

OVERVIEWS

負電子親和力 (NEA) 表面

萩 野 実

静岡大学電子工学研究所 〒432 浜松市城北 3-5-1

(1981年8月31日 受理)

Negative Electron Affinity Surface

Minoru HAGINO

Research Institute of Electronics, Shizuoka University, Johoku 3-5-1,
Hamamatsu, 432

(Received August 31, 1981)

A negative electron affinity (NEA) state is formed on the surfaces of Si and some III-V compound semiconductors, on which are adsorbed a Cs and/or Cs-O monolayer. Since NEA surfaces exhibit a high rate of electron emission, many studies, on both the fundamental and practical levels, have been carried out. This paper reviews the the results of surface studies related to NEA. First, the physical principles of NEA operation and the preparation of clean surfaces for NEA are explained. Included are the main results of studies on NEA surfaces of Si and GaAs, obtained by LEED, AES and photoemission spectroscopy. Finally, the states of Cs and Cs-O adsorbed on GaP surfaces as determined by the thermal desorption method are discussed and the optimum Cs vapor pressures for preparation of NEA GaP surfaces are presented.

1. ま え が き

電子放出現象は古くから知られており、励起法によって熱電子放出、電界電子放出、二次電子放出、光電子放出などの種類がある。目的に応じて各種の電子放出材料が開発され実用化及び研究の対象となってきた。しかし現象自身が真空中のものであり、真空容器という壁にはばまれ何となく痒い所に手がとどかぬ感じて研究が行われてきた。その上実用化されている電子放出材料の多くは多結晶や粉体や薄膜などが多く、その放出表面の素性に至っては、今日のいわゆる well-defined surface とは程遠いものが多かったため、電子放出表面の物性と電子放出現象との関連についての研究は極めて困難なものであった。この困難性は現在も続いているが、超高真空技術の発達、表面解析及び分析技術の進歩、そして材料の製作処理技術の向上など、以前に比べれば研究の周囲の条件が格段と良くなっている。そして、いわゆる NEA (negative electron affinity) 半導体電子放出表面の出現

により、格好の研究対象物を得たと考えられる。それは1965年 Scheer ら¹⁾ が p⁺-GaAs 単結晶を超高真空中でへき開して得た清浄表面に Cs 単原子層を吸着させて可視光に極めて高感度の光電子放出表面を得たことに始まる。つまり、well-defined surface が研究対象となったわけである。しかし、NEA 表面といえども統一的な見解が得られていない問題も多く、その解明のために種々の方法で研究が行われている段階なので、研究のアプローチの方法すなわち測定方法別に項目を並べてみた。そのため同一材料に関するまとまった知識ないしは結論が得られにくいと思うが御容赦を願いたい。又、多くの NEA 電子放出材料及び応用については触れないので興味のある方は参考文献 2)~6) を参照されたい。

2. NEA 電子放出面

一般の半導体表面には、固有の表面状態 (intrinsic surface state) 又は外因による表面状態 (extrinsic surface state) があり、表面でのフェルミ準位がバンドギャップ

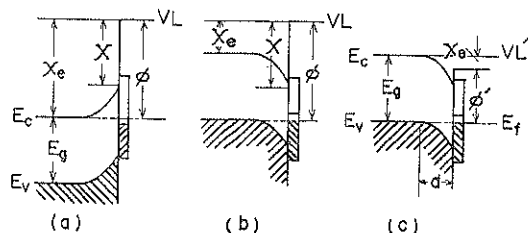


Fig. 1 Energy band models near the surface of semiconductor: (a) n⁺-type, (b) p⁺-type, (c) p⁺-type activated to NEA.

内に固定される場合, Fig. 1 に示すようなエネルギー帯図によって電子に対するポテンシャルエネルギー状態を表すことができる。Fig. 1(a) は n⁺ 型, (b) は p⁺ 型半導体の場合を示す。(b) 図から明らかなように p 型においてはバルク内の伝導帯の底の電位 E_c と真空単位 VL との差 χ_e は本来の電子親和力の値 χ よりも小さくなる。 χ_e を実効的電子親和力と呼ぶことがある。p⁺ 半導体の場合

$$\chi_e \approx \phi - E_g \quad (1)$$

と表される。ここで ϕ は仕事関数, E_g はバンドギャップの値である。(b) 図に示す状態に何らかの陽電性の原子又は分子を吸着させると, 仕事関数を小さくすることができる。減少した仕事関数の値 ϕ' が $\phi' < E_g$ であれば真空単位 VL がバルク内の伝導帯の底の電位 E_c より低くなり実効的電子親和力の値 χ_e は負となる。この状態が負の電子親和力状態すなわち NEA 状態である。

NEA 状態の表面を有する半導体では伝導帯の底近くの単位にある電子 (thermalized electron) でもエネルギー的には真空単位以上にあり, 真空中へ脱出する確率を有する。この場合の放出効率を大きくするためには, (1) 表面枯渇層通過の際の損失をできるだけ小さくすることが必要であるから, 枯渇層の厚さ d (Fig. 1(c) 参照) を十分に小さくすること, (2) 表面での再結合をできるだけ小さくすること, 更に, (3) バルク内の深い所からの電子も表面に到達できるように電子の拡散長が十分に長いこと, などが要求される。

上記要求(1)に対する対応策としては, 枯渇層の厚さ d は

$$d = (2f E_g \epsilon / e N_a)^{1/2} \quad (2)$$

と書けるから, 半導体材料が決まっている場合, そのアクセプタ密度 N_a を大きくすればよい。ここで f は表面でのフェルミ単位の固定される位置で決まる。これについては 4 節で触れる。要求(2)のためには, 電子放出表面をできるだけ清浄にすることが必要であることは勿論であるが, 吸着陽電性原子又は分子による電気二重層が仕

