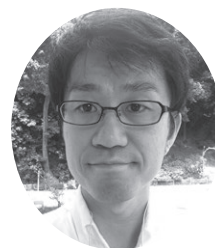


〈特別研究課題〉 プラズマ照射ナノ構造化金属酸化物を用いた
エネルギーデバイス開発
助成研究者 名古屋大学 梶田 信



プラズマ照射ナノ構造化金属酸化物を用いた エネルギーデバイス開発

梶田 信
(名古屋大学)

Development of Energy Devices Using Plasma Irradiated Nanostructured Metallic Oxides

Shin Kajita
(Nagoya University)

Abstract :

In this study, we show from helium (He) plasma irradiation to tantalum, titanium, and niobium surfaces that morphology changes in nanoscale occur on all the metals. In particular, from systematic irradiation experiments, it is identified that fuzzy nanostructures are grown on all the metals. The necessary conditions for the morphology changes are discussed based on the experimental results. In addition, heat diffusion across the fuzzy nanostructured tungsten (W) layer formed by helium plasma irradiation was measured using a pulsed light heating thermorefectance method. By observing the heat diffusion across the nanostructured tungsten layer with a short (1 ns) laser pulse heating, the averaged thermal conductivity of the nanostructured layer was deduced to be ~ 1.5 W/mK, which is $\sim 1\%$ or less of that of pure (ideal) W. Furthermore, photocatalytic activity of the oxidized helium plasma irradiated titanium samples with nano-cones and microstructures were assessed by the hydrogen production from aqueous methanol solution. It is shown that the He plasma irradiation increases the photocatalytic activity more than double. Nitrogen mixture plasma irradiation to titanium (oxide) was conducted for doping nitrogen, which has been regarded as method to create visible light reactivity. It is shown from X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis that nitrogen doping has been successfully conducted under specific conditions.

1. はじめに

将来の都市環境を考えるにあたっては、低炭素都市づくりは極めて重要な課題であり、原子力や化石燃料に頼らない再生可能エネルギーを最大限利用すると共に、未利用の熱エネルギーを効率的にエネルギーとして利用する技術開発が必要不可欠となる。近年、申請者らを含む世界の数グループより様々な金属表面へのヘリウムプラズマ照射により数十nmの太さの繊維状のナノ構造が形成されることが明らかになり[1,2]、さらに、タンゲステンのみではなく、モリブデン、ニッケル、チタン等の金属でもヘリウムプラズマ照射により同様の現象が起こることが分かってきている[3]。このナノ構造化が起こると、熱物性や光物性が大きく変化することが明らかにされている[4,5]。特に、表面積の著しい増大[6]や光吸収率の増加に伴って、高効率の太陽光を利用した水分解への利用可能性[7]が示されてきた。さらに、このナノ構造体は90%以上の空孔率を持つことから、熱伝導率が二桁近く下がっていることが示唆され[8]、ナノシリコンワイヤーを利用した熱電変換材料[9]のようにフォノン散乱効果を利用した高効率の熱電変換材料素子としての利用が期待される。

本研究では、タンタル、チタン、ニオブ等においても、ヘリウムプラズマ照射により表面構造の変化、綿毛状のナノ構造が成長することを明らかにするとともに、ヘリウム照射により形成される金属ナノ構造体の可視光を用いた光触媒特性を評価し、水分解による水素(再生可能エネルギー)生成の技術開発を行うとともに、材料の熱物性を評価し未利用エネルギー技術の発展に資することを目的とする。

2. 金属へのヘリウムプラズマ照射によるナノ構造成長

プラズマ照射実験は、直線型プラズマ装置NAGDIS-IIにおいて実施した。様々なプラズマ照射条件での照射後のタンタル試料のSEM写真を図1(a)~(d)に示す。図1(a)は1093 Kで照射を行った場合であるが、表面には平均半径40 nm程度の小さなピンホールが無数に形成されているのが確認された。一方で温度を1400 Kまで上げた場合(図1(b))においては、表面には平均半径250 nm程度の(a)に比べ大きなピンホールが形成されているのが確認された。さらに照

