

“1930～1980間の光電面研究における幸運要素”

A. H. Sommer, J. Vac. Sci. Technol. A 1 (2), (1983) 119

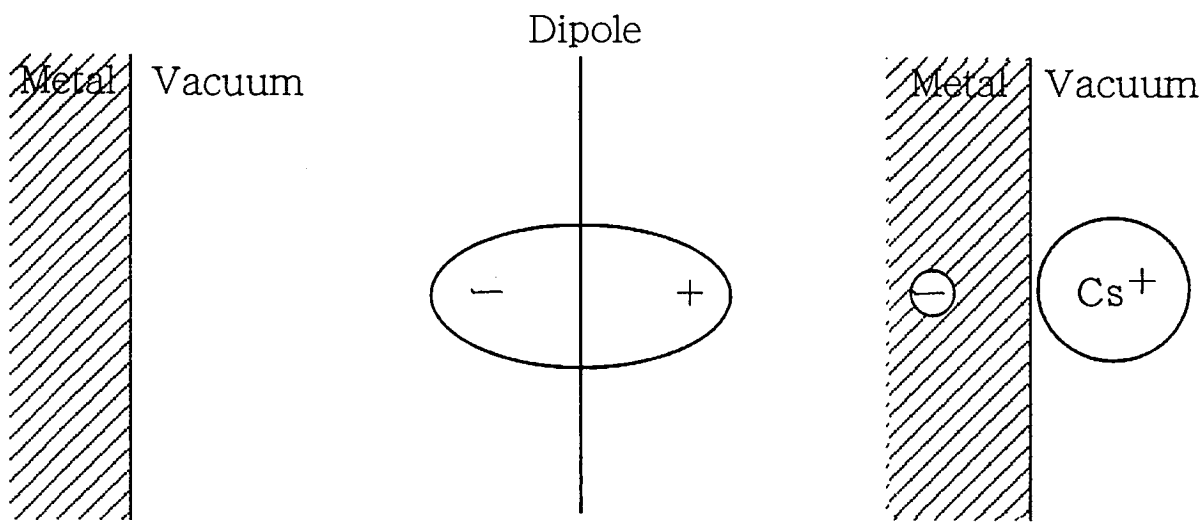
技術革新と開発の進展は、一般的に言って、三種類のアプローチの一つから生じる。

- (1) 新材料乃至は新しいデバイスの開発をもたらす確立された科学的知識の応用。レーザがその例
- (2) トライアンドエラーに基づく方法。最大の治療効果と最小の副作用の化合物組成のステップバイステップ法による新薬の開発がその例。
- (3) 革新が幸運な事象によるもの。但しこれにはその事象の潜在力を見抜く研究者の洞察力伴った場合。Fleming によるペニシリンの発見がその例 (1928)。

光電面物質の開発において (3) のアプローチが大きな役割を果たした。

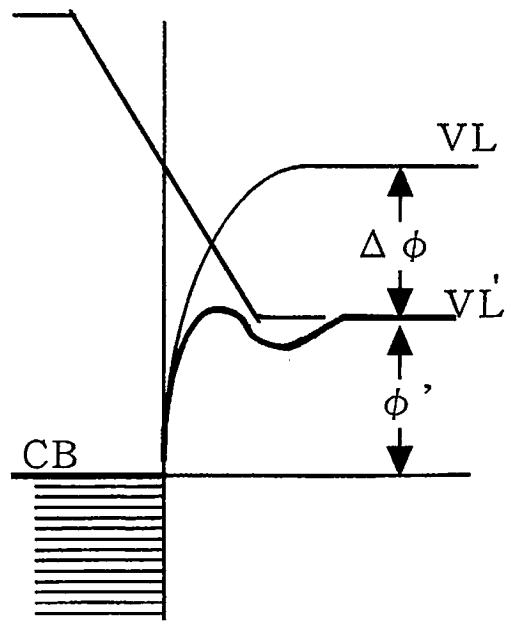
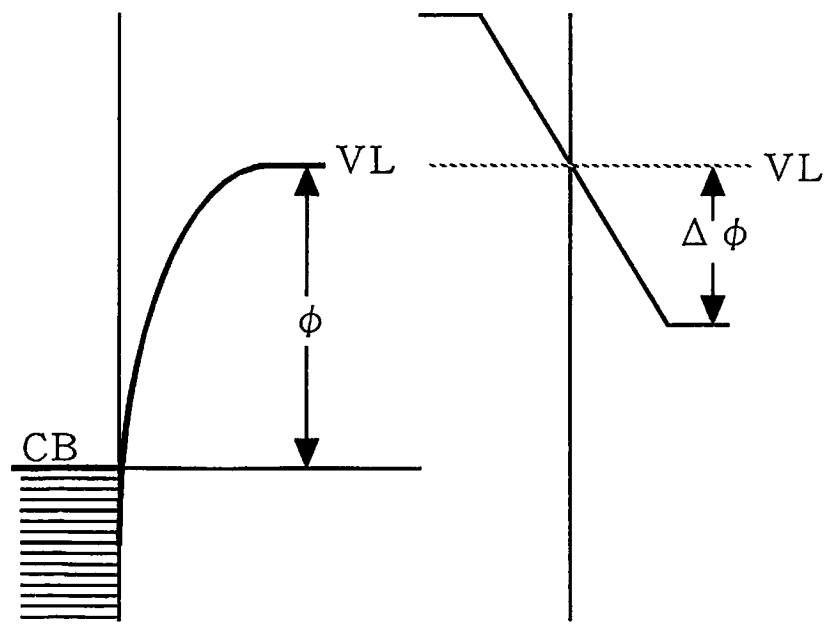
夜明け前

- 1 8 8 7 Hertz が紫外線に曝された金属球が正に帯電することを観測。
- 1 8 8 8 電子の発見があり、上記の効果は負の電子の放出によると説明された。
- 1 9 0 2 リチャードソン (英) 熱電子放出理論発表
- 1 9 0 4 Wehnelt は白金の汚染箇所 (酸化した部分が電子放出効率が大きいことに気づき、BaO 熱陰極を開発。
- 1 9 0 5 Einstein の光量子説発表。
- 1 9 0 6 ドフォレスト (米) 三極管の特許出願
- 1 9 1 5 ラングミュア (米) 高真空二、三極管発表
- 1 9 2 3 Kingdon & Langmuir の W-Cs 系の価値ある実験。Cs 吸着電気二重層の構造の解明。



