

ダイヤモンド半導体の宇宙用電子放出源への適用可能性評価

Feasibility study of an electron emitter using diamond semiconductors for space

○恒川 尚輝(静大・院)・大川 恭志(宇宙航空研究開発機構)・加藤 宙光(産業技術総合研究所)
・山極 芳樹(静大)

○Naoki Tsunekawa(The University of Shizuoka)・Yasushi Ohkawa (JAXA)・Hiromitsu Kato (AIST)
・Yoshiki Yamagiwa (The University of Shizuoka)

Abstract

Low-cost active debris removal (ADR) is necessary to resolve the space debris problem. An electro dynamic tether is an attractive candidate of the deorbit propulsion for ADR and a passive electron source is required to realize the future low-cost system. A diamond semiconductor with hydrogen-terminated surface is prospective as the cathode material because it possesses negative electron affinity (NEA), which lowers the work function significantly. In this study, the feasibility of space electron emitters based on the results of experiments on thermionic emission from diamond semiconductors was discussed. The electron emission phenomenon was characterized by Richardson-Dushman relation and the work function of the material sample was estimated.

記号の説明

- J : 電流密度
 A : Richardson 定数
 K : ボルツマン定数
 T : 絶対温度
 ϕ : 仕事関数
 e : 素電荷

1. 背景および研究目的

現在、宇宙航空研究開発機構(JAXA)では、スペースデブリ除去技術として導電性テザー(EDT)システムが検討されている。EDT システムとは、テザーと呼ばれる導電性の紐に電流を流し、地球磁場との干渉によってローレンツ力を得て推進するシステムである¹⁾。図1にEDTシステムの原理図を示す。

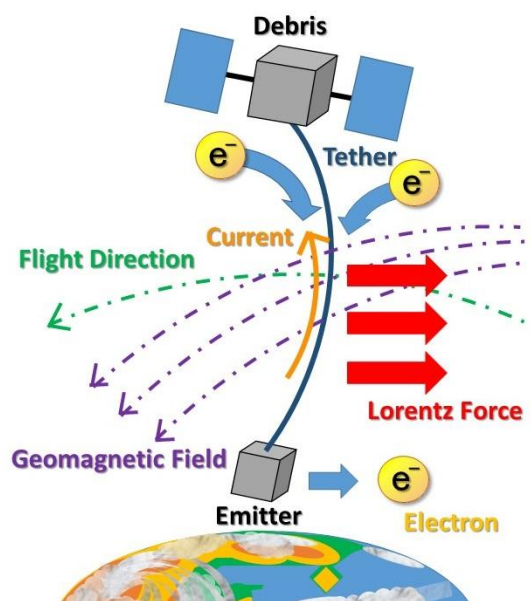


図1 EDTシステムの原理図

これまで、EDTシステムの電子放出源には、作動ガスが不要である点や、低電力動作が可能であるという点から電界放出カソード(FEC)²⁾が有効であるとされ、また、機械的強度に優れる点、高アスペクト比を持つ点からカーボンナノチューブ(CNT)型が主に検討されてきた。

FECは優れた電子放出源であるが、その運用には電力供

給や制御が必要となる。将来、デブリ除去システムをより低コスト化するためには、これらの電力供給、制御を必要とせず、テザーに自動的に電流が流れるようなパッシブな電子放出源が必要となる。電子放出を電力供給無しで行うためには、より低い仕事関数を有する新たな材料を使用し、より性能のよい電子放出現象を選定する必要がある。

そこで、私たちはダイヤモンド半導体に着目した。ダイヤモンド半導体は、その表面を水素終端化することで、負の電子親和性 (Negative Electron Affinity : NEA) の状態を持ち、仕事関数を大幅に下げることができている³⁾。また、ダイヤモンド半導体は熱伝導率、絶縁耐圧、耐熱性に優れており、過酷環境下での動作も期待できることから、宇宙空間における電子放出源材料として適していると考えた。