事関数を効果的に下げるためには規則性のある表面原子の配列が必要がある。Si-NEA 表面がその例である (3.2 節参照)。通常, AES (オージェ電子分光) で汚染吸着物質が検出できず, LEED (低速電子線回折) パターンが得られる程度の清浄表面が要求される。このような表面を原子的尺度の清浄表面 (atomically clean surface) と呼ぶことがある。これに関しては 3.1 節で触れる。要求(3)については, バルク結晶の良さが決め手となるわけで, LPE (液相エピタキシャル法) や VPE (気相エピタキシャル法) 及び MBE (分子線エピタキシャル法) によって成長した良質の結晶を用いるのが基本である。さらに適当な graded gap を有する結晶を用いて表面方向への拡散長を長くする方法などもある。この問題は結晶内で励起された電子の表面への輸送現象であるから, 結晶のバンド構造に応じた輸送方程式をたて, 境界条件を入れて解くことによって解析できる。本稿は表面を主題としており, この問題にはこれ以上触れないので, 参考文献 7) 及び 8) などを見ていただきたい。

実際に NEA 表面を実現し, 高効率の光電面を得ることに初めて成功したのは, まえがきでも触れたように Philips 研究所の Scheer と Laar¹⁾ である。彼等は超高真空中 (10^{-10} Torr) でへき開した p⁺GaAs 表面に Cs を吸着させ 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ という当時としては極めて高感度の光電面を得た。Cs を金属などに吸着させると, 吸着 Cs はイオン化して表面に電気二重層を形成し, その表面の仕事関数の値を 1.4 eV 程度に下げることが古くから知られていたことであり, 室温でのバンドギャップの値が 1.43 eV の p⁺-GaAs を用いれば Fig. 1(c) 及び式(1)から明かなように実効的電子親和力 χ_e が零ないし負になることは自明のようであるが, 高い電子放出効率を得るにはそれだけでは不十分である。Scheer らが成功したのは, 用いた試料で前述の条件(1), (2), (3)がほぼ満足されていたためである。すなわち, (1) p⁺-GaAs を用いた, (2) 超高真空中でへき開した表面を用いた, (3) GaAs 単結晶を用いた, ことに成功の原因があったのである。

GaAs-Cs による NEA 光電面の成功に端を発して多くの研究が行われるようになり, p⁺-GaAs 清浄表面に Cs に加えて O₂ を作用させて表面に Cs-O 層を形成すると NEA 効果がいっそう大きく安定になることが Turnbull ら⁹⁾ によって示された。さらに吸着物質として Cs-Sb, Cs-Te¹⁰⁾, CsF¹¹⁾ など有効であることが示された。その後, 種々の III-V 化合物半導体と Cs-O の組み合わせによる NEA 表面の開発がなされた²⁻⁶⁾。

NEA 表面の機構を説明するために 2 つのモデルがある。1 つは Fig. 2 に示すように, ほぼ単原子層の陽電

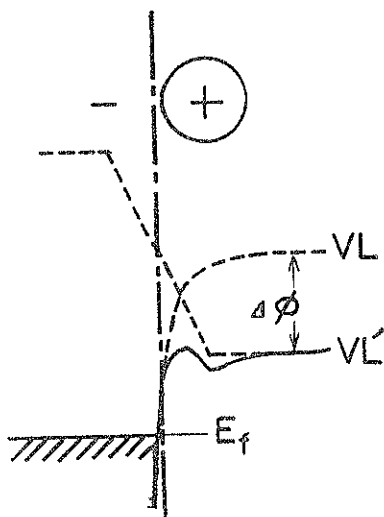


Fig. 2 A dipole moment and decrease of potential barrier height at the surface absorbed with a positive element.

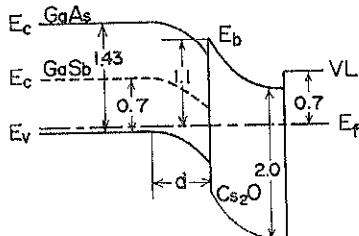


Fig. 3 Heterojunction model of the NEA surface of p-GaAs and GaSb.¹²⁾

性原子が作る双極子モーメントの電界によって仕事関数の低下を説明するものである。いま、表面の吸着剤の密度を N_0 、被覆度を θ 、1個の吸着原子又は分子のつくる双極子のモーメントを P とすると仕事関数の低下は次の式で与えられる。

$$\Delta\phi = 2\pi P\theta N_0/\epsilon \quad (\text{C. G. S. 単位系}) \quad (3)$$

ここで ϵ は吸着物と基体の誘電率によって決まる定数とみてよい。双極子が吸着原子又は分子内にあるならば次式

$$\Delta\phi = 4\pi P\theta N_0/\epsilon \quad (4)$$

が仕事関数の変化分を与え、効果は2倍になる。

もう一つのモデルは吸着物質と基体物質とで異種接合を形成することに基づくもので、Fig. 3 にその例を示す¹²⁾。これは Cs と O₂ で NEA 化 (活性化とも言う) する場合、Cs と O₂ を交互に作用させることを何度か繰り返して、電子放出効率を最大にする操作を行うことから、ある程度の厚さ (50~100 Å) の Cs₂O 層が形成されているという考えに基づくものである。Fig. 3 のエ

ネルギーバンド図の仕事関数の値と接合部にある障壁の高さの数値は、p-GaSb 表面に Cs-O 層を形成してゆきながら表面の仕事関数の値と光電子放出の長波長限界の値を測定して得たものである。すなわち、仕事関数の最小値は $0.7 \pm 0.1 \text{ eV}$ であるのに長波長限界値に相当する光子エネルギーの値は $1.1 \pm 0.1 \text{ eV}$ であったことから、p-GaSb と Cs₂O の間の接合面に障壁 ($E_b \approx 1.1 \text{ eV}$) があるとしている。これら2つのモデルに関連した事項について4節及び5節で再び述べることにする。

