

KAKEN
05680391

図・本館

リチウムコーティングと
プラズマ・表面過程の基礎研究

(研究課題番号 05680391)

平成5～6年度科学研究費補助金 (一般研究C)
研究成果報告書

平成7年3月

研究代表者 豊田浩孝

(名古屋大学工学部講師)

名古屋大学図書	
和B	86250

序 文

この冊子は、平成5年度と6年度において文部省科学研究費補助金・一般研究Cを受けて行った「リチウムコーティングとプラズマ・表面過程の基礎研究」の研究成果をまとめたものである。

本研究は、核融合炉第一壁のコンディショニング法として近年着目されつつあるリチウムによるプラズマ対向壁のコンディショニングの基礎研究であり、対向壁へのコーティング技術、リチウム膜と種々のガスとの反応性、リチウム膜とプラズマとの反応性について研究を行ったものである。

この研究成果は、コーティングの技術を含めて今後リチウムによるコンディショニングを試みようとする研究者に有益な情報を提供できるものと信じる。

なお、本研究の一部は、核融合科学研究所との共同研究として行われたことを付記し、関係各位に感謝する次第である。

平成7年3月

研究組織

研究代表者：豊田浩孝（名古屋大学工学部講師）

研究分担者：菅井秀郎（名古屋大学工学部教授）

研究経費

平成5年度	1600千円
平成6年度	400千円
<hr/>	
計	2000千円

研究発表

(1)学術誌

H. Sugai, H. Toyoda, K. Furuta, M. Ohori, K. Toi, S. Hirokura and K. Sato: Wall Conditioning with Lithium Evaporation, J. Nucl. Mater.(to be published).

(2)国際会議発表

H. Sugai, H. Toyoda, K. Furuta, M. Ohori, K. Toi, S. Hirokura and K. Sato: Wall Conditioning with Lithium Evaporation, Proc. 11th Int. Conf. Plasma Surface Interactions(May, 1994, Mito, Japan), p.28.

(3)国内学会発表

1. リチウム薄膜のin-situコーティングの基礎実験(II)、古田和浩、山華雅司、大堀光隆、豊田浩孝、中村圭二、菅井秀郎、プラズマ・核融合学会、1993年10月（富山）
2. 大堀光隆、古田和浩、山華雅司、中村圭二、豊田浩孝、菅井秀郎：リチウム薄膜のin-situコーティングの基礎実験、電気関係学会東海支部連合大会、1993年10月
3. 大堀光隆、古田和浩、中村圭二、豊田浩孝、菅井秀郎、広倉覚、佐藤国憲、東井和夫：リチウムゲッタによるコンディショニングI ー水素リサイクリング特性ー、プラズマ・核融合学会、1994年3月（名古屋）
4. 豊田浩孝、古田和浩、大堀光隆、中村圭二、菅井秀郎、広倉覚、佐藤国憲、東井和夫：リチウムゲッタによるコンディショニングII ー酸素ゲッタ効果ー、プラズマ・核融合学会、1994年3月（名古屋）
5. 大堀光隆、豊田浩孝、菅井秀郎：リチウムゲッタによるコンディショニングIII、プラズマ・核融合学会、1994年10月（宇都宮）
6. 大堀光隆、豊田浩孝、菅井秀郎：リチウム薄膜のin-situコーティングの基礎研究 ー水素の吸収・脱離特性ー、電気関係学会東海支部連合大会、1994年10月（岐阜）

目次

1. はじめに	1
2. リチウムコーティング技術の開発	4
2.1 コーティングの分布	4
2.2 コーティングの制御	4
3. リチウムと気体との反応	7
3.1 酸素ガスとの反応性	7
3.2 水素、一酸化炭素、メタンガスとの反応性	7
4. リチウムと水素プラズマとの相互作用	9
5. JIPPT-IIU装置におけるリチウムコーティング	10
6. あとがき	11
参考文献	
H. Sugai, H. Toyoda et al.: J. Nucl. Mater. (preprint).	12

第1章 はじめに

核融合研究において金属不純物を制御するために、プラズマ対向壁に低Z材を用いることは、大きな流れとなっている。とりわけin-situコーティングによるプラズマ対向壁の低Z化はその簡便性から1970年代より、基礎研究と核融合実験装置への応用が進められてきた。特にボロンを用いたボロニゼーションに関しては金属不純物だけでなく酸素不純物のゲッタリング効果があること、従来のカーボニゼーションより水素リサイクリング特性がよいことなどから、その有用性が認められるようになってきた。

一方、自然界で原子番号が最も低い金属であるリチウムを核融合装置の対向壁材料として用いるための研究が1985年よりおこなわれた[A. Krauss, et al., J. Nucl. Mater. 145-147 (1987)401, A. Sagara, K. Kamata and S. Yamaguchi, IPP-Nagoya Ann. Rev. (1985-1986)p.97]。これらの研究はリチウムの合金であるAlLi合金あるいはCuLi合金を壁材料に用いるものであり、リチウムの表面への偏析を利用することにより選択的にリチウムをスパッタさせてAlやCuのスパッタを抑制することをめざしている。我々は、最も原子番号の低い金属であるリチウムを真空蒸着によりin-situに対向壁コーティングする方法に着目し、その基礎的研究を始めた[五十棲ら、核融合研究60(1988)304]。その後、リチウムペレット入射による第1壁のコンディショニングの実験がTFTRによっておこなわれた[J.A. Snipes et al., J. Nucl. Mater. 196-198 (1992)686]。さらにカナダのTdeV装置においては小型のグラファイト容器の中に金属リチウムを配置し、この容器を主放電プラズマにさらしてリチウムを蒸発させるという方法でコンディショニングの実験を行っている[B. Terreault et al., J. Nucl. Mater., to be published]。

しかしながら、このようにコーティングされたりチウム膜とプラ

ズマの相互作用についてはまだ未解明の部分が多く残されているのが現状である。本研究においては、以下の問題について重点的に取り組んだ。

(a)コーティング技術

リチウムのin-situコーティングをおこなうには真空蒸着による方法が最も簡便である。しかしながらオープンから蒸発するリチウムの量は蒸発する方向に対して一様でなく、分布を持つことが考えられる。これは実際の装置にコーティングを均一におこなうことを考えたときに重要な問題である。これまでの我々の研究において蒸着量の蒸着方向に対する依存性は余弦分布になることが示唆されるデータが得られている。本研究においては蒸着の分布をさらに詳しく調べ、その依存性を明らかにする。

(b)リチウムとガスとの反応性

リチウムは原子番号の最も低い固体であると同時に、化学的にもきわめて活性な金属である。したがってリチウムコーティングをおこなった際には、容器内の残留ガス(O_2 , CO , H_2O)とリチウムが反応することによる残留ガスのゲッターリング効果が期待できる。本研究では種々の残留ガスとリチウムの反応性を調べ、ゲッターリングの効果を定量的に明らかにする。

(c)リチウムとプラズマの相互作用

従来の低Z材によるコーティング（カーボニゼーション、ボロニゼーション）においては、カーボンあるいはボロンの水素化物を原料ガスとしたプラズマCVD法を用いるのが一般的である。コーティングにプラズマCVD法を用いるのは、カーボンやボロンの融点が極めて高く、通常の真空蒸着法を用いることができないこともその一因となっている。したがってプラズマCVD法によって得られた膜は、膜中に水素を含むこ

とが必然的となっていた。一方、リチウムはカーボンやボロンに較べて融点が極めて低いことが特徴であり、真空蒸着によるコーティングを簡便におこなうことができる。その結果、水素フリーな膜を得ることができ、これまでのコーティング膜とはまったく異なるリサイクリング特性を示すことが予想される。我々は、以前の研究において水素プラズマにさらされたリチウム膜は多量の水素を膜中に吸収することを定性的に示しているが、膜厚と吸収量との関係などについては定量的な評価はおこなわれていない。本研究においては、リチウム膜と水素プラズマの相互作用、特に膜への水素吸収量を定量的に評価する。

