

## 理論的な化学量論に近づくようにカリウム含有量を増やすための アンチモン化カリウムセシウム光電陰極の新しい成膜方法

### A NEW DEPOSITION METHOD FOR POTASSIUM CESIUM ANTIMONIDE PHOTOCATHODES ABOUT INCREASING THE POTASSIUM CONTENT TOWARDS THEORETICAL STOICHIOMETRY

郭磊<sup>#, A)</sup>, 山口尚登<sup>B)</sup>, Gaoxue Wang<sup>B)</sup>, 山本将博<sup>C)</sup>, 高嶋圭史<sup>D)</sup>

Lei Guo<sup>#, A)</sup>, Yamaguchi Hisato<sup>B)</sup>, Gaoxue Wang<sup>B)</sup>, Yamamoto Masahiro<sup>C)</sup>, Takashima Yoshifumi<sup>D)</sup>

<sup>A)</sup> Hiroshima University

<sup>B)</sup> Los Alamos National Laboratory

<sup>C)</sup> High Energy Accelerator Research Organization

<sup>D)</sup> Nagoya University

#### Abstract

As accelerators and electron microscopes become more advanced, high-performance photocathodes are required. In particular, CsK<sub>2</sub>Sb photocathode is of interest because of its low emittance, excitability in visible light, and high quantum efficiency (QE). Two challenges with CsK<sub>2</sub>Sb photocathodes are (1) the lack of a universal deposition recipe to achieve crystal stoichiometries and (2) their high susceptibility, which restricts their operation pressure to ultrahigh vacuum and leads to a short lifetime and low extraction charge. To resolve these issues, it is essential to understand the elemental compositions of deposited photocathodes and to correlate them to active pressures and lifetimes. Here, we report depth profiles for potassium cesium antimonide photocathodes, investigated using synchrotron radiation x-ray photoelectron spectroscopy, and their active pressures.

#### 1. はじめに

高輝度コヒーレント光は、他の手法では観測が困難な現象、例えばフェムト秒スケールでの分子ダイナミクスをリアルタイムで捉えることを可能にする[1-3]。このような光を生成するには、自由電子レーザー (FEL) 型の直線加速器 (linac) などの粒子加速器が必要である[4, 5]。高輝度電子ビームを得るためには、高ピーク電流、低エミッタンス、短パルス幅、および高繰返し率が重要であり、エミッタンスは位置と運動量の 6 次元位相空間の体積として定義される。短パルス幅および高繰返し率を得るためには、熱電子源ではなく光電子源 (フォトカソード) の利用が有効であり、1980 年代以降、SLAC の Linac Coherent Light Source (LCLS) をはじめとする先進的な加速器において広く用いられてきた[6]。

金属フォトカソード、特に銅 (Cu)、マグネシウム (Mg)、銀 (Ag) などは、信頼性や安定性に優れることから、FEL 施設の運転において一般的に使用されている[7-9]。しかし、これらの金属は仕事関数が大きいため、紫外 (UV) 光による励起が必要であり、量子効率 (QE) はおよそ 0.01% と非常に低い。短パルスの赤外 (IR) や可視光 (VL) レーザーの第 3 または第 4 高調波によって UV 光を得る必要があるが、このために光学系が複雑となり、変換効率やレーザー安定性が低下する[10]。QE は、入射光子 1 個あたりの放出電子数で定義され、QE が低いとピーク電流も低下することになる。

金属以外のフォトカソードとしては、セシウム (Cs) を活性化層とするガリウムヒ素 (GaAs) があり、可視光励起で

最大 10% の高い QE を示すことから注目されている[11]。この高 QE により、GaAs は高エネルギー加速器研究機構 (KEK) のコンパクトエネルギー回収型直線加速器 (cERL) において使用されている[12, 13]。cERL では、平均電流 10mA 以上、正規化エミッタンス 1 mm·mrad 以下、数週間以上 (総電荷換算で 10<sup>4</sup> C 以上) の長寿命が求められる。一方で、GaAs は活性化層である原子レベルの Cs が非常に環境に敏感であり、10<sup>-9</sup> Pa という超高真空が必要とされる[14]。

