

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420228

研究課題名(和文) 半導体エミッタの活性化による高効率熱電子放出と光熱併用熱電子発電への応用

研究課題名(英文) Improvement of Thermionic Emission Performance by Activation of Semiconductor Emitter and Its Application for Photon Enhanced Thermionic Energy Conversion

研究代表者

荻野 明久(Ogino, Akihisa)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：90377721

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は600 K以下での熱電子発電技術の開発を目指し、プラズマ処理を用いた半導体エミッタの熱電子放出特性向上を目的とした。また、熱電子放出特性と併せて表面原子構造を検討することで、半導体エミッタに関わる課題について検討した。プラズマ処理したシリコンおよびダイヤモンド薄膜エミッタの熱電子放出電流を測定した結果、400～550 Kにおいて数mA/cm<sup>2</sup>の熱電子放出が得られた。500 Kを超える温度領域では、残留ガスによりエミッタ表面の原子構造が変化し放出電流が低下するが、エミッタ表面を酸素終端しセシウムを吸着させることで電子放出低下の軽減を期待できる。

研究成果の概要(英文)：In order to develop the thermionic energy converter operated lower than 870 K, the emission performance of plasma treated semiconductor emitter was studied. In addition, to make clear the problem of thermionic emission from semiconductor surface, the atomic structure on plasma treated surfaces was also investigated with the characteristics of thermionic emission. As the results of the emission measurement using silicon and diamond emitter, the emission current of plasma treated surface was increased, the current density of mA/cm<sup>2</sup> was obtained in the range from 670-820 K. The stability of Cs on heated surface was improved by plasma surface oxidation. The emission current from plasma treated surface was higher than the surface without plasma treatment.

研究分野：プラズマ応用

キーワード：熱電子発電 太陽光発電 半導体 プラズマ応用

## 1. 研究開始当初の背景

熱電子発電の研究は、1960年代から旧ソ連と米国の宇宙開発とともに発展し基本理論が確立される。旧ソ連では、タングステン電極にセシウムを付着させ効率的な熱電子放出を実証し、出力 10 kW、変換効率 7%の発電システムを構築、人工衛星に搭載し宇宙実験を実施した。しかし、比較的仕事関数を小さくできるタングステンとセシウムの組み合わせでも、発電には少なくとも 1500 以上の熱源が必要であり、産業利用には至らなかった。一般的なエンジンまたは工場排熱を熱源として活用するには、動作温度領域の低温化(100~600 )が必要であり、効率的な電子放出が不可欠である。光支援熱電子放出は、半導体材料を用いた光電効果と熱電子放出の組み合わせにより、300~600 の温度領域でも多量の熱電子放出が得られる可能性がある。この効果により、国内外の熱電子発電の研究者が長年にわたって探し求めていた熱電子発電のボトルネックを解消できれば、太陽エネルギーなどの光と熱の両方を利用するエネルギー変換効率の高い発電が期待できる。

## 2. 研究の目的

半導体電子放出源を用いて熱電子発電器の動作温度を低減させ、太陽エネルギーなどの自然エネルギー利用における発電効率向上を目的とする。熱電子発電は、電極を加熱して得られる熱電子を対向設置した電極により捕集することで電気出力を得る手法で、一般に高温であるほど高い発電効率が得られる。本研究では、従来の熱電子発電に光励起効果を取り入れ、熱電子放出に必要な温度を低減し、300~600 の温度領域における高効率化を目指す。

熱電子発電のエミッタとして応用するには、電子放出面の原子構造制御による実効的な仕事関数の低減が重要となる。プラズマ表面処理は多様な条件での処理が可能であり、表面の原子構造と電子放出特性を合わせて検討することで、実用上の課題を解決するための具体策を明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

熱電子発電器の動作温度低減には、熱電子放出とその捕集を高効率で行うことが重要となる。このためには、電極材料のバルクおよび表面特性、電極間空間におけるキャリアの挙動の評価が必要となる。本研究では、エミッタ候補となる半導体材料として、室温で負の電子親和力の達成報告がある 酸素終端シリコンのセシウム吸着面、 酸素終端ダイヤモンドのセシウム吸着面、および 水素終端ダイヤモンド表面の3種類について表面原子構造と熱電子放出特性を評価した。ここで、エミッタ基板の酸素終端および水素終端

