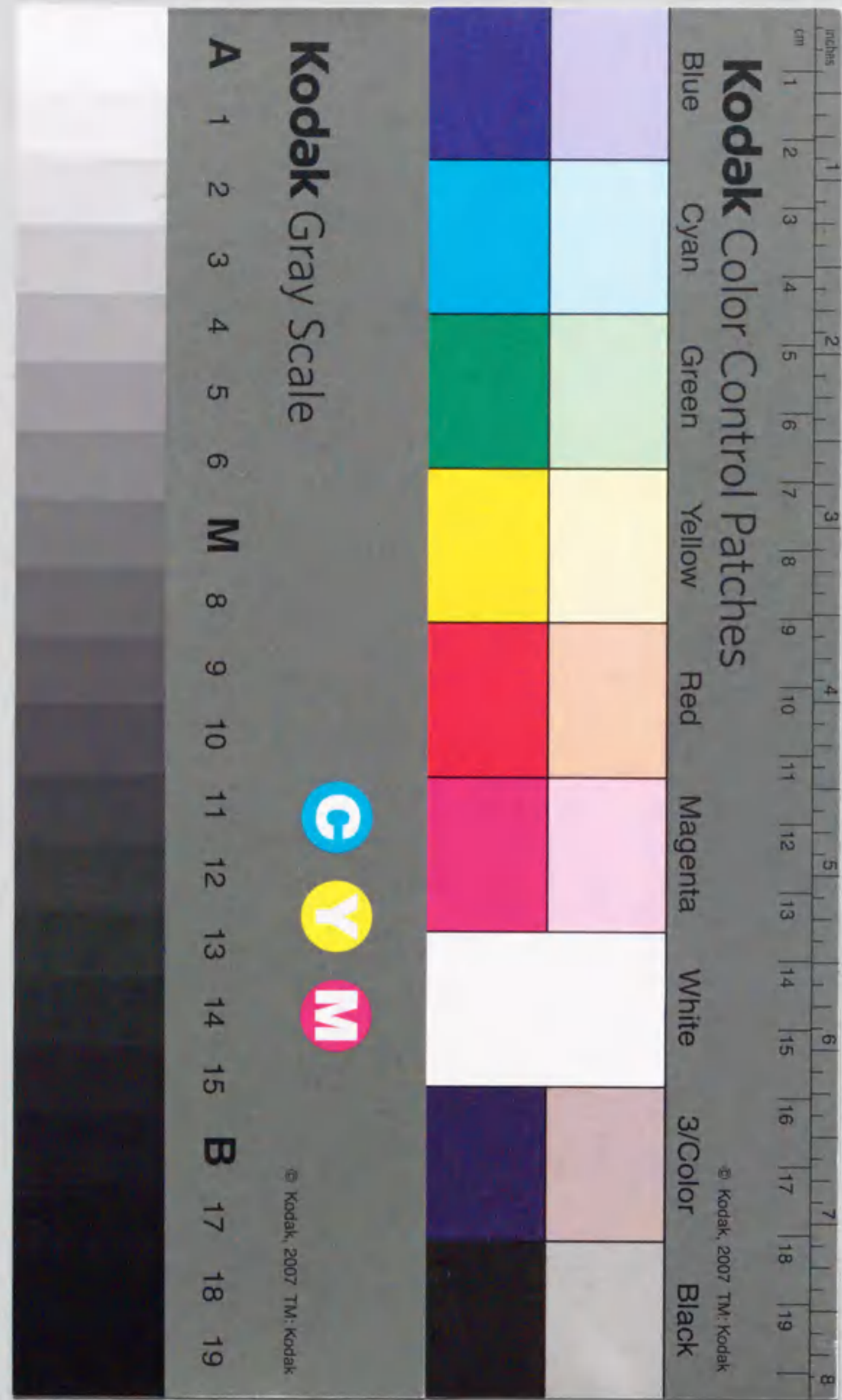


報告番号 甲 第 4049 号

反跳粒子検出法を用いた  
黒鉛およびベリリウムにおける水素の  
捕捉と再放出の同位体効果に関する研究

土屋 文



①

反跳粒子検出法を用いた  
黒鉛およびベリリウムにおける水素の  
捕捉と再放出の同位体効果に関する研究

土屋 文

## 目次

第1章 序論	1
1.1 核融合研究の歴史と現状	1
1.2 プラズマとプラズマ対向壁との相互作用	2
1.3 プラズマ対向壁候補材料における水素挙動についてのこれまでの研究	3
1.4 本研究の目的	4
1.5 本論文の構成	6
参考文献	7
第2章 水素リサイクリングを記述する質量平衡方程式	9
2.1 黒鉛に注入された水素同位体の $\text{He}^+$ イオン衝撃における質量平衡方程式	10
2.2 黒鉛に注入されたHの $\text{D}^+$ イオン衝撃およびDの $\text{H}^+$ イオン衝撃における質量平衡方程式	11
2.3 黒鉛への単独照射における質量平衡方程式	14
2.4 黒鉛への $\text{H}^+$ および $\text{D}^+$ イオン同時照射における質量平衡方程式	14
2.5 ベリリウムへの単独照射における質量平衡方程式	18
2.6 ベリリウムへの $\text{H}^+$ および $\text{D}^+$ イオン同時照射における質量平衡方程式	19
参考文献	21
第3章 反跳粒子検出法の測定原理と実験装置	22
3.1 反跳粒子検出法の測定原理	22
3.1.1 検出エネルギーと深さ	22
3.1.2 濃度の定量化	24
3.2 水素イオン注入装置	27
3.3 水素同位体濃度測定	29
第4章 黒鉛に注入された水素同位体の $\text{He}^+$ イオン衝撃による再放出	31
4.1 序論	31
4.2 $\text{He}^+$ イオン衝撃再放出曲線の測定方法	32

4.3 実験結果	34
4.3.1 水素同位体のHe <sup>+</sup> イオン衝撃による再放出曲線	34
4.3.2 イオン衝撃脱捕獲断面積 $\sigma_d$ および再結合係数 $K$ と捕獲係数 $\Sigma_T$ の比 $K/\Sigma_T$	39
4.4 考察	42
4.5 結論	48
参考文献	48
第5章 黒鉛に注入されたHのD <sup>+</sup> イオン衝撃およびDのH <sup>+</sup> イオン衝撃による再放出	50
5.1 序論	50
5.2 HのD <sup>+</sup> イオン衝撃およびDのH <sup>+</sup> イオン衝撃再放出曲線の測定方法	51
5.3 実験結果	51
5.3.1 HのD <sup>+</sup> イオン衝撃およびDのH <sup>+</sup> イオン衝撃による再放出曲線	51
5.3.2 HのD <sup>+</sup> イオン衝撃脱捕獲断面積 $\sigma_d^D$ およびDのH <sup>+</sup> イオン衝撃脱捕獲断面積 $\sigma_d^{HD}$	56
5.4 考察	57
5.5 結論	61
参考文献	62
第6章 H <sup>+</sup> およびD <sup>+</sup> イオン同時照射による黒鉛への水素捕捉の同位体効果	63
6.1 序論	63
6.2 H <sup>+</sup> およびD <sup>+</sup> イオン同時照射における捕捉曲線の測定方法	63
6.3 実験結果	64
6.4 考察	69
6.5 結論	72
参考文献	73
第7章 ベリリウムに注入された水素同位体の加熱による再放出	74
7.1 序論	74
7.2 加熱再放出曲線の測定方法	75

7.3 実験結果	77
7.3.1 単独照射による捕捉Dの加熱再放出	77
7.3.1.1 等時および等温加熱による再放出曲線	77
7.3.1.2 熱的脱捕獲係数の活性化エネルギー	81
7.3.2 H <sup>+</sup> およびD <sup>+</sup> イオン同時照射による水素同位体の捕捉とその加熱再放出	82
7.3.2.1 同時照射における捕捉曲線	82
7.3.2.2 等時加熱による再放出曲線	84
7.4 考察	86
7.4.1 単独照射および同時照射による水素捕捉の同位体効果	86
7.4.2 水素再放出モデル	89
7.4.3 昇温脱離スペクトルの計算	90
7.4.4 黒鉛およびベリリウムにおける水素の捕捉と再放出に関する比較	93
7.4.4.1 加熱再放出	93
7.4.4.2 捕捉	96
7.5 結論	97
参考文献	99
第8章 結論	101
謝辞	106
発表論文	107
I. 本研究に関連する発表論文	107
II. その他の発表論文	108
III. 国際会議およびワークショップ・シンポジウム等	109

## 第1章 序論

### 1.1 核融合研究の歴史と現状

核融合研究は、1950年前後に始まった<sup>1,2)</sup>。当時世界は東西間の対立、冷戦状態にあり、戦略核兵器の開発がその根底にあったため、各国とも極秘に研究をすすめてきたが、開発は思うように進まず、公開に踏み切った。発電、その他の平和利用を目指した核融合炉の研究が本格化したのは、1958年、ジュネーブでの第2回原子力平和利用国際会議からである。日本では1957年頃大阪大学工学部で直線ピンチと呼ばれるタイプの実験が行われたのが最初である。このときから核融合研究は軍事目的ではなく、化石エネルギーに変わるエネルギー源の一つ、制御された核融合として研究開発が行われるようになった。

