

## CsK<sub>2</sub>Sb フォトカソード性能とその化学状態についての研究 A STUDY OF CSK<sub>2</sub>SB PHOTO-CATHODE PERFORMANCE AND ITS CHEMICAL STATE

栗木雅夫<sup>#A</sup>, 浦野正洋<sup>A</sup>, 根岸健太郎<sup>B</sup>, 許斐太郎<sup>C</sup>, 清宮裕二<sup>C</sup>

Masao Kuriki<sup>#A</sup>, Masahiro Urano<sup>A</sup>, Kentaro Negishi<sup>B</sup>, Taro Konomi<sup>C</sup>, Yuji Seimiya<sup>C</sup>

A; Hiroshima University / Advanced Science of Matter, B; Iwate University, C; KEK Accelerator Lab.

### Abstract

CsK<sub>2</sub>Sb photo-cathode is capable to generate a high intensity and low emittance electron beam with a visible laser light. This is feasible for accelerator project especially requiring a high brightness electron beam. The cathode is generated with evaporation of Cs, K, and Sb on a substrate in a high vacuum environment. A practical recipe to obtain a good performance cathode is established empirically, but the detail is not understood well. In this manuscript, we report UPS experiment of CsK<sub>2</sub>Sb which was carried out at UVSOR in Okazaki.

### 1. はじめに

#### 1.1 加速器と電子源

国際リニアコライダー(International Linear Collider)計画[1]や X-FEL(X-ray Free Electron Laser)[2], ERL(Energy Recovery Linac)[3]のような線形加速器をベースとした加速器は、第三世代と呼ばれるリング型放射光源やリング型コライダー等の既存の加速器では不可能な研究を可能とし、科学界や産業界を歩進させる新たな原動力となり得る次世代の加速器である。これらの線形加速器で高い性能を発揮するためには、大電流、低エミッタンス、スピン偏極等の高性能ビームが必要となる。線形加速器ではリング型加速器の様にビームが加速器のビームラインを周回しないため、必要なビーム電流と線形加速器での加速ビーム電流が等しくなり、供給するビーム電流は桁違いに大きくなる。現在普及している熱電子銃は連続した大電流生成には適している反面、短パルスやマルチバンチ構造ビームの生成についての操作性が限定される。対照的に、高い操作性、すなわちビーム構造の変性を持つレーザーフォトカソード電子銃はこれらの次世代加速器に適した技術である。レーザーフォトカソード電子銃ではレーザーによる光電効果を利用するが、現在一般的に用いられている金属カソードや Cs<sub>2</sub>Te 半導体陰極などは励起に紫外光が必要であり、レーザーに対する負担が大きい。一方、可視光および近赤外光で励起可能な NEA(Negative Electron Affinity)-GaAs 陰極は、スピン偏極が可能という特徴があるものの、その耐久性は限定的である。Cs や K, Na 等の 2 種類以上のアルカリ金属とアンチモンから成るマルチアルカリフォトカソードの一種である CsK<sub>2</sub>Sb は量子効率の高さ、耐久性[4]、可視光励起が可能[5]などの理由から、高

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

輝度を要求する線形加速器の電子源の最有力候補と考えられている。そのため CsK<sub>2</sub>Sb について多くの実験的な研究が行われ[6][7]、CsK<sub>2</sub>Sb の加速器の電子源としての作成方法の最適化が模索されてきた。Ettema らによって CsK<sub>2</sub>Sb の電子のバンド構造が計算によって求められた[6]。また、Betes らによるとフォトカソードのイオン結晶性によりフォトカソードの性能が大きく影響される[7]。本研究では、紫外線光電子分光法(UPS)により、CsK<sub>2</sub>Sb の量子効率や寿命といった性能とフォトカソードの表面状態との関係について調べた。

#### 1.2 光電子分光法

光電子分光法(PES)とは物質の表面の電子状態を分析する実験方法のひとつである[8]。Figure 1 は光電子分光の実験システムを表した図である。

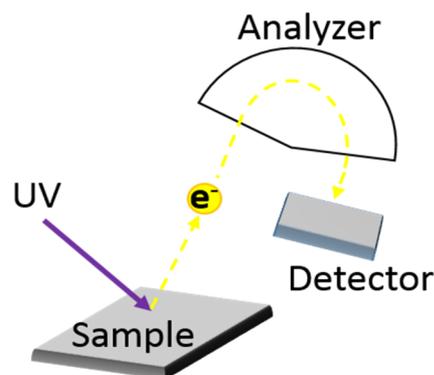


Figure 1: Schematic picture of PES System. Photo-electron is analyzed by a static electric field analyzer.