また本研究においては、核融合科学研究所との共同研究としてJRPPT-IIU装置へのリチウムコーティングの実験を行った。この結果について本報告書の最後に述べる。

第2章 リチウムコーティング技術の開発

2. 1 コーティングの分布

前述のように我々の研究においては真空蒸着によってリチウムのin-situコーティングをおこなう。真空蒸着における蒸発速度の蒸着口方向に対する角度依存性はKnudsenの余弦法則によれば開口部方向に対する蒸発方向を θ として $\cos\theta$ で減少する。リチウム蒸着における蒸発速度の角度依存性を調べるため、本研究においては直径30cm、長さ60cmの円筒型実験装置を用いて蒸着実験をおこなった。真空容器の側壁にシリコン基板を5cmおきに配置し、得られた膜厚の分布から依存性の評価をおこなった。なお、この実験に用いたリチウム蒸着用オープン皿は内径32mm、高さ10mmである。実験の結果をKnudsenの余弦則を仮定して予想した膜厚分布と比較したところ、膜厚分布はKnudsenのモデルでよく説明されており、逆にKnudsenモデルにより膜厚分布の予想も可能であることがわかった。

上記の実験により、任意の容器形状における膜厚分布の相対値は以下の式で求めることが予想される。

$$\gamma = K \cdot \frac{\cos\theta \cos\phi}{r^2} \quad (1)$$

ここで、 θ はオープン開口部方向に対する蒸発方向の角度、 r はオープンから壁までの距離、 ϕ はリチウムが蒸着される壁の鉛直方向に対するオープン方向のなす角度である。なお、 K は蒸発速度に依存する任意定数である。

2. 2 コーティングの制御

2.2.1 コーティング速度の制御

核融合装置の対向壁に薄膜をコーティングする際には、コーティング時において膜厚を厚くしすぎると膜が剥がれて（フレーキング）プ

ラズマ中に混入し、プラズマを乱してしまうことが起こる。したがってコーティングによる対向壁のコンディショニングにおいては、膜厚の制御は重要な問題となる。リチウムコーティングにおいては、オープンからのリチウムの蒸発速度を制御する必要が生じる。オープンからのリチウムの蒸発速度はオープン温度に敏感となることが予想され、温度に対する蒸発速度の依存性を調べておく必要がある。単位面積あたりのリチウム表面から蒸発するリチウムの蒸発速度 W は以下の式により表わすことができる。

$$W = m \cdot \Gamma = p(T) \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} = 0.402 \frac{p(T)}{\sqrt{T}} \quad (\text{gcm}^{-2}\text{s}^{-1}) \quad (2)$$

ここで m はリチウム原子の質量、 T はリチウム温度である。 $p(T)$ は温度の関数として表わされたりチウムの飽和蒸気圧であり、Claussius-Clapeyronの式で与えられる。

$$\log_{10} p(T) = 11.889 - \frac{8503}{T} - 1.174 \log_{10} T \quad (3)$$

我々は、膜厚をその場測定することが可能な水晶振動子型膜厚計を用いることにより、オープン温度に対する蒸発速度の依存性を調べた。そして上式は実験的に求められた蒸発速度の温度依存性に対して相対値は極めてよく一致したが、絶対量値として評価するには至らなかった。蒸発速度の絶対評価を困難にする原因としては、リチウムをオープンに設置する際に、リチウム表面が酸化されるなどの問題が考えられる。現在のところ、水晶振動子膜厚計などのin-situ膜厚計により蒸発速度をモニターし、オープン温度によって蒸発速度を制御するのが、一番確実な方法と考えられる。

2.2.2 コーティング分布の制御

実際の核融合実験装置においては、リチウムコーティングを避け

なければならぬ観測窓や絶縁材などがある。そのため、オーブンから蒸発するリチウムの角度分布を制御する必要が生ずる。本研究においてはリチウムオーブン皿より15mmの高さまでしゃへい板を設けることにより蒸発するリチウムの角度分布制御を行った。この方法においてはリチウムの蒸発の角度分布は余弦則に従うことに変わりはなく、しゃへい板でさえぎったところのみの蒸着が抑制される結果が得られた。このように比較的簡単な方法によってリチウムのコーティングの分布を制御することが可能であることがあきらかとなった。

第3章 リチウムと気体との反応

3. 1 酸素ガスとの反応性

リチウムはナトリウムやカリウムなどの金属と同様に化学的に極めて活性であり、酸化されやすい性質を持つ。このことから、プラズマ対向壁にコーティングされたリチウムは容器中の残留ガスと反応し、ゲッタリング効果を示すことが予想される。このことを調べるため真空容器内に制御された流量の酸素を導入し、その後の真空容器内の圧力変化を測定する実験を行った。その結果、酸素ガス導入直後においてはガスを導入しているにもかかわらず容器内の圧力がほとんど変化せず、数分の後に圧力増加が始まり定常値に達するという現象がみられた。これは、清浄なりチウム膜が強い酸素ゲッタリング効果を示し、導入した酸素ガスをすべて吸着していることを表わしている。またりチウム蒸着量と吸収された酸素量との相関を調べたところ、容器内のりチウム膜に吸収された酸素原子数は、容器にコーティングされたりチウム原子数のほぼ1/2となっていることが明らかとなった。このことは、清浄りチウムが酸素ガスと反応することによって酸化リチウム(Li_2O)が形成されていることを示唆している。また膜厚によらずリチウムと酸素の原子数比がほぼ2:1となっていることから、リチウムの酸化は膜表面だけでなく内部まで進んでいることが明らかとなった。

3. 2 水素、一酸化炭素、メタンガスとの反応性

核融合装置における残留ガスには、前述の酸素ガスの他に水素、一酸化炭素、メタン、水がある。リチウムとこれらのガスとの反応性も興味深い。そこで前節で述べた方法と同様の方法を用いてこれらのガスとリチウムの反応性を調べたところ、リチウムは水素ガスとはまったく反応性を示さないことがわかった。また一酸化炭素およびメタンに対しては、それぞれ10原子層および0.5原子層相当の吸着を示すことがわかつ

た。

真空容器内に水蒸気量を制御して導入することが困難であることから本研究においてはリチウム膜と水蒸気の反応性について定量的に調べることはできなかった。しかしながらリチウムが水分に対して強い反応性を示すことは明らかであり、リチウムコーティングによる残留水分のゲッターリング効果は十分あるものと考えている。

第4章 リチウムと水素プラズマとの相互作用

前章においてはリチウムと種々のガスとの反応性を調べた結果について述べたが、水素ガスはリチウムとまったく反応性を示さなかった。しかしながら水素プラズマに対しては、リチウムは強い水素吸収を示す。真空容器にリチウムコーティング（平均膜厚 $<300\text{nm}$ ）を行った後、水素の直流グロー放電（ $200\text{V}, 0.3\text{A}$ ）により水素プラズマを発生させる。この時の水素分圧の経時変化からリチウムへの水素吸収量を評価した。その結果、コーティングしたリチウムの膜厚によらず、リチウム膜へ吸収される水素原子数の総量は容器内壁にコーティングされたりチウム原子数の総量にほぼ等しいことがわかった。これは、ボロニゼーションやカーボニゼーションにおける水素リサイクリングにおいて膜への水素の侵入深さがほぼプラズマからのイオンの打ち込み深さまでで決定されることとときわめて対照的であり、水素原子が数100原子層の深さまで侵入可能であることを示している。このことからリチウムは単に表面のみで水素吸収を行うのではなく非常に多量の水素を吸収できるキャパシティをもっているといえる。

リチウムに吸収された水素の膜中における状態に関する情報を得るため、水素を吸収したリチウム膜を光電子分光法を用いて調べたところ、リチウムが他の原子と化学結合することによって生ずるピークシフト（ケミカルシフト）がみられた。これは膜中における水素がリチウムと結合して LiH を形成していることを示唆するデータである。しかしながら膜中における水素がどの程度 LiH となっているか、あるいはリチウムに溶解している水素量がどの程度であるかといった情報は本研究においては得られておらず、今後の研究に委ねたい。