核融合反応を起こすためには、正の電荷を帯びた原子核同士をクーロン力に打ち勝ち、核力の及ぶ約 $10^{-14}\text{m}$ まで近付けることが必要である。その反応を起こさせる元素としては、反応を起こさせるのに必要なエネルギーが最も低く、またその結果得られるエネルギーも十分大きい水素同位体(重水素:D、三重水素:T)が選ばれた。このD-T反応で、発電システム実現の第一歩の核融合反応を持続させるためには、温度が1億度(10keV)、密度が $1\text{cm}^3$ 当たり100兆( $10^{14}$ )個以上の高温・高密度のプラズマを1秒以上閉じ込める必要がある。これが核融合炉心プラズマのための臨界条件である。さらに、核融合反応により得られたエネルギーを利用して、磁場閉じ込め、トリチウム(三重水素)増殖、真空引きなどあらゆる全てのことを賄う自己点火条件に到達しなければならない。これらの条件は1957年に英国の物理学者J.D.Lawsonによって導かれた<sup>3)</sup>。

制御された核融合の研究が始められてからおよそ40年間、人類は上述の条件を満たすプラズマ性能を達成することを目的に研究を進めてきた。制御された核融合を実現するための方法として、高温プラズマが真空容器に直接触れないように磁場を用いて閉じ込める方法がある。現在、磁場閉じ込め装置の一つの方法であるトカマク型装置では、臨界条件を満たすプラズマ性能を実現している。特にトカマク型実

験装置JETにおいては、1991年11月、磁場閉じ込め核融合装置で初めて三重水素を使用し、重水素-三重水素(D-T)の核燃焼実験を行い、制御された核融合出力として最大1.7MWを得ることに成功している<sup>4)</sup>。

1988年からは、" D-Tプラズマでの制御された自己点火条件の達成と長時間燃焼 " の実現を目指して、日本、EC、米国、ロシアの四カ国の国際協力による国際熱核融合実験炉(International Thermonuclear Experimental Reactor; ITER)の概念設計が始まり、1990年に終了した。現在は、1992年から6年間の計画でITERの工学設計活動が行われている段階である。ITERの工学設計においては、1000秒以上の長時間放電を可能にし、自己点火条件を確立するために、周辺プラズマ(トカマク型装置で生成されるプラズマを大別したときに、炉心プラズマの周りに存在し、真空容器壁と直接接する領域のプラズマを示す)およびプラズマ対向壁材料に関する特性を理解して、不純物発生量や粒子輸送などを定量的に評価することが最重要課題の一つに挙げられている<sup>5)</sup>。

## 1.2 プラズマとプラズマ対向壁との相互作用

トカマク型制御熱核融合実験装置においてプラズマに直接接触する第一壁・ダイバータ板などのプラズマ対向壁は、主プラズマからのプラズマ粒子(主に水素同位体)によって衝撃を受け、スパッタリング、化学反応および蒸発などを起こして侵食される。このときに放出された不純物が炉心プラズマに混入、蓄積すると、不純物原子の電離と再結合および磁場による制動放射によって起こる放射損失の増大(不純物イオン一個当りの放射損失量は原子番号 $Z$ の約三乗に比例)、燃料希釈による核反応率の低下に伴う炉心プラズマの冷却および放電の短命化などが起こる<sup>6)</sup>。不純物とは、プラズマ対向壁表面に吸着している酸素や窒素などの軽元素不純物およびプラズマ対向壁を構成する材料、D-T核融合反応により生じるHeなどの燃料粒子以外のものを指す。現在、臨界条件に到達したトカマク型実験装置では、炉心プラズマのエネルギーの放射損失が少なく、プラズマ中での許容不純物濃度が大きい低 $Z$ 材料の黒鉛、炭化ホウ素、ベリリウム等がプラズマ対向壁として使用されている。

しかしながら、これらの材料は、燃料である水素を多量に吸蔵する欠点をもっている。この水素吸蔵は、D-T核燃焼実験において、トリチウムのインベントリーなどの点で問題となる。プラズマ対向壁に照射された水素は、壁表面での吸着・脱離および反射、バルク中への拡散、格子間位置や欠陥などの捕獲座への捕捉、主プラズマ放電時の温度上昇や高速の中性粒子衝撃による捕獲座からの脱捕獲などの過程を経て再放出される。放出された水素は、プラズマ内に入り込み、炉心プラズマ温度を下げると共に燃料水素D/T比を変化させ、核融合反応の条件としての高温・高密度の長時間閉じ込めを不可能にする。

このように燃料水素の制御は、磁場閉じ込め装置において自己点火条件を確立するために、早急に解決されなければならない最も重要な課題である。特に、プラズマ対向壁の候補材料である黒鉛やベリリウムは水素を多量に捕捉するため、これらの材料からのDおよびTの過渡的リサイクリング量を予測することが極めて重要となる。

## 1.3 プラズマ対向壁候補材料における水素挙動についてのこれまでの研究

これまで、水素リサイクリングおよびトリチウムインベントリーを評価するために、黒鉛における水素の捕捉挙動や再放出挙動が多くの研究者によりイオンビーム分析法およびガス分析法などを用いて研究されている<sup>7-9)</sup>。最近、低温では、水素は黒鉛バルク中で局所的に再結合し、分子として放出されるということが明らかにされてきた<sup>7,10-13)</sup>。そこで本研究室では、プラズマとプラズマ対向壁との相互作用ならびに黒鉛による水素の捕捉および再放出に関する素過程(プラズマから照射された水素の捕捉、熱およびイオン衝撃による捕獲された水素の脱捕獲、拡散および局所的な分子形成再結合など)を全て考慮した質量平衡方程式によって黒鉛の水素リサイクリング量を定量的に評価する方法を提案している<sup>13,14)</sup>。また、この評価法を確立するため、提案された質量平衡方程式に含まれる素過程の反応定数をイオンビーム分析法の一つである反跳粒子検出(Elastic Recoil Detection ; ERD)法により実験的

に求めている。ERD法は、MeV領域の照射エネルギーをもつHe<sup>+</sup>イオンプローブビームにより生成された反跳水素を検出することによって試料中の水素濃度を測定する方法であり、黒鉛中の水素濃度分布を定量的に測定する有力な手法である。この手法を用いて、武藤ら<sup>15)</sup>は、黒鉛にイオン注入された水素同位体の1000K以下の等温加熱による濃度変化を測定し、その実験データを黒鉛における熱的素過程を組み込んだ質量平衡方程式を用いて解析することにより、HとDに対する熱的脱捕獲係数 $\Sigma_d$ および実効的な再結合係数 $(K_1/C_0)(\Sigma_d/\Sigma_T)^2$ などの反応定数およびそれらの活性化エネルギーを決定している。ここで、 $K_1$ は黒鉛中を動き得る水素原子同士の局所的な再結合係数、 $\Sigma_T$ は捕獲座への捕獲係数および $C_0$ は黒鉛中の捕獲座濃度である。しかしながら、黒鉛にイオン注入された水素同位体の1000K以上の加熱による素過程の反応定数および黒鉛における水素のイオン衝撃による素過程の反応定数がまだ求められていない。

また、これまで多く研究者によりベリリウムにおける水素の溶解度、拡散係数、捕獲係数あるいは表面再結合係数などの基礎的なデータが求められている<sup>16-25)</sup>。しかし、これらの値は互いに大幅に異なっており、ベリリウムにおける水素の捕捉および再放出に関する素過程について未だに明らかにされていない。その原因はベリリウム表面およびバルク中のベリリウム酸化物によると考えられている。特に、ベリリウム表面は酸化されやすく、かつベリリウム酸化物(BeO)は非常に安定であるため、表面酸化物層における水素挙動を分離して調べる必要がある。ベリリウム中の過渡的捕捉水素濃度を評価するためには、ベリリウムにおける水素の捕捉および再放出に関する素過程について明らかにする必要がある。

#### 1.4 本研究の目的

本研究では、質量平衡方程式を用いた黒鉛およびベリリウム中の過渡的捕捉水素濃度の評価法を確立するため、黒鉛およびベリリウムにおける水素の捕捉および再放出に関する素過程を明らかにし、その素過程の反応定数を実験により決定することを目的とした。特に、これまで求められていない黒鉛における動き得る水素原

子と捕獲された水素原子間の局所的な再結合係数、黒鉛に注入された水素のイオン衝撃による脱捕獲断面積、ベリリウムにおける水素の熱的脱捕獲係数などを実験的に決定する。さらに、反応定数の同位体効果を明らかにし、素過程のメカニズムを詳細に検討することによって、取り扱いの難しい放射性同位元素であるTのかわりに、HとDを用いた実験から求めた反応定数よりTに対する反応定数を予測する。

