

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学
米国・ロスアラモス国立研究所
大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構
大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 分子科学研究所

グラフェンを用いた電子源用新規基板 一半永久的再利用可能な基板一

名古屋大学シンクロトロン光研究センターの郭磊助教、高嶋圭史教授、米国・ロスアラモス国立研究所の山口尚登研究員、高エネルギー加速器研究機構加速器研究施設の山本将博准教授、自然科学研究機構分子科学研究所の松井文彦主任研究員らの共同研究チームは、グラフェンを用いて半永久的に再利用可能な光陰極電子源用基板の開発に成功しました。この成果は先端的加速器や電子顕微鏡への応用のほか、各種電極表面の保護やその容易な再生への応用などが期待されます。

この研究では、シリコン(Si)とモリブデン(Mo)の従来の基板と、それらにグラフェンをコーティングした基板を真空中で加熱洗浄した後、光陰極(用語説明1)物質(セシウム(Cs)、カリウム(K)、アンチモン(Sb))の蒸着、再度加熱洗浄、光陰極物質の蒸着を繰り返して行って基板の再利用性に対するグラフェンコーティングの効果を比較しました。従来型のSiおよびMo基板では量子効率(QE)(用語説明2)が大幅に減少したのに対し、グラフェンコーティングされた基板ではほぼ同等の性能が維持されました。基板の状態を放射光(用語説明3)を用いて調べたところ、500°Cの加熱洗浄後にグラフェン表面では光陰極物質であるCs、K、Sbの残留は無く、一方SiおよびMo基板ではこれらが多く残留していることがわかりました。また、グラフェンは光陰極の成膜および加熱洗浄後も損傷はないことがわかりました。光陰極物質とグラフェンの元素間の結合力について、シミュレーションによる計算結果では、Siの場合と比べて大幅に小さい結果となり、実験結果と良い一致を示しました。この結果は、グラフェンの良好な導電性および化学的に不活性で安定な表面が、良好な光陰極の形成および再利用可能な基板として機能することを示しています。この成果により、光陰極を利用する先端的な電子源装置の基板交換による装置停止時間を大幅に削減できることが期待されるほか、グラフェンコーティングによって活性な物質から電極などを保護し、これを容易に再生することへの応用展開も期待されます。(図1)

