

2021 年度卒業論文

Cs, K, Sb 及び O₂を用いたヘテロ接合による
GaAs カソード活性化実験

広島大学理学部物理学科

加速器物理学研究室

B181637 岸 美里

指導教員・主査：栗木 雅夫 教授

副査：高橋 弘充 准教授

目次

第1章	序論	1
第2章	NEA-GaAs フォトカソード	3
2.1	NEA-GaAs フォトカソードによるスピン偏極電子の生成	3
2.2	NEA-GaAs フォトカソードの劣化プロセス	5
2.3	ヘテロ接合による NEA 表面活性化	8
2.4	CsKSb を用いたヘテロ接合による NEA 活性化	10
第3章	NEA-GaAs フォトカソード活性化実験	11
3.1	実験概要	11
3.2	実験装置	11
3.2.1	カソード及び蒸着源	11
3.2.2	真空容器	12
3.2.3	真空ポンプと真空計	13
3.2.4	水晶振動子膜厚計	14
3.2.5	光学系	14
3.3	実験手順	16
3.3.1	極高真空の確立	16
3.3.2	GaAs 基盤の表面処理	18
3.3.3	CsKSb の蒸着方法	19
3.3.4	量子効率の測定方法	20
第4章	実験結果及び考察	22
4.1	CsKSb の成膜結果	22
4.2	Cs、K の追蒸着	25
4.3	Sb 膜厚の推定	28
第5章	まとめと今後の課題	29
付録		30
A.	量子効率の計算	30
B.	水晶振動子膜厚計	30
C.	波長とエネルギーの関係	33
D.	NEA-GaAs カソードの劣化に対するモデル式	34
D.1	Cs 熱脱離	34
D.2	ガス吸着	34
D.3	Ion Back Bombardment	35
謝辞		37
参考文献		38

第1章 序論

現代科学の発展において加速器は必要不可欠なものであり、素粒子実験、物性物理学、生物学、薬学などの基礎科学、応用科学をはじめ、工業的、医療現場での診断や治療など応用・実用を含む様々な場面で利用されている。加速器とは、荷電粒子を加速電場内で加速し、粒子に運動エネルギーを与えて粒子の持つエネルギーを増大させる装置のことである。粒子軌道を曲げ、電子のシンクロトロン放射による放射光を実験に利用する放射光実験用加速器や、加速させた電子をターゲットに当て、制動放射により発生する X 線を用いる医療用線形加速器等、用途によって様々な種類がある。中でも、電子・陽電子ビームを正面衝突させて素粒子実験を行う、衝突ビーム型加速器(コライダー)は 1960 年代以来広く利用され大きな成果を上げてきた。現在までに建設された衝突ビーム型加速器はほとんどがシンクロトロンと蓄積リングからなる円形加速器であるが、近年、ILC(国際リニアコライダー)と呼ばれる線形加速器によるコライダーが日米欧共同で開発が進められている。円形のコライダーは、リング内を多数回周回させるので、一回の加速量が限定的でも大きなエネルギーが得られる点、一度生成したビームを繰り返し使用できる等の利点から、コライダーの主流とされてきた。一方で、粒子の軌道を曲げる際に発生するシンクロトロン放射によるエネルギーの損失はエネルギーの 4 乗で発散するため、100 GeV 以上の電子ビームを得るのが非常に困難である。より高いエネルギーを得るためには、ビームを周回させないリニアコライダーが必須である。

リニアコライダー実現の技術的課題は、ビームの衝突回数が一回のみであるので、円形コライダー程度のルミノシティ（反応断面積あたりの単位時間あたりにおこる反応回数。コライダー性能の指標となる。）を得るのが難しいことにある。ルミノシティはビームの密度に比例する。そこでリニアコライダーはビーム電流を増やす代わりに、ビームサイズを小さく絞ることで、ビームの密度、そしてルミノシティを向上させている。

円形コライダーで必要となるビーム電荷量は、周回軌道をめぐるビーム電流の数千分の 1 となる。ビーム電流が軌道をおよそ 2 時間程度周回することから、新たに生成するビームは 7200 分の 1 程度となるからだ。リニアコライダーではビーム電流を抑えた設計としているが、必要となるビーム量はそれでも円形加速器の二桁程度大きい値となる。故に、電子源の性能向上はリニアコライダーの性能向上に重要な役割をもつと言える。

数ある電子源のうち高性能電子源として挙げられるのが、レーザー光を当て、光電効果により電流を引き出すフォトカソードである。フォトカソードの中でも、NEA-GaAs フォトカソードは、高い量子効率、低いエミッタンス、90%を超えるスピン偏極電子を放出できるとして ILC での利用が期待されている。スピン偏極は素粒子の反応を制御し、実質的にルミノシティを向上させ、さらに物理感度を上昇させる大きな役割を果たす。

このカソードは、GaAs の清浄結晶表面に Cs-O を蒸着させ、NEA(Negative Electron Affinity : 負の電子親和力)表面を生成することでカソードとして機能するようになる。しかし、Cs-O による NEA 表面は化学的に不安定で、熱脱離、残留ガスの吸着、陽イオンのカソードの逆流により容易に劣化する。Cs-O に変わる活性化手法として、今までに、より化学的に安定な CsTe、CsKTe、CsSb などの半導体膜を界面に生成したヘテロ接合による NEA 活性化が確認されている。ヘテロ接合とは、格子定数や結晶構造の近い、異なる種類の半導体同士の接合のことである。表面半導体の仕事関数が p 型 GaAs 半導体のバンドギャップより小さければ、実効的に GaAs を NEA 状態とすることができる。

本研究では、CsKSb を用いたヘテロ接合による NEA 表面の生成を試みた。第 3 章にてその実験装置と実験手順、第 4 章にて実験結果及び考察について記述する。

第2章 NEA-GaAs フォトカソード

2.1 NEA-GaAs フォトカソードによるスピン偏極電子の生成

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底の差）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図 2.1 に示す。真正 GaAs は図 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。図 2.1(b) に示す Zn をドープした 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。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 はドープ量 N_A によって制御され、次の関係式であらわされる。[1]

$$x = \sqrt{\frac{2\epsilon V_b}{eN_A}} \quad (2.1)$$

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。

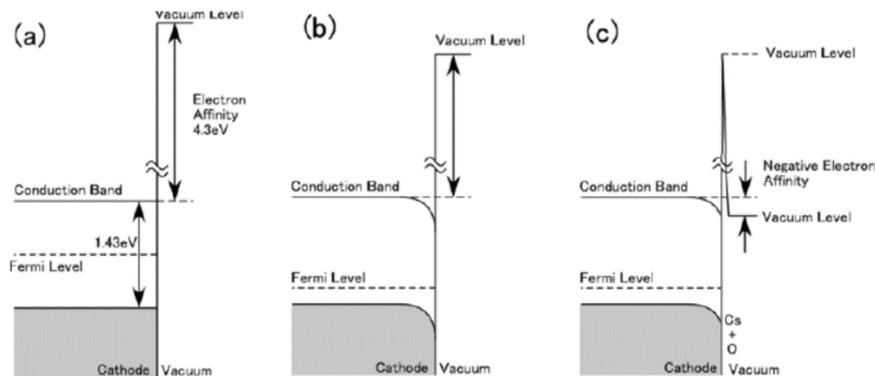


図 2.1 GaAs のエネルギー準位模式図。(a)真性 GaAs (b)p-type GaAs (c) NEA-GaAs

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。[3]

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。図 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 1.43eV 以上、1.77eV 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 $m = -3/2, m = -1/2$ 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。

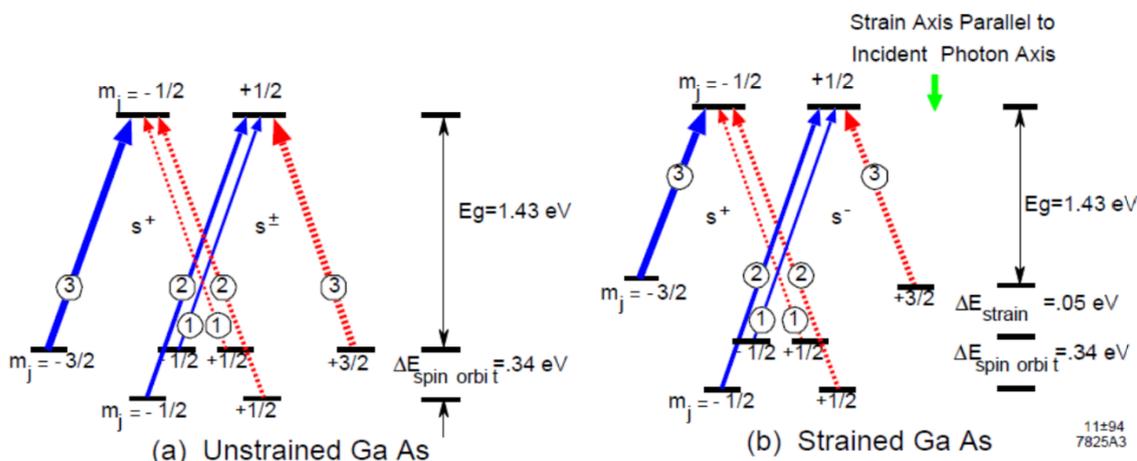


図 2.2 GaAs のバンド構造と伝導帯への光子による励起の様子[4]。(a)はバルクの GaAs 結晶、(b)はゆがみ GaAs 結晶についての図。角運動量 3/2 状態の縮退が歪みによって解かれている。

ビーム偏極度は

$$P = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} \quad (2.2)$$

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 $J=2/3$ 単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 $m=\pm 3/2$ 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[5]、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[6]。

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ため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。

(正木一成“CsKTe 薄膜による GaAs の NEA 活性化”(2018 年度修士論文)[2]より引用、一部改変。)

2.2 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り、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。その概図を図 2.3 に示す。

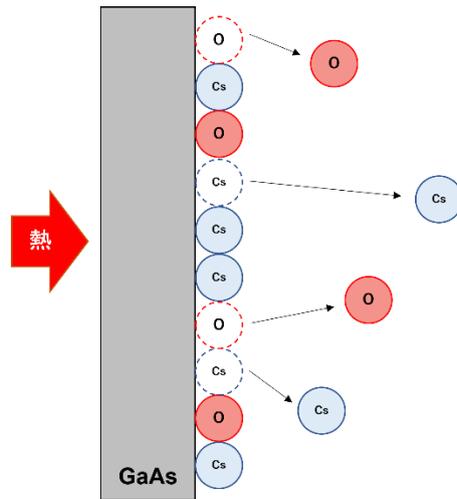


図 2.3 熱脱離の模式図。Cs の熱脱離による劣化プロセスの概図。Cs が脱離することで NEA が失われる。

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 1.0~2.0eV であると推定されている[7][8][9]。Cs の熱脱離によるカソードの劣化をモデル式で表すと、(導出は付録 D.1 で述べる。)

$$\eta = \eta_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{td}}\right) \quad (2.3)$$

