

光電子分光法を用いた CsK₂Sb マルチアルカリフォトカソードの表面分析

AN ANALYSIS OF SURFACES OF CSK₂SB MULTI-ALKALI PHOTOCATHODE BY PHOTOEMISSION ELECTRON SPECTROSCOPY

浦野正洋^{#, A)}, 栗木雅夫^{A)}, 根岸健太郎^{A)}, 許斐太郎^{B)}, 山本尚人^{B)}, 清宮裕史^{B)}
Masahiro Urano^{#, A)}, Masao Kuriki^{A)}, Kentaro Negishi^{A)}, Taro Konomi^{B)}, Naoto Yamamoto^{B)}, Yuji Seimiya^{B)}

^{A)} Hiroshima University / Advanced Science of Matter

^{B)} KEK / High Energy Accelerator Research Organization

Abstract

Photocathode is one of the most important components in the next-generation accelerator. Photocathode performance depends not only on electronic state of the bulk material, but also on the surface condition. We studied CsK₂Sb photocathode which is one of the high performance photocathode driven by green laser, by UPS (UV Photo-electron Spectroscopy) to understand the cathode performance from a view point of the surface state. We observed significant changes on the spectrum by the cathode evaporation and degradation which could be correlated to the cathode performance.

1. はじめに

ERL(Energy Recovery Linac), X-FEL(Free Electron Laser)[1],などの線形加速器ベースの新たなプロジェクトが世界中で提案され、一部は実現されている。蓄積リング型電子加速器では、平衡状態として電子ビームの品質は決まり、電子源に質の高いビームを生成することは要求されてこなかった。しかし線形加速器ではビームの品質や電流量は電子源からの入射ビームの品質に大きく影響されてしまうため、電子源の役割は飛躍的に大きくなる。そのため低エミッタンスで大電流のビームを生成できる電子源が必要となり、従来の熱電子銃に変わりフォトカソード電子銃が注目されている。

フォトカソード電子銃は光電効果によって電子を発生させるため、熱電子銃のように熱エネルギーによるエミッタンスの増大が小さい。またレーザー照射のタイミングで電子の発生をコントロールできるため短パルスビームの生成が可能である。中でも2種類以上のアルカリ金属を用いた CsK₂Sb などのマルチアルカリフォトカソードは、500 nm 帯の可視光での励起が可能で、10%程度の高い量子効率を持ち、耐久性も高いという特徴があるため、次世代放射光源の電子源として大きく期待されている[2]。しかしフォトカソードは従来光電子増倍管に用いられてきた技術であり、加速器の電子源としての使用の実績はあまり多くはない。そのため、加速器の電子源としての最適な成膜条件は未だ確立されていない。一般的に、カソード性能はバルク材の電子構造とともに、物質の真空との界面である表面状態に大きく左右され、それを物理的に理解するのは簡単ではない。本研究では、カソード性能の基礎的理解を目的とし、CsK₂Sb カソードの紫外線を用いた光電

子分光実験(UV Photo-electron Spectroscopy)を行った。

光電子分光法(Photoemission Electron Spectroscopy (PES))とは物質の表面分析方法のひとつである。励起源である単色光を試料に入射し、光電効果によって真空に放出される光電子の運動エネルギーを測定することで、試料表面の電子の状態を調べる。光電子の励起源に X 線を用いた XPS と紫外線を用いた UPS がある。XPS は内殻の電子まで励起することができるため電子の結合状態や、電子分布状態を明らかにすることに適している。一方 UPS は励起源のエネルギーが低く内殻電子を励起することは出来ないが、価電子帯付近の分解能が XPS と比べて良く、この付近の電子状態を調べるのに適している。本研究ではカソードの量子効率の違いや、劣化などによる表面状態の変化は価電子帯や比較的外側の軌道を回る電子のスペクトラムに現れると考え、UPS を行った。電子の束縛エネルギー E_b は、励起光のエネルギー $h\nu$ 、光電子分光実験で測定される運動エネルギー E_k 、試料の仕事関数 ϕ により

