

## 小特集 ヘリウムプラズマで誘起する金属表面の繊維状ナノ構造

# 7. 第6周期と第5周期の遷移金属における ヘリウム誘起ナノ構造の発生

## 7. Formation of He Induced Nano-Structure of Period 6 & 5 Transition Metals Research

上田良夫, 大森晃平, 伊庭野健造, 伊藤篤史<sup>1)</sup>

UEDA Yoshio, OMORI Kohei, IBANO Kenzo and ITO Atsushi M.<sup>1)</sup>

大阪大学大学院工学研究科, <sup>1)</sup>核融合科学研究所

(原稿受付: 2018年3月22日)

He 誘起ナノ繊維構造の形成を, 第5周期遷移金属 (Nb, Mo) と第6周期遷移金属 (Ta, W, Re, Ir, Pt) について同様のプラズマ照射条件 (フラックス, フルエンス, 規格化温度) で比較した. その結果, 剛性の高い (ヤング率の高い) 元素についてはナノ繊維構造が形成されることがわかった. また, 密度汎関数理論 (DFT) により He クラスタへの He 原子の結合エネルギーを評価し, ナノ繊維構造が形成される元素では, 結合エネルギーが高いことがわかった.

### Keywords:

He induced nano-structure, Period 6 & 5 transition metals, DFT calculation, He bubbles

### 7.1 はじめに

これまでタングステンを対象として, He 誘起ナノ構造についての研究成果を紹介してきたが, 本章ではタングステン以外の遷移金属への He 照射影響について述べる. 特に実験結果については, ナノ構造の中でも Fuzz と呼ばれる数ミクロン以上の長さに成長する繊維構造に注目する. この構造の形成メカニズムについては, 2-4章で現在までの研究成果が詳しく述べられているが, 未だにその理解は十分ではない. 特に, He バブルが形成された後のナノ構造の成長メカニズムについては, 今後さらに研究が必要であり, W 以外の金属の研究により新たな知見が得られる可能性がある.

さて, これまで様々な遷移金属において, He 誘起ナノ構造の研究は行われているが[1], He プラズマ照射条件をそろえた系統的な実験結果は少ない. そこで本研究では, フラックスやフルエンスなどの基礎的な実験条件をそろえて, このような異なった物性を持つ金属に形成されるナノ構造を系統的に比較することを試みた. これにより, 形成メカニズムのさらなる理解が進むことが期待される. また, この繊維状構造は, 複雑な3次元構造を有し, 大きな表面積を持っていることから, 触媒等の応用分野でも期待されており (5章), 様々な金属, あるいは合金でナノ構造の制御方法が見いだせれば, さらに応用研究が広がることが期待される. したがって, 異なった元素における He 誘起ナノ構造の系統的な研究を行うことは, 大きな意義があると考えられる.

このような現状を鑑みて, 第5周期と第6周期の遷移金属において, He プラズマ照射実験を行い, He 誘起ナノ構造について系統的な比較を行い, 特に第6周期の遷移金属 (Ta から Ir まで) の比較, および同じ属の金属の比較 (第5属, Ta と Nb, 第6属, W と Mo) を行った. さらにこれらの金属について, DFT 計算による金属中の He 凝集傾向について評価を行い, ナノ構造との対応性を調べた.

### 7.2 実験方法

本研究では ECR プラズマ装置を用いて He プラズマ照射を行った. He イオンフラックスは,  $(1-2) \times 10^{21} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  であり, 多くの実験で使用されている高密度プラズマ放電 (フラックス:  $10^{22}-10^{23} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) に比べるとフラックスは低い. また, He フルエンスは, 約  $2 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$  ではほぼ同じ値にそろえている. He プラズマ誘起構造は, フラックスが低い場合, エネルギーが高い方が形成されやすいことがわかっており, そのため本実験ではやや高め of イオンエネルギーに設定している. 5属金属 (Nb, Mo) では  $\sim 80 \text{ eV}$ , 6属金属では  $\sim 220 \text{ eV}$  である. これらのエネルギー条件は, スパッタリングの閾値以上であり, スパッタリングが完全には無視できない条件である. 具体的には, 2体衝突コード (Tridyn) [2] (2体衝突近似をベースとしたコード) で計算した平らな表面に対するスパッタリング率と実験 (質量損失から評価) から得られた値は表1のようになる.

実験で得られたスパッタリングは, ナノ繊維構造の損耗

表1 スパッタリング率[2].

