

## 論文の内容の要旨

### 論文題目 Study on Work Function Change of Metals and Oxide Ceramics under Ion Irradiation by Means of Kelvin Probe

(和訳 ケルビンプローブを用いた金属ならびに酸化物セラミックスのイオン照射による仕事関数変化に関する研究)

氏名 羅 廣南

#### 1. 序論

核融合エネルギーの実現に向けてプラズマ対向材料(PFM)とトリチウム増殖材(TBM)が技術的な論点となっている。前者は表面もしくはバルク材料中でトラップされるプラズマ粒子フラックスに重要な影響を及ぼす。後者は天然には存在しないトリチウムを供給することにより核融合反応を維持する。両材料は核反応により生成する中性子や各種のイオンによる強度の照射を受ける [1]。

この研究においては、Ni (He トラッパーの可能性)、W (ITER で提案されている PFM)、Au などの金属、Li 酸化物セラミックス (ITER における TBM) が、MeV および低エネルギー (<1keV) の軽イオン照射下にて研究された。ケルビン計は本研究の主要な装置であり、実験中「その場」仕事関数変化を評価するために用いられた。表面の変化は得られた情報から推測された。この研究は、表面科学あるいは薄膜製造上の重要な問題であるイオン照射下の表面改質の理解にも有益である [2]。

#### 2. 仕事関数とケルビン計

仕事関数は一つの電子を金属から抽出するのに必要な最小のエネルギーとして定義される。異なる物質でできた二つの伝導体 A と B を接触させると、ポテンシャル変化が生じ、その大きさは、

$$CPD = (\Phi_A - \Phi_B)/e = (E_{FA} - E_{FB})/e \quad (1)$$

で表され、CPD は電圧の単位を持つ AB 間の接触ポテンシャルであり、 $\Phi_A$  と  $\Phi_B$  は仕事関数、 $E_{FA}$  と  $E_{FB}$  はフェルミレベルを表す。単位はすべて eV であり、 $e$  は素電荷である。現在 CPD 測定に使用しているケルビン計は外回路を経由して接触する並行平板コンデンサーの 2 枚の平板として二種類の物質を配したケルビン脚にちなんで名づけられた [3]。仕事関数は表面の状態や変質に非常に感度の高い指標となるので、ケルビン計は試料の仕事関数の平均値を測定するため、主要な実験装置としてだけでなく表面研究のいろいろな補助的な装置として近年の表面物理の分野において広く用いられている。特に、Yamawaki et al. [4] では近年、気体雰囲気と酸化物セラミックスの相互作用の研究にケルビン計が応用されている。

#### 3. 表面とイオンビームの相互作用

エネルギーを持った粒子による固体への照射はさまざまな現象を引き起こす [5]。表面では入射粒子の後方散乱、電子やフォトンの放出、ターゲット分子や原子の放出(すなわちスパッタリング)が起る。固体の表面近傍では、入射粒子のエネルギーと相対的質量に依存する深さにわたって、減速された入射粒子はターゲット原子にエネルギーと運動量を移行し、それらを元の場所から移動させる。本研究では最外表面の過程のみが考慮され、そこではスパッタリングが組成変化にも重要な役割を演じる。仕事関数変化の主要な因子である。イオンの速度に依存して原子核ストッピング( $v < 0.1v_0$ 、 $v_0 = 2 \times 10^8$  [cm/s]、原子外殻電子の Bohr 速度)もしくは電子ストッピング( $v \geq 0.1v_0$ )が、イオンから固体へのエネルギー輸送を支配している。H<sup>+</sup>、He<sup>+</sup>などの軽いイオンの垂直入射では、1keV 以下のエネルギーで第一のはじき出しターゲット原子を生じる。それは一つ(もしくはいくつ)のターゲット原子との一回の(もしくは多数回の)衝突後、試料から直接外へ放出される。他方、MeV オーダーのエネルギーの場合、は常に電子的ストッピングの方が原子核的ストッピングより優越する(通例 3 桁程度の差がある)。その時、格子へと輸送されたエネルギーは表面過程に影響を与える可能性がある。