$$E_b = h\nu - E_k - \phi \quad (1)$$

と表される。この式を図で表したものが Figure 1 である。Figure 1 の横軸はアナライザーにおいて測定された電子のカウント数、縦軸は測定された電子の運動エネルギーと物質中の電子の束縛エネルギーである。Figure 1 の左半分は物質中の電子の電子構造を示して、右半分は光電子分光実験によって得られるスペクトラムを模式的に表している。 E_b は電子のエネルギー準位をフェルミ準位 E_f を基準として表したもので、占有状態は負の値を持つが、慣習的に絶対値で表す。励起光のエネルギーは分かっているので、仕事関数 (すなわち真空準位とフェルミ準位

[#] m156664@hiroshima-u.ac.jp

との差) が分かれば上式より束縛エネルギーを決定することができる。金属においては、 E_f はスペクトラムのエンドポイントとして観測可能であり、その場合の仕事関数 ϕ は物質内の電子を励起させる光子のエネルギー $h\nu$ とスペクトラム上のフェルミ準位の位置 E_f から次式のようにして求められる。

$$\phi = h\nu - E_f \quad (2)$$

束縛エネルギーは、化学結合や電子のスピンなど様々な理由によってシフトしたり、スプリットしたりする。その変化を解析することで、化合物の生成など、試料の表面状態を知ることが可能である。

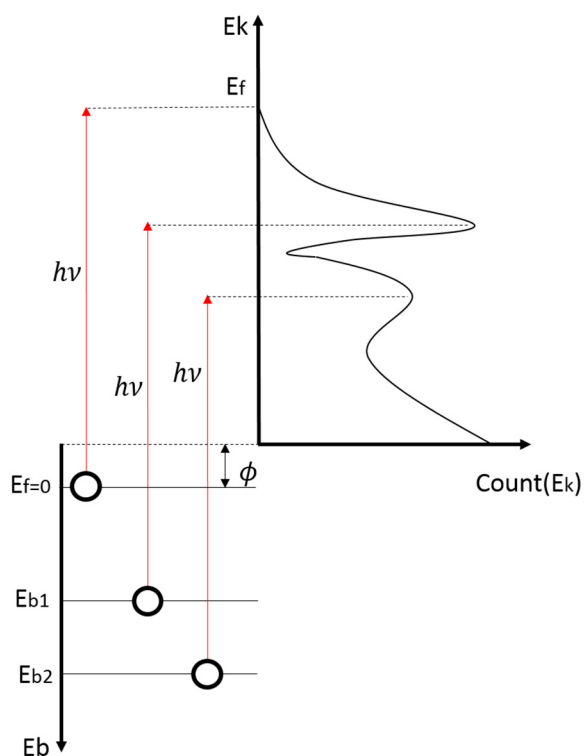


Figure 1: Image picture of PES spectrum and electron's binding energy.

本研究では CsK_2Sb マルチアルカリフォトカソードを蒸着作成し、その量子効率及び UPS 測定を行うことで、カソード内の物理的現象の理解を目指す。

2. 実験装置と実験方法

本実験は、分子研 UVSOR のビームライン BL2B[3]を用いて行った。システムは UPS 測定のための主測定室に加え、サンプル導入のためのローディングチャンバー、サンプルの加熱洗浄チャンバーを含み、また、本実験のため、専用のカソード蒸着チャンバーを新たに加えた。以下、実験についての概要を説明する。

2.1 実験装置

1. 蒸着チャンバー

蒸着チャンバー内の構造を Figure 2 に示す。 CsK_2Sb カソードは大気中ではその活性が失われるため、高真空中で基板上に蒸着薄膜として生成する。そのための専用のチャンバーを、ゲートバルブを介して主測定室に接続する形で設置した。チャンバーはイオンポンプと NEG ポンプで排気され、典型的な圧力は 10^{-7}Pa 程度である。内部には蒸着源とサンプルホルダー、膜厚計が Figure 2 に示されているように設置されている。蒸着源からは二つの方向に金属蒸気が発生する。ホルダーに固定されたサンプルから蒸着源までの距離と、膜厚計から蒸着源までの距離は等しく、蒸着と同時に膜厚計でサンプル上の物質量を測定できるようになっている。蒸着チャンバーにはレーザー導入のためのビューポートが設置されており、サンプルにバイアス電圧をかけ光電流を測定することで、蒸着中の量子効率測定が可能である。量子効率の測定に用いたレーザーの波長は 405 nm の青色レーザーで、レーザーパワーはビューポート直前で測定したものを使用している。