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、

$$\tau_{td} = -\frac{1}{\nu} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.4)$$

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[T]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は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[10]。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

真空中残留ガスの NEA 表面への吸着とは特定の分子が表面に吸着し化学反応を行うことで、NEA 活性が失われる現象である。ガス吸着を表した概図を図 2.4 に示す。

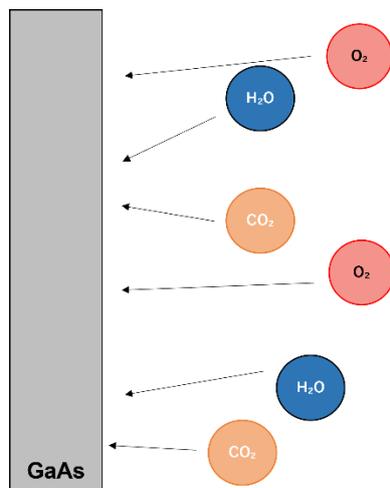


図 2.4 ガス吸着による劣化プロセスの概図。チェンバー内の残留ガスが表面に吸着することで NEA 表面が劣化する。

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

$$\eta = \eta_0 \exp\left(-\frac{\int P dt}{\tau_a}\right) \quad (2.5)$$

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。[11]

(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図 2.5 に示す。

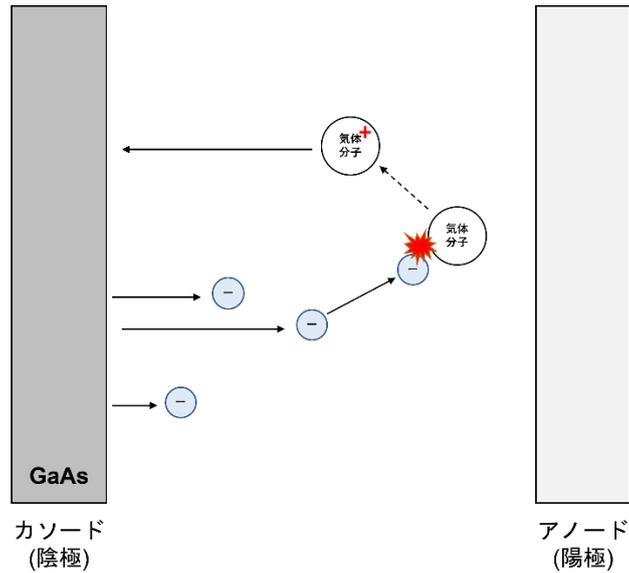


図 2.5 IBB による劣化プロセスの概図。逆流した陽イオンが表面に衝突し、NEA 表面が破壊される。

イオン逆流による劣化をモデル式によって表すと、(導出は付録 D.3 で述べる)

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

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。[11]

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。

(正木一成“CsKTe 薄膜による GaAs の NEA 活性化”(2018 年度修士論文)[2]より引用、一部改変。)

2.3 ヘテロ接合による NEA 表面活性化

Cs-O による NEA-GaAs カソードに代わり、高耐久の NEA-GaAs カソードとしてこれまでに CsTe、CsKTe、CsSb のヘテロ接合による NEA 表面活性化が確認されている。

ヘテロ接合とは、格子定数や結晶構造の近い、異なる種類の半導体同士を接合させる接合のことである。そして、ヘテロ接合による GaAs と蒸着分子との結合は、Cs-O 蒸着時の電気二重層による結合よりも強い結合のため、より強固な表面となる。以下にヘテロ接合を用いた時のエネルギー準位の図を示す。

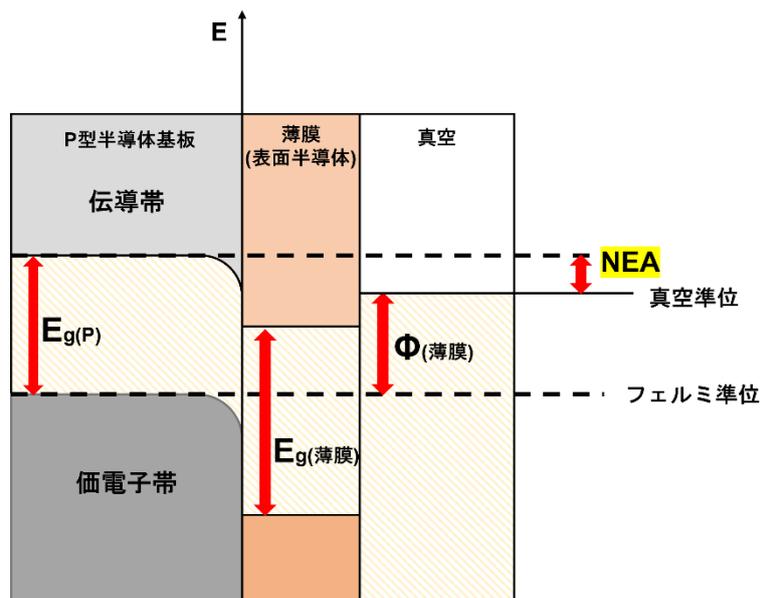


図 2.6 ヘテロ接合による NEA 表面が生成されたときのエネルギー準位図。バルク半導体 (Bulk Semiconductor) である p 型半導体のバンドギャップを $E_g(P)$ 、表面半導体のバンドギャップを $E_{g(薄膜)}$ 、薄膜の仕事関数を $\Phi_{(薄膜)}$ としている。

このように、バンドギャップの異なる半導体同士が接合すると、フェルミ準位がそろるようにして接合される。バンドギャップの準位幅は変わらず接合するため、接合する表面半導体の仕事関数よりも P 型半導体のバンドギャップの方が大きければ NEA 状態となる。フェルミ準位を E_f 、P 型半導体の伝導体の底の準位を $E_{C(P)}$ として具体的に式で表すと以下のようなになる。

$$E_{C(P)} - E_f > \phi_{(薄膜)}$$

今回用いる P 型半導体の GaAs は、バンドギャップが 1.43 eV であることから、このエネルギーの波長を当て、光電流を得ることができればヘテロ接合による NEA 表面活性化ができていけると言える。

2.4 CsKSb を用いたヘテロ接合による NEA 活性化

CsKSb を薄膜とした NEA-GaAs カソードの研究がこれまでになされ、先行研究“Cs-K-Sb のヘテロ接合による GaAs フォトカソードの NEA 活性化”(名古屋大学)[12]では、最高で、波長 532 nm での量子効率 η は約 8 %、860 nm での量子効率 η は 2.4×10^{-3} % と非常に高い量子効率 η が得られている。また、カソードの寿命も非常に長く、200 時間の測定時間で量子効率 η は減少していないと報告されている。

名古屋大学の蒸着方法としては、まず、GaAs 基板を 500 °C で 1 時間加熱洗浄した後、100 °C 程度まで冷却し、この温度を維持した状態で行っている。この状態で初めに Sb を目標膜厚まで蒸着、次に 532 nm のレーザーを用いて量子効率 η が一定となるまで K を蒸着、最後に量子効率 η が一定となるまで Cs を蒸着するといった構成である。これを同じ Sb 膜厚ごとに複数回行っている。この蒸着試験の結果、Sb 膜厚 5 nm (CsK₂Sb 膜厚 25 nm) で、波長 532 nm での量子効率 η は 8 %、860 nm での量子効率 η は 2.4×10^{-3} % と高い量子効率 η を得られている。また、カソード寿命は測定時間 200 時間の時点でも量子効率 η の減少は見られていない。以下に Sb 膜厚 5 nm (CsK₂Sb 膜厚 25 nm) のダーク寿命を示す。

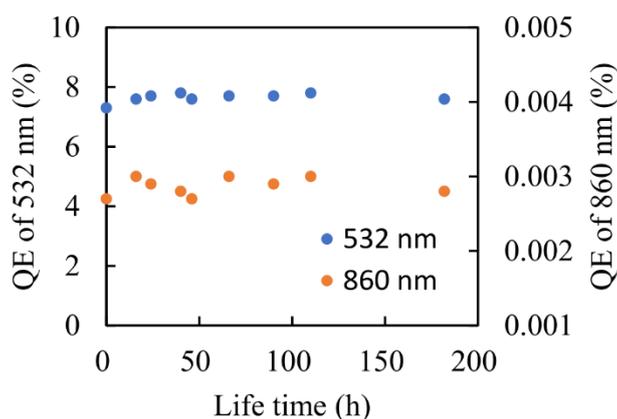


図 2.7 Sb 膜厚 5 nm (CsK₂Sb 膜厚 25 nm) のダーク寿命。200 時間経過しても量子効率の減少はほとんど確認されず、寿命の面でもこのカソードは非常に優れていることが分かる。

(小杉直 et.al “Cs-K-Sb のヘテロ接合による GaAs フォトカソードの NEA 活性化”2020 名古屋大学(PASJ2020 THPP49)[12]より引用)

第3章 NEA-GaAs フォトカソード活性化実験

3.1 実験概要

本実験では、SUS 製の真空容器中をベーキングし、段階的に真空度を高め、最終的に 1×10^{-9} Pa での極高真空下で蒸着試験を行った。蒸着源には粒状の Sb、線状ディスペンスーの Cs、K を用い、水晶膜厚計(INFICON : Q-pod)にて膜厚を測定しながら蒸着を行った。蒸着中、後には、後の 3.3.4 節で示す 9 種類の波長をカソードに当て、光電効果によって得られた光電流を 10 M Ω の抵抗を介して電圧として測定し量子効率の変化をみた。

3.2 実験装置

3.2.1 カソード及び蒸着源

本実験には住友電工社製の Zn ドープの p 型 GaAs 半導体基盤を用いた。基板は 2 インチのウエハ形で、バックされて供給される。本装置に装着するため、このウエハを四分割し、使用する。また表面には酸化膜が形成されているため、下記の洗浄により酸化膜を除去する。GaAs 基盤はカソードホルダーに装着前にアンモニウム系の薬品セミコクリーン 23 に 5 分程度浸し、純水で 3 回、エタノールで 1 回ゆすいだ後、He ガスでブローし表面の洗浄を行った。

