

2020 年度卒業論文

Sb,Cs,K 及び O₂ による
GaAs フォトカソードの長寿命化

広島大学理学部物理学科

加速器物理研究室

B173646 大洞 翔太郎

指導教員：栗木 雅夫 教授

目次

第1章 序論.....	3
第2章 NEA-GaAs フォトカソード.....	5
2.1 NEA-GaAs フォトカソードの加速器における役割[0-1].....	5
2.2 NEA-GaAs フォトカソードによるスピン偏極電子の生成[0-1].....	6
2.3 NEA-GaAs フォトカソードの劣化プロセス.....	9
第3章 NEA-GaAs の高耐久化の現状.....	13
3.1 ヘテロ結合モデルによる NEA 活性化.....	13
3.2 これまでのヘテロ接合による NEA 活性化.....	14
4.1 実験の概要.....	17
4.2 実験装置.....	17
4.2.1 排気系と超高真空の作成.....	19
4.2.2 カソードホルダー.....	20
4.2.3 蒸着装置.....	20
4.2.4 水晶振動子膜厚計.....	22
4.2.5 光学系.....	22
4.3 実験の手順.....	24
4.3.1 GaAs ウェハの表面処理.....	24
4.3.2 成膜方法.....	24
4.3.3 量子効率の測定方法.....	25
第5章 実験結果および考察.....	26
5.1 Sb および K,Cs による NEA 活性化の結果.....	26
5.2 成膜後の量子効率の変化.....	28
第6章 本実験の評価とまとめ.....	29
A 水晶振動子膜厚計[0-2].....	30
B 真空ポンプ[0-2].....	32
C 電離真空計.....	34
D フォトカソードの量子効率[0-1].....	34
E NEA-GaAs カソードの劣化に対するモデル式[0-1].....	35
E.1 Cs 熱脱離.....	35
E.2 ガス吸着.....	35
E.3 Ion Back Bombardment.....	36
F 波長とエネルギー.....	37
謝辞.....	38
参考文献.....	39

第1章 序論

加速器は現代科学の様々な分野にとって必要不可欠なものとなってきた。加速器は荷電粒子を電場や磁場を利用しエネルギーを増大させる装置のことであり、この原点は1930年前後に開発された静電型加速器の Cockcroft・Walton 型加速器、パンデ・グラフ型加速器、RF(高周波)加速によるサイクロトロン加速器である。これを使って加速粒子を標的に当てるといふ素粒子・原子核物理実験を行っていた。1960年代には衝突型の加速器が開発されて、加速させた粒子同士を衝突させることにより重心系エネルギーの向上を可能にした。また、年代が進むにつれ加速器の技術も向上し、それに伴って加速粒子のエネルギーも上昇し、さらには放射光や中性子などの二次粒子を利用した物性物理学などの基礎研究や応用研究、ナノテクノロジーなどの工業分野への利用、医学利用などの多岐にわたる広がりを見せている。

現在稼働している CERN (欧州原子核物理研究所) の LHC(Large Hadron Collider) 加速器では、数 TeV から数十 TeV の陽電子同士の コライダー実験が行われている。ここでは2012年にヒッグス粒子が発見された。しかし、LHC では複合粒子であるハドロンを加速するため、粒子衝突したときに一部しか反応しなかったりすると終状態が厳密に決まらなかつたり、反応しなかった粒子がバックグラウンドとして残ってしまい測定を困難にしている。この対策として電子・陽電子などの素粒子の対消滅反応によって、ヒッグス粒子などを生成して、その精密測定を行うのが理想である。しかし、円型コライダーではシンクロトロン放射により粒子エネルギーの4乗に比例するエネルギーを損失する。これを補うにはさらに大電力が必要であったり、施設の規模を大きくしたりすることが必要になるがそれは現実的ではなく、現状、円型加速器は210 GeV以上のエネルギーを出せない。そこで、現在、電子・陽電子コライダー加速器において、シンクロトロン放射による限界を打ち破り、さらなるエネルギー向上を目指して、電子・陽電子リニアコライダー ILC(International Linear Collider)が計画されている。

ILC は加速に10 kmの超伝導線型加速器を用いて電子・陽電子を250 GeVまで加速し中央で衝突させる。ILC では電子と陽電子のビームエネルギーやスピン状態により始状態を厳密に決めることができ、さらに陽子衝突に比べてバックグラウンドが低くすることができる。という、性質から ILC が稼働した際にはヒッグス粒子による質量生成機構の精密測定、超対称性粒子やダークマターの発見が期待される。

加速器から放出される放射光を用いた物質科学や応用研究は、今や各々の分野にとって欠かせないものである。放射光には高輝度、短パルス性、コヒーレント性などの高い性能が要求され、それを実現するためにはビーム電流を増加させ、バンチ長を短くし、ビームエミッタンスを小さくすることが求められる。円型加速器において電子ビームのバンチ長やエミッタンスは加速器の光学設計によって平衡状態として自動的に決められ、原理的に

その値を上回るような高性能ビームの発生は不可能である。一方、線型加速器では平衡状態が存在しないため、ビーム性能は初期ビーム状態に強く依存する。したがって、極めて高性能な電子源を生成できれば、線型加速器によって究極な高性能ビームを発生させることが可能であるということである。そのため、この高性能ビームを目指し、高性能電子源の開発が現在行われている。

電子源のうち、高性能電子源として期待されているのがレーザー光による光電効果を利用するレーザーフォトカソードである。なかでも NEA(Negative Electron Affinity)-GaAs フォトカソードは、ILC に必要な 90 %を超える高いスピンの偏極、そして極めて低いエミッタンスのビームを生成可能である。

NEA-GaAs フォトカソードは Zn を添加した GaAs の表面に Cs と O_2 を蒸着することで形成される NEA 状態、すなわち伝導体の底よりも真空準位が低い状態を有するカソードである。これは、表面に円偏光状態のバンドギャップ相当の光を入射することで高偏極電子を取り出すことが可能で、また超格子構造を利用して準位の縮退をとくことで、90 %の偏極度を実現している。

高品質電子ビームを提供する NEA-GaAs フォトカソードであるが、耐久性が低いことが問題に上がる。現状、RF 電子銃での利用や大電流を必要とする加速器では、十分な加速器運転稼働時間が確保できない。しかし、ILC にエミッタンス交換技術[1][2]を適用させるための研究では RF 電子銃が想定されていることから、高耐久 NEA-GaAs フォトカソードの必要性が高まっている。

本研究では、通常の Cs-O による NEA 活性化技術に替えて、表面に安定した半導体薄膜を形成するヘテロ接合による NEA 活性化により、耐久性の向上を目指す。本研究では、高耐久半導体カソードとして実績のある Sb,Cs,K をベースに O_2 を併用した NEA 活性化試験を行う。▲

第2章 NEA-GaAs フォトカソード

2.1 NEA-GaAs フォトカソードの加速器における役割[0-1]

序章で述べたように、現在重心系エネルギーが 250 GeV を超えるコライダー、~~また ERL 放射光源のような第3世代放射光源の性能を超える、~~高輝度、短パルス、コヒーレント性を兼ね備える第4世代と呼ばれる放射光の実現が、今後の課題となってきている。

250 GeV を超える重心系エネルギーをもつ電子・陽電子コライダーは、原理的にシンクロトロン放射が発生しない線型加速器をベースとしたリニアコライダーと呼ばれるものが提案されている。ILC(International Linier Collider)は、2004年に ITRP (International Technology Recommendation Panel) の勧告を受け世界統一プロジェクトとして推進される計画である。~~2017年時点では2025年の完成を目指して議論が続けられている。~~

ILC は一期計画において重心エネルギーに換算して 500 GeV、二期計画において 1 TeV までエネルギーを増強し、ヒッグス粒子の詳細研究による素粒子物理学の新しい枠組み、超対称性粒子の発見を試みる。

第4世代放射光源は、自由電子レーザー(Free Electron Laser)と呼ばれる加速器で線型加速器から供給された、短パルス、低エミッタンスビームからコヒーレント放射光をさせるものや、ERL(Energy Recovery Linac)と呼ばれる、放射光発生に使った電子ビームを減速し、そこから回収したエネルギーを次の加速に利用するエネルギー回収型線型加速器がある。円型加速器における位相空間分布は円形軌道内のビームダイナミクスによる平衡状態により自動的に決定されるが、線型加速器ではその制限がないため、より高性能なビームを生成できる。よって FEL や ERL は線型加速器で実現可能な高性能電子ビームにより放射光をコヒーレントに発生させ、第3世代放射光源の輝度を数桁上回るコヒーレント光を発生できる。

円型加速器での供給するビーム電流 I_{inj} は加速器を周回するビーム電流 I_{beam} の損失分である。次式のように与えられる。

$$I_{inj} = \frac{I_{beam}}{\tau} \quad (2.1)$$

ここで、 τ は蓄積ビームの寿命であり、通常円型加速器であれば数時間程度となる。ここからわかるように、ビームの寿命分だけ供給するビームは少なくすむため、円型加速器では大電流ビームが容易に実現できる。一方、線型加速器では加速器のビーム電流と供給するビームの電流は等しいので、一般的に円型加速器並みの大電流ビームの実現は困難である。

ILC では、特定のスピン偏極状態をもった極低エミッタンスの電子・陽電子ビームを生成し、ルミノシティ(輝度、~~反応確率に比例する~~)を高めることで、低いビーム電流をカバーする。線型加速器のビームの品質は電子源の性能によるため、ILC では電子源で高スピン偏極電子ビームを発生させることが必要である。

このビームを発生させる唯一の電子源として NEA-GaAs フォトカソードがある。1975

年に D.T.Pierce によって GaAs から偏極電子を放出する方法が発見され、45 %の偏極率が実現された[3]。さらに、GaAs ウェハに歪み超格子を使うことで縮退した軌道角運動量のエネルギーを分裂させ、エネルギーを調節した円偏光レーザーで励起することで高偏極ビームを生成することができる。現状では、X.G.Jin らによって 90 %の偏極率と 1.6 %の高量子効率の両立をなした補償型超格子カソードが開発されている[4]。

このように偏極率と量子効率については発展してきている一方、NEA-GaAs フォトカソードの耐久性は低い状態が続いている。ILC で必要な平均ビーム電流は $50 \mu\text{A}$ であり、これまでの NEA-GaAs フォトカソードの寿命研究からは十分な運転時間を確保できるとされているが、先進的な電子源としての RF 電子銃での使用は困難であることがわかっている。RF 電子銃で NEA-GaAs フォトカソードの利用が難しい理由は、RF 電子銃内では高い加速勾配による暗電流(空洞壁からの電界放出電子)が発生し、それがカソードに逆流、またあるものは壁面に衝突して酸素などのカソードの性能を劣化させるガスを発生させるためである。NEA-GaAs フォトカソードの高耐久化が実現すると RF 電子銃でのりようがかのうになるのだが、これによってさらに電子ビームの低エミッタンス化に必要な周長 3km のダンピングリングを設置しなくてよいなどのメリットがある。

NEA-GaAs カソードでは、電子は伝導帯の底を這うようにして真空中へと放出される。この過程で電子は熱化され、カソード温度(室温)で決まるエミッタンスを有する。この値は 1000°C 以上で運転される熱陰極よりも格段に低いのはもちろんのこと、PEA(Positive Electron Affinity)カソード、すなわち真空準位が伝導帯よりも高い通常の金属や半導体カソードよりも格段に低い。低エミッタンスビームは FEL をはじめ、多くの加速器のビームにとって有用な性能であり、この点からも NEA-GaAs カソードの高耐久化はメリットが大きい。

2.2 NEA-GaAs フォトカソードによるスピン偏極電子の生成[0-1]

NEA-GaAs フォトカソードは GaAs 半導体表面に Cs と酸素またはフッ化窒素を蒸着させ、NEA(Negative Electron Affinity)と呼ばれる電子親和力(真空準位と伝導帯の低い差)が負の状態を作り出したフォトカソードである。NEA 活性時には p 型半導体のバンドベンディングとアルカリ金属の蒸着による電気二重層形成の 2 つが真空準位を下げる役割を果たしている。GaAs のエネルギー準位図を Figure 2.1 に示す。真正 GaAs は Figure 2.1(a) のようなエネルギー準位を持つ。フェルミ準位はバンドの中間に位置し、電子親和力は 4.3 eV 、バンドギャップは 1.43 eV という値を持つ。Figure 2.1(b) に示す Zn をドーブした p-type GaAs の場合は価電子帯の上にアクセプター準位が形成される。室温では Zn はイオン化し価電子帯中にホールを供給し、電子数とホール数の平衡を保つためにフェルミ準位は価電子帯近傍にピン止めされる。表面では対称性の破れによって垂直方向に量子化した表面準位が存在する。~~破れによって垂直方向に量子化した表面準位が存在する。熱平衡では半導体~~