まず、黒鉛に飽和注入された水素同位体の3keV~MeVHe<sup>+</sup>イオン衝撃による濃度変化をERD法を用いて測定し、その実験データをイオン衝撃による素過程(捕獲、脱捕獲および再結合等)を組み込んだ質量平衡方程式を用いて解析する。これにより、黒鉛中を自由に拡散する水素原子(動き得る水素原子)と黒鉛中の捕獲座に捕獲された水素原子(捕獲された水素原子)との局所的な再結合係数 $K$ と動き得る水素原子の捕獲座への捕獲係数 $\Sigma_T$ との比 $K/\Sigma_T$ およびイオン衝撃脱捕獲断面積 $\sigma_d$ を求める。また、 $K/\Sigma_T$ および $\sigma_d$ の値のHe<sup>+</sup>イオンエネルギーに対する依存性を調べ、脱捕獲過程のメカニズムを考察する。

次に、H<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオンが黒鉛に同時照射されたときの水素同位体の過渡的なリサイクリング量を予測するために、単独照射により黒鉛に飽和注入されたHのD<sup>+</sup>イオン衝撃による濃度変化、DのH<sup>+</sup>イオン衝撃による濃度変化をERD法を用いて測定し、同時照射された条件でのイオン衝撃による水素リサイクリングをモデル化した質量平衡方程式によりその実験データを解析し、HのD<sup>+</sup>イオン衝撃脱捕獲断面積 $\sigma_d^{DH}$ およびDのH<sup>+</sup>イオン衝撃脱捕獲断面積 $\sigma_d^{HD}$ を求める。また、D-T同時照射の模擬として、室温~873Kの温度範囲でH<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオンを同時照射し、黒鉛中の捕捉Hおよび捕捉Dの濃度変化をERD法を用いて測定する。このとき、定常状態における飽和捕捉Hおよび捕捉D濃度に同位体差があり、その同位体差をこれまでに単独照射において求めた反応定数およびHD混合分子形成における再結合係数が含まれた質量平衡方程式を用いて説明できることを示す。

さらに、この評価法のベリリウムに対する有効性を調べるために、室温でベリリウムにH<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオンを同時照射し、ベリリウム中の捕捉Hおよび捕捉Dの濃度変化をERD法を用いて測定する。定常状態における捕捉H濃度に対する捕捉D濃度

の比 $n^D/n^H$ を求め、その比についてベリリウムにおける水素挙動を記述した質量平衡方程式を用いて説明できることを示す。

他方、ベリリウムにおける水素の加熱による再放出について明らかにするために、ERD法を用いてベリリウムにイオン注入された重水素の加熱再放出量の深さ依存を測定すると共に、ラザフォード後方散乱(Rutherford Backscattering Spectrometry; RBS)法を用いて表面の酸化層の厚さを測定する。それらのデータ解析から重水素再放出に対する表面酸化の効果を調べ、ベリリウムおよび表面のベリリウム酸化層からの重水素の熱的脱捕獲係数とその活性化エネルギー(熱的脱捕獲エネルギー)をそれぞれ分けて決定する。さらに、 $H^+$ および $D^+$ イオン同時照射による飽和注入後、ベリリウム中に捕捉された $H$ および $D$ の加熱による濃度変化をERD法を用いて測定し、 $H$ および $D$ に対する加熱再放出速度の同位体差を調べ、再放出過程のメカニズムについて考察する。

## 1.5 本論文の構成

本論文では、プラズマ対向壁の候補材料として考えられている低 $Z$ 材料である黒鉛、およびベリリウムに注目し、それらにイオン注入された水素の捕捉および再放出についてERD法を用いて調べ、過渡的捕捉水素濃度を質量平衡方程式を用いて解析した結果を述べる。

第2章では、水素リサイクリングのモデルを述べ、水素リサイクリングに關与する素過程を組み込んだ質量平衡方程式について説明する。

第3章では、ERD法を用いた試料中の捕捉水素同位体濃度の測定原理とERD法の特徴、本研究に使用した実験装置について述べる。

第4章では、黒鉛に注入された水素同位体の $He^+$ イオン衝撃再放出実験の結果およびその実験結果を質量平衡方程式を用いて解析することにより得られた動き得る水素原子と捕捉された水素原子間の再結合係数 $K$ と捕捉座への捕捉係数 $\Sigma_T$ の比 $K/\Sigma_T$ 、およびイオン衝撃脱捕獲断面積 $\sigma_d$ の値を示し、イオン衝撃による脱捕獲過程のメカニズムについて述べる。

第5章では、黒鉛に注入された $H$ の $D^+$ イオン衝撃および $D$ の $H^+$ イオン衝撃再放出実験の結果およびその実験結果を質量平衡方程式を用いて解析することにより得られた $H$ の $D^+$ イオン衝撃脱捕獲断面積 $\sigma_d^{DH}$ および $D$ の $H^+$ イオン衝撃脱捕獲断面積 $\sigma_d^{HD}$ の値を示し、これらの値の同位体差について述べる。

第6章では、 $H^+$ および $D^+$ イオン同時照射された黒鉛中の定常状態における $H$ および $D$ の捕捉濃度比の実験結果を述べ、その同位体差をこれまで単独照射により求めた反応定数および $HD$ 混合分子形成における再結合係数を加えた質量平衡方程式を用いて説明する。

第7章では、ベリリウムに単独照射された重水素の加熱再放出実験の結果およびその実験結果の解析より得られた熱的脱捕獲係数における活性化エネルギーの値を示し、再放出過程におけるメカニズムについて述べる。また、 $H^+$ および $D^+$ イオン同時照射されたベリリウム中の定常状態における $H$ および $D$ の捕捉濃度比の実験結果を示し、その同位体差を黒鉛において適用した質量平衡方程式を用いて説明する。また、黒鉛とベリリウムにおける水素の捕捉および再放出を比較する。

第8章は、本研究のまとめである。

以上が本論文の内容である。

## 参考文献

- 1) 宮本健朗 核融合のためのプラズマ物理(岩波書店,1976).
- 2) Г. С. Бопобоб, 核融合 - 限界への挑戦 - (関口 忠監訳)(オーム社,1988).
- 3) J. D. Lawson, Proc. Phys. Soc. (London) B70 (1957) 6.
- 4) JET Team, Nucl. Fusion 32 (1992) 187.
- 5) ITER Team, Plasma Physics and Controlled Nuclear Fusion Research 1990, Vol. 3 (IAEA, Washington D.C) pp. 197-452.
- 6) G. M. McCracken and P. E. Stott, Nucl. Fusion 19 (1979) 889.
- 7) W. Möller, J. Nucl. Mater. 162-164 (1989) 138.
- 8) R. A. Causey, J. Nucl. Mater. 162-164 (1989) 151.
- 9) K. L. Wilson et al., Nucl. Fusion Supplement vol. 1 (1991) 31.



- 10) P. Franzen, E. Vietzke, A. A. Haasz, J. W. Davis and V. Philipps, J. Nucl. Mater. 196-198 (1992) 967.
- 11) W. Möller and B. M. U. Scherzer, Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 1870.
- 12) Ch. Wild and P. Koidl, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 1506.
- 13) K. Morita, K. Ohtsuka and Y. Hasebe, J. Nucl. Mater. 162-164 (1989) 990.
- 14) K. Morita and Y. Hasebe, J. Nucl. Mater. 176&177 (1990) 213.
- 15) K. Morita and Y. Muto, J. Nucl. Mater. 196-198 (1992) 963.
- 16) W. R. Wampler, J. Nucl. Mater. 122&123 (1984) 1598.
- 17) W. R. Wampler, J. Nucl. Mater. 196-198 (1992) 983.
- 18) H. Kawamura et al., J. Nucl. Mater. 176&177 (1990) 66.
- 19) K. L. Wilson et al., J. Vac. Sci. Technol. A8 (1990) 1750.
- 20) E. Abramov et al., J. Nucl. Mater. 175 (1990) 90.
- 21) J. D. Fowler et al., J. Americ. Ceramic Soc. 60 (1977) 155.
- 22) W. A. Swansiger, J. Vac. Sci. Technol. A4 (1986) 1216.
- 23) R. G. Macaulay-Newcombe et al., Fusion Engineering and Design 8 (1991) 419.
- 24) M. B. Lin et al., J. Nucl. Mater. 79 (1979) 267.
- 25) R. A. Anderl et al., J. Nucl. Mater. 196-198 (1992) 986.

