってもサイト毎に半値幅が異なっていた。これは、Cr 微結晶の平均曲率半径に差異があることからサイト毎に電界増強因子が異なり、透過確率が異なっているためであると考えられる。

温度 300K と 45K における Cr/W(113)のエネルギー分布は、平均電界強度 2.3V/nm で半値幅はそれぞれ 0.42eV と 0.45eV であり、低エネルギー側の形状も一致した。よって、状態密度の温度依存性は小さいと考えられる。

参考文献

- [1]大嶋卓：電子顕微鏡用高輝度単色電子源の研究(2013)
- [2]中西彊：スピン偏極電子源の実用化をめざして，日本顕微鏡学会, 44, 2 (2009)
- [3]池水大夢：三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文(2019)
- [4]榊原大雄：三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文(2011)
- [5]宮崎健人：三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文(2018)
- [6]R. D. Young, Phys. Rev. 113, 110 (1959).
- [7]戸谷富之，東克彦，固体表面の触媒作用Ⅱ，共立出版株式会社 (1983) .
- [8]黒田司，表面電子物性，日刊工業新聞社 (1989).
- [9]裏克己，電子・イオンビームハンドブック第3版，日本学術振興会 (1998).
- [10] C.Oshima, R. Franchy and H.Ibach, Rev. Sci. Instrum., 54, 1042 (1983).
- [11] R. D. Young, C. E. Kuyatt, Rev. Sci. Instrum., 39, 1477 (1968).
- [12] 塚田捷,仕事関数,共立出版,(1983).
- [13] F.Donati et al., Phys. Rev.B 87, 235431 (2013).

謝辞

本研究を進めるにあたり暖かい御指導、貴重な意見を頂き、終始気にかけて頂いた永井一滋 助教、岩田達夫 特任教授、畑浩一 教授、竹田真帆人 先生に心から深く感謝致します。

本実験に御協力してくれた B4 の酒井瞭君、および研究において様々な御指導をして頂いた本研究室の大学院生の皆様、共に有意義な研究生活を過ごさせて頂いた本研究室の皆様、そしてこれまでの学生生活を支援して頂いた家族の皆様に心から感謝申し上げます。