シンクロトロン光を分光して得られた励起源である単色光を試料に入射すると、光電効果によって電子が真空中に放出される。励起源として X 線を使用した

光電子分光法を XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)、紫外線を用いたものを UPS と呼ぶ。XPS は励起源のエネルギーが高いため内殻の電子まで励起でき、化学結合の状態に左右されない原子の存在比などを正確に測定することが可能である。一方、UPS は価電子帯の分解能が良いのが特徴で、原子の化学結合の状態を詳しく調べることが可能である[9]。真空中に放出された光電子は静電アナライザーと検出器により運動量分析される。測定される電子の運動エネルギー $E_k$ は次式のようにあらわされる

$$E_k = hv - E_b - \phi \quad (1)$$

ここで  $hv$  は励起光のエネルギー、 $\phi$  は試料の仕事関数、 $E_b$  は物質内での電子の束縛エネルギーである。Figure 2 に物質内での電子の準位と得られる光電子スペクトルとの関係を示す。電子はフェルミ準位( $E_b=0$ )からその準位ごとにきまった束縛エネルギーにある。光電効果により真空中に放出された電子が持つ運動エネルギーは、準位の束縛エネルギーとその広がり(バンド幅)に依存するため、Figure 2 の右上に示されているような分布をしめす。 $E_{th}$  は光電子放出の閾値エネルギーに相当し、スペクトルのエンドポイントとして得られる。価電子帯や浅い準位の電子のエネルギーバンド構造は原子の化学状態の影響を大きく受けて、束縛エネルギーやそのバンド幅の値を変えるとともに、縮退が解けることによるピークの分裂などの特徴的な変化を起こす。そのため、スペクトラムを解析することにより、物質表面の化学状態を調べることが可能である。

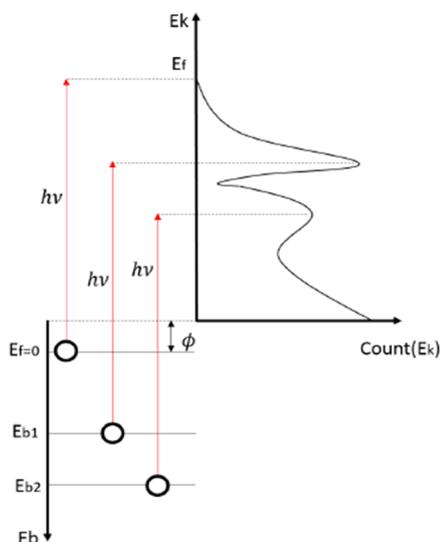


Figure 2: By measuring UPS spectrum (upper right figure), we can extract the band structure of material (lower left figure).

## 2. UPS 実験

この章では本実験の実験方法について説明を行う。本研究は愛知県岡崎市にある UVSOR BL2[9]において行われた。実験で使用する  $CsK_2Sb$  サンプルは UPS の測定チャンバーに併設された専用の蒸着チャンバー内で in-situ に作成し、作成後にサンプルを UPS 測定チャンバーへと輸送し UPS 測定を行った。 $CsK_2Sb$  は厚さ数百 nm の薄膜として Si(100)基板上に蒸着される。Figure 3 に  $CsK_2Sb$  サンプルの作成を行う蒸着チャンバーの模式図を示す。Si 基板は Mo 製のサンプルホルダー上に固定される。サンプルホルダー正面には蒸着源があり、蒸着源からは各々の方向に対称に金属蒸気が発生するように設計されている。蒸着源から膜厚計までの距離は、蒸着源から Si 基板までの距離と等しく、膜厚計による金属蒸着量を測定することで、サンプル上の金属量を推定することが可能である。チャンバーにはサンプルを見込むようにビューポートが設置されており、そこからレーザーを導入することでカソード蒸着中にも光電子発生が可能である。フォトカソードの性能は以下に定義する量子効率により知ることができる。両氏効率  $\eta$  とは、入射光子に対する放出された電子の割合で、以下の式であらわされる。

$$\eta = \frac{\lambda}{1.24} * \frac{P}{I}$$

ここで、 $\lambda$  [nm] はレーザー波長、 $P$  [nJ] はレーザーパワー、 $I$  [ $\mu A$ ] は電流である。本研究では、断らない限り、波長 405nm のレーザーを用いた。