第5章 JIPPT-IIU装置におけるリチウムコーティング

リチウムコーティングによるプラズマ対向壁のコンディショニングの効果を実際に調べるため、核融合科学研究所にあるトカマク型実験装置JIPPT-IIUにおいてリチウムコーティング実験を行った。一連の実験においてはリチウムコーティング前にヘリウムグロー放電によるコンディショニングを行い、チタンゲッターは使用していない。トカマク放電時における典型的な実験パラメータはプラズマ電流180kAおよびトロイダル磁場2.6Tにおいて、平均電子密度 $3 \times 10^{19} \text{m}^{-3}$ 、電子温度 $\sim 1 \text{keV}$ 、イオン温度 0.5keV である。リチウムはトロイダル容器下部のポートから導入されたオープンから真空容器壁の一部 ($\sim 1 \text{m}^2$) に蒸着された。

分光計測の結果、リチウムを真空容器に約250mgコーティングした後のトカマク放電においてプラズマ中の酸素不純物量は約1/2まで減少し、さらに容器内部のグラファイトなどから発生する炭素不純物も40%程度減少することが明らかとなった。またボロメータによって測定されたプラズマからの放射損失も約1/2程度減少していることが示された。

このような不純物抑制効果だけでなく、放電初期($t=80 \text{ms}$)におけるプラズマ周辺部での $D \alpha$ 線の発光強度をリチウムコーティング前後において比較すると、コーティング後においては $D \alpha$ 線の発光強度は減少しており、リチウムコーティングによる水素リサイクリングの抑制を示唆する結果も得られた。しかしながらトカマクプラズマの閉じ込めに関しては顕著な違いは見ることができなかった。今後はコーティング面積の拡大などの改善が必要と考えられる。

第6章 あとがき

我々がリチウムコーティングの研究を始めてから8年が経過し、その間にリチウムによるプラズマ対向壁のコンディショニングは少しずつではあるが、核融合実験装置に適用されてきつつある状況にある。特に北米においてはTFTRのリチウムペレット入射によるコンディショニング、TdeVでのリチウム蒸着によるコンディショニングなど研究が活発になり、興味深い成果が得られている。本研究の成果が今後のリチウムコンディショニングの研究の進展に少しでも役立つことができればと考える次第である。

Wall Conditioning with Lithium Evaporation

H. Sugai^a, H. Toyoda^a, K. Nakamura^a, K. Furuta^a, M. Ohori^a,
K. Toi^b, S. Hirokura^b and K. Sato^b

^aDepartment of Electrical Engineering, Nagoya University, Nagoya
464-01, Japan

^bNational Institute for Fusion Science, Nagoya 464-01, Japan

Abstract

Thin lithium layers of 8-300 nm in thickness are deposited on metal or graphite walls by evaporation in vacuum. Clean lithium surfaces have wide chemical activities on such gases as O₂, CO and CH₄. In particular, a strong gettering effect on oxygen is observed ; the maximum number of O atoms gettered by the lithium layer is about one half the total number of Li atoms deposited on the wall, thus suggesting the formation of Li₂O. On the other hand, H₂ gas hardly reacts with the lithium surface which, however, displays a large pumping effect in a hydrogen glow discharge. The maximum number of H atoms pumped by the lithium layer below 180°C is approximately equal to the number of Li atoms in the vessel, probably due to the formation of LiH. Helium glow conditioning of the used lithium layer makes possible the partial recovery of lithium from losses to hydrogen pumping or oxygen gettering. This lithium evaporation method has been applied to the tokamak device JIPP T-IIU. 100-250 mg of solid lithium was deposited onto a limited vessel area of ~ 1 m². The lithium coating leads to 20-50 % reduction in oxygen and carbon impurities with less hydrogen recycling in ohmic and NBI discharges.

1. Introduction

The use of lithium and its compounds has been proposed and developed in a wide variety of fields in nuclear fusion studies. First, much work has been done on tritium breeding materials. Second, many applications to diagnostics involve lithium beam probes for boundary layer diagnostics and lithium pellet injection for particle transport diagnostics as well as alpha (α) particle diagnostics. Third, the use of a dilute alloy of lithium in copper [1] or aluminum [2] has been proposed as a first-wall material. Fourth, an innovative divertor using liquid lithium flow has been examined [3].

Recently, *in situ* coating of thin lithium layers with a vacuum evaporation method has been performed in a small laboratory device to demonstrate a new possibility for wall conditioning [4]. The interaction of hydrogen plasmas with lithium walls showed a large capacity of hydrogen uptake in the lithium layer and the localization of sputtered or vaporized lithium atoms near the lithium wall. Subsequently, wall conditioning with lithium pellet injection was developed in TFTR. This new technique led to reduction of carbon impurities and 15-20 % improvements in supershot plasma performance. Based on the experience in TFTR, the size and velocity of a lithium pellet for application to helical devices have been estimated [6]. However, the underlying mechanisms for the effects of lithium-based conditioning have not been fully understood.

In this paper, we present basic laboratory experiments on wall conditioning with lithium evaporation to make its effects clear. Strong chemical activities of lithium surfaces on various impurity gases and its interactions with hydrogen and helium glow plasmas are reported along with an application of lithium coating to JIPP T-IIU tokamak plasmas.

2. Experimental

The basic experiment was performed in the small laboratory apparatus shown in Fig. 1. The outer stainless steel vessel of 0.3 m diam: and 0.6 m length is evacuated

with a turbomolecular pump. The wall temperature of the inner stainless steel vessel 0.27 m in diam. and 0.45 m in length, is adjusted by a resistive heater system to be at a constant value in the range 30 to 400 °C. Unless stated, the wall is not heated and is at room temperature.

A small stainless steel oven ($\sim 2 \text{ cm}^3$) is placed 5 cm above the bottom ($z=0$) of inner vessel, as shown in Fig. 1. A few blocks of solid lithium (99.9 % purity), typically 0.3 g, are put in the oven under nitrogen gas flow to prevent the lithium surface from oxidation. The oven is heated to 400-600 °C in vacuum, either with dc resistive heating of a tungsten spiral wire or with rf inductive heating (13.56 MHz, 100-200 W). A deposition monitor based on quartz crystal oscillation enables us to measure *in situ* the deposition rate and the deposited amount of lithium. The deposition rate measured as a function of the oven temperature T (K), was proportional to the saturated vapor pressure p_{sat} (Pa) of lithium given by Clapeyron-Clausius's equation,

$$\log_{10} p_{\text{sat}} = 9.7641 - 8502.7/T - 1.174 \log_{10} T \quad (1)$$

This means the evaporation rate Q_{ev} ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$), i.e., the mass evaporated per unit area and time is given by

$$Q_{\text{ev}} = 4.37 \times 10^{-3} p_{\text{sat}} (M/T)^{1/2}, \quad (2)$$

where $M=6.941$ is the atomic weight of lithium.

To measure the spatial distribution of the lithium layer thickness, many small silicon substrates were placed axially along the side wall and radially on the top plate of the inner vessel. After lithium evaporation, the substrates were taken out to measure the film thickness. The result showed that the deposition profile in the region far from the lithium source is well described by the Knudsen's cosine law with the surface sticking probability ~ 1 : the thickness $d \propto | \mathbf{n} \cdot \mathbf{r} / r^3 | \cos\theta$, where \mathbf{n} is the unit

vector normal to the surface and $z=r\cos\theta$, as shown in Fig. 1. Thus, the lithium evaporation gives rather nonuniform deposition; in particular, almost no lithium is on the bottom plate ($z=0$). Here, we introduce the average thickness as $\bar{d}=[\text{Li}]/\rho A$, where $[\text{Li}]$ is the total weight of the lithium deposited in the vessel, $\rho=0.534 \text{ g/cm}^3$ is the lithium mass density, and $A=0.43 \text{ m}^2$ is the effective deposition area excluding the bottom plate.