3. LEED, AES による解析

3.1 清浄表面

伝導帯に励起され、表面迄移動してきた電子が真空中へ脱出できる確率を大きくするためには、表面での再結合をできるだけ小さくしなければならない。このためには表面が汚染されていないこと、及び陽電性物質を吸着させて仕事関数を下げるため都合のよい表面原子配列であることが望ましい。このようなことを調べるために当然 LEED 及び AES による研究が行われた。

汚染物質で光電子放出効率に対して有害で除去しにくいのは炭素及び炭水化物であることが AES によって確かめられている¹³⁾。

原子的尺度の清浄表面を得る基本的な方法は超高真空中での結晶のへき開であるが、これに代り得る方法が種々試みられている。まず前処理として機械研磨及び化学的エッチングをほどこした後、炭素成分の汚染予防と除去に有効な酸化層を形成する方法がとられる。例えば、Si 表面の NEA 化の場合、Si (100) 面を用い (Si においてはこの面のみ NEA 化が達成されている。これに関連したことは3.2節でも述べる)、その表面に SiO₂ 層を 4000 Å 位の厚さに形成し、HF で SiO₂ を化学的に取り去り、水洗乾燥して超高真空中で加熱 (1000°C 位) によるか又は Ar イオン衝撃 (400~500 eV) 後アニーリングする方法がとられている。この清浄化処理によって Si (100) の LEED パターンが明確な 2×1 構造となる場合に限り良好な NEA 状態が得られ、うすいハローやストリークを伴う場合には NEA 化は達成できない^{14,15)}。GaAs や GaP の場合もほぼ同様な清浄化法が行われているが、III-V 化合物半導体の場合は超高真空中で加熱の際に分解を起さぬよう加熱温度に上限がある。例をあげれば H₂O₂ に10時間浸して故意に酸化層を形成した GaP 結晶を超高真空中で 630°C で数分間加熱することによって、炭素の汚染のない清浄表面を得ることができ¹⁶⁾。GaAs や GaP の場合は面方位によって放出効率が異なる可能性はあるが NEA 化ができないといったことはなく、清浄化後の LEED パターンの鮮明度と NEA

化後の電子放出効率との関連性はあまりないとされている¹⁷⁾。

一方, Burt ら¹⁸⁻²²⁾ は GaAs や Si などについて表面近くのバンドベンディング領域を通過し真空中へ脱出する電子(プロホ波)の確率を各面方向について理論計算を行い, 面方位による脱出の確率の違いを指摘している。これによると脱出の確率はバンドベンディングの大きさに依存し, GaAs では (111)B 面が最も放出効率が大きくできるとしている。このことを示す実験結果もあるが²⁴⁾, 実際の NEA 表面は試料の処理法や真空の状態によって再配列や欠陥の状態が異なること及び汚染による悪影響もあり, 実験結果が理論と合わないことが多い。

3.2 Si NEA 表面

NEA 化が可能な Si(100) 表面の LEED パターンは 2×1 構造を示す。Levine¹⁵⁾ はこの LEED パターンを説明できる表面原子の再配列として Schlier と Farnsworth²⁵⁾ が提案したものを採用して, Goldstein ら¹⁴⁾ が行った Si-Cs/O 表面についての実験結果を解析している。Fig. 4 は Schlier と Farnsworth による Si(100) の表面原子再配列のモデルを示す。Si(100) の最表面にある隣り合う原子はダングリングボンドで結合し, パルクの配列より水平面内で近づき合うために Fig. 4 に示すように Si 原子 2 個が近づいた列ができ pedestal と cave の列を形成する。この結果表面の原子配列の周期が面内の 1 方向に関して 2 倍になる。このようなドメインが 90° 違った方向にも生じ得るので実際に観察される LEED パターンは 2×1 構造を 90° 回転させて重ね合せたもの