$$\Delta\phi = \frac{P \theta N}{2\epsilon_0}$$

- P : 双極子モーメント
- θ : 被覆度
- N : 吸着席の密度



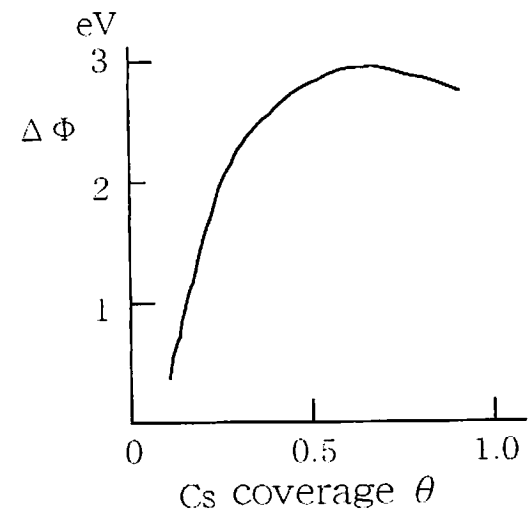
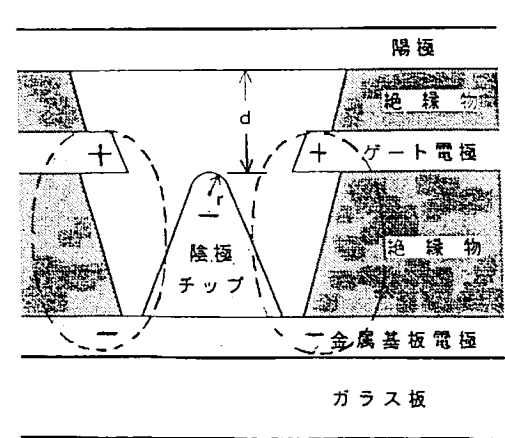
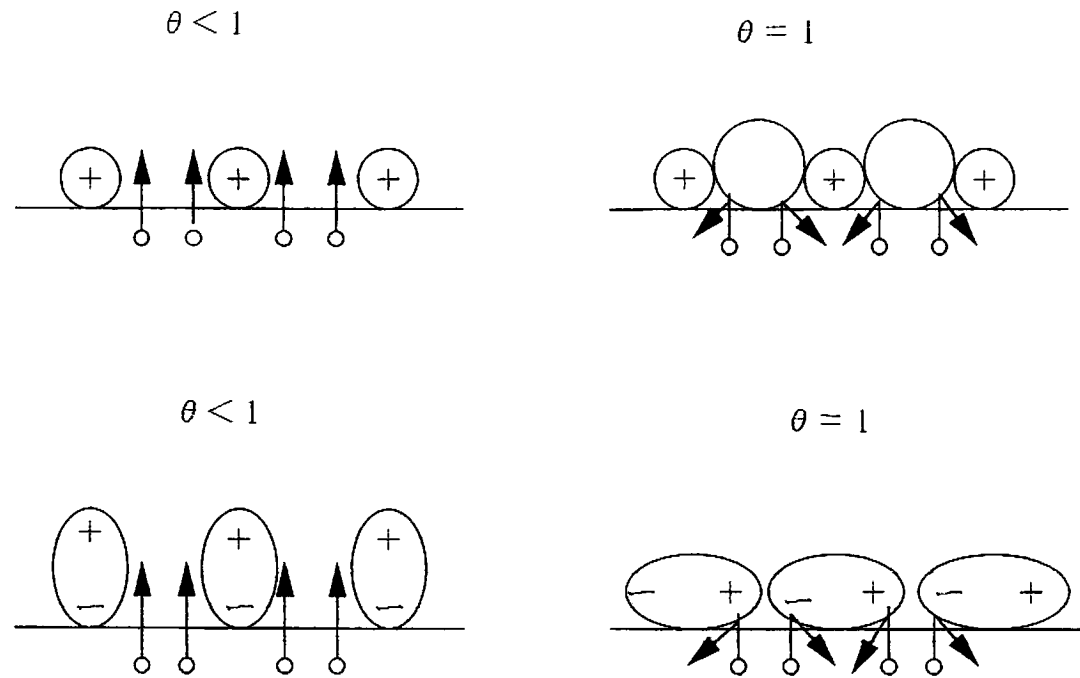


図4 代表的なマイクロバキューム・チューブの構造

黎明期

- 1 9 3 0 Ag-O-Cs 光電面の偶然の発見; Koller
(General Electric Comapany) と Campbell が
殆ど同時に独立に、Ag-O-Cs の組み合わせが
以前に知られていたどの物質より可視光領域に
高感度であることを発見。
- 1 9 3 3 Zworykin : 蓄積型撮像管アイコノスコープを
発表 ; 光電面にAg-O-Cs 使用
- 1 9 3 5 Iams & Salzberg: Secondary Emission
Phototube を発表。
- 1 9 3 6 Cs₃Sb 光電面の発見 : Gorlichが化合物を探
索して光感度が顕著な Cs-Sb 合金を発見。後に
これは合金ではなく化合物半導体 Cs₃Sbと判明。

光電面の作製法

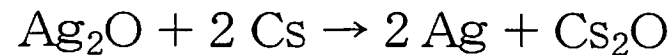
Cs₃Sb 光電面

- (1) 高真空中で Sb を基板に蒸着する。
- (2) ~150°C で Sb 蒸着膜を Cs に曝す。



Ag-O-Cs 光電面

- (1) 高真空中で Ag を基板に蒸着する。
- (2) Ag 蒸着膜をグロー放電を加えて酸化する。
- (3) 150°C ~ 200°C で酸化銀を Cs に曝す。



- (4) 更に銀蒸着(銀増感)及び酸素に曝す。

1939 Bi-Ag-O-Cs 光電面の発見：Sommer (RCA) がパングロマテックな特性の光電面の開発研究により発見。後にテレビカメラ管（イメージオルシコン等）用として広く用られる。

1940 AsaoがAg-O-Cs光電面のAg増感作用を発見。

1941 Gloverが光電子増倍管について展望報告。

成長期

1948 Apker et al. が光電面を固体物理の問題として扱う。

1951 Schaetti が Li-Sb が Cs_3Sb 光電面と同等の光感度を有するとの論文発表。

1953 Cs_2Te 光電面の研究：Taft & Apker はその存在は既に知られていた Cs_2Te 及び Rb_2Te の紫外領域の高感度特性を明らかにした。

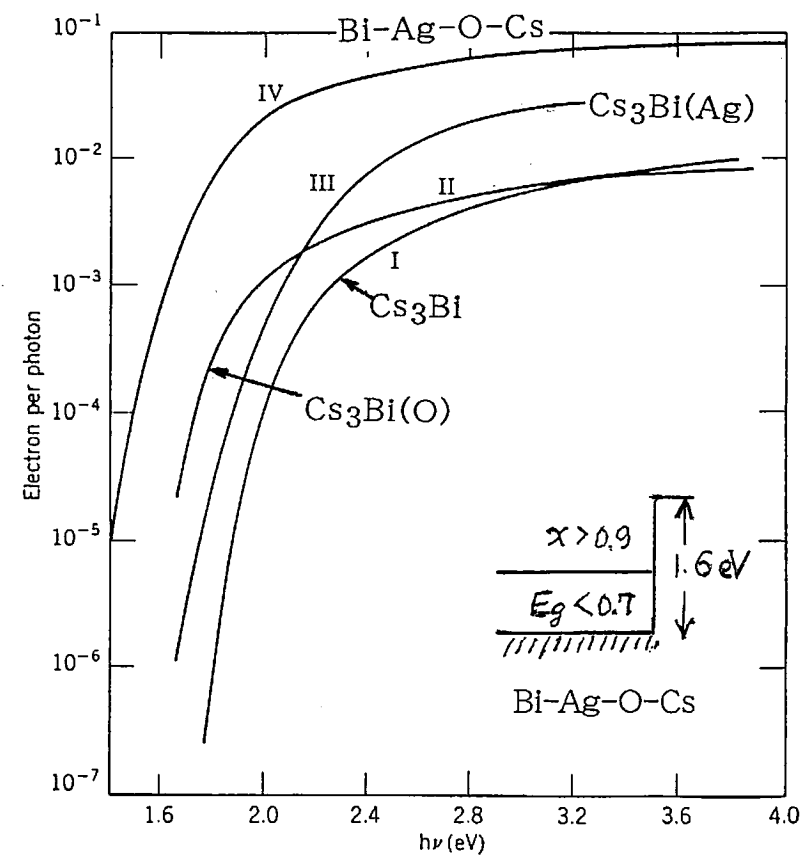
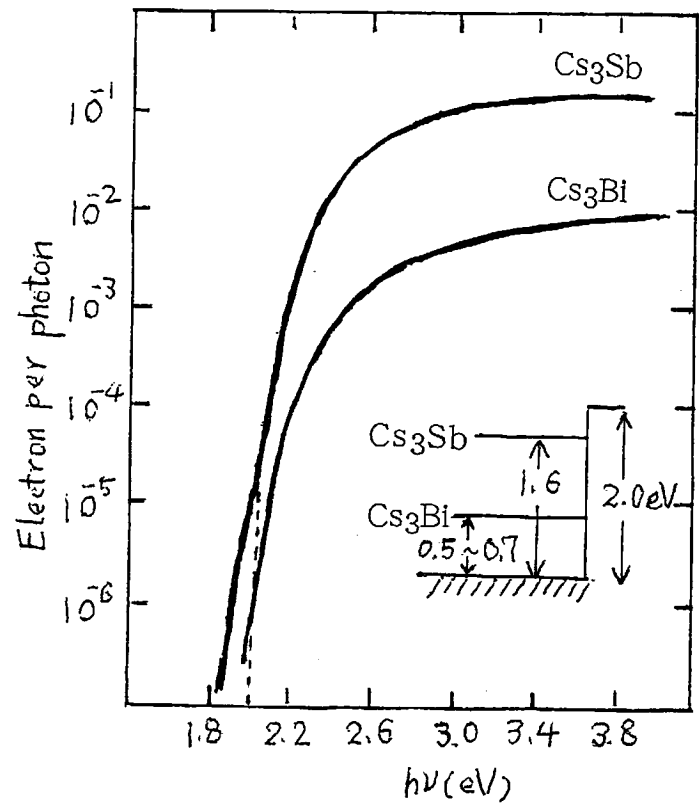
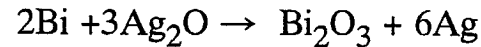