3. Exposure to gases and the gettering effects

As is well known, solid lithium reacts with water vapor. Besides H_2O , there are various residual gases such as O_2 , CO and CH_4 which have been regarded as impurity sources in fusion devices. To evaluate the chemical activities of clean lithium surfaces, these gases were separately fed into the vessel at a constant flow rate of 3 sccm (standard cm^3/min), immediately after lithium evaporation. Without lithium deposition, the pressure increases stepwise up to a steady value depending on the molecular weight of the gas, as indicated by the dashed lines in Fig. 2. After lithium deposition, however, the gettering effect is clearly observed except for the case of hydrogen, as indicated by the solid lines. For example, the rise in CO pressure is completely suppressed at $t < 7 \text{ sec}$, followed by a slow increase up to $\sim 8 \text{ min}$. In the case of oxygen, the delay time for the pressure rise is extended to 4 min and decreases with the total weight of the deposited lithium $[\text{Li}]$, as seen in Fig. 2(b).

Introducing an effective pumping term in the particle balance equation, we can calculate the total amount of oxygen atoms gettered by the lithium layer $[\text{O}]$, from the time integration of the measured pressure $p(t)$ as

$$[\text{O}] = \alpha \left\{ Q_0 \int_0^{\infty} (1 - p / p_0) dt - V p_0 \right\} \quad (3)$$

where α is a proportional constant, $Q_0 = 3 \text{ sccm}$ is the gas flow rate, $p_0 = 0.64 \text{ Pa}$ is the pressure in steady state and $V = 0.043 \text{ m}^3$ is the vessel volume. The oxygen

sorption [O] calculated in this way is plotted, using a unit of mol, as a function of the evaporated lithium [Li] in Fig. 3, where the scales for the oxygen areal density and the average thickness \bar{d} of lithium layer are also indicated for convenience.

Roughly speaking, a lithium layer of $\bar{d}=100$ nm corresponds to ~ 500 atomic layers, and the areal density for monolayer oxidation is $\sim 10^{19}$ atoms/m². Taking account of these numbers, it is obvious that the data in Fig. 3 can be explained not by surface oxidation, but by the oxidation invading deeply into the bulk. The experimental points are close to the slope for $2[\text{Li}]=[\text{O}]$, as indicated by the solid line in Fig. 3, thus suggesting the formation of lithium oxide Li₂O. Such a high activity for oxygen has been observed neither in boronization nor in carbonization.

4. Exposure to plasma and hydrogen uptake

As seen in Fig. 2(a), lithium layers are inert for hydrogen molecules. However, they are very reactive with hydrogen atoms and ions as was demonstrated in the following experiment. After lithium coating, a dc glow discharge (200 V, 0.3 A) in hydrogen (10 sccm) was turned on between a mesh anode placed in the center and the grounded vessel, thus filling the inner vessel fully with a hydrogen plasma. The resultant change in the pressure was measured with the deposited lithium weight [Li] as a parameter. As shown in Fig.4, the pressure sharply decreases as soon as the discharge is ignited at $t=0$. The pressure drop is enhanced as the amount of lithium deposited increases.

Based on an equation similar to eq. (3), the time integration of the measured pressure change gives the amount of hydrogen atoms incorporated into the lithium layer. This amount [H] expressed in a unit of mol is plotted as a function of the deposited lithium [Li], as shown in Fig. 5. With an average thickness $\bar{d} \sim 100$ nm, the temperature of the inner vessel was varied from 30 to 180 °C, where both the lithium deposition and the subsequent hydrogen discharge were performed at the same temperature. As seen in Fig. 5, the results are almost independent of the wall temperature

below the melting point of lithium (179 °C). The amount of hydrogen uptake is enormously large and does not saturate even when the lithium layer thickness exceeds a thousand monolayers. The solid line in Fig. 5 indicates the relation $[H]=[Li]$, and the experimental results roughly agree with this relation. In other words, the capacity of hydrogen uptake is approximately equal to the number of lithium atom in the vessel.

There remains the question whether the hydrogen atom is chemically bound with the lithium atom or simply dissolved in the solid lithium. In order to get information on the Li-H bond in the lithium layer, X-ray photoelectron spectroscopy analysis was carried out for two samples of the same thickness ~ 150 nm : one at low hydrogen content ($[H]/[Li] \sim 10\%$) and the other at full hydrogen content ($[H]/[Li] \sim 100\%$). The binding energy of Li1s for the full H content showed a chemical shift of ~ 0.3 eV in comparison with the low H content, thus implying the existence of the Li-H bond in the lithium layer. On the other hand, diffusion of hydrogen atoms in the lithium bulk has clearly been recognized in the case of a very thick layer such as 2-4 μm [4].

Helium glow conditioning has widely been used to reduce hydrogen recycling. The capability of this technique was tested in the present case of lithium coating. The lithium layer saturated with hydrogen was exposed to a helium glow plasma (150 V, 0.3 A) for 5 min. A subsequent hydrogen glow discharge led to a depression in the pressure similar to Fig. 4. The hydrogen uptake in this case was $\sim 3 \times 10^{19}$ atoms/m². Thus, helium glow conditioning is also available for the lithium coating.

In connection with the mechanism of carbon reduction by Li pellet injection into TFTR [5], lithium coating of graphite walls was investigated as follows. The inner vessel shown in Fig. 1 was replaced by a vessel (20 cm in diam. and 48 cm in length) made of graphite tiles (isotropic graphite, IG-430U). Before lithium evaporation, a considerable amount of CO was desorbed from the graphite walls when a glow discharge was turned on in a gas mixture of 1 % O₂/He. After lithium deposition of $\bar{d} \sim 64$ nm, the O₂ partial pressure slowly builds up and saturates as in Fig. 2(b), due to

the strong oxygen gettering. Thereafter, a glow discharge in 1% O₂/He mixture was turned on. During the discharge, the oxygen pressure sharply decreased for a minute but no signal of CO desorption was observed. That is, the lithium coating completely suppressed the yield of CO, in accordance with the carbon impurity reduction in TFTR [5]. In contrast to this, boronization of the identical graphite vessel with a 0.5 μm thick layer could suppress only 50 % of the CO yield [7]. An account of the difference between the lithium and boron coatings is described in Ref. [7].

5. Lithium deposition in JIPP T-IIU

The lithium evaporation experiment was performed on JIPP T-IIU [8] in November, 1993 and in March, 1994. In both cases, lithium deposition was carried out after ~ 2000 main shots after a vent to atmosphere, with routine helium glow conditioning (10 hours every night) and without titanium gettering. The typical parameters for ohmic discharge during limiter operation are $\bar{n}_e = 3 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$, $T_e(0) \sim 1 \text{ keV}$, $T_i(0) \sim 0.5 \text{ keV}$ at $I_p = 180 \text{ kA}$ and $B_t = 2.6 \text{ T}$, with deuterium as the working gas.

The wall surfaces at room temperature consisted of 13 % graphite and 87 % metal in November, 1993 and 1% graphite and 99% metal in March, 1994. The small oven shown in Fig. 1 was installed with slight modifications to limit the evaporation solid angle ; thin lithium layers were deposited from the bottom of the toroidal vessel ($R=0.93 \text{ m}$, $a=0.32 \text{ m}$) onto a limited area of $\sim 1 \text{ m}^2$, avoiding the evaporation onto an ICRF antenna and the toroidal break.

Figure 6 illustrates the shot to shot behavior of the emission intensities of the OII and CII lines and the radiation loss power normalized by the line average electron density \bar{n}_e . The lithium layers were deposited at the time indicated by the dashed line. After the deposition of ~ 250 mg of lithium, the oxygen concentration in ohmic discharges was lowered by a factor of two while the reduction in the carbon concentration was ~ 40 %. The radiated power monitored by a bolometer was also lowered by a

factor of two.