本研究では、宇宙用電子放出源へのダイヤモンド半導体の熱電子放出特性に関する実験を行い、その結果をもとに宇宙用電子放出源の適用可能性について議論する。

2. 熱電子放出²⁾

図2に熱電子放出の原理図を示す。

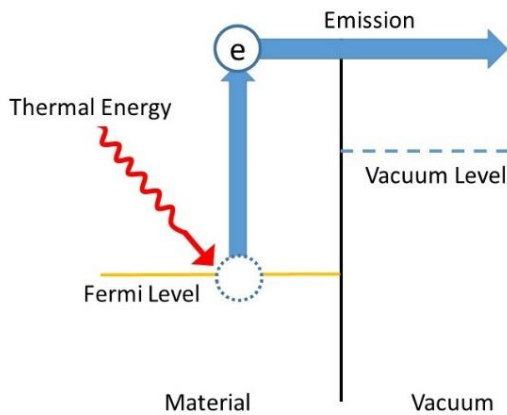


図2 熱電子放出原理図

熱電子放出によって得られる電流密度は、物質の仕事関数、温度、Richardson定数などを用いた、以下のRichardson-Dushmanの式によって表される。

$$J = AT^2 \exp\left(\frac{-\phi e}{kT}\right) \quad (1)$$

ここで、 A はRichardson定数、 ϕ は仕事関数、 e は素電荷、 k はボルツマン定数である。上式から、仕事関数が熱電子放出に与える影響が大きいことが確認できる。

3. 水素終端構造

ダイヤモンド半導体では、図3に示すように、物質表面において、ダングリングボンドといわれる未結合手が存在する。この未結合手は大変不安定な状況であり、隣通しの炭素間で結合したり、また、空気中の酸素原子と結びついたりして、安定化を図ろうとする。ダイヤモンド半導体を水素イオンの雰囲気中に置くことで、図4に示すように、表面の未結合手に水素原子を結合させ安定化させる処理を水素終端処理という。ダイヤモンドを構成する炭素原子の電気陰性度が他のIV族原子に比べ大きいことから、終端された水素原子の電気陰性度より大きな値を持つ。これが要因となり、水素終端化されたダイヤモンドは負の電子親和性 (NEA) を持つ⁴⁾。

しかし、この水素終端には、加熱によって水素原子が脱離してしまうということも知られている。つまり、水素終端化ダイヤモンド半導体を熱電子放出材料として利用するためには、加熱による水素終端構造への影響、および熱電子放出特性の変化についてよく考慮する必要がある。

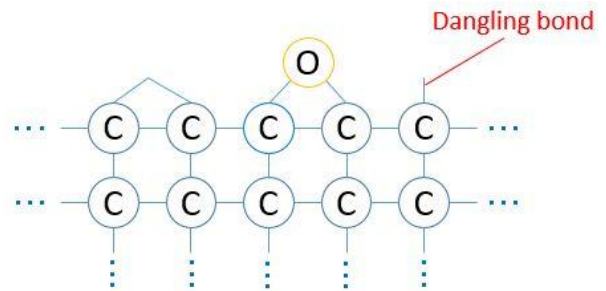


図3 ダングリングボンド (未結合手)