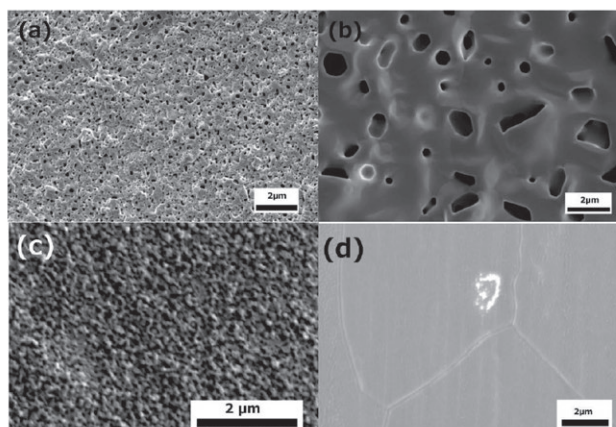


図1: He照射後のタンタル表面SEM画像。(a)1093 K, 46 eV, (b)1400 K, 80 eV, (c)1033 K, 65 eV, 高照射量, (d)620 K, 55 eV

射量を上げた場合(図1(c))においては、(a)と同程度の大きさのピンホールに加え照射方向に立体的な凹凸が形成されているのが確認された。一方で、温度を600 Kまで下げた場合(図1(d))においては照射前とほとんど変化がなかった。さらに、フルエンスを 10^{26} m^{-2} 以上で照射した結果、1010 Kでの照射でTa上でも繊維状ナノ構造の形成を確認した。これらの表面構造変化はWの場合と同様に、Ta中にHeバブルが形成され、そのバブルが成長することにより引き起こされたと考えられる。

図2に、照射パラメータ(表面温度と入射イオンエネルギー)に対するTaの表面のピンホールサイズ(直径)および表面構造変化の関係を示す。表面温度が800 K以下では顕著な表面構造変化は観察されなかった。800 K以上でピンホールが形成され始め、表面温度の上昇に伴いピンホールのサイ

ズは増加し、1200 K付近でピンホールサイズが100 nmを超えることが確認できる。また、小さなピンホールが形成される条件でプラズマの照射量を高くしたところ、ピンホールの形成だけでなく、3次元的な微細な凹凸が形成されることが確認できた。この構造は繊維状ナノ構造形成の成長過程における初期段階であると考えられ、さらに照射量を高くすることでより繊維状ナノ構造に近い構造が得られると考えられる。

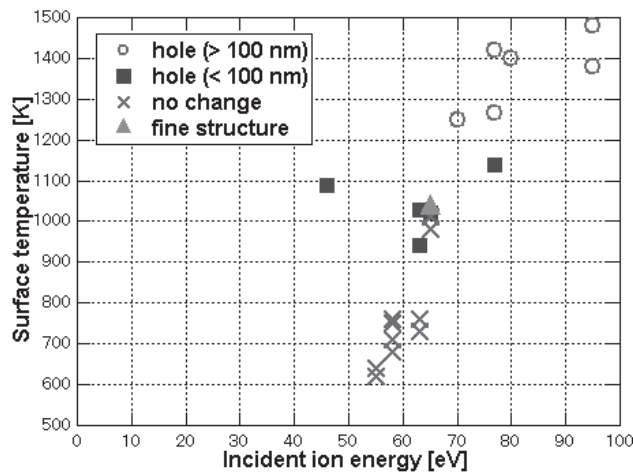


図2：照射後表面構造変化と照射条件の関係図

表1. ヘリウムプラズマ照射条件

試料	(a)	(b)	(c)
表面温度	800	800	850
入射イオン エネルギー [eV]	50	91	73
照射量 [m^{-2}]	3.2×10^{25}	3.2×10^{25}	2.6×10^{25}

図3にヘリウムプラズマ照射後のチタン試料の表面状態を示す。照射条件は表1に示した。図3の(a), (b), (c)-1はそれぞれSEM像であり、図3の(c)-2はTEM像である。ヘリウムプラズマ照射により、表面の凹凸化が進んでいることが分かる。試料(a)の表面には直径100 nm程度の多数のバブル・ホールの形成が確認された。一方でそれよりも少し入射イオンエネルギーが高い条件下(図3(c))では、直径数100 nmの無数のバブル・ホールが存在する多孔質なスポンジ状の構造と共にその表面上に円錐形の構造の形成が確認された(図3(c-2))。この構造においては、ヘリウムバブルの合体により大きなホールが形成され、表面の原子をはじき出すスパッタリング過程によって円錐形の構造が形成されたと考えられる。