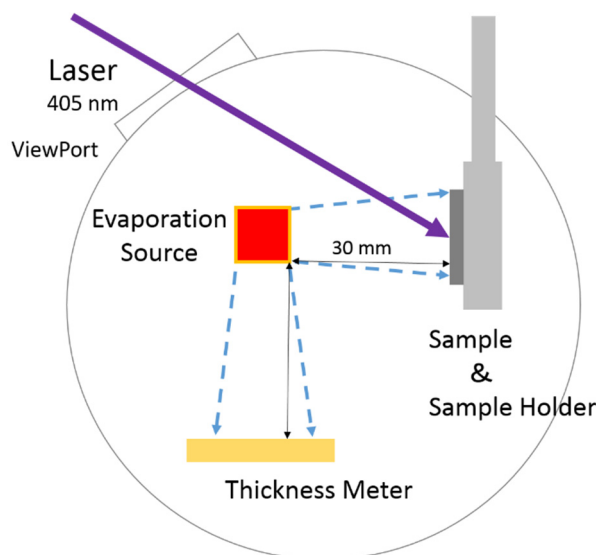


Figure 2: Image of our deposition chamber.

2. サンプル基板

本実験ではカソード生成を行う基板としてボロンをドーパした p 型 $\text{Si}(100)$ (Figure 3)を用いた。サンプルは 8 mm 角に切り出した後、エタノールで超音波洗浄を行い、サンプルホルダーに実装した後、ローディングチャンバーより測定室に導入する。導入後、IR ヒーターにより一時間程度加熱した後、蒸着試験を行った。また、蒸着実験を行った後、同じサンプルを再び加熱洗浄

した後に、再び蒸着を行っている。



Figure 3: Photo of the Si wafer.

3. 蒸着源

本実験で使用した蒸着源を Figure 4 に示す。蒸着源は直方体の柱の隣り合う二面にそれぞれ設置され、サンプルと膜厚計に等しく蒸気が達するようになっている。

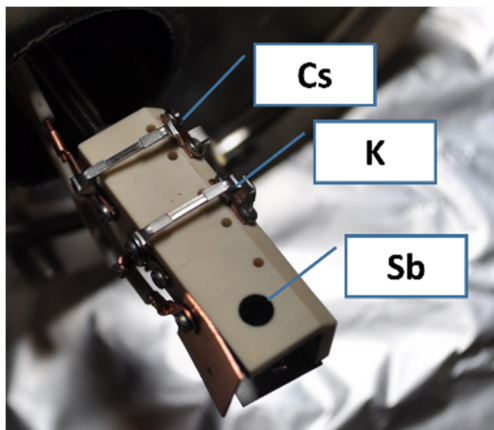


Figure 4: Photo of our evaporate source.

2.2 実験方法

ここでは詳細な実験手順の説明を行う。

(1) 加熱洗浄

加熱洗浄用チャンバーにて Si サンプルの清浄表面が得られるまで十分加熱洗浄を行う。

(2) 蒸着

加熱洗浄を終えたサンプルを蒸着チャンバーへ移動し蒸着を行う。Figure 5 に模擬的に表しているように、Sb, K, Cs の順番で蒸着をおこなった。Sb は 100 Å を目標として蒸着した。K の蒸着を開始すると、量子効率が徐々に上昇していく様子が観測される。一定の蒸着レートで K の蒸着を続けると、ある時点で量子効率の上昇率が低下し、飽和が観測されるので、その時点で K の蒸着を停止する。次