元素名	Ta	W	Re	Ir	Nb	Mo
スパッタリング率 (Tridyn)	$4 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-3}$	$9 \times 10^{-3}$	$6 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-3}$
スパッタリング率 (実験)	$9 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-4}$	-	-

や、再堆積によるナノ繊維構造の形成促進という両面の効果があるが、実際に測定したスパッタリング率は、シミュレーション計算値よりも1桁程度低く、本実験においてはスパッタされた粒子は表面形状変化によりほとんど再堆積していると考えられる。したがって、本研究の実験条件では、ナノ繊維構造はバルクから成長したもの（スパッタリングである程度成長が制限される）と再堆積原子により生じたものがあり、厳密に分けることはできない。ただ、ある程度ナノ繊維構造が基板から成長しないと再堆積の効果は見られないと考えられるので、本実験条件においてもナノ繊維構造の成長やその形状特性に関する一般的な結果は得られると考えられる。

### 7.3 実験結果

実験では、試料の規格化温度  $T_N$  ( $T/T_m$ :ここで、 $T$  は試料温度(K)で、 $T_m$  は融点(K))を変化させ、規格化温度が約0.3の近傍で、W, Re, Ir, および Mo については、ナノ繊維構造が形成することを確認した。また、Ta および Nb については、規格化温度を、0.20 から 0.35 までの間で変化させ、ナノ繊維構造が形成されないことを確認している。これらの金属元素について、規格化温度が0.3付近での、表面構造を図1と図2に示す。

図1より、Mo, W, Re, Ir については、太さ数10 nmの繊維状構造が形成されているのが確認できる。一方で、図2より Nbと Ta については、ナノ繊維構造が形成されておらず、スパッタリングと He バブルに起因すると思われる、太く短い棒状の構造が見られる。さらに本実験条件下では、Mo と W についてはナノ繊維状構造層の厚みが、0.5~1  $\mu\text{m}$  程度と成長速度が遅いが、Re や Ir はこれらに比べて成長速度が速く、Re の場合には 100  $\mu\text{m}$  程度、Ir では

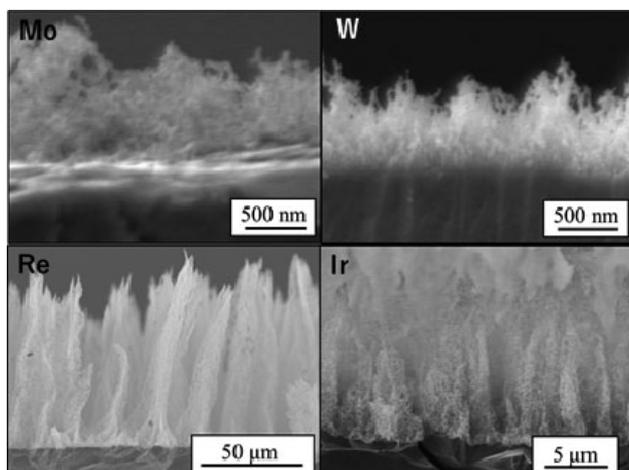


図1 Mo,W,Re,Irのナノ繊維構造の断面。

20  $\mu\text{m}$  程度の厚みを持つナノ繊維構造層が形成されている。

これまでに Ir 以外の He プラズマ照射影響については、報告があるが[2]、ほぼ同じ He フラックスと He フルエンス、および規格化温度で比較した実験例は本実験が初めてである。これらから、He プラズマ誘起ナノ構造は、原子番号が近い遷移元素であっても大きく異なることがわかる。なお、先行研究で、より高い He フラックスで実験した結果によると、Ta でもナノ繊維状構造が得られたという結果があるが[3]、極めて限定的な温度条件であり、ある程度広い温度範囲で総合的に見た場合は、ナノ繊維構造ができにくい元素と考えてよいと思われる。図1より、W と Mo についてはどちらも同じような形状のナノ繊維構造であることがわかる。なお、W の繊維構造の詳細については、先行研究で詳しく調べられている[4]。どちらの繊維も太さは、20 nm~50 nm 程度であり、途中で折れ曲がりまた太さも均一ではない。内部には He バブルの存在が確認されている[5,6]。一方で、Re の場合(図3)、個々の繊維の太さが細く(10~20 nm)、また直線的であり W に比べて長い(数100 nm 程度)。このように同じナノ繊維構造であっても、詳細な構造は異なっている。Ir についても、W のような折れ曲がった繊維状構造の中に、直線的な長いナノ繊維構造が存在するという点では、Re に近い構造を持っている。すでに述べたように、Re や Ir は W に比べてそのナノ繊維状構造の成長が非常に早いという特徴もあり、W や Mo と同じような構造ではあるが、成長のメカニズムが異なっている可能性があり、今後の研究課題である。