## 第2章 水素リサイクリングを記述する質量平衡方程式

核融合プラズマ放電では、燃料であるDとTがプラズマ対向壁(黒鉛およびベリリウム)に同時に照射され、DとTの両方がプラズマ対向壁中に捕捉される。黒鉛およびベリリウム中に捕捉された水素同位体は、プラズマからのイオン衝撃および温度上昇によって捕獲座から脱捕獲し、拡散や捕獲座への再捕獲などの過程を経て、局所的に再結合して分子(D<sub>2</sub>, DT, T<sub>2</sub>)を形成し、再放出される。この局所的な再結合は、黒鉛およびベリリウム中を(自由に)拡散する水素原子と捕獲座に捕獲された水素原子との間および拡散中の水素原子同士の間で起こる。こうして生じた水素分子は、直ちにバルクから放出されると考えられる<sup>1,2)</sup>。

黒鉛の場合、加熱による水素再放出の初期過程では、メタン等の炭化水素化合物としても放出されることが知られている<sup>3-5)</sup>。簡単のため、表面が平面で深さ方向に半無限に広がった黒鉛を考えると、上述の黒鉛における水素同位体の捕捉および再放出に関する素過程を考慮して、次式の質量平衡方程式が得られる<sup>6)</sup>。ここで、本研究では、HとDを用いてDとTの過渡的捕捉水素濃度を予測する。HとDに対する区別は、上付き添字のHおよびDで行う。

$$\begin{aligned} \frac{dn^H}{dt} = & \frac{\phi_n^H}{\Delta R^H} + D \frac{\partial^2 n^H}{\partial x^2} - \Sigma_T^H (C_0 - n_T^H - n_T^D) n^H + \Sigma_d^H n_T^H + \phi_n^H \sigma_d^{HH} n_T^H + \phi_n^D \sigma_d^{DH} n_T^H \\ & - K^{HH} n^H n_T^H - K^{HD} n^H n_T^D - 2K_1^{HH} n^H n^H - K_1^{HD} n^H n^D \\ & - \alpha R^H n_T^H n^H - \alpha R^H n_T^D n^H \end{aligned} \quad (2.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_T^H}{dt} = & \Sigma_T^H (C_0 - n_T^H - n_T^D) n^H - \Sigma_d^H n_T^H - \phi_n^H \sigma_d^{HH} n_T^H - \phi_n^D \sigma_d^{DH} n_T^H \\ & - K^{HH} n^H n_T^H - K^{DH} n^D n_T^H - \alpha R^H \beta^H n_T^H n^H - \alpha R^D \beta^H n_T^H n^D \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn^D}{dt} = & \frac{\phi_n^D}{\Delta R^D} + D \frac{\partial^2 n^D}{\partial x^2} - \Sigma_T^D (C_0 - n_T^H - n_T^D) n^D + \Sigma_d^D n_T^D + \phi_n^H \sigma_d^{HD} n_T^D + \phi_n^D \sigma_d^{DD} n_T^D \\ & - K^{DD} n^D n_T^D - K^{DH} n^D n_T^H - 2K_1^{DD} n^D n^D - K_1^{HD} n^D n^H \\ & - \alpha R^D n_T^H n^D - \alpha R^D n_T^D n^D \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$\frac{dn_T^D}{dt} = \Sigma_T^D(C_0 - n_T^H - n_T^D) - \Sigma_d^D n_T^D - \phi_{in}^H \sigma_d^{HD} n_T^D - \phi_{in}^D \sigma_d^{DD} n_T^D n^D - K^{DD} n^D n_T^D - K^{HD} n^H n_T^D - \alpha R^D \beta^D n_T^D n^D - \alpha R^H \beta^D n_T^D n^H \quad (2.4)$$

ここで、 $n$ および $n_T$ は、それぞれ黒鉛表面からの深さ方向の距離および時刻 $t$ において黒鉛中を拡散する水素の濃度および捕獲座に捕獲された水素の濃度である。 $\phi_{in}/\Delta R$ はイオン注入によるソース項であり、 $\phi_{in}$ は入射イオン束、 $\Delta R$ は入射イオンの飛程分布(range straggling)を表す。 $D$ は拡散係数、 $\Sigma_T$ は捕獲座への捕獲係数、 $C_0$ は全捕獲座濃度、 $\sigma_d$ はイオン衝撃脱捕獲断面積および $\Sigma_d$ は熱的脱捕獲係数である。 $K$ は動き得る水素原子と捕獲された水素原子間の再結合係数、 $K_1$ は動き得る水素原子間の再結合係数、 $R$ は動き得る水素原子の炭化水素分子形成係数、 $\alpha$ は捕獲された水素濃度に対する前駆種の割合、 $\beta$ は前駆種内に含まれる水素原子の平均個数である。

以下では、式(2.1)~式(2.4)に基づいてイオン衝撃あるいは加熱実験の条件に対応した近似を行い、質量平衡方程式の解析解を求める。この解析解にイオン衝撃再放出実験あるいは加熱再放出実験により測定された実験値を代入して素過程の反応定数を決定する。

ベリリウムの場合、以下で述べるが、式(2.1)~式(2.4)から炭化水素化合物としての放出項( $\alpha R n_T n$ および $\alpha R \beta n_T n$ )を取り除くことで、水素リサイクリングを記述した質量平衡方程式を得ることができる。

## 2.1 黒鉛に注入された水素同位体のHe<sup>+</sup>イオン衝撃における質量平衡方程式

黒鉛に注入された水素同位体のHe<sup>+</sup>イオン衝撃再放出の実験を室温で行ったので、熱的素過程の反応定数である熱的脱捕獲係数 $\Sigma_d$ 、拡散係数 $D$ 、動き得る水素同士の再結合係数 $K_1$ および炭化水素化合物としての放出速度係数 $R$ は小さく、これらに起因する項は小さいと仮定することができる。捕獲された水素原子は、イオン衝撃により生成された動き得る水素原子との局所的な再結合により分子を形成して再放出される。

He<sup>+</sup>イオン衝撃による黒鉛中の動き得る水素原子 $i$ および捕獲された水素原子 $i(i=H$

あるいはD)の照射時間 $t$ に関する濃度変化は、式(2.1)~式(2.4)より次式で表される<sup>6,7)</sup>。

$$\frac{dn^i}{dt} = \phi_{in}^i \sigma_d^i n_T^i - \Sigma_T^i (C_0 - n_T^i) n^i - K^{ii} n^i n_T^i \quad (2.5)$$

$$\frac{dn_T^i}{dt} = -\phi_{in}^i \sigma_d^i n_T^i + \Sigma_T^i (C_0 - n_T^i) n^i - K^{ii} n^i n_T^i \quad (2.6)$$

動き得る水素原子の捕獲座への捕獲係数が極めて大きい( $1/\Sigma_T^i C_0 \ll 1/\sigma_d^{ii} \phi_{in}^i$ )ので、動き得る水素濃度はイオン照射直後に準平衡に達する。すなわち、 $dn^i/dt=0$ が成り立つ。これらの条件により式(2.5)および式(2.6)を捕獲座に捕獲された水素濃度 $n_T^i$ について解くと次式が得られる。

$$\frac{dn_T^i}{dt} = -\frac{2\sigma_d^i \phi_{in}^i n_T^i \frac{K^{ii}}{\Sigma_T^i}}{C_0^i \left(1 - \frac{K^{ii}}{\Sigma_T^i}\right) n_T^i} \quad (2.7)$$

この式(2.7)の微分方程式を解くと次式の解析解が得られる。

$$\frac{C_0}{n_0} \left(1 - \frac{1}{n_T^i(\phi)}\right) - \left(1 - \frac{K^{ii}}{\Sigma_T^i}\right) \ln n_T^i(\phi) = -2\sigma_d^i \frac{K^{ii}}{\Sigma_T^i} \phi \quad (2.8)$$

ここで、 $n_T^i$ を時刻 $t$ のかわりにイオン照射量 $\phi(=\phi_{in}^i t)$ の関数として表した。式(2.8)を実験で得られるHe<sup>+</sup>イオン衝撃による水素濃度の減衰曲線に最適することにより $K^{ii}/\Sigma_T^i$ および脱捕獲断面積 $\sigma_d^i$ を決定する。

## 2.2 黒鉛に注入されたHのD<sup>+</sup>イオン衝撃およびDのH<sup>+</sup>イオン衝撃における質量平衡方程式

黒鉛中に注入されたHのD<sup>+</sup>イオン衝撃およびDのH<sup>+</sup>イオン衝撃による再放出実験を室温で行った場合、熱的脱捕獲係数 $\Sigma_d$ 、拡散係数 $D$ 、動き得る水素原子間の再結合係数 $K_1$ および炭化水素化合物としての放出速度係数 $R$ などの熱的活性化過程における係数は小さく、これらに起因する項は小さいと仮定することができる。ここで

