

第一原理計算を用いた転写モールド法エミッタ用 導電性セラミック材料の電子状態()

Electrical States of Conductive Ceramic Material for

Transfer Mold Field Emitter Arrays by First-Principles Calculation ()

静岡大院工 伊藤 允人, 中本 正幸, °文 宗鉉

Graduate School of Eng., Shizuoka Univ., Masato Ito, Masayuki Nakamoto, °Jonghyun Moon

E-mail: masayuki.nakamoto@shizuoka.ac.jp

【はじめに】我々は、Field Emitter Arrays(FEAs)を用いた過酷な環境でも耐えられる宇宙用デバイスを提案しており、その実現のため、中本研独自の低仕事関数材料である導電性セラミック $\text{Cr}_3\text{Si} \cdot \text{SiO}_2$ の研究を行っている。第一原理計算を用いて Cr_3Si 結晶構造に格子欠陥を生じさせ、更に酸素 O を導入することで $\text{Cr}_3\text{Si} \cdot \text{SiO}_2$ の結晶構造を仮定し電子状態を調べ、仕事関数が低下したことを報告した¹⁾。 $\text{Cr}_3\text{Si} \cdot \text{SiO}_2$ の b 軸の格子定数と SiO_2 体積比率の関係に対して X 線回折分析を行った結果、 SiO_2 体積比率が 18% 付近の場合に、b 軸の格子定数が $4.556\text{\AA}$ から $4.6\text{\AA}$ に変化することで結晶格子の歪に起因して、仕事関数が最も低くなるので²⁾、本研究では、第一原理計算を用いて Cr_3Si の b 軸の格子定数を変更し、仕事関数を調べ、 $\text{Cr}_3\text{Si} \cdot \text{SiO}_2$ の仕事関数が低下するメカニズムの解明の手がかりを得る。

【実験】 Cr_3Si の(200)の表面に格子欠陥を生じさせ、O を導入した $\text{Cr}_3\text{Si} \cdot \text{SiO}_2$ の b 軸の格子定数を $4.556\text{\AA}$ から $4.6\text{\AA}$ に変更した場合の $\text{Cr}_3\text{Si} \cdot \text{SiO}_2$ の周期スラブモデル(Fig.1)を作成した。これまでは a、b、c 軸の格子定数を $4.556\text{\AA}$ に固定して計算していた。次に、第一原理計算を用いて $\text{Cr}_3\text{Si} \cdot \text{SiO}_2$ の電子状態を計算し、仕事関数を調べた。用いたソフトウェアは PHASE ver.10.01 であり、革新的シミュレーションソフトウェアの研究開発プロジェクト³⁾の成果を利用した。

【結果】 Cr_3Si (200)の b 軸の格子定数を $4.556\text{\AA}$ から $4.6\text{\AA}$ に変更し、更に表面上に格子欠陥を生じさせ、O を導入した $\text{Cr}_3\text{Si} \cdot \text{SiO}_2$ のポテンシャルエネルギーと b 軸距離の関係を Fig.2 に示す。 $\text{Cr}_3\text{Si} \cdot \text{SiO}_2$ の仕事関数は b 軸の格子定数が $4.556\text{\AA}$ と $4.6\text{\AA}$ の場合、それぞれ 2.6eV 、 2.5eV となり、b 軸格子定数の変更することにより結晶格子の歪を生じさせ、仕事関数が 0.1eV 下がったと考えられる。また、 Cr_3Si の仕事関数 4.4eV から 43% 低下し、実験値の 1.8eV に最も近い計算値であった。 $\text{Cr}_3\text{Si} \cdot \text{SiO}_2$ の b 軸の格子定数と SiO_2 体積比率の関係に対して X 線回折分析を行った結果、 SiO_2 体積比率が 18% 付近の場合に、b 軸の格子定数が $4.556\text{\AA}$ から $4.6\text{\AA}$ に変化し、結晶格子の歪に起因して仕事関数が最も低くなった。これらより、 $\text{Cr}_3\text{Si} \cdot \text{SiO}_2$ の仕事関数が低くなるメカニズムには結晶格子の歪が関係していることが明らかとなった。

【結論】 Cr_3Si の b 軸の格子定数を変更させて、第一原理計算を用いて電子状態を計算し仕事関数を調べた。b 軸の格子定数を $4.556\text{\AA}$ から $4.6\text{\AA}$ に変更させ、更に表面上に格子欠陥を生じさせ、面方位(200)について計算した結果、仕事関数は 2.5eV となり Cr_3Si (200)の 4.4eV から約 43% 低下し、実験値の 1.8eV に最も近い結果となった。第一原理計算値、実験値ともに結晶格子の歪により仕事関数が低下した。これらより $\text{Cr}_3\text{Si} \cdot \text{SiO}_2$ の仕事関数が低下する理由の解明につなげることができる。

1) 石川原俊夫 他, 2014 年春季 第 61 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集, 17p-F5-15 (2014).

2) 佐野恭央 他, 2013 年春季 第 60 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 28a-B1-6 (2013)

3) CISS フリーソフトウェア, ナノ・物質・材料・マルチスケール機能シミュレーション PHASE ver.10.01, 文部科学省次世代 IT 基盤構築のための研究開発「イノベーション基盤シミュレーションソフトウェアの研究開発」

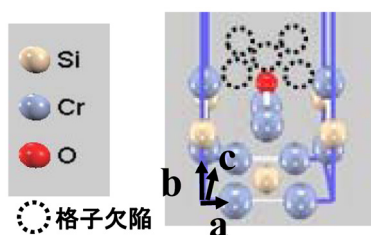


Fig. 1. Slab model of $\text{Cr}_3\text{Si} \cdot \text{SiO}_2$ having the lattice defect and the b-axis lattice constant of $4.6\text{\AA}$.

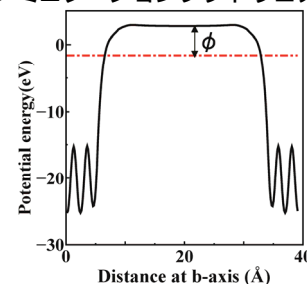


Fig. 2. Relation between potential energy and b-axis distance of $\text{Cr}_3\text{Si} \cdot \text{SiO}_2$ having the b-axis lattice constant of $4.6\text{\AA}$.