#### 4. 実験装置の開発

##### 4.1 設計

ケルビンプローブは東京大学の高フルエンス照射施設 (HIT) 内のヴァンデグラフイオン加速器のビームラインへ接続された真空チャンバー中に設置された。このバンデグラフ加速器は  $H^+$ 、 $He^+$  などのいろいろな種類の気体状イオンを MeV オーダーのエネルギーで供給できる。プローブと試料ホルダーの初期配置を図 1 に示す。プローブは Besocke Delta Phi GmbH の商品であり、図 2 のようにイオンからプローブが直接衝撃を受けないためのスタンドに固定されている。プローブチップは直径 2.5 mm の金メッシュ製である。プローブと試料の距離は 1 mm 以下である。プローブと試料の配置のため、試料 A または B への照射中は仕事関数の測定は行なえない。また測定圧力は  $1 \times 10^{-4}$  Pa であった。

著者の研究室で開発された新装置は図 3 に示すように低エネルギーイオンによる照射効果の研究に用いられ、図 2 に示すのと同じ Kelvin 計を用いている。ビームソースは直流アーク放電であり、ビーム抽出とフォーカスセクションも装備している。ソースは 660 eV までの正イオンと電子のビームをそれぞれ生成できる。フラックスはファラデーカップにより測定される。プローブと試料との間隔を微調整できるようにプローブは移動、回転できる。試料の表面温度は回転可能な熱電対を用いて測定できる。抵抗ヒーターにより試料を加熱または焼鈍できる。四重極質量分析計 (QMS) はガス分析に用いられる。点線の部分にはオージェ電子スペクトロメーター/低エネルギー電子線回折 (AES/LEED) 装置が設備される予定である。真空装置は 150 l/s のターボ分子ポンプ、5 l/s のロータリーポンプからなり、到達真空度は  $1 \times 10^{-7}$  Pa である。

##### 4.2 改良点

HIT と研究室での数回の実験後、測定装置へのチャージアップの影響という重要な問題が起こった。図 4 に結果の一つを示すが、それは新しい装置においてヒーターからの熱電子放出によるチャージアップ効果である。プローブ出力は site B 上で記録された。Site B にドリフトした熱電子は出力を変化させたことは明らかで、それは図 2 に示す絶縁体への負電荷の付着によって誘起されると考えられる。その結果発生した外部電場はチップと Ni 試料との間のゼロフィールドバランスに変化を与える。同様の効果は HIT と実験室での両方の一連の実験においてイオン照射による二次電子放出の結果として観察された。ガラス窓の熱誘起チャージアップ、イオンゲージ、QMS のイオンチャンバーのような他の電荷源もプローブの正常な動作に影響を