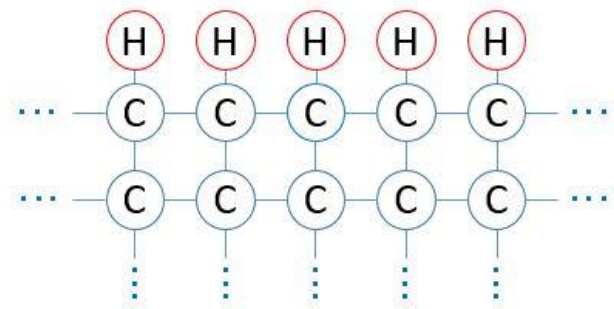


図4 水素終端構造

4. 負の電子親和力 (NEA)⁵⁾

図3に、一般的な半導体と水素終端化したダイヤモンド半

導体のエネルギーバンド図の比較を示す。図5において真空準位と価電子帯の最低端との差を電子親和力と呼ぶ。

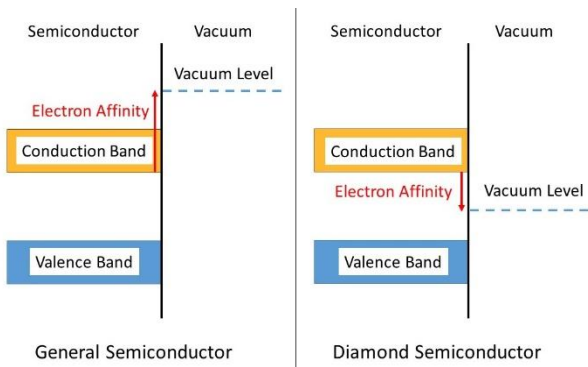


図5 ダイヤモンド半導体と一般的な半導体のエネルギーバンド図

図5より、一般的な半導体では、真空準位が伝導帯の最低端より上部に存在する。このとき、価電子帯に存在する電子が真空中に放出されるためには、バンドギャップを超え伝導帯に励起するためのエネルギーと、そこから真空準位まで励起するエネルギーが必要になる。一方、水素末端処理をしたダイヤモンド半導体では、真空準位が伝導帯の最低端より下部に存在する。よって、価電子帯に存在する電子は、伝導帯に励起するエネルギーだけで、真空準位以上のエネルギー準位を持つことができる。これが水素末端処理されたダイヤモンド半導体における負の電子親和性 (NEA) である。この状態では、伝導帯に励起された電子は、障害なく真空準位に遷移することができるため、仕事関数が低い値となる。

5. 実験方法

5.1 試験装置 本実験では真空チャンバーを用いて、チャンバー内を 5.0×10^{-6} Pa 以下の低圧状態にし、以下の図6に示す熱電子放出アセンブリを用いて実験を行った。

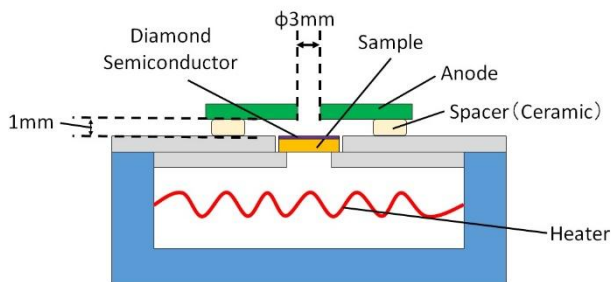


図6 熱電子放出実験アセンブリ概略図

ヒーター上部にサンプルを設置する設置板があり、設置

板の空いた穴から放射の熱でサンプルを加熱する。また、サンプルから 1[mm]はなれた箇所にアノード板を絶縁された碍子を用いて設置し、そのアノード板の中央に空いた穴より、放射温度計を用いて温度を取得する。放射温度計の測定温度による妥当性に関しては、事前にサンプル表面に熱電子を設置した事前実験を行い、校正を行うことで確保した。

5.2 試験サンプル 本研究では、Mo を基板材料とし、リンドープのN型半導体タイプのナノ結晶ダイヤモンドに水素末端処理を施したサンプルを使用した。図7に実際に Mo 基板にダイヤモンド半導体を成膜したサンプル、および SEM 画像を示す。図7の SEM 画像より、白い点々とした模様が見られるが、これがダイヤモンド半導体であると考えられ、そのことから 40~100[nm]のダイヤモンドがサンプル表面全体に細かく分散しているということが分かる。

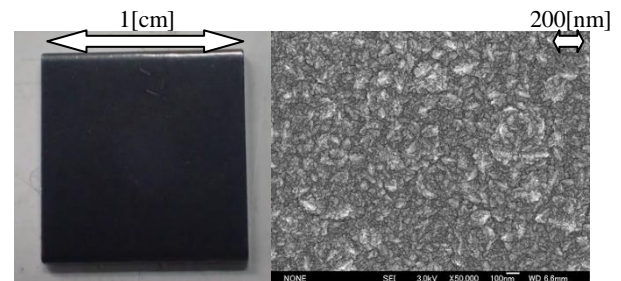


図7 ダイヤモンド半導体 (左: 写真, 右: SEM 画像)