本研究の成果は2020年6月24日付米国物理学協会の学術雑誌「*Applied Physics Letters*」に掲載されました。

本研究は日米科学技術協力事業「高エネルギー物理学分野」の助成を受けています。

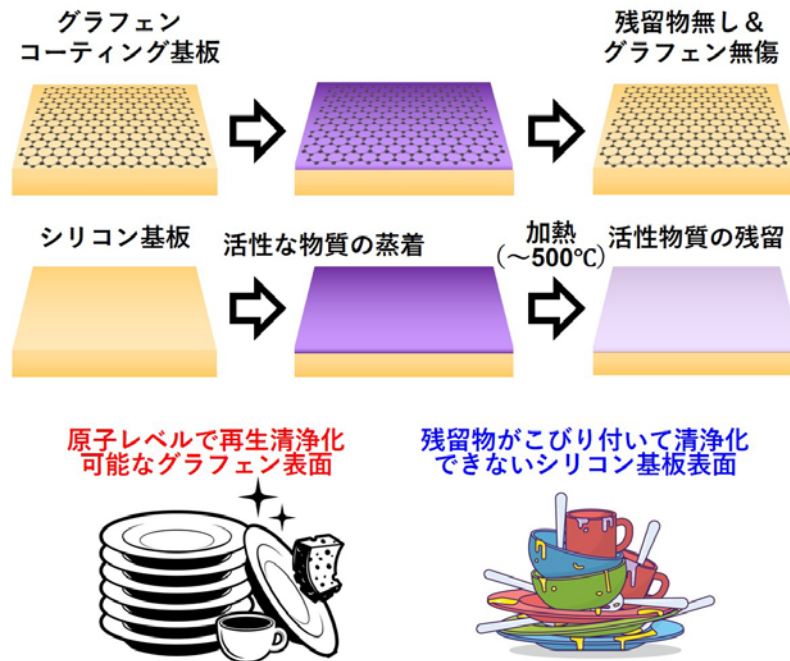


図1：再生可能なグラフェンコーティング基板

【本研究成果のポイント】

- ・ 化学的不活性かつ熱的に安定なグラフェンの特性を利用した高性能光電陰極用の再利用可能な基板の最初のデモンストレーション
- ・ 先端的な加速器および電子顕微鏡でより強い競争力を持つための技術的な課題の1つ
- ・ グラフェンコーティングによる化学的に活性な物質に晒される電極などの表面の保護、加熱による容易な清浄表面の再生、腐食や劣化などの抑制、長寿命化への期待

【背景】

アルカリ金属を基本材料とした高性能光電陰極は、放射線検出器や高感度撮像機器の光電陰極として広く利用されており、セシウム、カリウムとアンチモンの化合物 (CsK_2Sb) は、大強度や短パルスが容易に実現できる緑色レーザー (532 nm) の波長で高い量子効率 (QE) が得られる高性能の光電陰極薄膜の一つである。

これまでの研究では CsK_2Sb 光電陰極の性能は、基板の表面状態 (清浄度、粗さ、および表面配向) に大きく影響されることがわかっている。基板には金属や半導体が利用されてきたが、一度基板上に光電陰極の薄膜を形成すると、光電陰極物質と基板表面との間で強固な化学結合が形成されるため、加熱などによる簡単な方法での除去は困難であり、光電陰極が劣化した場合に良好な光電陰極を再び形成するためには基板の交換が不可欠であった。化学的に非常に活性な光電陰極材料に侵されず、熱的にも安定で容易に清浄な表面が得られる再利用可能な基板があれば、 CsK_2Sb 薄膜を代表とする高性能な光電陰極の利用で問題となる基板交換に要する機器の停止時間を大幅に削減でき、加速器および電子顕微鏡などの電子源において高性能光電陰極の利用、応用のハードルを減らすことができる。

【研究成果の内容】

本研究では、超高真空中に実装された Cs, K, Sb それぞれの蒸着源を利用し、半分だけグラフェンで覆われたシリコン(Si)、およびモリブデン(Mo)基板を準備し、500°Cで1時間の加熱による表面清浄化プロセス後にそれぞれの基板上に CsK₂Sb 光電陰極を形成した。そして、光電陰極成膜後に基板を再び 500°C加熱、CsK₂Sb 光電陰極を形成し、QE を評価するプロセスを繰り返し実施したところ、グラフェンで覆った基板上に形成した CsK₂Sb 光電陰極の QE は再利用前の基板とほぼ同等であった(図2)。一方、同じ条件で Si および Mo 基板上に形成した CsK₂Sb 光電陰極の QE は大幅に低下した。

分子科学研究所の小型高輝度放射光源 UVSOR-III のビームライン BL6U の X線光電子分光(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) (用語説明4)装置を使用し、400°Cおよび 500°Cで1時間の加熱洗浄後の光電面の残留物を定量的に評価したところ、500°Cの加熱でグラフェン基板上から Sb、K、および Cs は完全に除去され、一方、Si および Mo 基板上では同じ条件でこれらの元素が残留していることが判明した。

光電陰極物質とグラフェンあるいは Si の元素間の結合エネルギーについて密度汎関数理論(density functional theory, DFT) (用語説明5)を用いて計算したところ、Si(100)表面の場合の結合エネルギーは、Cs:-2.49 eV、K:-2.39 eV、Sb:-4.28 eVであった。これに対し、グラフェン表面では、Cs:-1.01 eV、K:-0.87 eV、Sb:-0.27 eVと大幅に弱く、実験結果と良い一致を示した。さらに、グラフェン上に光電陰極を成膜、熱洗浄プロセスを繰り返し実施した基板に対する角度分解光電子分光法(angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) (用語説明6)を使った観測を行ったところ、グラフェン特有のバンド構造が確認されグラフェンにはダメージがほとんど無いことを確認した。