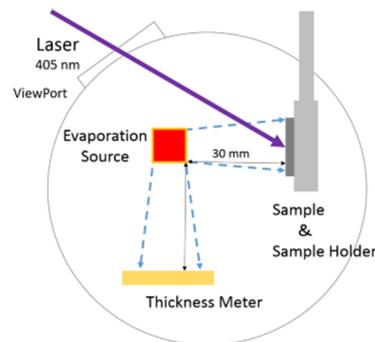


Figure 3: Schematic view of the evaporating chamber. The metal vapour was generated in two directions symmetrically.

蒸着チャンバー内は、イオンポンプと NEG ポンプの排気により、ベース真空度は  $1 \times 10^{-7} Pa$  程度の超高真空環境が維持されている。カソードの作成手順を以下に示す。

- (1) Si(100, p 型)のウエハーから 8mm 角程度の大きさに基板を切り出す。切り出した基板をエタノールや純水を用いて超音波洗浄を行う。洗浄後基板をチャンバー内に導入し、今度は

ヒーターを用いて基板表面を数百℃まで加熱し清浄表面を得る。

- (2) 表面洗浄後、Si 基板の上に Sb, K, Cs の順で金属を蒸着し、CsK<sub>2</sub>Sb サンプルを作成する。蒸着開始からの経過時間と各金属の膜厚、量子効率の変化を示したグラフを Figure 4 に示す。Figure 4 の横軸は蒸着直後からの経過時間、左の縦軸は蒸着した金属の膜厚で、右側の縦軸はカソードの量子効率をパーセントで示したものである。Sb の蒸着量は 100Å を目安としたが、K, Cs の量子効率の上昇が鈍化した時点で蒸着を終了した。

UPS 実験は UVSOR の BL2B ビームラインの UPS 測定チャンバー[9]にて行った。UVSOR は電子ビームのエネルギーが 750MeV のシンクロトロン放射光施設である[10]。本研究では放射光からモノクロメーターを使用して 59eV の紫外光を切り出し、UPS に使用した。典型的な CsK<sub>2</sub>Sb の UPS スペクトラムを Figure 5 に示す。横軸は真空順位を基準とした束縛エネルギー、縦軸はカウント数である。

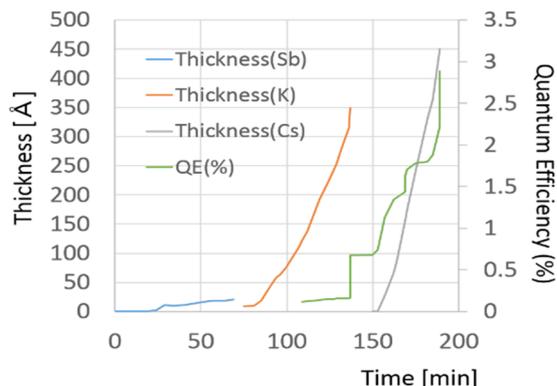


Figure 4: An example of cathode fabrication. The left and right vertical axes show thickness of each materials and QE measured with 405nm laser, respectively. The green, red, and yellow curves show thickness of Sb, K, and Cs, respectively. K and Cs evaporation was terminated when QE is saturated.

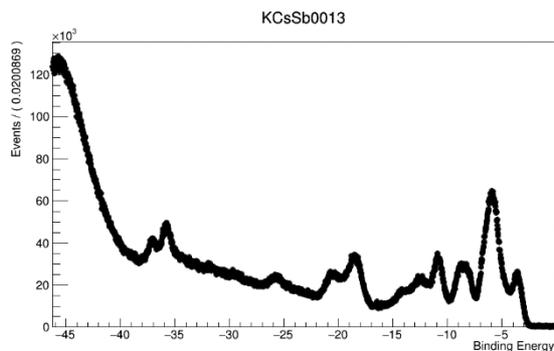


Figure 5: An example of CsK<sub>2</sub>Sb UPS spectra.

