

氏 名 (本 籍)	はぎの 萩 野 実 (青森県)
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 6 7 号
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 4 0 年 1 月 1 3 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 専 門 課 程	東 北 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科 (博 士 課 程) 電 気 及 通 信 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	セシウム・アンチモン系光電陰極に 関する研究
論 文 審 査 委 員	教授 (主 査) 和 田 正 信 教 授 高 橋 正 教 授 吉 田 重 知 教 授 西 沢 潤 一

論 文 内 容 の 要 旨

第 1 章 序 論

1936年、P. Görlich が Cs-Sb 光電陰極を開発して以来、この物質に関する物性的研究が多くの研究者によって行なわれたが一致した見解が得られていない。実用上も光電管、光電子増倍管、テレビ用撮像管などに用いられているが、その性能を最高に発揮するための製造条件の設定には非常な熟練を要し、特性の一致した製品の製造には相当の困難を伴っている。

上記のような難点の生じる理由は、光電子放出現象が表面状態に非常に敏感であること、およびこの材料が2元素の化合物であり、その組成の微小な違いがこの光電的性質に著しい影響を及ぼすためである。

この論文では、Cs-Sb系光電陰極の製造法を重視して詳細に述べ、組成の異なる試料を造り、

各々について光電諸特性を測定し、さらに実用光電陰極の組成 $Cs_3 \pm \delta Sb$ の試料については、動作上重要な性質について調べ、その特性の改善についても言及している。

第2章 Cs—Sb光電陰極の製造

本章では Cs—Sb光電陰極の詳細な製作法を述べ、特に再現性ある高感度の試料を造る方法、および Cs と Sb の比の異なる試料を得る方法に重点をおく。まず Sb の蒸着法を述べ、数多くの厚さの異なる試料について測定した結果、蒸着 Sb 膜厚とその光透過度との関係を明らかにする。つぎに活性過程中の光感度、抵抗、光透過度の変化を観測した結果、抵抗に4つの極大値が現われ、最高感度の点は最後の極大値に達する少し前に現われることがわかる。活性中に Cs 圧を制御して $Cs_3 Sb$ 附近で光感度および抵抗値を可逆的に変化させることができる。この事実から光感度の減少の原因は Cs の過不足によることがわかる。これらのことは閉じた系内での $Cs_3 \pm \delta Sb$ 固相と気相との熱平衡に関する実験によって一層確認される。上記の事実より高感度 Cs—Sb 光電陰極の製造法を確立し、更に種々の組成の試料を造ることができる。

第3章 光電子放出特性

蒸着 Sb 層への Cs の反応量が増加するにつれて光電子放出分光特性がいかに変化するかを明らかにする。低温 ($-130^\circ C$ 位) において Cs 量の多すぎる組成 $Cs_{3+\delta} Sb$ では $h\nu = 1.5 eV$ 附近で放出量に小隆起が現われる。これはドナーの存在の1つの傍証である。これまでの他の研究者による Cs—Sb 光電陰極の資料でこのような小隆起の現われた例があり、その原因が不明であったが、ここで全く明らかになる。

最適組成付近の試料の光電子放出分光特性の温度依存性および照射光エネルギー依存性から直接遷移が主要である部分と間接遷移が主要である部分とがあることを示す。

直接遷移による光電子放出の分光特性の長波長限界値を定めるために、W. E. Spicer が行なった方法に多少補正を加えた現象論的な表示式を誘導して、測定と一致するようにパラメーターを定め限界波長値を決定する。光感度に最適な組成 $Cs_{3-\delta} Sb$ の試料の量子効率はこの研究者によっても報告されているように $3 eV$ 以上の照射光に対して 10% 以上である。Cs を過剰に有する組成 $Cs_{3+\delta} Sb$ のものは常にこれよりも小さい。最適組成の $Cs_{3-\delta} Sb$ の光電的仕事関数の値は $1.9 \pm 0.1 eV$ である。

P 型物質においては表面の状態によって負の空間電荷層を表面付近に生じエネルギー帯が下方に湾曲する。この空間電荷層の厚さが光電子逸脱の深さに比べて薄いならば見かけ上の電子親和力が小さくなり、光電子放出の効率は増し長波長まで感度が延びる。このようなことが Cs—Sb

光電陰極で十分にありうることを示す。

Cs-Sb 光電陰極と Ni 光電陰極の 2 種の光電陰極を中心に有する球形光電管について逆電界法によって光電流対バイアス電圧特性を測定する。これによって Cs-Sb のバンドモデルを描くために必要な諸量を求めることができる。特にこの方法は仕事関数即ちフェルミ準位の決定に重要である。これらの諸量を決定するために L. Apker らが行った理論にさらに光電子逸脱の深さの項を加味した理論式を開発して用いる。これと実測値との比較から Cs-Sb のエネルギー状態密度のエネルギー依存性は $\frac{1}{2}$ 乗則に従うという結果をうる。

放出光電子のエネルギー分布の温度依存性の測定から、液体空気温度では室温のときよりもエネルギー分布の幅は広がる。エネルギー分布を狭くするには限界波長付近の光で照射すればよい。

