

# SURFACE ANALYSIS OF NEA-GaAs PHOTOCATHODE BY TEMPERATURE PROGRAMMED DESORPTION METHOD

Hokuto Iijima<sup>1</sup>, Masao Kuriki

Graduate School of Advanced Science of Matter, Hiroshima University,  
1-3-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, 739-8530

## Abstract

A GaAs photocathode activated the surface to negative electron affinity (NEA) is an important device for not only high-average-current electron accelerators, such as a next-generation light source based on an energy recovery linac, but also dynamic transmission electron microscopes. However, it is well known that the quantum efficiency of the NEA-GaAs photocathode is decaying with time elapsing, even if the electron beam is not extracted. The degradation is mainly caused by adsorption of residual gases in a vacuum chamber. In order to analyze such surface states, we have measured desorption of gases from the degraded NEA-GaAs photocathode by means of temperature programmed desorption technique with a quadrupole mass spectrometer. The desorption peaks of hydrogen, carbon oxide and carbon dioxide from the degraded NEA surface were observed.

## 昇温脱離法によるNEA-GaAsフォトカソード表面吸着物の分析

### 1. はじめに

負電子親和力 (Negative Electron Affinity; NEA) 表面のGaAsフォトカソードは、低エミッタンスで偏極した電子を発生できることから、次世代放射光源の様な大型加速器のみならず電子顕微鏡などの電子源としても研究開発が進められている。一般にNEAは、清浄なGaAs表面にセシウム (Cs) と酸素 (O<sub>2</sub>) を吸着させることで形成する。その量子効率は金属カソードに比べると非常に高く、10%程度が得られるが、寿命は他のカソードと比べて短くこれを改善することは大きな課題である。

カソードの量子効率低下の原因は主に残留ガスの表面への吸着、イオン衝撃、NEA表面を構成するCs/Oの熱脱離<sup>[1,2]</sup>であると考えられている。このうち残留ガスの吸着に関しては幾つかのガス種に対する分圧と寿命の依存性が測定されており、例えばCO<sub>2</sub>が量子効率を低下させるのに対してCOはほとんど量子効率を低下させないことや<sup>[3]</sup>、H<sub>2</sub>Oに対しては寿命が分圧の-1乗に比例することなどが報告されている<sup>[4]</sup>。我々もこれまでに $5 \times 10^{-9}$ Pa~ $5 \times 10^{-8}$ Paの範囲で暗寿命の真空度 (全圧) 依存性を測定し、その結果から $1 \times 10^{-9}$ Paの真空度で1000時間以上の寿命が得られることを見出した。

こうした実験結果から真空槽内の残留ガスがNEAを構成するCs/OまたはGa、Asと結合している可能性は容易に想像できる。しかし量子効率が低下したカソードに、何がどのように吸着しているかを研究した例は極めて少ない。そこで我々は、残留ガスによる量子効率劣化のプロセスの理解を深めるためNEA-GaAsの表面分析を行った。表面分析には幾つか方法があるが、吸着物の結合状態を調べるには試料を高真空下で加熱し脱離してくる気体を分析する、いわゆる昇温脱離法 (Temperature Programmed

Desorption; TPD)が有用である。我々は四重極型質量分析計 (QMS) を用いたTPDによる表面吸着物質の測定を行い、量子効率の低下したカソード表面の分析を行った。

### 2. 実験装置

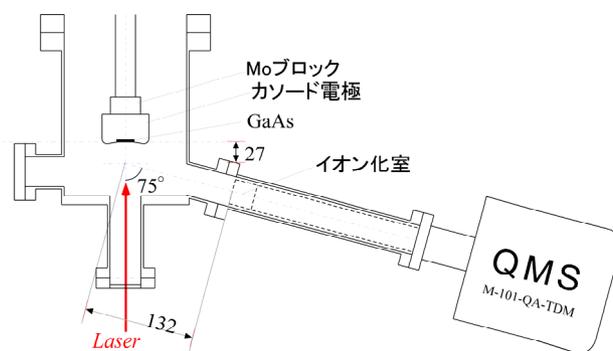


図1 : GaAs試料に対する四重極質量分析計の配置。

試験は広島大学が所有する光陰極試験装置で行った<sup>[5,6]</sup>。表面分析に用いたQMSはANELVA社のM101QA-TDM-Wで質量電荷比 (m/z) 100までを測定できる。このQMSは検出効率をできるだけ高めるために、試料に対して図1に示すような位置に配置されている。