### 3. 結果

Ettema らによると CsK<sub>2</sub>Sb の価電子帯の最上部、つまりバンドギャップに接する位置にあるピークが Sb5p ピークである[6]。そのため Sb5p ピークはカソードの量子効率に大きな影響を与えると推測することができる。CsK<sub>2</sub>Sb 内の Sb5p ピークを量子効率、蒸着直後からの経過時間の二つの量との関係を示す。3-1 量子効率の推定について

UPS スペクトラム測定中はレーザーによる量子効率が測定できないため、光電子スペクトラムより推測された量子効率(以下 QE<sub>s</sub>)をカソードの量子効率として導入する。波長 405nm のレーザーの光子のエネルギーは 3.06eV だが、光電子スペクトラムにおいて真空準位(0eV)から 3.06eV までの面積は量子効率に比例すると考えられる。スペクトラムごとに光量は取得時間が異なるため、バンドからの光電子数 (yield) が化合物の状態などの影響を受けにくいと思われる K3p 3/2 ピークの面積を用いてスペクトラムを規格化している。Figure 6 は 405nm レーザーで測定した量子効率 QE と QE<sub>s</sub> との関係を示したグラフである。この結果より、QE<sub>s</sub> は QE に代替することが可能であることがわかる。

Figure 7 に蒸着直後からの経過時間の関数として QE<sub>s</sub> をしめす。これから、カソードの量子効率 QE は時間とともに指数関数的に減少していることがわかる。この振る舞いは通常のレーザーによる光電効果におけるそれに類似しているが、寿命は 10 時間以下であり、広島大学での結果(3000 時間以上)[11] とくらべて極端に短い。その原因として、蒸着条件の違い、基板の違い、実験条件の違いなどが挙げられる。UPS 実験では短時間でサンプルを仕込み、蒸着チャンバーの立ち上げなどを行うため、蒸着チャンバー中の真空圧力は  $1 \times 10^{-7}$  Pa 程度と、広島大学でおこなっている条件の  $10^{-9}$  Pa 程度よりも厳しい条件となっている。また、測定中は UV light が照射され続けており、そのことによる影響も考えられる。

Figure 8, 10, 12 は Sb5p ピークの面積、フェルミ準位からの束縛エネルギー、ピーク幅を QE<sub>s</sub> の関数として示したものである。また Figure 9, 11, 13 は同じ数値を、蒸着からの経過時間の関数として示したものである。これらから量子効率が低下したとき Sb5p ピークは以下のような変化をすることがわかる

- ・ピーク面積 ; 小さくなる
- ・束縛エネルギー ; 大きくなる
- ・ピーク幅 ; 広がる

Betes らによると、Sb がイオン状態(Sb<sup>3+</sup>)にあるとき、5p ピークは単体 Sb に比べて、大きく、シャープになる[7]。また Cs<sub>3</sub>Sb フォトカソードでは量子効率が低下すると物質中の Cs-Sb 間のイオン結合が失われ、イオン結晶性が悪化することが分かっている。そのうえで上記の CsK<sub>2</sub>Sb フォトカソード表面での Sb5p ピークの変化をしてみると、Yield が小さ

くなり、ピーク幅が広がっていることから、Sb が単体金属に変化したと考えられる。また束縛エネルギーの増加は化学シフトが原因であると考えられる。化学シフトとは物質内の電子の密度分布が変化したときに光電子スペクトラム上で見かけの束縛エネルギーが変化する現象であるが、Cs-Sb 結合が失われたことで Sb 周りの電子密度が変化したためピークのシフトが引き起こされたと説明することができる。以上より CsK<sub>2</sub>Sb においても量子効率が低下すると Cs-Sb 結合が切れ、イオン結晶の結晶性が悪化することが示唆される。

時間に対してはバンド位置、バンド幅、yield ともに比較的単調な変化をしている。バンド位置、バンド幅は QE<sub>s</sub> の小さい領域で急激に変化しているが、QE<sub>s</sub> の大きい領域では変化が小さいという特徴が見える。また、yield と QE<sub>s</sub> は比例関係にあり、直接的には yield の変化が QE に影響していることがわかる。

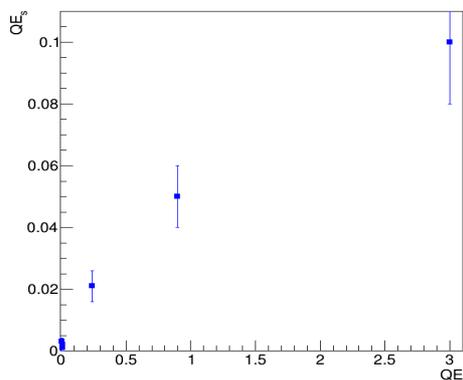


Figure 6: QE<sub>s</sub> expected from the UPS spectra and QE measured with 405nm laser.