Figure 7 shows the time variation of various line emissions and the radiation loss power, before and after the ~ 100 mg lithium deposition when a 0.3 MW neutral beam was injected, 130° toroidally apart from the lithium source. The target plasma parameters were $\bar{n}_e = 3\text{-}5 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$, $I_p = 220 \text{ kA}$ and $B_t = 2.6 \text{ T}$. After the NBI phase from 230 to 270 ms, the oxygen and carbon impurities were clearly suppressed, with a reduction in the radiation loss power. From the early ohmic phase ($t \sim 80 \text{ ms}$), the emission intensity of the $D\alpha$ line measured at the NBI port was lower than the intensity without lithium, which implies that lithium coating suppresses hydrogen recycling. On the other hand, the emission of lithium lines (Li I, Li II) was clearly observed at a port almost 180° toroidally away from the lithium source.

As a consequence, however, a dramatic improvement in tokamak plasma confinement by the use of lithium was not recognized in the present experiment. This is probably because plasma confinement in the regime of ohmic discharges ($\sim 3 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$) or low-power NBI is not sensitive to the present level of impurities. Higher power and higher density are required to see more clearly the effects of wall conditioning with lithium evaporation.

6. Summary

The laboratory experiment on lithium coating with a vacuum evaporation method revealed strong chemical activities of the lithium surface. For example, the lithium layer has a gettering effect on residual gases such as H_2O , O_2 , CO and CH_4 at room temperature. In the case of O_2 , the maximum amount of O atom uptake is about one half the number of Li atoms deposited on the wall, thus suggesting the formation of Li_2O . Moreover, the interaction of the hydrogen plasma with the lithium surface leads to an enormous uptake of hydrogen in the lithium layer. The formation of LiH is suggested from stoichiometry and XPS analysis. Helium glow conditioning is available for the partial recovery of lithium from losses to oxygen gettering and hydrogen

uptake. Wall conditioning with the use of lithium has successfully been performed in JIPP T-IIU, where significant reductions of oxygen and carbon contents were observed in ohmic as well as NBI discharges. Fundamental investigations of the interaction of hydrogen plasma with lithium layer at high temperatures from 200 to 500°C are in progress.

Acknowledgement

The authors would like to thank Dr. S. Tanaka of Tokyo University for his valuable discussions and comments. This work was partly carried out under the Collaborating Research Program at the National Institute for Fusion Science, and was partly supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research from the Ministry of Education, Science and Culture in Japan.

References

- [1] A. R. Krauss, et al., J. Nucl. Mater. **145-147** (1987) 401 and reference therein.
- [2] A. Sagara, K. Kamada and S. Yamaguchi, IPP-Nagoya Ann. Rev. (1985-1986) p. 97.
- [3] S. V. Mirnov, V. N. Dem'yanenko and E. V. Murav'ev, J. Nucl. Mater. **196-198** (1992) 45.
- [4] T. Isozumi, S. Yoshida and H. Sugai, Kaku-Yugo Kenkyu **60** (1988) 304.
- [5] J. A. Snipes et al., J. Nucl. Mater. **196-198** (1992) 686.
- [6] S. Sudo, J. Plasma and Fusion Research **70** (1993) 1331.
- [7] M. Yamage, H. Sugai, T. Saito, H. Toyoda, M. Saidoh, N. Ogiwara, T. Mizuuchi, F. Sano, K. Kondo and T. Obiki, presented (PC1) at this Conference (PSI-11).
- [8] K. Toi et al., Proc. 13th Int. Conf. Plasma Physics and Controlled Nuclear Fusion Research, Washington, 1990, (IAEA, Vienna, 1991) Vol.1, p.301.

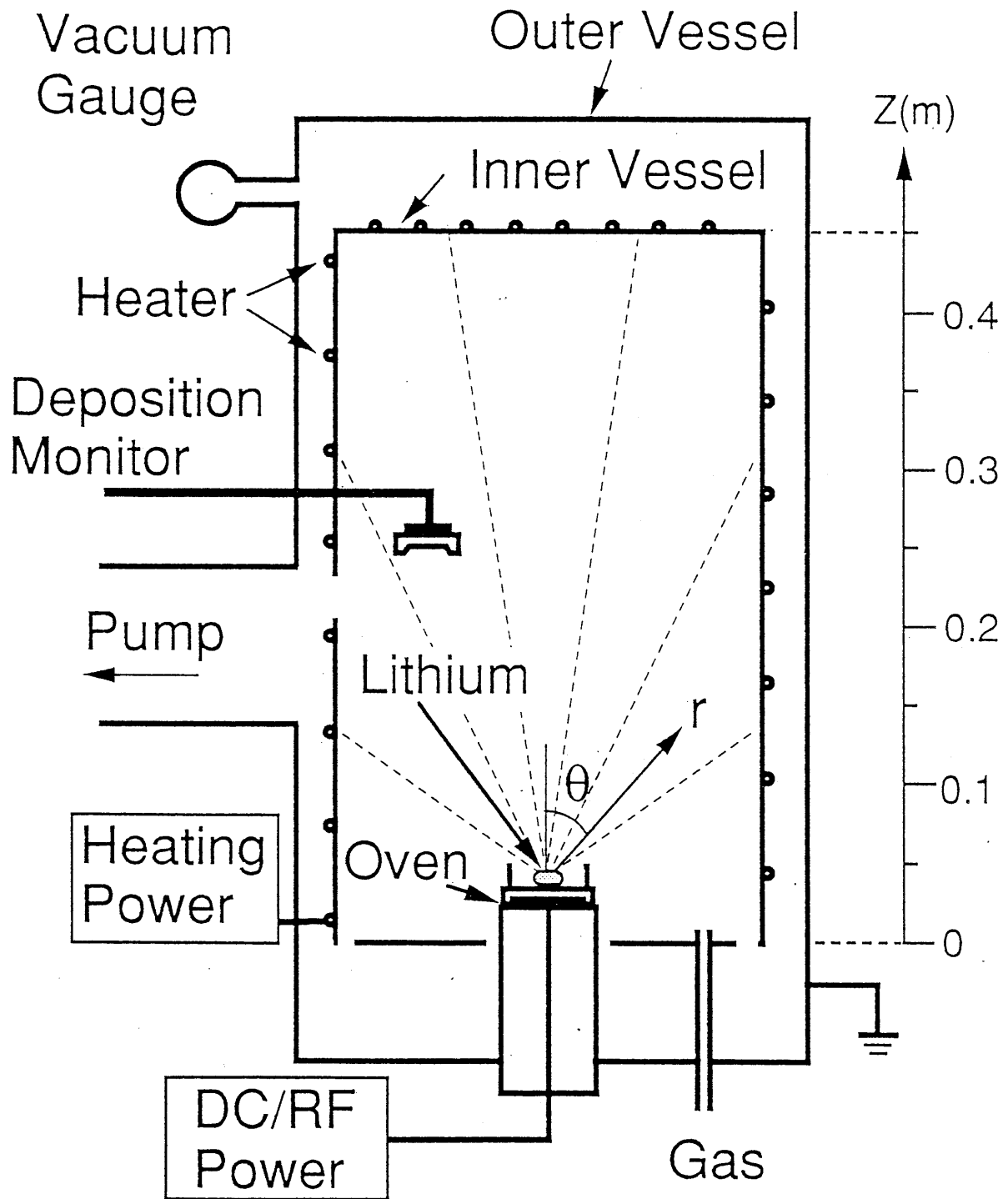


Fig. 1. Schematic of experimental apparatus.