本ダイヤモンド半導体の熱電子放出特性および本結果に Richardson-Dushman の式をフィッティングしたグラフを図8に示す。図8より、560[°C]と低い温度域から電子放出が開始されているということが分かる。本フィッティングでの有効 Richardson 定数は、先行研究⁶⁾のサンプルと表面状態に違いはないとし、先行研究で示された $A^* = 15 [A/(cm^2 K^2)]$ を使用した。本フィッティングより、仕事関数は 2.4[eV] と推定され、CNT の仕事関数 5[eV] と比較して、大変小さな仕事関数を持つということが分かる。

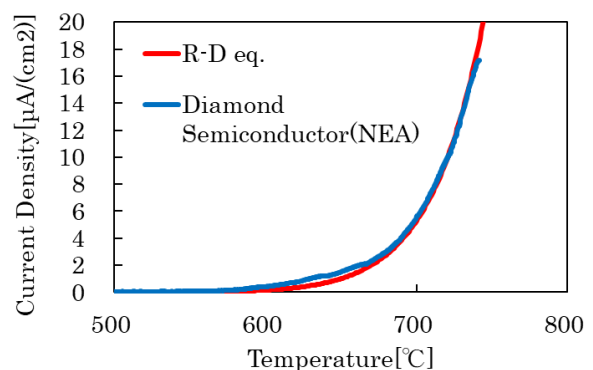


図8 熱電子放出特性およびそのフィッティング曲線

5.3 実験方法 本研究で評価を行う項目および実験方法は以下の3点である。

1. 加熱による熱電子放出特性の劣化確認実験
ヒーターの限界温度 1000[°C]まで上昇させた際の基板温度とエミッション電流の関係を取得し、熱電子放出特性がどのように変化するかの評価を行う。
2. 再水素終端処理後の熱電子放出特性の評価実験
加熱によって性能が劣化したサンプルに対して再水素終端処理を行い、再度加熱によって熱電子放出特性を得ることによって再水素終端処理による効果についての評価を行う。
3. 低温度領域下での繰り返し昇降温実験
電流値の減少が見られない温度領域下で繰り返し昇降温を行った際の基板温度、エミッション電流の関係を取得し、繰り返し昇降温した際の熱電子放出特性への影響の評価を行う。

また、全実験においてエミッタ - アノード間の電圧は 100 [V]で固定している。

6. 実験結果および考察

6.1 加熱による熱電子放出特性の劣化確認実験 加熱によって得られた熱電子放出特性を図9に、立ち上がり部を見やすくするために 500[°C]~600[°C]の範囲で拡大したグラフを図10に示す。図10より、基板温度が 560[°C]付近で電流値が増加していることが確認できる。その後、サンプルの加熱を続けると、電流値は2次関数的に増加していくことが確認できる。このことから、本電流値の増加は、熱電子放出による電流値の増加であると考えられる。しかし、図9からも分かるように基板温度が 740[°C]を過ぎると、サンプルを加熱しているにも関わらず、電流値が減少していくことが分かる。この原因に関しては、3章で上述したように、水素原子の脱離、水素終端構造の破壊が原因であると考えられる。