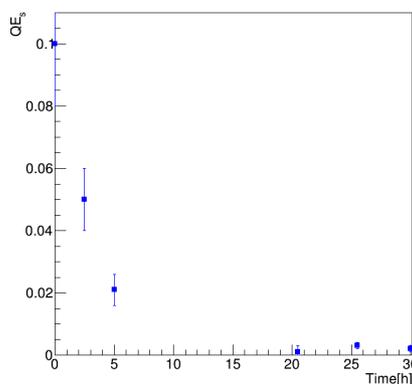


Figure 7: QE<sub>s</sub> time evolution showing a rapid decay.

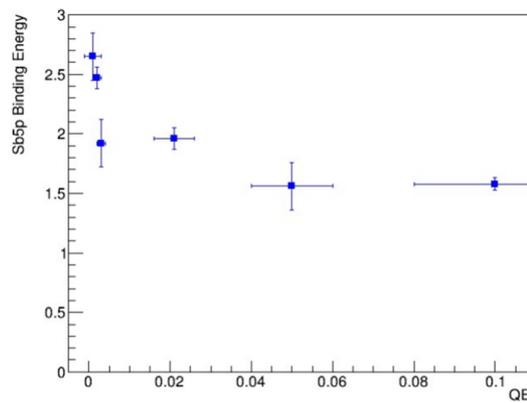


Figure 8: Sb5p Binding Energy as a function of QE<sub>s</sub>.

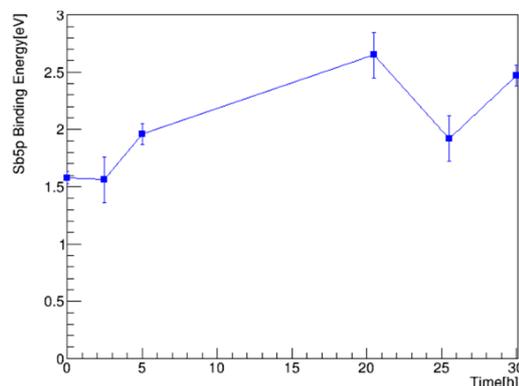


Figure 9: Sb5p Binding Energy as a function of time.

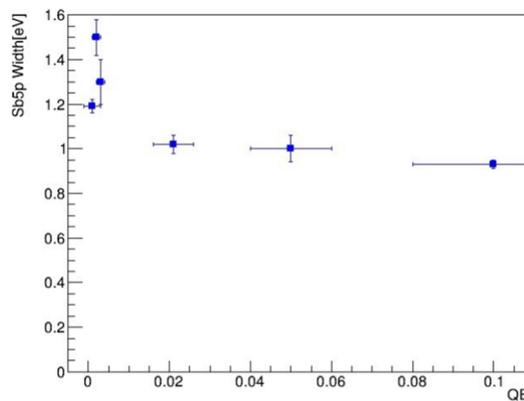


Figure 10: Sb5p Width as a function of QE<sub>s</sub>.

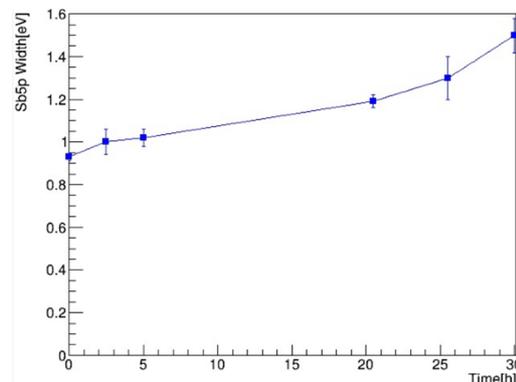


Figure 11: Sb5p Width evolution in time.