内でフェルミ準位は一定であるから表面準位による局所的なエネルギーの差は表面でのバンド彎曲を生じる。バンドベンディングによってポテンシャルが低下する分実効的なGaAsの真空準位も低下する。バンドベンディングの距離 x とバンド彎曲によるポテンシャル変化の大きさ V_b はドーパ量 N_A によって制御され、次の関係式であらわされる[5]。

$$x = \sqrt{\frac{2\epsilon V_b}{eN_A}} \quad (2.2)$$

ここで ϵ は誘電率、 e は素電荷量である。Znが $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ドープされたGaAsの場合を考えるとバンド彎曲の距離は $\sim 10 \text{ nm}$ 程度である。これは光の吸収長の典型的な距離 $\sim 1 \mu\text{m}$ よりも十分短く、電子の励起はバルクの電子の寄与がほとんどだといえる。Figure 2.1(c)のようにGaAs表面にCsと酸素の蒸着を行った場合電気陰性度の低いCs-O側からGaAs基板側へと電子の移動が起こり、表面に電気二重層を形成する。これにより真空準位が下がる。このプロセスによりNEA状態を作ることができる。

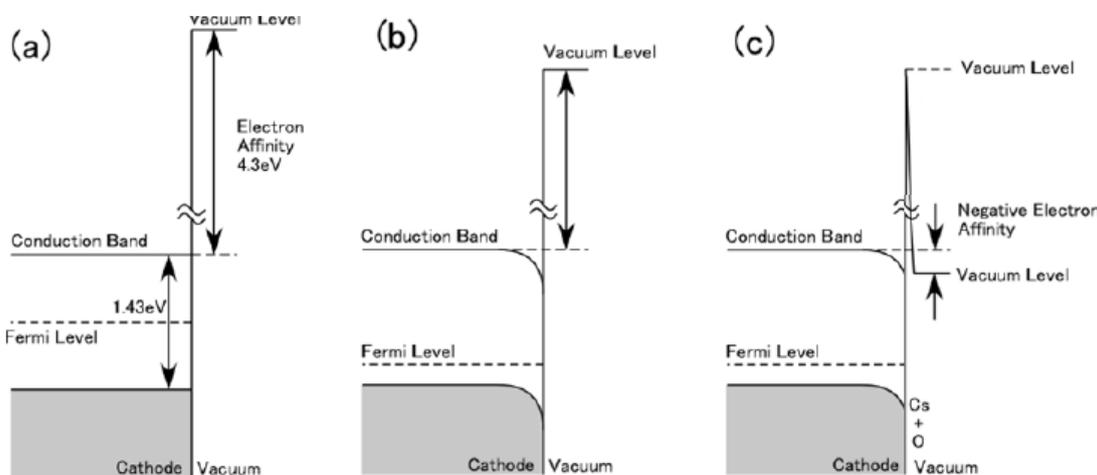


Figure 2.1 GaAsのエネルギー準位模式図。(a) 真性GaAs (b) p-type GaAs (c) NEA-GaAs

NEA状態では、バンドギャップ付近のエネルギーで励起された電子も表面ポテンシャルで反射されずに真空中に放出される。これによりNEA-GaAsはバンドギャップに相当する波長の光に対しても高い量子効率を得ることができる。これにより、スピン偏極電子の生成が可能となることを以下に説明する[6]。

スピン偏極電子はGaAs結晶に円偏向したレーザー(波長700 ~ 800 nm)を照射することで、光電効果によって発生する。Figure 2.2(a)にバルクGaAs結晶のバンド構造の様子を示す。バルクGaAs結晶では伝導帯は $J=1/2$ の角運動量の軌道のみでできており、価電子帯最上部は $J=2/3$ の角運動量の軌道でできている。円偏向したレーザーは角運動量 ± 1 を持っていることから、この光のエネルギーを受け取った自由電子は運動量変化 $\Delta J = \pm 1$ を伴って価電子帯から伝導帯へと励起される。右巻きの光子による励起を仮定する。入射する光子のエネルギーを1.43 eV以上、1.77 eV未満に設定することで $J=1/2$ の軌道からの励起は強く抑制さ

れるため、 $J=2/3$ 準位の $m=-2/3$ 、 $m=-1/2$ 状態からの遷移のみが可能となる。 $J=2/3$ 準位の状態密度はClebsch-Gordan係数により $m=-2/3$ と $m=-1/2$ が3:1となっているため伝導帯で得られる電子のうち75%は $m=-1/2$ 、25%は $m=+1/2$ となる。

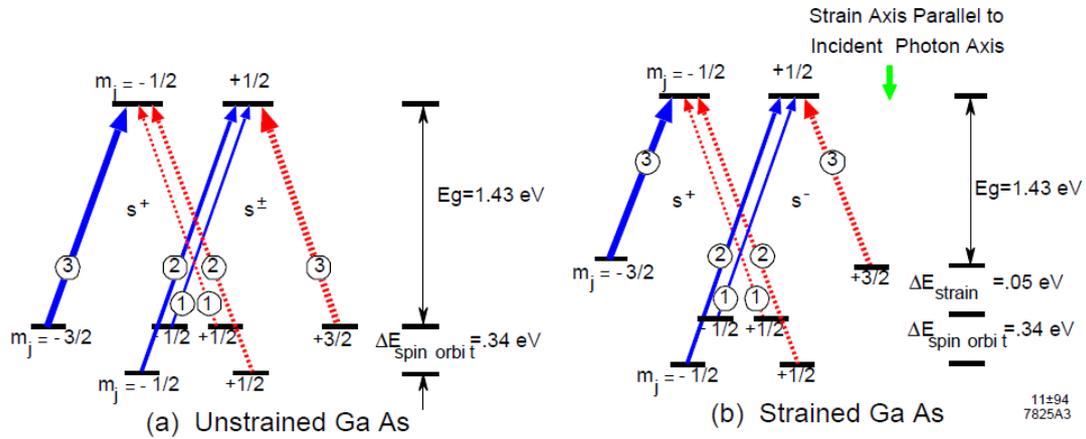


Figure 2.2 GaAsのバンド構造と伝導帯への光子による励起の様子[7]

(a)はバルクのGaAs結晶、(b)はゆがみGaAs結晶についての図。角運動量3/2状態の縮退が歪みによって解かれている。

ビーム偏極度は

$$P = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} \quad (2.3)$$

と定義される。 N_{\pm} は電子のヘリシティ状態の密度である。よってGaAs結晶に円偏向したレーザーを照射することで得られる電子の偏極度は50%となる。

この偏極度は $J=2/3$ 準位の密度によって決定され、これは量子力学によって決まっているため変更はできない。よって50%偏極がバルクGaAs結晶を用いた時の理論上の限界値である。さらに高い偏極度を得るために $m=\pm 1/2$ と $m=\pm 2/3$ の状態の縮退を解く方法が考えられ、それは歪みGaAsや超格子GaAsによってなされている。これにより $m=\pm 1/2$ からの遷移を抑制することができる。原理的には100%の偏極度が実現可能であり、名古屋大学のグループによって歪みカソード[8]、歪み超格子カソードが開発され、92%の偏極度が実現されている[9]。

このようにして伝導帯に偏極電子が励起されるが、一般に伝導帯の準位は真空準位よりも低い場合電子は真空中に放出されない。放出させるためには仕事関数よりも大きなエネルギーを電子に与えて励起させる必要があるが偏極電子は光子のエネルギーをバンドギャップに限りなく近づけることで得られるためGaAsのみでは偏極電子を真空中に放出することは不可能である。よって先に述べたNEA表面をGaAsに形成することによって伝導帯に励起された偏極電子を真空中に放出することが可能となる。このように偏極電子をGaAsから

得るためにはNEA表面は欠くことのできないものである。

2.3 NEA-GaAsフォトカソードの劣化プロセス

フォトカソードを使用し続けると劣化が起これ、これはカソード材によって異なる。純金属フォトカソードは大気暴露に対して高耐久であり量子効率ほとんど変化しない。一方で、NEA GaAsは、様々な原因により量子効率が低下していく。量子効率が低下すると、レーザーパワーを大きくあげる必要があり、また加速器で必要な運用時間を確保できないなどの問題が生じる。この劣化のプロセスを解明し、対策を施すことによりこの問題を解決することができる。NEA-GaAsフォトカソードの劣化のプロセスには、(a)Csの熱脱離、(b)真空中残留ガスのNEA表面への吸着、(c)Ion Back Bombardment(IBB)の3つがある。

(a)Cs熱脱離

熱脱離とは、NEA表面の最表面に形成されているCs-O層が、熱的に脱離することで、NEAカソードが劣化する現象であり、カソードの温度に強く依存する。その概図をFigure 2.3に示す。

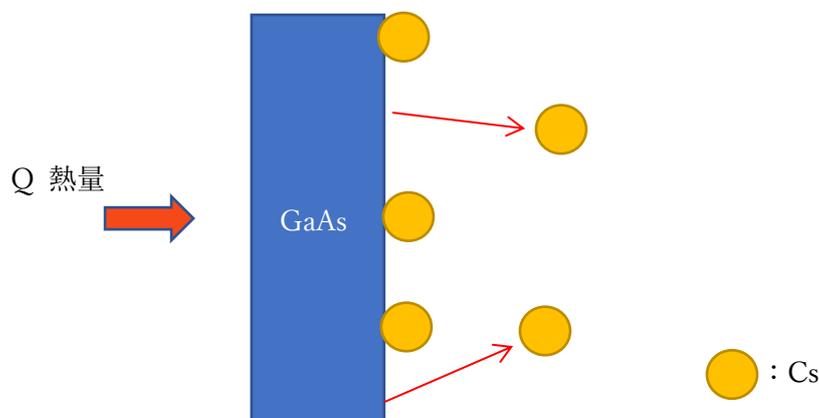


Figure2.3 Csの熱脱離による劣化プロセスの概図。Csが脱離することでNEAが失われる。

これまでの研究においてもNEA表面の詳細な分子の結合条件および分子状態の詳細は判明していないが、加熱時のCs脱離の観測や量子効率の減少率から活性化エネルギーが1.0~2.0 eVであると推定されている[10][11][12]。Csの熱脱離によるカソードの劣化をモデル式で表すと、(導出はE.1で述べる)

$$\eta = \eta_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{td}}\right) \quad (2.4)$$

となる。ここで η_0 は初期の量子効率を表し、 τ_{td} は熱脱離による寿命で、

$$\tau_{td} = -\frac{1}{\nu} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.5)$$

と表される。ここで ν は頻度因子、 k はボルツマン定数、 T は温度[K]を表している。この式からある一定の温度の下で量子効率是指数関数的に減衰することがわかる。これまでの研究により、Csの活性化エネルギーは1.0~2.0 eVであることがわかっており、室温から50 °C程度の温度では他の効果に比べて無視できるほど小さい。よって実験を室温で行うと仮定すればCsの熱脱離による劣化は考慮しなくてもよいと考えられる[13]。一方で、この活性化エネルギーの値は、Cs-OとGaAs間の結合が、化学結合のような強固なものではなく、物理吸着に近いものであることを示唆しており、NEA表面の脆弱を示す一つの証拠である。

(b) ガス吸着

真空中の残留ガスがNEA表面に吸着し反応、そのことによってNEA活性化が失われる。ガス吸着を模した概図をFigure 2.4に示す。

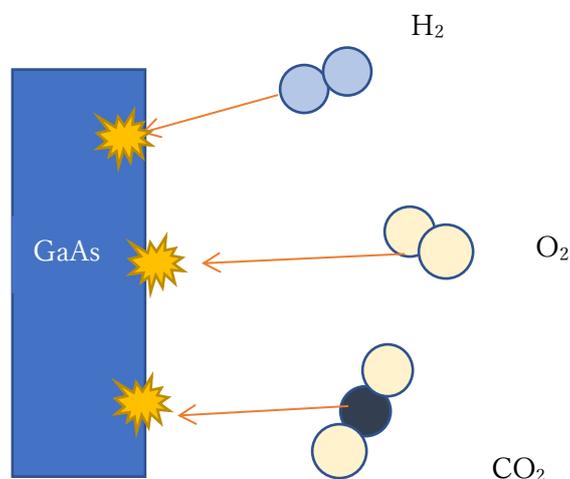


Figure 2.4 ガス吸着による劣化プロセスの概図。チェンバー内の残留ガスが表面に吸着することでNEA表面が劣化する。

ガス吸着による量子効率の減衰を表したモデル式は、(導出は E.2 で述べる。)

$$\eta = \eta_0 \exp\left(-\frac{\int P dt}{\tau_a}\right) \quad (2.6)$$

と表される。 η_0 は初期の量子効率、 P は一つのガス種の真空分圧、 τ_a はガス吸着に依る寿命であり圧力×時間の寿命である。

主な残留ガスについて、NEA活性の影響が調べられており、特に水や酸素でその効果が大きい。逆に水素、窒素、アルゴン、そしてエチレンなどは影響がほとんどないことがわかっている。二酸化炭素に対しては酸素の10分の1程度の効果であるが劣化が生じ

ることから、二酸化炭素が残留ガスとして 1×10^{-11} Pa 程度存在しているときの寿命を計算すると数千時間であることがわかり、このことから特定ガス種の分圧を十分低く抑えれば加速器を運転する上で十分な時間を確保できることがわかる [14]。