は、マイクロ波プラズマまたは大気圧プラズマジェットを用いて形成した。

### (1) マイクロ波プラズマによる水素および酸素終端処理

酸素終端処理には、アルゴン・酸素混合ガスプラズマを用いた。プラズマ処理条件は、ラングミュアプローブ測定、分光測定および表面解析の結果をもとに検討し、アルゴン：酸素ガス流量比を 70:3 sccm、全ガス圧 30 Pa、マイクロ波電力 300 W、処理時間 10 分とした。また、イオン衝撃の影響を軽減するため、基板とプラズマ生成部の間に金属メッシュを設置することで荷電粒子を遮蔽し、中性ラジカルにより基板表面を処理した。

水素終端のための水素プラズマ処理では、水素ガス流量 50 sccm、ガス圧 260 Pa、マイクロ波電力 350 W、処理時間 4 分とし、最大 600 で加熱した基板表面にプラズマを照射した。

### (2) 大気圧プラズマジェットによる酸素終端処理

大気圧プラズマジェットは、石英管にヘリウムガスをフローし、石英管に取り付けた電極に高電圧(20 kV、20 kHz)を印加することにより生成した。また、プラズマ発光の分光測定により、表面改質に寄与する酸素ラジカルが最大となる処理条件を決定した。

### (3) 半導体エミッタの表面原子構造と電子放出特性の評価

エミッタの表面原子構造の評価：

プラズマ処理した基板は X 線光電子分光法(XPS)により解析し、表面原子組成比および原子の結合状態について考察した。

熱電子放出特性の評価：

熱電子放出特性は、新規に作成した熱電子放出特性評価器を用いて測定した。この評価器は、真空容器内に熱源と太陽光を模擬した光源(キセノンランプ)を備えており、熱電子放出の温度依存性および光照射の影響を測定することができる。また、真空中のエミッタにセシウム蒸気を供給することで、エミッタの表面状態とセシウム吸着の影響を含めた熱電子放出特性を評価した。

## 4. 研究成果

### (1) p 型シリコンエミッタの電子放出特性

マイクロ波励起水素プラズマを照射した p 型シリコン基板では、熱電子放出が抑制される結果が得られた。一方、アルゴンプラズマおよび酸素プラズマにより処理したシリコン基板では、基板表面にセシウムを供給した時の電子放出が増加した。シリコン基板へ照射するアルゴン・酸素混合プラズマの処理時間を変え、セシウム吸着による電子放出特性を評価した結果、10 分間のプラズマ照射した基板において最も高い熱電子放出電流が得

られた。照射時間 30 分のプラズマ処理では、照射時間 10 分の処理に比べ、放出電流密度は減少するが、セシウム供給を停止した後の電流減衰は小さく、他の条件で処理した基板に比べセシウムの吸着が安定していることを示唆する結果が得られた。これは、基板表面の分子構造およびセシウムの吸着サイト数が変化するとともに、酸化膜の厚さがエミッタ表面近傍の電子密度分布を通じて熱電子放出電流値に影響したためと考えられる。

アルゴン・酸素混合ガスプラズマを照射した酸素終端 Si(111)面にセシウムを吸着させたエミッタの電子放出特性を図 1 に示す。セシウムの供給量はセシウムディスペンサーの加熱電流  $I_{Cs}$  により調整した。基板温度によりセシウムの表面被覆率が変わり仕事関数が増減するため、図のように基板温度を 400 としたときに放出電流が最大となった。この時の Si 基板表面の仕事関数は清浄表面へセシウムを吸着した場合に比べ、約 0.4 eV 低減していることもわかった。基板温度上昇によりフェルミ準位とキャリア寿命が変化し、光照射時の放出電流に影響するため、基板温度の最適化が重要となる。また面方位については、Si(111)面よりも Si(100)面の方がセシウム吸着時の仕事関数が低くなることが理論的に予想されたが、実験では Si(100)の清浄表面および酸化表面ともにセシウムの吸着率が低く、Si(111)面よりも低い電子放出電流となった。これは、エミッタ表面およびサブサーフェスにおける酸素だけでなく水素が影響しているためと思われる。

