

グラフェン保護膜付き薄膜半導体フォトカソードの 量子効率向上のための成膜手法の検討

THE STUDY OF DEPOSITION METHOD FOR IMPROVING THE QUANTUM EFFICIENCY OF THIN-FILM SEMICONDUCTOR PHOTOCATHODE WITH GRAPHENE PROTECTIVE LAYER

郭磊^{#, A)}, 坂本龍一^{A)}, 山口尚登^{B)}, 山本将博^{C)}, 高嶋圭史^{A)}

Lei Guo^{#, A)}, Ryuichi Sakamoto^{A)}, Hisato Yamaguchi^{B)}, Masahiro Yamamoto^{C)}, Yoshifumi Takashima^{A)}

^{A)}Nagoya University

^{B)} Los Alamos National Laboratory

^{C)} High Energy Accelerator Research Organization

Abstract

Thin-film semiconductor photocathodes have attracted attention as electron sources for advanced accelerators and electron microscopes because of their features such as high quantum efficiency (QE), low emittance, and the ability to be excited by visible light. On the other hand, it has drawbacks such as weak structure, limited operating vacuum pressure, and short lifetime with time or charge. To resolve these issues, we have recently succeeded in protecting thin-film semiconductor photocathodes by using several layers of 2D material such as graphene which photoelectrons can quantum-mechanically pass. We are proceeding with detailed evaluation of the cathode performance (QE, lifetime) by measuring the photoelectrons passed through the graphene. From the latest results, the difference in QE with or without graphene is more than two orders. One of the reasons for this difference is guessed to deposition sequence in conventional deposition methods. In other words, there is a possibility that the cathode structure near the graphene interface used as a substrate is not optimal. In this study, we tried to change the deposition sequence of antimony, potassium, and cesium, and improve the cathode structure near the graphene interface to up the cathode performance. Specifically, the deposition sequence was changed to potassium, antimony, and cesium. Cesium deposition was continued until the QE was saturated, and potassium and antimony deposition were tried in four patterns on the time scale. The results of this series are reported.

1. はじめに

線形加速器では、高性能な電子銃により生成された高品質電子ビームを劣化させることなく加速することができるため、リング型加速器では実現が難しい高いビーム性能を達成できる可能性がある。このために、大電流、低エミッタンス、スピン偏極等の特性を有する高性能電子源の必要性が高まっている。たとえば、X-FEL[1]やERL[2]においては、バンチ電荷数十 pC 以上で規格化エミッタンスが 1 mm·mrad 以下の高輝度、高繰返し電子ビームが求められている。また、近年にライナックからブースターリング経由せず、蓄積リングに直接電子ビームを入射する光源加速器が増えてきた[3, 4]。電子銃からの電子ビームの品質は蓄積リング中の電子ビームに影響が及び、光源加速器から高性能の電子源も求めている。

金属や半導体などの基板上にフォトカソード元素を蒸着させた薄膜フォトカソードは先端加速器用高性能電子源として有力な候補と考えられている[5, 6]。特にマルチアルカリフォトカソードの一種である CsK2Sb フォトカソードは低エミッタンス、緑光励起可能、高い量子効率(QE)といった利点があるが、 10^{-7} Pa 以下の動作真空圧力が要求、かつ 60 mA で 1/e 寿命は 30 時間しかないため、実用化に対して課題になる。短寿命である原因について

は、主に真空容器中の残留ガスが関与していると考えられている[7]。したがって、フォトカソードの表面に「保護層」を設けることは長寿命化へ向けた有効な手法であり、近年はそのようなアプローチで研究が進められてきた。例えば、Buzulutskov ら[8-11]は半導体フォトカソードの一種である Cs-Sb や Cs-K-Sb の保護層に CsBr, CsI を利用し、木本ら[12, 13]は W や Cr の酸化膜を利用した。結果として、これらの保護層によって寿命は延びたものの、仕事関数の増加や保護層での励起電子の減衰のために QE は大幅に低下することとなった。

保護層としては、QE を損なうことなく表面を保護できることが理想であり、そのためには以下の条件を満たす必要がある。

1. 励起レーザーの入射光子に対して透明であること
2. O₂, H₂O, CO₂, CO, N₂, H₂ などの残留ガスに対して不活性かつ不透過であること
3. 励起電子が保護層で減衰しない程度に薄いこと
4. 電子が表面から脱出するためのエネルギー障壁が低いこと

そこで我々の日米共同研究では、今までにない革新的なアプローチとして「二次元材料」を利用することを考案した。例えばグラフェンは、原子レベルの薄さと平面方向に密な六員環構造を有しており、光透過性や電子透過性、さらにはガス不透過性が期待できる。既に金属 (Cu) フォトカソードとの組み合わせで実証実験が行われ

