

エネルギー分散型 X 線分析によるアルカリアンチモンカソードの定量評価

AN EDX STUDY OF ALKALI ANTIMONIDE PHOTOCATHODES

飯島北斗^{#, A)}, 緑川早紀^{A)}, 目黒多加志^{A)}

Hokuto Iijima^{#, A)}, Saki Midorikawa^{A)}, Takashi Meguro^{A)}

^{A)} Department of Physics, Faculty of Science Division II, Tokyo University of Science

Abstract

Alkali antimonide photocathodes deposited on SUS304 surfaces have been analyzed by a scanning electron microscope (SEM) and an energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The alkali metal and antimony are sequentially deposited on the thermal-treated substrate at the temperature of a hundred and several tens of °C. This procedure results in a few % of quantum efficiency for green lights and the alkali antimonide compounds have ideally a 3 to 1 atomic ratio. However the qualitative analysis for the potassium-caesium-antimony cathode by the EDX was analyzed to be the atomic ratio of 0.6:7:1.

1. はじめに

アンチモンと一種類以上のアルカリ金属からなる化合物は緑色の光に対して良い感度をもつ光電材料として古くから研究が進められてきた^[1]。近年ではその量子効率と寿命のバランスの良さから大電流電子源のカソードとして研究が進められている^[2-4]。こうしたカソードの成膜方法としては金属基板を真空中で加熱処理したのち基板温度を百数十度に保ちながら、最初にアンチモンを成膜し、以降光電流を測定しながらその電流値が最大となるようにアルカリ金属を順番に蒸着していく方法が一般的である。この手法により作成されたカソードは、例えば 500nm 付近の波長に対して数%の量子効率を実現する。

このときアルカリ金属 (M) とアンチモン (Sb) は M_3Sb の構造をとると考えられており、こうした構造は XPS による測定で確認されたことがある^[5]。一方で、量子効率を最大にするようなアルカリ金属の蒸着を行うと、水晶振動子による膜厚測定から算出される M:Sb の原子比率が 3:1 から大きく外れることがある。またオージェ分光を利用した depth profile 測定でも成膜の条件によっては 3:1 から外れることが報告されている^[6]。

そこで本研究では成膜したアルカリアンチモンカソードに対して走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM) によるカソードの表面観察と、エネルギー分散型 X 線分析 (Energy Dispersive X-ray spectrometry; EDX) を行い、カソードを構成するアルカリ金属とアンチモンの原子比率を評価した。今回、アルカリ金属としてはポタシウム (K) とセシウム (Cs) を選択し K-Cs-Sb のバイアルカリアンチモンカソードを評価している。

2. 成膜装置と成膜条件

2.1 成膜装置

K-Cs-Sb カソードの成膜装置はインストールチェンバーと成膜チェンバーからなり、それぞれはゲートバルブによって仕切られている。基板の導入はインストールチェンバーから行い、成膜チェンバーは常に高真空を保つようにしている。インストールチェンバーは窒素に対する排気速度 51 l/s のターボ分子ポンプと 250 l/min のロータリーポンプの組合せで排気しており、到達真空度は $2\sim 3 \times 10^{-5}$ Pa である。成膜チェンバー側は窒素に対する排気速度 820 l/s と 220 l/s のターボ分子ポンプをタンデムに接続し、これと 450 l/min のロータリーポンプによって真空引きを行っている。成膜チェンバーのベース真空度は $4\sim 5 \times 10^{-8}$ Pa である。

今回、成膜のための基板は SUS304 を使用している (Fig. 1 参照)。基板サイズは $20 \times 18 \times 0.35$ mm で表面を粒度 #2000 の耐水ペーパーで研磨したのちバフ研磨を施し鏡面としている。これら基板は直径 60mm のモリブデン (Mo) 製 puck に、同じく Mo 製で、長さ 40mm、幅 8mm の基板止め 2 枚を用いて固定している。インストールチェンバーから成膜チェンバーへの基板移送は、この puck をトランスファーロードを用いて行っている。

成膜チェンバー側の puck holder には試料を加熱処理するための PID 制御されたカーボンヒーターが設置されており、輻射によって puck の裏側から加熱する。加熱処理および成膜時の温度は puck の裏側に設置された K 熱電対を用いて計測している。

また成膜チェンバー内には Sb 源、およびアルカリ源が設置されている。Sb 源は粒径 3mm のものをタングステンヒーターで加熱することで蒸発させている。また、K および Cs 源にはよく知られている SAES getter 社のアルカリディスペンサーを用いており、ディスペンサーへの直接通電加熱により試料に蒸着している。基板から Sb 源の距離は 54 mm、それぞれのディスペンサーまでの距離は 25 mm である。