は、黒鉛中に注入されたDのH<sup>+</sup>イオン衝撃による再放出の場合について詳しく述べる。

時刻*t*において黒鉛中を拡散するHおよびDの濃度(*n*<sup>H</sup>, *n*<sup>D</sup>)と捕獲座に捕獲されたHおよびDの濃度(*n*<sub>T</sub><sup>H</sup>, *n*<sub>T</sub><sup>D</sup>)は、式(2.1)~式(2.4)よりそれぞれ次式で表される<sup>8)</sup>。

$$\frac{dn^D}{dt} = \phi_{in}^H \sigma_d^{HD} n_T^D - \Sigma_T^D (C_0 - n_T^H - n_T^D) n^D - K^{DD} n^D n_T^D - K^{DH} n^D n_T^H \quad (2.9)$$

$$\frac{dn_T^D}{dt} = -\phi_{in}^H \sigma_d^{HD} n_T^D + \Sigma_T^D (C_0 - n_T^H - n_T^D) n^D - K^{DD} n^D n_T^D - K^{HD} n^H n_T^D \quad (2.10)$$

$$\frac{dn^H}{dt} = \phi_{in}^H \sigma_d^{HH} n_T^H - \Sigma_T^H (C_0 - n_T^H - n_T^D) n^H - K^{HH} n^H n_T^H - K^{HD} n^H n_T^D + \frac{\phi_{in}^H}{\Delta R^H} \quad (2.11)$$

$$\frac{dn_T^H}{dt} = -\phi_{in}^H \sigma_d^{HH} n_T^H + \Sigma_T^H (C_0 - n_T^H - n_T^D) n^H - K^{HH} n^H n_T^H - K^{DH} n^D n_T^H \quad (2.12)$$

ここで、 $\phi_{in}^H/\Delta R^H$ はH<sup>+</sup>イオン照射によるソース項であり、 $\Delta R^H$ は黒鉛に照射されたHのrange stragglingである。 $\sigma_d^{HH}$ および $\sigma_d^{HD}$ はHおよびDのH<sup>+</sup>イオンによる脱捕獲断面積である。 $K^{HH}$ は動き得るHと捕獲されたH間の再結合係数、 $K^{DD}$ は動き得るDと捕獲されたD間の再結合係数、 $K^{HD}$ および $K^{DH}$ は、それぞれ動き得るHと捕獲されたD間および動き得るDと捕獲されたH間との再結合係数である。動き得る水素原子の捕獲座への捕獲係数が極めて大きいので、動き得る水素濃度はイオン照射直後に準平衡に達する。すなわち、 $dn^H/dt=0$ および $dn^D/dt=0$ が成り立つ。これらの条件により式(2.9)~式(2.12)を捕獲座に捕獲されたD濃度の時間変化 $dn_T^D/dt$ について解くと次式が得られる。

$$\frac{dn_T^D}{dt} = -\phi_{in}^H \sigma_d^{HD} n_T^D \left[ \frac{2K^{DD} n_T^D + K^{DH} n_T^H}{\Sigma_T^D (C_0 - n_T^H - n_T^D) + K^{DD} n_T^D + K^{DH} n_T^H} \right] - \phi_{in}^H \sigma_d^{HD} n_T^D \left[ \frac{K^{HD} \left( \frac{\sigma_d^{HH}}{\sigma_d^{HD}} n_T^H + \frac{1}{\sigma_d^{HD} R_L^H} \right)}{\Sigma_T^H (C_0 - n_T^H - n_T^D) + K^{HH} n_T^H + K^{HD} n_T^D} \right] \quad (2.13)$$

$\Sigma_T^i$ および $K^{ij}$ は、拡散律速反応モデルによると、HおよびDに対してそれぞれ $\Sigma_T^H = 4\pi r_T D^H \eta^H$ 、 $\Sigma_T^D = 4\pi r_T D^D \eta^D$ 、 $K^{HH} = 4\pi r_R^{HH} D^H \xi^{HH}$ 、 $K^{DD} = 4\pi r_R^{DD} D^D \xi^{DD}$ 、 $K^{HD} = 4\pi r_R^{HD} D^H \xi^{HD}$ および $K^{DH} = 4\pi r_R^{DH} D^D \xi^{DH}$ と表される。ここで、 $r_T$ はイオン衝撃により捕獲座から脱捕獲された水素原子*i*の拡散係数、 $r_R^{ij}$ は動き得る水素原子*i*と捕獲された水素原子*j*間の再結合における実効的な半径、 $\eta^i$ は動き得る水素原子*i*が捕獲座に捕獲される確率、 $\xi^{ij}$ は動き得る水素原子*i*と捕獲された水素原子*j*が再結合して水素分子*ij*を形成する確率を表す。この定義に基づくと、 $K^{HH}/\Sigma_T^H = K^{DH}/\Sigma_T^D$ および $K^{DD}/\Sigma_T^D = K^{HD}/\Sigma_T^H$ が成り立つ。式(2.13)は次式で表される。

$$\frac{dn_T^D}{dt} = -\frac{\phi_{in}^H \sigma_d^{HD} n_T^D K^{DD} \left[ 2n_T^D + \frac{K^{DH}}{K^{DD}} n_T^H + \frac{\sigma_d^{HH}}{\sigma_d^{HD}} n_T^H + \frac{1}{\sigma_d^{HD} R_L^H} \right]}{(C_0 - n_T^H - n_T^D) + \frac{K^{DD}}{\Sigma_T^D} n_T^D + \frac{K^{DH}}{\Sigma_T^D} n_T^H} \quad (2.14)$$

式(2.14)中の第一項はH<sup>+</sup>イオン衝撃により動き得たD原子と捕獲D原子間の再結合、第二項はH<sup>+</sup>イオン衝撃により動き得たD原子と照射中に捕獲された捕獲H原子間の再結合、第三項はH<sup>+</sup>イオン衝撃により動き得たH原子と捕獲D原子間の再結合、第四項は入射H原子と捕獲D原子間の再結合を表す。H<sup>+</sup>イオン照射初期では $n_T^H \ll n_T^D$ であるから、第二項と第三項を取り除くことができる。さらに、入射H原子と捕獲D原子間のHD混合分子形成による再放出量を実験により測定できるので、第四項も取り除くと式(2.7)が得られ、その式を解くと次式の解析解が得られる。

$$\frac{C_0}{n_0} \left( 1 - \frac{1}{n_T^D(\phi)} \right) - \left( 1 - \frac{K^{DD}}{\Sigma_T^D} \right) \ln n_T^D(\phi) = -2\sigma_d^{HD} \frac{K^{DD}}{\Sigma_T^D} \phi \quad (2.15)$$

ここで、 $n_T$ を時刻*t*のかわりにイオン照射量 $\phi (= \phi_{in} t)$ の関数として表した。式(2.15)を実験で得られる水素イオン衝撃による水素濃度の減衰曲線に最適することにより $K^{DD}/\Sigma_T^D$ および脱捕獲断面積 $\sigma_d^{HD}$ を決定する。また、HのD<sup>+</sup>イオン衝撃による再放出の場合、質量平衡方程式は、式(2.11)から $\phi_{in}^H/\Delta R^H$ を取り除き、式(2.9)に $\phi_{in}^D/\Delta R^D$ のD<sup>+</sup>イオン照射によるソース項を加えることで表される。照射初期における解析解は、

式(2.15)中の上付き添字のHとDを交換することで得られる。

### 2.3 黒鉛への単独照射における質量平衡方程式

室温における単独照射の場合、動き得る水素原子 $i$ と捕獲された水素原子 $i$ ( $i=H$ あるいは $D$ )の定常状態における局所的濃度( $n^i$ ,  $n_T^i$ )の質量平衡方程式は、式(2.1)~式(2.4)から熱的に脱捕獲される項、拡散する項、動き得る水素原子と捕獲された水素原子間の分子形成および炭化水素化合物形成による再放出項、さらにHD混合分子形成による再放出項を取り除くことにより次式で表される<sup>9)</sup>。

$$\frac{dn^i}{dt} = \phi_{in} \sigma_d^{ii} n_T^i - \Sigma_T^i (C_0 - n_T^i) n^i - K^{ii} n^i n_T^i + \frac{\phi_{in}^i}{\Delta R^i} \quad (2.16)$$

$$\frac{dn_T^i}{dt} = -\phi_{in} \sigma_d^{ii} n_T^i + \Sigma_T^i (C_0 - n_T^i) n^i - K^{ii} n^i n_T^i \quad (2.17)$$

動き得る水素原子の捕獲座への捕獲係数 $\Sigma_T^i$ が極めて大きい( $1/\Sigma_T^i C_0 \ll 1/\sigma_d^{ii} \phi_{in}^i$ )ので、動き得る水素濃度は同時照射直後に準平衡状態に達する( $dn^i/dt=0$ )。また、飽和するまで注入されたとき、動き得る水素濃度および捕獲座に捕獲された水素濃度は定常状態に達する( $d(n^i+n_T^i)/dt=0$ )。これらの解析条件により捕獲座に捕獲された水素濃度 $n_T^i$ について解くと次式になる。

$$n_T^i = \frac{C_0}{1 + \frac{K^{ii}}{\Sigma_T^i}} \quad (2.18)$$

水素のイオン衝撃再放出実験から得られるHおよびDに対する $K^{ii}/\Sigma_T^i$ の値を式(2.18)に代入し、 $n_T^i$ の値を決定する。