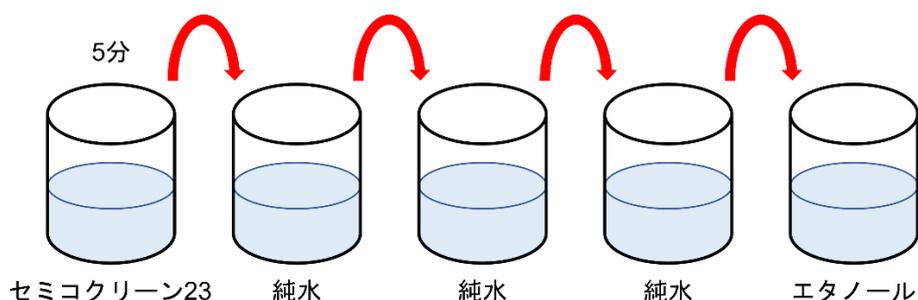


図 3.1 GaAs 基盤洗浄手順。真空容器に入れる前に皮脂や真空外での汚れを落とす目的で行う。液体での洗浄後は He ガスでブローし、表面が他分子と反応しないようにする。

洗浄後はカソードホルダーに基盤を固定させる。SUS304 製の基盤接着台に In(インジウム)で接着し、上から中央に直径 10 mm 程度の穴の開いた SUS304 製の板を被せて 4 隅をナットで固定する。基盤接着台の下には基盤加熱用のヒーター、バイアス電圧をかけるための電圧印加用ケーブル、熱電対が取り付けられている。

蒸着源には Cs、K、Sb を用いた。Cs、K については SAES Getters 製の線状ディスペン

サーを用いている。線状ディスペンスーとは、断面が台形の細い金属管に各金属が詰め込まれており、一辺に蒸気排出用のスリットがある。このディスペンスーに電流を流すことで、中にある金属が加熱され蒸気となってスリットから放出される。発生した蒸気がカソードと水晶膜厚計の両方に均等に当たるように、2本のディスペンスーをそれぞれスリットが外向きになるように設置した。Sb は粒状の Sb をバスケット型のタングステン線に入れ、タングステン線に電流を流して加熱をすることで Sb を蒸発させた。さらにタングステン線バスケットには、蒸気が一方向からのみ出るようにするため、横に穴の開いた金属マスクを被せている。

これらの蒸着源を一枚の金属板と導線が繋がるように固定し、短絡がないか確認した後、蒸着装置内で位置を調整できるように Z ステージと呼ばれる移動ステージに固定した。

3.2.2 真空容器

蒸着試験を行う真空容器には SUS304 製のものを用いた。この真空容器には 3.2.1 で記述したカソードホルダー、Z ステージに加え、光導入用のビューポート、酸素導入用バルブ、ターボポンプ(粗排気用)接続用のアングルバルブ、真空圧力測定機器、イオンポンプ、NEG ポンプ、水晶膜厚計が備えられている。Z ステージは水平方向の移動が可能で、蒸着させる金属を常にカソードと膜厚計の目の前に配置することができる。また、水晶膜厚計は鉛直方向の移動が可能で、蒸着時以外は上側に移動させることでビューポートから内部の様子を確認できるようになっている。

真空容器本体に Z ステージ、カソードホルダー等を装着させるときには銅製のガスケットを連結部分に入れ込み、隙間がなくなるようにしている。このガスケットは装着し直す度に新しいものに取り替える。部品装着後は粗排気を行った後、連結部分に He ガスを吹きかけ、QMS(Quadrupole Mass Spectrometer)にて He が検出されないことを確認しリークチェックとした。蒸着前には真空容器をベーキングし 1×10^{-9} Pa の極高真空下で蒸着を行った。真空引きの詳細は 3.3.1 節で記述する。

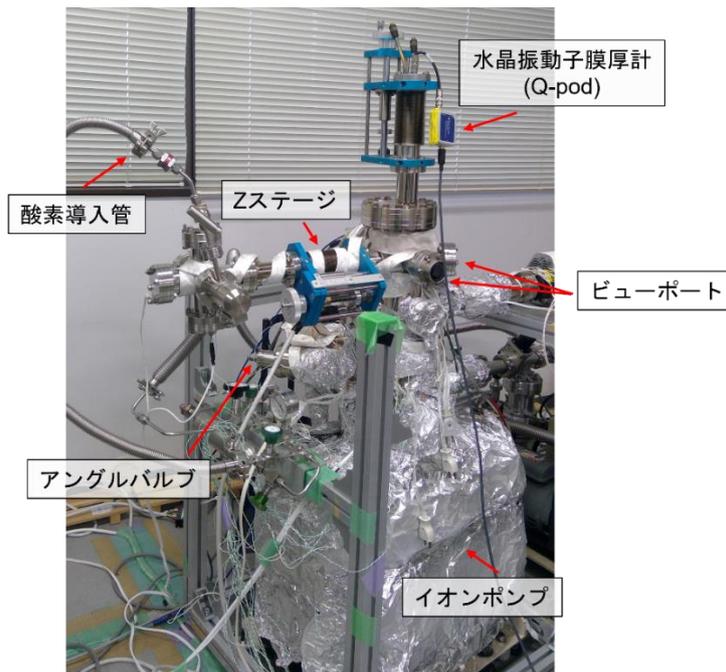


図 3.2 真空容器の外観写真。

3.2.3 真空ポンプと真空計

今回用いた真空ポンプは粗排気目的の油回転ポンプ、ターボポンプ、極高真空にするための NEG ポンプ、イオンポンプの 4 種類である。

① 油回転ポンプ

油回転ポンプは大気圧から使用できる真空ポンプで、吸気口から吸入した空気を油で密閉しながら容器内で回転させて排出口で排出する仕組みである。このポンプによって、大気圧から 1 Pa 程度までの低真空をつくることができる。[13]

② ターボ分子ポンプ

ターボ分子ポンプはある程度の排気を行った環境下から用いることができ、上部にある吸気口から吸入した空気を動翼に通し、動翼から得た運動量によって本体下部にある排気口から排気する仕組みである。動翼は 1 秒間に数万回転しているため、大気圧力下では使用することができない。故に、油回転ポンプと併用することが必須である。このポンプによって 1×10^{-6} Pa 程度までの超高真空をつくることができる。[13]

③ NEG ポンプ

NEG(Non Evaporable Getter : 非蒸発型ゲッター)ポンプは本体のゲッター材に活性ガスを吸着させて排気する、溜め込み式の真空ポンプである。溜め込み式であるために、ゲッター材に許容量のガスが吸着すると排気機能を失う。故に、真空ポンプとして使用する際には、

粗排気系の真空ポンプを用いながら本体を高温で加熱して活性化させ、清浄な表面にする必要がある。活性化後の NEG ポンプは排気速度も大きく、 1×10^{-9} Pa 以下の極高真空を作り出すことが可能である。[13][14]



図 3.3 SAES 社製 NEG ポンプ : CapaciTorr® D 400[6]

④ イオンポンプ

イオンポンプは NEG ポンプ同様、溜め込み式の真空ポンプである。まず、チタン製の平行陰極板に高電圧と磁場をかけ、陰極側から発生した電子が気体分子に衝突することでイオンが生成される。そして、そのイオンがチタン板を叩き、弾き出されたチタンイオンが中央に設置された陽極に付着することでゲッタ面を生成する。このゲッタ面が気体分子を吸着することで排気を行う仕組みである。ターボ分子ポンプなどで高真空状態にした後に超高真空や極高真空を作り出す際に用いる。[14]

真空圧力の計測にはターボ分子ポンプが主力の時(真空度 1×10^{-6} Pa)は PFEIFFER VACUUM 社製の CCG(Cold Cathode Gage)で計測し、イオンポンプを起動させ閉鎖排気を行う際(真空度 1×10^{-6} Pa 以下)にはエクストラクターゲージを使用した。

3.2.4 水晶振動子膜厚計

蒸着時の膜厚計には INFICON 社製の Q-pod を使用した。カソードと膜厚計の中心に蒸着源を設置し、発生した蒸気がカソードと膜厚計に均等に付着するようになっている。水晶振動子は物質の付着による振動数の変化を読み取ることで膜厚を推計している。蒸着させる物質によって密度が異なるので、計測前に予め物質密度を指定し、物質ごとに計測を行う。(水晶振動子膜厚計の詳しい説明は付録 B にて記述する。)

3.2.5 光学系

量子効率を測定するための光源には浜松ホトニクス社製の Xe 白色ランプ L2273、分光器は HORIBA 製作所製の MicroHR を用いた。MicroHR で分光された光は 500 nm 以上で

指定波長以外に 2 次光が発生しているのを、透過限界波長が 520 nm のシャープカットフィルターを分光器と最初の凸レンズの間に入れ込み、低波長成分を取り除いた。また、バックグラウンドの測定には分光器出口に設置した電動シャッターを用いている。

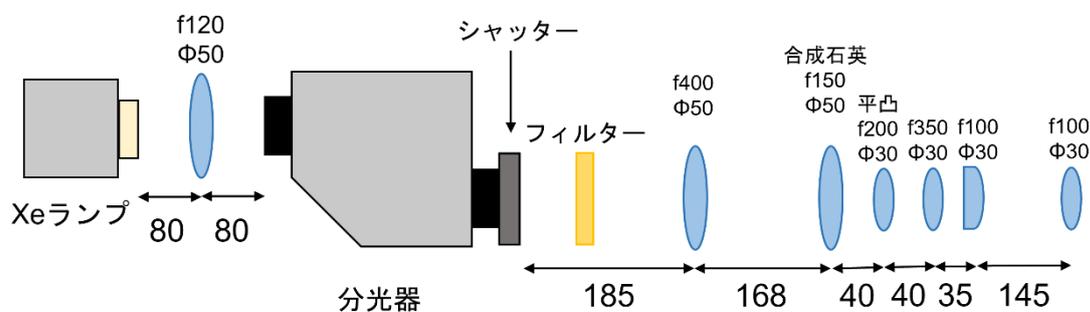


図 3.4 光学系の設計模式図。フィルターは 520 nm 以上の波長を用いる時のみ入れる。

以下に上記の光学系における 300 nm～950 nm までの 10 nm ごとのランプパワースペクトルを示す。量子効率計算時には、ビューポートの透過率を考慮し、0.9 倍した値を用いている。

