

## 高輝度電子銃用フォトカソード新材料の開発と高量子効率化

### DEVELOPMENT OF NEW PHOTOCATHODE MATERIALS AND ITS QUANTUM EFFICIENCY IMPROVEMENT FOR HIGH BRIGHTNESS ELECTRON GUN.

佐藤大輔<sup>#A)</sup>, 吉田光宏<sup>B)</sup>, 林崎規託<sup>C)</sup>, 夏井拓也<sup>B)</sup>, 田中功<sup>D)</sup>

Daisuke Satoh<sup>#A)</sup>, Mitsuhiro Yoshida<sup>B)</sup>, Noriyosu Hayashizaki<sup>C)</sup>, Takuya Natsui<sup>B)</sup>, Isao Tanaka<sup>D)</sup>

<sup>A)</sup> Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Inst. of Technology

<sup>B)</sup> Accelerator Division, High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

<sup>C)</sup> Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Inst. of Technology

<sup>D)</sup> Institute of Inorganic Synthesis, Faculty of Engineering, Yamanashi University

#### Abstract

New photocathode material is being developed for high charge electron guns. We succeeded in developing an iridium cerium (Ir<sub>5</sub>Ce) photocathode and Cu:C12A7 electride photocathode. The iridium cerium photocathode has a reasonably high QE (~ 9.1×10<sup>-4</sup> @213nm at room temperature) and long lifetime (> LaB<sub>6</sub>). Furthermore, the QE of Ir<sub>5</sub>Ce photocathode was increased to a maximum value of 2.70×10<sup>-3</sup> by heating at 1006 °C. These great advantages of Ir<sub>5</sub>Ce photocathode led to generate the electron beams with a maximum charge of 4.4 nC/bunch using a new-type RF gun at a test bench of KEK electron linac.

Cu:C12A7 is originally an electrical insulator. Cu:C12A7, however exhibits an excellent electrical conductivity and low work function (≈ 2.5 eV) after a reduction process at 1100°C for 48 hours using a titanium powder. Finally, we found that Cu:C12A7 electride has a QE of 8.72×10<sup>-4</sup> @213nm at 600 °C.

#### 1. はじめに

近年、電子加速器の高度利用研究が進むにつれ、さらなる高電荷・低エミッタンスの電子源が必要とされており、フォトカソード型電子銃の需要が拡大している。しかし、フォトカソード型電子銃の導入にあたっては、フォトカソード材料の選定が大きな問題となっている。図 1 はフォトカソード材料の寿命 (Lifetime) と量子効率 (Quantum Efficiency) の関係を示す。量子効率とは、光電子放出の発生確率を示す値であり、フォトカソード材料固有の値である。そして、理想的なフォトカソード材料とは、「高量子効率かつ長寿命な物質」であるが、図 1 から分かるように現在存在していない。

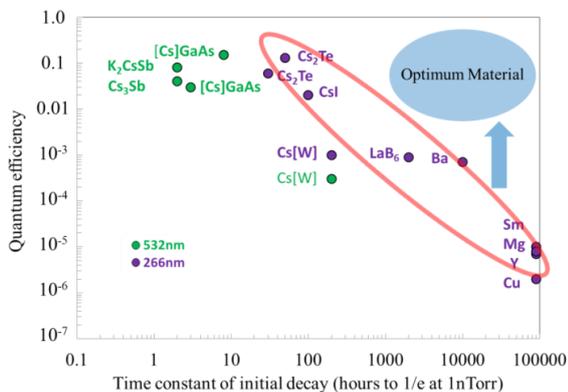


図 1 フォトカソードの寿命と量子効率の関係

そのため、フォトカソード型電子銃を用いて高輝度電子ビームを生成するためには、要求される電子ビームの性能や加速器の運転状況などにより、フォトカソード材料を使い分けているのが現状ある。

本研究は、このような現状を打開することができるような (i) 高量子効率・長寿命という理想的な性質を合わせもつフォトカソード新材料の研究開発と (ii) 長寿命のフォトカソード材料の高量子効率化の研究を行っている。

具体的には、(I) 「高融点・低仕事関数」という特殊な性質を合わせ持つことで知られる IrCe (iridium cerium) 化合物と(II)アルミナセラミックスの一種である 12CaO・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C12A7) という電気絶縁体に熱処理を施し、電気伝導性を持たせた C12A7 エレクトライドという物質を新規開発し、フォトカソードとしての利用可能性を研究している。さらには、Ir<sub>5</sub>Ce フォトカソードを用いて①ヒーター加熱やパルスレーザー加熱を利用した高温加熱フォトカソードや②金属表面で起こる表面プラズモン共鳴を利用した表面プラズモン励起フォトカソードなどの高量子効率化の研究にも取り組んでいる。

