利用技術

二次元原子層物質コーティングによる 電子放出源の耐久性 / 性能向上の両立



1 はじめに

電子線発生技術は病院でのレントゲン撮影や電子 顕微鏡,加速器等,国民生活や科学計測の根幹を支 える重要な技術である。電子線の発生方法として, 熱フィラメントから放出させる「熱電子放出」,電 場を印加して固体の仕事関数を減少させる「ショッ トキー放出」,更に強力な電場を印加してトンネル 効果による放出機構である「電界放出」等多くの手 法がある。手法が変わっても共通していることは「電 子放出量は電子源である固体表面の仕事関数に強く 影響を受ける」ということである。仕事関数が低下 すれば電子放出量が増えるし,逆に酸化や汚染に よって電子源表面の仕事関数が増加すると電子放出 量は減る。そのため,汚染による仕事関数の増加を 抑制できれば電子源のメンテナンス頻度が減るた め,経済的に大きなメリットがある。

一般的に,固体表面の汚染を抑制するためには固 体表面へのコーティングが有効である。しかしなが ら電子源材料の場合,分厚いコーティング膜によっ て電子放出が妨げられては意味がない。電子源材料 へのコーティング膜としての理想は,電子放出を妨 げないほど極めて薄くかつ十分な汚染防止効果を発 揮することである。この用途において,グラフェン や六方晶窒化ホウ素(hBN)等の「二次元層状物質」 は最適である。グラフェンは原子1層分の厚みを持 つ物質で,グラフェンが積層したものがグラファイ トとなる。グラファイトを剥離して薄くしていくと 最終的には原子1層の状態でも安定的に存在できる ことが明らかとなり、2010年にノーベル物理学賞 の対象となった。ここから原子1層分の厚みを持つ 二次元層状物質の研究が盛んとなり、hBN も単原 子層で存在できることが示された。このような物質 は厚さが原子1層しかないものの,気体や液体に対 して極めて高いバリア性能を持つ。グラフェンで コーティングされた1セント硬貨を過酸化水素水に 浸してもほとんど酸化されない¹⁾。更に、グラフェ ンは気体分子に対するバリア性能も示し、多少の欠 陥がグラフェンに存在してもバリア性能に影響がな いことが知られている²⁾。以上のようにグラフェン は表面を汚染や酸化から防ぐコーティング膜として 極めて有望である。それに加えて厚さが原子1個分 しかないため、電子源からの電子放出の阻害は最小 限にできると考えられる。

そこで筆者らは、電子顕微鏡の電子源として利用 されている六ホウ化ランタン(LaB₆)表面に原子 1個分の厚みを持つ二次元層状物質をコーティング し、そのコーティングが電子放出量に与える影響を 調べた。その結果、hBN コーティングによって電 子源表面の仕事関数低下が明らかとなり、二次元層 状物質コーティングは電子源の保護だけでなく、機 能性も向上させる一石二鳥の効果があることが分 かった³⁾。本稿ではこれらの研究について紹介する。



図1 単層グラフェンと hBN でコーティングした LaB₆(100) 基板の写真

2 試料準備

本研究ではLaB₆表面にグラフェンと単原子層の hBN を被覆したものを用意した。電子源として利 用される LaB6 電子源は電界集中による電子放出量 増加を目的として先端を尖らせたコーン状になって いるが、本研究では原子層物質のコーティングが行 いやすいよう板状のLaB₆(100) 基板を利用した。 単層グラフェン及び hBN は熱 CVD 法で Cu フォイ ル上に成膜した。成膜後のCuフォイル表面にアク リル樹脂 (PMMA) を塗布し,塩化鉄水溶液に浸 して Cu を溶解させることによりグラフェン /PMMA 及びhBN/PMMA片を得た。この試料片をLaB₆(100) 表面に貼り付け、その後 PMMA をアセトンで除去 することで LaB₆(100) 表面への原子層物質コーティ ングを得た。本研究ではグラフェン及び hBN によ るコーティングの効果を比較するため、図1に示す ように円状のLaB₆(100) 基板に対して半円状に貼 り付けた。グラフェンとhBNを90°回転させて貼 り付けることで1つの試料表面に4つの領域が存在 する。転写したグラフェンと hBN は、欠陥の少な い高品質な状態で転写できていることをラマン分光 法により確認した。

3 二次元物質コーティング LaB₆ 表面の PEEM 観察

試料表面の仕事関数観察は光電子顕微鏡 (photoemission electron microscopy: PEEM)を用い て行った。PEEMの写真及び模式図を図2に示す。 電子顕微鏡は電子線により励起された二次電子を電 子レンズで結像するが、PEEMは紫外線やX線に より励起された光電子を電子レンズで結像する。ま