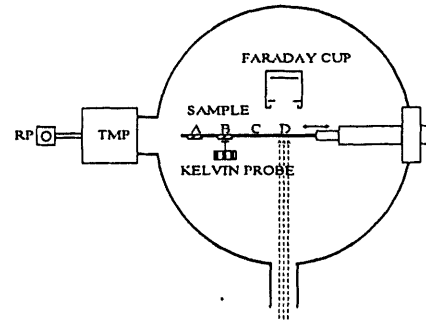


図 1 HIT の実験での装置図

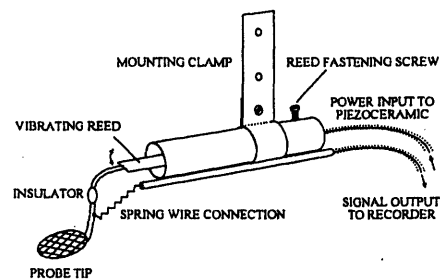


図 2 ケルビンプローブ

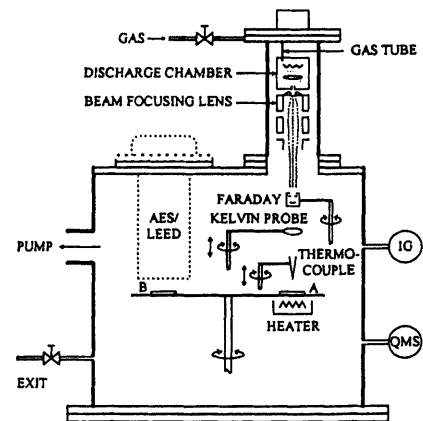


図 3 新装置

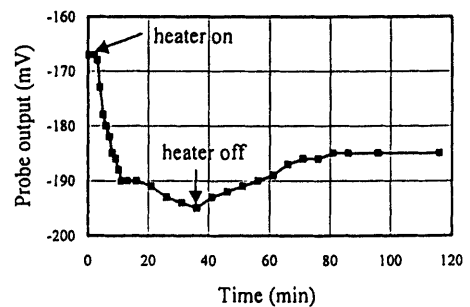


図 4 W ヒーターからの熱電子放出によるチャージ効果

与えると報告されており、本研究でも観察された。

このような妨害的な効果为了避免するために慎重なシールドを行う必要があった。HITでの実験の場合、図5にプローブと試料の新しいレイアウトを示す。それは照射中に絶縁体の電荷を最小にし、不測の照射を受けることから試料とリファレンス試料を守り、試料の照射中にリファレンス試料をモニターすることができる。シールドングすることで図6に示すようなよい結果が得られた。この図で"Beam Adj"はビームラインに平行なDの位置で照射中もしくは事前調整期間にビームカレントを与えられた値に再調整することを意味し、矢印はそれぞれの照射の開始、秒は"s"、分は"m"で照射時間を示す。図6(a)はプローブへのチャージのため、未照射のリファレンスのプローブ出力( $-V_p$ )は、照射の部分的ディスチャージの結果としてリカバリー過程の後、約400[mV]に減少する。飽和した電荷は一回目の調整によって達成された。はじめの突然のドロップやイオンビーム停止時のリーププローブチップ経由の電子の集合を示す。リファレンスと試料の出力の違いは、一回目の調整後、おそらくビームの拡張のため、調整の間、リファレンスと試料もしくはその一方が、照射された可能性を示す。しかし、図6(b)では、突然の出力変化は基本的に見られなかった。調整後の出力は同じであった。最後の電荷誘導変化はただ200[mV]であった。これら全てはシールドングの効果を示している。しかし、チャージを取り除くことはできなかった。これは可能ならデータセットの正しい解釈を難しくさせる。

それゆえデータ処理に用いられるモデルはリファレンスと試料のデータセットが順番に得られた事実とサンプリングレートが十分速いと仮定し、真の試料信号がリファレンスデータセットから試料のデータセットまで差し引くことによって抽出されるとする仮定に基づく。厳密な推理により試料の仕事関数変化は

$$\Delta \Phi_s / e = \Delta(-V_p) - \Delta(-V_p)_r \quad (2)$$

のように表される。ただし、 $\Delta \Phi_s$ は試料の仕事関数変化で単位は[meV]、 $\Delta(-V_p)$ や $\Delta(-V_p)_r$ は試料とリファレンスのプローブ出力変化である(単位は[mV])。図6(b)の二つのデータの処理は図(c)に示す。これは改良を意味し、特にビーム調整後と照射前の不変の値によるものである。実験室での新装置に関して図7にシールドングが、HITの実験とは異なる方法でイオンビームを囲うことを示す。外の要因によるチャージ効果を除くことで適切に測定される。

上記の実験中のステップ後、 $\pm 20$  [mV]より測定誤差は低いと思われる。さらに、現在のむき出しの抵抗ヒーターに替え電子を放出しないヒーターを探している。