本稿では、フォトカソード材料の開発状況と高量子効率化に関する研究の現状について報告する。

#### 2. フォトカソード新材料

##### 2.1 IrCe(iridium cerium)化合物について

IrCe 化合物は、既に熱陰極として次のような優れた特性をもつことが報告されている[1]。

- ①低仕事関数 (2.57eV)。
- ②高融点材料 (1900~2250°C程度)
- ③長寿命 (Ta の 1000 倍以上の長寿命)
- ④イオン衝撃に強い
- ⑤電子放出特性は雰囲気に影響されにくい

また、我々は独自にプラズマアーク溶解法を用いて IrCe 化合物を開発し、フォトカソードとしての利用可能性を研究してきた結果、以下のようなフォトカソードとしても多数の優れた特性を持っていることを発見した[2][3]。

- i. 量子効率 :  $1.0 \times 10^{-4}$  @266nm, Laser cleaning
- ii. 長寿命 : Ir<sub>5</sub>Ce >> LaB6 (1000 hour)
- iii. 低真空下 (~ $10^{-6}$  Pa) でも高い光電子放出特性
- iv. 陰極表面が酸化・炭化されにくい

今回は、新たな製造方法を用いて、より単相かつ加工性に優れた IrCe 化合物鋳塊の製作に取り組んだ。

## 2.2 C12A7 エレクトライドについて

C12A7 は CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の化合物群の一つであり、アルミナセメントの構成成分として知られている。図 2 にその結晶構造を示す。単位格子は 2 分子で構成され ( $2 \times \text{C12A7} = \text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{66}$ )、正に帯電した 12 個のケージがケージ壁面を共有して 3 次元的に隣接し、 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$  で表される結晶骨格を形成している[4]。一方、残りの 2 つの酸素イオン ( $\text{O}^{2-}$ ) は、12 個ケージの内の 2 つに緩く包接されており、自由酸素イオンと呼ばれている。この自由酸素イオンは、高温域で高速イオン拡散し、チタンなどの還元性の強い金属と高温で反応させることにより、C12A7 内部のすべての自由酸素イオンを電子 ( $e^-$ ) で置換することが可能となる[5][6]。この還元処理により得られた  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(e^-)^4$  (又は C12A7:e<sup>-</sup> と表記) は、電子がケージ内の特定結晶サイトを占有し、結晶骨格とイオン結合した化合物である。このように電子が陰イオンとして機能する (電子陰イオン) 化合物は “エレクトライド” と呼ばれる。

C12A7:e<sup>-</sup> の特徴は、真空中で 1000 °C 以上まで安定であり、仕事関数が 2.5eV とアルカリ金属に匹敵するほど低い仕事関数を持つことが知られている[4]。

本研究では、新たに C12A7 の結晶骨格の Ca を Cu で置換した銅置換 C12A7 エレクトライドを開発し、フォトカソードとしての利用可能性を研究した。

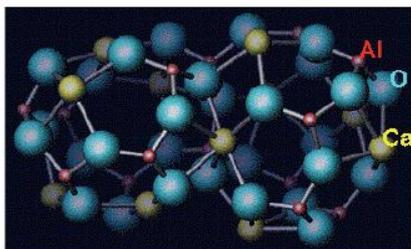


図 2 C12A7 の結晶構造[7]

## 3. 材料開発

### 3.1 IrCe(iridium cerium)化合物

本研究では熱陰極として研究実績のある Ir<sub>5</sub>Ce と、Ir-Ce 系化合物の中で最高融点を持つ Ir<sub>2</sub>Ce<sup>[2]</sup> という 2 種類の成分組成の IrCe 化合物を製作した。本化合物製作には、①プラズマアーク溶解鋳造法 (PAM)、②誘導溶解法 (CCIM 法)、③ホットプレス法 (HP 法) という 3 つの方法を用いて製作を行った。

本溶解鋳造法で製作した IrCe 化合物は、SEM による組織観察と SEM-EDX 法による半定量的な成分分析を行った。組織観察の結果、異常組織は見当たらず、また成分分析の結果、Ir<sub>5</sub>Ce、Ir<sub>2</sub>Ce 共にマクロな領域においてほぼ目標組成の化合物の製作に成功した。3 種類の方法で製作した IrCe 化合物鋳塊の完成時の状態を図 3 に示す。