試料にはZnをドーピングしたp型のバルクGaAs(100)を用いた。一般にカソードに用いるGaAs試料は表面を化学洗浄する<sup>[7]</sup>が、本測定で用いた試料は化学洗浄を行わなかった。しかしNEA活性化直後でHe-Ne(波長633nm)に対し10%程度の量子効率を得ている。

<sup>1</sup> E-mail: hokuto@hiroshima-u.ac.jp

表面分析試験は以下の様なサイクルで行った。まず、試料の加熱洗浄を行った後、Cs/Oを用いたYo-Yo法によってNEA活性化を行う。その後 $5 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-8}$  Pa (残留ガスは主に、 $H_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO$ 、 $Ar$ 、 $CO_2$ ) の真空中に数日間放置し、波長633nmに対する量子効率が1%程度に低下した時点で表面分析を行った。TPDのための昇温は、カソードをマウントするモリブデン (Mo) ブロック内に配置したカートリッジヒーターで行った。このときカソードの温度は、同様にMoブロック内に配置した熱電対で測定している。熱電対に対するGaAs表面温度の校正はインジウムの融解温度 (157°C) と昇温中のAs ( $m/z=75$ ) の脱離温度で行った。図2は昇温速度16K/minとしたときの $m/z=75$ のTPD曲線で4回の測定の平均と、その分散をエラーバーとしてプロットしたものである。165度と360度に脱離のピークが見られている。この脱離の温度は文献[8]で報告されている温度 (160度と350度) にほぼ等しく、これによりMoブロック内の熱電対が示す温度はGaAs試料の表面温度とほぼ同じであることを確認した。

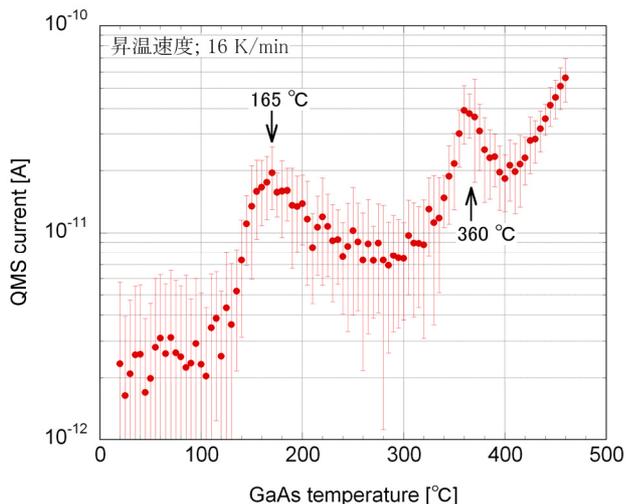


図2 : GaAs試料からの質量電荷比75 (As) のTPD曲線。昇温速度は16 K/min。165度と360度に脱離のピークが見られる。

昇温は500度程度まで行い、この温度を数十分保つことで再度カソードの加熱洗浄を行う。これら一連のサイクルを複数回行い、得られるTPDカーブの再現性を確認した。今回の試験ではTPDの昇温速度を16K/minとしている。また、比較のために、加熱洗浄のみで活性化を行わない清浄表面のGaAsを同程度の時間真空中に放置し、同じように脱離測定を行った。

### 3. 結果

図3に量子効率が10%から0.9%まで劣化したカソードからのTPD曲線 (上) と清浄表面からのTPD曲線 (下) を示す。ここでは質量電荷比2、12、28、

44をプロットしている。縦軸はQMSからの電流値を示し、分圧には変換していない。NEA活性化を行った試料の量子効率が0.9%まで低下するのに要した時間は活性化直後から12日間で、この間の真空度は平均で $6 \times 10^{-9}$  Paであった。清浄表面試料は加熱洗浄後、約10日間放置し、この間の真空度は同様に $6 \times 10^{-9}$  Paであった。図から明らかなように吸着物脱離のピークは、清浄表面ではほとんど観測されず、NEA活性化を行った場合のみ観測される。これにより残留ガスは直接GaやAsに吸着するのではなく、活性化に用いたCsまたはOに吸着することで量子効率を低下させていることが解った。300度以上で電流値が上昇しているのは、試料からの脱離ではなく、真空槽やその他の部分が若干加熱されるために脱離してくる成分である。