(c)イオン逆流

イオン逆流とは、カソードから発生した電子ビームによりイオン化された残留ガスの原子分子がカソードに逆流し、NEA 表面に衝突することで NEA 表面を破壊する現象である。これは光電流引きだし時に支配的になる。イオン逆流を表した概図を Figure 2.5 に示す。

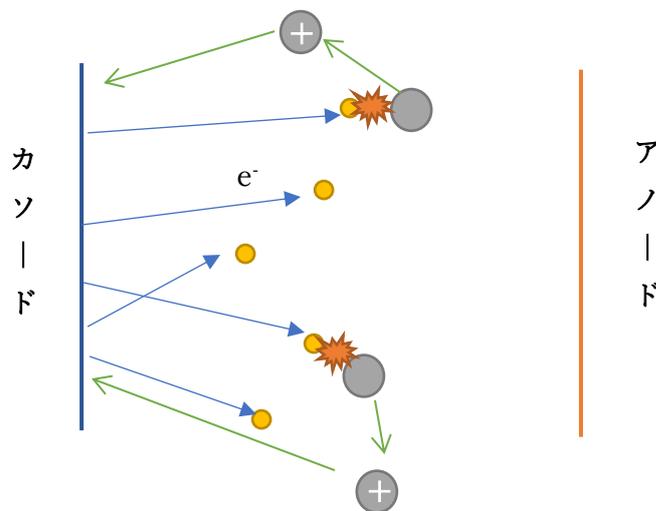


Figure 2.5 IBB による劣化プロセスの概図。逆流した陽イオンが表面に衝突し、NEA 表面が破壊される。

イオン逆流による劣化をモデル式によって表すと、(導出は E.3 で述べる)

$$\eta = \eta_0 \exp\left(-\frac{\int J \times P dt}{\theta}\right) \quad (2.7)$$

となる。ここで η_0 は初期の量子効率、 J は電流密度、 P は真空圧力、 θ は真空度と電子発生領域の面積で規格化されたイオン逆流による量子効率劣化の寿命を表している。イオン逆流による劣化については、電子励起に用いるレーザーの位置を電子銃の電場の中心からずらすことで寿命を数十倍改善できる [14]。

以上の3つの劣化プロセスの内、Cs の熱脱離に関しては無視してよいためガス吸着とイオン逆流による劣化について考慮する必要がある。ガス吸着による劣化が支配的な時間寿命、イオン逆流による劣化が支配的な電荷引き出し寿命の2つについて高耐久な

NEA-GaAs カソードが求められる。

広島大学の光陰極試験装置で測定した NEA-GaAs では、GaAs のバンドギャップに相当する 1.4 eV 付近で 2% 近くの高い QE を得た。Figure 2.6 に同じく広島大学で得られた QE の減衰の様子を示す。これは NEA-GaAs 作成後に He-Ne レーザー (波長 633 nm) で測った時間寿命を示したものである。NEA 活性化後ほぼ指数関数的に QE が減衰していく様子がわかる。

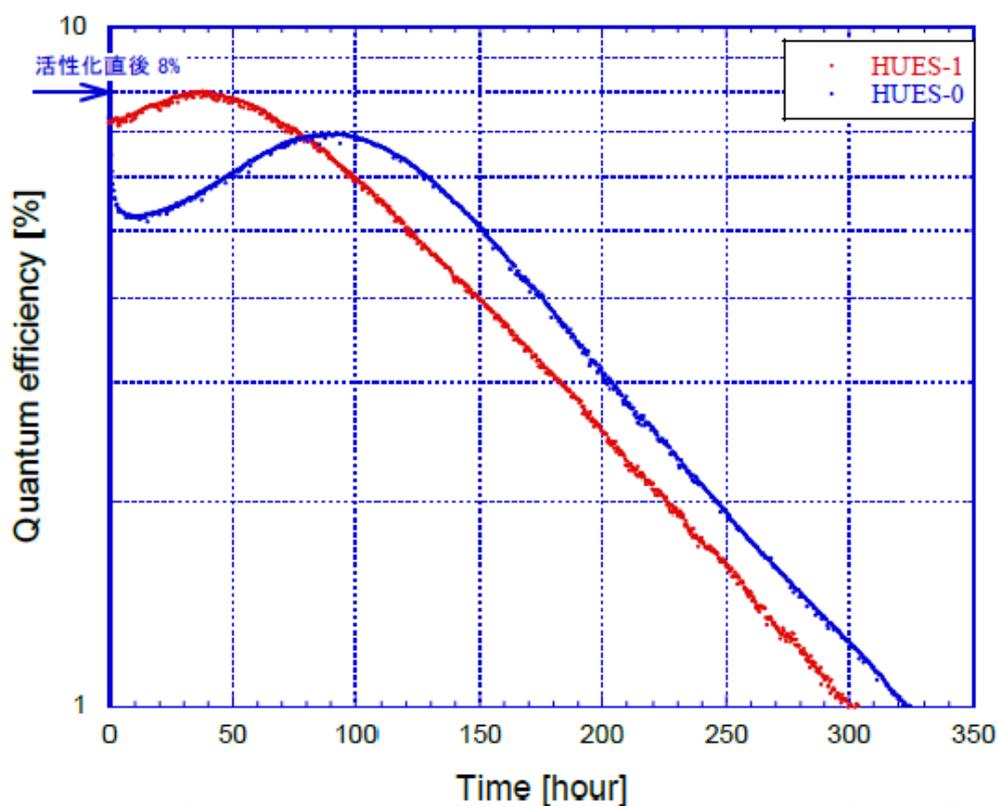


Figure 2.6 NEA-GaAs の QE の時間変化 at pressure $\sim 10^{-9}$ Pa [15]

第3章 NEA-GaAs の高耐久化の現状

3.1 ヘテロ結合モデルによる NEA 活性化

表面に NEA 状態を形成する物質は Cs-O 薄膜を用いた GaAs 以外にも存在している。例を挙げると水素終端ダイヤモンド[16]や Cs-GaN[17]などがある。GaAs や GaN はアルカリ金属を吸着させ表面に電気二重層を作ることで NEA を作成している。この NEA 表面は、活発な Cs が存在し、また表面状態の活性化エネルギーは 1 eV 程度と弱く結合しているだけなので、前述した他の残留分子による反応や、イオン衝突等によって容易に破壊され、耐久度は限定的である。

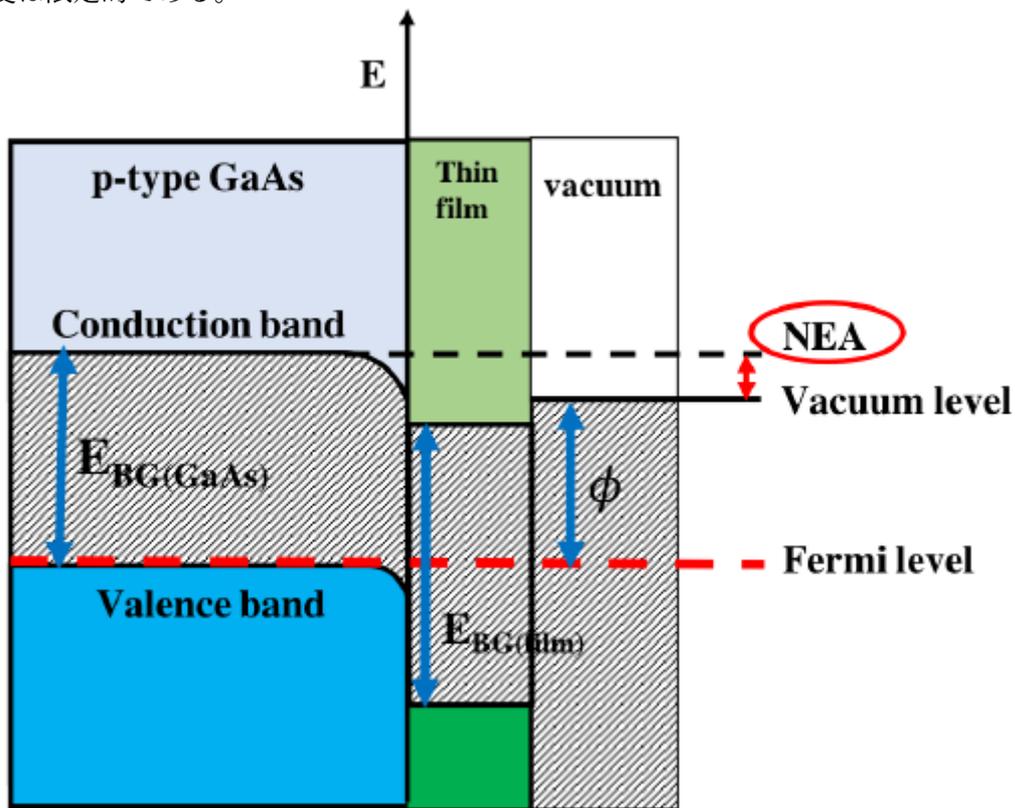


Figure 3.1 ヘテロ結合による GaAs の NEA 表面のエネルギー準位を模式的にあらわしたものの。縦軸はエネルギー、縦軸より左側は GaAs、右側は表面半導体薄膜、白抜き部分は真空を表す。

このような表面電気二重層にかわり NEA 表面を形成するアプローチとして、半導体ヘテロ接合がある。ヘテロ接合とは結晶構造と格子定数が近い異なる半導体の接合のことである。これまでに AlAs-GaAs や InAs-GaSb など非常に多くの半導体の組み合わせについてヘテロ接合構造が調べられている。このヘテロ接合による NEA 活性化では異種の半導体を接

合したときのエネルギー準位の差を利用して真空準位を制御する。その概要をFigure 3.1に示す。縦軸はエネルギー準位、軸の左側がバルク半導体、左側の色つき部分が表面半導体、白抜き部分が真空をあらわしている。半導体接合では、熱平衡状態のときフェルミ準位が一致するように相対的な準位が決まる。それぞれの半導体でフェルミ準位に対する伝導帯と価電子帯の位置は変わらないので、バルク半導体の実効的な仕事関数（フェルミ準位と真空準位との差）は、表面半導体のそれと同じになる。バルク半導体の伝導帯準位の底 E_{CBM} が真空準位よりも低い位置にあれば、実効的なNEA表面が実現する。その条件は、フェルミ準位 E_F を基準として

$$E_{CBM} - E_F > \Phi_{film} \quad (3.1)$$

Φ_{film} は薄膜半導体の仕事関数である。

実際に半導体薄膜を形成して、カソードとして機能させるには、エネルギー準位についての条件に加え、光電効果に使用する波長の光(700 nmから800 nm程度)に対して、薄膜が高い透過率を持つこと、耐久性がCs-OによるNEA表面よりも高いこと、格子定数がGaAsに近く、良質の薄膜結晶を形成できること、などが条件となる。

3.2 これまでのヘテロ接合によるNEA活性化

現在までに、Te,Cs,K・Sb,Cs,KによるGaAsのNEA活性化が試みられてきた。蒸着方法としては(i)Te蒸着後Cs蒸着[19]、(ii)Figure3.2に示すようにCs蒸着後Te蒸着[20]、さらにCs,Teの共蒸着、(iii)Te蒸着後K,Csを交互に蒸着[0-1]、(iv)Cs蒸着後Sb蒸着[18]、(v)酸素分圧 6.7×10^{-7} Pa下でCs蒸着後、Sb蒸着[18]、(vi)Sb蒸着後、K,Csと順に蒸着。このような方法が試されてきた。

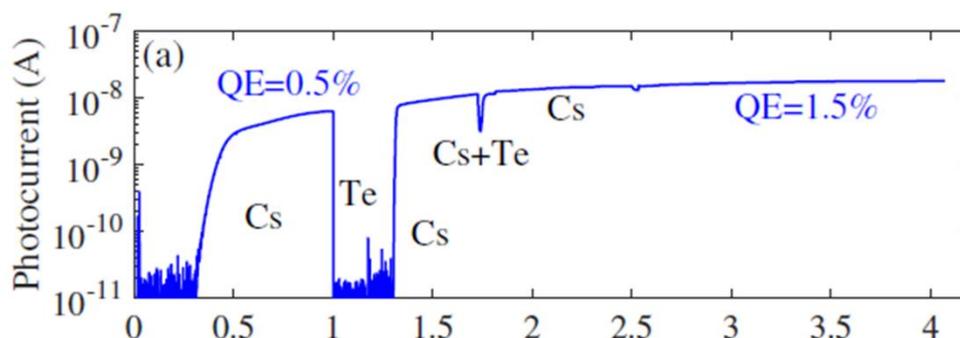


Figure3.2 (ii)での蒸着方法 Csを蒸着し、QEが0.5%になったときTeの蒸着に切り替える。Te膜厚5 Åになったとき、再びCs蒸着に切り替えQE1%となったときCs蒸着を続けながらTeを5 Å蒸着し、その後はQE1%となるまでCsの蒸着を続ける。