図5 Cs_3Bi 光電面に関連する光電面の分光特性

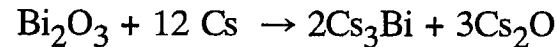
Bi-Ag-O-Cs 光電面の製法

(1) Bi-Ag-O(グロー放電)-Cs

ガラス上に Bi を蒸着、次ぎに Ag を蒸着する。Ag をグロー放電で酸化する。グロー放電は Bi 層には殆ど影響を与えない。次ぎに 140 ~ 170°C に加熱すると特徴的な Ag₂O の色が消失する。これは次ぎの反応による。



続いて Cs に曝すと、次ぎの反応を生じ光電面ができる。



上記の反応により Ag は元素単体の形で残り、Cs₃Bi と Cs₂O が存在すると考えられる。

(2) Bi-Ag-O-Cs

単に Bi-Ag 層を酸素に曝すだけでも良い。これによって Bi の数原子層だけが酸化するらしい。最後に Cs を導入する。この方法は標準的な製法である。

(3) Bi-O-Ag-Cs (4) Ag-Bi-O-Cs (5) Ag-Bi-Cs-O (6) Bi-O-Cs-Ag

これらの順序でも良い。

(7) Bi-Cs-O-Ag 及び Bi-Cs-Ag-O

この順序では普通の Bi-Ag-O-Cs 光電面はできない。両方とも Cs₃Bi の形成が最初に行なわれる点が他の方法と異なる。

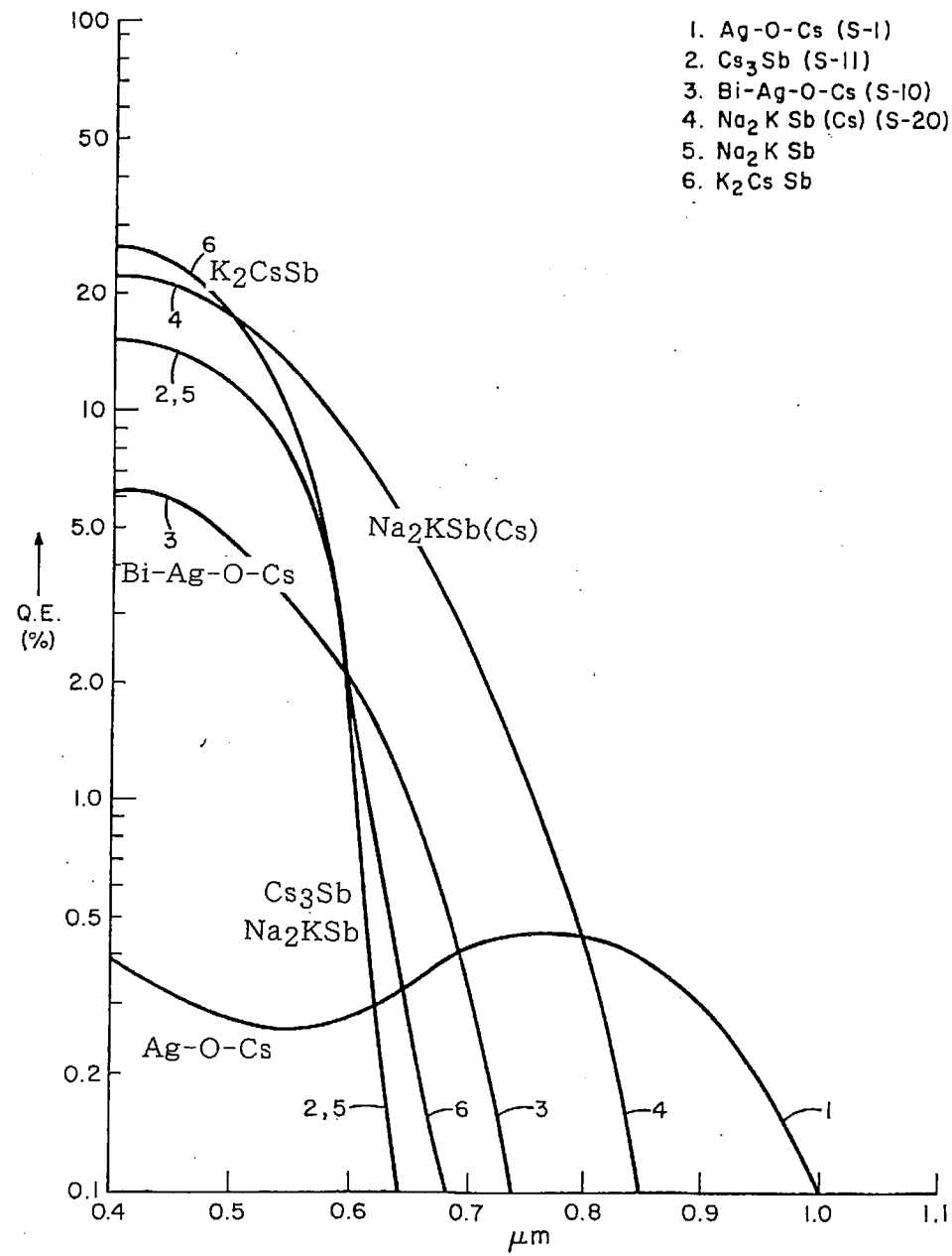
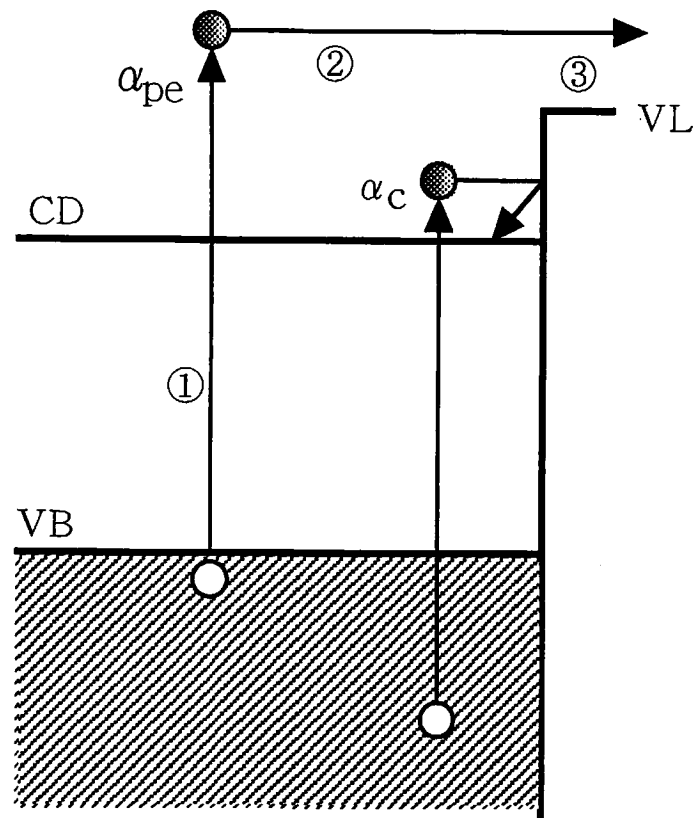