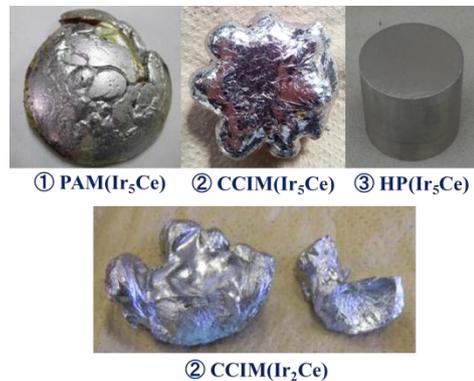


図 3 今回製作した IrCe 化合物

ホットプレス法で製作した Ir<sub>5</sub>Ce 化合物材料 (図 3 - ③参照) はマイクロクラック等の欠陥が大幅に軽減され、加工性が優れた材料開発に成功した。

### 3.2 C12A7 エレクトライド

C12A7 エレクトライドは、FZ 法 (Float Zone technology) を用いて単結晶成長させたものを使用した (山梨大学・田中功氏提供—図 4 左)。エレクトライド化のための還元処理は、Ti 材を用いて 1100°C で 48 時間の真空 Ti 熱処理を行った。図 4 右は、還元処理後、C12A7 表面から Ti 凝集物を取り除いた C12A7 エレクトライドを表している。

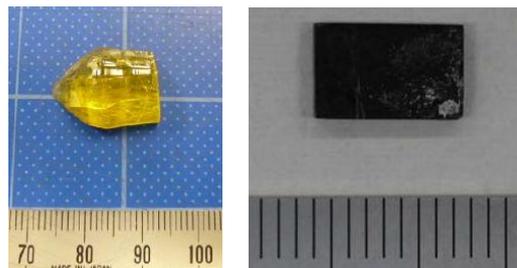


図 4 銅置換 C12A7 単結晶 (左:還元前, 右:還元後)

#### 4. 量子効率測定

本研究では、Nd:YAG laser の第四高調波 ( $\lambda = 266\text{nm}$ ) と第五高調波 ( $\lambda = 213\text{nm}$ ) という波長の異なる紫外光源を利用した。

##### 4.1 IrCe(iridium cerium)化合物

本測定では Heat treatment という表面処理を行った後に量子効率を測定した。図 5 は、Heat treatment による表面処理後の量子効率測定結果を表している。本測定では、波長 266nm の紫外光源のみを使用した。横軸に Heat treatment 時のカソードの表面温度、縦軸に処理後の量子効率をプロットした。なお、Heat treatment は、カソードを所定の温度で 1 時間加熱し、室温に戻ったのを確認してから量子効率を測定した。図 5 より、Heat treatment による表面処理によって Ir<sub>5</sub>Ce の量子効率は室温で約  $1.54 \times 10^{-4}$  まで上昇した。

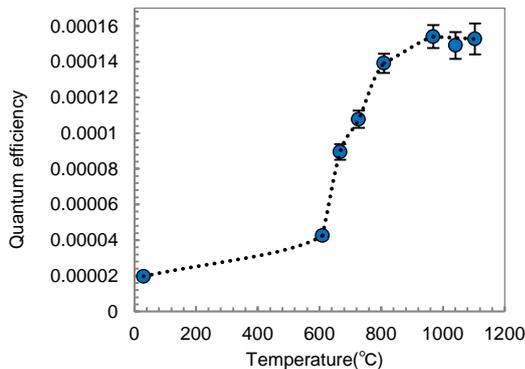


図 5 Ir<sub>5</sub>Ce の量子効率と表面処理時の加熱温度の関係 (測定結果)

次に、①高温加熱と②極短波長レーザー照射 ( $\lambda=213\text{nm}$ )による高量子効率化に関する測定結果について述べる。本測定では、ヒーター加熱と Nd:YAG laser の第五高調波照射による高量子効率化に関して検証を行った。本測定における測定結果を図 6 に示す。