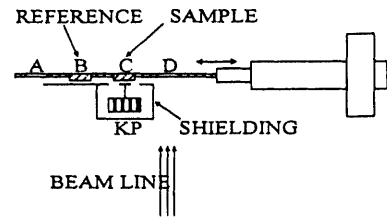


図5 HITの実験でのKPのシールド

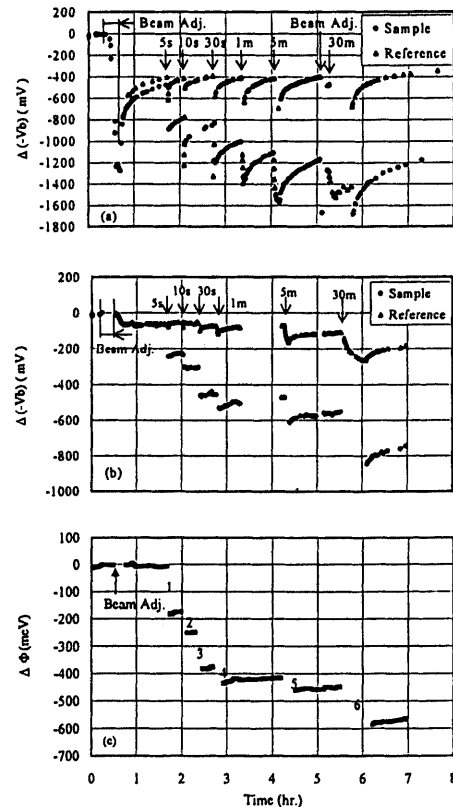


図6 結果 (a)シールドなし (b)シールドあり (c) 差し引き後

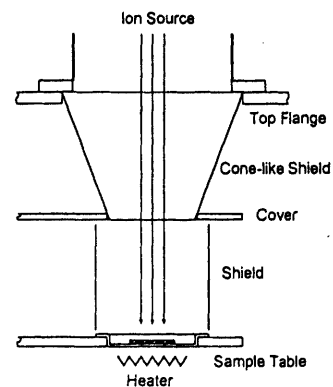


図7 実験室でのシールド

## 5. イオン照射下での酸化物セラミックスの研究

現在、研究室でシールドが導入されているわけであるが、 $\text{Li}_2\text{O}$  や  $\text{LiAlO}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  などのリチウム酸化物セラミックスの研究がシールド導入以前に HIT で行われていた。実験で得られた典型的な結果を図 8 に示す。

1MeV、 $2 \times 10^{15}/\text{m}^2/\text{s}$   $\text{He}^+$  イオンビームの照射下での  $\text{LiAlO}_2$  の結果を示す。出力はプローブよりセラミックス試料二次電子放出のため、調整の間、出力が増加している。照射により出力が激しく減少しているが、これはイオンビームから試料上に大量に正電荷が付着した結果であり、おそらく放出過程のため早く回復する。信号は照射を終了させた後、直ちに使用不可能になる。なぜなら、プローブを試料に対し一直線にするために移動させるのに数秒かかるためである。この信号は図に示す信号よりかなり大きい。この場合、出力変化は試料に直接チャージされるため、図 6 に示すプローブのチャージによるものよりかなり大きい。このようにシールドは重要ではない。

図 8(b) に低エネルギーイオン、もしくは電子ビームの照射結果を示す。1 分間 150eV、 $1.4 \times 10^{16}/\text{m}^2/\text{s}$   $\text{He}^+$  イオンビーム照射後、出力はプローブコントローラーの範囲 (-14V 以下) から外れる。そのとき、150eV、 $1.4 \times 10^{16}/\text{m}^2/\text{s}$  を 1 分間の電子照射と 250eV、 $4 \times 10^{16}/\text{m}^2/\text{s}$  を 3 分間の電子照射のため、出力増加が観察される。二次電子放出のため、イオンビームはチャージの増強過程で電子ビームより有効である。余分な電荷の存在があり、セラミックスの分極化効果を考慮すると、プローブ出力は [6]

$$-V_b = CPD - \delta D / \epsilon_0 \epsilon \quad (3)$$

であり、 $CPD$  はプローブとサンプルホルダーとの接触電位差、 $\delta$  は表面の自由電荷密度、 $D$  は絶縁試料厚さ、 $\epsilon_0$ 、 $\epsilon$  はそれぞれ自由空間の誘電率、誘電係数。明らかに試料表面で負電荷とは反対に正電荷が出力を減少させている。