図1 蒸着膜実用光電面の光電子放出分光特性

- 1 9 5 6 マルチアルカリ光電面の発見：Sommer は Li-Sb が光感度の原因は Li 源に不純物として含まれていた Na と K によるもので、Na-K-Sb 化合物ができていたことを明らかにし Na_2KSb 及び (Cs) Na_2KSb 光電面を開発。
- 1 9 5 7 Taft ら CsI 等アルカリハライドの光電子放出分光特性を発表
- 1 9 5 8 Spicer が光電子放出を三段階過程として解析し、バンドモデルで明解に説明。
- 1 9 6 2 Gobeli ら Si(p,n)からの光電子放出を測定
- 1 9 6 3 K_2CsSb 光電面の発見：Sommer が (Cs) Na_2KSb の製作過程で Na と Cs の添加の順番を間違えて高青感度と低暗電流のバイアルカリ光電面 K_2CsSb を発見。



光電子放出は次の過程で生じる

- (1) 光学的励起。{吸収係数 $\alpha(h\nu)$ に依存}
- (2) 光電子が結晶中を移動し散乱を受ける。
{拡散長 $L(\nu)$ に依存}
- (3) 表面に到達した光電子の一部は表面障壁を越えて脱出する。{脱出確率 $B(\nu)$ に依存}

光学的全吸収係数を $\alpha(\nu)$ とすると

$$\alpha(\nu) = \alpha_{pe} + \alpha_c$$

光電子放出の量子効率

$$Y(\nu) = \frac{\alpha_{pe}(\nu)B(\nu)}{\alpha(\nu) + 1/L(\nu)}$$

飛躍期

- 1 9 6 5 GaAs-Cs 光電面の研究 : Scheer & Laar
は固体物理学を背景とした単結晶半導体 GaAs
を可視光用光電面にすることに成功。ゼロ乃至
負の電子親和力 (NEA) 状態の発見。
- 1 9 6 6 SommerらK₃Sb に六方と立方晶系ありを発見.
- 1 9 6 8 GaAs - Cs-O Turnbull and Evans
(In,Ga)As - Cs-O Uebbing and Bell
InP - Cs-O Bell and Uebbing
- 1 9 6 9 GaAs-Cs-Sb(Te) Hagino & Nishida
- 1 9 7 0 Ga(As,P) - Cs-O Sonnenberg
Ga(As,Sb) - Cs-O Antypas and James
GaAs-Cs-F Garbe
Si - Cs-O Martinelli
- 1 9 7 3 (In,Ga,As,P)-Cs-O Antypas et al.

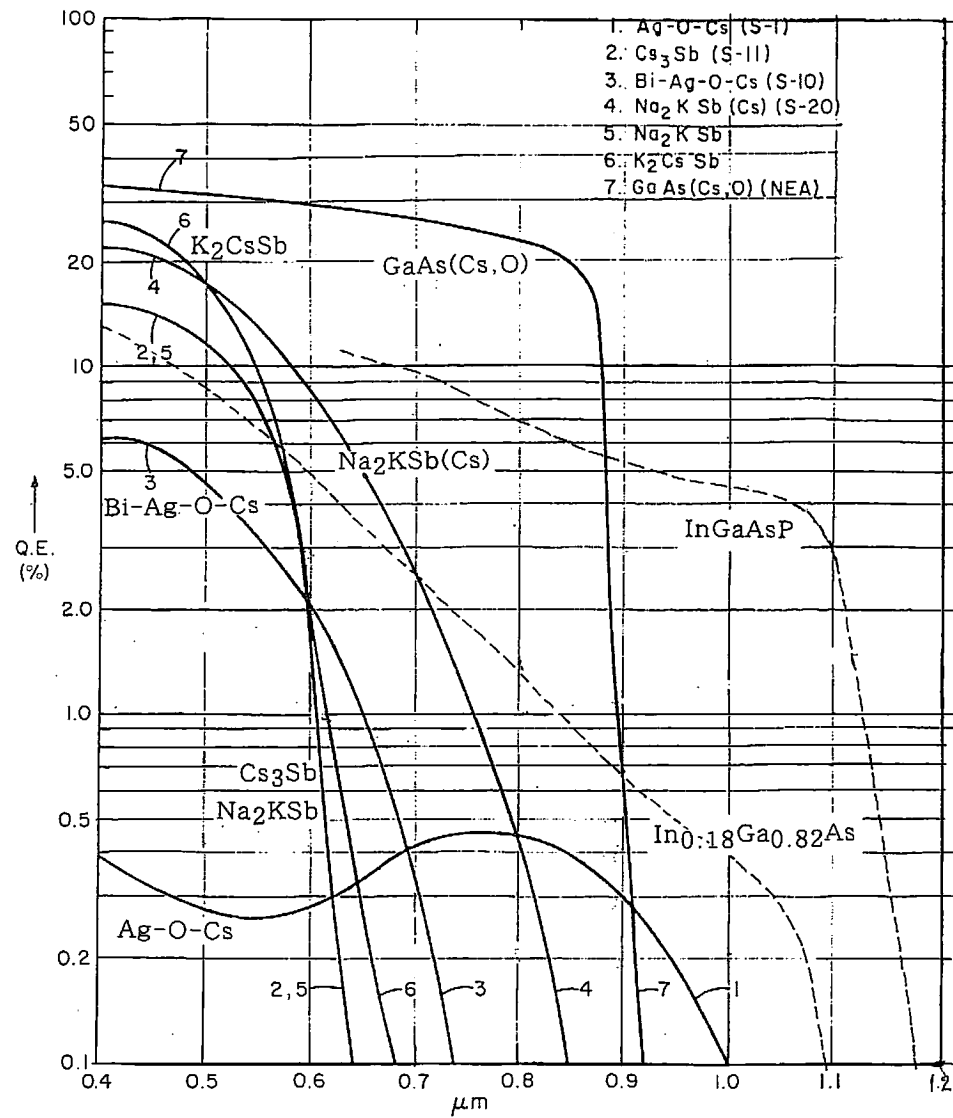


図2 III-V 族単結晶光電面及び蒸着膜光電面の光電子放出分光特性

- 1974 Bellらによる電界援助型（遷移型）光電面の提案。InP にショットキーAg 電極を付けてバイアス電界による上位バンドへの遷移光電子放出を実証した。
- 1976 Escher らは電界援助型 InGaAsP 光電面を開発し、実用光感度を $1.4 \mu\text{m}$ まで延した。
- 1979 Himpsel ら NEA 光電面としてのダイヤモンドの特性を発表。
- 1980 Gregory らは電界援助型 InGaAs 光電面を用い実用光感度を $2.1 \mu\text{m}$ まで延した。
Bates が Ag-O-Cs 光電面で Cs_{11}O_3 成分が重要と発表。
- 1997 新垣ら pn-接合電極バイアス電圧による電界援助型 InGaAsP 及び InGaAs 光電面について発表。