なお、Pt についても実験を行っているが、スパッタリング率が大きく再堆積の効果と思われる、やや複雑な構造を持っている。一例を図4に示す。

シミュレーションによる Pt のスパッタリング率は、 $1.0 \times 10^{-2}$  と Ir の値 ( $6 \times 10^{-3}$ ) と大きな違いはない。Pt の場合も質量変化から評価した実際のスパッタリング率は一桁以上小さく、スパッタされた多くの原子が再堆積して

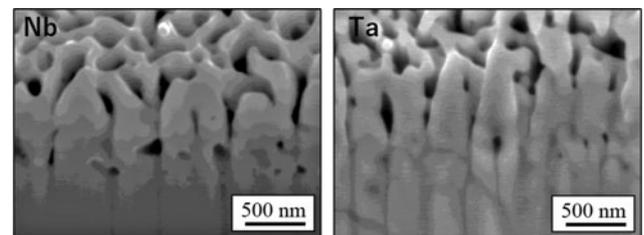


図2 Nb,Taのナノ繊維構造の断面。

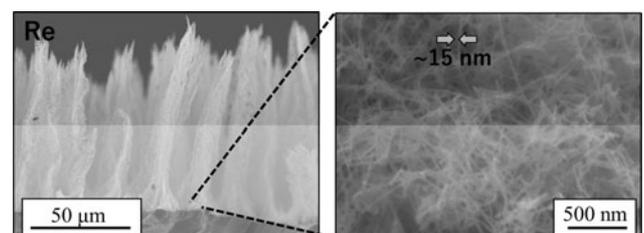


図3 Reのナノ繊維構造の拡大図。

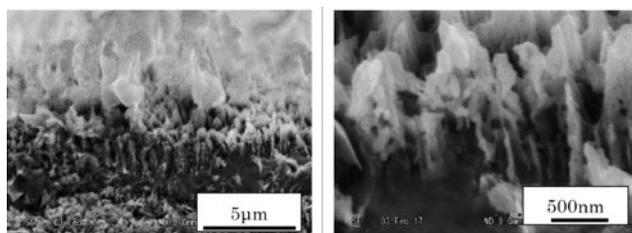


図4 PtのHeプラズマ誘起表面構造.

いることが示唆される。特にPtの場合にのみ、表面に薄膜上の花卉の様な構造が見られ(図4)、ナノ繊維状構造のみが大きく成長しているIrとは大きく異なった構造である。なお、Ptには繊維状の構造も見られるが、表面からほぼ垂直に成長しており、スパッタリングにより方向性をもったものと推察される。このように、スパッタリング率が大きく違わない場合(IrとPt)でも、表面の形状は大きく異なり、Irの方がPtに比べてナノ繊維構造がより高い成長速度を持って形成されることは明らかである。

ナノ繊維状構造の形成に対して、元素のどのような特性が関係しているのかについては、すでに高村[7]の研究で重要な結果が示唆されている。それは、剛性率(Shear Modulus)が高く、スパッタリング率が低い元素ほどナノ繊維構造が形成されやすいというものである。これは大変に重要な発見であり、TaとWのナノ繊維構造の形成傾向とよく合っている。本章では、剛性率と同様の傾向を持つヤング率(Young's Modulus)の元素ごとの違いをまとめた図を示す(図5)。

ここで、ヤング率の値は室温の値を示している。ヤング率は温度の上昇とともに緩やかに減少する傾向にあり、ナノ繊維構造が形成される温度(規格化温度が約0.3)では、室温の値より低い、その減少率は最大20%であり、室温のデータ(データがよく整備されている)で示しても全体の傾向は変わらない。

これらより、ナノ繊維構造が形成されやすいW, Re, Ir, およびMoについては、ヤング率が高く(概ね300 GPa以上、室温値)、ナノ繊維構造が形成されにくいTa, Nb, およびPtはヤング率が低いことがわかる。このように金属の

