

Ozaki Exchange Program 2025 活動報告

九州大学 総合理工学府 博士後期課程 1 年

江本 暁

emoto.satoru.115@s.kyushu-u.ac.jp

2025 年（令和 7 年）9 月 5 日

1 はじめに

私は日米科学技術協力事業 Ozaki Exchange Program 2025 と日米科学技術協力事業（高エネルギー物理分野）の支援を受けて、2025 年 6 月 16 日から 8 月 23 日までアメリカニューメキシコ州のロスアラモス国立研究所で山口尚登先生の指導のもと研究活動を行った（2025 年 6 月 16 日から 7 月 27 日までの宿泊費・滞在費・往路航空券代を Ozaki Exchange Program 2025 から支給していただいた）。期間中は、二次元層状物質（グラフェンなど）を用いた加速器の電子銃用フォトカソードの応用に関する研究を行った。

2 研究概要

フォトカソードとは、材料表面に光を照射することで、光電子を放出する陰極材料を指す。フォトカソードの性能指標として量子効率（quantum efficiency: QE）があり、入射光子数に対する放出される光電子の数として定義される。中でも、アルカリ金属フォトカソード（Cs₃Sb, K₂CsSb など）は、可視光照射によって高い QE を実現できることから、加速器用の高輝度電子源や自由電子線レーザーなど幅広い応用が期待されている。

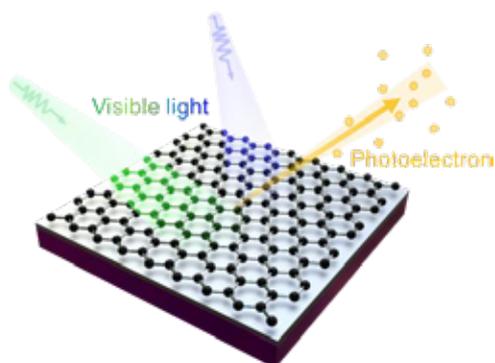


図 1：本研究で作製する二次元保護膜を用いたフォトカソードの概略図

一方でアルカリ金属フォトカソードは、化学的安定性が低いことが知られており、超高真空（ $<10^{-9}$ Pa）であっても寿

命は約 1 時間と非常に短い [1]。フォトカソードの寿命と QE の両方を改善するために、米国ロスアラモス国立研究所山口尚登先生のチーム（広島大学 郭 磊先生、KEK 山本 将博先生）は二次元材料による保護を提案し、開発を進めている [2,3,4,5]。図 1 に示すように、グラフェンなどの二次元材料でアルカリフォトカソード材料をコーティングすることで、劣化の原因となる O₂, CO₂, H₂O などの残留ガスからフォトカソードを保護し、長寿命化が期待されている。さらに、二次元材料の可視光における透明性と単原子からなる厚さにより、入射光子や励起光電子透過の減衰がほとんどない。本研究課題では、二次元材料を保護膜として利用した *in-situ* によるアルカリ金属フォトカソードの作製および、その化学組成、QE の評価を行う。

3 活動内容

プログラムの滞在期間中は、1) 渡米前に高エネルギー加速器研究機構（KEK）のフォトンファクトリー（PF）で測定した結果の解析と 2) ロスアラモスでのフォトカソードの作製と QE 評価に必要な超高真空チャンバーの組み立てと動作確認を行った。

3.1 KEK-PF での実験の結果解析

3.1.1 Cs₃Sb フォトカソードの作製

渡米前の KEK-PF でのビームタイム（代表：日本大学 小川 修一先生、前述の日米科学技術協力事業のための実験）では、保護膜付きアルカリフォトカソードの作製と放射光軟 X 線光電子分光（XPS）による化学組成分析、また QE 評価を目的とした。具体的には、フォトカソード材料として Cs₃Sb を選択し、保護膜としてグラフェンを用いた。図 2 にフォトカソード作製プロセスを示す。

はじめに、シリコン（Si）基板上にアンチモン（Sb）を 10 nm 堆積した。転写用の単層グラフェン/Cu ホイルにポリメタクリル酸メチル（PMMA）をスピンコートし、ペルオキソ二硫酸アンモニウム（APS）溶液中で Cu ホイルからグラフェンを剥離した。剥離した PMMA/単層グラフェンを Sb/Si 上に転写し、アセトン中で浸漬させることで PMMA のみを