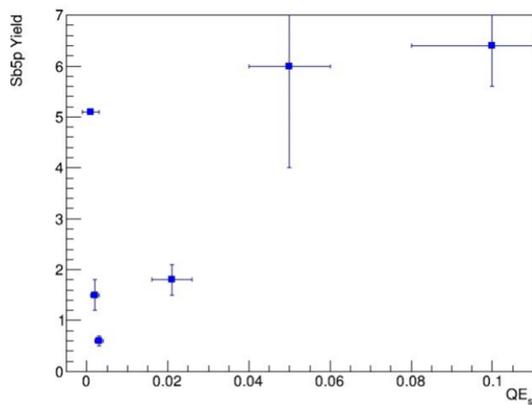


Figure 12: Sb5p Yield as a function of QE<sub>s</sub>.

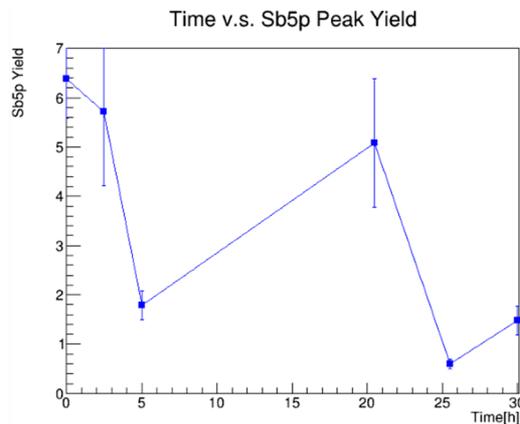


Figure 13: Sb5p Yield evolution in time.

#### 4. まとめ

マルチアルカリフォトカソードは次世代加速器の電子源として期待され、現在多数の科学者が実用化に向けて研究を行っている。実用的な意味でのカソード生成条件の最適化は大きく進展しているが、カソード性能や劣化のプロセスの物理的理解は十分に進んでいない。本研究では CsK<sub>2</sub>Sb について UPS 測定を行い、1)量子効率 は Sb5p ピークの主に yield(波高値)により変化しており、2)バンド位置やピーク幅の変化から、Betes らが主張していた Cs-Sb イオン結合の消失と同等の現象が、CsK<sub>2</sub>Sb でも起きていることが強く示唆される。

#### 参考文献

- [1] ILC Technical Design Report, KEK Report 2013-1 (2013).
- [2] The Technical Design Report (TDR) of the European XFEL (2007).
- [3] Design Study of Compact ERL, KEK-Report 2007-7 (2007).
- [4] P. Michelato, P.Gallina, C. Pagani “Alkali photo-cathode development for superconducting rf guns” NIM A340 (1994) 176-181.
- [5] P. E. OETTINGER, P. E. SHEFER and D. L. BIRX, M. C. GREEN, “PHOTOELECTRON SOURCES: SELECTION AND ANALYSIS”, NIM A272 (1988) 264-267.
- [6] A.R.H.F. Ettema, R.A. de Groot “Electron structure of Cs<sub>2</sub>K<sub>2</sub>Sb and K<sub>2</sub>Cs<sub>2</sub>Sb” PHYSICAL REVIEW B66, 115102

- (2002).
- [7] C.W. Betes “BASIC STUDIES OF HIGH PERFORMANCE MULTI-ALKALI PHOTOCATHODES”, Final rept. 1 Sep 1974-31 Aug (1978).
- [8] G.C. Smith, “The growth of Fe overlayers on Ag(100)”, Surf. Sci. 119 (1982) Pages L287-L291.
- [8] M. Someno, I. Ando, “表面分析 : IMA, オージェ電子・光電子分光の応用”, 1976, Tokyo, Kodansha.
- [9] Makoto Watanabe “Beam lines at the UVSOR facility”, 1987 Phys. Scr. 36 59.
- [10] H. Yoshida and K. Mitsuke, “Design of an 18m spherical-grating monochromator at UVSOR”, J.Synchrotron Rad 5 (1998).
- [11] M. Kuriki “A STUDY OF OPERATIONAL LIFETIME OF CSK<sub>2</sub>SB PHOTO-CATHODE”, Proceedings of IPAC2016, THPOW006 (2016).