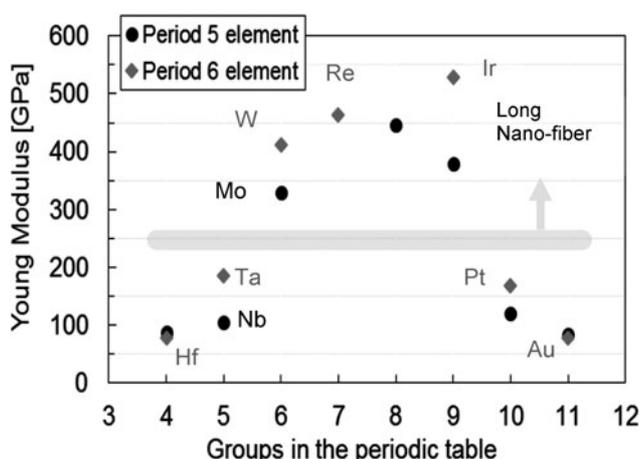


図5 第5周期、第6周期の遷移元素のヤング率(室温).

機械的特性とナノ繊維構造の関係について、高村らの指摘[7]を本研究でも確認することができた。また、同じ結晶構造(例: TaとWはBCC)を持っていてもナノ繊維構造の形成の観点からは大きく異なっていることから、結晶構造は直接的にはナノ繊維構造の形成に関係がないことがわかる。一方で、図5よりわかるように剛性については、第5周期と第6周期について、属(Group)で分類すると同じような傾向が見られ、このことが同属元素(WとMo, およびTaとNb)では同様のナノ繊維構造が形成される理由と考えられる。

金属の機械的特性、特にその剛性がナノ繊維構造形成にどのように関わっているのかは大変に興味深い。考えられる影響としては、(1)ナノ繊維構造の安定性、(2)大きな内部応力の発生による原子や欠陥の移動性の促進、(3)高い圧力のHeバブルの形成、などが考えられる。ナノ繊維構造は細く長いので、その構造が安定であることが形成に必要なであるが、剛性が高い材料は基本的にこのような構造の安定性が高いと考えられる。また、高い剛性を有することで、内部に高い応力場を生じ、この応力場が原子や欠陥の移動を促進することで、ナノ繊維構造の形成につながる可能性がある。さらに、高い圧力のHeガスをバブル内に保持できるため、バブル破裂等の大きな表面形状変化を伴う現象を誘発できる可能性がある。

#### 7.4 密度汎関数理論(DFT)によるHe原子の結合エネルギーの評価

ナノ繊維構造の形成メカニズムは、本小特集でも議論されているが、特にナノ繊維構造の成長メカニズム、特に本研究で示された100 μm以上の長さのReにおけるナノ繊維構造の形成メカニズムなどについては、十分に理解されてはいない。ただ、これまでの章の説明からも明らかのように、Heバブルの形成がナノ繊維構造の形成メカニズムと深く関わっていることは明らかである。そこで、本節ではHeバブルの形成に強い影響を与えるHe原子とHe集合体の結合エネルギーを密度汎関数理論(DFT)で計算し、ナノ繊維構造の形成との関連性を調べた結果を示す。

DFT計算では格子間あるいは単空孔におけるHe凝集エネルギーを調べた。ここで、He原子がn個集まっているクラスターへのHe原子の凝集エネルギーは、He原子がクラスターとは相互作用のない格子間に存在する場合と、(n+1)のHeクラスターのみが存在する場合の全系のエネルギーの差をもって定義する。シミュレーションでは、金属内でのHe凝集エネルギーを調べるためにオープンソースであるOpen source package for Material eXplorer(OpenMX)[8]を利用した。OpenMXはDFT[9,10]に基づく第一原理計算を使用するためのソフトウェアであり、主にこれを核融合科学研究所にあるスーパーコンピュータであるプラズマシミュレータに導入してシミュレーションを行っている。

本シミュレーションで得られた単空孔におけるHeクラスターへのHe原子の結合エネルギーを図6に示す[11,12].