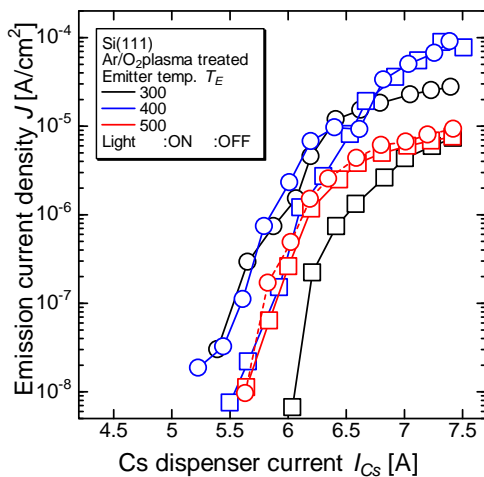


図 1. p 型シリコンエミッタの電子放出特性

## (2) ダイヤモンド薄膜エミッタの電子放出特性

### 酸素終端ダイヤモンド薄膜エミッタ

図 2 にマイクロ波励起アルゴン・酸素混合ガスプラズマ処理を用いて酸素終端したダイヤモンド膜へセシウムを吸着させ、熱電子

放出電流を測定した結果を示す。基板温度 500 で約  $1 \text{ mA/cm}^2$  の熱電子放出電流が得られた。これは、酸素終端しない表面にセシウム供給した時の放出電流に比べ数倍の電流値に相当する。また、セシウムを供給しない場合の酸素終端ダイヤモンド膜の電子放出は nA 以下であり、セシウム供給による仕事関数の低減効果が大いことを確認した。

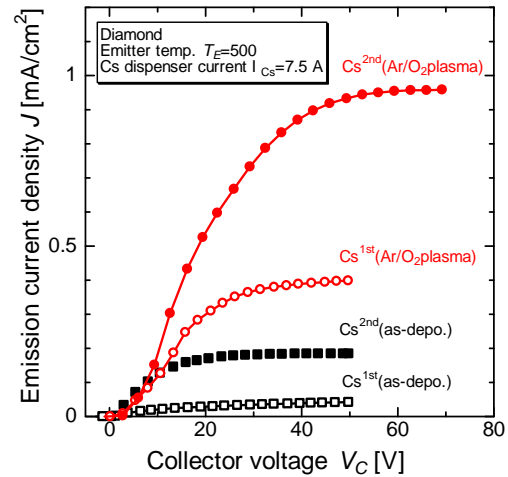


図 2. セシウム供給時の酸素終端ダイヤモンド薄膜エミッタの熱電子放出電流

XPS による表面解析の結果、マイクロ波プラズマによる酸素終端では、30 秒の処理で表面の酸素原子比が 7% となり飽和したが、大気圧プラズマジェットを 10、60 および 300 秒間照射した後の酸素原子比は、それぞれ、9.4%、13.2% および 14.5% とマイクロ波プラズマ処理に比べ高い値であることがわかった。さらに、600 秒間処理したときの酸素原子比は 26.5% に達し、処理時間に対して酸素が増加する傾向が見られた。ダイヤモンドはシリコンなどが表面に酸化層を形成するのは異なり、表面第一層の炭素原子のみが酸化するため、この酸素比の増加は、結晶粒界に酸素が浸透したことを示すものと考えられる。これにより、バルク内の電子輸送が影響されている可能性もある。また、図 3 に示すように、XPS の C 1s スペクトルはプラズマ照射により酸素の結合を示唆する高エネルギー側へシフトしたが、処理時間による C 1s ピーク位置の差は他の表面処理法に比べ小さかった。

大気圧プラズマジェットを 3、300 および 600 秒間照射した基板を 500 に加熱し、基板表面にセシウムを供給した時の熱電子放出電流密度は、それぞれ 0.18、0.34 および  $0.59 \text{ mA/cm}^2$  となり処理時間が長いほど高い電流が得られた。またセシウム供給を停止した後の電流の経時変化から、ダイヤモンド膜表面におけるセシウム吸着の安定性を評価したところ、プラズマ処理時間が長いほど電流の減衰が緩やかであり、処理時間 600 秒の基板で