第 4 章 光学的吸収特性および光導電特性

Cs と Sb の組成比に対する光電陰極膜の厚さの増加率を測定する。すなわち、Sb の定量は蒸着膜厚と比重から計算し、Cs の定量は炎光分析法を用いる。膜厚の測定はすべて干渉顕微鏡によって行なう。その結果 Cs-Sb 付近では Sb 膜のほぼ 1.5 倍に、Cs₃Sb 付近では 6~7 倍に増大することがわかる。さらに光電面に垂直方向に結晶が成長増大していくと考えれば、Cs₃Sb の結晶構造からも膜厚が 7 倍近く増加する筈である。

各組成比の Cs-Sb 光電陰極を光学的に平坦な基板ガラス面に造り、光学的透過度の分光特性を測定する。光電陰極表面からの反射だけを考慮して分光特性を計算する。種々の原因によって誤差が大きく十分に正確な結果を得ていないが、組成が変化するにつれて光学的基礎吸収端がいかに変化するかを見ることができる。これより Cs-Sb 各組成について直接遷移に対する禁止帯エネルギー巾を推定する。すなわち、Cs-Sb のその巾は 0.1 eV 位であり、Cs が増加するにつれて次第に大きくなり、Cs₃Sb 付近では 1.5 eV 位となる。さらに Cs が過剰になると基礎吸収端が曖昧になり、長波長 ($h\nu < 1.5$ eV) での吸収係数が他のものより大き目になる。これは過剰 Cs によるドナー準位のためと考えられる。

さらにアルゴンガスを封入し光電子放出を抑えて Cs-Sb 光電膜の光導電分光特性を測定する。この物質の光導電効果は非常に小さく、Cs₃Sb 付近の試料についてだけ測定が可能である。この特性からも Cs₃Sb 付近の組成では直接遷移に対する禁止帯巾は 1.6 eV であることがわかる。光学的吸収特性をも併せ考えてこの値が直接遷移の限界値を与えると推定する。また光導電分光特性の裾の部分は間接遷移による部分と見做し、その限界値は 0.8~1.0 eV 付近であると推定する。

第5章 熱電的性質

組成の異なる8個の試料について導電率 σ_0 の温度特性を測定して $\ln\sigma_0$ 対 $1/T$ をプロットすると直線上に並び、その勾配より各試料の熱的活性化エネルギーが求められる。高い量子効率を示す組成の試料では測定前に光を照射すると導電率は高く活性化エネルギーの値が小さくなる。これはトラップの影響と思われるが確証はない。Cs-Sbのような化合物半導体では常にアクセプタ中心とドナー中心が共存する補償型の性質があると考えられるから勾配から求められる活性化エネルギーの値は不純物中心準位と価電子帯上端または伝導帯下端とのエネルギー巾を与える。さらに各試料の熱電性を測定した結果光感度の最高附近のCs不足の試料はP型であり、Csの過剰な試料ではn型であることが判明する。したがってP型試料では価電子帯の上方0.3 eVの所にアクセプタ準位があり、n型試料では伝導帯の下方0.2 eVの所にドナー準位があることがわかる。

これまでで得た各種のエネルギー準位の値と、導電率対Cs圧特性から、Cs蒸気圧とCs_{3±δ}Sb固相および固相内の各種の欠陥密度との平衡を論じ各種の平衡定数を求める。導電率対Cs圧特性において導電率が最小の点が真性導電を行なっていると考えると、導電率対 $1/T$ 特性における高温領域での勾配から求めた熱的活性化エネルギーの値が禁帯の最小幅を与えると解釈しなければならない。求めた各種の平衡定数を用いて各種欠陥密度対Cs圧の理論特性をプロットする。これに実測した光感度対Cs圧特性をプロットすると、光感度はCs空位密度の減少と共に低下することがわかり、表面でのバンドの彎曲が重要な役割をしていることを暗示している。

熱電子放出については光感度最大付近の組成の試料およびMgを少量添加した試料について50°C以上の温度でのみ測定が可能である。Mgを添加した場合熱電子放出量は1桁位小さくなる。P型半導体からの熱電子放出の理論式を導いた結果、アクセプタ準位が価電子帯に近い程およびその密度が大きい程減少することがわかる。

最後にこれまでで測定した光電諸特性および熱電諸特性から求めた各種の電子エネルギー準位を基にしてCs_{3±δ}Sbのエネルギーバンド構造の大略の様子を推定する。光電的諸特性から求めた値と熱電的諸特性とから求めた値との一致は割合によい。

第6章 動作諸特性

Cs-Sb膜に30 V/cm以上の電界を加えるとCs⁺イオンが移動してCsの不足な部分と過剰な部分とに分かれることが知られているが、さらに小さい電界においてもCs⁺の移動が起り得

ることを光起電圧効果の測定によって示す。すなわち微量の Cs^+ の移動によって組成 $Cs_{3-6}Sb$ なる P 型伝導を示す部分と組成 $Cs_{3+6}Sb$ なる n 型伝導を示す部分が形成されるため、その境界に電位障壁が生じ光起電効果を示すようになる。