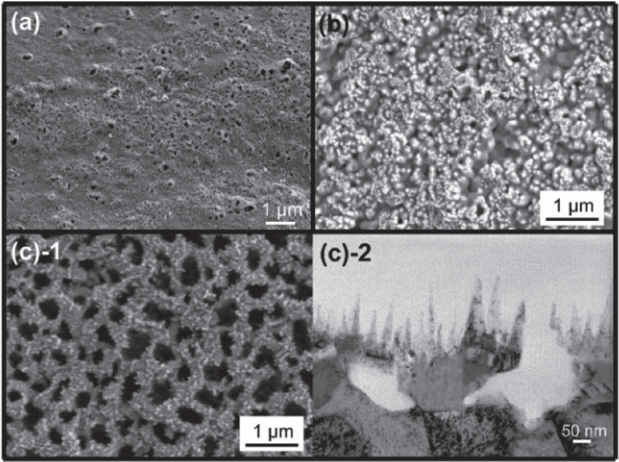


図3：ヘリウムプラズマ照射後のチタン表面のSEM((a),(b),(c)-1),TEM((c)-2)画像。

さらに入射イオンエネルギーが高い条件下(図3(b))では、無数のバブル・ホールと共に、照射条件(c)よりもさらに微細な構造の形成が確認された。このように、入射イオンエネルギーの変化により、チタン表面に様々な構造の形成が確認された。このことから、ヘリウムプラズマ照射によるチタンの微細構造の形成は入射イオンエネルギーに大きく依存していると考えられる。

図4にHeプラズマ照射前後のニオブ(Nb)試料のSEM像を示す。(a)のHeプラズマ未照射試料の表面が滑らかなのに対して、Heプラズマ照射後試料では(b)～(d)のSEM像のような微細構造が試料表面に形成されていることが観察できた。この結果から、Nb試料にHeプラズマを照射することによ

り、Wと同様に試料表面構造を変化させることが可能であると確認できた。

表面構造変化が観測できたプラズマ照射条件は、試料表面温度が1000 K以上、入射イオンエネルギーは75 eV以上、プラズマ照射量が 10^{25} m^{-2} の場合であり、形成されたhole構造の大きさと試料表面温度との間に依存性が存在することが示された。また、プラズマ照射量を 10^{26} m^{-2} 以上の条件で照射を行うことによりニオブ試料において初めてfuzz構造の形成に成功した。

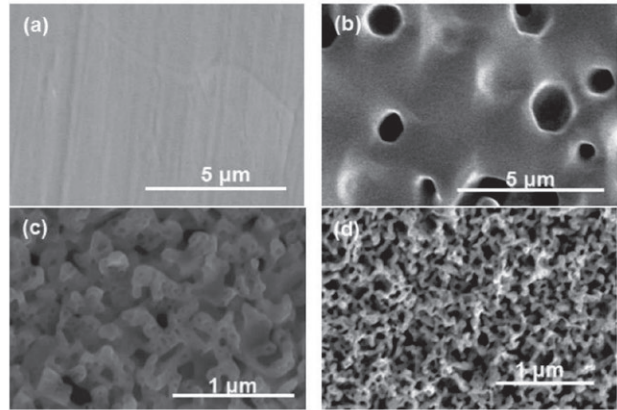


図4：ニオブ試料のSEM像。(a)Heプラズマ未照射，(b)hole構造，1500 K，80 eV， $4.8 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$ ，(c)loop構造，1000 K，80 eV， $5.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$ ，(d)fuzz構造，1000 K，80 eV， $3.2 \times 10^{26} \text{ m}^{-2}$

3. ヘリウムプラズマ照射ナノ構造の熱特性評価

図5に、ガラス基板上に形成したWナノ構造の断面SEM写真を示す。ガラス基板上におよそ1 μmのWの薄膜を形成した試料を、直線型装置NAGDIS-IIにおいてヘリウムプラズマに晒し、ナノ構造W試料を作成した。断面観察の結果から、厚みが $\sim 3.6 \mu\text{m}$ の繊維状のナノ構造W層が形成されていることが分かった。ナノ構造が形成されていない裏面から、加熱用と計測用の二種類のパルスレーザーを照射し、温度変化のロックイン位相信号を得て、その結果と、モデル計算とを比較し、まずはバルク層の熱伝導率を評価した。その後、図6(a)に示すように、ナノ構造の形成された表面からパルスレーザーを用いて加熱を行い、裏面からもう一台のパルスレーザーを用いてその反射率の変化から温度変化を計測し(FRモード)、その時間発展から熱伝導率を評価した。