セシウムテルル化物 (Cs<sub>2</sub>Te) もまた、QE が 10% 以上と高く、かつ GaAs よりも高い真空圧 (10<sup>-7</sup>~10<sup>-6</sup> Pa) で動作可能なため、より堅牢な材料として次世代 XFEL 施設でも用いられている[15-17]。ただし、Cs<sub>2</sub>Te も UV 励起が必要という点で金属フォトカソードと同様の課題を抱えている。

近年注目されているのが、アルカリアンチモン化合物であるセシウム (Cs) - カリウム (K) - アンチモン (Sb) (CsK<sub>2</sub>Sb) に代表されるフォトカソードである。CsK<sub>2</sub>Sb は、532 nm の励起光で 5% 以上の QE、0.4 μm·rms 以下の正規化エミッタンス、10<sup>-8</sup> Pa での動作といったバランスの取れた特性を有しており、次世代フォトカソードの有力候補として期待されている[18-20]。実際、DC 電子銃においては 60 mA の記録的なビーム電流と 30 時間の 1/e 寿命が報告されている[19]。この特性により、CsK<sub>2</sub>Sb は SLAC の LCLS-II における連続波 XFEL 実現のための候補材料ともなっている (要求性能: 0.3 mA の電流、0.4 μm·rms の正規化エミッタンス)[21, 22]。

しかし、CsK<sub>2</sub>Sb の実用化においては、(1) 結晶組成を再現可能に形成するための汎用的な蒸着レシピが確立されていないこと、(2) 真空汚染に対する感受性が高い

<sup>#</sup> leiguo@hiroshima-u.ac.jp

こと、という 2 つの課題が残されている。これらの課題に対処するためには、まず、蒸着条件と薄膜中の元素組成（特に深さ方向）との相関を明らかにする必要がある。次に、元素組成とカソードの安定性との関係性を評価することが重要となる。

本研究では、真空スーツケースを用いて作製した CsK<sub>2</sub>Sb フォトカソードを放射光施設へ輸送し、ビームラインにおいて元素分析を行った。具体的には、異なるカリウム量で蒸着した CsK<sub>2</sub>Sb フォトカソード 2 種類を作製し、それぞれの深さ方向の元素分布を比較した。X 線光電子分光 (XPS) とイオンスパッタによる定量的分析により、組成の深さプロファイルを得た。また、酸素ガス雰囲気下における QE の変化を比較し、材料のロバスト性に関する知見を得た。これにより、結晶性 CsK<sub>2</sub>Sb の組成制御とその QE および耐久性の最適化に向けた指針を示した。

## 2. 結果と考察

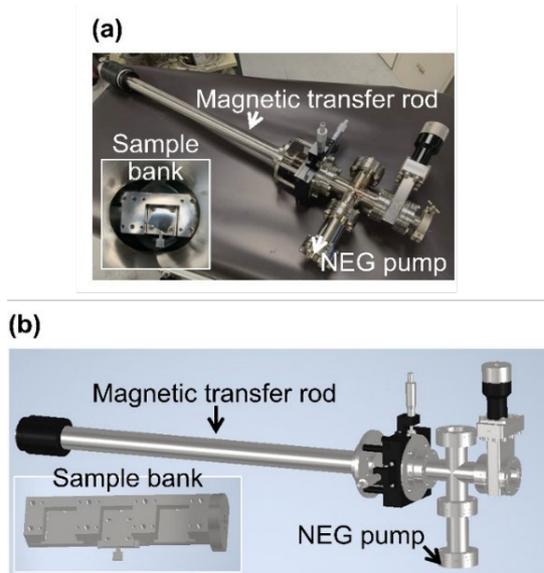


Figure 1: (a) photograph and (b) schematic of the vacuum suitcase used to transport alkali antimonide photocathodes from the deposition chamber to a synchrotron facility for elemental depth profiling. Insets show the sample banks that go inside of the vacuum suitcase. The location for NEG pump is shown with an arrow.