[#] hokuto@rs.tus.ac.jp

また、Sb の膜厚を測定するため膜厚計 (Quartz Crystal Microbalance; QCM) が用意されている。

光電流の引出しには puck holder にバイアス電圧を印加し波長 406nm または 532nm の LD を試料表面に直径 3mm のスポットサイズで照射している。光電流値はバイアス電源に流れる電流値を読み取っている。

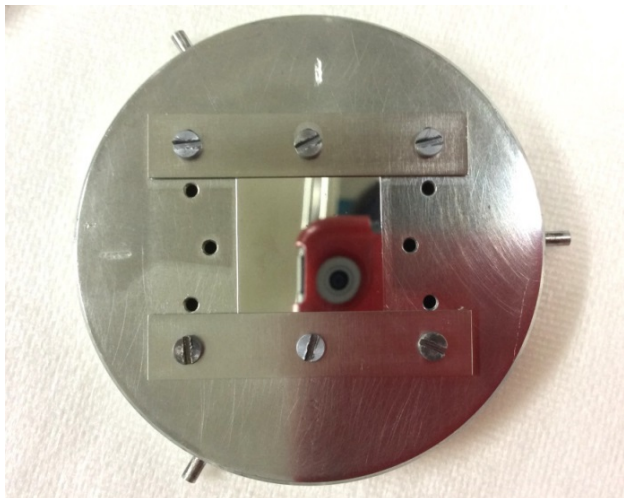


Figure 1: A photograph of the SUS304 sample, whose size is 20x18x0.35mm, mounted on the molybdenum puck with the diameter of 60 mm. The sample was polished by a #2000 water resistant paper and a buffing compound.

2.2 成膜条件

今回の成膜は以下のように行った。まず基板をカーボンヒーターにより昇温速度 10 K/min で 600~700 度まで加熱し、約 1 時間この温度を保持する。この加熱処理は主に、以前に成膜したアルカリアンチモン薄膜を熱脱離させ、基板表面を清浄化することを目的として行っている。その後、降温速度 10 K/min で基板温度を 150 度まで下げる。基板温度が 150 度まで下がったら温度を保持したまま、Sb を 2~5 nm の厚さになるように蒸着する。このときの膜厚は QCM で計測しているが、我々の装置は Sb 源から試料までの距離と Sb 源から QCM までの距離が異なるため、QCM の示す値に距離補正をかけて基板上の膜厚を算出している。

Sb の蒸着が完了した後、今度は基板温度を 120 度まで下げ、K の蒸着を開始する。この時試料には 100V のバイアス電圧を印加し、波長 406nm、パワー 3.9mW の LD を照射することでカソードから光電子を引き出している。K の蒸着により光電流が 10 μ A 程度になったところで LD を波長 532nm、パワー 0.57mW のものに切り替える。この緑色 LD による引出光電流が飽和したところで K の蒸着を終了し Cs の蒸着に切り替える。同様に光電流が飽和したところで Cs の蒸着を終了し、基板温度を室温に戻す。

Sb の膜厚やそれぞれ蒸着時の基板温度は量子効率に対して最適化された値ではないが、次章で示すよ

うに、これらの膜厚や温度の条件で初期量子効率数%を得ている。

この後、おおむね一晩、LD を照射し続けた状態で試料を真空中に保持し、翌日大気中に出す。その後 SEM-EDX 装置まで搬送し、カソードの表面観察とアルカリ金属とアンチモンの原子比率を評価している。

3. 測定結果と考察

Figure 2 に K および Cs 蒸着時の量子効率 (QE) の変化の一例を示す。この試料の Sb 膜厚は 2nm とした。図中青い破線は波長 406 nm の LD で電子引出しを行ったときの QE の変化を示し、緑色の線は波長 532 nm の LD で励起したときの QE の変化を示している。蒸着するアルカリ金属の切り替えは K の蒸着開始から約 280 分後 (Fig. 2 中の破線が示す時刻) で行った。