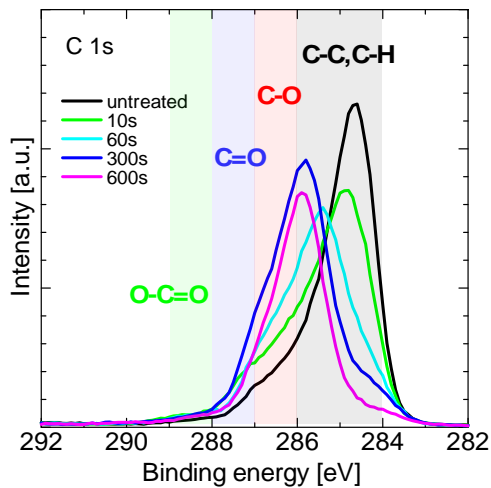


図3. 大気圧プラズマジェットにより酸素終端したダイヤモンド薄膜エミッタのXPS解析結果

は、30 秒処理した基板に比べ約 3 倍の時間、電子放出が持続した。

#### 水素終端ダイヤモンド薄膜エミッタ

マイクロ波プラズマにより水素終端処理したダイヤモンド膜表面の状態を XPS により評価した。XPS は直接的には水素を測定できないが、セシウムを供給した後の基板を分析し、酸素およびセシウムの成分の増加が観られなければ水素で終端された不活性な面であるといえる。表面解析の結果、基板温度を 600 に保持し水素プラズマ処理した基板では、セシウム供給前後の C 1s スペクトルに変化がなく、不活性な面であることがわかった。また、プラズマ処理した基板を真空中で加熱し水素終端の安定性を調べた結果、600 以上になると水素脱離を示唆する結果が得られたため、基板温度 500 以下における電子放出特性を測定した。図 4 はセシウム供給時の水素終端ダイヤモンド薄膜エミッタの熱電子放出電流を示す。熱電子放出電流はセシウム

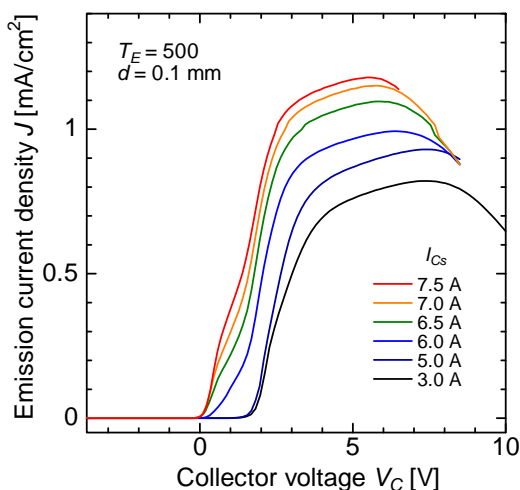


図4. セシウム供給時の水素終端ダイヤモンド薄膜エミッタの熱電子放出電流

ム供給とともに増加し、 $I_{Cs} = 7.5 \text{ A}$  およびコレクタ電圧  $V_C = 5.6 \text{ V}$  の時に最大値  $1.2 \text{ mA/cm}^2$  が得られた。また、セシウム供給量の増加により、電子放出の立ち上がり電圧が低下しており、発電領域側へシフトした。これは、コレクタ表面へのセシウム吸着によりコレクタの仕事関数が低下したためと考えられる。

水素終端したダイヤモンド膜の熱電子放出特性の測定において、熱電子の捕集電極の印加電圧が高くなりすぎると、図 4 のように測定電流が低下することもわかった。当初、チャージアップによる影響と考え、印加電圧の掃引時間を長くし帯電量を増加させることで、測定電流が減少すると予想したが、結果は仮説に反し、掃引時間を長くすると電流は増加した。この結果から、チャージアップ以外の要因により、電極間空間または電極表面のポテンシャル分布が変化し、電子の輸送が影響を受けていると思われるが、詳細についてはわかっていない。

なお、基板温度 500 以上では電子放出が徐々に減少した。これは水素終端表面と残留ガスとの反応による表面原子構造の劣化および水素脱離の影響と考えられる。詳細を検討するため、加熱前後のエミッタ表面を XPS で解析したが、大きな差異は観られなかった。このことから、(i) 電子放出に寄与している領域が限定的である、(ii) XPS で検出困難な水素に関わる要素や (iii) 検出感度以下の微小な表面状態の変化により、電子放出特性が影響されていると考えられる。また、電極間空間に存在するガスの分析結果から、支配的な残留ガスは水であることがわかっており、500 以上に加熱した水素終端面と水との反応が電子放出特性に悪影響を及ぼしている可能性がある。セシウムは電極表面の仕事関数を低下させるだけでなく、ゲッター効果により水の分圧を下げる効果も期待でき、特性改善に有用である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 26 件)