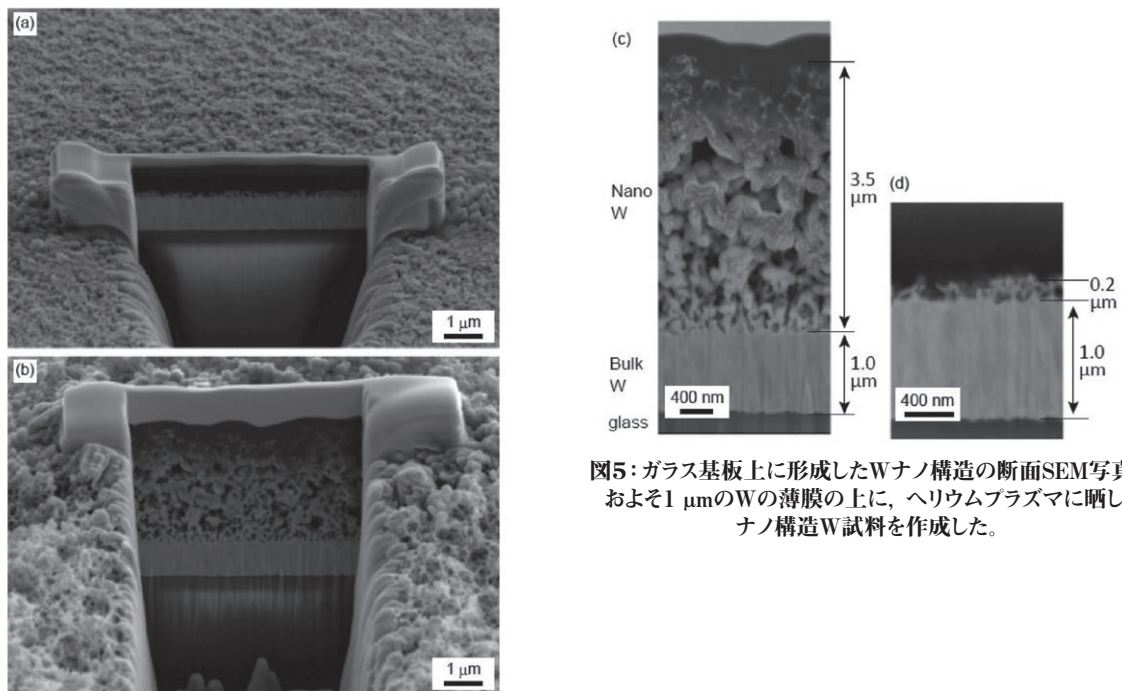


図5：ガラス基板上に形成したWナノ構造の断面SEM写真。およそ1 μmのWの薄膜の上に、ヘリウムプラズマに晒し、ナノ構造W試料を作成した。

図5(b)は、規格化したサーモフレクタンス信号の時間発展である。時間と共に、温度が徐々に増加し、2 μ s程度で飽和していることが分かる。熱伝導率は、面積熱拡散時間法[10]を用いて評価した。この手法では、図6(b)の挿入図にあるように、規格化したサーモフレクタンス信号の面積 A から、未知の熱物性を算出することができる。図6(b)の信号から、 $A=7.0 \times 10^{-7}$ sと求められ、そこから、熱伝導率1.5 (-0.6, +0.7) W/mK, 熱拡散率 $9.2 (-3.5, +4.2) \times 10^{-6}$ m²/sという値を得た。

以前の裏面加熱、裏面計測(RRモード)の結果においては[11], 熱拡散率と熱伝導率はそれぞれ、 1.9×10^{-5} m²/s, 3.1 W/mKと求められており、今回のFRにおいては、RRに比べ、50%以下の値が得られた。これは、ナノ層内のW密度が先端部で低くなっていることに起因すると考えられる。今回得られた値は、繊維状ナノ構造タングステン層の実際の平均熱伝導率に相当すると考えられ、ヘリウムプラズマ照射により、ナノ構造化が起こると熱伝導率が1%以下になることが明らかになった。

