

薄膜フォトカソード用金属メッシュ上のグラフェンと hBN 膜基板の 加熱効果の評価

EVALUATION OF HEAT CLEANING OF GRAPHENE AND hBN FILM SUBSTRATE ON A METAL MESH FOR PHOTOCATHODE

後藤啓太^{#, A)}, 郭磊^{B, A)}, 山口尚登^{C)}, 仲武昌史^{D)}, 高倉将一^{B)}, 山本将博^{E)}, 高嶋圭史^{B, A)}

Keita Goto^{#, A)}, Lei Guo^{A)}, Hisato Yamaguchi^{C)}, Masashi Nakatake^{D)}, Shoichi Takakura^{B)}, Masahiro Yamamoto^{E)},
Yoshifumi Takashima^{A, B)}

^{A)} Graduate School of Engineering, Nagoya University

^{B)} Synchrotron Radiation Research Center, Nagoya University

^{C)} Los Alamos National Laboratory

^{D)} Aichi Synchrotron Radiation Center

^{E)} High Energy Accelerator Research Organization

Abstract

Thin-film photocathodes have advantages such as low emittance and high excitation efficiency. They are generally fabricated by depositing cathode elements on a substrate, and it is known that the cathode performance strongly depends on the surface condition of the substrates. We have recently investigated the effect of a two-dimensional material called graphene or hexagonal boron nitride (hBN), as substrates on the performance of thin-film photocathodes. As a part of this effort, graphene and hBN on metal mesh have been developed as substrates for transmission mode photocathodes. We suspected that graphene and hBN films may be less tolerant to damages where they are not physically supported. In this study, we used the graphene and hBN films on a metal mesh and evaluated the films after heat cleaning in an ultra-high vacuum. Specifically, the substrates were heated at 300, 400, and 500°C in an ultra-high vacuum, and the subsequent substrate surfaces were analyzed using X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and X-ray absorption spectroscopy (XAS). The results of this series of analyses 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、高繰り返し電子ビームが求められている。

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[3,4]。薄膜フォトカソードは低エミッタンス、高い励起効率といった利点があるが、カソード性能が蒸着基板の表面状態に強く依存するため、性能の再現性に課題がある。近年我々は、グラフェンが有する化学的不活性、機械的柔軟性及び、高い耐熱性といった特徴に着目し、グラフェン膜上にフォトカソードを成膜させることで、性能の高い再現性を有し、かつ再利用可能なこれまでに無いカソード基板を実現した[5]。当初、我々の研究では、シリコン(Si)やモリブ

デン(Mo)などの平坦な基板上にグラフェンをコーティングし、基板として利用していた。最近になり、電子銃の利便性向上のため、透過型薄膜フォトカソードの開発も始め、Ni メッシュ上に転写したグラフェン膜基板を用いている。本研究では、このメッシュ上のグラフェン膜基板を用い、その膜の加熱下での状態の評価を行った。具体的には、それぞれ 300°C、400°C、500°C で真空加熱し、その後のグラフェン膜基板を、XPS と XAS を用いて分析し、その構造と固溶状態などを評価した。また、グラフェンと性能が類似している六方晶窒化ホウ素(hBN)に対しても同様の実験を行った。

2. 実験方法

我々が用いたグラフェンと hBN 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[6-8]。

Ni メッシュは、太さ 5 μm、開口率 36%のものを使用した。グラフェン膜と hBN 膜は直径 3 mm の Ni メッシュ上に転写し、穴開きのステンレス板に熔接した。

基板の加熱及び XPS と XAS 測定は、あいちシンクロトロン光センター (AichiSR) のビームライン BL7U で行った。トランスファーロッドを用い、基

[#]bc.78z.3852@s.thers.ac.jp

板を分析チェンバーと加熱洗浄チェンバー間で移動し、K型熱電対を用いて SUS 板の表面温度をモニターした。

XPS と XAS の光子エネルギーは 30-650eV を使い、光のスポット径は 80 μm 、その感度分解能は 0.1 原子パーセント以上であった。放射光の入射角は XPS で 45°、XAS で 54.7°、試料深さ約数 nm の領域を分析した。解析には CasaXPS ソフトウェアを用い、シャリー法でバックグラウンドを差し引いた後、ドニアック-スンジック関数によってスペクトルにフィッティングをかけた。また、フェルミ準位（束縛エネルギーの原点）の補正は Au の 4f ピークを基準とした。