1. 中野 嘉紀、渡邊 孝俊、森岡 直也、木村 裕治、荻野 明久、マイクロ波励起水素プラズマ照射したナノ結晶ダイヤモンド薄膜表面の XPS 分析、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月 14 日、パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市)
2. 長谷川 祐詩、森岡 直也、木村 裕治、荻野 明久、大気圧プラズマジェット照射により導入されたダイヤモンド膜表面の炭素-酸素結合の評価、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月 14 日、パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市)
3. 鈴木 淳平、荻野 明久、Ar/O<sub>2</sub> 混合ガスプラズマを照射した Si 表面のアルカリ金属吸着特性、第 64 回応用物理学会春季

- 学術講演会、2017年3月14日、パシフィコ横浜（神奈川県横浜市）
4. Akihisa Ogino, Takatoshi Watanabe, Kenjiro Murata, Jumpei Suzuki, *Surface Study of Electron Affinity on Semiconductor Produced by the Adsorption of Cs and Oxygen Atom*, ISPlasma2017 / IC-PLANTS2017, 2017年3月4日、中部大学（愛知県春日井市）
  5. Akihisa Ogino, Takatoshi Watanabe, Yoshiki Nakano, Jumpei Suzuki, *Study of Thermionic Emission on Semiconductor Obtained by Adsorption of Cs on Plasma Treated Surface*, 34th Symposium on Plasma Processing (SPP34)/ The 29th Symposium on Plasma Science for Materials (SPSM29), 2017年1月17日、北海道大学（北海道札幌市）
  6. K. Murata, A. Ogino, N. Morioka, Y. Kimura, *Investigation of Optimum Oxygen-Terminated Diamond Surface Prepared by Atmospheric-Pressure Plasma Jet for Thermionic Emission in Cs Vapor*, 第26回日本MRS年次大会, 2016年12月19日、横浜市開港記念会館（神奈川県横浜市）
  7. 渡邊 孝俊、中野 嘉紀、荻野 明久、森岡直也、木村 裕治、*酸素混合アルゴン表面波プラズマを用いた半導体エミッタの表面処理*, 第77回応用物理学会秋期学術講演会、2016年9月15日、朱鷺メッセ（新潟県新潟市）
  8. 村田 健二郎、荻野 明久、森岡直也、木村 裕治、*セシウム吸着熱電子放出表面形成におけるプラズマジェット前処理の効果*, 2016年9月15日、朱鷺メッセ（新潟県新潟市）
  9. 渡邊 孝俊、羽田 篤史、井上 健吾、荻野 明久、*酸素混合プラズマを用いた熱電子発電用半導体エミッタの表面処理*, 第63回応用物理学会春季学術講演会、2016年3月19日、東京工業大学 大岡山キャンパス（東京都目黒区大岡山）
  10. 村田 健二郎、荻野 明久、*大気圧プラズマジェットにより処理した熱電子発電器用Siエミッタの電子放出*, 第63回応用物理学会春季学術講演会、2016年3月19日、東京工業大学 大岡山キャンパス（東京都目黒区大岡山）
  11. Akihisa Ogino, Atsushi Hada, Takatoshi Watanabe, Kenjiro Murata, *Plasma Surface Treatment for Improving Adsorption of Alkali Metals on Heated Surfaces*, ISPlasma 2016 / IC-PLANTS 2016, 2016年3月9日、名古屋大学（愛知県名古屋市）
  12. T. Watanabe, A. Hada, K. Inoue, A. Ogino, *Surface Treatment of p-Si emitter Using Microwave Plasma for Photon Enhanced Thermionic Emission*, 第25回日本MRS年次大会, 2015年12月9日、産業貿易センター（神奈川県横浜市）
  13. 羽田 篤史、井上 健吾、白倉 一人、渡邊 孝俊、荻野 明久、*光支援熱電子放出における半導体エミッタ表面の酸素プラズマ処理の影響*, 第76回応用物理学会秋期学術講演会、2015年9月15日、名古屋国際会議場（愛知県名古屋市）
  14. 井上 健吾、羽田 篤史、渡邊 孝俊、荻野 明久、*水素プラズマ処理した光支援熱電子発電器用Siエミッタの電子放出特性*, 第76回応用物理学会秋期学術講演会、2015年9月15日、名古屋国際会議場（愛知県名古屋市）
  15. Akihisa Ogino, *Effect of Microwave Plasma Treatment of Semiconductor Emitter Surface on Photon Enhanced Thermionic Emission, Effect of Microwave Plasma Treatment of Semiconductor Emitter Surface on Photon Enhanced Thermionic Emission*, ISPlasma 2015 / IC-PLANTS 2015, 2015年3月27日、名古屋大学（愛知県名古屋市）
  16. 井上 健吾、荻野 明久、渡邊 孝俊、*マイクロ波プラズマを用いた熱電子発電器用半導体エミッタの表面処理*, 第62回応用物理学会春季学術講演会、2015年3月12日、東海大学（神奈川県平塚市）
  17. 荻野 明久、*光と熱の効果を利用する熱電子発電、真空ナノエレクトロニクス第158委員会・第105回研究会*, 2014年12月18日、機械振興会館（東京都港区）
  18. Atsushi HADA, Kengo INOUE, Kazuhito SHIRAKURA, Akihisa OGINO, *Influence of Plasma Treatment of Semiconductor Emitter Surfaces on Photon Enhanced Thermionic Emission*, 第24回日本MRS年次大会, 2014年12月11日、横浜市開港記念会館（神奈川県横浜市）
  19. Akihisa Ogino, Kengo Inoue, Kazuhito Shirakura, Atsushi Hada, Takahito Setsuda, *Effect of Plasma Surface Treatment of Semiconductor Emitter on Photon Enhanced Thermionic Emission*, PLASMA2014, 2014年11月21日、朱鷺メッセ（新潟県新潟市）
  20. Takahito Setsuda, Akihisa Ogino, *Optimization of the Output Characteristics of Photon Enhanced Thermionic Energy Converter with Heat Transfer System*, PLASMA2014, 2014年11月20日、朱鷺メッセ（新潟県新潟市）
  21. 荻野 明久、説田 貴仁、井上 健吾、白倉 一人、羽田 篤史、*セシウム被覆Siエミッタの光支援熱電子放出における光照射*