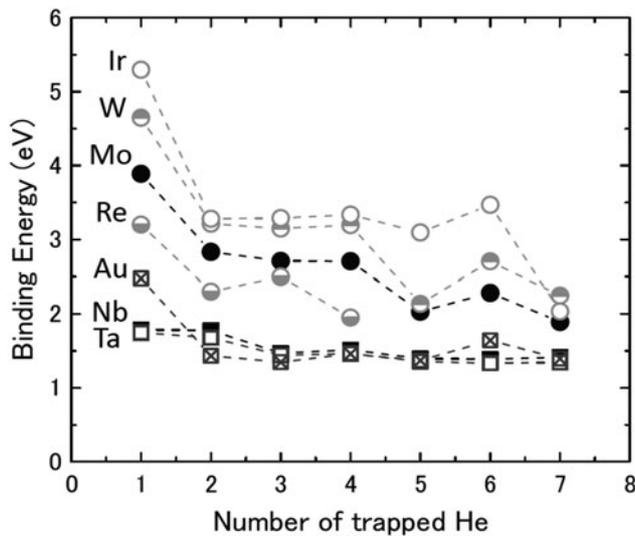


図6 He原子の空孔Heクラスターへの捕獲エネルギー。横軸はHeクラスターのHe原子捕獲数。

全ての金属でHe結合エネルギーが正なので、単空孔でHeはクラスターになっていく傾向があることがわかる。また、He数が増えていくと結合エネルギーは減少していき、一定の値に漸近していく傾向がある。He数が増えるとエネルギーが減少していく理由は、Heは閉殻原子なので周りに他の原子が無い状態が一番安定であり、単空孔内で広く分布していたHeが他のHeが来ることによって不安定になるからである。結合エネルギーの大きさは金属毎に異なっているが、同族間では比較的近い値となっており、また全体的に繊維状ナノ構造が形成された金属で高い傾向となった。繊維状構造が形成されなかったNb、Taでは、揃って低い結果となった。なお、最も成長速度が速く厚いナノ繊維構造が形成されるReについては、He結合エネルギーは比較的高いものの、他のナノ繊維構造が形成される元素に比べるとやや低い。したがって、ナノ繊維構造が形成・成長するメカニズムについては、単純にHe結合エネルギーとの関連性のみで理解できるわけではなく、さらなる元素ごとの特性評価が必要であることを示唆している。

格子間におけるHeクラスターへのHe原子の結合エネルギーを図7に示す。全ての金属でHe結合エネルギーが正なので、単空孔の場合と同様にHeは格子間で凝集していく傾向にあることがわかる。ただし、Nb、Taではその値がかなり小さいので、実際の照射環境である高温状態では熱エネルギーで結合が切れ、クラスターが成長できない可能性が考えられる。また、同族元素では比較的近い値となった。

He数が6個までは結晶構造毎にその増減の傾向が似ている。BCC構造であるNb、Mo、Ta、Wでは緩やかに増加していき、FCC構造であるIr、Auでは不規則な値を取っている。これらのクラスター構造を見てみると、He数6個までは結晶構造毎に同様のクラスター構造をしており、He数7個のときに同じ結晶系でも異なる構造を取っている様子が確認できた。また、空孔では結合エネルギーが小さかったAuが、格子間では比較的高い結果となった。

格子間における凝集傾向はHeの数が増えていくと単空孔におけるものに近づいていく傾向があるが、これはHe数が増えていくと格子の配列が乱れ、隙間(空孔など)が生まれることにより微細構造に大差が無くなるからだと思う。Auの場合は、剛性が低く、低いHeバブル圧力で原子位置が変位するため、格子間への凝集であっても実質的には空孔に近い状態に少ないHe原子数で近づくことが他の元素とは異なっている。

次にHeクラスター周辺に生じる内部応力(法線応力)を計算した結果を図8に示す[11]。ここでも、ナノ繊維構造の形成とよい対応が見られる。ナノ繊維構造が形成され、剛性の高いWとMoについては、高い応力が発生しておりまたそのHe捕獲数の依存性も同じである。一方、ナノ繊維構造が形成されないTaとNbについては応力は低い。現在までの研究では内部応力がどのようにナノ繊維構造の形成に影響するかについての理解は進んでいないが、一般的に応力は原子や欠陥の拡散や捕獲に対して影響があり、さらなる研究の進展が望まれる。