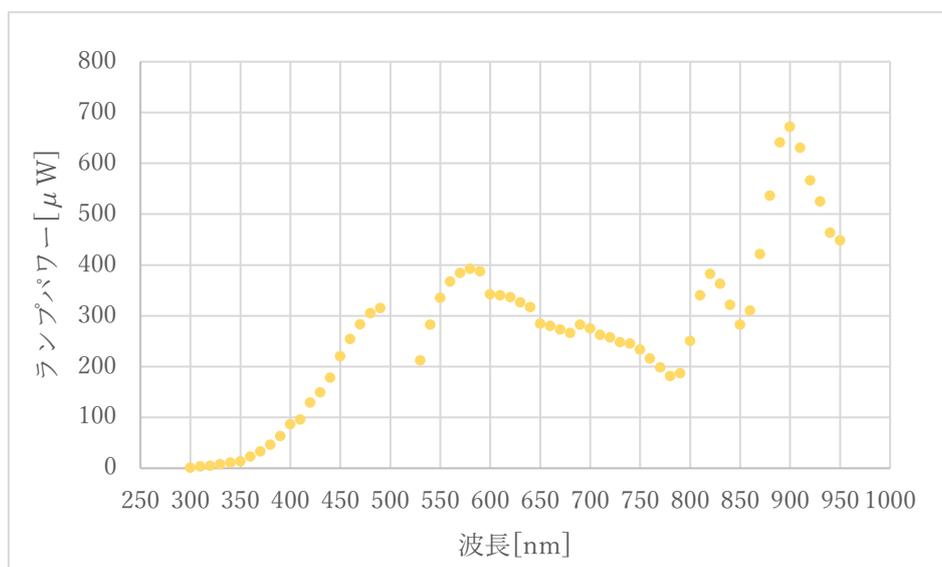


図 3.5 波長 λ [nm] ごとのランプパワー P [μW]。500 nm 以上の波長にはシャープカットフィルターを入れ高調波を遮断している。500～520 nm の波長はシャープカットフィルターの影響で正確な値が測定できないため、ここには載せていない。

3.3 実験手順

3.3.1 極高真空の確立

薄膜生成には非常に高い真空圧力(1.0×10^{-8} Pa 以下)が必要である。そのため、3.2.2 で記述した通り各部品を真空容器に設置後、油回転ポンプ、ターボ分子ポンプにて 1×10^{-4} Pa 程度の真空度にしてから接続部からのリークがないかの確認作業を行った。その後、ベーキングにより真空容器内壁の脱ガスを行った。

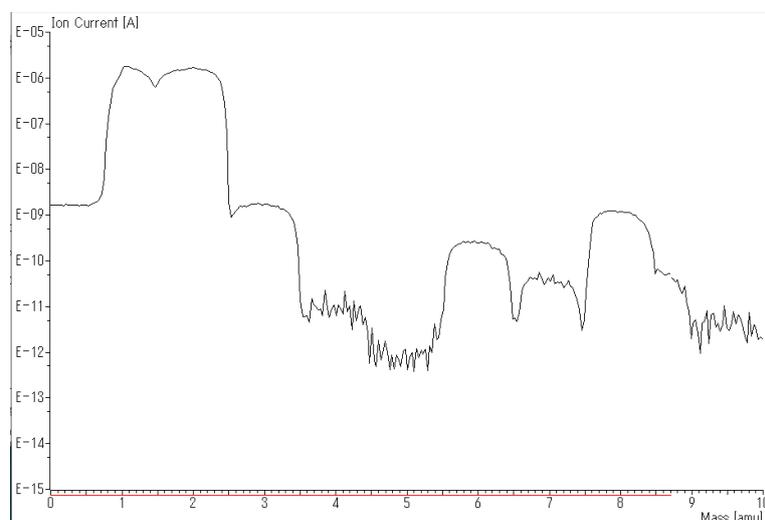


図 3.6 QMS で質量分析を行った結果。接続部に吹き付けた He(質量 4 amu)が検出されていないことから、真空容器にリークがないことが分かる。

図 3.6 は真空容器を粗排気した状態で、外部からヘリウムガスを接続部などに吹き付けたときに、Qmass により測定したマスペクトルである。リークが存在する場合、ヘリウムガスが内部に混入し、ヘリウムの質量ピークに相当する 4 に信号が観測される。図 3.6 では質量数 4 の信号はノイズレベルであることから、リークは観測可能量以下であることが結論できる。

ベーキングとは、真空容器全体の温度を 200 度 C 程度に維持し、真空壁に吸着されている気体分子を脱離させ、真空壁からのガス放出を減少させる手法である。閉鎖された真空排気系では、平衡真空圧力 P [Pa]は次式のように排気速度 V [m³/s]と容器内壁からのガス放出係数 Q [Pa.m/s]を用いて、

$$P = \frac{SQ}{V}$$

と表される。 S は表面積である。ベーキングによるガス放出レート Q の減少により到達真

空圧力が決まる。ベーキングは容器本体にリボンヒーターを巻き付け、その上からアルミホイルを被せて熱が均等に伝わるようにし、加熱を行った。また、熱電対を各所に取り付けて加熱中の温度管理を行っている。加熱のための電源はスライダック(可変電圧器)を用い、電圧を変えながら温度調整をした。ベーキング温度は200℃程度まで3日ほどかけて徐々に昇温し、200℃の状態を4日間維持した。その後、降温中に3.2.3で記述したNEGポンプの活性化を1回5分程度で11回行い、合計1時間程度の活性化時間をとった。降温とNEGの活性化に伴って真空圧力は 1×10^{-6} Paまで下がり、アングルバルブを軽くしめて粗排気系と隔離しても圧力が上昇しなくなった時点でアングルバルブを完全に閉じる。これ以降は閉鎖排気(NEGポンプとイオンポンプ)によって真空圧力を下げていく。アングルバルブを閉めてから約16時間後には 9.7×10^{-9} Paの極高真空に達し、最終的に 4.5×10^{-9} Paの真空圧力が得られた。

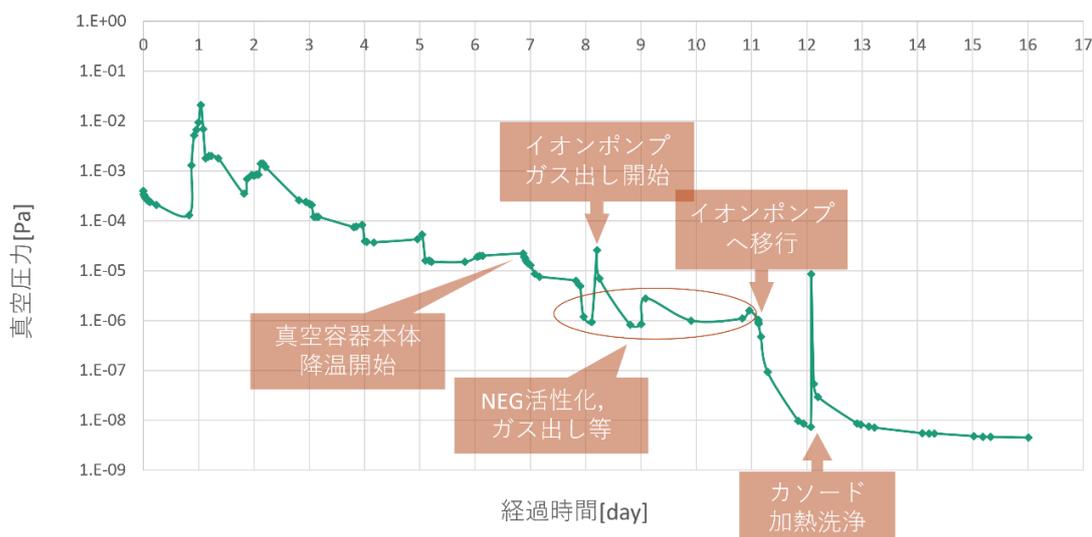


図 3.7 ベーキング中の真空圧力の変化。横軸に加熱開始からの時間[Day]、縦軸に加熱開始からの真空圧力[Pa]の変化を示している。真空ポンプのガス出し(活性化)やカソードの加熱洗浄などで一時的に真空圧力が上昇しているが、すぐに真空圧力は下がっている。



図 3.8 ベーキング中の真空容器本体写真。巻かれたアルミホイルは保温と容器全体の温度の均一性を保つ役割がある。

3.3.2 GaAs 基盤の表面処理

高耐久な NEA-GaAs フォトカソードの生成には清浄な GaAs 表面であることが非常に重要である。本実験では、化学処理と加熱洗浄によって表面の洗浄を行った。化学処理については 3.2.1 で記述した要領で行っている。加熱洗浄は GaAs を真空容器に挿入後、カソード下部に取り付けたヒーターを用い、スライダックを 60 V に調整して 450 °C まで加熱した。高温になりすぎると As が昇華する、GaAs の結晶構造の破壊が起こるといった可能性があるため、450 °C に達したら電圧を 0 V にしてすぐに降温を行った。カソードの温度が上がるにつれて真空度が悪化していることから、カソード本体から付着物が脱ガスしていることが確認できる。

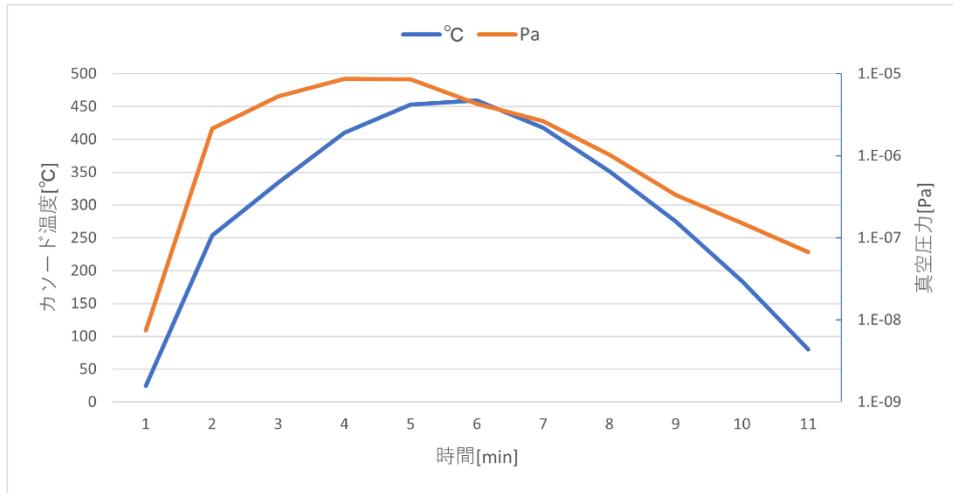


図 3.9 カソード加熱洗浄時の温度と圧力変化。横軸を時間[min]、縦軸を左側カソード温度[$^{\circ}\text{C}$]、右側真空圧力[Pa](対数表示)で示している。