図 3 (a) 試料中心部の 4 つの領域交差部の模式図と,(b) その PEEM 像,(c) 905℃における熱電子顕微鏡 (TEEM)像,(d) 806℃の TEEM 像

た, PEEM では観察像の任意の場所にアパチャーを 挿入することにより, その箇所をピンポイントで光 電子分光測定できる。本研究では光源として水銀ラ ンプを用いた。本ランプから放射される光の最大エ ネルギーは 4.9 eV である。



低エネルギー側の立上がり位置が仕事関数に対応する

試料中心付近の模式図と PEEM 像を図 3(a), (b) に示す。コントラストの違いにより原子層物質の被 覆境界をはっきりと観察できる。その中でも未コー ティングのLaB₆表面に比べて、グラフェンやhBN コーティングされた領域が明るく見えている。これ はコーティング箇所からより多くの電子が出ている ことを示している。次に光電子ではなく熱電子放出 への影響を調べるため、紫外光照射を行わず基板加 熱した状態で顕微鏡観察を行った。基板加熱により 放出された熱電子を用いて結像するため、以降本手 法を 熱 電 子 顕 微 鏡 (thermal electron emission microscopy: TEEM) と呼称する。905 ℃及び 806 ℃ で加熱中の TEEM 像を図 3(c), (d) に示す。905 ℃ ではLaB6基板全面が明るくなっており、熱電子が 放出されていることが分かる。その詳細を見ると hBN 被覆領域が最も明るく、それに対して未コー ティング領域が最も暗くなっている。このことから 被覆領域から多くの電子が放出されていることが分 かった。また 806 ℃でも hBN 被覆領域のみ明るく なっている領域があり、hBN 被覆 LaB₆ から最も熱 電子が放出されやすいことが分かった。

これらの電子放出量を定量的に評価するため,局 所光電子分光法によるピンポイント観察を行った。 図3に示す4つの領域における光電子スペクトルを 図4に示す。図3のPEEM像では複数の輝点が存 在するが,これらは表面に存在するゴミや吸着物と 考えられる。そのため光電子スペクトルはこのよう な異物を避け,それぞれの領域内の平坦に見える箇 所を選別して測定した。光電子スペクトルの立上が り位置を明確に観察するため,試料に-3Vのバイ アス電圧を印加し,スペクトルをシフトさせた。ま た図4に示す光電子スペクトルの横軸は運動エネル

	表1	実験	(PEEM)	と計算	(DFT)	で求めた仕事関数の一	-覧
--	----	----	--------	-----	-------	------------	----

仕事 関数	LaB ₆	Gra/LaB ₆	hBN/Gra /LaB6	hBN/LaB ₆
実験	4.2 eV	4.1 eV	3.9 eV	3.8 eV
計算	2.20 eV	3.44 eV		1.87 eV

ギー E_k であるが、 $E_k = 0 \text{ eV}$ がフェルミ準位の位置 になるように校正しているため、スペクトルの立上 がり位置の E_k がそのまま仕事関数となる。光電子 スペクトルでは hBN 及び hBN/Gr 被覆 LaB₆の二次 電子立上がり位置が低運動エネルギー側に来てい る。それに対し、Gr 被覆及び未被覆 LaB₆ 領域は二 次電子の立上がり位置が前述 2 つの領域よりも高運 動エネルギー側に来ており、仕事関数が大きいこと を示している。これらの仕事関数を定量的に評価し た結果を**表1**にまとめて示す。最表面を hBN で被 覆されたものは、未被覆の LaB₆ よりも仕事関数が 低くなっていることが分かった。

4 第一原理計算による仕事関数評価

以上のように PEEM 観察によって hBN 被覆 LaB₆ 表面は未被覆表面に比べて仕事関数が低くなること が分かった。この仕事関数低減のメカニズムを明ら かにするため、第一原理計算を実施した。具体的に は、LaB₆(100) 表面と、hBN 及びグラフェン単原 子層でコーティングした LaB₆(100) 表面の仕事関 数を計算した。計算は、Vienna ab initio Simulation Package (VASP) に実装されている DFT と Projector Augmented-wave (PAW) 法を用いて行った。計算 値と実験値の整合を確認するため、始めに未被覆の LaB₆表面の仕事関数を計算した。その結果,計算 で求められた仕事関数は 2.20 eV で、過去に報告さ れている実験値(2.3 eV)とよく一致した⁴⁾。一方で, PEEM 観察における未被覆 LaB₆の仕事関数(4.2 eV) とは乖離があるが、これは本研究で使用した LaB6 表面が酸化されているためと考えられる。単層 hBN でコーティングした後, DFT による仕事関数 は 1.87 eV に減少した。一方で、PEEM 観察におけ る hBN コーティング表面の仕事関数も減少した。 PEEM 観察による仕事関数は 3.8 eV と DFT 計算に よる値と隔たりがあるが、仮に酸化されていない LaB₆表面に単層 hBN をコーティングが可能であれ ばその仕事関数は DFT 計算で求められた値に一致