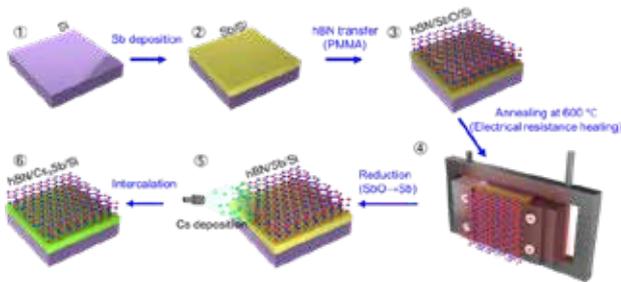


図2：二次元保護膜を用いたフォトカソードの作製工程

除去した。転写工程で形成されたグラフェン表面のポリマー残渣および酸化アンチモン (SbO) を除去するために、真空チャンパー内で約 500 °C と約 550 °C の加熱処理を行った。清浄化された Gr/Sb/Si 基板に Cs の蒸着を約 40 分間行い、Cs₃Sb の光電面を作製した。Cs や K 蒸着の間、QE 測定のため、基板に対して 532 nm レーザーを照射し光電流の測定も同時に行った。還元前後および Cs 蒸着後の各工程で、XPS による表面状態の観測を行った。XPS の電子線エネルギーは 700 eV を使用した。

3.1.2 XPS によるフォトカソードの膜評価

3.1.2-1 Sb 酸化膜の還元

転写工程によって形成されたポリマー残渣や SbO を除去するために、基板加熱によって清浄化を行った。加熱温度は、SbO を効果的に除去できる可能性のある約 500 °C (Gr-500) と約 550 °C (Gr-550) を選択し、試料の作製を行った。また、比較用として加熱処理を行っていない試料 (Gr-RT) と、グラフェン保護膜なしで約 550 °C 加熱を行った試料 (No-Gr-550) を用意した (図3)。

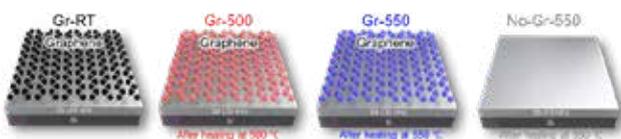


図3：本実験で用意した4つの試料
(左から Gr-RT, Gr-500, Gr-550, No-Gr-550)

3.1.2-2 Cs 蒸着後の XPS 測定

加熱処理後の基板に対して、Cs 蒸着を約 40 分間行った。Cs 蒸着後の SR-XPS スペクトルを図4に示す。

ここでは、試料表面に形成された Cs-O とグラフェン保護膜下の Sb と結合している Cs-Sb および CsSb-O のピークを分離することで、どの程度 Cs が Sb と結合しているかを示した。図4のスペクトルから 527.5 eV 付近の Cs-Sb ピーク強度は、加熱処理を行った試料のほうが高くなっており、529.9 eV 付近の Cs-O ピーク強度は減少している傾向にあることがわかる。

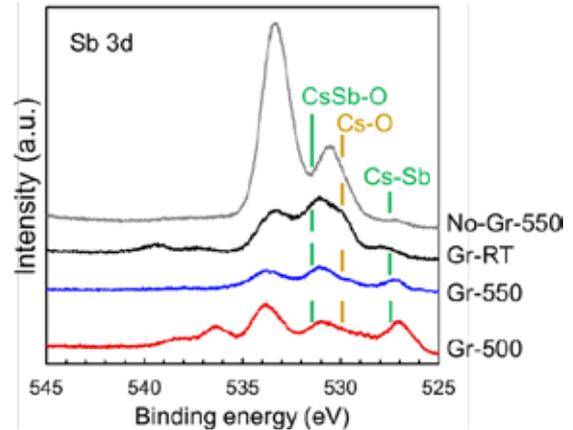


図4：各基板における Cs 蒸着後の Sb 3d スペクトル

この結果を踏まえ、今後は最適な加熱温度とアルカリ金属の蒸着条件を最適化することで、高品質なフォトカソード膜を用意し、QE 測定まで行う予定である。

3.2 ロスアラモスにおける蒸着・測定チャンパーの立ち上げ

3.2.1 測定チャンパー内の環境構築

超高真空チャンパー内では、アルカリ金属蒸着、酸素ガス導入、基板加熱、真空度測定と光電流測定を行うことができるように必要な部品等を揃えるところから行った。図5に示す超高真空チャンパーに、基板加熱用や熱電対用の端子のついたマニピュレータを用意し、基板加熱中の試料温度を正確に観測できるようにした。