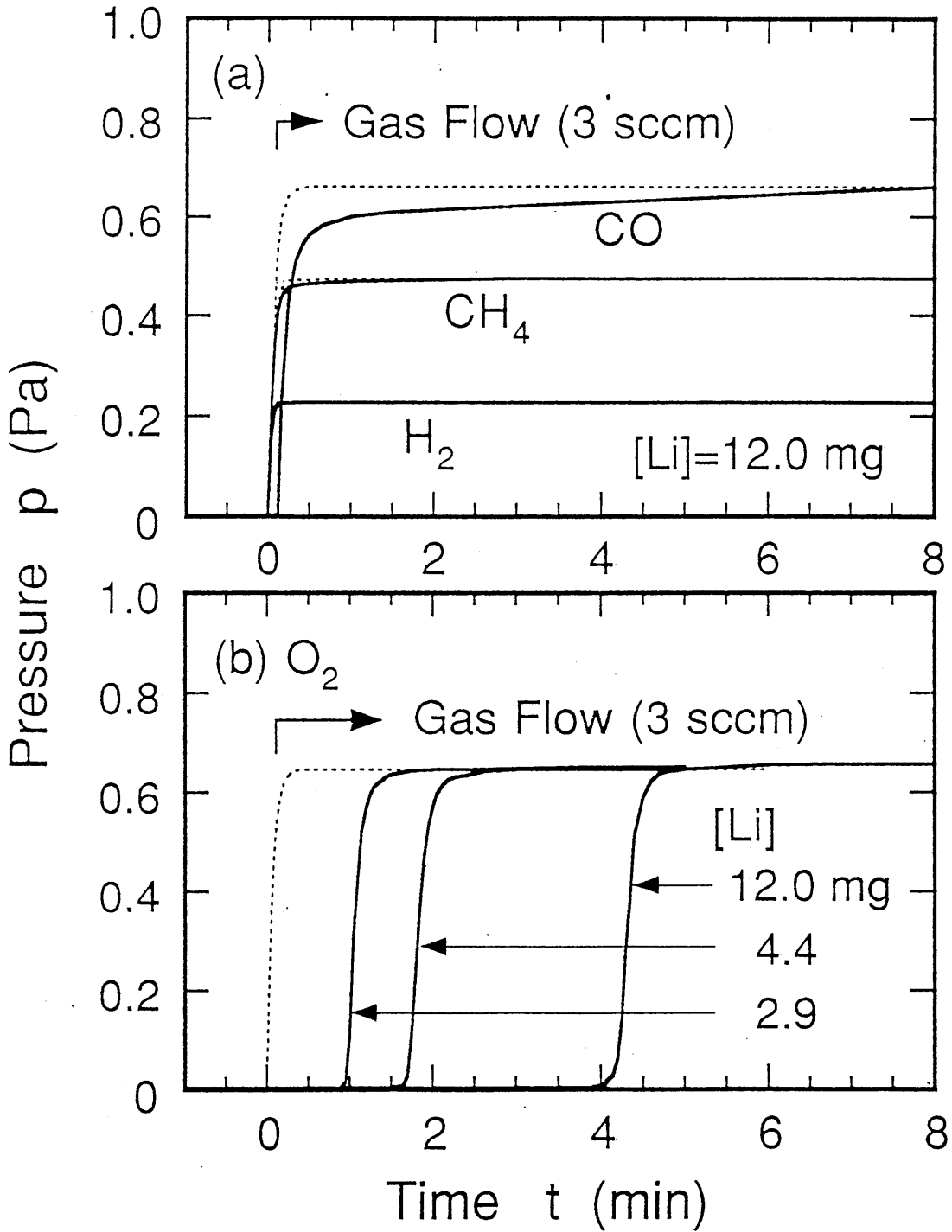


Fig. 2. Time variation of (a) H_2 , CH_4 , CO and (b) O_2 pressures when the gas is fed at 3 sccm for $t > 0$. Solid and dashed lines indicate the results with and without lithium coating, respectively.

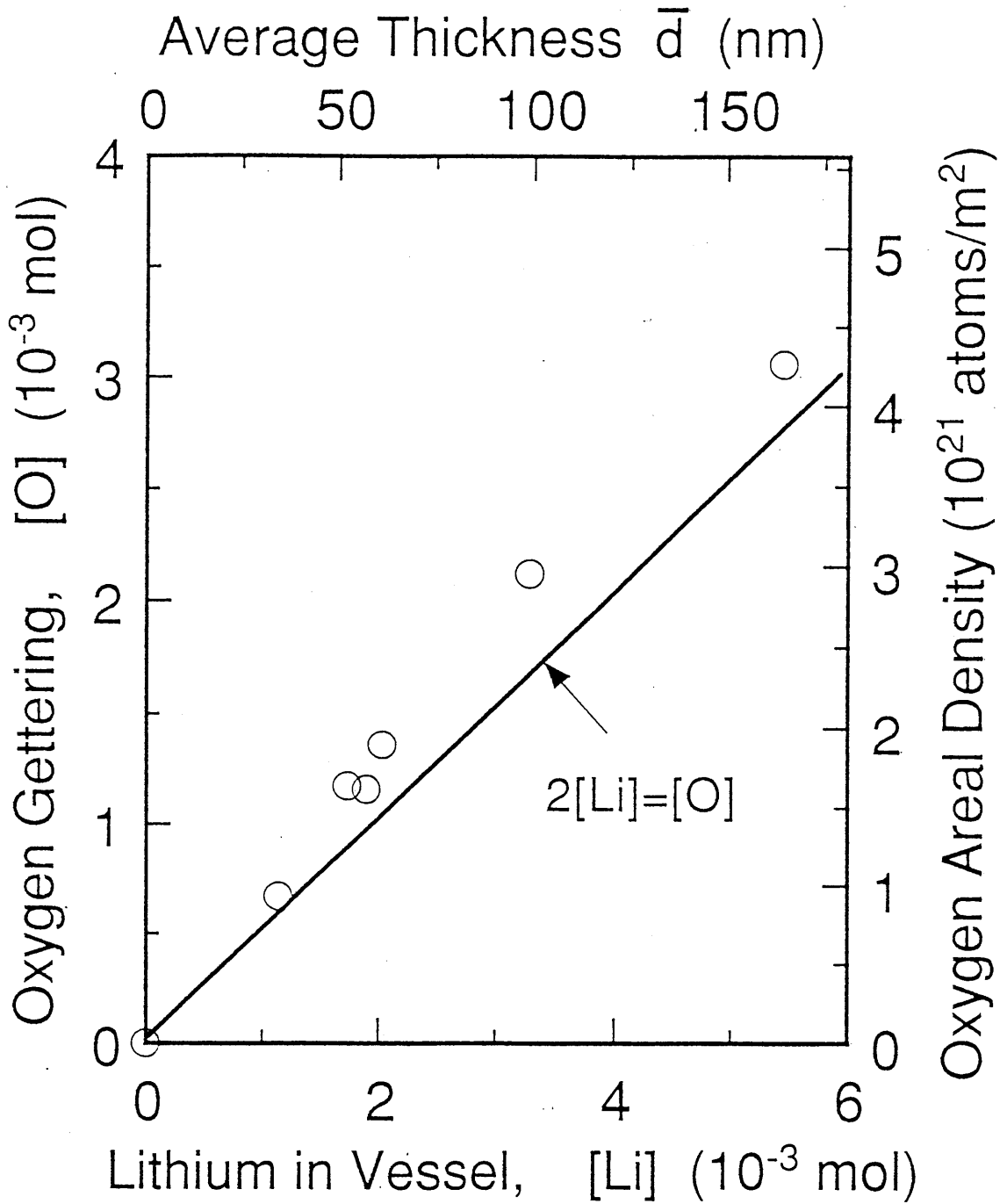


Fig. 3. The amount of oxygen gettered by the lithium layer $[O]$ as a function of the amount of lithium deposited in the vessel $[Li]$.