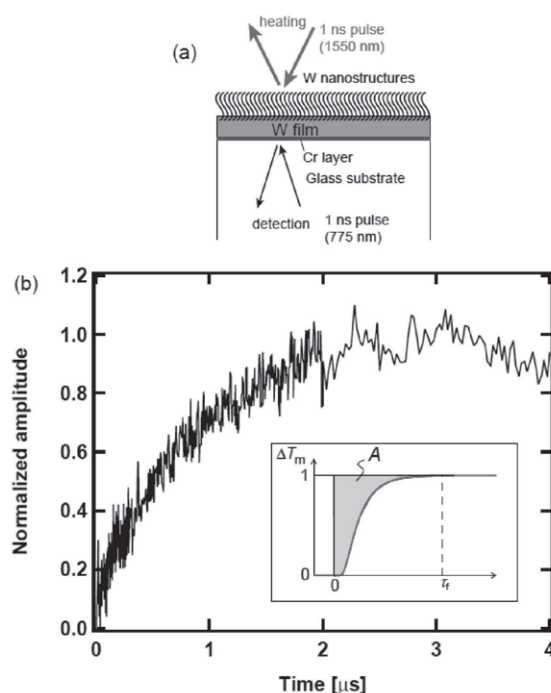


図6: (a) 熱伝導計測の概略図, (b) 規格化したサーモフレクタンス信号。

4. ヘリウムプラズマ照射材料の光触媒応用

メタノール水溶液の分解実験の試料として、未照射試料、円錐形突起構造が形成した試料、スポンジ状構造が形成した試料の3種類の試料を用いた。メタノール水溶液分解実験の前処理としてすべての試料を773 K で30 分加熱酸化処理した。このチタン試料の表面をSEMを用いて観察した。図7に加熱酸化処理後のチタン試料の表面状態を示す。また、チタン試料のヘリウムプラズマ照射条件を表2に示す。図7より、加熱酸化処理を行っても微細構造が基本的に保たれていることが確認できた。

773 K で30 分加熱酸化処理した3種類のチタン試料それぞれのTi2p 領域のXPS スペクトルを図8に示す。4 価の酸化物TiO₂ のTi2p_{3/2} 領域の

表2: チタン試料へのヘリウム照射条件。

	入射イオンエネルギー [eV]	試料表面温度 [K]	照射量 [m ²]
Ti1	未照射		
Ti2	78	770	5.3×10^{25}
Ti3	83	900	2.4×10^{25}

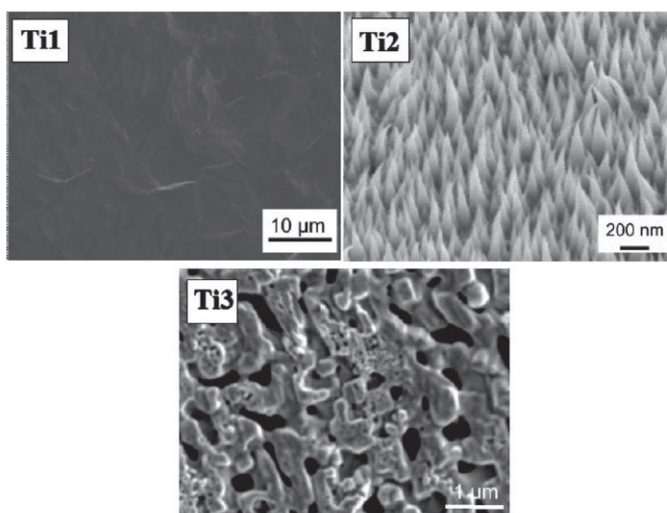


図7: 加熱酸化処理後のチタン試料表面のSEM像。

ピークは459 eV に現れるので、各チタン試料表面には4 価のTiO₂が存在し、加熱処理により試料表面が酸化したということが分かる。

ヘリウムプラズマ照射チタン試料の光触媒活性を光照射下のメタノール水溶液分解反応実験に基づいて評価した。発生した水素の量はガスクロマトグラフを用いて定量した。

図9(a)はXe ランプを用いて光を照射したときの照射時間に対する発生した水素の量を示したものである。Tiを773 Kで加熱をして酸化を行った。プラズマ未照射、コーンが形成された試料、スポンジ状の試料を用いた。水素の生成量に関して3 種類の試料で比較すると、ヘリウムプラズマ照射によりスポンジ状の構造が形成された試料が一番多く生成し、3 時間で1.3 μ mol の水素が生成された。続いて、プラズマ照射により円錐形突起構造の形成された試料で、未照射試料の水素生成量が一番少ない結果となった。この結果より、ヘリウムプラズマ照射により表面構造の変化したチタンも光応答性を示し、水の分解による水素の生成という光誘起分解作用を示したことが確認された。