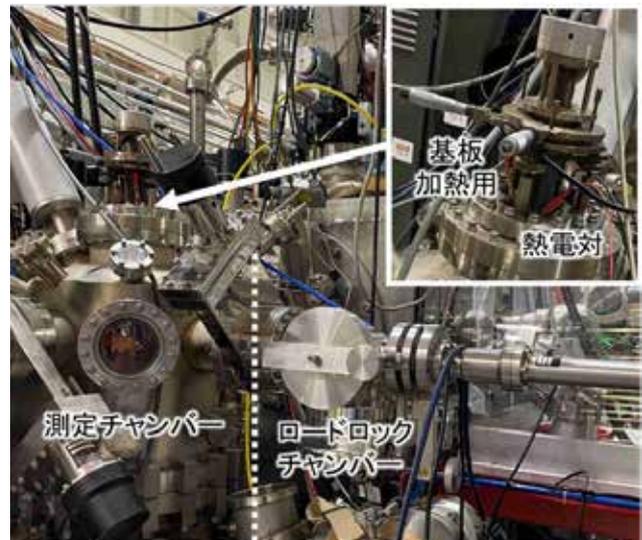


図5：滞在中に構築した超高真空チャンパー

図6に構築したチャンパー内の写真を示す。第一段階として *in-situ* でフォトカソード作製および評価を行うため、チャンパー内にアルカリ金属の蒸着源と光電子検出用アノードを導入した。蒸着源とアノードは、試料間の距離が近くなるように調整することで、光電流を測定しやすい形とした。

アルカリ金属として、カリウム (K) を選択し、 K_2O 光電面の作製を試みた。 K_2O は最近の理論計算で、低仕事関数 (約 2.0 eV) でかつ、他の光電面とは異なり酸素への耐性を持っていると予測されていることから、低真空度でも動作可能で高い QE を有するフォトカソード材料として期待されている [6]。マニピュレータ先端の試料ホルダには、Si 基板を取り付けた。Si 基板表面には自然酸化膜が形成されているが、これを除去するためにフッ酸処理を行った。フッ酸処理された Si 基板は試料ホルダに取付け、チャンバー内に導入した。



図 6：測定チャンバー内の構成部品

3.2.2 チャンバー外の環境構築と各導入部品の動作確認

測定チャンバーに、アルカリ金属蒸着源、アノード端子とマニピュレータの3つを取り付けた後、スクロールポンプとターボ分子ポンプによってチャンバー内部を超高真空に保った。チャンバーには、イオンゲージを取り付けることで超高真空の表示を可能にした (図 7(a), (b))。図 7(a)は、チャンバーのベーキングを行った後の真空度を示しており、約 10^{-9} Torr をベース圧力として蒸着・測定を行った。

アルカリ金属を Si の清浄面に蒸着するために、表面処理

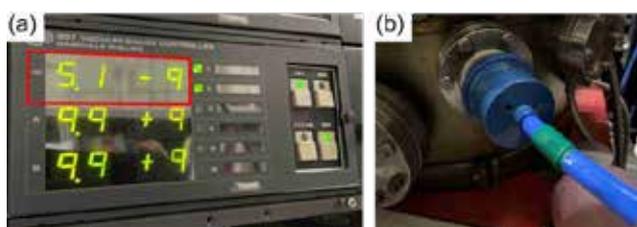


図 7：(a) 導入した真空計，(b) イオンゲージのコネクター

を行った。基板加熱用マニピュレータに電圧を印加することで、ヒータと熱電対の動作確認を行った。図 8 に示すように、電流印加によって基板温度が上昇することが確認された。試料ホルダを 600°C で加熱処理を行うことで、Si の清浄面を用意した。この清浄面に K 蒸着および酸素導入を行った。 K_2O 光電面作製に、酸素ガスボンベとチャンバーを接続し、可変リークバルブによって流量調整可能にした。

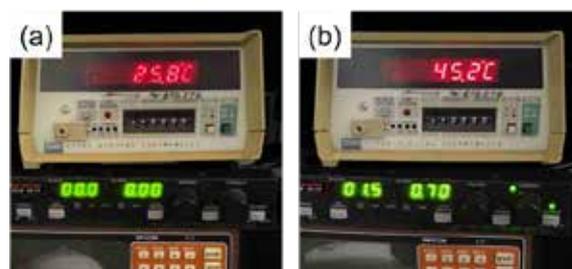


図 8：ヒータと熱電対の動作確認の様子

(a) 電流印加前, (b) 電流印加後

アノードで試料から放出された光電子を検出するために、以下の回路を作製した (図 9)。アノードに印加している電圧 90 V は、安定した電圧を供給するため 9 V 電池を 10 本直列に接続したものを作製した。光電流の値は、ピコアンメータで測定した。