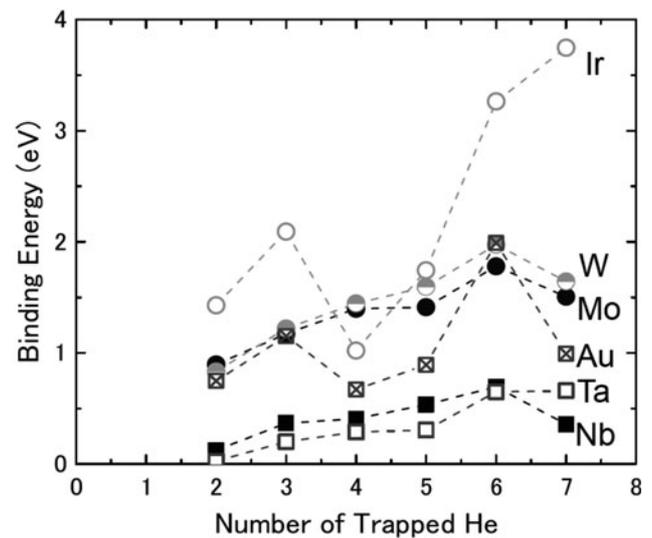


図7 He原子の格子間Heクラスターへの捕獲エネルギー。横軸はHeクラスターのHe原子捕獲数。

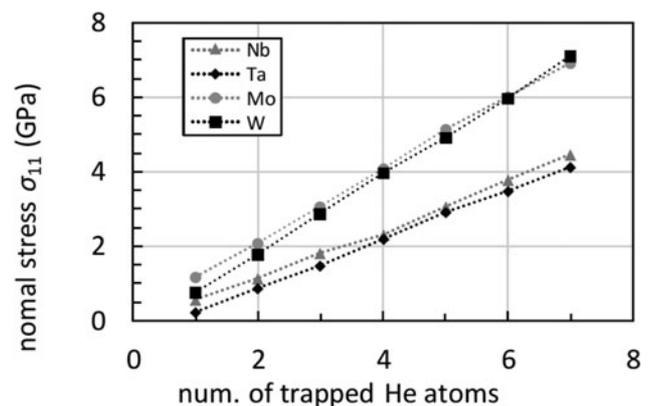


図8 Heクラスター周辺に生じる圧縮応力。

## 7.5 まとめ

He 誘起ナノ繊維構造の形成メカニズムを調べるため、その物性が周期的に変化し、またスパッタリング率が比較的小さい第5周期と第6周期の遷移金属元素について、特に同属元素の比較を行うことを目的として、He プラズマ照射による表面形状変化を調べた。

その結果、W, Re, Ir, Mo については、規格化温度（試料温度／融点）0.3付近でナノ繊維構造が形成され、特にRe や Ir については、W に比べて成長が早いことがわかった。また第5周期と第6周期遷移金属について、ヤング率の値を調べるとナノ繊維構造が形成される物質については、概ね 300 GPa 以上（室温値）の値を持つことがわかった。このことにより、高村らがすでに示唆していた剛性率とナノ繊維構造の対応性を系統的な実験で確認できた。また、このような遷移金属における剛性に関する特性は同属元素では同様であり、このことが W と Mo（ナノ繊維構造形成）、および Ta と Nb（ナノ繊維構造形成せず）の類似性の原因になっていると思われる。

さらに、密度汎関数理論（DFT）による単空孔や格子間への He の凝集エネルギーの評価から、ナノ繊維構造の形成が見られた元素については、He 凝集エネルギーが大きいことがわかり、He 凝集のしやすさとナノ繊維構造の形成に関係があることが示唆された。また、ナノ繊維構造を

形成する元素では、大きな内部応力が発生することもわかり、このことも構造の形成に関係する可能性がある。

W で最初にナノ繊維構造が発見されてから十数年が経過し、He 誘起ナノ繊維構造の形成メカニズムやその元素ごとの特性に関する理解が大きく進んできた。今後はさらに研究を進め、形成メカニズムの理解を深めるとともに、ナノ繊維構造の制御性を高め、広く応用分野を開拓することが期待される。

## 参考文献

- [ 1 ] K.D. Hammond, Mater. Res. Express 4, 104002 (2017).
- [ 2 ] R. Behrish and W. Eckstein, *Sputtering by Particle Bombardment, Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies* (Springer New York, 2007).
- [ 3 ] S. Kajita *et al.*, Sci. Rep. 6, 30380 (2016).
- [ 4 ] S. Kajita *et al.*, Nucl. Fusion 49, 095005 (2009).
- [ 5 ] S. Kajita *et al.*, J. Nucl. Mater. 418, 152 (2011).
- [ 6 ] S. Takamura, Plasma Fusion Res 9, 1405131 (2014).
- [ 7 ] S. Takamura and Y. Uesugi, Appl. Surf. Sci. 356, 888 (2015).
- [ 8 ] OpenMX, www.openmx-square.org.
- [ 9 ] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [ 10 ] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
- [ 11 ] K. Omori *et al.*, J. Appl. Phys. 121, 155301 (2017).
- [ 12 ] K. Omori *et al.*, submitted to Nucl. Mater. Energy (2017).