これより、ヘリウムプラズマ照射により表面構造変化したチタンも光触媒活性を持つことは明らかとなった。また、水素生成量より、表面構造変化したチタンの方が未照射チタンよりも高い触媒活性を示した。この理由としては、微細構造形成による表面積の増大効果や、微細構造の形状が電子の受け渡しやすさや光の吸収等に影響している可能性等が考えられる。しかし、本実験結果から、ヘリウムプラズマ照射によるチタン表面の微細構造形成は光触媒特性を向上させる可能性が示唆された。

これより、ヘリウムプラズマ照射により表面構造変化したチタンも光触媒活性を持つことは明らかとなった。また、水素生成量より、表面構造変化したチタンの方が未照射チタンよりも高い触媒活性を示した。この理由としては、微細構造形成による表面積の増大効果や、微細構造の形状が電子の受け渡しやすさや光の吸収等に影響している可能性等が考えられる。しかし、本実験結果から、ヘリウムプラズマ照射によるチタン表面の微細構造形成は光触媒特性を向上させる可能性が示唆された。

次に、可視光下で水分解による水素の発生が進行するかどうかを調査するため、640 nm 以上の波長の光を通すカットフィルターをXe ランプに取り付けて実験を行った。次の図5.9 はカットフィルターを用いて可視光領域の光を照射したときの照射時間に対する発生した水素の量を示したものである。この実験も同様に、表2 に示した3 種類の試料を用いて水素の発生量を比較した。

この実験ではフィルターを用いており、光量が少なくなったため水素の発生量もフィルターのない場合と比べ少なくなったが、3 種類のすべての試料において水素の発生を確認した。水素の生成量に関して3 種類の試料で比較すると、フィルターを用いなかった場合と同じで、スポンジ状構造が形成された試料、円錐形突起構造が形成された試料、未照射の試料の順に多くなった。

ここで、酸化チタンのバンドギャップは3.2 eV 程度であり、波長380 nm の紫外光がバンドギャップ程度のエネルギーに相当するが、この実験で照射した波長640 nm の光はバンドギャップから離れたエネルギーの可視光である。つまり、3 種類の試料、特にヘリウムプラズマ照射された試料はバンドギャップよりも低いエネルギーの光によっても、光触媒特性を示すことが明らかとなった。このことから、ヘリウムプラズマ照射により表面構造変化したチタン試料は酸化チタンのバンドギャップよりもエネルギーの低い光を用いても光触媒活性を示す可能性がある。