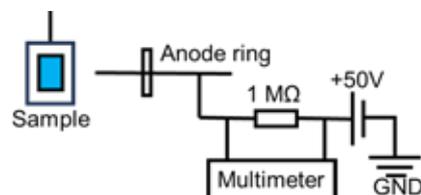


図 9：光電子検出用アノードの回路図

試料先に付属している熱電対に、テスラコイル銃を用いて電圧を印加することで、サンプルホルダから電子が放出され、アノードを通して電流を検知することができる。これによって、試料 (カソード) とアノードによる電気回路が接続されていることを確かめた (図 10)。

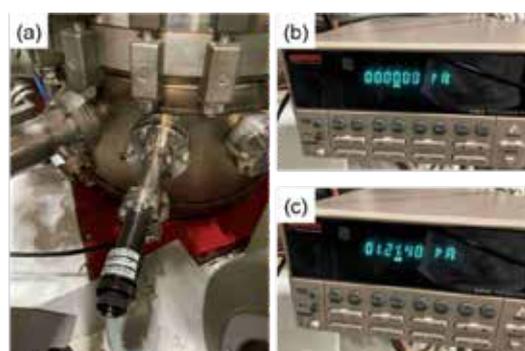


図 10：(a) 光電子検出用アノード端子

(b) 試料ホルダからの電子放出なし, (c) 電子放出あり

実際の蒸着および光電流測定は、 10^{-8} ~ 10^{-9} Torr の超高真空中で行い、レーザーダイオード（この滞在中では、405 nm, 4.5 mW のブルーレーザーを使用）を試料に照射し、試料から生じた光電子をアノードで検出することで量子効率の測定を行った（図 11）。



図 11：チャンバーに外付けされたレーザーダイオード

3.2.3 K₂O 光電面の成膜と QE 測定

加熱処理を行った Si 基板の上に、K 蒸着と酸素導入を行うことで、K₂O 光電面の作製を試みた。K 蒸着は、基板を加熱して行った。成膜中は常に、試料にレーザーを照射することで、光電流の値をモニタリングした。

結果に関しては現在解析を進めているところである。

4 研究外の活動

ロスアラモスは研究所関係の方が多く住んでいることもあり比較的治安もよく、多くの自然に囲まれており研究するには最適な環境でした。街中には無料のバスも走っており、生活に困ることはありませんでした。休日には、サンタフェやアルバカーキといったニューメキシコ州の都市を訪れることでアメリカの街並みや食文化を堪能することができました。このインターン中には、研究所内のシンポジウムも行われました。ポスター発表と 5 分間のオーラル発表の機会を頂き、これまで国外で発表した経験の少ない自分としては大変貴重な体験をさせていただきました。

5 謝辞

今回のロスアラモス滞在にあたり、受け入れ教員である山口尚登先生には深く感謝申し上げます。プログラムへの応募前から研究内容に関することや渡航に必要な情報などについて相談に乗っていただくなど大変お世話になりました。また、今回の渡米に快く送り出してくださった指導教員である吾郷浩樹先生にも、心より感謝申し上げます。今回の滞在中に XPS 用チャンバーを使用させていただいたマーク・ホフバウワー氏（図 12）は、実験準備の段階から親身に教えてくださったり、実験に対するコメントをくださったり、実験面でサポートしていただいたことに感謝申し上げます。滞

在中にかかわっていただいた皆様のおかげで、約 2 ヶ月間、楽しく研究活動ができました。

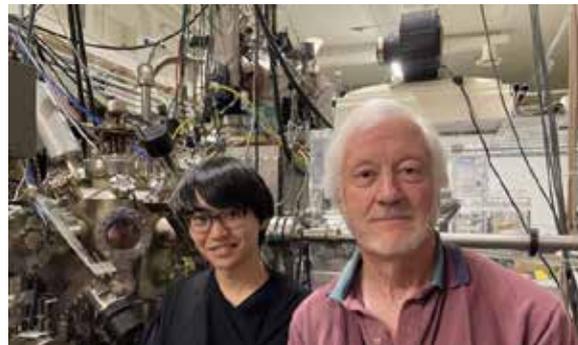


図 12：滞在中に構築した真空チャンバーと著者（写真左）とマーク・ホフバウワー氏（写真右）

参考文献

- [1] J. Schaber *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **11**, 3162 (2023).
- [2] L. Guo *et al.*, *Sci. Rep.*, **15**, 2900 (2025).
- [3] F. Liu *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 1710 (2022).
- [4] C. J. Knill *et al.*, *Phys. Rev. Applied*, **19**, 014015 (2023).
- [5] H. Yamaguchi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **122**, 141901 (2023).
- [6] E. R. Antoniuk *et al.*, *Adv. Mater.*, **33**, 2104081 (2021).