3.3.3 CsKSb の蒸着方法

3.2.2、3.2.4 で説明した通り、蒸着源とカソード、膜厚計を所定の位置に設置した後、直流電源装置にて電流を制御しながら蒸着を進める。

今回は先行研究[12][15]に倣って蒸着試験を行った。最初に、室温の GaAs カソードに Sb を 50 \AA 蒸着させる。Sb 蒸着後、酸素導入用のリークバルブを開いて、真空計を見ながら $6.0 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ になるように導入する酸素の量を調節する。調節後はこの量を常時入れながら蒸着作業を行う。次に、室温のカソードに K、Cs の順に各 5 \AA ずつ蒸着させ、K と Cs の合計が 200 \AA になるまで続けた。最終的に最初の Sb と合わせて、CsKSb で計 250 \AA 蒸着させている。Sb 蒸着については蒸着速度が非常に遅かったため、複数回に分けて計 50 \AA 蒸着させている。

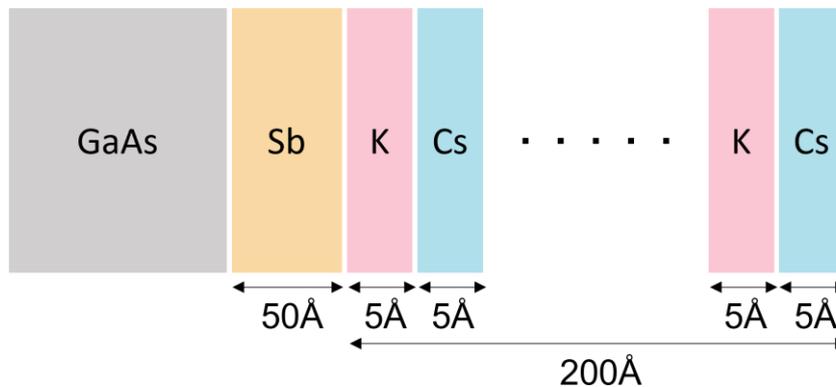


図 3.10 成膜の模式図。GaAs 表面に Sb 50 \AA 蒸着後、酸素雰囲気下で K、Cs の順に各 5 \AA ずつ蒸着させる。

3.3.4 量子効率の測定方法

量子効率の測定には、-200 V のバイアス電圧をかけたカソードに分光器で分光した特定波長の光を当てて行った。光を当てる前にはシャッターで光を遮断し、バックグラウンドの計測をしている。当てた波長の種類は以下の 9 種類である。蒸着中には K、Cs 合わせて 20 Å 蒸着するごとに各波長、約 100 回ずつ測定した。

波長[nm]	エネルギー[eV]	波長[nm]	エネルギー[eV]
910	1.36	730	1.70
890	1.39	620	2.00
870	1.43	410	3.03
830	1.49	350	3.54
780	1.59		

表 3.11 量子効率測定の際に用いた波長一覧。NEA 表面が生成されると GaAs のバンドギャップである 1.43 eV 相当の波長の光で光電流が得られるため、910 nm~620 nm は NEA 表面活性化確認のための波長領域である。410 nm~350 nm は CsKSb の仕事関数に相当する波長で、CsKSb が上手く蒸着されている際に光電流を得ることのできる波長領域である。

カソードには-200V のバイアス電圧をかけた状態で、光を照射し、光電効果の量子効率測定をおこなった。カソードで光電効果が生じると、電子がグラウンドに向けて移動する。この電流は、カソードから電源側に流れる電流として観測される。カソードと電源の間には 10 MΩ のシャント抵抗が直列に接続されており、その抵抗の両端電圧を測定することで、光電効果による電流を観測した。電圧[V]を読み取った後にシャッターを閉じて光を遮断し、バックグラウンドの電圧 V_{BG} [V]を測定した。光電効果による電流 I_{PE} は次式で表される。

$$I_{PE} = \frac{V - V_{BG}}{R}$$

ここで、 R はシャント抵抗の値である。量子効率 QE は

$$QE[\%] = \frac{I_{PE}[A]}{\lambda[m] \times P[W]} \times \left(\frac{hc}{e}\right) \times 100 \quad (3.1)$$

である（付録 A 参照）。 λ は光の波長、 P は光のパワーである。光のパワーは、図 3.5 にしめしたパワースペクトルの値にビューポートのすべての波長に透過率 0.9 を掛けた値を用いた。 h はプランク定数、 c は光速、 e は電気素量で、 $hc/e \doteq 1.24 \times 10^{-6}$ の定数である。量子効率の誤差は次式のように、求めた。各々、信号による誤差、バックグラウンドによる誤差である。

$$\begin{cases} \Delta QE_x = \left(\frac{\partial QE_x}{\partial V_x}\right) \Delta V_x \\ \Delta QE_{BG} = \left(\frac{\partial QE_{BG}}{\partial V_{BG}}\right) \Delta V_{BG} \end{cases} \quad (3.2)$$

これらの誤差が独立であると仮定して、次式のように二乗和をとり、量子効率の誤差とした。

$$\Delta QE[\%] = \sqrt{(\Delta QE_x)^2 + (\Delta QE_{BG})^2} \quad (3.3)$$

第4章 実験結果及び考察

本章では、CsKSb 成膜、および量子効率測定の結果をしめし、その結果について考察する。

4.1 CsKSb の成膜結果

3.3.3 で記述した蒸着方法で CsKSb を GaAs 上に成膜した。膜厚の合計は 250 Å である。図 4.1 は CsKSb 250 Å 蒸着させた直後の量子効率の各波長の値である。また、表 4.2 は CsK の膜厚 200 Å を蒸着した直後の各波長の具体的な量子効率と誤差を示す。測定波長は 3.3.4 節表 3.11 に示した通りである。今回の蒸着試験では、NEA 表面が生成されたときに現れる高波長領域(730 nm~890 nm)での量子効率はほとんど検出されなかった。これは GaAs 表面に NEA 状態が生成されておらず、GaAs のバンドギャップ程度の波長では光電流を引き出せていないことを意味する。また、低波長側(350 nm~410 nm)でも量子効率は得られておらず、CsKSb による半導体膜が上手く形成されていない可能性が高い。

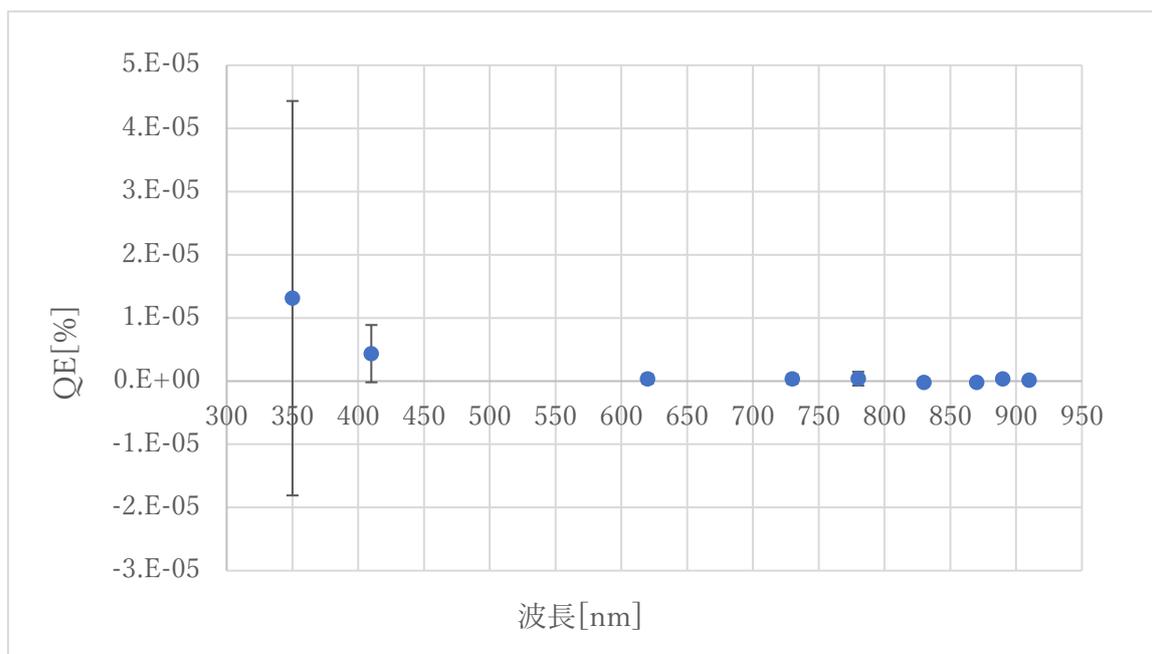


図 4.1 CsKSb を計 250 Å 蒸着させた直後の各波長の量子効率。エラーバーは誤差を示す。

波長[nm]/エネルギー[eV]	量子効率[%]	誤差[%]
910/1.36	1.3×10^{-7}	$\pm 2.7 \times 10^{-7}$
890/1.39	3.5×10^{-7}	$\pm 3.3 \times 10^{-7}$
870/1.43	-2.4×10^{-7}	$\pm 3.0 \times 10^{-7}$
830/1.49	-2.4×10^{-7}	$\pm 3.4 \times 10^{-7}$
780/1.59	3.9×10^{-7}	$\pm 1.1 \times 10^{-6}$
730/1.70	3.2×10^{-7}	$\pm 7.5 \times 10^{-7}$

620/2.00	3.4×10^{-7}	$\pm 7.4 \times 10^{-7}$
410/3.03	4.3×10^{-6}	$\pm 4.5 \times 10^{-6}$
350/3.54	1.3×10^{-5}	$\pm 3.1 \times 10^{-5}$

表 4.2 CsK を 200 Å (CsKSb 膜厚 250 Å) 蒸着した直後の各波長の量子効率と誤差。どの波長においても 1σ 以内の量子効率であり、有意な値ではないことが分かる。

次に、図 4.3 に CsKSb 250 Å を蒸着後、15 時間経過した時点での各波長の量子効率、表 4.4 に具体的な量子効率の値と誤差を示す。15 時間経過後も変わらず量子効率は見られなかった。誤差をみてもこれらが有意な値とは言えない。また、図 4.1 と違って負の値が見られることから、バックグラウンドの長期的な変動があることを示している。