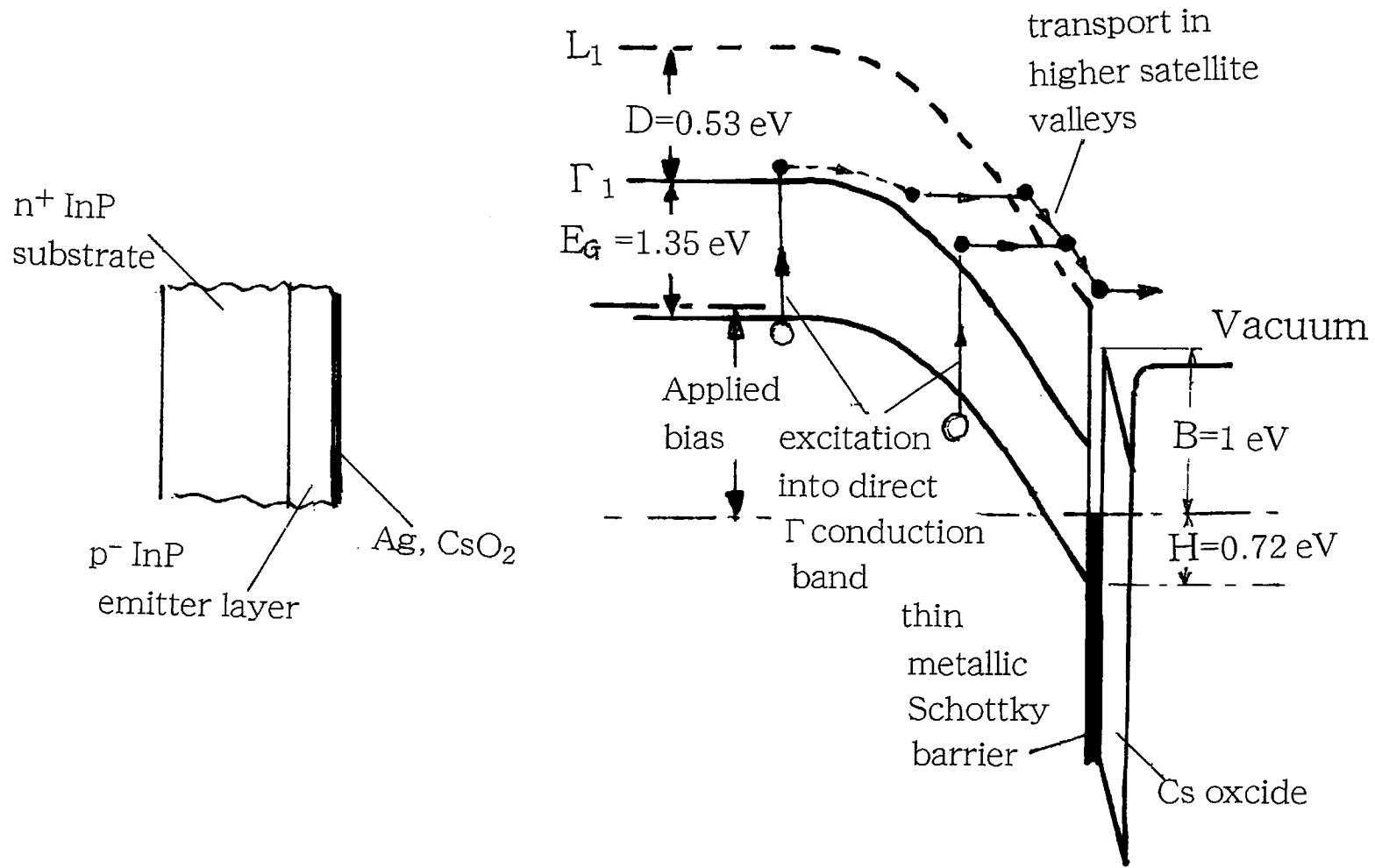


図3 電界援助型（遷移型）光電面のバンド図及び構成図

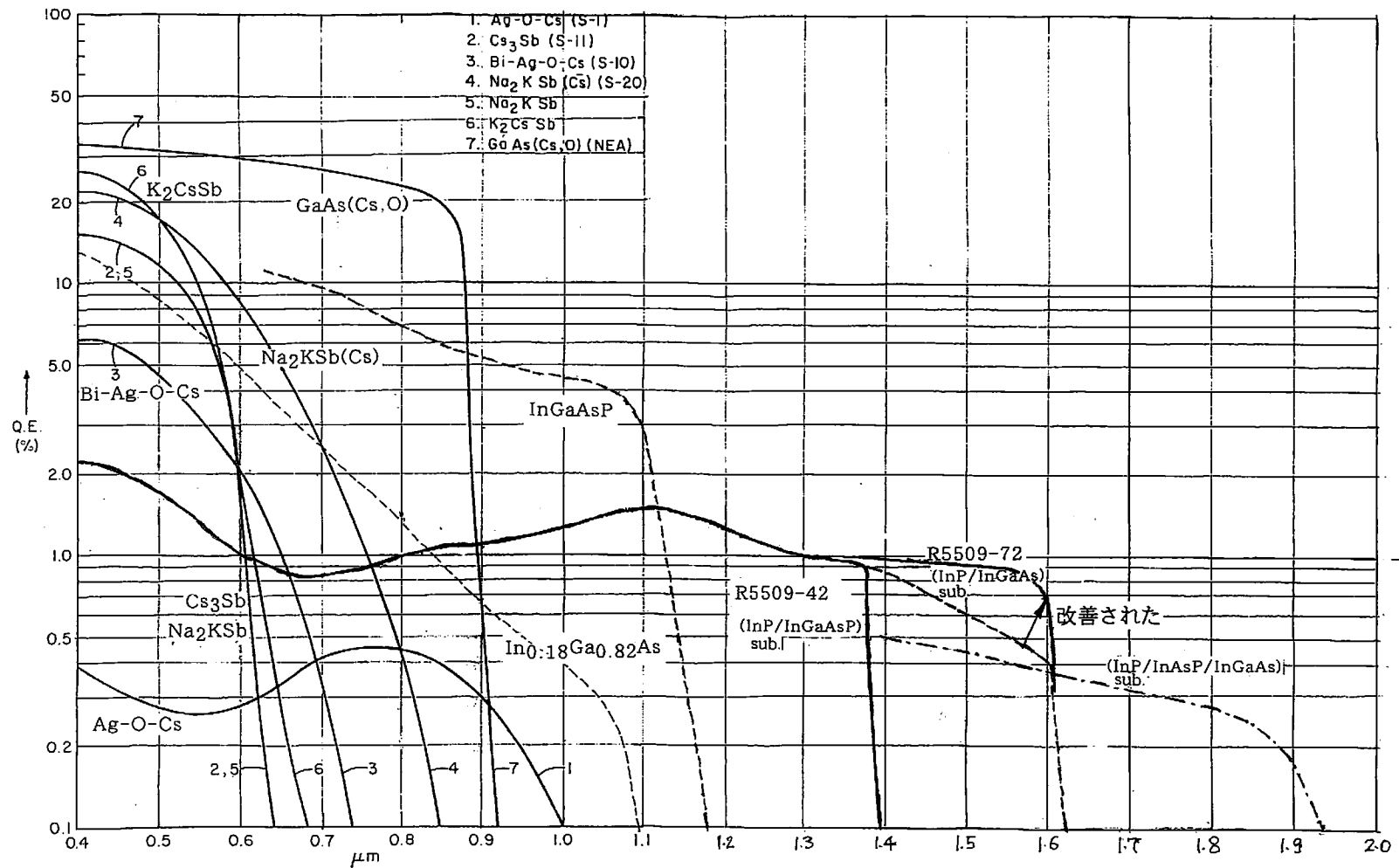


図4 可視及び近赤外光領域における20世紀の実用光電面の分光特性

C. W. Bates, Jr.
Phys. Rev. Lett. 47, 204 (1981).

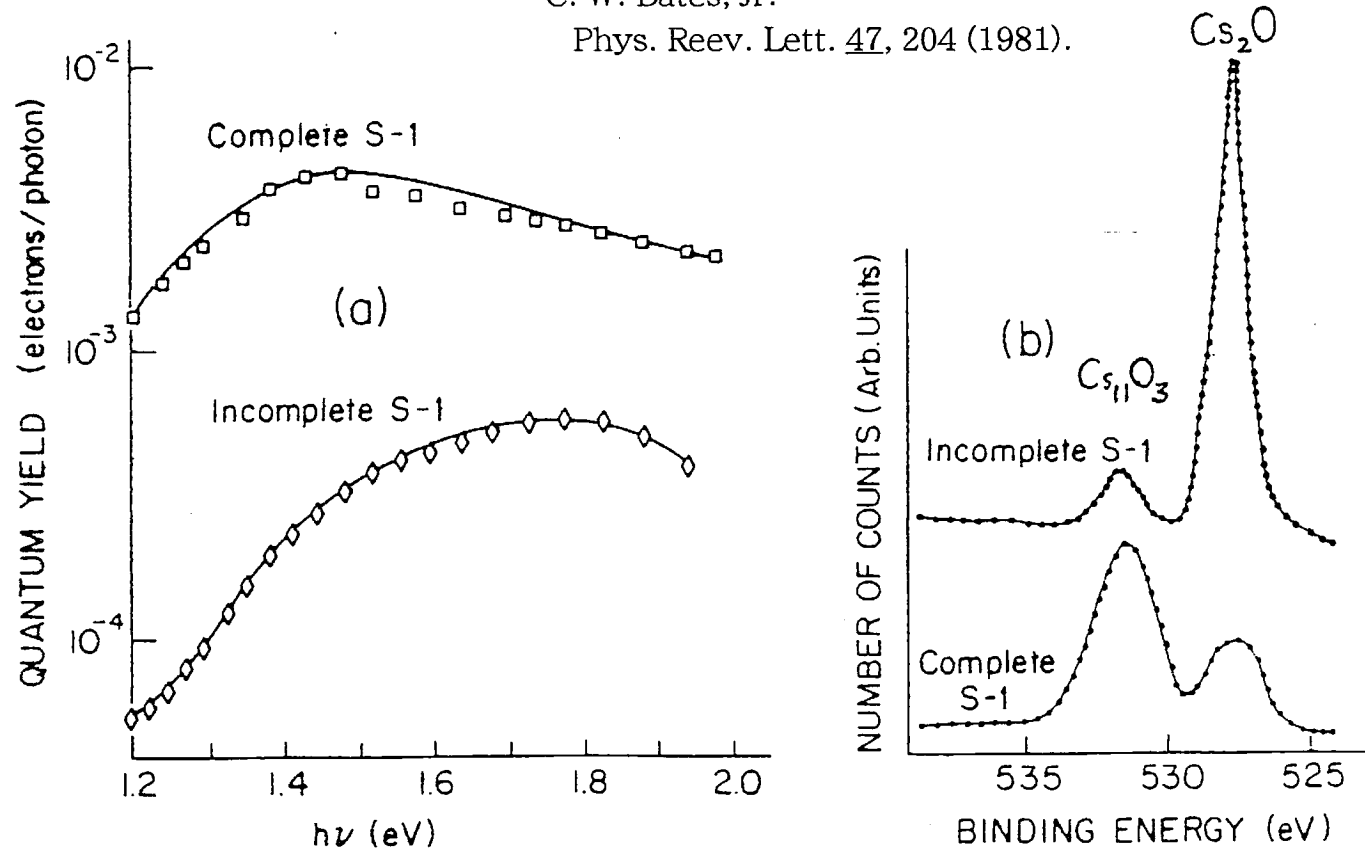