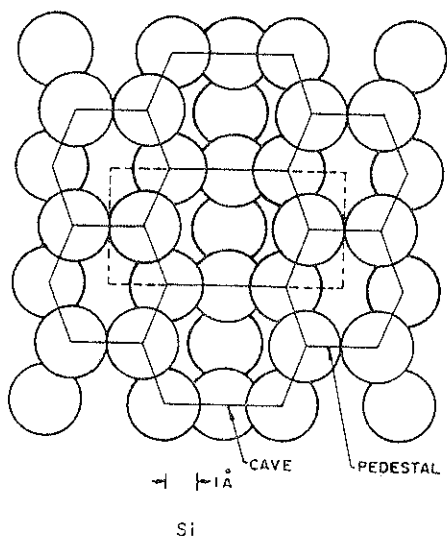


Fig. 4 Model of the reconstructed Si (100) surface.^{15, 25)}

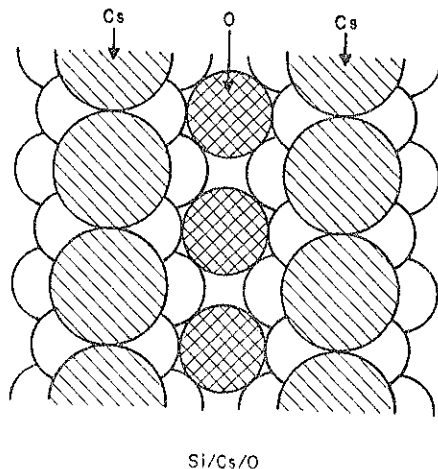


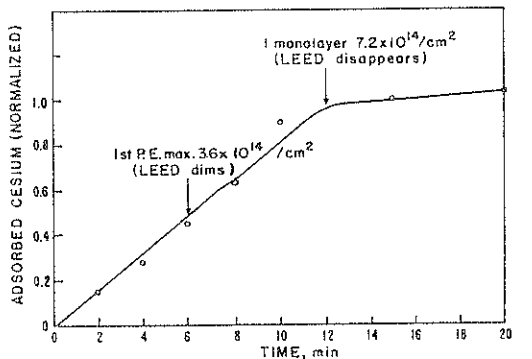
Fig. 5 Model of the Si/Cs/O surface.¹⁵⁾

となる。

このような表面に Cs 原子が吸着する場合, Cs のイオン半径からいって cave には入り得ず, pedestal 部分につくと考えられる (Fig. 5 参照)。化学的に活性な pedestal を形成する Si=Si ボンドが Si-Cs-Si ボンドを作ると考えてよいだろう。次に酸素を作用させると, Fig. 5 に示すように O は cave に丁度あまり込む形で吸着するとしている。この理由として O 原子ないしイオンの大きさが cave の大きさに適合していること及び Cs のみの吸着によって仕事関数が 1.5 eV に減少したが O の吸着によって, その値は更に小さくなり 0.9 eV となる事実を挙げている。このように仕事関数を下げするためには O が Cs より内側に配置しなければならないからである。この他にも O の吸着によって Cs の AES 信号が強くなることも証拠の 1 つとして挙げられている。

3.3 GaAs NEA 表面

GaAs 表面の場合は特に NEA 化が困難である面方向はないようであるが, Cs の吸着の仕方が面方向によって異なる実験結果がでている。van Bommel ら²⁶⁻²⁸⁾ は GaAs(110), (100), (111)A 及び (111)B 各面について LEED, AES による観測を行った結果, 室温での Cs の吸着によって LEED パターンが得られたのは (110) 面のみであった²⁷⁾。LPE で成長した GaAs(110) 表面を Ar イオン衝撃 (400 eV, $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 数時間) した後 400 $^\circ\text{C}$ でアニーリングすると GaAs(110) 1×1 構造の LEED パターンが得られる。この表面を室温で Cs の分子流にさらすと, GaAs(110) 表面上からの AES の Cs 信号の大きさは添加 Cs 原子の数に比例して増大し, ほぼ単原子層形成に必要な Cs 量の点で明かな折れ点を示し光電子放出も最大となる。この結果 GaAs 表面への Cs の付



Cs ADSORPTION ON GaAs (100). 47V Cs AUGER LINE

Fig. 6 Cs adsorption on GaAs (100).¹⁷⁾

着係数は単原子層形成迄はほぼ1と考えられ、それ以上ではより小さくなる。Cs 吸着により LEED パターンは GaAs(110)・(1×1) 構造より GaAs(110)・C(4×4) 構造 (ぼけたスポットになるが) に変化し、Cs 単原子層以上になると LEED パターンは消失する。この面を更に 260°C 1 分間加熱すると鮮明な GaAs(110)・C(4×4)・Cs が現れる。260°C で 10 時間又は 320°C 1 分間加熱で (1×3) 構造となる。

Goldstein¹⁷⁾ も GaAs(100) と (111) 面について Cs 及び Cs-O 吸着状態を LEED, AES により観測したこれらの面に対する室温での Cs の吸着による LEED パターンは得られなかったことは前述の Bommel の結果と一致するが、添加 Cs 量と Cs の AES ピークの関係及び光電子放出感度が最大になる点などに差異がある。すなわち、Fig. 6 に Goldstein による結果を示すが光電子放出の最大点が折れ点の Cs 量の半分位の所で生じており、上記の van Bommel らの結果と異なる。Cs 量の定量を両者は異った方法^{29,30)}で行っているためと考えられる。

Goldstein は更に O₂ の添加についての実験を行い、光電子放出の最大を与える量の Cs が吸着している表面に O₂ を加えると光感度が減少する原因は酸素原子が Cs 原子間に吸着し、表面に平行な方向に双極子モーメントを形成するためであるとした。そしてより過剰な Cs が吸着している状態の表面に O₂ を添加すれば、最初の Cs だけによる双極子を壊すことなく表面に垂直方向に Cs-O 双極子を作り光感度を増す方向に働くと考えた。同様の解釈は著者らの GaP-Cs, O についての熱脱離の実験結果からも得ることができる^{44,45)}。これに関しては 5 節で述べる。

Cs の添加量と GaAs 表面の吸着 Cs 量の関係は比例し、ある点で折れ点が生じ飽和の傾向を有するという結

果を紹介したが、折れ点がいくつもある結果が報告されている。Derrie ら³¹⁾ は Cs の添加量と共に GaAs(110) 表面の吸着 Cs からの AES 信号が増加するが幾つかの折れ点が生じることを示し、Cs 吸着層は layer by layer の形で成長するとした。しかし電子放出効率との関連性については触れていない。

GaP NEA 表面に関しても同様な研究が行われ、GaAs と似た結果が得られているので、文献 32)~34) を挙げるにとどめる。

4. 光電子放出現象による解析

結晶からの光電子放出の分光特性や放出光電子のエネルギー分布を測定することによって、その結晶内の電子のエネルギーバンド構造、拡散長、脱出確率、表面状態などについての情報を得ることができる。特にエネルギーの大きい光で励起した場合、励起された光電子のエネルギーが大きくなり拡散長が短くなる。ちなみに運動エネルギーが 10 eV~150 eV の電子の GaAs 中における拡散長は 5.5~8 Å (1.5~2 分子層位) であるからその範囲の深さからしか電子は放出されない。それ故このような電子からは表面に関する情報のみを得ることができる。特に光源としてシンクロトン放射光 (8~300 eV) を用いれば半導体の core level からの光電子放出現象を観測することができる。