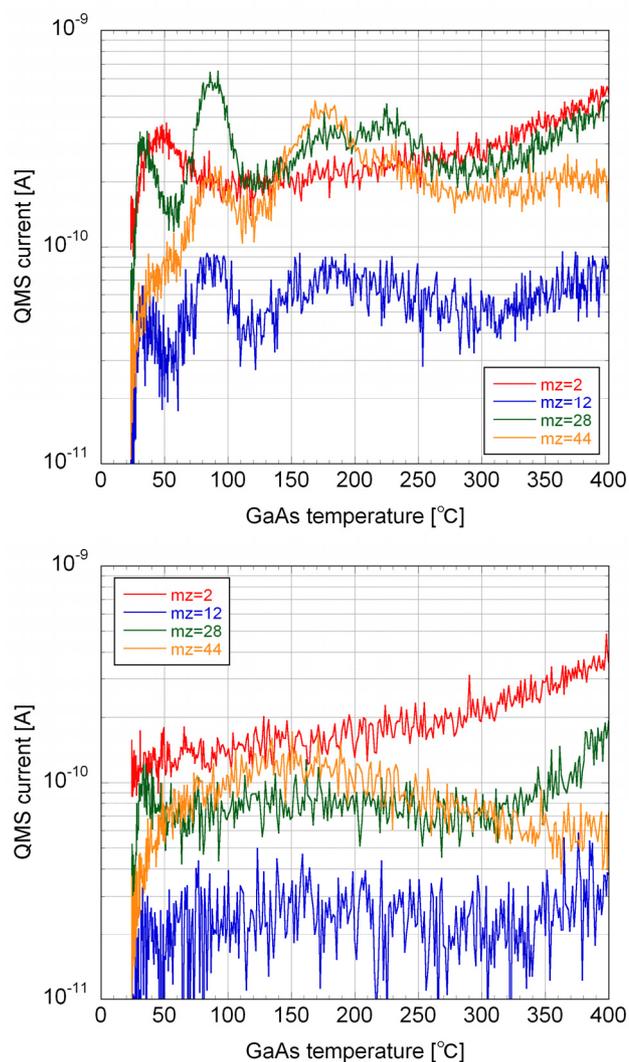


図3 : NEA活性化をおこなったGaAs試料からのTPD曲線 (上) と清浄表面からのTPD曲線 (下) 。

明確な脱離のピークが観測されるのは $m/z=2,12,28,44$ であった。GaおよびAsと思われる $m/z=69,75$ の脱離は、ごくわずかであるが清浄表面

からも観測される。それ以外の51-100の質量電荷比の脱離はほとんどない。51-100の脱離がないことと、 $m/z=44$ 近傍のシグナルが小さいことから $m/z=44$ は $\text{CO}_2$ であることが容易に決定できる。 $m/z=28$ は $\text{CO}$ の他に $\text{N}_2$ である可能性を持つが $\text{N}_2$ のフラグメントである $m/z=14$ にピークが見られなかったことから $\text{CO}$ であると考えられる。また $\text{CO}$ と $\text{CO}_2$ からの $m/z=12$ へのフラグメントを計算すると、これは測定された $m/z=12$ と一致した。結果、劣化したNEA表面に吸着している物質は $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ が主であることが解った。

#### 4. 考察

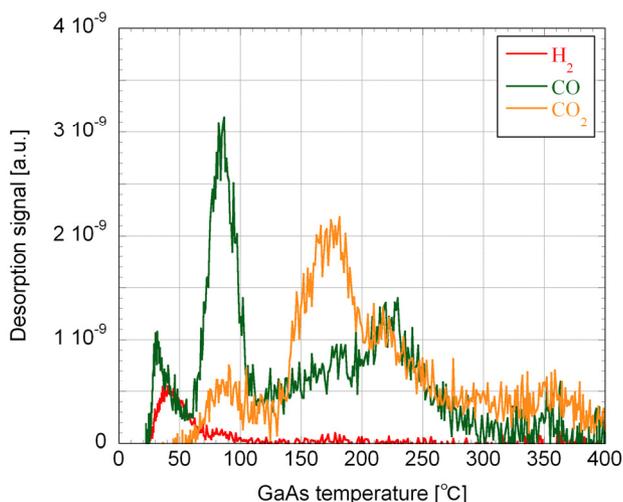


図4：図3のデータから算出した $\text{H}_2$ （赤）、 $\text{CO}$ （緑）、 $\text{CO}_2$ （橙）のTPD曲線。

図4は得られたデータ（図3上）からバックグラウンド（図3下）を差し引き、フラグメントを考慮して算出した $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ の相対的脱離量を示すTPD曲線である。図から明らかなように $\text{H}_2$ の吸着量は $\text{CO}$ や $\text{CO}_2$ に比べて少ないことが解る。また $\text{H}_2$ は1つのピークしか観測されなかったのに対し、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ は複数の脱離ピークが観測されている。つまり、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ に関してはNEA表面に対して幾つかの結合状態が存在することになる。このうち、84度と223度では $\text{CO}$ と $\text{CO}_2$ のピークが一致していることから、これらは100以上の高い質量電荷比をもつ吸着物からのフラグメントである可能性もある。