それぞれのQEをTable3.1で示す。参照として (x) 酸素分圧 6.7×10^{-7} Pa下でCs蒸着も示す。

蒸着方法	1.4 eV付近でのQE(%)	3.0 eV付近でのQE(%)
(i)	0.3	4.1
(ii)	0.9	1.5
(iii)	1.5×10^{-3}	0.1
(iv)	2×10^{-2}	3
(v)	0.1	7
(vi)	2.4×10^{-3}	
(x)	0.8	10

Table3.1 それぞれの蒸着方法の1.4 eVと3.0 eV付近でのQE(%)

QEが初期のQEの1/eになるまでの時間 (Lifetime) はそれぞれTable3.2のようになった。

蒸着方法	条件	Lifetime (h)
(x)	1.59 eV/ 2.46 eV	15/ 28.6
(i)	2.35 eV	100
(ii)	2.33 eV	140
(iii)	DC-gun/ RF-gun (2.06 eV)	7.7/ 1535.6
(iv)	2.46 eV	770
(v)	1.59 eV/ 2.46 eV	104/ 283
(vi)	1.44 eV/ 2.33 eV	非常に長い (Figure3.3)

Table3.2 それぞれの蒸着方法でLifetime

条件は量子効率を測るときに用いたレーザーのエネルギーと(iii)については電子銃の種類である。また、(vi)については、Figure3.3に示すように測定時間200時間に対してQEの減少がみられなかったことから詳細なLifetimeは測定できていないため、さらに長く測定時間を取る必要があるようだ。

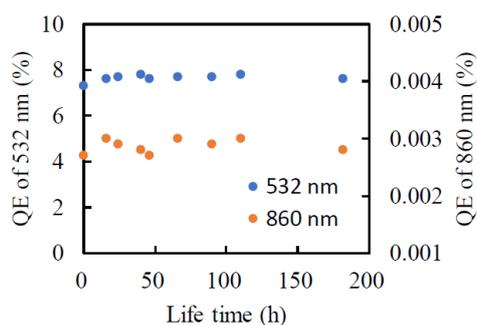


Figure3.3 蒸着方法(vi)のLifetime測定。200時間ではQEの減少は見られなかった[21]。

第4章 実験方法

4.1 実験の概要

本研究では真空容器内でSb,Cs,KおよびO₂によるGaAsフォトカソードを作成し、波長に対する量子効率スペクトルを測定した。カソード作成中は水晶振動子による膜厚計を用いて膜厚を測定し、また光電流の測定も行った。カソード作成後は5分間隔で10時間ほど量子効率スペクトルを測定し、各波長に対する量子効率の時間変化を測定し、その後は1時間ごとに量子効率スペクトルを測定し、劣化について観察した。

本実験では真空蒸着装置と光電流の測定を兼ね備えた真空容器と、Xeランプと分光器による光学系を使用した。以降の節でその装置の詳細と、実験方法の詳細について述べる。

4.2 実験装置

真空容器は7年前に広島大学で行われたマルチアルカリフォトカソードの寿命特性研究[0-2]で使用された装置を一部改造したものである。Figure4.1にその外観写真を示す。この真空容器はSUS304製で、イオンポンプ(排気速度160l/s)およびNEGポンプ(排気速度310l/s)によって、内部は 3.1×10^{-8} Pa以下の超高真空に保たれる。本真空容器内部には、NEA活性化実験のため、以下の部品が備えられている。

- ・カソードを固定しヒーター、熱電対、バイアス電圧をかける端子が備わったカソードホルダー
- ・Cs,KおよびSbの蒸着源 (Cs,Kディスペンサー、タングステンバスケット)
- ・内部の真空圧力を測定するための熱陰極電離真空計の一種であるエクストラクタゲージ
- ・蒸着した金属の蒸着量を測定するための水晶振動子膜厚計
- ・蒸着源及び膜厚計の移動のための真空移動ステージ
- ・光導入用のビューイングポート
- ・酸素導入用の酸素バルブ

蒸着源及び膜厚計は真空移動ステージを挟んで本体に取り付けられている。蒸着源は水平方向に移動することができ複数取り付けられている蒸着源を基盤の正面にもっていくことができる。また、膜厚計は鉛直方向の移動が可能で使用しないときや蒸着源移動の時はビューイングポートから内部を確認するため上げておく。蒸着源に対し、膜厚計とカソードは対称な位置になるように設置してあり蒸気がどちらにも同量程度、均一にあたるようにしている。Figure4.2にその位置関係を示す。ビューイングポートはカソードマウントを見込むように、正面および斜め前方、合計2つ取り付けられており、ともに紫外光まで導入できる

ように石英ビューイングポートを取り付けている。カソードホルダーはセラミック管を挟んで本体に取り付けられている。これによりカソードホルダーと真空容器本体とは電氣的に絶縁されている。次項で、排気系およびカソードホルダーの構造、成膜に使用した蒸着源および膜厚計、光学系について述べる。▲

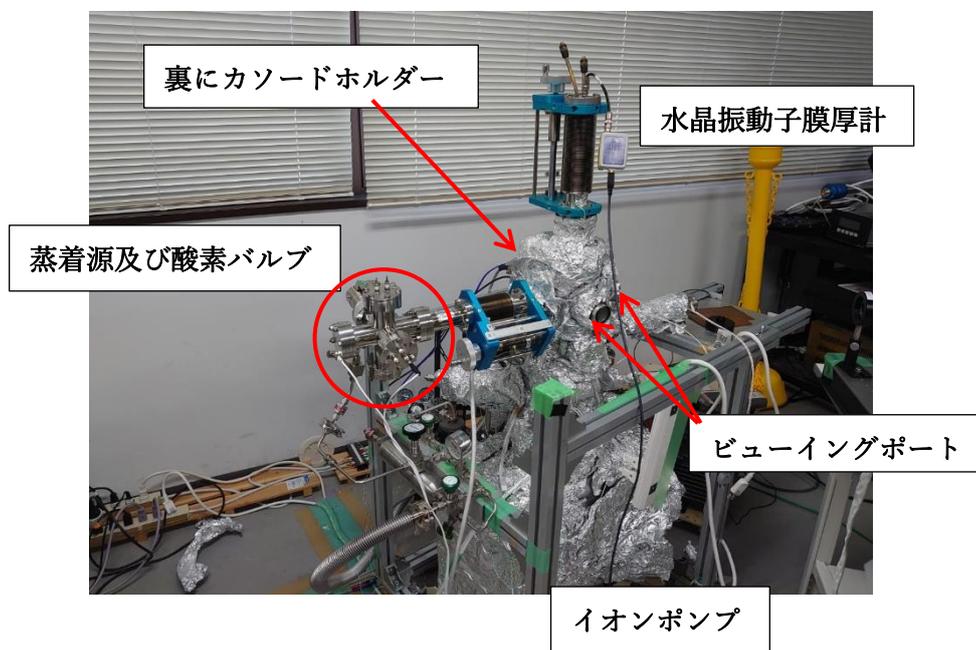


Figure4.1 装置の外観写真。

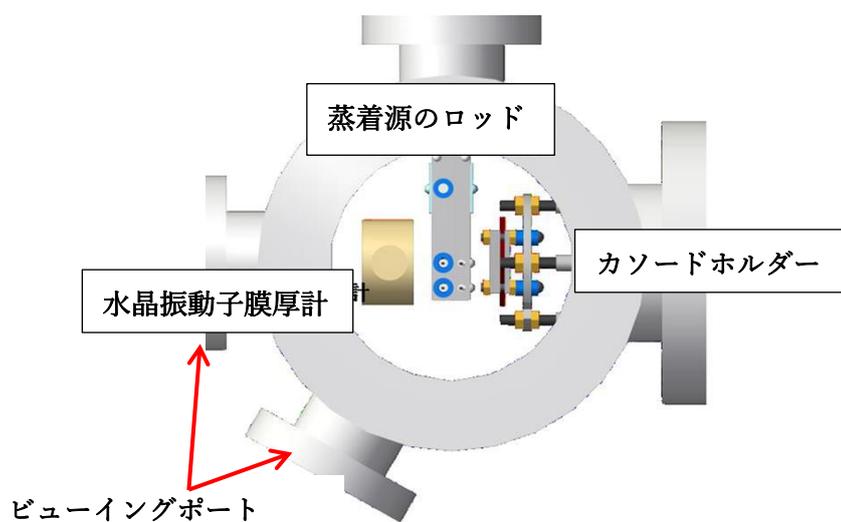


Figure4.2 装置上方から見た内部主要部分の模式図。直径約100mmの真空管の内部に要素を配置している[0-2]。

4.2.1 排気系と超高真空の作成

半導体フォトカソードの作成と維持には $\sim 10^{-8}$ Pa以下の超高真空状態が必要である。

真空容器を超高真空にするためには、一般的にベーキング等によって壁面の脱ガスをお叶って、さらに閉鎖排気を行う。そのため、本実験で使用した装置では閉鎖排気を行うためのイオンポンプとNEGポンプ、粗排気を行うためのロータリーポンプとターボ分子ポンプを取り付けてある。

真空容器の内部は化学研磨処理がしてある。しかしこの真空壁面を大気にさらすと水素、酸素、水、二酸化炭素が表面に吸着、また一部は内部に吸蔵される。この状態で内部排気を行った場合、壁面の脱ガスによって一般的に高真空状態を作ることは困難である。そのため、まずロータリーポンプとターボ分子ポンプによって粗排気を行って、内部を $\sim 10^{-4}$ Pa以下として、この状態で容器全体をリボンヒーターで加熱しベーキングをした。ベーキングは200 °Cまで徐々に昇温し、2日程度その状態を保つ。NEGポンプはTi-Zr-Vの合金で、気体を吸着吸蔵することで排気を行う。排気容量は大きくはないが、最大排気速度は大きいため、超高真空下での排気ポンプとして使用される。NEGは高真空下で昇温することで、吸着しているガスを吐き出させることで排気能力をもたせることができる。この操作を活性化という。ベーキングの中200 °Cを保っているときに、このNEGの活性化を行った。その後は徐々に降温していく。この過程で壁面からの脱ガスは減少し、真空圧力も降下していく。あるところ ($\sim 10^{-6}$ Pa) から粗排気では真空度が下がらなくなるので、アングルバルブを閉め、イオンポンプによる排気を開始する。圧力測定は高真空($10^{-1}\sim 10^{-5}$ Pa)ではCCG (Cold Cathode Gauge) を使用し、超高真空 ($10^{-5}\sim 10^{-9}$ Pa) ではエクストラクタゲージを使用した。Figure4.3にベーキング開始から蒸着開始前までの真空圧力と容器表面の温度を示す。

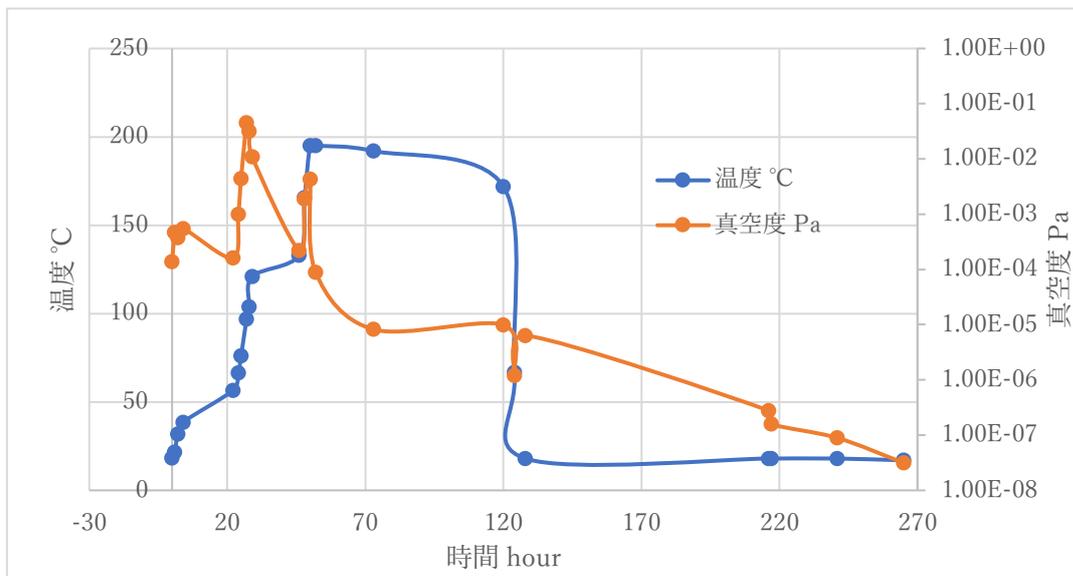


Figure4.3 ベーキング中の真空度 (右縦軸) と温度 (左縦軸)。

4.2.2 カソードホルダー

カソードホルダーは、GaAsの固定、光電流の測定、温度測定と基盤の加熱の役割をもっている。その外観をFigure4.4に載せる。これは、冒頭でも述べたマルチアルカリカソード特性研究[0-2]のカソードホルダーを一部改造したものになる上部でステンレス板 (SUS304) とその中央に穴をあけたものでGaAsを挟みこんで固定する。その下にはこの基盤を加熱するためのヒーターをとりつけている。また、基盤には温度測定のための熱電対をスポット溶接してあり、電子を引き出すために電圧をかけるケーブルを取り付けている。実験時には上部の中央付近、GaAsに光が当たるようにして光電流を測定する。