### 2.4 黒鉛へのH<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオン同時照射における質量平衡方程式

室温におけるH<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオン同時照射による捕捉に対する質量平衡方程式は、

式(2.1)~式(2.4)より次式で表される<sup>9)</sup>。

$$\begin{aligned} \frac{dn^H}{dt} = & \phi_{in}^H \sigma_d^{HH} n_T^H + \phi_{in}^D \sigma_d^{DH} n_T^H - \Sigma_T^H (C_0 - n_T^H - n_T^D) n^H \\ & - K^{HH} n^H n_T^H - K^{HD} n^H n_T^D + \frac{\phi_{in}^H}{\Delta R^H} \end{aligned} \quad (2.19)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_T^H}{dt} = & -\phi_{in}^H \sigma_d^{HH} n_T^H - \phi_{in}^D \sigma_d^{DH} n_T^H + \Sigma_T^H (C_0 - n_T^H - n_T^D) n^H \\ & - K^{HH} n^H n_T^H - K^{DH} n^D n_T^H \end{aligned} \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn^D}{dt} = & \phi_{in}^H \sigma_d^{HD} n_T^D + \phi_{in}^D \sigma_d^{DD} n_T^D - \Sigma_T^D (C_0 - n_T^H - n_T^D) n^D \\ & - K^{DD} n^D n_T^D - K^{DH} n^D n_T^H + \frac{\phi_{in}^D}{\Delta R^D} \end{aligned} \quad (2.21)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_T^D}{dt} = & -\phi_{in}^H \sigma_d^{HD} n_T^D - \phi_{in}^D \sigma_d^{DD} n_T^D + \Sigma_T^D (C_0 - n_T^H - n_T^D) n^D \\ & - K^{DD} n^D n_T^D - K^{HD} n^H n_T^D \end{aligned} \quad (2.22)$$

$dn^H/dt=0$ ,  $dn^D/dt=0$ ,  $d(n^H+n_T^H)/dt=0$ および $d(n^D+n_T^D)/dt=0$ の解析条件により、式(2.19)~式(2.22)を捕獲座に捕獲されたHおよびDの濃度( $n_T^H$ ,  $n_T^D$ )について解くと次式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{\phi_{in}^H}{\Delta R^H} - (2K^{HH} n_T^H + K^{HD} n_T^D) \left[ \frac{\frac{\phi_{in}^H}{\Delta R^H} + (\sigma_d^{HH} \phi_{in}^H + \sigma_d^{DH} \phi_{in}^D) n_T^H}{\left\{ \Sigma_T^H (C_0 - n_T^H - n_T^D) + K^{HH} n_T^H + K^{HD} n_T^D \right\}} \right] \\ - K^{DH} n_T^H \left[ \frac{\frac{\phi_{in}^D}{\Delta R^D} + (\sigma_d^{DD} \phi_{in}^D + \sigma_d^{HD} \phi_{in}^H) n_T^D}{\left\{ \Sigma_T^D (C_0 - n_T^H - n_T^D) + K^{DD} n_T^D + K^{DH} n_T^H \right\}} \right] = 0 \end{aligned} \quad (2.23)$$

$$\begin{aligned} \frac{\phi_{in}^D}{\Delta R^D} - (2K^{DD} n_T^D + K^{DH} n_T^H) \left[ \frac{\frac{\phi_{in}^D}{\Delta R^D} + (\sigma_d^{DD} \phi_{in}^D + \sigma_d^{HD} \phi_{in}^H) n_T^D}{\left\{ \Sigma_T^D (C_0 - n_T^H - n_T^D) + K^{DD} n_T^D + K^{DH} n_T^H \right\}} \right] \\ - K^{HD} n_T^D \left[ \frac{\frac{\phi_{in}^H}{\Delta R^H} + (\sigma_d^{HH} \phi_{in}^H + \sigma_d^{DH} \phi_{in}^D) n_T^H}{\left\{ \Sigma_T^H (C_0 - n_T^H - n_T^D) + K^{HH} n_T^H + K^{HD} n_T^D \right\}} \right] = 0 \end{aligned} \quad (2.24)$$

$\Sigma_T^i$ および $K^i$ は、以上で述べたように、拡散律速反応モデルによるとHおよびDに対してそれぞれ $\Sigma_T^H=4\pi r_T D^H \eta^H$ 、 $\Sigma_T^D=4\pi r_T D^D \eta^D$ 、 $K^{HH}=4\pi r^H D^H \xi^{HH}$ 、 $K^{DD}=4\pi r^D D^D \xi^{DD}$ 、 $K^{HD}=4\pi r^H D^H \xi^{HD}$ および $K^{DH}=4\pi r^D D^D \xi^{DH}$ と表される。この定義に基づくと、 $K^{HH}/\Sigma_T^H=K^{DH}/\Sigma_T^D$ および $K^{DD}/\Sigma_T^D=K^{HD}/\Sigma_T^H$ が成り立つ。同時照射されたHおよびDの飽和捕捉濃度比 $n_T^H/n_T^D$ は、式(2.23)および式(2.24)より次式で表される。

$$\frac{n_T^H}{n_T^D} = \frac{\left(\frac{K^{DD}}{\Sigma_T^D}\right) P}{\left(\frac{K^{HH}}{\Sigma_T^H}\right) Q} \quad (2.25)$$

$$P = 1 + \frac{\Delta R^D}{\Delta R^H} \frac{\phi_{in}^H}{\phi_{in}^D} + 2 \left( \sigma_d^{DD} + \sigma_d^{HD} \frac{\phi_{in}^H}{\phi_{in}^D} \right) n_T^D \Delta R^D + \left( \sigma_d^{HH} \frac{\phi_{in}^H}{\phi_{in}^D} + \sigma_d^{DH} \right) n_T^H \Delta R^D - \left( \sigma_d^{HH} + \sigma_d^{DH} \frac{\phi_{in}^D}{\phi_{in}^H} \right) n_T^H \Delta R^H$$

$$Q = 1 + \frac{\Delta R^H}{\Delta R^D} \frac{\phi_{in}^D}{\phi_{in}^H} + 2 \left( \sigma_d^{HH} + \sigma_d^{DH} \frac{\phi_{in}^D}{\phi_{in}^H} \right) n_T^H \Delta R^H + \left( \sigma_d^{DD} \frac{\phi_{in}^D}{\phi_{in}^H} + \sigma_d^{HD} \right) n_T^D \Delta R^H - \left( \sigma_d^{DD} + \sigma_d^{HD} \frac{\phi_{in}^H}{\phi_{in}^D} \right) n_T^D \Delta R^D$$

ここで、 $\Delta R^H \equiv \Delta R^D$ 、 $\sigma_d^{HD} \equiv \sigma_d^{DH}$ を考慮すると、式(2.25)は次式で近似される。

$$\frac{n_T^H}{n_T^D} = \frac{\left(\frac{K^{DD}}{\Sigma_T^D}\right) \left\{ 1 + \frac{\Delta R^D}{\Delta R^H} \frac{\phi_{in}^H}{\phi_{in}^D} + 2 \left( \sigma_d^{DD} + \sigma_d^{HD} \frac{\phi_{in}^H}{\phi_{in}^D} \right) n_T^D \Delta R^D \right\}}{\left(\frac{K^{HH}}{\Sigma_T^H}\right) \left\{ 1 + \frac{\Delta R^H}{\Delta R^D} \frac{\phi_{in}^D}{\phi_{in}^H} + 2 \left( \sigma_d^{HH} + \sigma_d^{DH} \frac{\phi_{in}^D}{\phi_{in}^H} \right) n_T^H \Delta R^H \right\}} \quad (2.26)$$

$n_T^H$ および $n_T^D$ が式(2.26)の両辺にあるので、 $K^{HH}/\Sigma_T^H$ 、 $K^{DD}/\Sigma_T^D$ 、 $\sigma_d^{HD}$ 、 $\sigma_d^{DH}$ 、 $\Delta R^H/\Delta R^D$ の実験値を代入し、self-consistentになるように $n_T^H/n_T^D$ の値を求める。