Fig. 1 に示したように電子放出表面のエネルギーバンドモデル特にバンドベンディングの大きさを考える上で表面でのフェルミ単位がどこで固定されているかを知ることが重要である。これによって式 (2) の f の値が決る。表面におけるフェルミ単位的位置は光電子放出のエネルギー分布の測定より直接知ることができる。その原理を Fig. 7 に示す。コレクタに金属を用い逆電界法によって試料である半導体からの放出光電子のエネルギー分布特性 a 及び試料を金属で置き換えて得られた特性 b を求

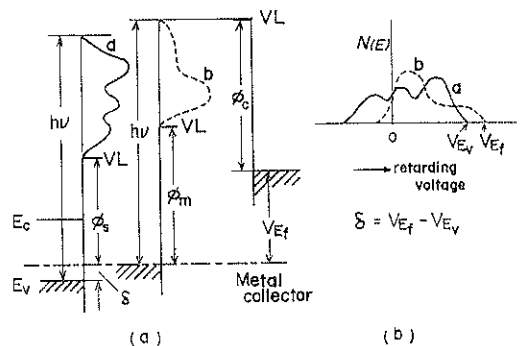


Fig. 7 The determination of Fermi level at the surface of semiconductor by the photoemission energy distribution curve.

めた場合、放出光電子の最高エネルギーに対応する逆電圧の値を特性 a 及び b に対して夫々 V_{E_f} 及び V_{E_v} とすると、表面における価電子帯上端に対するフェルミ準位の位置は $\delta = V_{E_f} - V_{E_v}$ と求まる。

III-V 化合物半導体表面ではバンドギャップ内に真性表面状態はないとされている³³⁾。

しかしこれは 10^{-11} Torr での (110) へき開面の場合にいえることで、微量の吸着物質 (0.01 分子層の酸素など) により外因性表面状態が生じフェルミ準位はバンドギャップ内に固定されることが実験的に示されている³⁵⁻³⁸⁾。それらはシンクログラフ放射光による放出光電子の特性についての考察から推論されたもので、一方ではショットキー障壁形成の機構を解明するものとしても注目されている^{39,40)}。これらの研究の一例として p^+-GaAs (110) 表面に Cs を吸着させた場合の放出光電子のエネルギー分布を Fig. 8 に示す³⁶⁾。Cs の被覆度が増すにつ

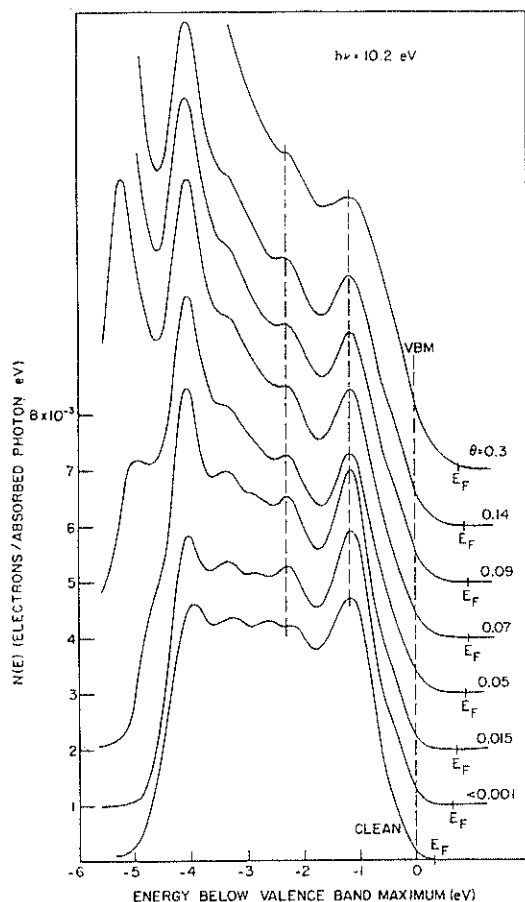
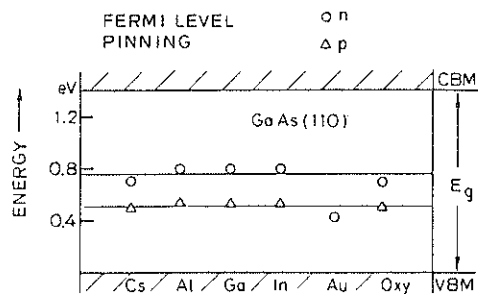


Fig. 8 Photoemission distribution curves for p -type GaAs at a photon energy of 10.2 eV as a function of Cs coverage θ .³⁶⁾



OVERLAYER PRODUCING PINNING (Sub-Monolayer).

Fig. 9 The final pinning position for various adatoms on GaAs.^{39,40)}

れて光感度は増加し、フェルミ準位の位置が移動し一定値に近づくことがわかる。同様な測定により酸素及び種々の金属を吸着させた場合の表面におけるフェルミ準位の固定位置を求めた結果を Fig. 9 に示す。図からわかるように酸素の場合も金属の場合も同じ位置にフェルミ準位が固定されることを示している。この結果を用いれば式(2)の f の値は p -GaAs の場合 $f = 0.52 \text{ eV}/E_g = 0.37$ となる。

酸素及び金属の種類によらない表面でのフェルミ準位の固定位置について、Spicer ら^{35,39,40)} は吸着物質が吸着熱により表面原子の再配列を強いて歪ないし不整を生じ外因性表面状態を生じフェルミ準位を固定しているとしている。