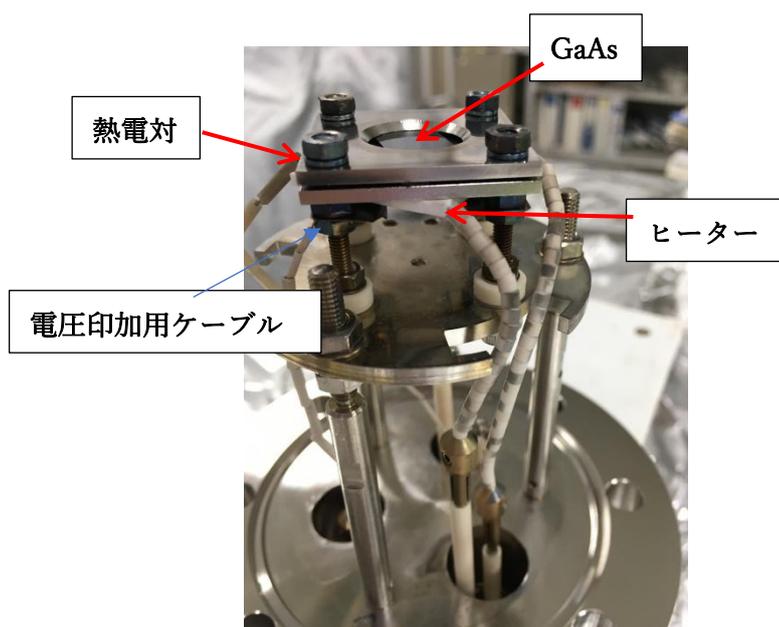


Figure4.4 カソードロッドの外観写真

4.2.3 蒸着装置

蒸着源は、同一のロッド上にFigure4.5に示すように取り付けられる。これを移動ステージで軸方向に移動させることでカソード及び膜厚計の正面に蒸着させる金属をもっていくことができる。

K、Csの蒸着にはSAES Getters製の線状ディスペンサーを用いる。このディスペンサーは断面が台形の長い線状の電熱線で、中に蒸着させる金属の化合物が埋め込まれている。このディスペンサーに電流を流し加熱することによって、台形の長辺側に開いたスリットから目的の金属蒸気が発生する。スリットの開いた方向にのみ金属蒸気が発生するので、目的とする基板に効果的に蒸着することが可能である。またカソード基板に蒸着した金属の膜圧量を測定するために、Figure4.6に示すように、ディスペンサーを2本使用して、各々

が外方向に金属蒸気を発生させるようにした。これにより、基板への蒸着と同時に反対側にもほぼ同量の蒸気が発生し、基板と対称な位置に膜厚計を設置することで基板への蒸着量を知ることができる。2つのディスペンサーはU型にした銅管で結合しており、共通の電源により電流も正確に同じ値となる。したがってディスペンサー交換を同時におこない、かつ長さをそろえることで、基板への蒸着量を高い精度で推定することが可能である。

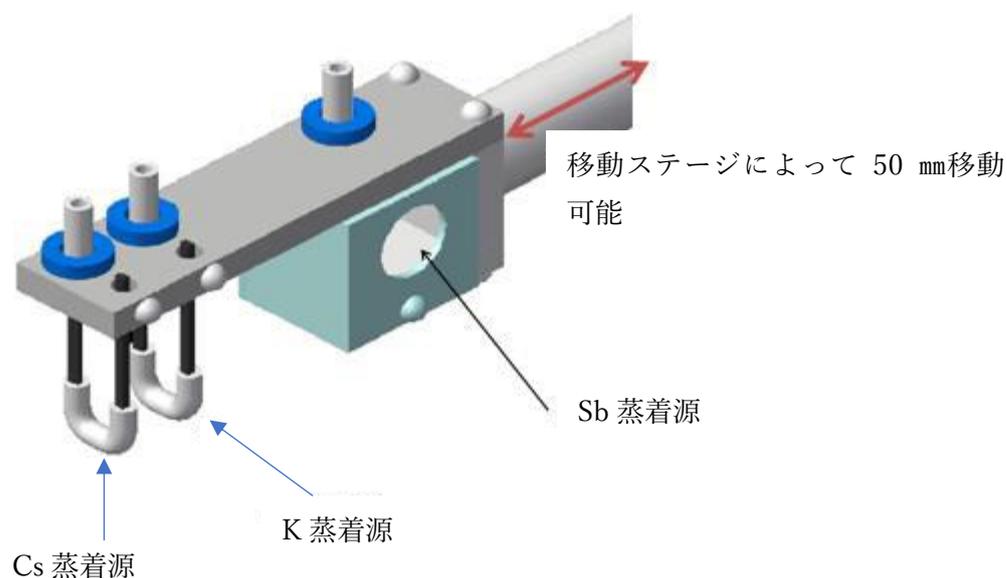


Figure4.5 蒸着源ロッドの模式図[0-2]

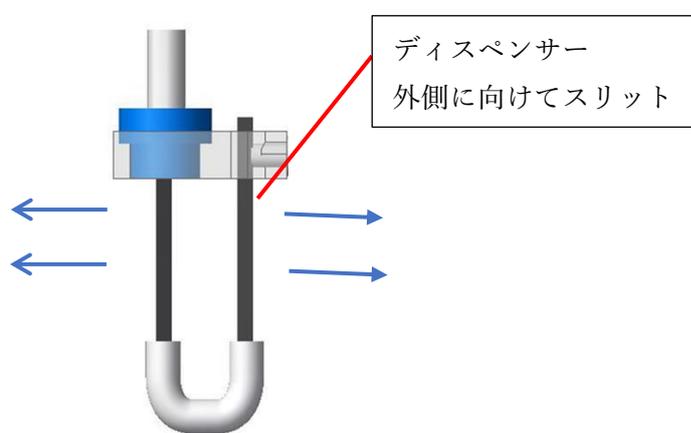


Figure4.6 CsとKのディスペンサーの取り付け模式図[0-2]

また、Sbの蒸着はタングステンの細線による双円錐型のバケットにSbの粒を乗せ、タング

ステン線に電流を流し加熱することにより蒸気を発生させる。この方法では蒸気が全立体角に発生するため、Figure4.7に示すようにマスクを設置して蒸着方向を制限している。



Figure4.7 タングステン線バケットに入ったSb。金属マスクにより蒸着方向を制限している[0-2]。

4.2.4 水晶振動子膜厚計

膜厚計はINFICON社製のQ-pod™ Quartz Crystal Monitorを使用している。水晶振動子の振動数の変化から、振動子表面に吸着した物質の質量を測定し、そこから膜厚を推測する。蒸着源から見て、膜厚計とカソードは90度の角度をもって、等距離の位置にある。蒸着源は4.2.3で述べたようにカソード方向と膜厚計方向へ同等量の蒸気を発生させるように対称な配置としており、GaAs表面への成膜と同時に、膜厚の計測が行えるようになっている。

4.2.5 光学系

量子効率の波長依存性が重要な情報を与えるため、多波長による計測を行う。そのために、光源にはXeランプの白色光を用いた。これを分光することで特定の波長の光を取り出し、その量子効率を測定する。Xeランプとして、浜松ホトニクス社製のL2273を、分光器として、HORIBA製作所のMicro-HR433463を用いた。L2273は150WのXeランプで、ランプハウスの背面には凹面鏡、正面には収束用レンズがあり、おおよそ平行な白色光を発生する。Micro-HR433463は二つの回折格子を切り替えることで、200nmから900nmと、広い波長領域における分光が可能となっている。光学系のセットアップをFigure 4.8に示す。ランプから出た光は、75 mm離れた $f=120$ の平凸レンズで集光し75 mm先の分光器に入射される。分光器の入射スリットの幅は2.25 mmに設定した。分光器内にはgrating groove density 900 gr/mmの回折格子が入っており、そこで分光された光は出射スリット1.5 mmで切り出される。85 mm先で $f = 150$ の凸レンズで集光し、さらに380 mm先においてある $f=400$ の凸レンズを経て475 mm先のビューイングポートに入射される。520 nmより長い波

長の光を使用するときは高調波成分を取り除くため透過限界波長が520 nmのシャープカットフィルター(シグマ光機SCF-50S-52Y)を波長500 nm以上の波長領域のとき分光器とビューポートの間にいれる。フィルターの挿入には自動xステージ(シグマ光機OSMS26-100)を使用しており、分光器の動作と連動させて出し入れを行っている。また、リモートによる遮光をするため、電磁シャッターも設置している。また、この配置によって得られたpowerスペクトラムをFigure4.9にしめす。これはビューイングポートの手前で測定したが、ビューイングポートによる反射、減衰を考慮するために0.9 倍してある。~~(ただし実際どの程度の減衰率があるかは測っていないので正しいパワーは求められていない)~~

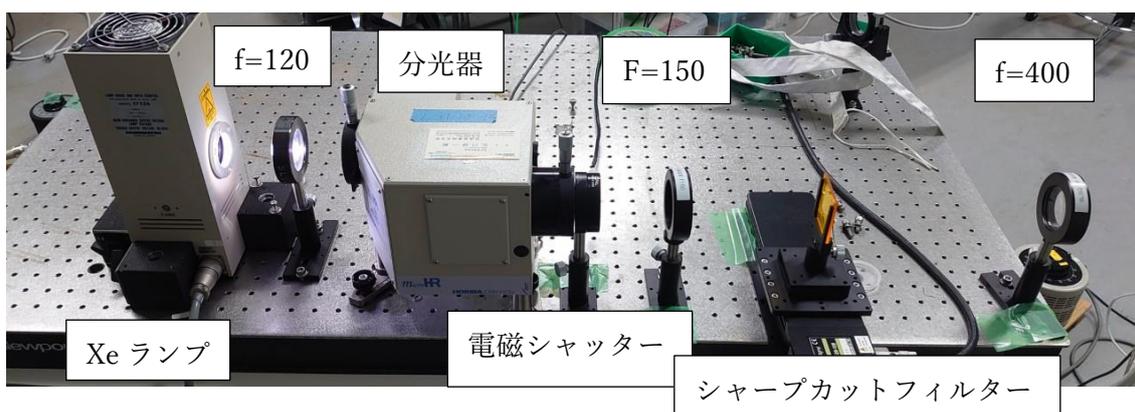


Figure4.8 光学系配置の写真。Xeランプからの光は、分光器入りロスリットに集光される。分光器出口からは単色光が得られる。電磁シャッターはリモートで光の制御を行うために設置。500nm以上の光を分光する場合、回折格子からの二次光が混じるため、それを遮断するためのシャープカットフィルターを設置している。

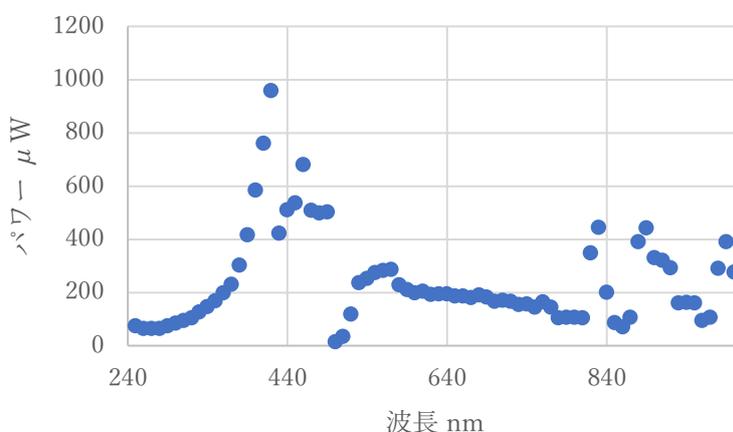


Figure4.9 分光して得られた波長に対するパワースペクトル。横軸は波長 nm、縦軸は得られたランプパワー×0.9 μWを表す。500 nm以上の波長領域ではシャープカットフィルターを挿入し、高調波を遮断している。

4.3 実験の手順

4.3.1 GaAsウェハの表面処理

本研究で使用したGaAsウェハは住友電工社製の厚み0.3 mmのp-GaAs(100)である。これはキャリアとしてZnが $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ドープされている。

GaAs表面の清浄性はGaAs表面をコーティングしNEA表面を作り出すうえで重要な要因となる。これまでにGaAs表面を化学処理することにより清浄表面を作り出す研究[23]がなされており、本研究でも使用する溶液は異なるものの真空容器内に挿入する前に化学処理を行っている。まずウェハを、フルウチ化学株式会社製のセミクリーン23により表面の油脂、酸化膜をはがし、エタノールと純水を用いて溶液を洗い流した。その後不活性な N_2 を用いてブローした。GaAsを真空容器に挿入後、ベーキング中に加熱洗浄を行った。加熱洗浄はカソードホルダーに取り付けてあるヒーターを用いて行い、スライダックを用いて20~30 V電圧をヒーターにかけた。このとき、熱電対によるモニタリングを行い430 °Cに達したとき3 時間ほどその状態を維持し、その後電圧を0 Vにし降温を行った。