一方、Cs-Sb 光電陰極の光電子放出感度は組成に非常に敏感であり、さらに上述のように Cs^+ は動き易いという事実から、動作時の光感度の変化は照射点付近の Cs の量の変化によるものであるという推察ができる。このことは種々の組成の試料を用いて実証することができる。また厚さの異なる試料を用いての実験により、厚すぎる光電面は安定度の点で好ましくないことを示し、不透明型の光電陰極においても厚さに制限が加えられるべきであることを示す。

Cs-Sb を透過型光電陰極として用いる場合には、その膜厚が薄いため、膜自体の横抵抗が大きく光電管としての動作特性に悪い影響を及ぼす。この抵抗は光電管回路に直列に挿入されたと等価な働きをする。この抵抗の悪影響をなくするために、透明電極膜（ネサベース）を用いた光電陰極を開発することに成功する。ネサベース Cs-Sb 光電陰極はガラスベースのものと同様同じ光電子放出分光特性を有し、飽和特性、光パルス応答特性、動作時の安定度の諸点で秀れており、特に高照度で光電流密度の大きい場合および低温で用いる場合にはガラスベースのものよりも驚くほど優れた特性を有している。

第 7 章 結 言

以上のように Cs-Sb 光電陰極についてのかかなり多くの知識が得られ、今後他の複雑な光電陰極についての研究方法の指針を与えたと信じる。この研究において初めて Cs-Sb 光電陰極の組成を制御し再現性と信頼性のある測定結果を得ることのできる試料を造ることに成功した。これまで名人芸を要し不可解な現象が多いと思われてきた他の光電陰極に対しても同様な手段により学問的な解析がなされ、これまでの経験的または職人的な製作法に対する裏付けおよび工学的な製作法への進展が期待できよう。

以 上

審査結果の要旨

光電管、光電子増倍管、撮像管などにひろく用いられている光電陰極材料としてセシウム・アンチモン系半導体がある。この材料は1936年にGörlichによって開発されて以来物性論的に多くの研究が行われてきたが、まだ統一的な立場からみて一致した見解が得られていない。

一方、光電管の製造工業の立場から見れば、光電陰極の製作は経験的事実に基づいた手工業的熟練を必要とし、担当技術者の手腕に頼っているところが多い。

これらの事情は光電子放出現象が表面状態に非常に敏感であり、しかもセシウム・アンチモンの組成比のわずかな違いが光電特性に著しい影響を及ぼすためである。

著者はセシウム・アンチモン系光電陰極の製造過程を詳細に研究し、これから組成比と光電特性の間の関係を明らかにし、光電陰極として最適組成比のものが常に得られる製造過程を確立した。さらに、これらの技術をもとにして物性論的研究に移り、光電特性を系統的に解明することに成功した。本論文はこれらの研究結果をまとめたもので全文7章からなる。

第1章は序論である。第2章はセシウム・アンチモン系光電陰極の製造法についての詳細な研究結果を示したものである。光電陰極の最適組成比は化学量的組成 Cs_3Sb よりもセシウムが不足な組成比にあることを確かめ、この組成比の付近でセシウムの圧力を制御することにより量子効率を可逆的に変化させることができることを見出し、再現性のある光電陰極の製造法を明らかにしている。これは光電管工業においても極めて重要な貢献である。

第3章では光電子放出の分光特性および放出光電子のエネルギー分布特性について論じている。まずこれらの特性の測定を行ない、それに理論的な解析を加えて種々考察している。それらのなかで、光電子放出分光特性の長波長領域における小さな隆起がドナーからの光電子放出によるものであることを明らかにしたことは新しい知見である。

第4章では光学的吸収および光導電特性を論じている。まず、セシウムとアンチモンの組成比の膜厚の増加率の関係を測定し、これがX線解析で得られている結晶構造によって説明できることを明らかにし、吸収係数の分光特性を求め、これから直接遷移のエネルギー幅を1.6 eV と与えている。

つぎに、アルゴンを封入して光電子放出を迎えて光導電特性の測定を試みている。これから得られる直接遷移に対する禁止帯の幅は1.6 eV となり、これが前者の値と一致することを示したことは注目に値する。

第5章では熱電特性を論じている。導電率の温度依存性と熱起電力の測定から、半導体の導電の型式を定め、バンド構造を決定している。これらをセシウム・アンチモンの組成比との関連において詳細に論じたのは本研究がはじめてで、 Cs_3Sb 組成の付近でセシウムが不足すると表面におけるバンドが湾曲し、量子効率を増加させることになることを示しているのは重要な知見である。

第6章では光電陰極として使用する際に付帯的に起る諸問題、すなわち、セシウムの電界による移動、光パルスに対する応答特性などを扱っている。

以上本論文は、従来学術的に統一見解の得られていなかったセシウム・アンチモン系光電陰極の特性を、新しい知見を加えて系統的に詳細に解明し、光電陰極の製造法を確立したもので、半導体工学および真空管工業に貢献するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格を認める。