3. グラフェンと hBN の XPS と XAS 結果

3.1 グラフェンの XPS の結果

Figure 1 は Ni メッシュ上のグラフェン膜基板 Gra(Ni)を各温度に加熱した後に XPS を行った C 1s の結果である。加熱温度の上昇とともに C 1s のピークはシャープになっていくことが分かった。また、C-O、C=O は除去され、ピークは sp^2 (284.6 eV)へシフトすることも分かった。これは、加熱により PMMA 支持体が除去され、グラフェン膜表面が露出されたことを示す。この結果により、平坦な Si 基板上のグラフェン基板(Gra(Si))と同様に、メッシュベースの基板でも加熱による洗浄効果が確認できた[9]。

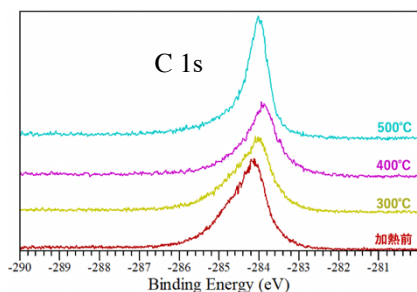


Figure 1: The XPS results of C 1s peaks on graphene-Ni mesh substrate under different heat cleaning temperatures. Red, yellow, purple, and blue lines are for cleaning temperatures of without heat cleaning, 300°C, 400°C, and 500°C, respectively.

Figure 2 は Gra(Si)と Gra(Ni)をそれぞれ 500°Cまで加熱した後に XPS の C 1s の結果を示す。C 1s スペクトルには、それぞれ sp^2 、C-O、および C=O に対応する約 284.6、285.1、および 286.0 eV の 3 つのピークが含まれている。500°C加熱後に Gra(Ni)と Gra(Si)基板両方ともでグラフェン特有の鋭く尖ったピークが観測された。また、Table 1 に示すように Gra(Ni)基板は、Gra(Si)基板と同等の組成比を示し、良質なグラフェンであることが分かった。この結果

から、Gra(Si)基板と同様に、Gra(Ni)基板も 500°C付近で洗浄可能であることが分かる。グラフェンの XPS スペクトルでは、C と O 以外の元素は含まれておらず、不純物がないことを示している。また、500°CでCがNiに固溶する可能性を考えたが、283.9 eV に C-Ni 結合のピークが明確に観測できなかったため、固溶は起きていないと考えられる[8]。

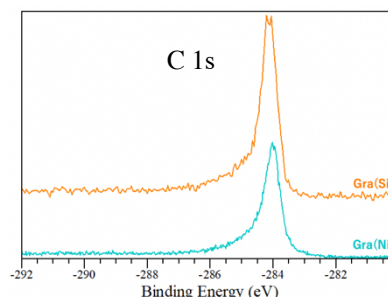


Figure 2: The XPS results of C 1s peaks after heating at 500°C. Blue and orange lines are for Gra(Ni) mesh substrate and Gra(Si) substrate, respectively.

Table 1: The Composition % of sp^2 , C-O and C=O After Heating at 500°C for Gra(Ni) and Gra(Si), Respectively

substrate	Cleaning temperature	sp^2 , C-O, C=O (%)
Gra(Ni)	500°C	80, 12, 8
Gra(Si)	500°C	88, 7, 5[8]

3.2 グラフェンの XAS の結果

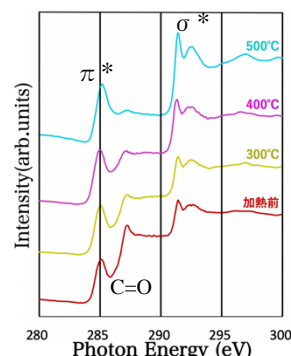


Figure 3: The XAS results of the C K-edge for the Gra(Ni) substrates under different heat cleaning temperatures. Red, yellow, purple, and blue lines indicate heat cleaning temperature of without heat cleaning, 300°C, 400°C, and 500°C, respectively.

Figure 3 は Gra(Ni)を各温度に加熱したのちに XAS

を行った結果であり、 π^* バンドは 285 eV、 σ^* バンドは 292 eV に示される。温度が上がるにつれて π^* 結合と σ^* 結合を表すピークが大きくなり、C=O のピークが小さくなった結果、500°C加熱後に強い π^* バンドと σ^* バンドが観測された。このことはXPSの結果と同様に、500°Cの加熱による高い洗浄効果を示す。

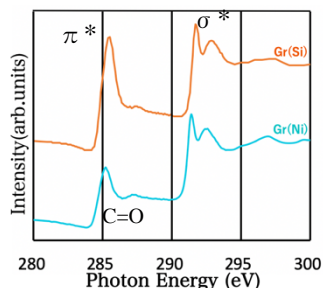


Figure 4: The XAS results of the C K-edge after heating at 500°C. Blue and orange lines are for Gra(Ni) mesh substrate and Gra(Si) substrate, respectively.