したがって、絶縁体試料を加熱し高い電気伝導率を達成すれば満足のいく結果をえることができるだろう。

## 6. イオン照射下での金属の研究

### 6.1 低エネルギーイオンビームの効果

低エネルギー  $\text{He}^+$  照射を Ni に行ったところ、低フルエンスで仕事関数が減少し、高フルエンスで飽和するまで増加した。これを図 9 に示す。低フルエンスでの詳細なデータは最初の照射のフルエンスが大きすぎたため失われるたかもしれない。

### 6.2 MeV イオンビームの効果

Ni と W への照射についての結果は図 10、図 11 に示す。

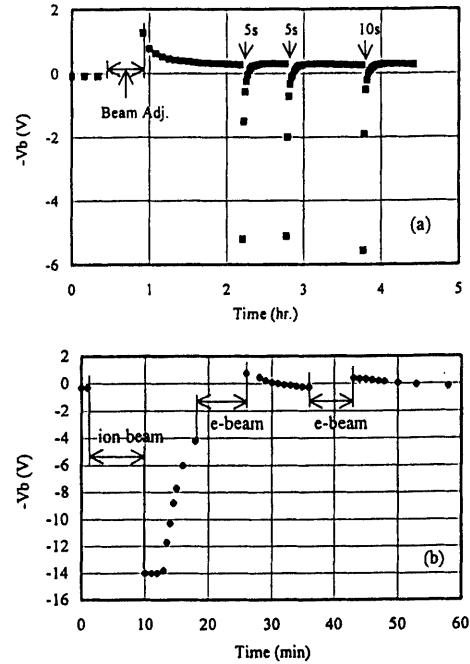


図 8 セラミックスのチャージ効果 (a) HIT での  $\text{LiAlO}_2$  (b) 実験室での  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$

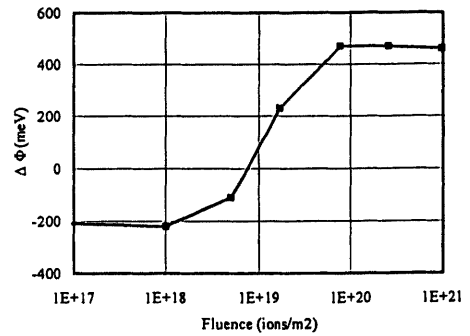


図 9 Ni の低エネルギー照射の効果

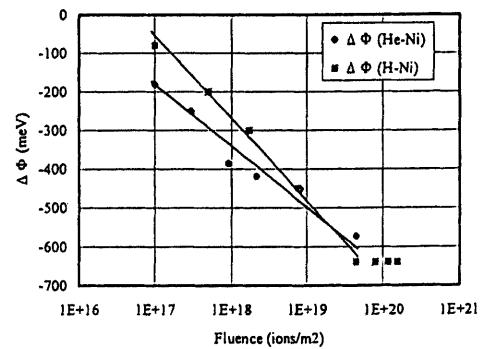


図 10 Ni の MeV 照射の効果

4.2 で言及したチャージアップの効果を式(2)によって差引いてある。照射はイオンビームフルエンスに伴い仕事関数の減少を引き起こし、やがて大きいフルエンスでは飽和する傾向を示した。低フルエンスでは He<sup>+</sup>の方が常に H<sup>+</sup>より大きい減少を引き起こした。1 回目の照射でフルエンスが大きすぎたため、図 10 で得られたような十分低いフルエンスでの挙動は図 11 では得られなかった。また、Ni よりも W の方が照射に対し敏感であることが示された。