[#] pasj-desk@conf.bunken.co.jp

ており、 10^{-4} Pa 台の環境下においてもカソードの性能を維持できることが確認されている[14]。

その成果を踏まえ、我々は Ni メッシュ上に転写したグラフェン膜基板を用い、その上に CsK₂Sb フォトカソードを成膜し、その性能を評価した。グラフェンには優れた保護性能があることが確認されたが、グラフェン膜透過の有無による QE の違いは 2 桁以上あった[15]。その違いが生じる原因の一つは、従来の成膜手法における蒸着順序に起因すると考えている。つまり、成膜時に基板として用いるグラフェン界面近傍のカソード構造が最適でない可能性がある。本研究では、アンチモン(Sb)、カリウム(K)、セシウム(Cs)の 3 つの物質の蒸着順序を変え、グラフェン界面近傍のカソード構造を改善することで、その性能の向上を試みた。具体的には、従来の Sb、K、Cs の蒸着順序を K、Sb、Cs へ変更した。Cs の蒸着は QE が飽和するまで行い、K と Sb の蒸着は時間スケールで 4 つのパターンを試した。

2. 成膜装置と光電子放出のイメージ

本研究に用いた装置を Fig. 1 に示す。この装置を用いてカソードの成膜とその性能テストを行った。真空チャンバーは主に SUS304 製で、NEG ポンプ(400L/s)とイオンポンプ(100L/s)によりベース真空度は 9.0×10^{-9} Pa に到達できる。

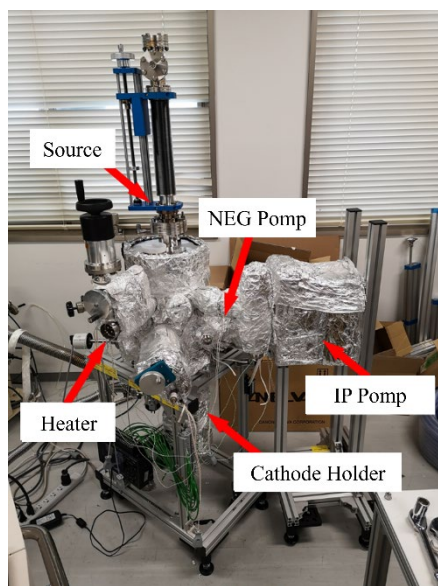


Figure 1: Equipment for photocathode deposition and performance evaluation.

我々が用いたグラフェンは、化学気相成長法(CVD)によって生成されたものであるため、大部分は単層領域が占めるが、少々の複数層領域も存在する。Ni メッシュへの転写には、広く使われているポリマー支持法を使用した[16-18]。Ni メッシュは、太さ $5 \mu\text{m}$ 、開口率 36%のものを使用した。グラフェン膜は $\Phi 3 \text{ mm}$ の Ni メッシュ上に転写し、穴開きの $15 \times 15 \text{ mm}$ のステンレス板に溶接した。

励起光は、カソード側だけでなく基板側からも入射することが可能である。カソード側へ光電子を引き出す場合には、カソードホルダー全体にマイナスのバイアス電

圧をかける。一方、基板側へ光電子を引き出す場合には、Fig. 2 に示すアノードにプラスのバイアス電圧をかける。このアノードは、光電子を効率よく捕捉できるようにカソード付近まで移動させることが可能である。光電流値は、マルチメーターを用いて直列回路中の $1 \text{ M}\Omega$ の電気抵抗の電流を計測することにより、間接的に測定している。グラフェン膜透過の有無による二つの状態での光電子放出のイメージは Fig. 3 に示す。

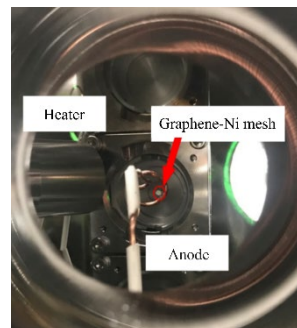


Figure 2: Extracting photocurrent from the substrate side.

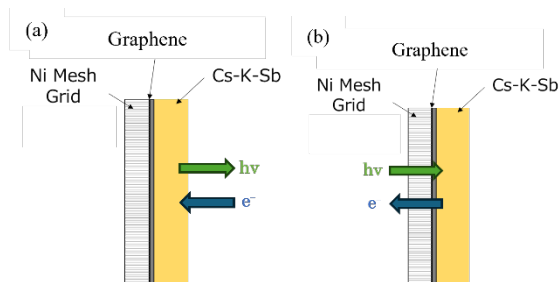


Figure 3: Image of photoelectron emission. (a) is with graphene transmission, (b) is without graphene transmission.