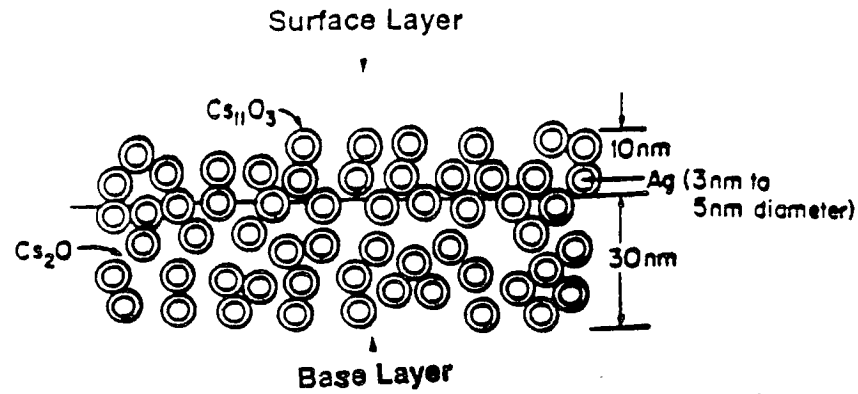
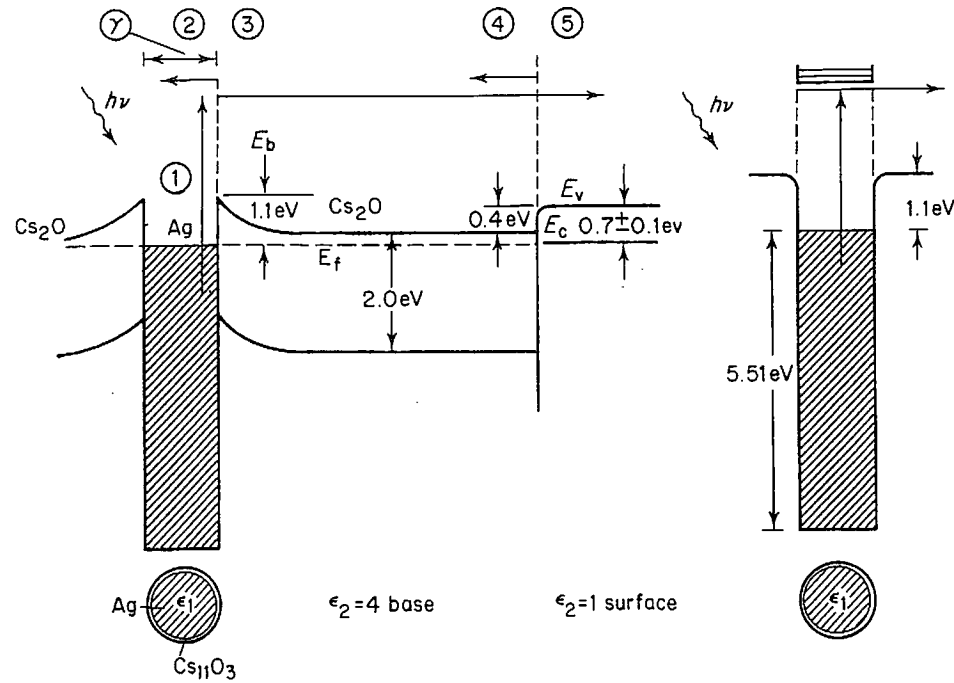


図7 (a) 完全 S-1 光電面と不完全 S-1 光電面の分光特性
(b) 両光電面の酸素の 1s 殻からの放出光電子スペクトル



(a)

Q. Y. Clayton and C. W. Bates, Jr.
Phys. Rev. B 37, 9148 (1988).



(b)