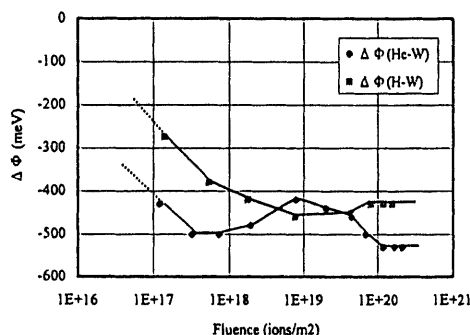


図 11 W の MeV 照射の効果

### 6.3 考察

金属の挙動を説明するため表面構造のモデルを以下のように提唱する。金属表面は 2 相からなる。すなわちバルクに接している酸化物相と、いろいろな化学形を持つ C、H、O や他の不純物から構成される酸化物に接した弱く結合した吸収相である。図 9 では低フルエンスでの仕事関数の減少は吸着相の脱着による。これはバルクに向かう双極子モーメントを減少させ、その結果、仕事関数が減少する。Ni の仕事関数とその酸化物より大きいことを考えると、次の増加は酸化物相のスパッタリングに帰せられる。

図 10 や図 11 では仕事関数の減少は表 1 に示す SRIM2000.39 による計算から判断すると、表面においてエネルギー輸送を支配する電気的過程によって誘導される。電子的過程を経て格子へ移送されるエネルギーは吸着相を脱着させるほど十分高いが、酸化物相とバルク材料をスパッタするほど高くはない。それで、仕事関数の減少が観測され、残留気体との平衡が達成されるまで表面相が脱着した時、飽和が達成された。

表 1 1MeV イオンの SRIM 結果(eV/Å)

Target	Nickel		Tungsten	
Ion	He <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	He <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>
S <sub>e</sub>	70	11.4	76.1	12.6
S <sub>n</sub>	0.13	0.01	0.16	0.012

### 7. 結論

- (1) MeV および低エネルギーイオンビーム照射により誘起される仕事関数変化を観測するための二つの実験装置を完成させた。いろいろなソースからのチャージアップが、プローブに対し悪影響を与えることがわかった。悪い効果を減じたり排除したりするため適切な対策がとられた。
- (2) リチウムセラミックスに対する実験は試料の分極を引き起こす試料表面のチャージアップによって失敗に終わった。この場合、プローブ出力は試料の仕事関数をまったく反映していなかった。
- (3) 500eV He<sup>+</sup>の照射によって仕事関数は減少し、ついで飽和まで増加したが、他方 1MeV イオンによっては仕事関数は減少して、飽和に達した。核ストッピングが 500eV He<sup>+</sup>の照射による金属試料の結果の原因である。そのビームはバルク表面から表面層をスパッタにより剥ぎ取るのに十分強力だった。MeV オーダーの照射では電子ストッピングが決定的な役割を果たしており、1MeV の He<sup>+</sup> や H<sup>+</sup>イオンによってゆるく結合した最外層のみが除かれた。

### 参考文献

- [1] G. Federici, et al., J. Nucl. Mater. 283-287 (2000) 110.
- [2] D. P. Woodruff and T. A. Delchar, in *Modern Techniques of Surface Science* (2nd ed., Cambridge University Press, 1994), Chap.7.
- [3] J. Hoelzl and F. K. Schulte, in *Solid Surface Physics*, edited by G. Hoehler (Springer, Berlin, 1979), Vol. 85, p. 1.
- [4] M. Yamawaki, A. Suzuki, F. Ono and K. Yamaguchi, J. Nucl. Mater. 248 (1997) 319.
- [5] H. Gnaser, *Low-Energy Ion Irradiation of Solid Surfaces* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1999).
- [6] L. B. Harris and J. Fiasson, J. Phys. C 18 (1985) 4845.