図5 LaB₆ 表面とグラフェンのバンド配列の模式図 (a) 接触前,(b) 接触後,(c) 電荷再分布と界面双極子モーメント。 LaB₆ 表面と hBN のバンド配列の模式図:(d) 接触前,(e) 接触後,(f) 電荷再分布と界面双極子モーメント。(c) と(f) の挿入図中の大きな 緑色,小さな緑色,茶色,赤色,白色は,それぞれ La, B, C, O, H 原子を表す

すると考えられる。しかし、単層グラフェンをコー ティングすると、計算上の仕事関数は 3.44 eV に増 加した。この変化は、後述するように二次元層状物 質のコーティングによって誘起される界面双極子に 起因する。

グラフェンと hBN コーティングによる LaB₆のバ ンド図を図5に示す。バンドギャップを持たないグ ラフェンでは、LaB₆からコーティング材料である グラフェンの伝導帯への電荷移動によって、仕事関 数を増加させる内向きの双極子が誘起される(図5 (a),(b))。図5(c)の波状の曲線は、表面垂直方向 に沿った平面平均の電子移動を示す。一方、hBN はバンドギャップが大きいため(Eg = 5.9 eV)、界 面では交換反発に由来する外向きの双極子が形成さ れ、仕事関数が減少する(図5(d),(e))。図5(c) と比較した図5(f)は、グラフェンと hBN コーティ ング表面で表面双極子の向きが異なることを示して いる。これらの計算結果は、筆者らが実験的に観測 した、二次元材料のコーティングによる LaB₆の仕 事関数の変化を定性的に支持している。

以上のような仕事関数変化に加え、二次元材料で コーティングされた表面は顕著な対酸化性能を示し た。これはグラフェンが対酸化性能を示すという過 去の研究結果¹⁾から容易に想像できる結果ではあ るが、LaB₆表面への二次元材料コーティングが対 酸化性能と仕事関数低下という機能向上と保護が両 立できることを示した。

5 まとめ

本研究では光電子顕微鏡を用いて六方晶窒化ホウ 素コーティングによる LaB₆(100) 表面の仕事関数 低下を確認し,第一原理計算によってそのメカニズ ムを解明した。LaB₆(100) 単結晶の hBN コーティ ング領域は,コーティングされていない領域やグラ フェンコーティング領域と比べて仕事関数が低かっ た。hBN コーティングによる仕事関数の低下は密 度汎関数理論計算によって定性的に裏付けられ,仕 事関数の低下は界面に形成される電気双極子による ものであることが分かった。

本研究の結果から、本質的には LaB₆ 表面にバンド ギャップのある絶縁膜をコーティングすることで仕 事関数を低下できることが分かった。しかし厚い絶 縁膜は LaB₆ からの電子放出を妨げてしまうが、一方 で絶縁膜を薄くしようとしても、あまりにも薄い場 合は絶縁膜が島状に形成されてしまい均一な膜厚を 得られない。二次元層状物質である hBN はこれらの 欠点を克服できる材料であるため、今後は加速器フォ トカソードへのコーティング材料としての活用を目 指して研究を進めていきたい。

謝辞

本研究は H. Yamaguchi 博士, G. Wang 博士, M. T. Pettes 博士, N. A. Moody 博士(米国ロスアラモス 国立研究所),遊佐龍之介氏,虻川匡司教授(東北 大学),津田泰孝博士,吉越章隆博士(日本原子力 研究開発機構), F. Liu 博士(中国北京理工大)と の共同研究です。共同研究者の皆様に感謝申し上げ ます。これらの国際共同研究は JSPS 科研費の国際 共同研究加速基金(国際共同研究強化)の支援を受 けて行われました(JP17KK0125)。また被覆試料の 化学組成同定に SPring-8 の BL23SU を利用しまし た(課題番号: 2023A3831, 2023B3836)。

参考文献

- 1) S. Chen, et al., ACS Nano, 5, 1321 (2011)
- 2) S. Ogawa, et al., J. Phys. Chem. Lett., 11, 9159 (2020)
- 3) H. Yamaguchi, et al., Appl. Phys. Lett., 122, 141901 (2023)
- 4) H. Yamauchi, et al., Appl. Phys. Lett., 29, 638 (1976)

(日本大学生產工学部)