図4から得られるピーク温度 $T_p$ に対するおおよその脱離の活性化エネルギー $E_a$ を、Redheadの式<sup>[9]</sup>、

$$\frac{E_a}{RT_p} = \ln \frac{\nu T_p}{\beta} - 3.64$$

を用いて算出した。ここで $R$ は気体定数、 $\nu$ は頻度因子、 $\beta$ は昇温速度である。この式は脱離の反応次数を1と仮定している。また、計算では $\nu=10^{13}/\text{sec}$ を仮定し、昇温速度は実験に合わせて $0.267 \text{ K/sec}$ とした。

計算した $T_p$ と $E_a$ の関係は表1にまとめる。84度に見られる $\text{CO}$ と $\text{CO}_2$ の脱離は判断しづらいが、これより低温で脱離している $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ は物理吸着である可能性が高い。一方高温側の $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ は化学吸着であると考えられる。

興味深いのはNEA活性化に $\text{O}_2$ を使用しているのにも関わらず、また真空容器中に $\text{H}_2\text{O}$ が残留しているのにも関わらず、500度までの昇温ではこれらのピークが観測されなかったことにある。現状このことは明確に理解できていないが、文献[4]で暗寿命の $\text{H}_2\text{O}$ 分圧依存性が報告されていることから、例えば以下の様な反応が表面で起きている可能性を想像できる。まず、NEAを形成する $\text{Cs}$ と $\text{O}$ は $\text{GaAs}$ 表面で酸化セシウムを形成する。ここに $\text{H}_2\text{O}$ が吸着して一度水酸化セシウムを形成する ( $\text{Cs}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CsOH}$ )。さらに $\text{CO}_2$ が吸着して最終的に炭酸化セシウムを形成する ( $2\text{CsOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ )。この場合であれば $\text{H}_2\text{O}$ は量子効率の低下に寄与するがTPDで観測されることはない。

残念ながら今回の実験では $\text{Cs}(m/z=133)$ やその化合物を測定することはできなかったが、 $\text{Cs}$ のような高い質量電荷比を測定できるQMSを用いれば、NEA表面で起きている吸着反応がより詳細に解るであろう。

表1：ピーク温度に対する脱離の活性化エネルギー

$T_p$ [°C]	31	41	84	175	223
Desorption	$\text{CO}$	$\text{H}_2$	$\text{CO}, \text{CO}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}, \text{CO}_2$
$E_a$ [eV]	0.87	0.90	1.0	1.3	1.4

#### 5. まとめ

量子効率の劣化したNEA-GaAsの表面解析をQMSによる昇温脱離法によって行った。劣化した表面から脱離する主な吸着物は $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ で、 $\text{H}_2\text{O}$ や $\text{O}_2$ は観測されなかった。 $\text{H}_2$ はわりと低温で脱離のピークを持つことから物理吸着であると考えられる。これに対し、 $\text{CO}$ と $\text{CO}_2$ は化学吸着であると考えられる。また、複数の脱離ピークを持つことからいくつかの吸着状態が存在することが解った。

#### 参考文献

- [1] H. Iijima, et al., Proc. of International Particle Accelerator Conf. (IPAC 2010), TUPE086, 2010.
- [2] S. Zhang, et al., Nucl. Instrum. Meth. A, 631 (2011) 22.
- [3] T. Wada, et al., Jpn. Jour. Appl. Phys., 29 (1990) 2087.
- [4] D. Durek, et al., Appl. Surf. Sci., 143(1999) 319.
- [5] C. Shonaka, et al., Proc. of Particle Accelerator Conf. (PAC'09), MO6RFP069, 2009.
- [6] M. Kuriki, et al., Nucl. Instrum. Meth. A, 637 (2011) S87.
- [7] O.E. Tereshchenko, et al., Appl. Surf. Sci., 142 (1999) 75.
- [8] U. Resch, et al., Surf. Sci., 269/270 (1992) 797.
- [9] P. A. Redhead, Vacuum, 12 (1962) 203.