Figure 4 は Gra(Si)と Gra(Ni)をそれぞれ 500°Cまで加熱した後にXASの結果である。Gra(Ni)は、Gra(Si)と比べると、 π^* 結合のピークが小さく、酸化物を表すピークが287 eV付近により強く現れている。この原因は、メッシュ金属表面の粗さにより、酸化物の除去が不十分になるためであると考えられる。また、288.5 eVにC 2p-Ni 3dの結合のピークが現れなかったため、XPSの結果同様、CはNiに固溶しなかったと考えられる(検出限界は0.1原子%以上)。

XPS, XASの結果を踏まえると、Gra(Ni)は500°C付近で洗浄効果を得られることが判明したが、Gra(Si)と比べると洗浄効果が小さい可能性が示唆された。また、加熱洗浄によりCがNiに固溶していないことも分かった。

3.3 hBNのXPSの結果

グラフェンと同様に表面に対して57.6°でhBNを計測したところピークが観測できなかった。1 nm以下の表面の感度を向上するために、入射角度を10°に変更して測定を行った。Figure 5は500°Cまで加熱した後のXPSのB 1s(188.1 eV)とN 1s(397.6 eV)ピークを示す[10]。400°Cまでの加熱ではB 1sとN 1s両方を明確に確認することができなかったが、500°C加熱後にB-Nの結合が確認できた。これらの結果から、hBNもグラフェンと同様に500°C以上の加熱で洗浄効果を得られることが示唆された。また、hBNを観測しやすい光子分光の入射角度の条件を探ることが分かった。

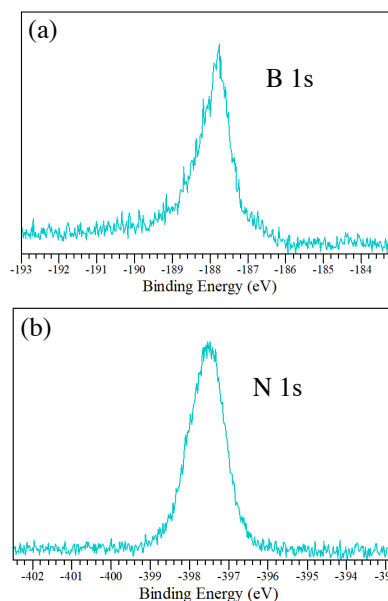


Figure 5: The XPS results of B 1s and N 1s peaks on hBN-Ni mesh substrate after heating at 500°C. (a) B 1s. (b) N 1s.

4. まとめ

Niメッシュ上でのグラフェンとhBN膜の加熱後の材料評価を行った。Gra(Ni)では、Gra(Si)と同程度の組成比が得られた。一方、Gra(Si)と比べ、低い π バンド強度と高いC=O結合強度が得られた。この原因は、平坦なSi基板と違い、メッシュ金属表面の粗さにより、酸化物の除去が不十分になるためであると考えられる。また、XPSとXASの結果から、500°Cの加熱でグラフェンの炭素原子がNiと固溶していないことが分かった。

hBNに関しては、検出感度を上げるために、光子分光の入射角度の条件を探る必要があった。また、グラフェン同様500°C以上に加熱することで洗浄効果を得られた。

今後は、異なる温度での加熱後に、Gra(Ni)基板における熱膨張による影響をSEMで調べる予定である。

さらには、メッシュ上のhBNの定量化評価を行い、B-O, B-C, N-C, B-Nの組成比を求める。その際、比較のために平坦な基板上的hBNの真空加熱効果の評価も行う。

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] Ye Chen *et al.*, Appl. Sci. 2021, 11, 10768.
- [2] A. Accardi *et al.*, Eur. Phys. J. A (2016) 52 268.
- [3] A. H. Sommer, Photoemissive Materials: Preparation,

- Properties and Uses (J.Wiley & Sons, New York, 1968).
- [4] L. Guo *et al.*, Appl. Phys. Lett. 116, 251903 (2020).
 - [5] H. Yamaguchi *et al.*, Nature Partner Journals (npj) 2D Materials and Applications 1, 12 (2017).
 - [6] A. Reina *et al.*, J. Phys. Chem. C 112, 17741 (2008).
 - [7] X. Li *et al.*, Science 324, 1312 (2009).
 - [8] L. Guo *et al.*, Proceedings of IPAC2022, Bangkok, Thailand, THPOPT028, (2022).
 - [9] A. Furlan *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter 26 415501 (2014).
 - [10] P. K. Rastogi *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. 21(7) (2019).