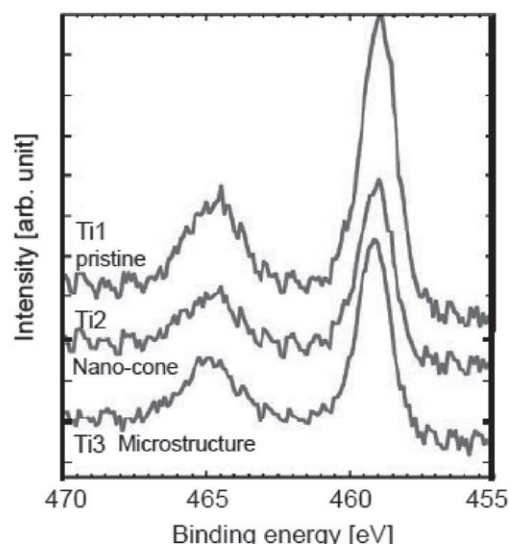


図8：各試料のTi2p 領域のXPS スペクトル

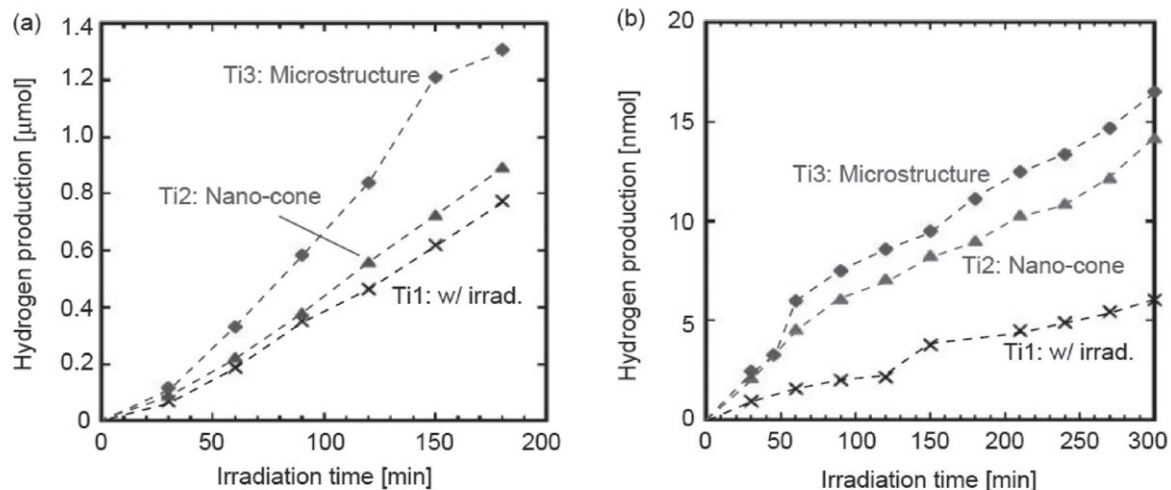


図9: Xe ランプ照射時の水素発生量。(a)フィルターなし, (b)フィルターあり。

表3に窒素ドーピングを試みた各試料のプラズマ照射条件および加熱手順等の条件を示す。また、図10(a,b)には照射後の試料のTiおよびN領域のXPSスペクトルを示す。Ti 2p領域のスペクトルには、Tiのピーク

表3: 各試料の照射条件。

Ti-4	未照射 TiO ₂ (加熱処理後)
Ti-5	Ti への He-N ₂ プラズマ照射(75 eV)
Ti-6	TiO ₂ に対する He-N ₂ プラズマ照射(55 eV)
Ti-7	Ti に対する He-N ₂ プラズマ照射(130 eV)

(460.5 eV)の他、TiO₂のピーク(458.5 eV, 464.2 eV)、TiNに由来するピーク(455 eV)が見られる。また、N 1s領域のスペクトルにはTiNのピーク(396.8 eV)およびTiO₂のOサイトを置換したNのピーク(396.1 eV)が確認できる。このTiO₂のOサイトを置換したNのピークが、Nドーピングされたことを示している。Ti-1, 2のXPSの結果から、He-N₂混合プラズマによるチタンへのNドーピングが可能であることが確認できた。しかし、プラズマ照射後の試料を加熱酸化処理することでドーピングしたNがTiO₂表面上から消失した。