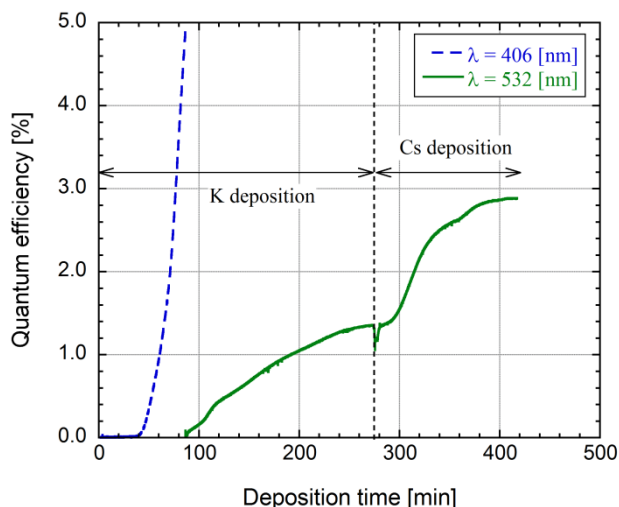


Figure 2: A trend graph of the quantum efficiency. The blue dash line (green line) was measured by the illumination of the LD with the wavelength of 406 nm (532nm). The black dash line at the deposition time of 275 min indicates the switch-over from K to Cs deposition.

LD 切り替え時の量子効率はそれぞれ波長 406nm に対して 4.9%、532 nm に対してはほぼ感度がなかった。このことは文献[1]で報告されている K_3Sb の波長に対する量子効率の関係と矛盾しない。一方、成膜直後の量子効率は波長 406 nm と 532 nm の LD に対してどちらもほぼ等しく 2.9%であった。

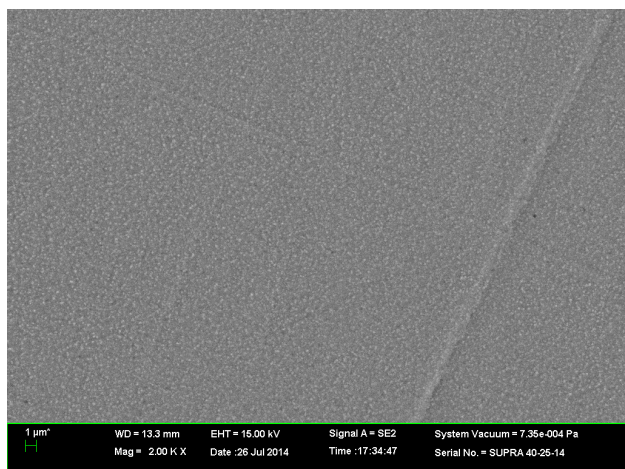


Figure 3: A SEM image of the K-Cs-Sb film deposited on the SUS304 surface. The image shows scratches due to the polishing and grains with the size of a few of hundred nm.

Figure 3 は K-Cs-Sb を成膜した後の試料表面 $57 \times 38 \mu\text{m}$ の領域を拡大した SEM 像である。この像は電子ビームエネルギー15keV、拡大率 2000 倍、work distance (WD) 13.3 mm という設定で像を取得している。研磨時についたと思われる傷のほかに直径数百 nm の粒子状のものが見て取れる。

また、Fig. 4 は Fig. 3 とは異なる試料で、その表面をより拡大した SEM 像である。この像が示す範囲は $5.4 \times 3.6 \mu\text{m}$ である。成膜前の基板にはこの粒子状のものは存在しないことをやはり SEM によって確認している。それぞれ Fig. 3 と 4 の試料は加熱処理と成膜を数回繰り返した後の表面である。同じ試料に対して加熱処理と成膜を多数回繰り返していくと目視で確認できるほど表面がひどく白濁することがあり、その白濁はこうした粒子状物質が原因であると考えられる。また、目視で確認できるほど基板表面が白濁した場合、数%の量子効率をもつカソードは作れない傾向にある。現在、これらの像に見られる粒子状のものを EDX のマッピングで確認している。また、装置パラメータの調整が完全ではないため、空間分解能が低く不確かではあるが今のところ Sb の可能性が高いという結果を得ている。

Figure 3 の SEM 像に対する、EDX のスペクトルを Fig. 5 に示す。5 keV 以上に見られる複数のピークは SUS 基板、つまり鉄 (Fe)、ニッケル (Ni)、クロム (Cr) によるもので、1.7 keV に見られるピークは EDX に用いているシリコン検出器由来の $\text{K}\alpha$ 線である。3~5 keV に見られるピークが K-Cs-Sb 由来のピークで、エネルギーの低い方から K-K α (3.3keV)、Sb-L α (3.6keV)、Sb-L β 1 (3.8keV)、Cs-L α (4.3keV)、Cs-L β 1 (4.6keV) である。また、わずかではあるが Sb-L β 2 (4.1keV) と Cs-L β 2 (4.9keV) も確認できる。また、1 keV 以下の低エネルギー側に見られるピークは K、Cs、Fe、Ni が混在したものである。