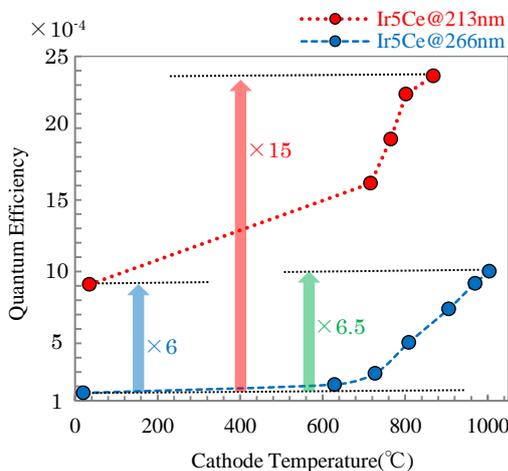


図 6 Ir<sub>5</sub>Ce における表面温度と量子効率の関係

波長 266nm の光に対する Ir<sub>5</sub>Ce の量子効率は、方法①によって従来の約 6.5 倍、方法②によって約 6 倍までそれぞれ上昇した。また、方法①と方法②の高量子効率化の複合的な効果により、表面温度が 1006°C のときに従来の量子効率の約 15 倍に相当する  $2.70 \times 10^{-3}$  まで上昇した。

##### 4.2 C12A7 エレクトライド

本測定では、600°C 程度の温度で 15 分間陰極表面をベーキングした後の量子効率 (室温) と高温加熱時 (約 600 °C) の量子効率をそれぞれ測定した。Cu:C12A7 エレクトライドの量子効率の波長依存性の測定結果と一般的な純金属系フォトカソードの量子効率[8]を図 7 に示す。

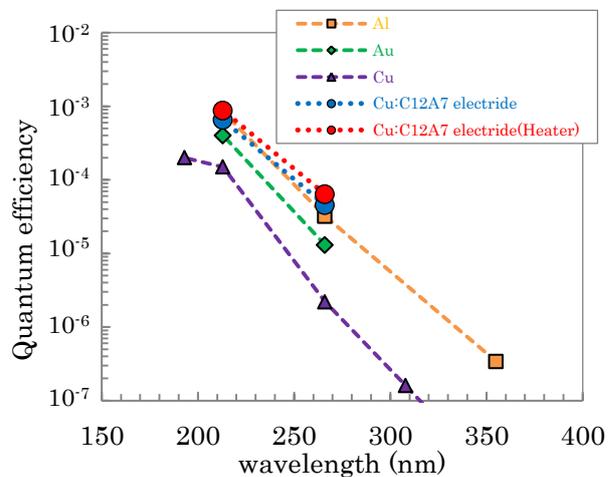


図 7 C12A7 エレクトライドの量子効率測定結果

図 7 より、我々は元々、電気絶縁体であった Cu:C12A7 単結晶に還元処理を施すことで、純金属系フォトカソードよりも高い量子効率をもつエレクトライド化に成功した。

#### 5. KEK 電子入射器における RF gun commissioning

現在、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の電子入射器では SuperKEKB 計画に向けてアップグレードが行われており、新たに導入された Disk and Washer (DAW) type フォトカソード RF 電子銃のフォトカソード材料として Ir<sub>5</sub>Ce 化合物が採用された。そして、KEK 電子入射器に設けられた 3-2 セクター RF 電子銃テストベンチでの試験運転を行ってきた。その試験運転結果について図 8 に示す。上部の 2 つのグラフは各 BPM での電子ビームの通過位置 (mm)、最下部のグラフは、BPM での電子ビームの総電荷量 (nC) をそれぞれ表している。



図 8 RF gun study の結果

本試験運転では、最高で 4.4 nC の電子ビームを Linac end まで加速して輸送することに成功し、Ir<sub>5</sub>Ce を用いて高電荷電子ビーム生成が可能であるということが試験運転で確かめられた。

### 6. 今後の展望

現在、フォトカソード RF 電子銃からの電子ビームによる陽電子ビーム生成に関しても検討している。陽電子ビーム生成には、現状の電子銃で得られている約 2 倍の 10 nC/bunch の電子ビームが必要であり、擬似進行波型サイドカップル型 RF 電子銃という新たな電子銃を開発中である[9]。その際、Ir<sub>5</sub>Ce フォトカソードを室温ではなく、高温加熱し、高量子効率化させたものを使用して高電荷電子ビーム生成に対応しようと考えている。しかし、高温加熱フォトカソードは「加熱機構の開発」と「暗電流」に関して大きな問題がある。

そこで我々は、新たなフォトカソードの加熱方式としてパルスレーザー照射によるパルスレーザー加熱を導入しようと考えている。この加熱方式であれば、カソードを加熱するためのヒーター等の加熱機構は不要となり、かつパルス加熱であるため高温となるのは、数 10ns 程度のごく短時間であるため、暗電流の問題も最小限に抑えられるのではないかと考えている。