我々の蒸着レシピにより作製された CsK<sub>2</sub>Sb 薄膜は、532 nm の可視光励起において 5% 以上の量子効率 (QE) を安定して示すことが確認されている [20]。この QE は、既報の CsK<sub>2</sub>Sb の高 QE 値と同等であり、本研究では当初、作製された薄膜が結晶性 CsK<sub>2</sub>Sb に相当する組成を有していると仮定していた。しかしながら、CsK<sub>2</sub>Sb 薄膜は 10<sup>-7</sup> Pa の圧力下で劣化が始まるほど環境感受性が極めて高く、従来の方法では正確な組成評価が困難であった。

そこで本研究では、薄膜の劣化を伴わずに組成評価を行うため、10<sup>-8</sup> Pa の超高真空を維持可能な「真空スーツケース」を新たに設計・製作し、高輝度 X 線を用いた組成分析を行うために、蒸着チャンバーから放射光施設まで試料を輸送した。

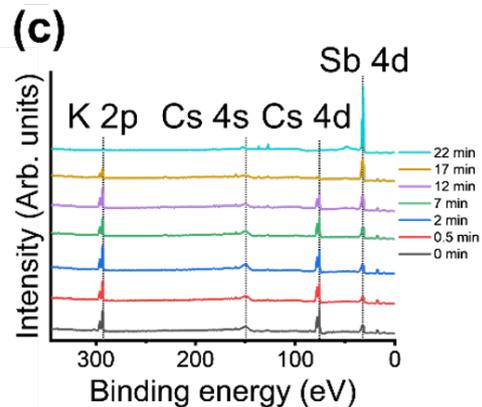
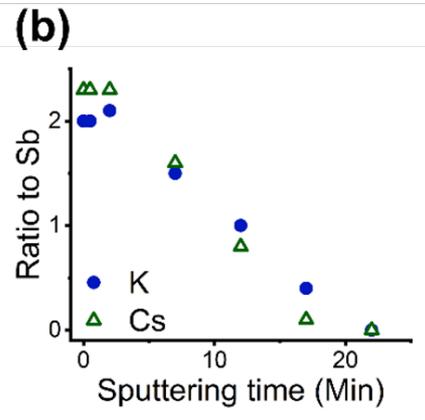
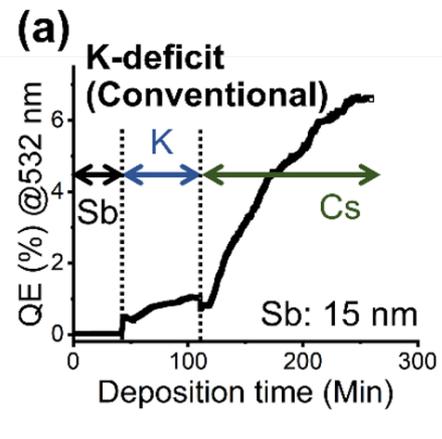


Figure 2: (a) The QE of alkali antimonide photocathode thin films with 532 nm excitation during deposition. The films were deposited using our conventional K-deficit recipe of sequential deposition via thermal evaporation. (b) Depth profile of the deposited film measured using SR-XPS. (c) SR-XPS spectra used to obtain depth profile.

Figure 1 に示す真空スーツケースは、ICF70 の International Conflat Flange (ICF) 規格に基づいて設計されており、試料移送時の脱ガスを抑制するために磁気トランスファーロッドを採用し、200 L/s の排気能力を有する非蒸発型ゲッター (NEG) ポンプを搭載している。全重量は約 10 kg であり、1 人でも運搬が可能な軽量構造である。製作後、一週間のベーキング処理を施したのち、蒸着チャンバーに接続し、CsK<sub>2</sub>Sb 薄膜を収納した。

輸送中は真空スーツケース内部の圧力を常時モニターし、 $10^{-8}$  Pa の基底圧を維持した状態で、名古屋大学から約 15 km 離れたあいちシンクロトロン光センターまでの輸送を安全に完了した。到着後は、試料を放射光 X 線光電子分光 (SR-XPS) 分析用チャンバーへと移送し、組成評価を実施した。

我々はまず、従来用いている熱蒸着による逐次蒸着法で作製した  $\text{CsK}_2\text{Sb}$  薄膜について、その深さ方向の組成分布 (デプスプロファイル) を取得することに関心を持った。基板には、グラフェンで被覆したシリコン (Si) またはモリブデン (Mo) を使用したが、いずれの基板においても、作製されたフォトカソードの QE が同一 (532 nm 励起で 6.3~6.6%) であることを事前に確認した。この結果は、グラフェン被覆により Si と Mo が同等に機能することを示した我々の先行研究 [23] とも一致している。