高温の場合、捕捉された水素同位体の濃度は、熱的脱捕捉係数 $\Sigma_d$ 、拡散係数 $D$ 、

動き得る水素原子間の再結合係数 $K_1$ および炭化水素化合物<sup>3-5)</sup>としての放出速度係数 $R$ などの再放出に関する素過程の係数の増加により減少する。これらの熱的な素過程は、673K以上においてイオン衝撃による素過程よりも再放出に対して大きな役割を果たす<sup>6-8)</sup>。これより、イオン衝撃に起因する項は無視できると仮定する。高温における $H^+$ および $D^+$ イオン同時照射による捕捉に対する質量平衡方程式は、式(2.1)~式(2.4)より次式で表される<sup>10)</sup>。

$$\frac{dn_T^H}{dt} = \Sigma_d^H n_T^H + \phi_{in}^H \sigma_d^{HH} n_T^H + \phi_{in}^D \sigma_d^{DH} n_T^H - \Sigma_T^H (C_0 - n_T^H - n_T^D) n^H - 2K_1^{HH} n^H n^H - K_1^{HD} n^H n^D - \alpha R^H n_T^H n^H - \alpha R^H n_T^D n^H + \frac{\phi_{in}^H}{\Delta R^H} \quad (2.27)$$

$$\frac{dn_T^H}{dt} = -\Sigma_d^H n_T^H - \phi_{in}^H \sigma_d^{HH} n_T^H - \phi_{in}^D \sigma_d^{DH} n_T^H + \Sigma_T^H (C_0 - n_T^H - n_T^D) n^H - \alpha R^H \beta^H n_T^H n^H - \alpha R^D \beta^H n_T^H n^D \quad (2.28)$$

$$\frac{dn_T^D}{dt} = \Sigma_d^D n_T^D + \phi_{in}^H \sigma_d^{HD} n_T^D + \phi_{in}^D \sigma_d^{DD} n_T^D - \Sigma_T^D (C_0 - n_T^H - n_T^D) n^D - 2K_1^{DD} n^D n^D - K_1^{HD} n^D n^H - \alpha R^D n_T^D n^D - \alpha R^D n_T^H n^D + \frac{\phi_{in}^D}{\Delta R^D} \quad (2.29)$$

$$\frac{dn_T^D}{dt} = -\Sigma_d^D n_T^D - \phi_{in}^H \sigma_d^{HD} n_T^D - \phi_{in}^D \sigma_d^{DD} n_T^D + \Sigma_T^D (C_0 - n_T^H - n_T^D) n^D - \alpha R^D \beta^D n_T^D n^D - \alpha R^H \beta^D n_T^D n^H \quad (2.30)$$

$dn^H/dt=0$ 、 $dn^D/dt=0$ 、 $d(n^H+n_T^H)/dt=0$ および $d(n^D+n_T^D)/dt=0$ の解析条件により、式(2.27)~式(2.30)を捕獲座に捕獲されたHおよびDの濃度( $n^H$ 、 $n^D$ )について解き、HおよびDの飽和捕捉濃度の比 $x=n_T^H/n_T^D$ として表すと次式になる。

$$\frac{\phi_{in}^H}{\phi_{in}^D} \frac{\Delta R^D}{\Delta R^H} = \frac{\left[ 2 K_{eff}^{HH} + \alpha (1 + \beta^H) R^H \left( \frac{\Sigma_d^H}{\Sigma_T^H} \right) \right] x^2 + \left[ K_{eff}^{HD} + \alpha R^H \left( \frac{\Sigma_d^H}{\Sigma_T^H} \right) + \alpha \beta^H R^D \left( \frac{\Sigma_d^D}{\Sigma_T^D} \right) \right] x}{\left[ 2 K_{eff}^{DD} + \alpha (1 + \beta^D) R^D \left( \frac{\Sigma_d^D}{\Sigma_T^D} \right) \right] + \left[ K_{eff}^{HD} + \alpha R^D \left( \frac{\Sigma_d^D}{\Sigma_T^D} \right) + \alpha \beta^D R^H \left( \frac{\Sigma_d^H}{\Sigma_T^H} \right) \right] x} \quad (2.31)$$

$$K_{\text{eff}}^{ij} = \frac{K_1^{ij}}{C_0} \left( \frac{\Sigma_d^i}{\Sigma_T^i} \right) \left( \frac{\Sigma_d^j}{\Sigma_T^j} \right)$$

ここで、 $i$ および $j$ はそれぞれHあるいはDを表す。 $R^H$ および $R^D$ は、拡散律速反応モデルによるとそれぞれ $R^H = 4\pi r_{\text{HC}} D^H \eta^H$ および $R^D = 4\pi r_{\text{DC}} D^D \eta^D$ と表すことができる。 $\eta^i$ は動き得る水素原子 $i$ が前駆種と再結合する確率、 $r_{iC}$ は動き得る水素原子 $i$ と前駆種間の再結合における前駆種の実効的半径を表す。 $r_{iC}$ が動き得る水素原子 $i$ の捕獲における捕獲座(炭素原子)の実効的半径 $r_T$ と等しいとき、 $R^H = \Sigma_T^H$ および $R^D = \Sigma_T^D$ とすることができる。また、黒鉛に注入された捕獲Hおよび捕獲Dの加熱再放出実験の結果から、 $2(K_1^{ij}/C_0)(\Sigma_d^i/\Sigma_T^i)^2$ は $\Sigma_d^i$ よりも三桁程度小さい<sup>6)</sup>。これらの条件に基づき、式(2.31)は次式で表される。

$$\frac{\phi_{\text{in}}^H \Delta R^D}{\phi_{\text{in}}^D \Delta R^H} = \frac{(1 + \beta^H) \Sigma_d^H x^2 + (\sigma_d^H + \beta^H \Sigma_d^D) x}{(1 + \beta^D) \Sigma_d^D + (\sigma_d^D + \beta^D \Sigma_d^H) x} \quad (2.32)$$

式(2.32)は、次式の二次方程式で表される。

$$(1 + \beta^H) \frac{\Sigma_d^H}{\Sigma_d^D} x^2 + \left[ \left( \frac{\Sigma_d^H}{\Sigma_d^D} + \beta^H \right) - \frac{\phi_{\text{in}}^H \Delta R^D}{\phi_{\text{in}}^D \Delta R^H} \left( 1 + \beta^D \frac{\Sigma_d^H}{\Sigma_d^D} \right) \right] x - \frac{\phi_{\text{in}}^H \Delta R^D}{\phi_{\text{in}}^D \Delta R^H} (1 + \beta^D) = 0 \quad (2.33)$$

この式(2.33)から、高温でH<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオン同時照射された捕獲Hおよび捕獲Dの飽和捕獲濃度比 $x = n_T^H/n_T^D$ は、HおよびDに対する熱的脱捕獲係数の比 $\Sigma_d^H/\Sigma_d^D$ 、前駆種内の捕獲Hおよび捕獲Dの平均個数 $\beta^H$ および $\beta^D$ に起因することがわかる。

## 2.5 ベリリウムへの単独照射における質量平衡方程式

ベリリウムの場合、拡散係数 $D$ が大きいので、水素の再放出過程が、水素原子の拡散による再結合ではなく、イオン衝撃により動き得た水素原子同士の局所的な再結合による分子形成とその生成分子の表面への速い輸送であると仮定する。室温における単独照射の場合、動き得る水素原子 $i$ と捕獲された水素原子 $i$  ( $i=H$ あるいはD)

の定常状態における局所的濃度( $n^i$ ,  $n_T^i$ )の質量平衡方程式は、式(2.1)~式(2.4)から熱的に脱捕獲される項、拡散する項、動き得る水素原子と捕獲された水素原子間の分子形成および炭化水素化合物形成による再放出項、さらにHD混合分子形成による再放出項を取り除くことにより次式で表される<sup>11)</sup>。

$$\frac{dn^i}{dt} = \phi_{\text{in}}^i \sigma_d^{ii} n_T^i - \Sigma_T^i (C_0 - n_T^i) n^i - 2K_1^{ii} n^{i2} + \frac{\phi_{\text{in}}^i}{\Delta R^i} \quad (2.34)$$

$$\frac{dn_T^i}{dt} = -\phi_{\text{in}}^i \sigma_d^{ii} n_T^i + \Sigma_T^i (C_0 - n_T^i) n^i \quad (2.35)$$

ベリリウムも黒鉛と同様に定常状態における水素の飽和捕獲濃度が極めて高い。この事実は、捕獲座に対する動き得る水素原子 $i$ の捕獲係数 $\Sigma_T^i$ が、動き得る水素原子同士の再結合係数 $K_1^{ii}$ や捕獲座に捕獲された水素原子のイオン衝撃による脱捕獲係数 $\sigma_d^{ii} \phi_{\text{in}}^i$ などの他の係数と比較してより大きいことを示す。すなわち、動き得る水素濃度は同時照射直後に準平衡状態に達する( $dn^i/dt=0$ )。また、飽和するまで注入されたとき、動き得る水素濃度および捕獲座に捕獲された水素濃度は定常状態に達する( $d(n^i+n_T^i)/dt=0$ )。これらの解析条件により捕獲座に捕獲された水素濃度 $n_T^i$ について解くと次式になる。

$$n_T^i = \frac{C_0}{\sigma_d^{ii} \sqrt{2\phi_{\text{in}}^i \Delta R^i C_0} \sqrt{\frac{K_1^{ii}}{\Sigma_T^{i2} C_0} + 1}} \quad (2.36)$$

HおよびDに対する反応定数の同位体比は材料にほとんど依存しないので、黒鉛における水素挙動を表した反応定数を用いて、 $\sigma_d^{ii}$ 、 $K_1^{ii}(\Sigma_T^{i2} C_0)$ の値を仮定し、 $n_T^H/n_T^D$ の値を決定する。