NEA GaAs 光電面に関連した実験として GaAs (110) 面に Cs 単原子層を吸着した後酸素を導入した場合のシンクログラフ放射光による光電子スペクトルの変化の観測結果がある。それを Fig. 10 に示す⁴¹⁾。5 LO₂ (5 ラングミュアの酸素の量, 1 ラングミュアは 10^{-6} Torr·sec) まではほとんど変化は見られないが, 10 LO₂ 位より As-3d ピークに 2.9 eV だけ高エネルギーに chemical shift したピークが現れている。これは GaAs (110) 清浄表面に酸素を導入した場合と同じである。表面 Cs 単原子層を完全に酸化することなく (suboxide の形成), As と結合することを示すもので興味ある結果である。この As と結合した酸素が 2 節の Fig. 3 で述べた III-V 化合物半導体と表面 Cs-O 層との間の障壁の原因となり得るという提案をしている。

この節の最後に NEA 表面ではないが Ag-O-Cs 光電面の構成要素である Cs-O の組成について X 線光電子分光 (XPS) による研究を挙げておく⁴²⁾。その結果によると高感度の Ag-O-Cs 光電面では Cs₁₁O₃ という suboxide が重要な役割を果たしており、この光電面は Cs₁₁O₃ と Cs₂O の混合層より形成されているとしている。この結果は NEA 表面の Cs-O 層にも適用できるか

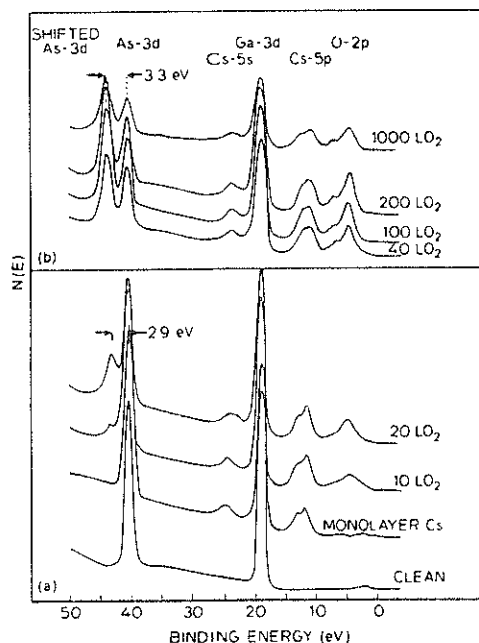


Fig. 10 Photoemission Spectra ($h\nu=120$ eV) of clean GaAs (110) and the same surface covered with monolayer Cs and oxygen.⁽⁴¹⁾

も知れない。

5. 熱脱離による研究

NEA 電子放出表面にとって吸着 Cs の熱的な脱離特性は動作の安定性、寿命に関するばかりでなく、Cs 吸着エネルギーなど吸着状態を知る上でも重要である。Cs の熱脱離の実験方法として、NEA 表面をある温度に加熱した場合に表面に残る Cs 量を AES で測定する方法と脱離蒸発する Cs 量を質量分析計で測定する方法とがある。

AES による測定例としては GaAs-Cs 及び GaAs-Cs, O について測定したものがある¹⁷⁾。GaAs-Cs の場合は 200°C より Cs が脱離し始めるが、酸素を加えて十分 NEA 化した表面では Cs 脱離の温度は 260°C と高くなっている。この測定では光電子放出効率との対応が無いが、光電子放出効率は 100°C より低い温度で既に低下しているのが普通である。

GaAs-Cs 及び GaAs-Cs, O 表面からの Cs の熱脱離を質量分析計で測定した例として Goldstein ら⁴³⁾ によるものがあるが、ここでは著者らが GaP 表面について行った実験結果について述べる^{44,45)}。Fig. 11 は異なる光感度の点 a (最大), b (最大の 1/2), c, d (感度小) で Cs の供給を止めた表面 (Cs の被覆度 θ は図中に記してある) からの Cs の熱脱離特性をマスフィルタで測定し

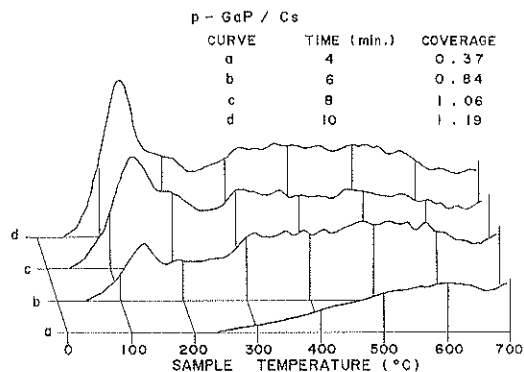


Fig. 11 Variation of thermal desorption spectra of Cs from p-GaP (100) with different coverages of Cs.⁽⁴⁴⁾

た結果である。この実験での昇温速度は 1.7°C/sec 一定である。この結果、最高感度の得られるのは $\theta=0.4$ の所で $\theta=1$ では光感度は低下している。 $\theta=0.4$ では Cs が脱離を始める温度は 200°C で結合が最も強く吸着 Cs は全てイオン化していると考えられる。それ以上吸着すると GaP 表面の仕事関数の値が Cs の電離エネルギー以下になり、吸着 Cs はもはやイオン化せず、中性状態で吸着していると考えられる。Fig. 11 で 120°C と付近にピークを作っているのはこの中性 Cs によるものとみてよいだろう。

次に Cs の単原子層 ($\theta=1$) を吸着している GaP 表面に酸素を導入した場合、その導入量によって種々の光感度が得られる。光感度の最高を与えるために必要な酸素の量は 0.27 LO₂ で Cs 単原子層の中で中性の Cs と結合できる程度の量である。したがって最初に GaP に対してイオン化して吸着している Cs とは結合せず、それ以外の中性 Cs と結合して Cs-O 双極子を作り、より仕事関数を下げ光感度を増加させると考えられる。酸素を導入した場合の Cs の熱脱離特性は図示していないが、680°C にピークが生じる。これは Cs-O 双極子形成によるものとしてよいだろう。以上 GaP-Cs 及び GaP-Cs, O からの熱脱離特性より NEA-GaP 表面の簡単な吸着モデルを考えると Fig. 12 のようになる。Goldstein¹⁷⁾ の GaAs-Cs, O の場合とほぼ同じモデル (3.3 節参照) であるが、最高光感度を与える吸着層は GaP の場合の方が GaAs の場合より薄いようである。