Figure 2(a) に、蒸着中に測定した 532 nm 励起下での QE の時間変化を示す。QE の測定には、金属リング型アノードとピコアンメータを用いた。蒸着プロセスは以下のとおりである。まず基板を約  $500^\circ\text{C}$  に加熱して 1 時間熱洗浄し、その後、温度を  $100^\circ\text{C}$  まで低下させ、蒸着中はこの温度を保持した。最初に約 15 nm の Sb を蒸着したが、この段階では QE に顕著な変化は見られなかった。次に K を蒸着すると、QE は約 1% まで増加を示し、ピークに達した時点で K の蒸着を停止した。最後に Cs を蒸着すると、QE は徐々に増加し、最終的に約 7% に達した。

このようにして作製したフォトカソード試料は、前述の真空スーツケースを用いて、軟 X 線光電子分光 (SR-XPS) による深さ方向組成分析のために輸送した。スパッタリングを行う前の「As-grown」状態での K および Cs の Sb に対する組成比は、おおよそ 2:1 であり、これは理論組成である  $\text{CsK}_2\text{Sb}$  に対応する比率である。しかしながら、得られた分析結果からは、理論組成に対して Cs が過剰に存在していることが明らかとなった。これは、表面に Cs 単原子層が形成されている可能性もあるが、Cs が膜中に取り込まれている可能性も否定できない。いずれにせよ、本蒸着レシピによって作製された  $\text{CsK}_2\text{Sb}$  薄膜には、表面に Cs が過剰に存在しているという重要な知見が得られた。

$\text{CsK}_2\text{Sb}$  薄膜の表面を Cs で終端させることで QE が向上することは広く知られており、本研究でも蒸着工程の最終ステップとして Cs を導入している。したがって、作製された薄膜の表面にセシウムが過剰に存在していたこと自体は驚くべきことではなかった。しかし、深さ方向の組成プロファイルを取得した結果 (Fig. 2(b)) は予想外であった。具体的には、膜の深さ方向において、K および Cs の Sb に対する比率が直ちに減少を始め、その減少率は膜全体にわたってほぼ直線的かつ一定であった。

この結果から、我々の従来のレシピで作製した薄膜は、結晶性  $\text{CsK}_2\text{Sb}$  の理論組成を有していないことが示唆された。そこで、蒸着中の K 供給量を増加させることにより、理想的な組成比に近づけることを試みた。この方法は、逐次蒸着において K を過剰に供給する“Seq-ep 法”と呼ばれるものである。従来法では、K 蒸着中に QE がピークに達した時点で K の供給を停止していたが、Seq-ep 法では、QE がピークを過ぎて完全に減少するまで K 蒸着を継続した。その他の蒸着条件は変更していない。

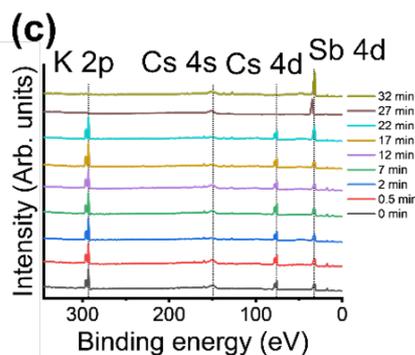
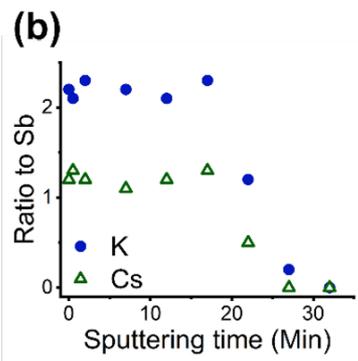
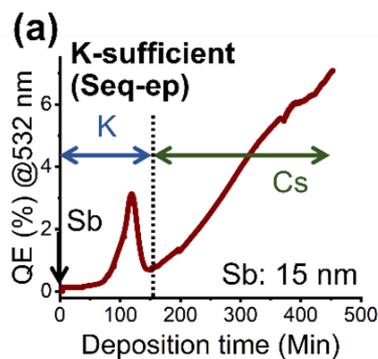


Figure 3: (a) The QE of alkali antimonide photocathode thin films with 532 nm excitation during deposition. The films were deposited using the excess potassium recipe of sequential deposition via thermal evaporation (Seq-ep method). (b) Depth profile of the deposited film measured using SR-XPS. (c) SR-XPS spectra used to obtain depth profile.