- および温度の影響、第 75 回応用物理学会  
秋期学術講演会、2014 年 9 月 18 日、北  
海道大学（北海道札幌市）
22. 説田 貴仁、荻野 明久、光支援熱電子発  
電器の動作温度最適化による熱出力の数  
値解析、第 75 回応用物理学会秋期学術講  
演会、2014 年 9 月 19 日、北海道大学（北  
海道札幌市）
23. 井上 健吾、荻野 明久、PIC 法を用いた  
光支援熱電子発電器の電極間空間におけ  
る電子輸送特性の評価、平成 26 年度電  
気・電子・情報関係学会 東海支部連合大  
会、2014 年 9 月 9 日、中京大学 名古屋  
キャンパス（愛知県名古屋市）
24. 白倉 一人、羽田 篤史、荻野 明久、光支  
援熱電子発電の動作温度低減のためのエ  
ミッタ電子親和力の制御、平成 26 年度電  
気・電子・情報関係学会 東海支部連合大  
会、2014 年 9 月 9 日、中京大学 名古屋  
キャンパス（愛知県名古屋市）
25. 羽田 篤史、荻野 明久、光支援熱電子放  
出における半導体エミッタ表面の酸化の  
影響、平成 26 年度電気・電子・情報関係  
学会 東海支部連合大会、2014 年 9 月 9  
日、中京大学 名古屋キャンパス（愛知県  
名古屋市）
26. Akihisa Ogino, *Effect of Photo  
Irradiation on Electron Emission of  
Cesiated Semiconductor Surface for  
Thermionic Energy Converter*,  
IUMRS-ICA2014, 2014 年 8 月 25 日、  
Fukuoka University 福岡大学（福岡県  
福岡市）

〔産業財産権〕

出願状況（計 1 件）

名称：電子放出材料および電子放出素子  
発明者：木村裕治、片岡光浩、森岡直也、加  
藤宙光、山崎聡、牧野俊晴、荻野明久  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特許願 2017-030085  
出願年月日：2017 年 2 月 21 日  
国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

荻野 明久 (OGINO, Akihisa)  
静岡大学・工学部・准教授  
研究者番号：90377721