に Cs を K の時と同様に量子効率の上昇率が低下し、量子効率が飽和したと判断できるまで蒸着を行う。今回は、CsK₂Sb に加え、Sb 単体も測定をおこなった。それらの条件を Table 1 にまとめる。Table 中の Final QE とは Cs 蒸着直後のカソードの量子効率を表している。

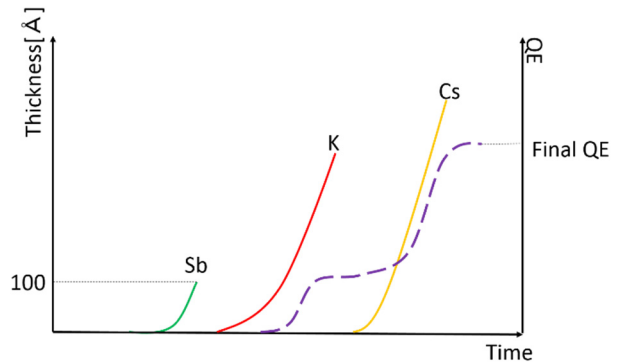


Figure 5: A schematic drawing of the evaporation process of CsK₂Sb cathode. Sb is evaporated up to defined thickness, but K and Cs evaporations are continued up to when QE is saturated.

Table 1: Summary of Cathode Evaporation

Substance	Thickness[Å]			Final QE [%]
	Sb	K	Cs	
CsK ₂ Sb 1 st	110	373	700	2.3
CsK ₂ Sb 2 nd	94	397	443	8.5
Sb	102	0	0	None

(3) UPS 測定

本実験を行った分子科学研究所の UVSOR は蓄積電子のエネルギーが 750MeV のシンクロトロン放射光源である。放射光はさまざまな波長の光を含んでいるため、回折格子によって実験に必要な波長の光のみを取り出す。本実験では BL2B を利用し、モノクロメーターにより切り出した 59eV の紫外光を用いて UPS 測定を行った。

3. 実験結果

以下、実験結果について述べる。

3.1 Sb 5s 5p ピーク

基板上に CsK₂Sb が生成されているかを評価するために、Sb の価電子のピークに着目して、Sb 単体と、有限の量子効率が観測可能な CsK₂Sb の比較を

行った。Figure 6 に Si 基板上に Sb のみを蒸着したサンプルによる価電子帯付近の UPS スペクトラムを示す。横軸は物質中の電子の束縛エネルギー、縦軸はカウント数である。赤線が実際に取得されたデータである。青線は解析の結果得られたカーブだが、これはスペクトラムには Sb 5s ピークと 5p ピークであると推定される[2]メインピークのほかに、メインピークより数 eV 高い位置に様々な理由から作られたサテライトピークがあるという仮定から得られたものである。

Figure 7 は Si 基板上に CsK₂Sb を蒸着したサンプルの価電子帯付近の UPS スペクトラムである。Figure 6 の場合と同様に横軸は物質中の電子の束縛エネルギー、縦軸はカウント数である。実際に取得されたスペクトラムは青線で示し、解析によって得られた曲線を赤色、バックグラウンドは緑線で示している。黄色、黒色、ピンク色はガウシアンを仮定したピークである。CsK₂Sb は半導体であるので価電子帯の準位構造は、金属の Sb と比べて大きく変化する。さらにケミカルシフトによりピークがシフトしている可能性があり、単体の Sb 5s, 5p の文献値[2]と図中の束縛エネルギーの値とは直接比較できない。しかし他の物質に相当する準位が見当たらないことから、図に示しているようにピンク色の Sb 5s ピークと黄色の Sb 5p ピークを決定した。

Figure 6 と Figure 7 の実際に取得されたスペクトラムを比較する。まず Sb 単体のスペクトラムの形状に着目すると、束縛エネルギーの高い側に広がりを持っているのが分かる。このスペクトラムは、メインピークとそこから数 eV 高い側にずれたところにあるサテライトピークが重なり合うことでできている。一方 CsK₂Sb 中の Sb 5s, 5p ピークだと推定される部分のスペクトラムの形状に注目すると、サテライトピークの影響によるブロードはほとんど見えなくなっている。