以上のように、NEA GaP 表面上には Cs 又は Cs-O の単原子ないし単分子層が形成されている程度であり、GaP と Cs₂O との異種接合モデルは考えにくく、双極子モデルで NEA 状態を説明すべきである。

この様に NEA 表面は単原子層ないし単分子層のオー

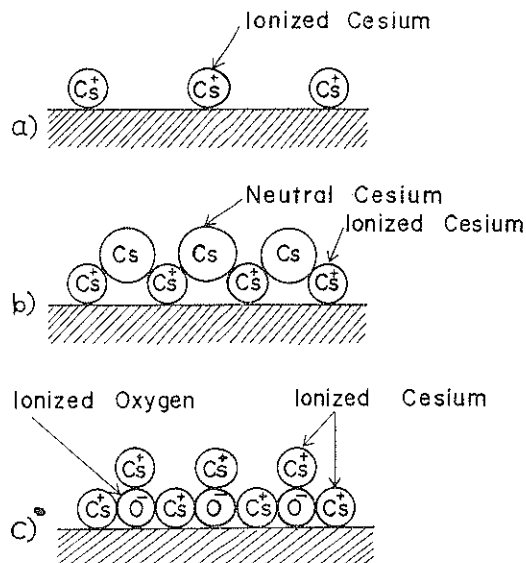


Fig. 12 Model of the GaP/Cs/O surfaces, (a) with Cs coverage of 0.4, (b) with Cs coverage of 1.0, (c) with Cs and O coverage giving maximum photoemission.⁴⁴⁾

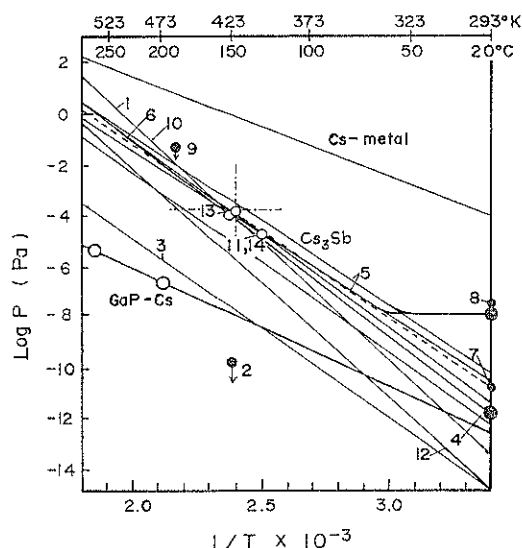


Fig. 13 Cesium vapor pressure over Cs_2Sb and GaP-Cs as a function of temperature.^{46, 47)}

ダの吸着層によって維持されているから、その主役を演じている Cs の吸着状態に敏感である。例えば Cs 吸着による NEA-GaP 表面を最適状態にするには Cs の被覆度の値 θ を 0.4 位に維持しなければならない。したがって閉じた系、例えば電子管内においては NEA-GaP 表面がこの状態の吸着 Cs の蒸気圧の下にあって熱平衡

が保たれていれば最適吸着状態が保持できる。著者らは GaP-Cs 表面について最高光感度を与える状態にある NEA 表面の Cs 蒸気圧を二温度平衡法で測定した⁴⁶⁾。その結果を Fig. 13 に示す。この図には比較のため多くの研究者による Cs_2Sb 層の Cs 蒸気圧の値も示してある⁴⁷⁾。図より室温において最適状態にある GaP-Cs の蒸気圧は 3×10^{-13} Pa (2.3×10^{-15} Torr) であることがわかる。さらに室温において最高の光感度の $1/\sqrt{2}$ 以内になる平衡 Cs 蒸気圧の範囲は 10^{-16} Pa (0.75×10^{-18} Torr) と 4×10^{-10} Pa (3×10^{-12} Torr) の間にあることが実験結果と理論的考察により求められる⁴⁶⁾。したがってこの範囲の Cs 蒸気圧を有する物質を GaP-Cs 表面と閉じた系内で共存させれば GaP-Cs 表面の Cs 吸着状態を最適に近い状態に保持できる。Fig. 13 の図中で最も信頼できるとされている 6, 11, 14 を結ぶ直線上にある Cs_2Sb の室温における Cs 蒸気圧は 1.3×10^{-12} Pa (10^{-14} Torr) であり、 Cs_2Sb 層を GaP-Cs と共存させておくことは NEA 表面状態の安定化に有効である。NEA 化のための表面吸着物質として Cs-Sb, Cs-Sb-O⁴⁸⁾ 及び Cs-O-Ag⁴⁹⁾ を用いて電子放出特性の安定化ができた例があるが、それらは放出表面以外の場所に形成された Cs-Sb や Ag-O-Cs 及び Cs-O 層により、上記の様な Cs の最適蒸気圧状態を系内にもたらし効果が大いと考えられる。

6. あとがき

NEA 電子放出表面に関係のある表面物性について多くの実験結果を述べてきたが、相矛盾する結果もあると思われる。NEA 表面は素性のわかった単結晶を用いており、表面解析技術の発達とあいまってかなり詳細な点まで解明されたかに見えるが、ミクロに観察していくと、まだ不明の点も多く、今後とも地道な研究の積み重ねが必要である。そしてそれらの結果が他の電子放出表面の解明にも役立つことになるとと思われる。