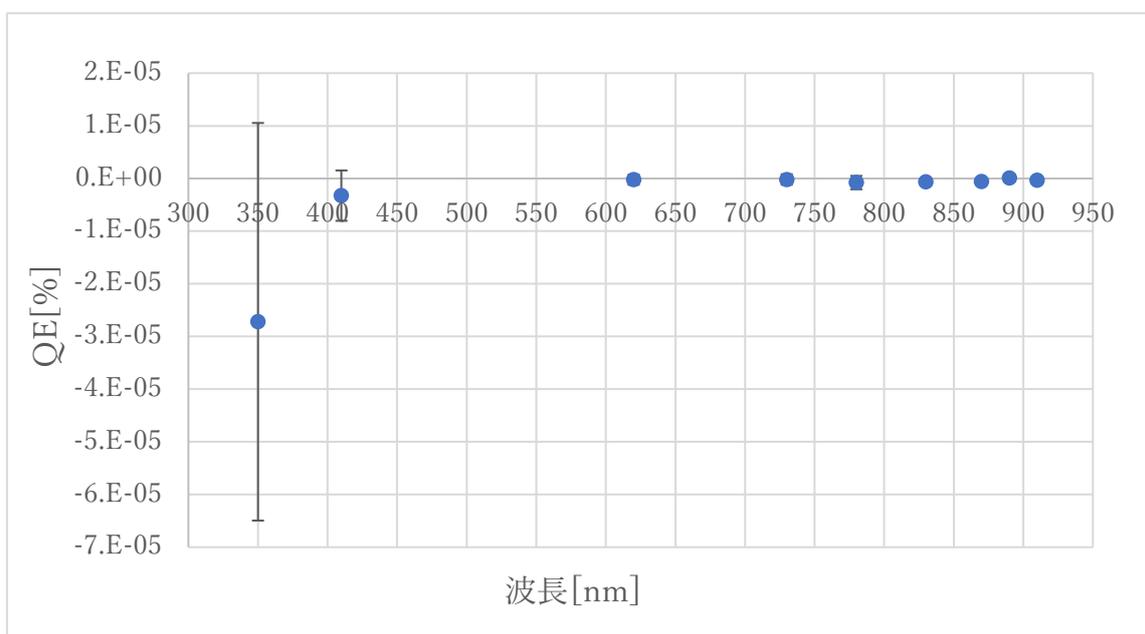


図 4.3 CsKSb 計 250 Å 蒸着後、15 時間経過したときの各波長の量子効率。エラーバーは誤差を示す。

波長[nm]/エネルギー[eV]	量子効率[%]	誤差[%]
910/1.36	-3.3×10^{-7}	$\pm 3.1 \times 10^{-7}$
890/1.39	6.7×10^{-8}	$\pm 3.7 \times 10^{-7}$
870/1.43	-5.5×10^{-7}	$\pm 4.7 \times 10^{-7}$
830/1.49	-6.6×10^{-7}	$\pm 5.9 \times 10^{-7}$
780/1.59	-7.7×10^{-7}	$\pm 1.3 \times 10^{-6}$
730/1.70	-1.8×10^{-7}	$\pm 9.9 \times 10^{-7}$
620/2.00	-2.3×10^{-7}	$\pm 9.6 \times 10^{-7}$
410/3.03	-3.3×10^{-6}	$\pm 4.8 \times 10^{-6}$

350/3.54	-2.7×10^{-5}	$\pm 3.8 \times 10^{-5}$
----------	-----------------------	--------------------------

表 4.4 各波長における量子効率とその誤差。

蒸着において、アルカリ金属を 20 Å 蒸着するごとに、測定した各波長の量子効率を示す。全ての波長で量子効率は誤差範囲内でゼロであり、GaAs、および CsKSb 薄膜ともにフォトカソードとして活性化できていないことを示している。

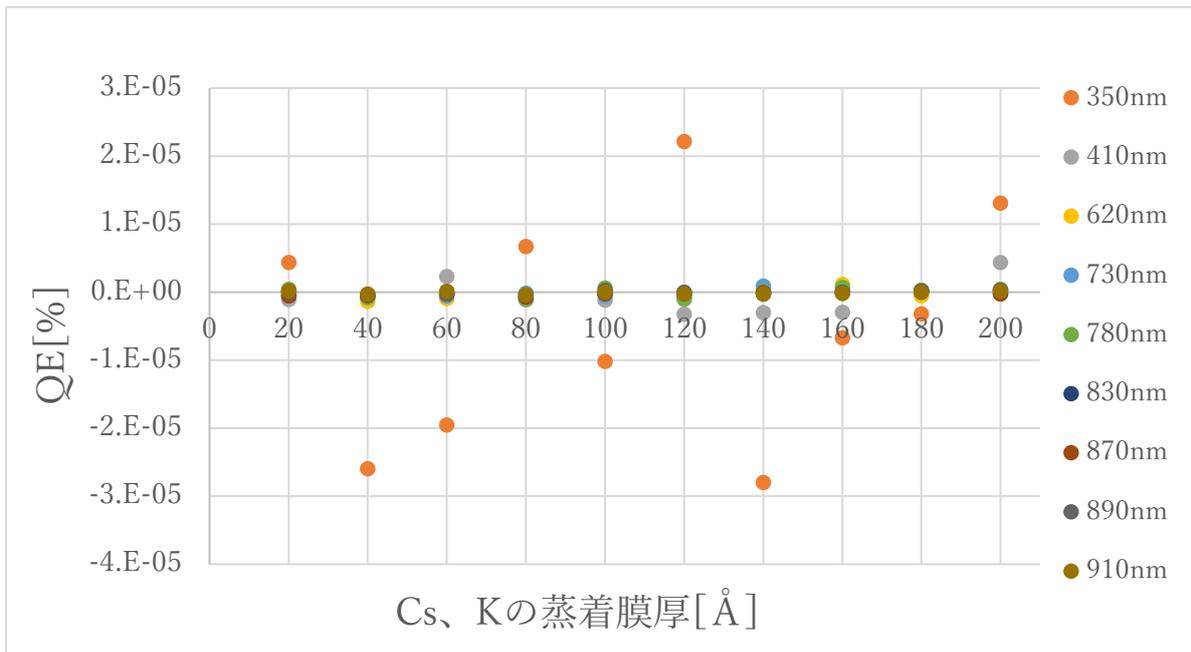


図 4.3 K 5 Å、Cs 5 Å を交互に蒸着させ、20 Å 蒸着させるごとに各波長の量子効率を測定した結果。

これらの結果から、本実験では、GaAs カソードにおける NEA 活性化はできていなかったと考えられる。また、CsKSb は 550nm 以下の波長で量子効率を持つが、その波長領域でも光電効果が見られないことから、CsKSb 膜の形成もうまくできていないことがわかる。

原因の一つとして考えられるのは、Cs、K を蒸着する際、カソードを室温の状態に蒸着していたことである。名古屋大学で行われた CsKSb による蒸着試験では、蒸着時にカソードを 100 °C に維持した状態で行っている [12]。また、平成 26 年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の研究”(横田温貴平成 26 年度卒業論文)[16]でも、CsKSb の蒸着源でカソード基板を 100°C に保ちながら蒸着を行っている。カソード基板の温度を 100°C にする以外の蒸着条件が同じではないので確定的ではないが、CsKSb を用いた NEA 表面を生成する際には、室温(23 °C 程度)では、蒸着させた CsKSb が上手く反応しないのではないかと考えられる。他の蒸着源では、例えば、Cs-O による NEA 活性化、

CsKTe による NEA 活性化[2]では室温蒸着で行っていることから、加熱蒸着という手法は CsKSb 特有の NEA 活性化方法であると考えられる。

もう一つ別の原因としては、蒸着源としてタングステンバスケットに設置した Sb 粒の脱落が挙げられる。通常であれば数 10 分で膜厚 50 Å を蒸着させることができるところ、今回の Sb 50 Å の蒸着には 2 日間程度かかっている。このとき、Sb 膜厚の算出は膜厚計の表示する膜厚の値を読み取り、積算値によって制御を行った。Cs、K は問題なく蒸着ができたため、Sb はきちんと蒸着できているとして予定通り Cs、K 膜厚計 200 Å 蒸着を完遂している。全て蒸着が完了した後にビューポートから蒸着源の様子を見たところ、タングステンバスケットの中に Sb の粒は確認できなかった。蒸着源を装置に挿入する際に粒が隙間から脱落してしまったか、全て溶け切ってしまったかは定かではないが、蒸着速度に影響していることは確かだと考えられる。この Sb の脱落により、十分な量の Sb が蒸着できておらず、NEA 活性化ができなかった可能性がある。Sb の膜厚推定結果については 4.3 節にて述べる。

最後に今回の蒸着方法に導入した、酸素雰囲気下での蒸着について考察する。コーネル大学の研究[17]では、 $O_2 \sim 5 \times 10^{-9}$ Torr (6.7×10^{-7} Pa) 雰囲気下で Cs-Sb 共蒸着によって成膜を行っている。このとき量子効率₀は波長 780 nm で絶対値 7.0×10^{-3} を得ており、NEA 表面の活性化が実現できている。故にコーネル大学での蒸着条件において酸素導入は有効な手段であったことが推察される。しかし、本実験で行った蒸着方法はコーネル大学の方法と大きく異なるため、一概に酸素導入の良し悪しについては言及できない。事実として、先行研究[16]、[12]では酸素導入をせず蒸着を行い有効な NEA 表面活性化を得ている。したがって CsKSb での蒸着には酸素導入は必要ない可能性がある。

上記の要因を鑑みて、現段階の GaAs 基板を加熱した状態で酸素導入を行わずに Cs と K のみ、追加で蒸着を行った。その手順と結果を次の節で述べる。

4.2 Cs、K の追蒸着

第 3 章で記述した CsKSb の蒸着試験は、どの波長でも量子効率は得られなかったため、4.1 節での議論をもとに追加で蒸着試験を行った。本試験は名古屋大学での CsKSb による NEA-GaAs フォトカソード生成実験を参考にしている[12]。

まず、追加で蒸着を行う前に 4.1 節の CsKSb 膜厚 250 Å の状態で加熱(100 °C)を行い、量子効率に変化が現れるかの確認を行った。結果、4.1 の成膜後に加熱を行っただけでは量子効率に有意な値は得られなかった。故に、成膜後ではなく蒸着中に加熱が必要であるという仮説のもと、続けて蒸着試験を行った。

上記でカソード基板を 100 °C に加熱した状態を保ち、名古屋大学の方法[12]に基づき、以下の要領で蒸着を行った。最初に K から 100 Å を目標に蒸着を行う。このとき、532

nm の光をカソードに当て、量子効率の変化を確認しながら行っている。しかし、カソード加熱の影響から電圧計のノイズがさらに大きくなってしまい、量子効率は確認できなかったために、70 Å 蒸着したところで K の蒸着を一時停止した。カソードヒーターの電源を切ると電圧計のノイズは減少したので、カソードが室温に戻った状態で量子効率の測定を行った。波長のエネルギーが大きく、ある程度ランプパワーもあることから比較的量子効率の得やすい 350 nm の光と、NEA 活性化を確認するため 830 nm での測定を行った。具体的な量子効率を下記の表 4.4 に示す。350 nm では、わずかながら信号が見られ、 $5.7 \times 10^{-3} \% \pm 3.0 \times 10^{-3} \%$ の量子効率を得られた。この値は 1.9σ の有意差があるので、光電流による信号であると言って概ね間違いなさそうである。830 nm の量子効率は誤差の範囲内にあり、信号は得られていないという結果になった。