次に Sb 単体の 5s, 5p ピークと CsK₂Sb 中の Sb の 5s, 5p ピークのガウシアン幅を比較した(Table 2)。Sb の実測 5s, 5p ピークはメインピークとサテライトピークから成ると仮定しているが、ここではメインピークの幅のみを比較している。5s, 5p ピークともに CsK₂Sb のピークの幅の方が Sb のピークの幅と比べて小さい。これより CsK₂Sb 中の Sb の 5s, 5p ピークは Sb が単体の時と比べて鋭く変化していることが分かる。

X 線光電子分光実験で Sb が単体の場合、5s, 5p ピークは低く幅を持ったものになるが、Sb³⁺などのイオンとして存在する場合はシャープなものに変化することが報告されている[3] が、同じことが紫外光分光実験でも確認できたといえる。ここから CsK₂Sb の価電子帯(E_b<10eV)を調べることで Sb の結合状態を観測することができると考えられる。

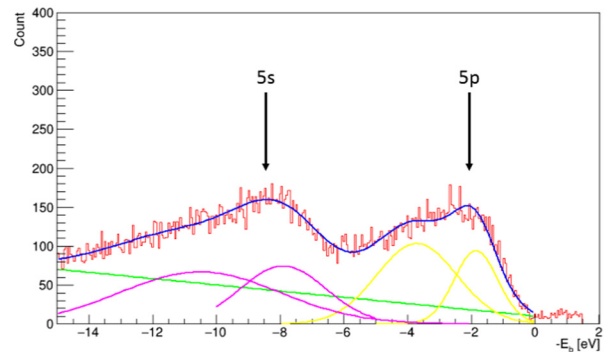


Figure 6: Sb valence spectrum.

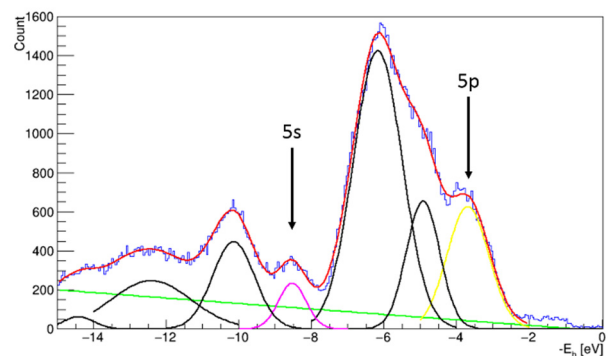


Figure 7: CsK₂Sb valence spectrum.

Table 2: Sb 5s and 5p Peaks' Width in Sb and CsK₂Sb

	Sb	CsK ₂ Sb
5s Width[eV]	1.34 ± 0.09	0.38 ± 0.01
5p Width[eV]	0.73 ± 0.03	0.57 ± 0.02

3.2 カソードの劣化によるピークの変化

本研究では CsK₂Sb カソードの劣化の様子が UPS スペクトラムにも表れると考え、同一試料のスペクトルを時間をおいて再取得し解析した。

Figure 8 は CsK₂Sb サンプルの価電子帯付近のスペクトラムである。横軸に束縛エネルギー、縦軸に電子のカウント数を取った。青線は蒸着直後のスペクトラム、赤線は蒸着 3 時間後のスペクトラムである。

以下では、蒸着直後に取得したスペクトラムにおいて束縛エネルギー~4eV の位置に出ていたピークをピーク 1、束縛エネルギー~6eV の位置に出ていたピークをピーク 2 と定義する。これらのピークもスペクトラムと同様に、蒸着直後スペクトラムに含まれているピークは青色、3 時間後に取得したスペクトラムに含まれているピークは赤色で示している。蒸着 3 時間後に取得したスペクトラムは、測定時のセッティングの影響でカウント数が蒸着直後に取得したものの 10 分の 1 程度になっていたため、カウント数を規格化したうえでスペクトラムを重ね合わせている。スペクトラム取得時の量子効率、一回目の取得時に 2.0%、二回目の取得時には 1.0%であっ