その結果、最終的な QE (@532 nm) は約 7% と従来法と同程度であったが、深さ方向組成分析 (Fig. 3(b)) において顕著な変化が確認された。まず、表面の元素組成は理論的な  $\text{CsK}_2\text{Sb}$  組成に近く、過剰な Cs は観測されなかった。さらに注目すべきは、この理想組成が膜のより深い領域まで維持されていた点であり、従来の K 欠乏 (K-deficit) 法で作製された膜とは明確に異なっていた。

これらの結果は、 $\text{CsK}_2\text{Sb}$  の逐次蒸着において K 量を増加させることにより、Cs が膜内に十分拡散し、理論組成に近い化合物を形成できた可能性を示唆している。しかし、表面および膜内の組成が大きく異なるにもかかわらず、最終的な QE がほぼ同じであったことは、QE の値

だけで薄膜の組成を判断することの危険性を浮き彫りにしている。これは特に逐次蒸着による CsK<sub>2</sub>Sb フォトカソードにおいて顕著であり、QE のみに依存した評価には注意が必要である。

また、得られた深さ方向の組成分布から、K 過剰 (K-sufficient) 条件で作製した膜では、K 欠乏条件と比較して Cs の拡散が促進されている可能性が示唆された。この理由の一つとして、2 つの方法で得られた K-Sb 中間層における原子配列密度の違いが考えられる。具体的には、逐次熱蒸着によって得られる Cs-K-Sb 膜に関するその場 X 線回折 (in-situ XRD) 研究[24]によれば、Cs 蒸着前には立方晶 K<sub>3</sub>Sb と六方晶 K<sub>3</sub>Sb が共存していることが示されている。K 過剰条件下で形成された K-Sb 中間層では、立方晶 K<sub>3</sub>Sb の割合が増加することで、原子密度が低く、Cs の拡散性が向上した可能性がある。

組成評価に続いて、作製したフォトカソードの耐久性、特に酸化ガスに対する耐性の評価を行った。耐久性試験および XPS による深さ方向分析には、同一の手順で作製した別個のサンプルを用い、すべての試料において 532 nm 励起での QE は 6.3~6.6% であった。

具体的には、酸素ガス中における圧力依存的な QE 変化を測定した。その結果は、酸素曝露量および圧力に対する QE 変化として Fig. 4 に示している。意外なことに、Seq-ep 法で作製した薄膜は、従来の K-deficit 法で作製した薄膜と比較して 1 桁高い圧力においても QE の減少が観測されなかった。QE が変化しなかった圧力の上限は、Seq-ep 法では  $4.5 \times 10^{-6}$  Pa であったのに対し、K-deficit 法では  $4.0 \times 10^{-7}$  Pa であった。

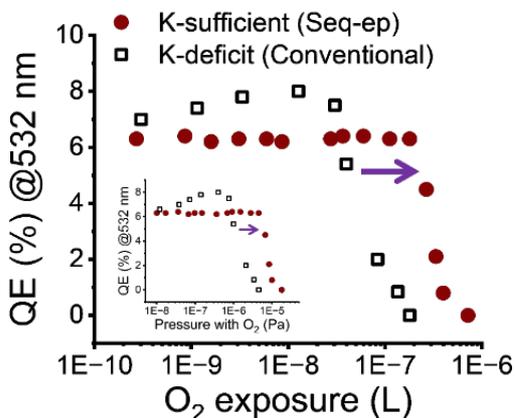


Figure 4: Oxygen exposure-dependent measurement results of QE with 532 nm excitation for alkali antimonide photocathodes deposited using our Seq-ep (filled red circles) and conventional (open black squares) methods.

この結果は改めて、理論組成に近い CsK<sub>2</sub>Sb を合成するためには、十分な K 含有量を確保することが、QE の向上と耐久性の両立に不可欠であることを示している。また、従来法による薄膜では、 $1.2 \times 10^{-8}$  Pa から  $4.0 \times 10^{-7}$  Pa にかけてわずかな QE の増加が観測された。これは K 欠乏膜と K 過剰膜とのもう一つの明確な違いである。

このような QE の増加傾向は、以前の報告[25]とも一致しており、Cs の表面酸化に伴う表面双極子形成が原因である可能性がある。これは、GaAs において知られている現象であり、GaAs 表面を Cs で活性化し、酸素を導入