3. カソードの成膜と実験結果

成膜を行う前に毎回、基板表面の不純物や一度成膜したカソードを取り除くために加熱洗浄を行っている。基板を 100°C 程度に維持した状態で CsK₂Sb フォトカソードの成膜を行った。蒸着開始時の真空度は毎回異なるが、典型的には 2.5×10^{-8} Pa 程度であった。本研究では、世界最高水準の QE(10%程度) を再現性良く実現できることが確認された「逐次蒸着」と呼ばれる蒸着方法[6]を用いて K→Sb→Cs の順に蒸着を行った。K と Sb の蒸着量は時間スケールで評価し、Cs の蒸着量は QE 上昇具合を基準として行った。Sb 蒸着時間の選択は従来手法と同じ時間スケールとしている。その蒸着手法の概念図を Fig. 4 に示す。性能依存性を評価するため、K の蒸着時間はそれぞれ 0.5 時間、1 時間、1.5 時間と 2 時間で試料を作製した。

その具体的な手順を以下に示す。

- ① K を 6.2A の定電流で所定の時間になるまで蒸着を行う。
- ② Sb を 2.7A の定電流で 20 分蒸着する。
- ③ Cs を 5.3A の定電流で光電流の増加が見られなくなるまで蒸着を行う。

K の蒸着時間は 4 パターンでの QE の測定結果は Fig. 4 に示す。横軸はレーザーの波長で、縦軸は QE を表している。グラフェン透過なしの QE とグラフェン透過ありの QE はそれぞれ Fig. 5 (a) と Fig. 5 (b) に表している。赤色棒、青色棒、緑色棒と黒色棒はそれぞれに 0.5 時間での K 蒸着、1 時間での K 蒸着、1.5 時間での K 蒸着と 2 時間での K 蒸着する場合の結果を示す。

これらの結果から、波長ごとで、K の蒸着時間は 1.5 時間をした場合に作製された試料が他の試料より、グラフェン透過なしとグラフェン透過あり両方の QE はともに 2-3 割くらい高かった。QE は K の蒸着時間に依存することを示唆する。

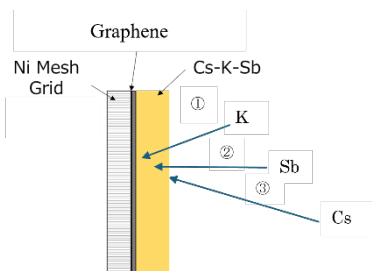


Figure 4: Conceptual diagram of deposition method.

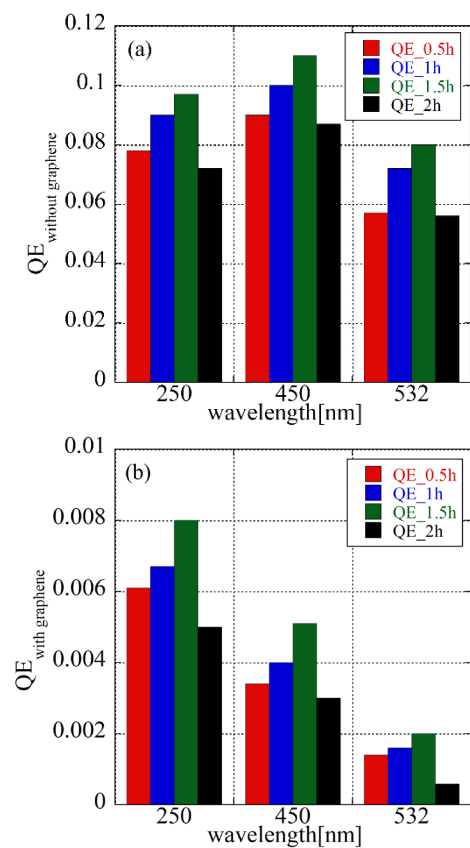


Figure 5: QE for K deposition time in four patterns. (a) is QE without graphene, (b) is QE with graphene.