文 献

- 1) J. J. Scheer and J. van Laar: Solid State Commun. **3** (1965) 189.
- 2) R. L. Bell: "NEA Devices" Clarendon Press (1973).
- 3) A. H. Sommer: RCA Rev. **34** (1973) 95.
- 4) R. U. Martinelli and D. G. Fisher: Proc. IEEE. **62** (1974) 1339.
- 5) 助川, 萩野: 応用物理, **45** (1976) 679.
- 6) 萩野, 助川: テレビ誌, **32** (1978) 670.
- 7) M. Miyao, A. Tanaka, T. Sukegawa and M. Hagino: J. Appl. Phys. **50** (1979) 4184.
- 8) L. W. James and J. L. Moll: Phys. Rev. **183**

- (1969) 740.
- 9) A. A. Turnbull and G. E. Evans: *J. Phys. D, Appl. Phys. (Ser. 2)* **1** (1968) 155.
 - 10) M. Hagino and R. Nishida: *J. J. Appl. Phys.* **8** (1969) 123.
 - 11) S. Garbe: *Phys. Stat. Sol. (a)* **2** (1970) 497.
 - 12) J. J. Uebbing and L. W. James: *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 4505.
 - 13) J. J. Uebbing: *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 802.
 - 14) B. Goldstein: *Surface Sci.* **35** (1973) 227.
 - 15) J. D. Levine: *Surface Sci.* **34** (1973) 90.
 - 16) M. Miyao, R. Goto, T. Sukegawa and M. Hagino: *Surface Sci.* **71** (1978) 148.
 - 17) B. Goldstein: *Surface Sci.* **47** (1975) 143.
 - 18) M. G. Burt and J. C. Inkson: *J. Phys. D, Appl. Phys.* **8** (1975) L 3.
 - 19) M. G. Burt and J. C. Inkson: *J. Phys. D, Appl. Phys.* **9** (1976) 43.
 - 20) M. G. Burt and J. C. Inkson: *J. Phys. D, Appl. Phys.* **9** (1976) L 5.
 - 21) M. G. Burt and J. C. Inkson: *J. Phys. D, Appl. Phys.* **10** (1977) 721.
 - 22) M. G. Burt: *J. Phys. D, Appl. Phys.* **11** (1978) 1189.
 - 23) P. Skeath, W. A. Saperstein, P. Pianetta, I. Lindau, W. E. Spicer and P. Mark: *J. Vac. Sci. Technol.* **15** (1978) 1219.
 - 24) L. W. James, G. A. Antypas, J. Edgecumbe, R. L. Moon and R. L. Bell: *J. Appl. Phys.* **42** (1971) 4976.
 - 25) R. E. Schlier and H. E. Farnsworth: *J. Chem. Phys.* **30** (1959) 919.
 - 26) A. J. van Bommel and J. E. Crombeen: *Surface Sci.* **45** (1974) 308.
 - 27) A. J. van Bommel and J. E. Crombeen: *Surface Sci.* **57** (1976) 109.
 - 28) A. J. van Bommel, J. E. Crombeen and T. G. J. van Oirshot: *Surface Sci.* **72** (1978) 95.
 - 29) J. B. Taylor and I. Langmuir: *Phys. Rev.* **44** (1933) 423.
 - 30) W. Klein: *Rev. Sci. Instr.* **42** (1971) 1082.
 - 31) J. Derrien and F. A. D'avitaya: *Surface Sci.* **65** (1977) 668.
 - 32) J. Derrien, F. A. D'avitaya and Glachant: *Surface Sci.* **47** (1975) 162.
 - 33) M. Miyao, R. Goto, T. Fujioka, T. Sukegawa and M. Hagino: *Surface Sci.* **86** (1979) 888.
 - 34) A. J. van Bommel and J. E. Crombeen: *Surface Sci.* **93** (1980) 383.
 - 35) W. E. Spicer, I. Lindau, P. Pianetta, P. W. Chye and C. M. Garner: *Thin Solid Films*, **56** (1979) 1.
 - 36) P. E. Gregory and W. E. Spicer: *Phys. Rev. B*, **12** (1975) 2370.
 - 37) P. Pianetta, I. Lindau, P. E. Gregory, C. M. Garner and W. E. Spicer: *Surface Sci.* **72** (1978) 298.
 - 38) C. Y. Su, I. Lindau, P. R. Skeath, P. W. Chye and W. E. Spicer: *J. Vac. Sci. Technol.* **17** (1980) 936.
 - 39) W. E. Spicer, P. W. Chye, P. R. Skeath, C. Y. Su and I. Lindau: *J. Vac. Sci. Technol.* **16** (1979) 1422.
 - 40) W. E. Spicer, I. Lindau, P. R. Skeath and C. Y. Su: *J. Vac. Sci. Technol.* **17** (1980) 1019.
 - 41) W. E. Spicer, I. Lindau, C. Y. Su, P. W. Chye and P. Pianetta: *Appl. Phys. Lett.* **33** (1978) 934.
 - 42) S. J. Yang and C. W. Bates Jr.: *Appl. Phys. Lett.* **36** (1980) 675.
 - 43) B. Goldstein and D. Szostak: *Appl. Phys. Lett.* **26** (1975) 111.
 - 44) 宮尾 鈴木, 萩野: 静大電子研報告, **14** (1979) 31.
 - 45) 宮尾 鈴木, 萩野: 真空, **22** (1979) 99.
 - 46) 宮尾, 伊藤, 萩野: 静大電子研報告, **16** (1981) 37.
 - 47) E. Kinsky and S. Jeric: "Residual Gases in Electron Tubes". ed. by A. Giorgi and L. Della Porta, Academic Press, London (1972) 353.
 - 48) H. Kan, T. Nakamura, H. Katsuno, M. Hagino and Sukegawa: *Appl. Phys. Lett.* **34** (1979) 545.
 - 49) H. Kan, H. Katuno, T. Nakamura, M. Hagino and T. Sukegawa: *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 3404.