波長[nm]	量子効率[%]	誤差[%]
830	-1.4×10^{-5}	$\pm 4.0 \times 10^{-5}$
350	5.7×10^{-3}	$\pm 3.0 \times 10^{-3}$

表 4.4 K を 70 Å 蒸着し、カソードが室温に戻ったときの量子効率と誤差の結果。波長 350 nm での量子効率は有意な値が得られていることから CsK 膜の形成が問題なくできていることが分かる。一方、波長 830 nm では有意な値は出ず、NEA 活性化はできていないと言える。

続けて、K を目標の計 100 Å になるようさらに 30 Å、Cs を 100 Å 蒸着させた。本来であれば、参考文献通りに 532 nm の波長で量子効率の上昇と飽和状態を確認しながら膜厚を決定するのだが、ノイズを超える電圧値が得られないため、文献[12]で示されている最適膜厚分(CsKSb 膜厚 250 Å、うち Cs、K は 200 Å)を蒸着させることにした。先に蒸着させた K 膜厚 70 Å に追加で、K 膜厚 30 Å、Cs 膜厚 100 Å の蒸着を行った。蒸着を終えてすぐ(GaAs 基板温度 60 °C前後)の時点での量子効率の結果を図 4.5 と表 4.6 に示す。高波長領域では量子効率は見られず、NEA 表面の活性化はやはりできていないことが推察される。低波長領域では 350 nm で量子効率が見られた。このときの量子効率は表 4.6 にあるように $5.1 \times 10^{-3} \% \pm 2.3 \times 10^{-3} \%$ であり、 2σ 以上の有意差が認められるので、これは明確に量子効率が確認されたと言える。さらに蒸着後 19 時間経過した時点での量子効率は、350 nm で $4.7 \times 10^{-3} \% \pm 1.3 \times 10^{-3} \%$ であり、室温に戻った後も安定的に光電流が得られていることが分かる。

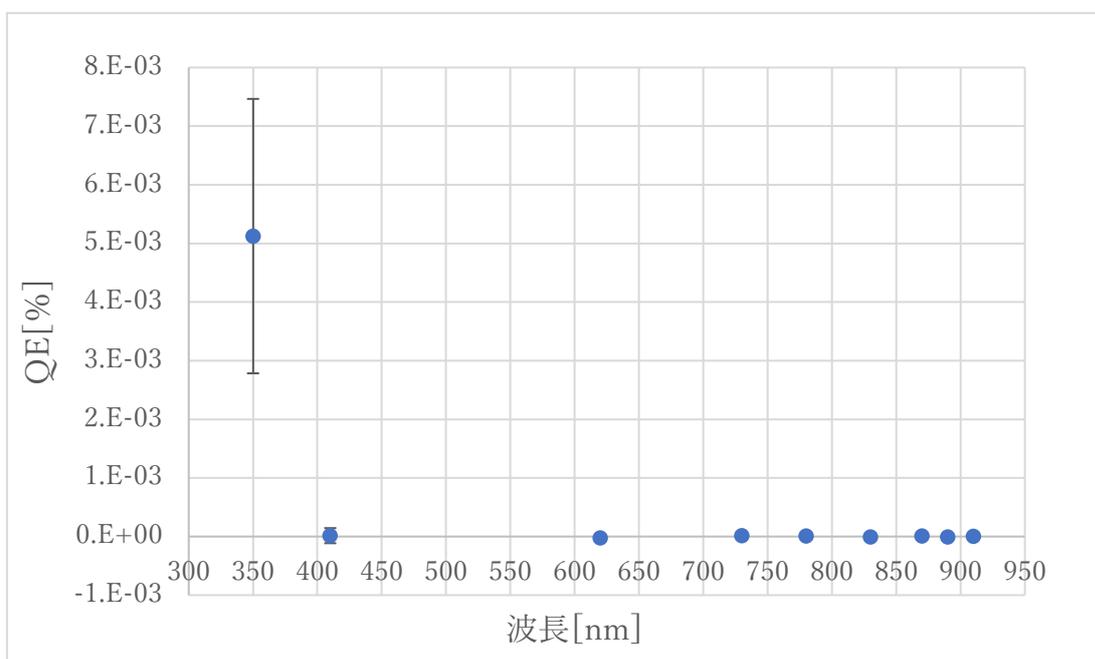


図 4.5 K 計 100 Å、Cs 計 100 Å を追加で蒸着させ、カソード温度 60 °C 前後の時点での量子効率の結果。エラーバーは表 4.6 の誤差の値である。

波長[nm]/エネルギー[eV]	量子効率[%]	誤差[%]
910/1.36	5.1×10^{-6}	$\pm 1.4 \times 10^{-5}$
890/1.39	-6.8×10^{-6}	$\pm 9.8 \times 10^{-6}$
870/1.43	1.1×10^{-5}	$\pm 2.7 \times 10^{-5}$
830/1.49	-4.8×10^{-6}	$\pm 2.1 \times 10^{-5}$
780/1.59	1.1×10^{-5}	$\pm 4.8 \times 10^{-5}$
730/1.70	1.3×10^{-5}	$\pm 3.8 \times 10^{-5}$
620/2.00	-2.2×10^{-5}	$\pm 2.4 \times 10^{-5}$
410/3.03	1.5×10^{-5}	$\pm 1.3 \times 10^{-4}$
350/3.54	5.1×10^{-3}	$\pm 2.3 \times 10^{-3}$

表 4.6 K 膜厚 100 Å、Cs 膜厚 100 Å を蒸着させた直後(カソード温度 60 °C 前後)の量子効率と誤差の結果。

以上より、まず成膜後の基盤を加熱しての量子効率測定では有意な値が得られなかったことから、CsKSb に必ず温度的条件が必要であるかは断言できない結果となった。加熱しながら Cs と K を蒸着させた結果、量子効率がノイズと区別できる程度に現れたことから、Cs と K の加熱蒸着は、今回の蒸着条件において量子効率向上に有効な手段の一つであると

考えられる。また、これらの結果から少なくとも Cs、K は問題なく蒸着し、成膜が上手く行うことができたと言える。

4.3 Sb 膜厚の推定

ここでは、4.1 で記述した通り、まず Sb の膜厚の推定値について記述する。付録 A より水晶の固有振動数を $f=6$ MHz、水晶密度を $\rho_q=2.65$ g/cm³、水晶振動子の直径を 14 mm、Sb の密度を $\rho_{sb}=6.62$ g/cm³、蒸着物直径を 14 mm、df を蒸着開始前と終了後の振動数の差を用いて算出した。その結果は約 27 Å と、目標の半分程度の厚さしか蒸着できていなかった。実際に水晶振動子のどの範囲にどのくらい付着しているかは不明であるので多少の誤差はあるが、54 % のズレはかなり大きく、少なからず量子効率に影響しているものと考えられる。

このズレの原因の一つとして考えられるのは、温度による影響である。水晶振動子膜厚計は付録 B にあるように、水晶振動子の振動数の変化を膜厚に換算している仕組みである。つまり、振動数が変わると表示される膜厚の値も変化する。この特性から、蒸着源に電流を流し始め、蒸着源の温度があがるとその放射熱によって水晶振動子の温度が上がることで振動数が上昇すると、一時的に膜厚値は負の値になる。電源を切り、蒸着源の温度が下がると、水晶振動子の温度も下がることで振動数が下降して一時的に膜厚値が急激に増加する。故に、急な温度変化によっても表示される膜厚値は変化することが分かる。具体的には、蒸着中に電流の量を途中で調節してもこの変化は生じる。今回の Sb 蒸着時には蒸着速度 Rate[Å/s]の低さから、途中で電流値を操作することが多かった。したがって、その度に温度変化で振動数に誤差が生じていた可能性がある。蒸着中のカソード基板の温度変化をモニタリングしていたところ、Cs、K 蒸着時はほぼ室温を保っていたが、Sb 蒸着時にはタングステンヒーターの熱によって最高 87.8 °C まで上昇していた。故に、水晶振動子もかなり温度が上昇していたのではないかと考えられる。

また、別の原因としては、蒸着開始時からすでに Sb の粒が脱落しており、Sb ではないものが付着していた可能性がある。タングステンヒーター加熱時には上記の通りかなりの高温状態に達していたと考えられる。これにより、タングステンバスケットや金属マスクなどからの脱ガス分子が付着して膜厚が増えている可能性もある。

以上の原因が仮に発生していたとすれば、今回の蒸着試験にて Sb は十分な量が蒸着できておらず、NEA 活性化に影響を及ぼした原因の一つとして推察される。

第5章 まとめと今後の課題

今回の蒸着試験では、結果として NEA 活性化は実現できなかった。その原因として 4.1、4.2 節では加熱蒸着の可能性、4.3 節では Sb の蒸着不良の可能性について述べた。これをふまえ、今後の課題を下記に述べる。

加熱蒸着について、コーネル大学で行われた Cs-Sb による NEA 表面生成[17]においてもカソード基板温度 130 °C で蒸着を行っており、Cs と Sb の反応にはある程度の温度が必要だと推察される。しかし、成膜後に加熱しても NEA 活性化は起こらなかったことから、温度条件にはかなり不明瞭な点が多い。したがって、CsKSb による NEA 表面活性化の条件確立に向け、これらを検討する必要がある。

Sb の蒸着不良による NEA 表面活性化への影響としては、Sb の上に蒸着させるアルカリ金属の最適膜厚が大幅に変わってしまうことである。名古屋大学での方法[12]で CsKSb の蒸着を行う際、Sb の蒸着量の 5 倍が CsKSb の最適膜厚となるとされている[18]。本実験で行った成膜方法は名古屋大学での方法とは異なるので確定的ではないが、仮に Sb の蒸着量が少なかったのであれば、Cs、K 合わせて 200 Å の蒸着は最適膜厚から大幅にずれていることとなる。したがって、Sb の蒸着後に何らかの原因で膜厚が足りず、追加で蒸着させることもできない場合、その時点での CsKSb の最適膜厚を求め、Cs、K の蒸着量を臨機応変に変えて対処することで最低限の NEA 活性化が実現すると考えられる。今回の場合は初めから Sb が脱落していたことも考えられるので、蒸着を始める前に再度蒸着環境を確認することを強く推奨する。