た。

ピーク 1 はピーク幅に変化は無いが、ピークが束縛エネルギーの大きい方向へ 0.4eV 程シフトしているのが分かる(Table 3)。一方ピーク 2 は、ピーク的位置の変化は 0.1eV 程で大きくはないが、ピークの面積は約 10%増加している(Table 4)。

このカソードの量子効率の測定に用いた青色レーザー(405nm)の光子のエネルギーは約3eVである。そこで Figure 8 で束縛エネルギー3eV までのスペクトラムに着目すると、ピーク 1 が、束縛エネルギーが大きい方向へ大きくシフトしている、この間量子効率はおよそ半減しており、このピークのシフトと量子効率の減少は整合する。以上より量子効率の低下は、CsK₂Sb の価電子帯のスペクトラムが束縛エネルギーの大きい方向へシフトすることにより生じていると考えられる。また、他の価電子帯、内殻準位にも変化が見られて入り、量子効率の変化と CsK₂Sb の UPS のスペクトラムの変化を考察することにより、カソード劣化のプロセスの理解が進むと期待される。これらは今後の研究の課題である。

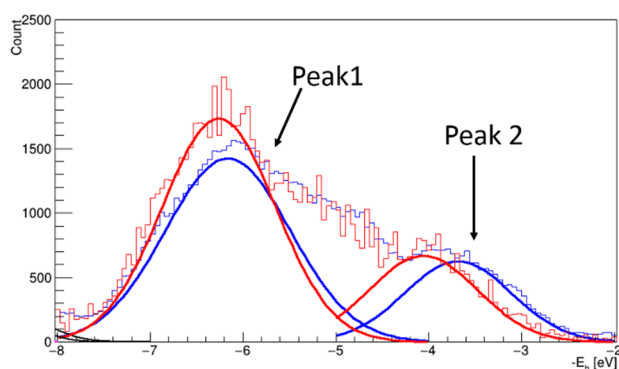


Figure 8: The time growth of valence spectrum.

Table 3: This Table Shows Peak1's Parameters Difference

	Peak1(0h)	Peak1(3h)
Center[eV]	3.68 ± 0.04	4.05 ± 0.02
Width[eV]	0.57 ± 0.02	0.58 ± 0.01

Table 4: This Table Shows Peak2's Parameters Difference

	Peak2(0h)	Peak2(3h)
Center[eV]	6.16 ± 0.03	6.26 ± 0.01
Yield	2403 ± 90	2664 ± 30

4. まとめ

本研究は分子科学研究所 UVSOR の BL2B において、物質の最表面の情報を得られる紫外線光電子分光実験を用いて CsK₂Sb マルチアルカリフォトカソードの性能とその表面状態との関係を調べた。今回注目した価電子帯のスペクトラムでは

・Sb の 5s, 5p 価電子ピークは単体 Sb とマルチアル

カリ生成後では、その形状に変化が見られた。Sb 単体ではメインピークとサテライトピークが存在しているが、CsK₂Sb 中ではメインピークのみが存在し、その幅も鋭くなっており、Sb がイオン化していることが示唆される。

・カソードの劣化により CsK₂Sb の価電子帯のピークが束縛エネルギーの大きい方向へシフトしている。ピークがシフトした結果、青色レーザーで励起可能な電子の数が減少したことが量子効率の低下を引き起こしていると考えられる。

今後は内殻電子状態も含め、スペクトラム解析をすすめ、量子効率などのカソード性能との比較により、カソードの物理的理解をより一層深めていく。

参考文献

- [1] 羽島良一、中村典雄、坂中章悟、小林幸則編集 (2008) 『コンパクト ERL の設計研究』.
- [2] M.Kuriki “An Optimization study fot Multi-alkali photocathode as the ultimate electron source”.
- [3] H. Yoshida and K. Mitsuke, J. Synchrotron Radiation 5 (1998) 774.
- [4] 染野檀、安藤岩雄編(1983) 『表面分析：IMA, オージェ電子・光電子分光の応用』講談社.
- [5] Clayton W. Bates. “BASIC STUDIES OF HIGH PERFORMANCE MULTIALKALI PHOTOCATHODES”.