して負の電子親和力 (NEA) を形成する技術として加速器の電子源に利用されている。本研究における従来法によって作製された CsK<sub>2</sub>Sb 薄膜においても、過剰な Cs が膜表面に存在していることを示唆する結果といえる。

### 3. まとめ

本研究の結果をまとめた Fig. 5 では、SR-XPS による深さ方向分析により明らかとなった CsK<sub>2</sub>Sb フォトカソード薄膜の元素組成の違いを模式的に示している。従来の K-deficit 法で作製した薄膜では、表面に過剰なセシウムが存在し、深さ方向における Cs および K の Sb に対する比率が直ちに減少を始めることが分かった。この減少は膜全体にわたって距離に対してほぼ直線的に進行しており、仮に存在していたとしても、理想的な CsK<sub>2</sub>Sb 組成を持つ層は、表面下に極めて薄く形成されているに過ぎないことが示唆される。一方、我々が開発した Seq-ep 法で作製した薄膜では、理論組成に対応する CsK<sub>2</sub>Sb 構造が膜の約半分の厚さにわたって維持されており、その後において Cs および K の Sb に対する比率が従来法と同様に線形に減少する傾向が確認された。このように、蒸着時のカリウム量の制御は、結晶性 CsK<sub>2</sub>Sb 構造の形成領域およびその深さ方向への広がり大きく影響することが明らかとなった。

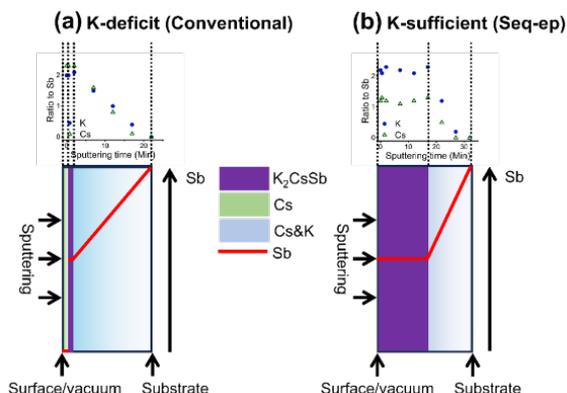


Figure 5: Illustration of the different elemental compositions of alkali antimonide photocathode thin films revealed by SR-XPS depth profiling.

### 謝辞

The authors acknowledge Dr. Jinlin Zhang of Los Alamos National Laboratory (LANL) and Mr. Yang Hyun Auh of Texas A&M University for their support in preparation of graphene-coated substrates and SR-XPS data analysis, respectively. The work was financially supported by JSPS KAKENHI Grant Number JP21K17994 (Grant-in-Aid for Young Scientists). The work was also financially supported by the High Energy Accelerator Research Organization (KEK), Japan, for the Japanese team, and the U.S. Department of Energy Office of Science for the U.S. team under the U.S.-Japan Science and Technology Cooperation Program in High Energy Physics and JSPS KAKENHI grant numbers JP23K04578 and JP17KK0125. DFT calculations were supported by the

LANL Laboratory Directed Research and Development (LDRD) Program through Directed Research (DR) project “Cathodes and Rf Interactions in Extremes (CARIE)” (Project #20230011DR).