また、従来の Sb から蒸着させる手法と比較結果は Fig. 6 示す。K→Sb→Cs の蒸着結果は、1.5 時間で K を蒸着した結果を使用した。グラフェン透過なし場合の QE を見ると、二つの成膜手法で作製したカソード性能は

大きな違いが観測されていなかった。一方、グラフェン透過した場合の QE は、今回行った K から蒸着させる手法で得られた結果は 10 倍程度高いことが確認された。K→Sb→Cs 順の成膜手法の有用性を示す。また、この手法を用いたら、深さ方向の適切なカソード構造が生成しやすいことを示唆する。

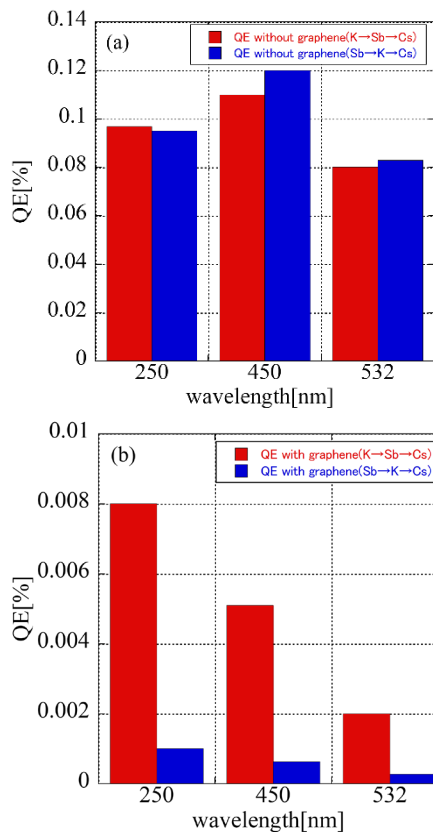


Figure 6: QE with two type methods: Sb→K→Cs and K→Sb→Cs. (a) is QE without graphene, (b) is QE with graphene.

4. まとめ

本研究では、グラフェン保護層を透過する場合の CsK₂Sb フォトカソード性能の評価を行うための成膜手法の改良を行った。

Ni メッシュを支持体としたグラフェン基板の上に、従来手法とする Sb→K→Cs 順の成膜の代わりに、K→Sb→Cs の順に蒸着を試みた。K の蒸着時間は 4 パターンで Cs-K-Sb フォトカソードを成膜し、それらの QE を測定した。K の蒸着時間は 1.5 時間をした場合に作製された試料が他の試料より、グラフェン透過なしとグラフェン透過あり両方の QE はともに 2-3 割くらい高かった。QE は K の蒸着時間に依存することを示唆する。また、従来の Sb から蒸着させる手法と比較して K から蒸着させる手法から作製されたカソードの QE は、10 倍程度の向上が達成できた。K→Sb→Cs 順の成膜手法の有用性を示す。また、この手法を用いたら、深さ方向の適切なカソード構造が生成しやすいことを示唆する。

今後はまず、K→Sb→Cs 順の成膜手法の最適化を進める。具体的には、蒸着する際のカソード温度を変えて、

基板温度と QE の依存性を調べる。また、3 元素の蒸着速度も考慮する。

一方で、他の成膜手法も試す。例えば、内部のカソード構造を Cs-K-Sb 化合物にするため、現状で一括に 10 nm まで Sb を蒸着する方法の変わり、Sb を薄く(数Å)し、Sb→K→Cs の蒸着ループを複数回繰り返す手法を開発する。

謝辞

本研究は、日米科学協力事業「高エネルギー物理分野」の助成を受けた。

参考文献

- [1] Y. Chen *et al.*, Appl. Sci. 2021, 11, 10768 (2021).
- [2] A. Accardi *et al.*, Eur. Phys. J. A (2016) 52 268.
- [3] <http://www.spring8.or.jp/ja/>
- [4] N. Nishimori, "Recent development and future direction of ring-type synchrotron light sources in Japan", 15th International Particle Accelerator Conference (IPAC'24), FRYD2 (2024).
- [5] A. H. Sommer, Photoemissive Materials: Preparation, Properties and Uses (J.Wiley & Sons, New York, 1968).
- [6] L. Guo *et al.*, Appl. Phys. Lett. 116, 251903 (2020).
- [7] G. Wang *et al.*, J. Phys. Chem. C, 121, 15, 8399-8408 (2017).
- [8] A. Buzulutskov *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip., 387, 176-179 (1997).
- [9] A. Buzulutskov *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip., 400, 173-176 (1997).
- [10] E. Shefer *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip., 419, 612-616 (1998).
- [11] E. Shefer *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip., 433, 502-506 (1999).
- [12] T. Kimoto *et al.*, Appl. Surf. Sci., 284, 657-670 (2013).
- [13] T. Kimoto *et al.*, Appl. Surf. Sci., 393, 474-485 (2017).
- [14] F. Liu *et al.*, Appl. Phys. Lett., 110, 041607 (2017).
- [15] L. Guo *et al.*, Sci. Rep. 13, 2412 (2023).
- [16] A. Reina *et al.*, Z. F. Liu, and J. Kong, J. Phys. Chem. C 112, 17741 (2008).
- [17] X. Li *et al.*, Science 324, 1312 (2009).
- [18] L. Guo *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. 2420 012016 (2023).