我々は、1 次元熱拡散方程式[10]を用いて、IrCe フォトカソードの表面を約 1000°C 加熱するのに必要なレーザーのパラメータを決定した。

$$\frac{\partial}{\partial t} T(z,t) = \kappa \frac{\partial^2}{\partial z^2} T(z,t) + \frac{\alpha}{\rho C_p} \frac{P_0}{\pi r^2} e^{-\frac{(t-t_0)^2}{2\sigma^2}} \delta(z)$$

$\kappa$  は熱拡散率(m<sup>2</sup>/s)、 $\alpha$  は吸収率、 $\rho$  は密度、 $C_p$  は比熱(J/kg・K)、 $P_0$  はピークレーザーパワー(W)、 $r$  はレーザーのスポット径、 $\sigma$  は、レーザーの時間構造をガウシアンと仮定した際の分散の平方根、をそれぞれ表している。Ir<sub>5</sub>Ce 化合物は、80%以上がイリジウムであるため今回は、純イリジウムの各値を用いて近似的に加熱のためのパラメータを決定した。

図 9 は、波長 1064 nm (Nd:YAG レーザーの基本波)、 $\sigma = 2.5$  ns、 $r = 4$ mm、 $P_0 = 45.963$  MW、パルスレーザー光を 55 degree 入射の場合のカソード表

面の表面温度の時間変化を表している。

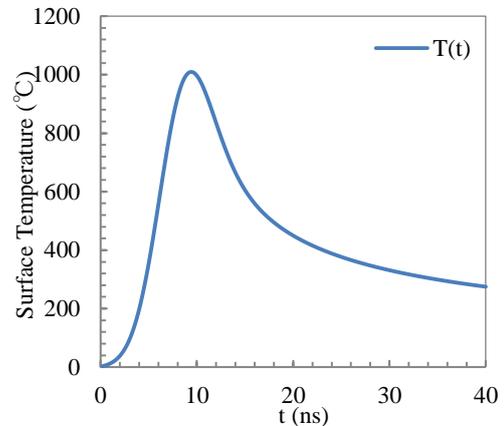


図 9 パルスレーザー加熱による Ir<sub>5</sub>Ce フォトカソードの表面温度の時間変化

今後は、これらのパラメータを参考に実際にパルスレーザー加熱による高量子効率化の検証実験を行うと計画している。

パルスレーザー加熱以外にも、表面プラズモン励起による高量子効率化の研究を進めている。

### 謝辞

Cu:C12A7 単結晶の材料提供ならびにエレクトロイド化に関する御指導・御協力頂いている山梨大学・クリスタル科学研究センターの田中功教授に深く感謝致します。

### 参考文献

- [1] G.I.Kuznetsov, "IrCe Cathodes For EBIS.", Journal of Physics: Conference Series 2 (2004) 35-41
- [2] D. Satoh, et al., "HIGH QUANTUM EFFICIENCY AND LONG LIFETIME PHOTOCATHODE MATERIALS (Ir5Ce) FOR THE SUPERKEKB ELECTRON PHOTOINJECTOR.", 第9回日本加速器学会, THPS064
- [3] D. Satoh, et al., "Development of Better Quantum Efficiency and Long Lifetime Iridium Cerium Photocathode for High Charge electron RF Gun", Proceedings of IPAC2013, Shanghai, China, MOPFI023.
- [4] 戸田 喜丈 "低い仕事関数と化学的安定性を併せもつ物質 (C12A7 エレクトロイド) とその電子放出素子への応用"
- [5] S. Matsuishi, et. al., Science 301,626-629 (2003)
- [6] S. W. Kim, et al. Nanoletters, in press
- [7] 駒谷洋平, "銅置換アルミン酸カルシウム (Cu<sub>x</sub>Ca<sub>12-x</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>)単結晶の育成とエレクトロイド化" H22 年度山梨大学修士論文,
- [8] Christian Travier, "An introduction to photo-injector design", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A340 (1994) 26-39
- [9] T. Natsui, "QUASI TRAVELING WAVE SIDE COUPLE RF GUN FOR SUPERKEKB", Proceedings of IPAC2013, Shanghai, China, TUOCB103
- [10] M. Borland, et, al., "PULSED LASER HEATING OF THERMIONIC CATHODES IN RF GUNS"