4.3.2 成膜方法

一般に、単一または複数のアルカリ金属を用いたフォトカソードの作成時には、光電流値を測定しながらアルカリ金属を基板へ蒸着し、光電流値の上昇が飽和した時点で蒸着を終了する。本研究ではこれに準じて行われた先行研究[0-1][18][21]を参考に次のように蒸着を進めた。

ベーキング中に通電し加熱洗浄を行い、吸着ガスの脱ガスをする。室温に降温したGaAsに、Sbを50 Å蒸着後、酸素バルブを開け全圧 $6.6 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ となるようにし、K,Csの順に5 Åずつ交互に最終的にK,Csの合計膜厚が200 Åになるまで繰り返す。ただし、今回Sbは上記の通り蒸着できたが、K,Csの交互蒸着については2 セット目（Kを5 Å Csを5 Åの蒸着1 セットとする）以降、蒸着源ロッドに固定した電源端子と蒸着源を結ぶ回路が何らかの原因でKとCsの間で短絡し蒸着できなくなったため、電源端子で短絡させ同程度の電圧がK,Csにかかるようにして共蒸着を行った。実際はK,Csの電源端子付近での電圧は5:7程度になっている。また、どちらがどれほど蒸着しているかはわからず、推測としては先行研究でCsは5 A、Kは6 A程度でガスを出すことから、Csのほうが多く蒸着されているのではないかと考える。更に、2セット目が終わった後、端子を短絡させるためなどに酸素バルブを閉じようとしたところ誤って開けてしまい $>10^{-1} \text{ Pa}$ の酸素が流れ込んでしまった。そのため2セット目から共蒸着までの間に6時間程度圧力を下げるための時間を設けている。蒸着中の真空度をFigure4.10に示す。

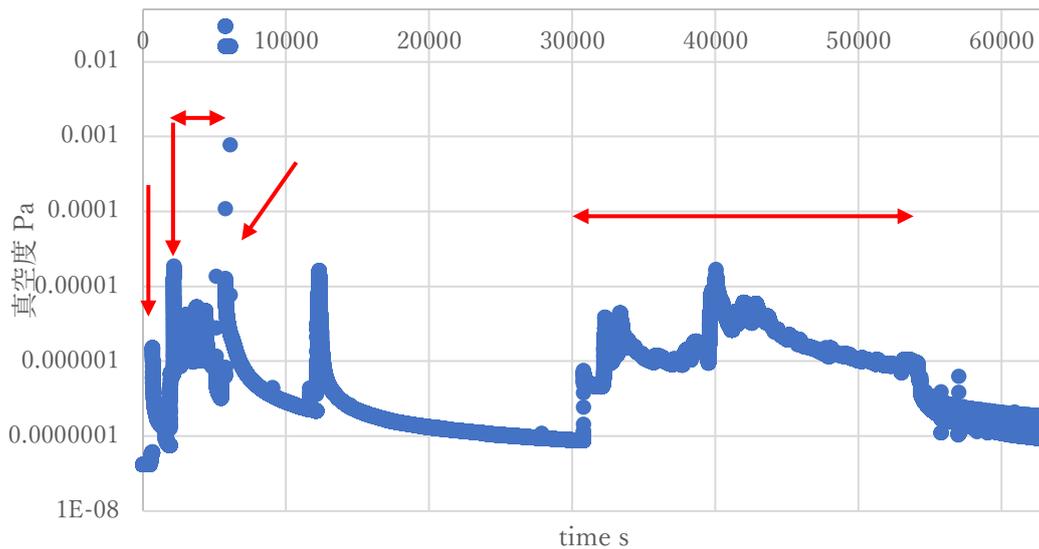


Figure4.10 蒸着中の真空度。横軸は経過時間 秒、縦軸は真空度 Pa。
 矢印は左から順にSb蒸着、酸素導入、K,Csの交互蒸着、酸素バルブの誤操作による酸素流入、K,Csの共蒸着を示す。

4.3.3 量子効率の測定方法

本研究では-200Vのバイアス電圧をかけたGaAsに、集光したXeランプ光を入射することで光電子を引き出し、それを測定している。その際、入射する光の波長を分光器によって切り替えながら電流値を測定している。測定の方法を以下に説明する。まず光学系に設置したシャッターを閉め、Xeランプ光を遮断し、バックグラウンドを測定する。その後シャッターを開け、光をGaAsへ照射し、短波長から長波長まで等間隔の波長刻みで変化させ、光電流を測定する。蒸着中は350~700 nmを50 nm間隔でそれぞれの波長を60回測定する。蒸着後は250~1000 nmを10 nm間隔でそれぞれの波長を60回測定する。今回の測定回路で測定されるのは電圧値(6 MΩの抵抗を挟む)その標準誤差は 1.7905×10^{-3} mVでQEにすると 2.46084×10^{-6} %であった。

第5章 実験結果および考察

5.1 Sb および K,Cs による NEA 活性化の結果

蒸着開始から蒸着終了までの 350 nm, 400 nm, 450 nm の量子効率の時間変化を Figure5.1~Figure5.3までに示す。エラーバーは $\pm 2.46084 \times 10^{-6}$ %を表す。350 nm, 400 nm では 20000 秒以降に量子効率の増加がみられる。蒸着終了時には $\sim 10^{-4} \sim 10^{-5}$ %の量子効率を得ている。450 nm では量子効率の上昇は見られない結果になった。>450 nm では Figure5.3 の 450 nm のグラフとほぼ同じ分布で値も $\sim 10^{-5}$ %であった。

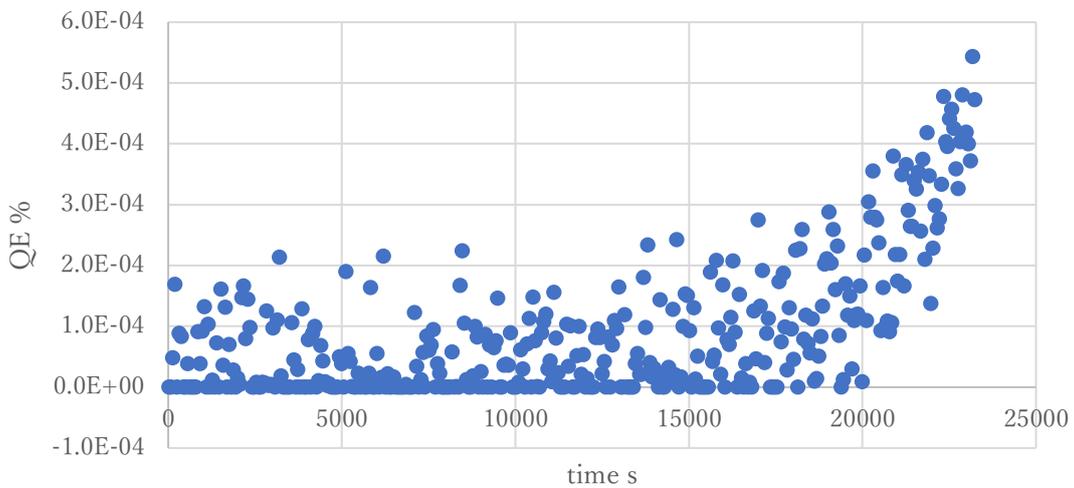


Figure5.1 蒸着中 350 nm の光での量子効率。横軸は経過時間 秒。縦軸は量子効率 %。

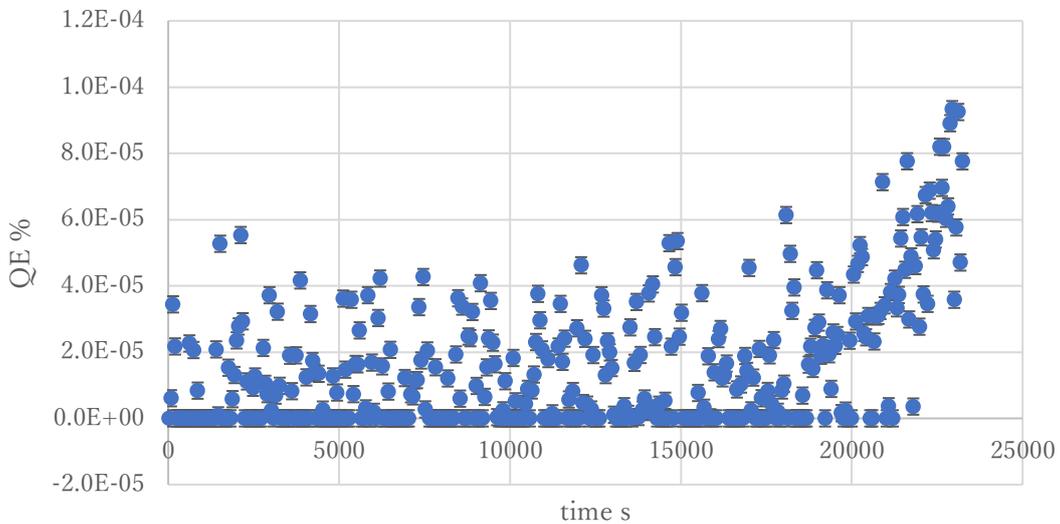


Figure5.2 蒸着中 400 nm の光での量子効率。

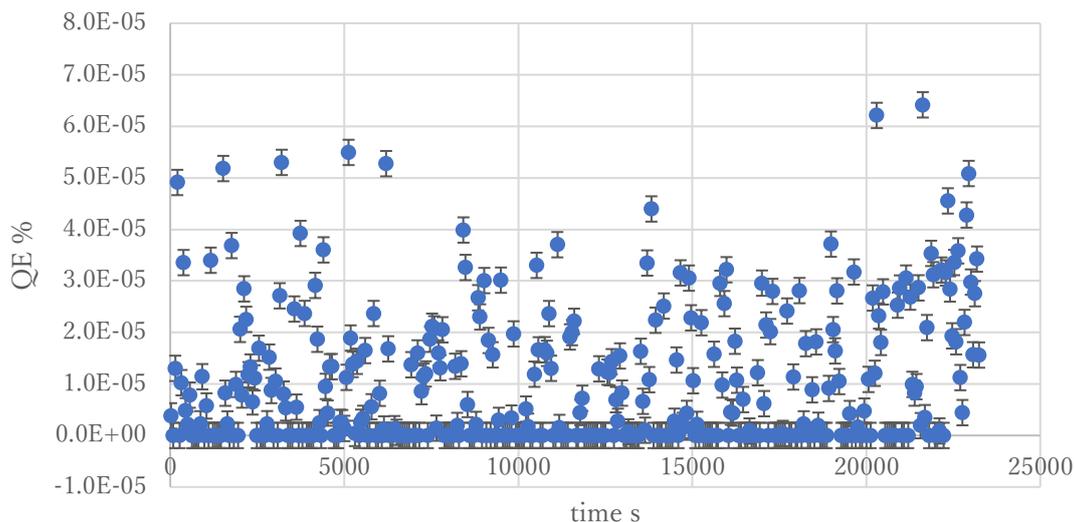


Figure5.3 蒸着中 450 nm の光での量子効率。

蒸着終了後 10 時間経過したときの各波長に対する量子効率スペクトルを Figure5.4 に示す。450 nm~590 nm までのデータは収録できていなかったため空白である。このとき、QE は最大値を観測し、その後は徐々に減少をみせた。

GaAs のバンドギャップエネルギー1.43 eV に相当する 870 nm 付近での量子効率は有意な値ではなく GaAs からの光電流は本実験では測定することができなかった。その要因として表面処理時 430°C の温度を保つ時間を一般的に 30 分程度にするところ 3 時間にしてしまい GaAs の構造が崩れた可能性、また蒸着途中での酸素バルブ誤操作による大量の酸素の流入によって酸化および脱膜してしまっている可能性があげられる。