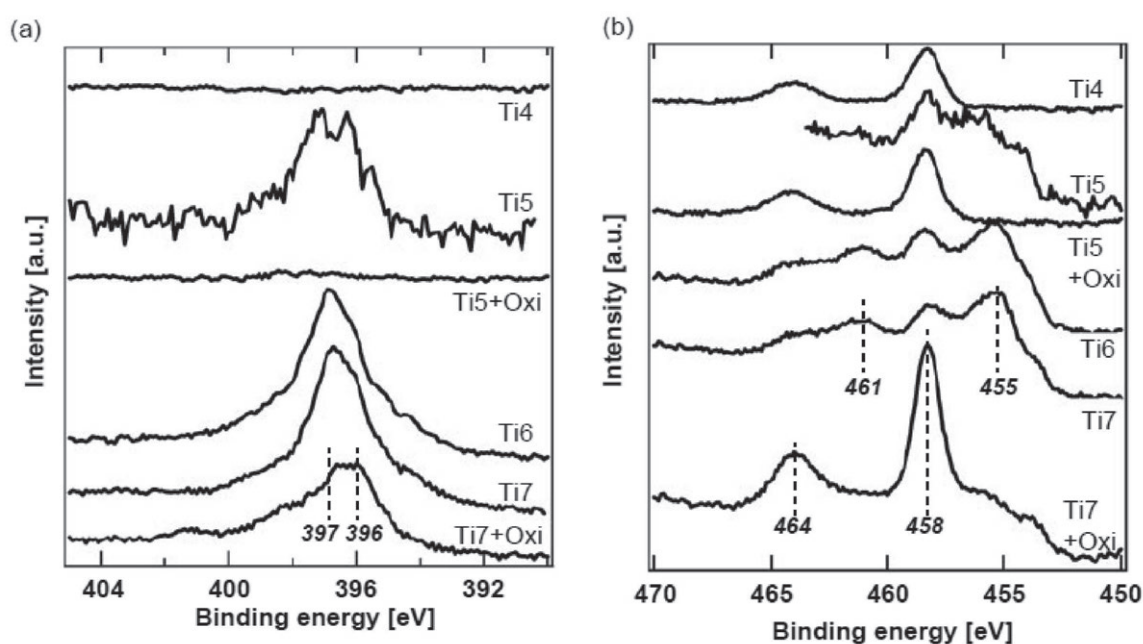


図10: チタン及び酸化チタン試料における(a) Ti 2p及び(b) N 1sのXPSスペクトル。

加熱によるNの消失を改善するために、実験手順の改善を行った。まず、照射によるNドーピングと加熱酸化処理の手順を入れ替えて実験を行ったところ、Nドーピングは実現できたが、TiO₂の成分が減少しNドーピングTiO₂以上にTiNとなっていることが確認できた。そのため、さらにHe照射時のTi原子との置換が起こるエネルギー領域での130 eVで照射を行った。その後加熱を行ったところ、NドーピングされたTiO₂が確認できた。このことから、Tiに対して高入射イオンエネルギー(～130 eV)でHe-N₂プラズマ照射を行い、その後酸化加熱処理を行うことが、NドーピングTiO₂を実現するための最適な手順であり最適な条件であることが分かった。

参考文献

- [1] S. Takamura, N. Ohno, D. Nishijima & S. Kajita, “Formation of nanostructured tungsten with arborescent shape due to helium plasma irradiation”, *Plasma Fusion Res.* 1, 051 (2006).
- [2] S. Kajita, W. Sakaguchi, N. Ohno, N. Yoshida & T. Saeki, “Formation process of tungsten nanostructure by the exposure to helium plasma under fusion relevant plasma conditions”, *Nucl. Fusion* 49, 095005 (2009).
- [3] S. Kajita et al. “Helium plasma implantation on metals: Nanostructure formation and visible-light photocatalytic response”, *Journal of Applied Physics* 113, 134301 (2013).
- [4] S. Kajita, T. Saeki, N. Yoshida, N. Ohno & A. Iwamae, “Nanostructured black metal: Novel fabrication method by use of self-growing helium bubbles”, *Applied Physics Express* 3, 085204 (2010).
- [5] S. Kajita, N. Ohno, T. Yokochi, N. Yoshida, R. Yoshihara, S. Takamura, “Optical properties of nanostructured tungsten in near infrared range”, *Plasma Physics and Controlled Fusion* 54 (10), 105015.
- [6] M. Yajima et al. “Tritium retention in nanostructured tungsten with large effective surface area”, *Journal of Nuclear Materials* 438, S1142–S1145 (2013).
- [7] M. de Respinis et al. “Efficient plasma route to nanostructure materials: Case study on the use of m-wo 3 for solar water splitting”, *ACS Applied Materials & Interfaces* 5, 7621–7625 (2013).
- [8] S. Kajita, S. Takamura, N. Ohno, D. Nishijima, H. Iwakiri, N. Yoshida, “Sub-ms laser pulse irradiation on tungsten target damaged by exposure to helium plasma”, *Nuclear Fusion* 47 (9), 1358.
- [9] Allon I. Hochbaum, et al., “Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires”, *Nature* 451 (2008) 163–167.
- [10] T. Baba. “Analysis of One-dimensional Heat Diffusion after Light Pulse Heating by the Response Function Method”, *Japanese Journal of Applied Physics* 48 (2009) 05EB04.
- [11] S. Kajita, T. Yagi, K. Kobayashi, M. Tokitani and N. Ohno, “Measurement of thermophysical property of plasma forming tungsten nanofiber layer”, *Japanese Journal of Applied Physics* 55 (2016) 056203.