## 参考文献

- [1] H. N. Chapman *et al.*, “Femtosecond X-ray protein nanocrystallography”, *Nature* 470, 73–77 (2011). doi:10.1038/nature09750
- [2] M. P. Minitti *et al.*, “Imaging molecular motion: femtosecond X-ray scattering of an electrocyclic chemical reaction”, *Phys. Rev. Lett.* 114, 255501 (2015). doi:10.1103/PhysRevLett.114.255501
- [3] S. Boutet *et al.*, “High-resolution protein structure determination by serial femtosecond crystallography”, *Science* 337, 362–364 (2012). doi:10.1126/science.1217737
- [4] G. Margaritondo, P. R. Ribí, “A simplified description of X-ray free-electron lasers”, *J Synchrotron Radiat.* 18, 101–108 (2011). doi:10.1107/S0909004951004896X
- [5] Z. Huang, K. J. Kim, “Review of x-ray free-electron laser theory”, *Phys. Rev. Accel. Beams* 10, 034801 (2007). doi:10.1103/PhysRevSTAB.10.034801
- [6] R. Akre *et al.*, “Commissioning the Linac Coherent Light Source injector”, *Phys. Rev. Accel. Beams* 11, 030703 (2008). doi:10.1103/PhysRevSTAB.11.030703
- [7] P. G. O’Shea, “High-brightness rf photocathode guns for single pass X-ray free-electron lasers”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 358, 36–39 (1995). doi:10.1016/0168-9002(94)01501-5
- [8] T. Srinivasan-Rao, J. Fischer, T. Tsang, “Photoemission studies on metals using picosecond ultraviolet laser pulses”, *J. Appl. Phys.* 69, 3291–3296 (1991). doi:10.1063/1.348550
- [9] F. Anjum *et al.*, “Fabrication and characterization of silver polycrystalline photocathode”, *Optik* 269, 169906 (2002). doi:10.1016/j.ijleo.2022.169906
- [10] V.G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, D. N. Nikogosyan, “Handbook of Nonlinear Optical Crystals”, (Springer-Verlag New York, 1995).
- [11] L. Guo *et al.*, “NEA surface activation of GaAs photocathode with different gases”, *Surf. Sci.* 664, 65–69 (2017). doi:10.1016/j.susc.2017.06.001
- [12] N. Nishimori *et al.*, “Operational experience of a 500 kV photoemission gun”, *Phys. Rev. Accel. Beams* 22, 053402 (2019). doi:10.1103/PhysRevAccelBeams.22.053402
- [13] M. Akemoto *et al.*, “Construction and commissioning of the compact energy-recovery linac at KEK”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 877, 197 (2018). doi:10.1016/j.nima.2017.08.051
- [14] N. Chanlek *et al.*, “The degradation of quantum efficiency in negative electron affinity GaAs photocathodes under gas exposure”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47, 055110 (2014). doi:10.1088/0022-3727/47/5/055110
- [15] S. H. Kong *et al.*, “Fabrication and characterization of cesium telluride photocathodes: A promising electron source for the Los Alamos Advanced FEL”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 358, 276 (1995). doi:10.1016/0168-9002(94)01279-2
- [16] D. Filippetto, H. Qian, F. Sannibale, “Cesium telluride cathodes for the next generation of high-average current high-brightness photoinjectors”, *Appl. Phys. Lett.* 107, 042104 (2015). doi:10.1063/1.4927700
- [17] D. P. Juarez-Lopez *et al.*, “Photocathodes for the electron sources at FLASH and European XFEL”, 2024 *J. Phys.: Conf. Ser.* 2687 032009 (2024). doi:10.1088/1742-6596/2687/3/032009
- [18] J. Feng *et al.*, “Near atomically smooth alkali antimonide photocathode thin films”, *J. Appl. Phys.* 121, 044904 (2017). doi:10.1063/1.4974363
- [19] E. Wang *et al.*, “Long lifetime of bialkali photocathodes operating in high gradient superconducting radio frequency gun”, *Sci. Rep.* 11, 4477 (2021). doi:10.1038/s41598-021-83997-1
- [20] L. Guo *et al.*, “Rugged bialkali photocathodes encapsulated with graphene and thin metal film”, *Sci. Rep.* 13, 2412 (2023). doi:10.1038/s41598-023-29374-6
- [21] F. Zhou *et al.*, “Commissioning of the SLAC Linac Coherent Light Source II electron source”, *Phys. Rev. Accel. Beams* 24, 073401 (2021). doi:10.1103/PhysRevAccelBeams.24.073401
- [22] F. Zhou *et al.*, “Overview of CW electron guns and LCLS-II RF gun performance”, *Front. Phys.* 11 (2023). doi:10.3389/fphy.2023.1150809
- [23] L. Guo *et al.*, “Graphene as reusable substrate for bialkali photocathodes”, *Appl. Phys. Lett.* 116, 251903 (2020). doi:10.1063/5.0010816
- [24] M. Ruiz-Osés *et al.*, “Direct observation of bi-alkali antimonide photocathodes growth via in operando x-ray diffraction studies”, *APL Mater.* 2, 1201 (2014). doi:10.1063/1.4902544
- [25] P. Michelato *et al.*, “Multialkali Thin Photocathodes for High Brightness Guns”, 4th European Particle Accelerator Conf., London, UK, pp. 1456–1458 (1994).