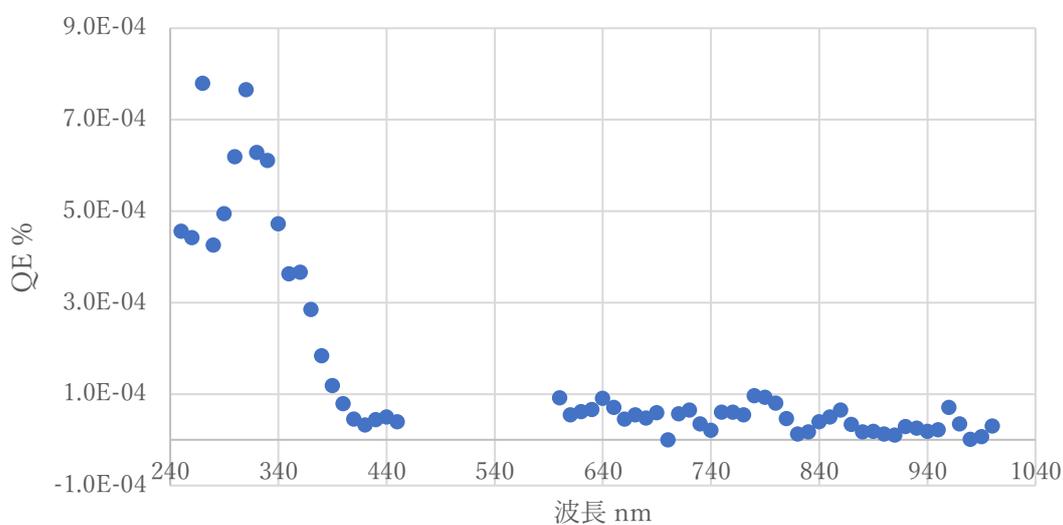


Figure5.4 蒸着後 10 時間後の各波長に対する量子効率スペクトル。横軸は波長 nm、縦軸は量子効率 %。

5.2 成膜後の量子効率の変化

蒸着終了後から 130 時間後までの 350 nm の光での量子効率の時間変化を Figure5.5 に示す。図中の曲線は対数での近似曲線で式はこの曲線を表すものである。ばらつきが大きい
ため R2 乗値は小さくなってしまっている。

あまり有意ではないと思うが、この結果から Lifetime を求めてみる。初期量子効率 5.0×10^{-4} % として、その $1/e$ となる QE 1.84×10^{-4} % となるまでの時間 τ 秒を Lifetime とすると、

$$\tau = \text{Exp}\left(\frac{QE - 5 \times 10^{-4}}{-2 \times 10^{-5}}\right) \quad (5.1)$$

で計算すると 7.3×10^6 秒となる。

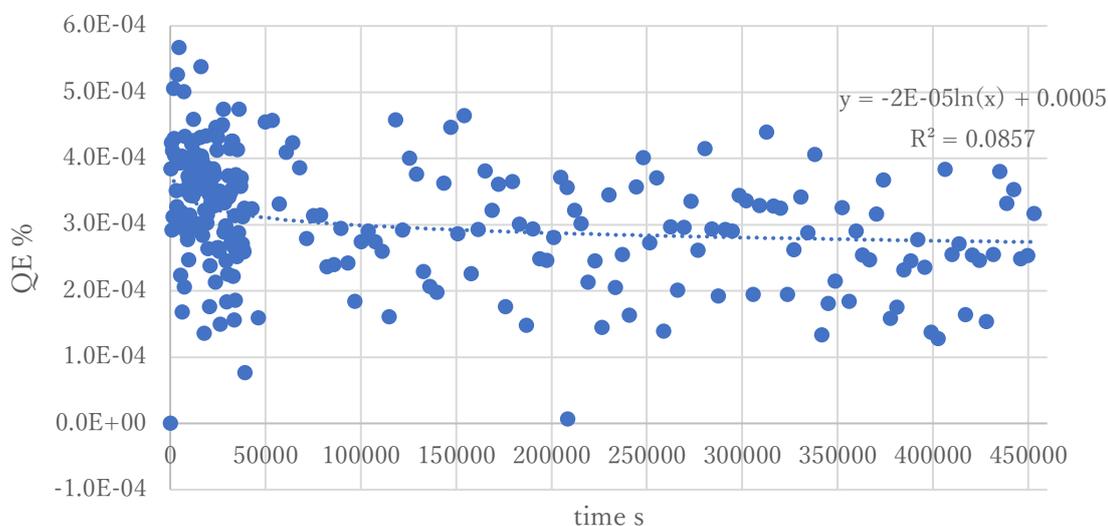


Figure5.5 蒸着終了後 130 時間までの量子効率の時間変化。横軸は蒸着終了後からの時間秒、縦軸は量子効率 %。

第6章 本実験の評価とまとめ

本実験では GaAs フォトカソードの高耐久化を Sb,K,Cs と O₂を用いて目指した。結果として量子効率_↑は測定できたものの、GaAs_↓からの量子効率は測定できず NEA 活性化は失敗に終わった。その要因は、GaAs ウェハの加熱洗浄のし過ぎと蒸着中の誤操作による大量の酸素の流入を考えている。さらに、蒸着~~については K,Cs の共蒸着に切り替えたがそれぞれに電流がいくら流れているかが正確にわからないため、どちらがどれだけ蒸着しているか把握することが困難である。~~_↑したがって、蒸着源ロッドを短絡しないように改良する必要がある。_↑

A 水晶振動子膜厚計[0-2]

膜厚の測定方法として間接測定法の一つである水晶振動子法を用いた。間接測定法とは測定したい薄膜厚を直接計測するのではなく、薄膜を測定子に測定対象と同じように蒸着させてその測定子に蒸着させた膜厚を測定するというものである。この方法は蒸着と膜厚の計測を同時に行いやすいが、測定対象の膜厚を直接測るわけではない。そのため装置の設置時のずれなどにより、測定子と蒸着対象の蒸着の状態に違いが出た場合、正しい膜厚が測定できないという欠点があり、装置の設置を慎重に行う必要がある。

今回蒸着させるSbの膜厚は50 nmであり、Cs、Kに関してもnm単位の蒸着量であった。nm単位での膜厚測定が可能な装置として水晶振動子を用いた膜厚計を採用する。

続いて水晶振動子法の原理について記述する。水晶の結晶は圧電効果をもち、交流電圧をかけると逆圧電効果で発振する。水晶振動子は加工が容易であり、温度変化、経時変化に対して安定していることから、圧電素子として広く用いられている。水晶振動子の固有振動数は質量の変化によって変わるため、振動数の変化を見ると水晶振動子の質量変化を見ることができる。この水晶振動子に薄膜を蒸着させた場合、水晶振動子の質量に比べて薄膜の質量が十分に小さければ蒸着物が付着しても水晶振動子の定在波の状態は大きく変わらないため、水晶振動子の質量が変化したのと同じ効果とみなせる。よって、蒸着物を付着させたことによる水晶振動子の固有振動数を計測することで、蒸着物の量を測定し膜厚を求めることができる。一般的に水晶振動子には、加工が容易で温度変化耐性が高いATカットされた水晶板を用いる。このカットの振動のモードは厚みすべり振動というモードである。厚みすべり振動は、水晶面に平行な横方向振動モードである[24]。

水晶振動子の振動数の変化から、膜厚が測定できることを以下に説明する。水晶板の厚さを x_q とすると、共振状態の基本波の波長 λ は

$$\lambda = 2 x_q \quad (\text{A.1})$$

という関係がある。また、水晶板の固有振動数を f 、波長を λ 、水晶の密度を ρ_q 、剛性率を G 、波の速さを v とするとそれらには

$$v = \sqrt{\frac{G}{\rho_q}} = f\lambda \quad (\text{A.2})$$

という関係がある。(A.1)(A.2)より

$$f = \frac{v}{\lambda} = \frac{N}{x_q} \quad (\text{A.3})$$

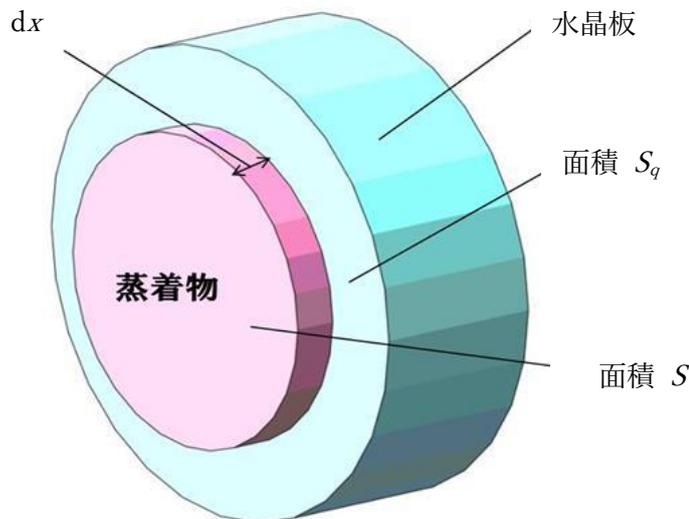
ただし、 N は周波数定数で通常もちいられる水晶板では $N=1670 \text{ kHz}\cdot\text{mm}$ である。(A.3)の x_q の微分から水晶板の厚さの変化量が固有振動数の変化量に比例することが分かる。

$$d f = -\frac{N}{x_q^2} = -\frac{f^2}{N} d x_q \quad (\text{A.4})$$

次に蒸着物の膜厚の変化から水晶板の厚さの変化への換算を行う。薄膜が十分に薄い場合は薄膜の蒸着によって質量が増えたとしても、定在波の状態は大きくかわらないため、振動数への影響は水晶板の質量のみが変化したものと考えてよい FigureA. 1 に示すように、面積 S_q 、密度 ρ_q の水晶板に、面積 S 、厚さ $d x$ で密度 ρ の物質の薄膜が蒸着されたとする。蒸着物の膜厚変化を水晶板の厚みの変化に換算する式、

$$d x_q = \frac{S \cdot \rho}{S_q \rho_q} d x \quad (\text{A.5})$$

が成り立つ



FigureA.1 水晶振動子への蒸着の模式図

(A.4)(A.5)より

$$d f = -\frac{f^2}{N} \frac{S \cdot \rho}{S_q \rho_q} d x \quad (\text{A.6})$$

が導かれる。(A.6) から膜厚の変化は固有振動数の変化に比例することがわかり、振動数の変化から膜厚を測定することが可能である。

以下の TableA.1 に使用する蒸着物質が 1 nm 蒸着されたときの水晶振動子の固有振動数の変化を示す。

蒸着金属種類	1 nm あたりの固有振動数の変化(Hz)
Sb	54.4
K	7.0
Cs	15.2

TableA.1 蒸着による固有振動数の変化

B 真空ポンプ[0-2]

本実験で用いた真空ポンプについて記述する。大気圧力からの排気にはロータリーポンプとターボ分子ポンプからなる粗排気システムを用いており、超高真空での排気にはNEGポンプとイオンポンプを用いている。

① 粗排気システム

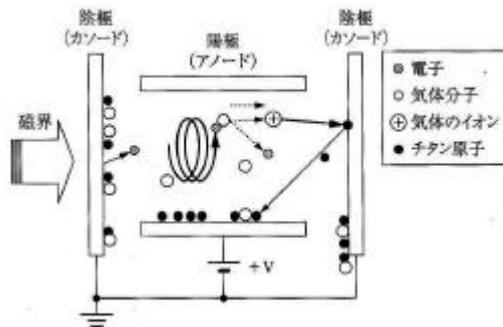
ロータリーポンプとターボ分子ポンプからなる排気系で、大気圧力から 10^{-6} Pa程度までの排気が可能である。

ロータリーポンプは油回転ポンプとも呼ばれ、ポンプ内部に取り付けられた偏心ローターが回転することで内部の気体を掻き出して排気するポンプである。大気圧から排気できるポンプの中では効率がよく、小型でも大きな排気速度が得られ、到達圧力は 10^{-1} Pa程度の中・低真空用ポンプである。

ターボ分子ポンプは金属製の動翼と静翼の多段組み合わせによって構成される。この翼が高速回転することにより、気体分子に指向性を与えて排気するポンプである。機械的な運動により排気するため、オイルフリーでドライな真空が得られるが、翼を高速で回転させるため安全性に注意が必要である。また動作圧力に制限があるため、普通ロータリーポンプを補助として用い、1セットになっている。

② イオンポンプ

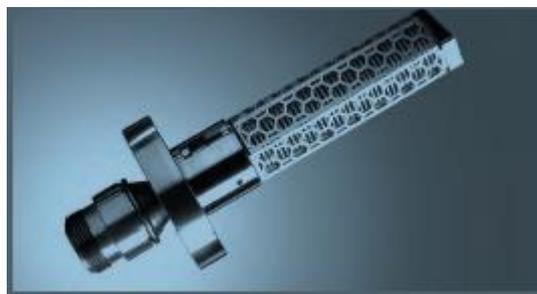
超高真空の発生に利用される代表的なポンプの一つで、チタンのゲッタ作用によって気体を排気する溜め込み式のポンプである。図 B.1 のように陰極の間に並行磁場をかけながら高電圧を印加し、陰極にペニリング放電を起こす。それによって気体分子をイオン化させ、できたイオンは陰極方向に加速されて陰極に衝突する。陰極に衝突したイオンは、陰極材であるチタンをイオン化して弾き飛ばす。チタンイオンは反応性が高く、気体分子と反応して化合物となり、対向する互いの陰極や陽極表面に付着することでゲッタ面を生成する(ゲッタ作用)。このゲッタ面に気体分子を吸着させて排気を行うことができる。ただし、ため込み式のポンプであるため、排気出来る気体量が限られており、一般的に高真空確立後に超高真空の排気のために用いられる。



FigureB.1 イオンポンプの原理[22]

③ 非常発型ゲッターポンプ (NEGポンプ)