付録

A. 量子効率の計算

ここでは量子効率 QE(Quantum Efficiency)の導出に用いた計算式について記述する。量子効率は、カソードに照射する光子の量 N_{photon} あたりの引き出される電子の量 $N_{electron}$ によって求める。まず、定義に基づいた量子効率の式は以下のようになる。

$$QE[\%] = \frac{N_{electron}}{N_{photon}} \times 100 \quad (1)$$

実際に N_{photon} や $N_{electron}$ を数え上げることはできないので、これらを電流とエネルギーの式で表すと、

$$P[W] = N_{photon} \times h\nu \quad (2)$$

$$I[A] = N_{electron} \times e \quad (3)$$

のようになる。振動数 ν は $\nu=c/\lambda$ より、これと(2)、(3)式を(1)式に代入すると、

$$QE[\%] = \frac{I[A]}{\lambda[m] \times P[W]} \times \left(\frac{hc}{e}\right) \times 100 \quad (4)$$

を得る。 hc/e は定数で、その値は 1.24×10^{-6} である。

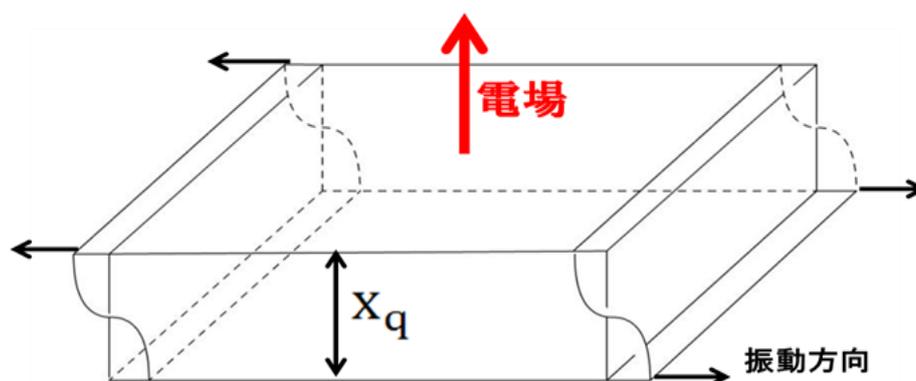
B. 水晶振動子膜厚計

今回、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。今回の装置では蒸着させるSbの膜厚は10~15 nmであり、Cs、Kについてもnm単位の蒸着量であり、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、図B.1のように水晶面に平行な横方向振動モードである。[19]



図B.1 厚みすべり振動の模式図[13]

水晶振動子の振動数の変化から、膜圧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 は図A.1より

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

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、

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

式(B.1)、(B.2)より、

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

ただし N は周波数定数と呼ばれるもので、通常用いられる水晶板で $N = \frac{1}{2}\sqrt{G/\rho} = 1670$ kHz・mmである。

(B.3)を x_q で微分すると

$$df = -\frac{N}{x_q^2} = -\frac{f^2}{N} dx_q \quad (\text{B.4})$$

となる。(B.4)より、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。

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。

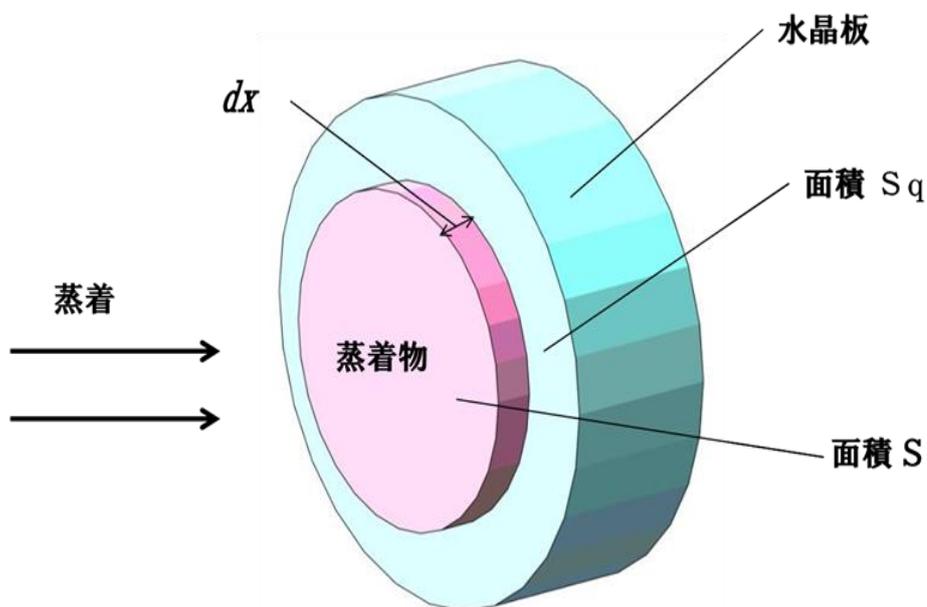


図 B.2 水晶振動子への蒸着の模式図[20]

図B.2に示すように、面積 S_q 、密度 ρ_q の水晶板に、面積 S 厚さで密度 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、

$$dx_q = \frac{S\rho}{S_q\rho_q} dx \quad (\text{B.5})$$

が成り立つ。

よって(3.10)、(3.11)より、

$$df = -\frac{f^2}{N} \frac{S\rho}{S_q\rho_q} dx \quad (\text{B.6})$$

が導かれる。(3.12)から膜圧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圧を測定することが可能である。

(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”(平成26年度卒業論文)[16]より引用、一部改変。)

C. 波長とエネルギーの関係

波長とエネルギーには次のような関係がある。

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{C.1})$$

Eはエネルギー[J]、hはプランク定数、cは光速である。(C.1)式で求めたE[J]を電気素量で割るとエネルギー[eV]が得られる。

λ [nm]	E[eV]						
250	4.96	440	2.82	630	1.97	820	1.51
260	4.77	450	2.76	640	1.94	830	1.49
270	4.59	460	2.70	650	1.91	840	1.48
280	4.43	470	2.64	660	1.88	850	1.46
290	4.28	480	2.58	670	1.85	860	1.44
300	4.13	490	2.53	680	1.82	870	1.43
310	4.00	500	2.48	690	1.80	880	1.41
320	3.87	510	2.43	700	1.77	890	1.39
330	3.76	520	2.38	710	1.75	900	1.38
340	3.65	530	2.34	720	1.72	910	1.36
350	3.54	540	2.30	730	1.70	920	1.35
360	3.44	550	2.25	740	1.68	930	1.33
370	3.35	560	2.21	750	1.65	940	1.32
380	3.26	570	2.18	760	1.63	950	1.31
390	3.18	580	2.14	770	1.61	960	1.29
400	3.10	590	2.10	780	1.59	970	1.28
410	3.02	600	2.07	790	1.57	980	1.27
420	2.95	610	2.03	800	1.55	990	1.25
430	2.88	620	2.00	810	1.53	1000	1.24

表C.1 波長[nm]とエネルギー[eV]の換算表。

D. NEA-GaAs カソードの劣化に対するモデル式

D.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、

$$\frac{dn}{dt} = -n\nu \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (D.1.1)$$

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/m²]、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、

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

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

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

と置くと、量子効率の時間変化は

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

と表される。ここでη₀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。(D.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(D.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。

D.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

$$\frac{d\eta}{dt} = -\sum a_i p_i \eta \quad (D.2.1)$$

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a_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、(D.2.1)の解は、

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

と表される。 η_0 は初期の量子効率、 $\tau_a=1/a_i p_i$ 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。

D.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 σD を用いて次式のようになる。

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

ここで S はカソード上での電子発生領域[m²]、 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。

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

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、

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

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 (D.3.2) 及び式 (D.3.3) を z について積分することで、衝突イオン数 N_{ion} を

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

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 (D.3.4) は

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

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 (D.3.5) を解くと、

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

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

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。

(正木一成“CsKTe 薄膜による GaAs の NEA 活性化”(2018 年度修士論文)[2]より引用、一部改変。)

謝辞

本論文を作成するにあたり、指導教員である栗木雅夫教授には実験のセットアップ、実験機器の扱い方、データの測定、解析の行い方や研究に関する基礎知識など多くの面でご指導していただきました。この場を借りて感謝申し上げます。

参考文献

- [1] N. Chanlek, "Quantum Efficiency lifetime studies using the photocathode preparation experimental facility developed for the ALICE Accelerator", (2011) Ph.D Thesis
- [2] 正木一成 "CsKTe 薄膜による GaAs の NEA 活性化" (2018 年度修士論文)
- [3] M. Kuriki, "Foundation of Electron Accelerator"
- [4] M. Woods, "Polarization at SLAC" SLAC-PUB-6694 1995
- [5] T. Nakanishi, et al., Phys. Lett. A 158 (1991) 345-349
- [6] T. Nishitani, et al., J. Appl. Phys. 97, 094907 (2005)
- [7] B. Goldman, D. Szostak, Appl. Phys. Lett. 26 (1975) 111-113
- [8] T. Wada et al., Surf. Sci. 285 (1993) 188-196
- [9] H. Fischer, P. Drescherm, E. Reichert, SLAC-R-432 (1993)
- [10] H. Iijima, et al., Proc. of International Particle Accelerator Conf. (IPAC2010), TUPE086
- [11] 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)
- [12] 小杉直 et.al "Cs-K-Sb のヘテロ接合による GaAs フォトカソードの NEA 活性化" 2020 名古屋大学 (PASJ2020 THPP49)
- [13] ULVAC 社 HP 「真空ポンプの原理と特徴〈種類別〉」
URL : <https://showcase.ulvac.co.jp/ja/how-to/product-knowledge02/index.html>
- [14] SAES 社 PDF 「CapaciTorr generale2020_Layout 1」
- [15] 大洞翔太郎 "Sb,Cs,K 及び O₂ による GaAs フォトカソードの長寿命化" (2020 年度卒業論文)
- [16] 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" (平成 26 年度卒業論文)
- [17] Jai Kwan Bae, Alice Galdi, Luca Cultera, Frank Ikponmwen, Jared Maxson, and Ivan Bazarov. "Improved lifetime of a high spin polarization superlattice photocathode." 2019.
- [18] S. Schubert et al., Proc. IPAC2015, WEPWA032 (2015)
- [19] 金原粲著 "薄膜の基本技術" 東京大学出版会
- [20] 山本記史 "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の研究" (平成 25 年度修士論文)
- [21] 末原大幹 "ILC の物理と測定器" (OHO'21 高エネルギー加速器セミナー)
- [22] 依田潔 "医療用リニアックについて" (Linac_1_Yoda.pdf)
- [23] KEK HP 「ILC-国際リニアコライダー-」
URL : <https://www2.kek.jp/ilc/ja/>
- [24] KEK HP 「キッズサイエンティスト【加速器の原理と種類】」
URL : <https://www2.kek.jp/kids/accelerator/accelerator01.html>