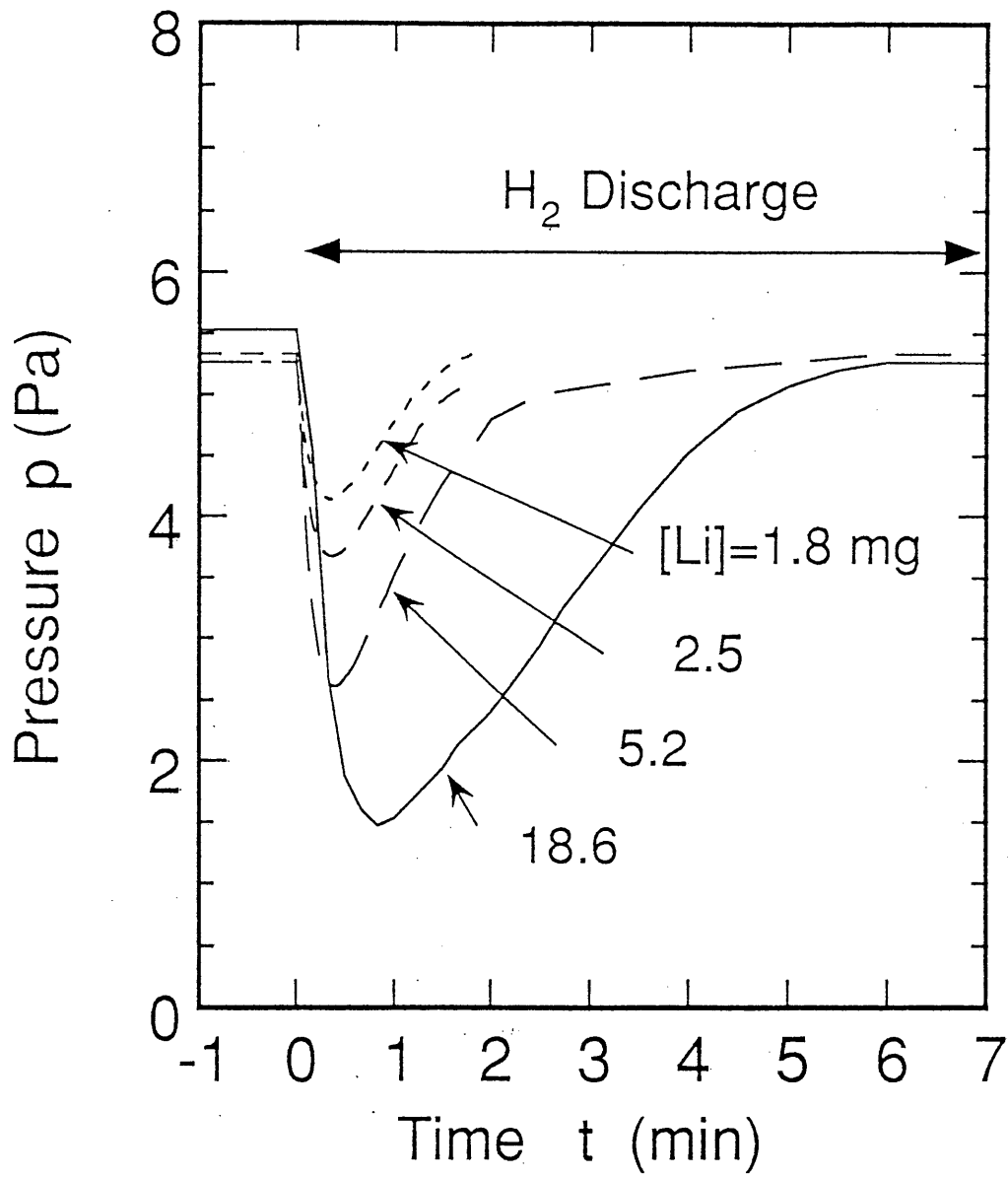


Fig. 4. Change in the H₂ pressure in a pulsed glow discharge for different lithium weights [Li].

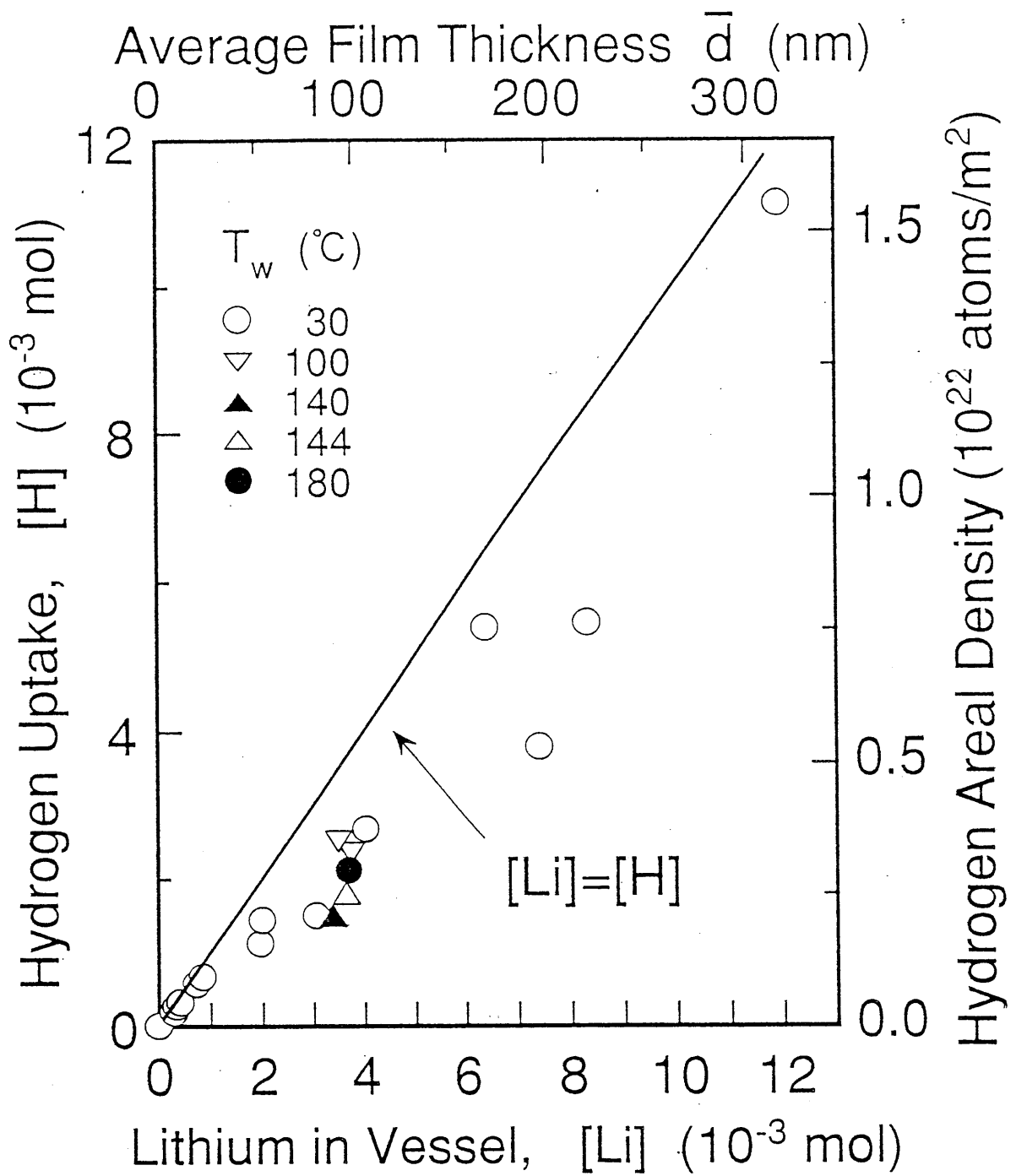


Fig. 5. The amount of hydrogen atom sorbed by the lithium layer [H] as a function of the amount of lithium deposited in the vessel [Li] for different wall temperatures T_w .