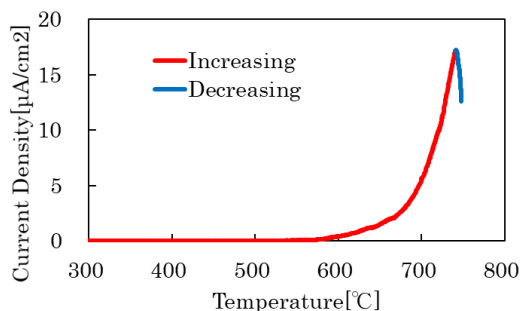


図9 加熱によって変化する熱電子放出特性

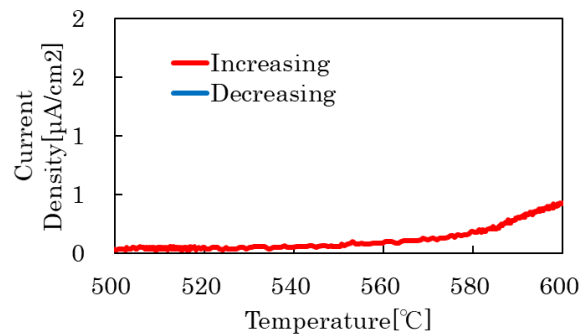


図10 500°C~600°Cで拡大した熱電子放出特性

また、電流値の減少を確認した同サンプルを一度室温まで低下させ、ヒーター温度1000[°C]まで再加熱した際の熱電子放出特性を図11に示す。図11より、減少後確認後に再度同サンプルで熱電子放出特性を取得すると、熱電子放出特性自体が劣化しているということが分かる。以上の結果より、加熱によって熱電子放出特性が劣化することが確認でき、その劣化は水素の脱離が大きな要因であると仮定できる。

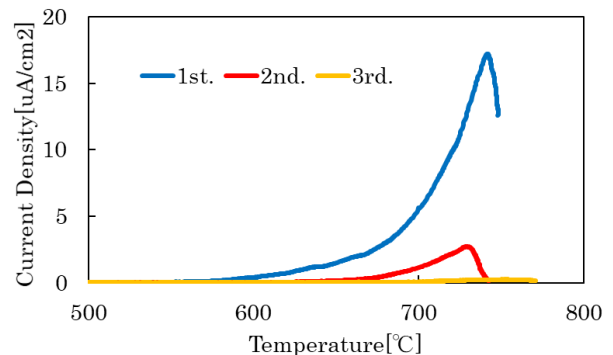


図11 減少確認後に再度加熱した熱電子放出特性

6.2 再水素終端処理後の熱電子放出特性の評価実験 同サンプルにおいて、水素終端処理前（電流値減少前、減少後）、および再水素終端処理後のサンプルの熱電子放出特性を図12に示す。図12より水素終端処理をすることで、水素終端処理前の2回目、つまり水素終端が破壊されたときの熱電子放出特性より性能が向上しているのが分かる。以上の結果より、再水素終端処理を行うことで劣化した熱電子放出特性は回復することができるということが分かる。また、本実験のそれぞれの結果の違いは、水素終端の有無のみであるということから、熱電子放出特性の劣化、変化に関しては水素終端状態の劣化、変化が大きな要因であるということを示す結果でもある。

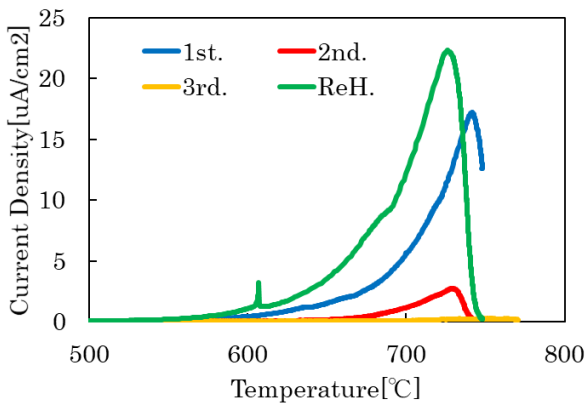


図 12 再水素終端処理後の熱電子放出特性

6.3 低温度領域下での繰り返し昇降温実験 電流値減少が見られない低温度域での繰り返し昇降温実験を行った際の熱電子放出特性を図13に示す。図13より、電流値の減少が見られない温度域で繰り返し昇降温を行うと、性能はほとんど変化しないということが分かる。以上のことから、水素の脱離には閾値温度が存在し、電流値の減少が見られないような閾値温度以下での低温度領域で昇降温を繰り返し行う場合については、熱電子放出特性は劣化しないということが分かる。