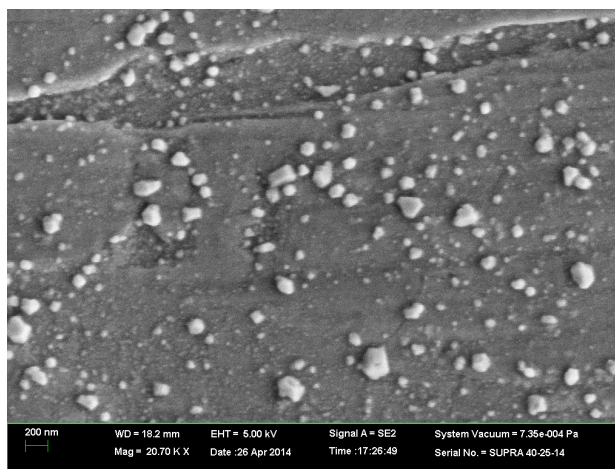


Figure 4: A SEM image of the K-Cs-Sb deposited on the other SUS304 sample. The grains were not observed before the K-Cs-Sb deposition.

このスペクトルに対して ZAF (Z; atomic number, A; absorption, F; floouresence) 補正による定量分析を行った結果、K:Cs:Sb の原子比率は 0.6:7:1 であった。この他、同一サンプル内で計測箇所を変えた場合や、同一成膜条件で試料が異なる場合の定量分析を行った。それぞれ初期の量子効率は 1~3%で、いずれも原子比率は Sb を 1 としたとき K は 0.6~0.8 とほぼ同じ比率であった。一方 Cs に関してはやや幅があり 3~7 であった。SUS304 基板の場合、1keV 以下のピークの分離に不確かさがあるため、K の比率が 1 より有意に小さいとは言いが、Cs の比率は明らかに大きいといえる。従って、推測ではあるが、この試料は KCs_2Sb 構造の上に Cs が過剰に堆積したものであるかもしれない。

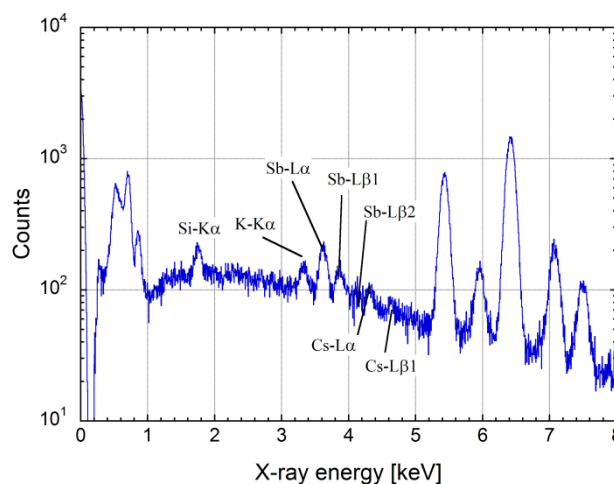


Figure 5: An EDX spectrum for the SEM image shown in Fig. 3. Peaks above 5 keV are caused by Fe, Ni and Cr (SUS304). The peak at 1.7 keV is Si-K α which is used as the X-ray detector of the EDX system. Peaks between 3 and 5 keV are K-K α (3.3keV), Sb-L α (3.6keV), Sb-L β 1(3.8keV), Sb-L β 2(4.1keV), Cs-L α (4.3keV), Cs-L β 1(4.6keV) and Cs-L β 2(4.9keV) respectively.

4. まとめ

鏡面研磨をした SUS304 基板に対し K-Cs-Sb の成膜を行った。一般にアルカリ-アンチモンカソードとしての K-Cs-Sb は K_2CsSb または KCs_2Sb の構造をとると考えられるため、理想的にはアルカリ金属とアンチモンの原子比率は 3 対 1 になる。

今回の実験では、膜厚や蒸着時の温度を量子効率に対して最適化していないが、得られる量子効率は 532 nm の波長に対して 3%程度で、ある程度加速器の電子銃利用を見込める値にある。

このカソードの原子比率を EDX によって計測したところ Sb を 1 としたとき K は 0.6~0.8 と 1 に近い値を得たが、Cs に関しては 3~7 と有意に過剰な状態であった。

参考文献

- [1] W. E. Spicer, Phys. Rev., 112 (1958) 114.
- [2] R. R. Mammei, et al., Phys. Rev. ST., 16, 033401 (2013).
- [3] L. Cultrera, et al., Appl. Phys. Lett., 103, 103504 (2013).
- [4] E. Wang, et al., Phys. Rev. ST., 17, 023402 (2014).
- [5] C. W. Bates, et al., Thin Solid Films, 69 (1980) 175.
- [6] A. di Bona, et al., Nucl. Instrum. Meth. A 385 (1997) 385.