図8 (a) S-1 光電面の構造図。基盤層(30 nm)とその上の表面層(10 nm)から成る
(b) 両層のエネルギーバンド図

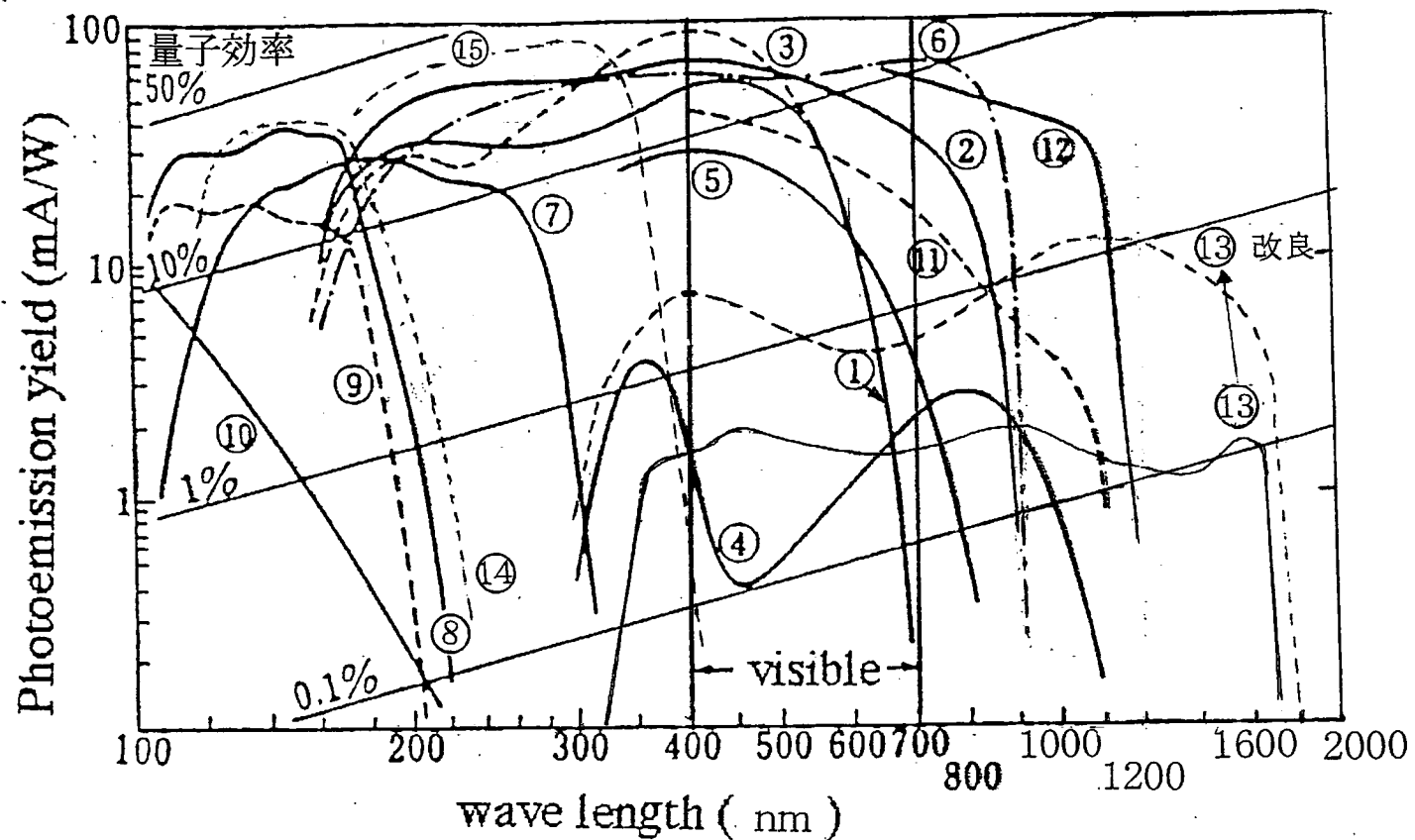


Fig. 12 Spectral photoresponses of photocathodes.

- ①Cs-Sb, ②Cs-Na-K-Sb, ③Cs-K-Sb, ④Ag-O-Cs,
- ⑤Bi-Ag-O-Cs, ⑥GaAs-Cs, ⑦CsTe. ⑧CsI, ⑨CuI,
- ⑩Ni, ⑪ $\text{In}_{.18}\text{Ga}_{.82}\text{As}$, ⑫InGaAsP, ⑬InGaAs-Bias-Assited
- ⑭ダイヤモンド, ⑮ GaN-Cs

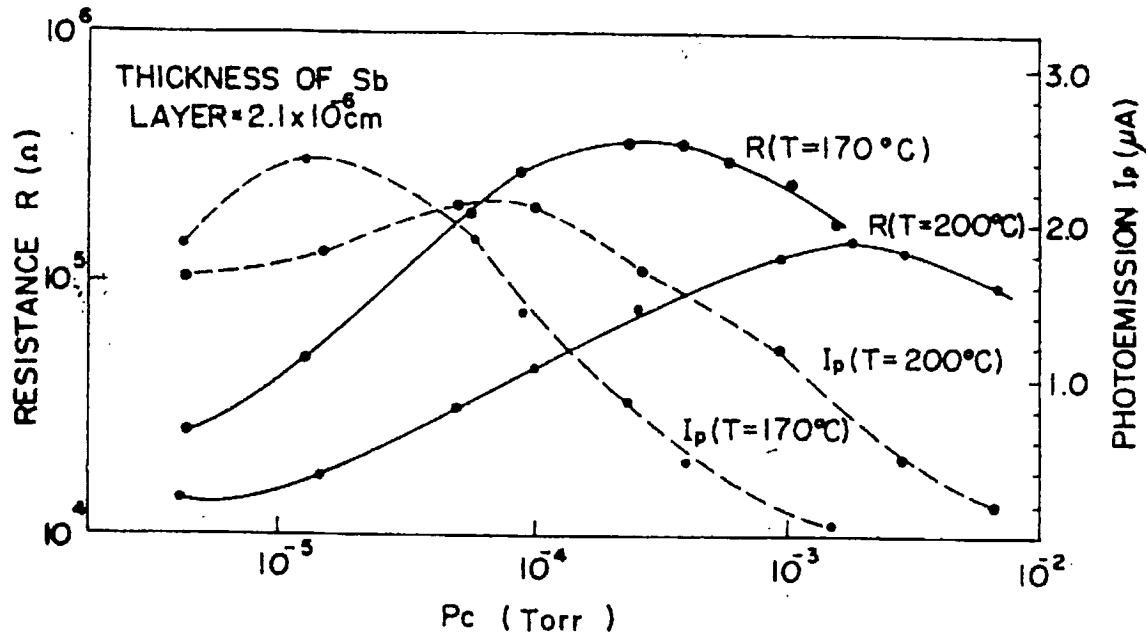


FIG. 4. The change in the photoemission and the resistance of a Cs-Sb film as a function of Cs pressure.

M. Hagino, T. Takahashi & M. Wada, J. Appl. Phys. **35**, 2112 (1964).

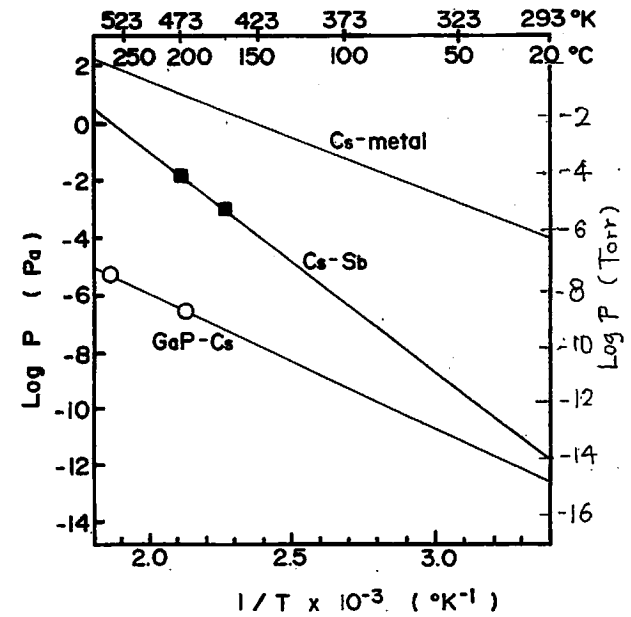
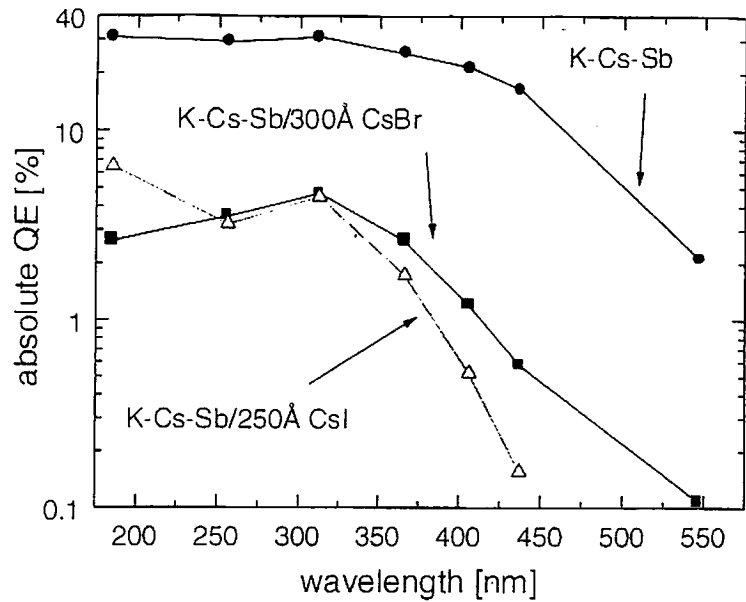