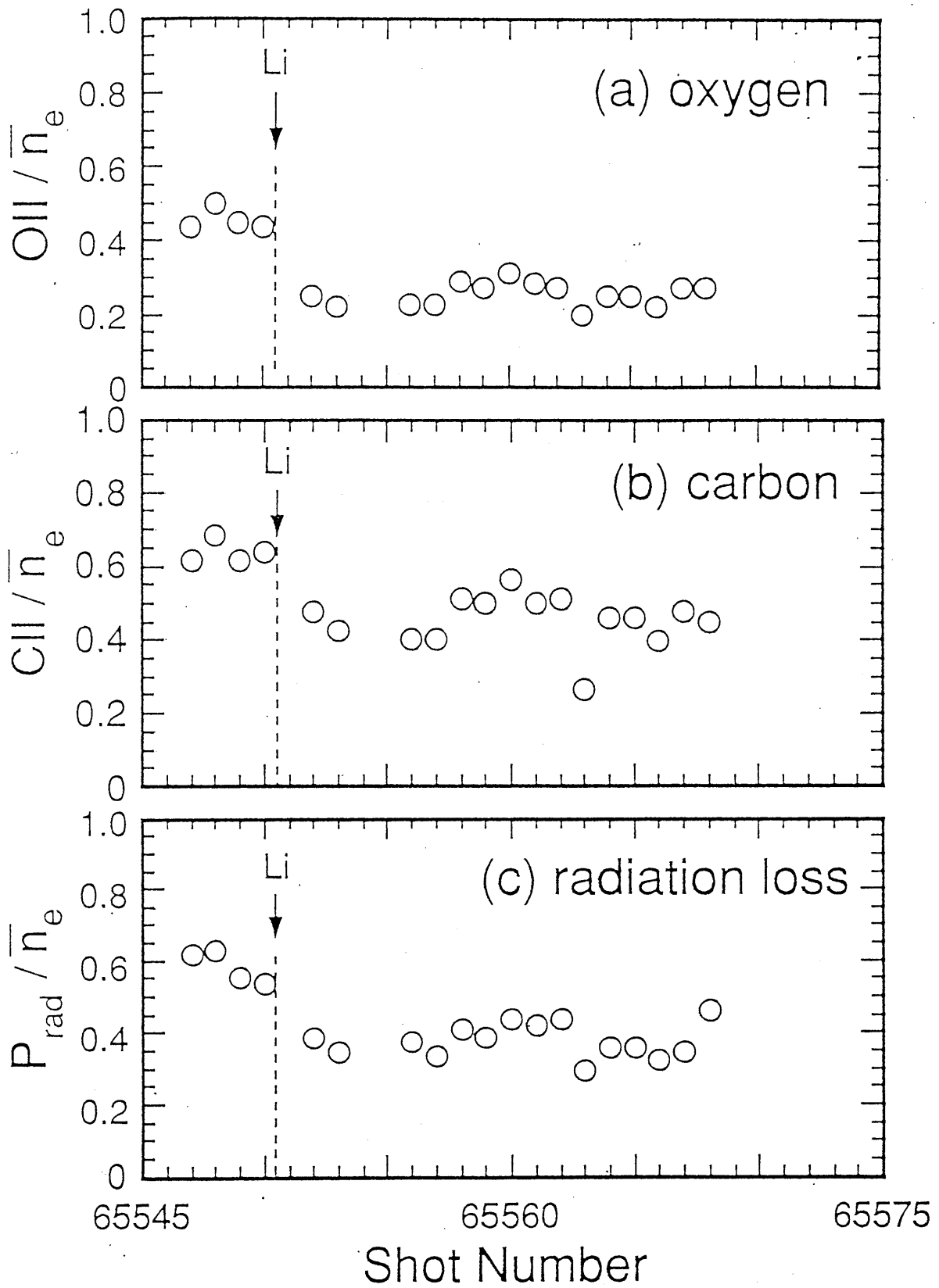


Fig. 6. Evolution of (a) OII emission intensity, (b) CII emission intensity, and (c) radiation loss power P_{rad} normalized with line average electron density \bar{n}_e .

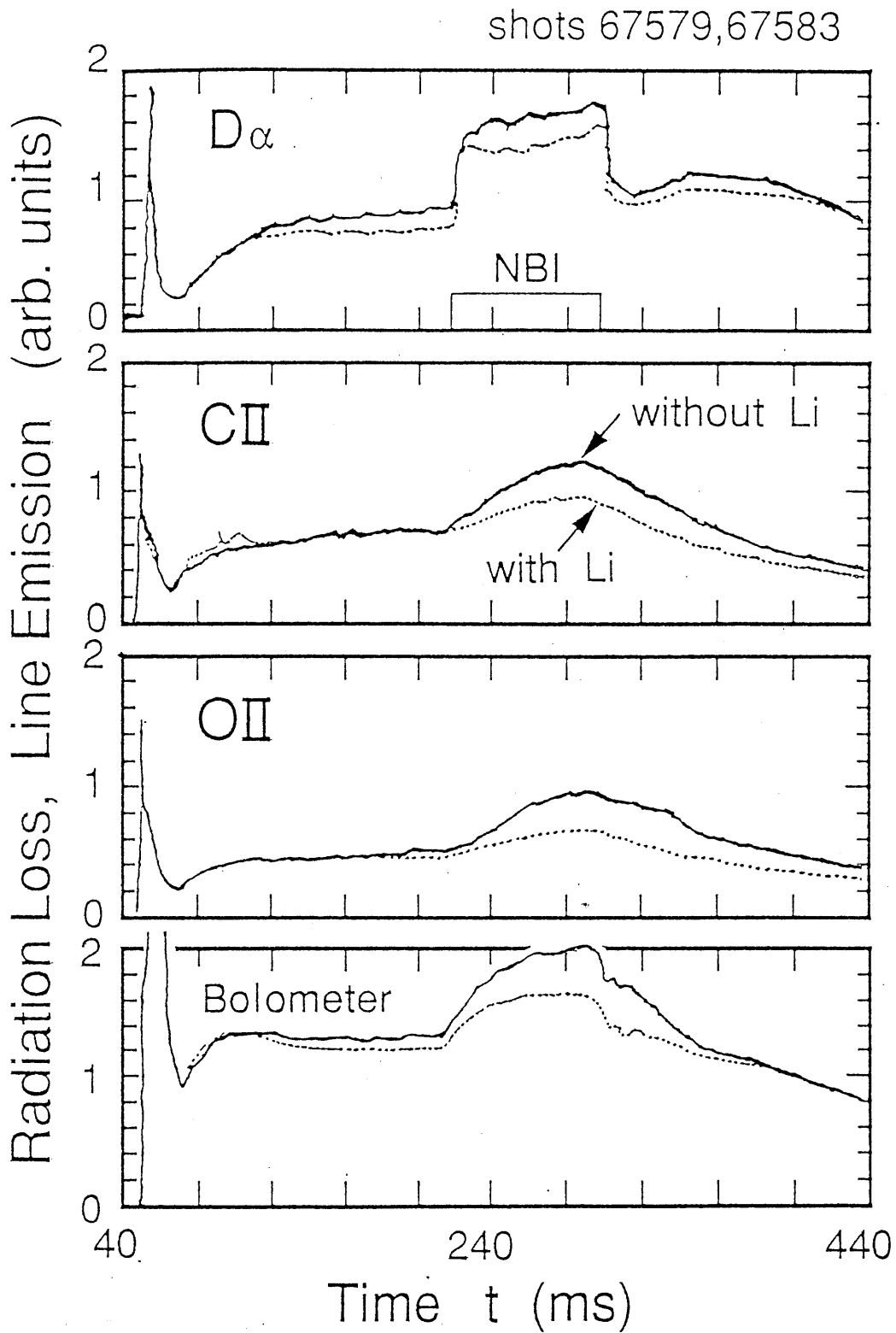


Fig. 7. Time evolution of line emission $D\alpha$, CII and OII, together with the radiation loss monitored by bolometer. Dashed and solid lines indicate data from shots with and without lithium deposition.