この結果から、グラフェンコーティングされた基板表面は化学的、熱的に非常に安定でかつ良好な光電陰極成膜が可能であり、活性な光電陰極物質も500°C程度の加熱で容易に繰り返し除去できることから、半永久的再利用可能な基板と言える。

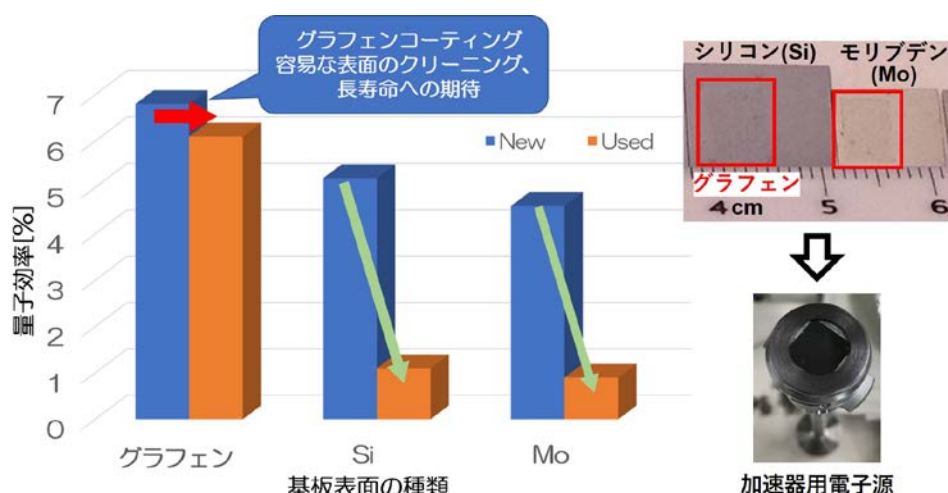


図2：グラフェンコーティングの有無と量子効率の比較

【成果の意義】

グラフェンでコーティングされた基板は化学的に非常に活性な光電陰極物質に侵されることなくその成膜基板として機能し、かつ 500°C 程度の加熱で容易に表面清浄化、半永久的に再生が可能であることが、実験および理論計算で示された。この基板の開発によって先端的な加速器および電子顕微鏡などにおいてより容易に高性能光電陰極を利用できる環境が整うほか、化学的に活性な物質に晒されることによる腐食や劣化に関わる広範な問題に対してグラフェンコーティングは表面の保護および表面の加熱による容易な再生、長寿命化が期待できる。

【用語説明】

1. 光電陰極：光が当たると光電効果により電子を放出する陰極。光陰極やフォトカソードとも言う。
2. 量子効率 (Quantum Efficiency ; QE) : ここでは、陰極に対して入射した光子数に対する放出した電子数の割合。
3. 放射光：加速器でほぼ光速まで加速された高エネルギーの電子群が磁場によって曲げられたときにその接線方向へ放射される強力な紫外線や X 線の光。
4. X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) : 試料表面に X 線を照射し、試料表面から放出される光電子の運動エネルギーを計測することで、試料表面を構成する原子の元素組成や化学結合状態を分析する手法。
5. 密度汎関数理論 (Density Functional Theory, DFT) : 様々な物質 (元素) の電子系の空間的な結合やエネルギーなどをそれぞれの物質の基底状態の電子密度から計算することが可能であるとする理論。
6. 角度分解光電子分光法 (angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) : 光電子の運動エネルギーと放出角度分布を計測する手法。電気特性や化学反応性など試料の電子物性を決定づける価電子のふるまいを明らかにすることができる。

【論文情報】

題目: Graphene as reusable substrate for bialkali photocathodes.

著者: Lei Guo, Hisato Yamaguchi, Masahiro Yamamoto, Fumihiko Matsui, Gaoxue Wang, Fangze Liu, Ping Yang, Enrique R. Batista, Nathan A. Moody, Yoshifumi Takashima, and Masahiro Katoh

掲載誌: Applied Physics Letters (出版元: AIP Publishing)

DOI 番号: [10.1063/5.0010816](https://doi.org/10.1063/5.0010816)