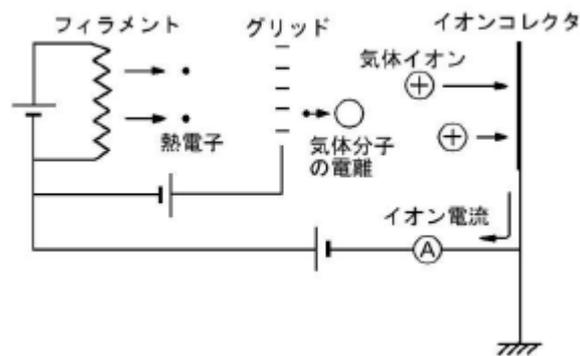
正式名称を Non Evaporable Getter ポンプと言ひ、内蔵されているゲッター材を活性化させることでゲッター作用により気体分子を排気する溜め込み式ポンプである。イオンポンプと同様、通常高真空確立後の超高真空の排気に用いられる。高真空確立後に高温 (250 °C～450 °C程度) にして活性化を行うことで、表面を覆った気体分子が材料内部に拡散して清浄な表面が得られ、これにより排気作用が得られる。このポンプは使用時に電力が必要なく、他の真空ポンプに比べて軽量小型であり、オイルフリーのドライな真空排気が可能である。ただし、溜め込み式ポンプであるため、活性化などの際に排気する別のポンプが必要不可欠である。通常粗排気システムやイオンポンプなどと併用することで、 10^{-10} Pa 程度の真空度まで到達可能である。



FigureB.2 NEG ポンプ (Saes Getters 社製キャパシトールポンプ) [25]

C 電離真空計

電離真空計は、大きく二種類に分けられ、熱陰極電離真空計と冷陰極電離真空計がある。本研究では熱陰極電離真空計の一種であるエクストラクタゲージを使用しているため、熱陰極電離真空計の原理を説明する。図 B.3 に熱陰極電離真空計の原理を示す。測定する真空内でフィラメントを加熱することによって熱電子を放出させる。放出された熱電子はグリッドバイアスにより加速し、真空内の気体分子に衝突することでイオンを生成する。イオンコレクタには負電圧がかけられており、正電荷のイオンを捕集することでイオン電流を検出する。熱電子はイオンコレクタにかけられた負電圧よりコレクタに接近することはないので、コレクタはイオン電流のみを測定することができる。圧力はイオン電流の値に比例するので、電流測定から真空度を求めることができる。



FigureB.3 電離真空計の原理[22]

D フォトカソードの量子効率[0-1]

フォトカソードの性能を図る指標として量子効率(Quantum Efficiency: QE)が用いられる。量子効率は光電面に入射した光を、光電子にかえる変換効率を表しており、入射した光子数に対する真空中へと放出された電子数で定義されている。実用的な数値を用いて次の式であらわされる。

$$QE = \frac{N_{electron}}{N_{photon}} \times 100 \cong 124 \frac{I}{\lambda P} \quad (D.1)$$

この式で QE %は量子効率、 $N_{electron}$ は光電子数、 N_{photon} は入射光子数、 I は光電流 mA、 λ は入射光波長 nm、 P は入射光のパワー W を表している。本研究の結果では QE が小さい値であるため、百分率の代わりに絶対値を用いて QE を表している。

E NEA-GaAs カソードの劣化に対するモデル式[0-1]

E.1 Cs 熱脱離

Cs が1つの活性化エネルギー E で結合していると仮定した場合、一次の反応が支配的であるとすると熱脱離はアレニウスの式から、

$$\frac{dn}{dt} = -nv \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (\text{E.1.1})$$

と表される。ここで、 n はカソード上における単位面積当たりの結合分子数 $1/\text{m}^2$ 、 ν は頻度因子、 k はボルツマン定数、 T は温度 K を示す。ここで量子効率 η が結合分子数 n に比例すると仮定すると、

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dt} = \frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dt} \quad (\text{E.1.2})$$

という関係が得られる。(E.1.1)および(E.1.2)から、量子効率の時間変化を求めることができる。

$$\tau_{td} = -\frac{1}{\nu} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (\text{E.1.3})$$

と置くと、量子効率の時間変化は

$$\eta = -\eta_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{td}}\right) \quad (\text{E.1.4})$$

と表される。ここで η_0 は初期の量子効率を表し、 τ_{td} は熱脱離による寿命である。

(E.1.4) 式からある一定の温度の下で量子効率は指数関数的に減衰することがわかる。そして、寿命は T と E から式(E.1.3)により決定される。逆に寿命をある T で測定すれば、 E を求めることができる。

E.2 ガス吸着

ある特定のガス種の分子が表面に吸着することにより、量子効率 η が

$$\frac{d\eta}{dt} = -\Sigma \alpha_i p_i \eta \quad (\text{E.2.1})$$

のように変化するとする。すなわち、時間変化は、その分子の分圧 p_i と、劣化具合を表す定数 α_i に比例するとする。添え字 i はガス種を示す。ガス種が1種類のみと仮定すると、(E.2.1) の解は、

$$\eta = \eta_0 \exp\left(-\frac{\int p dt}{\tau_a}\right) \quad (\text{E.2.2})$$

と表される。 η_0 は初期の量子効率、 $\tau_a = 1 / \alpha_i p_i$ はガス吸着による寿命であり、圧力×時間の次元を持つ。この式によりガス吸着による量子効率の減衰は指数関数的に表され、その寿命はカソード表面に吸着するガス種とその分圧に依存することがわかる。

E.3 Ion Back Bombardment

Ion Back Bombardment とは、発生した電子ビームと残留ガスとの衝突により発生した正イオンが、カソードに逆流衝突することにより発生する劣化現象である。その効果は、衝突するイオン密度と、一つのイオン当たりの劣化反応の断面積 σ_D を用いて次式のようになる。

$$\frac{d\eta}{dt} = -\sigma_D \frac{N_{ion}}{S} \eta \quad (E.3.1)$$

ここで S はカソード上での電子発生領域 m^2 、 N_{ion} は単位時間あたりに電子発生領域に衝突するイオン数 $1/s$ である。電子ビームの進行方向を z として、運動エネルギー E を持つ電子によって $[z, z+dz]$ の微小区間で発生したイオン数を n_{ion} 、そのイオンがカソード上の電子発生領域に衝突する確率を $R(z)$ とすると、衝突イオン数 dN_{ion} を次式のように表すことができる。

$$dN_{ion} = R(z) dn_{ion} \quad (E.3.2)$$

ここで衝突確率 $R(z)$ は電場の形状にのみ依存することから、 z のみの関数であると仮定した。また、微小区間で発生するイオン数 dn_{ion} は電子の持つエネルギー E 、真空容器内の残留ガス密度 n_R 、単位時間あたりに微小区間を通過する電子数 N_e 、イオン化断面積 $\sigma(E)$ を用いて、

$$dn_{ion} = N_e n_R \sigma(E) dz \quad (E.3.3)$$

と表すことができる。このとき、電子の持つエネルギー E はカソード部の電場ポテンシャルに依存することから z のみの関数と関数であると仮定する。式 (E.3.2) 及び式 (E.3.3) を z について積分することで、衝突イオン数 N_{ion} を

$$N_{ion} = N_e n_R \int R(z) \sigma(E) dz \quad (E.3.4)$$

と表すことができる。ここで、残留ガス密度 n_R を理想気体と仮定すると、真空圧力 P 、ボルツマン定数 k_B 、温度 T から $n_R = P / k_B T$ と表される。また、電子数 N_e は光電流 I と素電荷 e から $N_e = I / e$ となることから、式 (E.3.4) は

$$\frac{d\eta}{dt} = -\frac{\sigma_D P I}{e k_B T S} \int R(z) \sigma(E) dz \eta \quad (E.3.5)$$

となる。温度 T が時間によらず一定で、真空圧力 P と光電流 I が時間に依存すると仮定して式 (E.3.5) を解くと、

$$\eta = \eta_0 \exp\left(-\frac{\int J \times P dt}{e}\right) \quad (E.3.6)$$

$$\theta = \frac{ek_B T}{\sigma_{NEA}} \int \rho(z) \sigma(E) dz \quad (E.3.7)$$

となる。ここで、電流密度 $J = I/S$ を導入し、 P は真空圧力、 Θ は真空度と電子発生領域の面積で規格化された量子効率劣化の寿命を表している。

F 波長とエネルギー

波長とエネルギーの関係は、

$$E = hc/\lambda \quad (F.1)$$

である。 E はエネルギー J, h はプランク定数、 c は光の速度であり、 E を電気素量で割るとエネルギー eV が与えられる。

250	4.962856								
260	4.771977								
		460	2.697205						
270	4.595237			470	2.639817	660	1.87987		
280	4.431122			480	2.584821	670	1.851812		
290	4.278325			490	2.53207	680	1.82458		
300	4.135714			500	2.481428	690	1.798136		
310	4.002304			510	2.432773	700	1.772449		
320	3.877232			520	2.385989	710	1.747485	860	1.442691
330	3.75974			530	2.34097	720	1.723214	870	1.426108
340	3.649159			540	2.297619	730	1.699608	880	1.409902
350	3.544897			550	2.255844	740	1.676641	890	1.394061
360	3.446428			560	2.215561	750	1.654285	900	1.378571
370	3.353281			570	2.176691	760	1.632519	910	1.363422
380	3.265037			580	2.139162	770	1.611317	920	1.348602
390	3.181318			590	2.102905	780	1.590659	930	1.334101
400	3.101785			600	2.067857	790	1.570524	940	1.319909
410	3.026132			610	2.033958	800	1.550893	950	1.306015
420	2.954081			620	2.001152	810	1.531746	960	1.292411
430	2.885382			630	1.969387	820	1.513066	970	1.279087
440	2.819805			640	1.938616	830	1.494836	980	1.266035
450	2.757142			650	1.908791	840	1.477041	990	1.253247
						850	1.459664	1000	1.240714

TableF.1 波長 nm とエネルギー eV の換算表。

謝辭

参考文献

- [0-1] 正木一成“CsKTe薄膜によるGaAs NEA活性化”2018年度修士論文
- [0-2] 横田温貴“マルチアルカリフォトカソードの寿命特性の研究”H26年度卒業論文
- [1] 西村武“位相空間回転によるリニアコライダーのための高ルミノシティビーム生成x-zエミッタンス交換の特性評価” H30年度卒業論文
- [2] 田村遼平“位相空間回転によるリニアコライダーのための高ルミノシティビーム生成x-yエミッタンス交換の特性評価” H30年度卒業論文
- [3] D.T. Pierce, et al., Appl. Phys. Lett. 26, 670 (1975)
- [4] N. Yamamoto, et al., Proc. PASJ2015 WEP042
- [5] N. Chanlek, “Quantum Efficiency lifetime studies using the photocathode preparation experimental facility developed for the ALICE Accelerator”, (2011) Ph.D. Thesis
- [6] M. Kuriki, “Foundation of Electron Accelerator”
- [7] M. Woods, “Polarization at SLAC” SLAC-PUB-6694 1995
- [8] T. Nakanishi, et al., Phys. Lett. A 158 (1991) 345-349
- [9] T. Nishitani, et al., J. Appl. Phys. 97, 094907 (2005)
- [10] B. Goldman, D. Szostak, Appl. Phys. Lett. 26 (1975) 111-113
- [11] T. Wada et al., Surf. Sci. 285 (1993) 188-196
- [12] H. Fischer, P. Drescherm, E. Reichert, SLAC-R-432 (1993)
- [13] H. Iijima, et al., Proc. of International Particle Accelerator Conf. (IPAC2010), TUPE086
- [14] 三好健太郎“NEA-GaAs光陰極におけるイオン衝突の影響の研究”(2013年度修士論文)
- [15] 正中智慧“高輝度放射光源のためのGaAs光陰極寿命の温度依存性についての研究”(2009年度修士論文)
- [16] L. Diederich, et al., Surf. Sci. 349 (1996) 176-184
- [17] C.I. Wu, A. Kahn, Appl. Surf. Sci. 162-163 (2000) 250-255
- [18] Jai Kwan Bae, Alice Galdi, Luca Cultrera, Frank Ikponmwen, Jared Maxson, and Ivan Bazarov. “Improved lifetime of a high spin polarization superlattice photocathode.” 2019.
- [19] 内田和秀.“ GaAs フォトカソードの CsTe 薄膜による NEA 活性化の研究”. 2016.
- [20] J.Bae, I.Bazarov, L.Cultrera, P.DiGiacomo, Cornell University, Ithaca, New York. “LONG LIFETIME SPIN-POLARIZED GaAs PHOTOCATHODE ACTIVATED BY Cs₂Te.” 2018.
- [21] 小杉直, 郭磊, 高嶋圭史, 真野篤志, 保坂将人, 加藤正博. “Cs-K-Sb のヘテロ結合による GaAs フォトカソードの NEA 活性化.”
- [22] “先進加速器のための緑色励起・高耐久マルチアルカリフォトカソード”(著:山本記史)

- [23] Q.E. Tereshchenko, et al., Appl. Surf. Sci. 142 (1992) 75-80
- [24] 金原粲著 “薄膜の基本技術” 東京大学出版会
- [25] Saesgetters社カタログ(www.saesgetters.com)