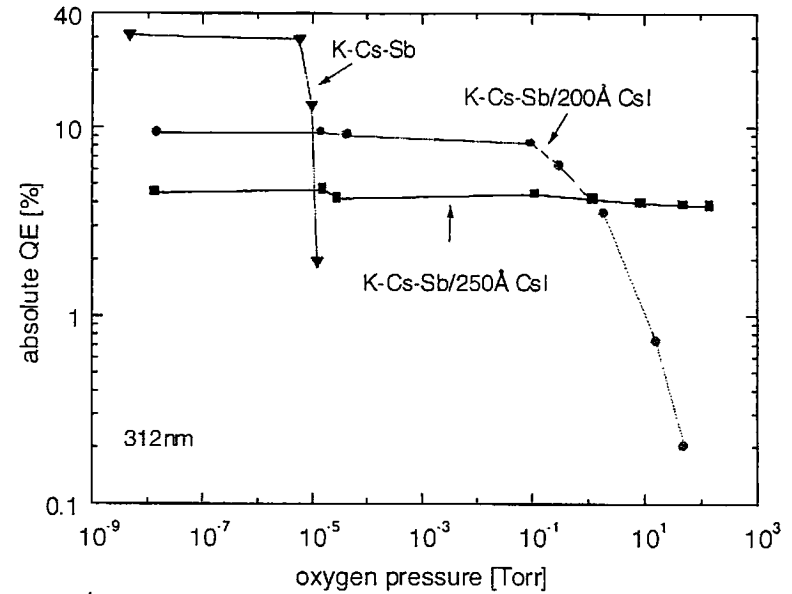
FIG. 5. Data on cesium pressures over bulk cesium and over a Cs-Sb photocathode from Refs. 6-8. The results of the present experiment for GaP-Cs are also plotted in this figure.

M. Hagino, H. Itoh & M. Miyao, J. Appl. Phys. **56**, 2097 (1984).

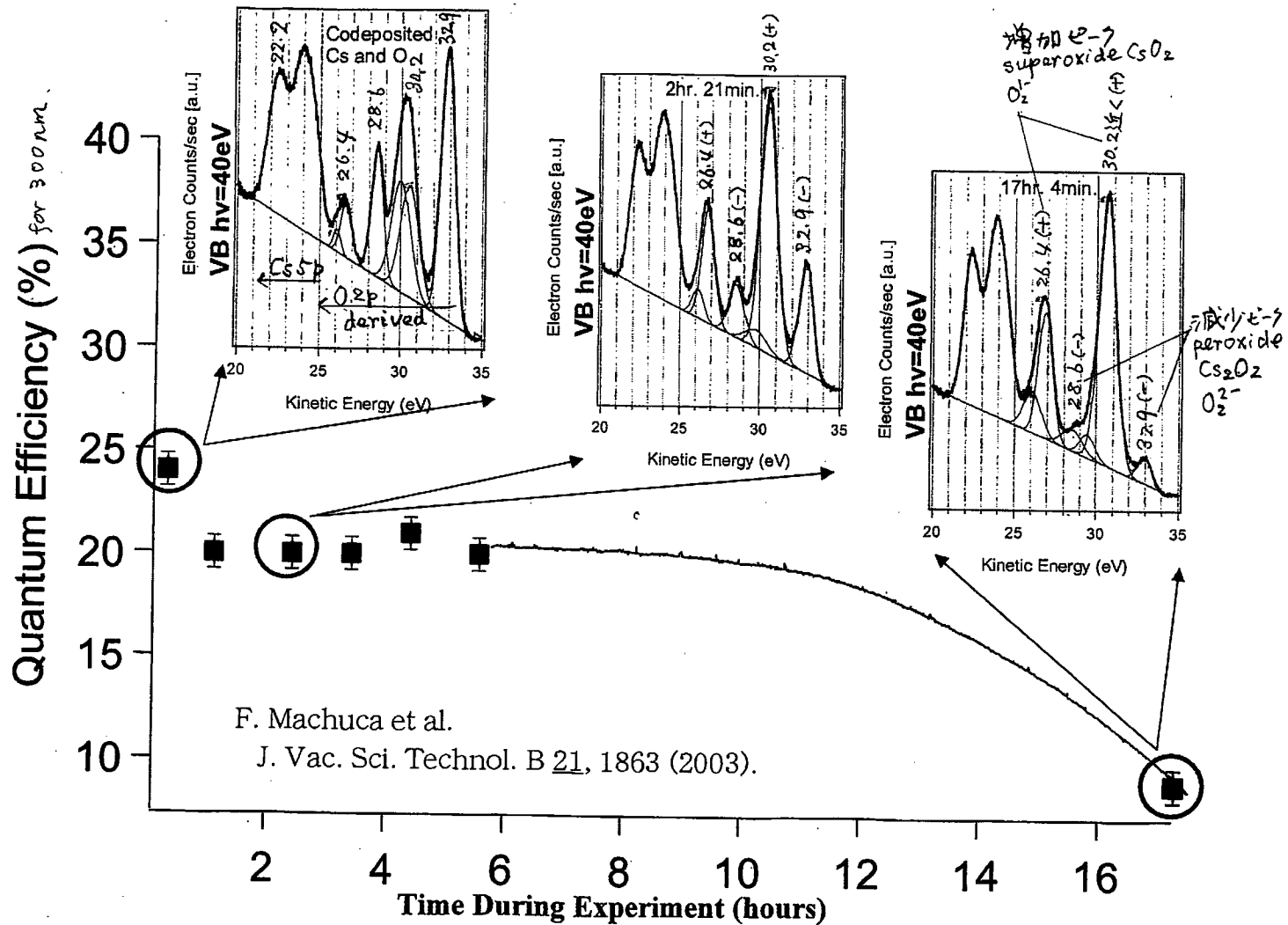


15
 Fig. 5. Typical absolute quantum efficiency spectra of K-Cs-Sb photocathodes, bare and coated with 300 Å thick CsBr and 250 Å thick CsI thick films.

A. Breskin et al. ,
 Nucl. Instr. and Meth. A 442 , 58 (2000) .



16
 Fig. 6. The evolution of the absolute quantum efficiency of K-Cs-Sb photocathodes exposed to oxygen. Shown are the results of bare and coated photocathodes with 200 and 250 Å thick CsI films, as a function of the residual oxygen pressure at 312 nm. Each data point represents 5 min of exposure to oxygen followed by quantum efficiency measurement in vacuum.



17

FIG. 1. Quantum efficiency (QE) is monitored of Cs/O activated GaN (0001) with 300 nm light, $0.45 \mu W$, focused into a 3 nm spot. Measurement of the valence band using SR-PES immediately after the QE showed a decrease in the QE corresponding to a change in the electronic structure of the Cs/O overlayer.