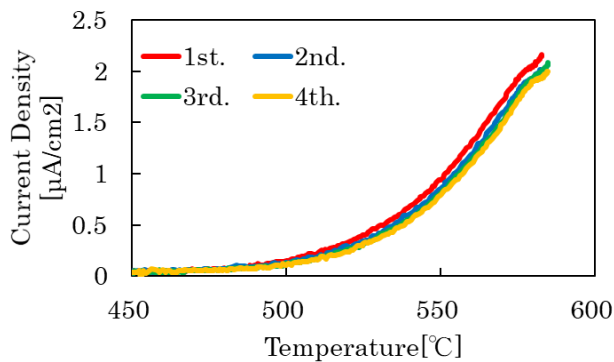


図 13 低温度域での繰り返し昇降温時の熱電子放出特性

6.4 実験結果のまとめおよびダイヤモンド半導体の宇宙電子放出源への適用ために必要なシステム 本実験結果をもとにダイヤモンド半導体を宇宙電子放出源として運用する際のシステムについて検討する。1-3 の実験により、以下の3点のことが分かった。

- ・加熱によって水素が脱離し、熱電子放出が劣化する
- ・再水素終端処理を行うことで劣化した熱電子放出特性は回復できる
- ・水素の脱離には閾値温度が存在し、閾値温度を超えなければ、熱電子放出特性は大きく劣化しない

よって、ダイヤモンド半導体を宇宙電子放出源として運用するためには、

“閾値温度を超えない”

“再水素終端処理が可能”

という2つのシステムの構築が必要不可欠である。

また、実際の宇宙空間では原子状酸素 (AO) の影響によって、AO が存在しない時と比べ、より低温域で水素の脱離が開始してしまう懸念もあり、そのことから、上記2つのシステムの中では、“再水素終端処理が可能”なシステムの構築の方が重要になると考えられる。AO の衝突による実際の熱電子放出特性への影響について、および、上記2つのシステムの具体的な案等については今後の課題である。

7. 結論

本研究では、負の電子親和性 (NEA) を持つダイヤモンド半導体の電子放出特性の評価試験をもとに、宇宙電子放出源としてのシステム検討を行った。今回製作したMo基板サンプルの仕事関数をRichardson-Dushmanの式から推定すると2.4 [eV]となった。このことから、ダイヤモンド半導体がCNTの仕事関数 (5 [eV]) と比べて、大変低い仕事関数を有する材料であるということが分かる。低仕事関数をもつ本サンプルを用いて、加熱による熱電子放出特性への影響を評価した結果、加熱によって水素が脱離し、熱電子放出特性が劣化すること、再水素終端処理によって劣化した熱電子放出が回復できること、水素の脱離には閾値温度が存在し、閾値温度を超えなければ熱電子放出特性は大きく劣化しないことが分かった。以上の結果より、ダイヤモンド半導体を宇宙電子放出源として運用するためには、“閾値温度を超えない”、“再水素終端処理が行える”システムの構築が必要不可欠であると結論付けられる。

謝辞

本研究の実施にあたっては、JAXA が研究代表者であり、JSPS 科研費研究「16H04595」の支援を受けて行なっております。

参考文献

- 1) 山極芳樹他：エレクトロダイナミックテザー，日本宇宙学会誌，52巻，603号，2004.
- 2) 高木俊宜：電子・イオンビーム工学，電気学会，1995.
- 3) F. J. Himpsel, et al. : Quantum photoyield of diamond (111)-A stable negative-affrinity emitter, Phys. Rev. B, vol. 20, pp. 624-627, 1979.
- 4) D.Takeuch et al.,Phys. Status Solidi A203(2006) 3100.
- 5) 山田貴壽他：負の電子親和力をもつダイヤモンドからの電子放出，電子情報通信学会論文誌，vol. J81-C- II, pp. 180-190, 1998.
- 6) H. Kato, et al. : Heavily phosphorus-doped nano-crystalline diamond electrode for thermionic emission application, Diam. Relat. Mater. 63, pp. 165-168, 2016.