## 2.6 ベリリウムへのH<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオン同時照射における質量平衡方程式

室温におけるH<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオン同時照射による捕獲に対する質量平衡方程式は、

式(2.1)~式(2.4)より次式で表される<sup>11)</sup>。

$$\frac{dn^H}{dt} = \phi_{in}^H \sigma_d^{HH} n_T^H + \phi_{in}^D \sigma_d^{DH} n_T^H - \Sigma_T^H (C_0 - n_T^H - n_T^D) n^H - 2K_1^{HH} n^H n^H - K_1^{HD} n^H n^D + \frac{\phi_{in}^H}{\Delta R^H} \quad (2.37)$$

$$\frac{dn_T^H}{dt} = -\phi_{in}^H \sigma_d^{HH} n_T^H - \phi_{in}^D \sigma_d^{DH} n_T^H + \Sigma_T^H (C_0 - n_T^H - n_T^D) n^H \quad (2.38)$$

$$\frac{dn^D}{dt} = \phi_{in}^H \sigma_d^{HD} n_T^D + \phi_{in}^D \sigma_d^{DD} n_T^D - \Sigma_T^D (C_0 - n_T^H - n_T^D) n^D - 2K_1^{DD} n^D n^D - K_1^{HD} n^D n^H + \frac{\phi_{in}^D}{\Delta R^D} \quad (2.39)$$

$$\frac{dn_T^D}{dt} = -\phi_{in}^H \sigma_d^{HD} n_T^D - \phi_{in}^D \sigma_d^{DD} n_T^D + \Sigma_T^D (C_0 - n_T^H - n_T^D) n^D \quad (2.40)$$

$dn^H/dt=0$ 、 $dn^D/dt=0$ 、 $d(n^H+n_T^H)/dt=0$ および $d(n^D+n_T^D)/dt=0$ の解析条件により、式(2.37)~式(2.40)を捕獲座に捕獲されたHおよびDの濃度( $n^H$ 、 $n^D$ )について解き、HおよびDの飽和捕捉濃度の比 $x=n^H/n^D$ として表すと次式になる。

$$\frac{\Delta R^H}{\Delta R^D} = \frac{2K_1^{HH} \left(\frac{\sigma_d^H}{\Sigma_T^H}\right)^2 x^2 + K_1^{HD} \left(\frac{\sigma_d^H}{\Sigma_T^H}\right) \left(\frac{\sigma_d^D}{\Sigma_T^D}\right) x}{2K_1^{DD} \left(\frac{\sigma_d^D}{\Sigma_T^D}\right)^2 + K_1^{HD} \left(\frac{\sigma_d^H}{\Sigma_T^H}\right) \left(\frac{\sigma_d^D}{\Sigma_T^D}\right) x} \quad (2.41)$$

ここで、 $\sigma_d^H = \sigma_d^{HH} + \sigma_d^{DH}$ 、 $\sigma_d^D = \sigma_d^{DD} + \sigma_d^{HD}$ を表す。実験条件より $\phi_{in}^H = \phi_{in}^D$ である。定常状態における捕捉D濃度に対する捕捉H濃度の比 $n^H/n^D$ は、次式で表される。

$$\frac{n^H}{n^D} = \sqrt{\frac{K_1^{DD} \left(\frac{\sigma_d^D}{\Sigma_T^D}\right)^2}{K_1^{HH} \left(\frac{\sigma_d^H}{\Sigma_T^H}\right)^2} \left( \sqrt{1 + \frac{(1-f)^2 (K_1^{HD})^2}{16 K_1^{HH} K_1^{DD}}} - \frac{(1-f) K_1^{HD}}{4 \sqrt{K_1^{HH} K_1^{DD}}} \right)} \quad (2.42)$$

ここで、 $f = \Delta R^H / \Delta R^D$ を表す。 $\Sigma_T^i$ および $K_1^{ij}$ は、拡散律速反応モデルによるとHおよび

Dに対してそれぞれ $\Sigma_T^H = 4\pi r_T D^H \eta^H$ 、 $\Sigma_T^D = 4\pi r_T D^D \eta^D$ 、 $K_1^{HH} = 4\pi r_R^{HH} D^H \xi^{HH}$ 、 $K_1^{DD} = 4\pi r_R^{DD} D^D \xi^{DD}$ 、 $K_1^{HD} = 4\pi r_R^{HD} D^{HD} \xi^{HD}$ と表される。ここで、 $D^i$ は水素イオン*i*衝撃により捕獲座から脱捕獲された水素原子*i*の拡散係数、 $r_T$ は捕獲における実効的な半径、 $r_R^{ij}$ は動き得る水素原子*i*と*j*間の再結合における実効的な半径、 $\eta^i$ は動き得る水素原子*i*が捕獲座に捕獲される確率、 $\xi^{ij}$ は動き得る水素原子*i*と*j*が再結合して水素分子*ij*を形成する確率を表す。この定義に基づいて $(K_1^{HD})^2 / (K_1^{HH} K_1^{DD})$ の値を評価する。また、HおよびDに対する反応定数の同位体比は材料にほとんど依存しないので、黒鉛における水素挙動を表した反応定数を用いて、 $\sigma_d^H$ 、 $\sigma_d^D$ 、 $(K_1^{HH} / \Sigma_T^H)^2 / (K_1^{DD} / \Sigma_T^D)^2$ の値を仮定し、 $n^H/n^D$ の値を決定する。

#### 参考文献

- 1) W. Möller and B. M. U. Scherzer, Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 1870.
- 2) Ch. Wild and P. Koidl, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 1506.
- 3) K. Ashida, K. Ichimura, M. Matsuyama and K. Watanabe, J. Nucl. Mater. 128&129 (1984) 792.
- 4) S. Chiu and A. A. Haasz, J. Nucl. Mater. 208 (1994) 282.
- 5) W. R. Wampler, D. K. Brice and C. W. Magee, J. Nucl. Mater. 102 (1981) 304.
- 6) K. Morita and Y. Hasebe, Memoirs. School Eng. Nagoya Univ. 45 (1993) 57.
- 7) B. Tsuchiya and K. Morita, J. Nucl. Sci. Technol. 31 (1994) 1301.
- 8) B. Tsuchiya and K. Morita, J. Nucl. Mater. 226 (1995) 293.
- 9) B. Tsuchiya and K. Morita, J. Nucl. Mater. 227 (1996) 195.
- 10) B. Tsuchiya and K. Morita, J. Nucl. Mater. 241-243 (1997) 1065.
- 11) B. Tsuchiya and K. Morita, J. Nucl. Mater. 248 (1997) 42.

### 第3章 反跳粒子検出法の測定原理と実験装置

#### 3.1 反跳粒子検出法の測定原理

反跳粒子検出(Elastic Recoil Detection; ERD)法は、入射プローブ粒子により反跳される標的粒子を検出する分析手法である。標的粒子が固体内に存在する場合、入射プローブ粒子および反跳粒子(標的粒子)は共に阻止能によりエネルギー損失を受けるため、反跳粒子のエネルギーから深さの情報が得られ、またその強度から濃度が得られる。

##### 3.1.1 検出エネルギーと深さ

反跳粒子の検出を行うには、入射プローブ粒子が試料原子により散乱されるため、反跳粒子と散乱(入射)粒子を分離しなければならない。一般に散乱粒子の収率は、反跳粒子の収率より大きく、そのエネルギーは低エネルギーまで広がりを持つ。しかし、本研究では、プローブ粒子としてHeを用いるので、散乱粒子(He)は反跳粒子(HあるいはD)に比べて原子番号および質量が大きく、適切な厚さの薄膜をフィルターとして使用することにより散乱粒子のみを止めることができる。

標的粒子の深さと検出エネルギーの関係を図3.1に示す。標的粒子の試料表面からの垂直深さを $x$ 、プローブ粒子の入射方向と試料表面のなす角を $\varphi$ 、プローブ粒子の入射方向と反跳粒子の反跳方向とのなす角を $\theta$ とする。入射プローブ粒子が試料表面から $x$ の深さに達するまでに実際に進む距離 $x_1$ は、

$$x_1 = \frac{x}{\sin \varphi} \quad (3.1)$$

となる。入射プローブ粒子がエネルギー $E_0$ で入射したとき、試料中を進むときの阻止能を $(dE/dx)_{in}$ とすると深さ $x$ における入射粒子のエネルギー $E_1$ は、

$$E_1 = E_0 - \int_0^{x_1} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{in} dx \quad (3.2)$$

である。このプローブ粒子により反跳される標的粒子のエネルギー $E_2$ は、反跳のエネルギー係数を $k_r$ とすると、

$$\begin{aligned} E_2 &= k_r E_1 \\ &= k_r \left\{ E_0 - \int_0^{x_1} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{in} dx \right\} \end{aligned} \quad (3.3)$$

となる。ここで、 $k_r$ は入射プローブ粒子の質量を $M_1$ 、標的粒子の質量を $M_2$ とすると、

$$k_r = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \theta \quad (3.4)$$

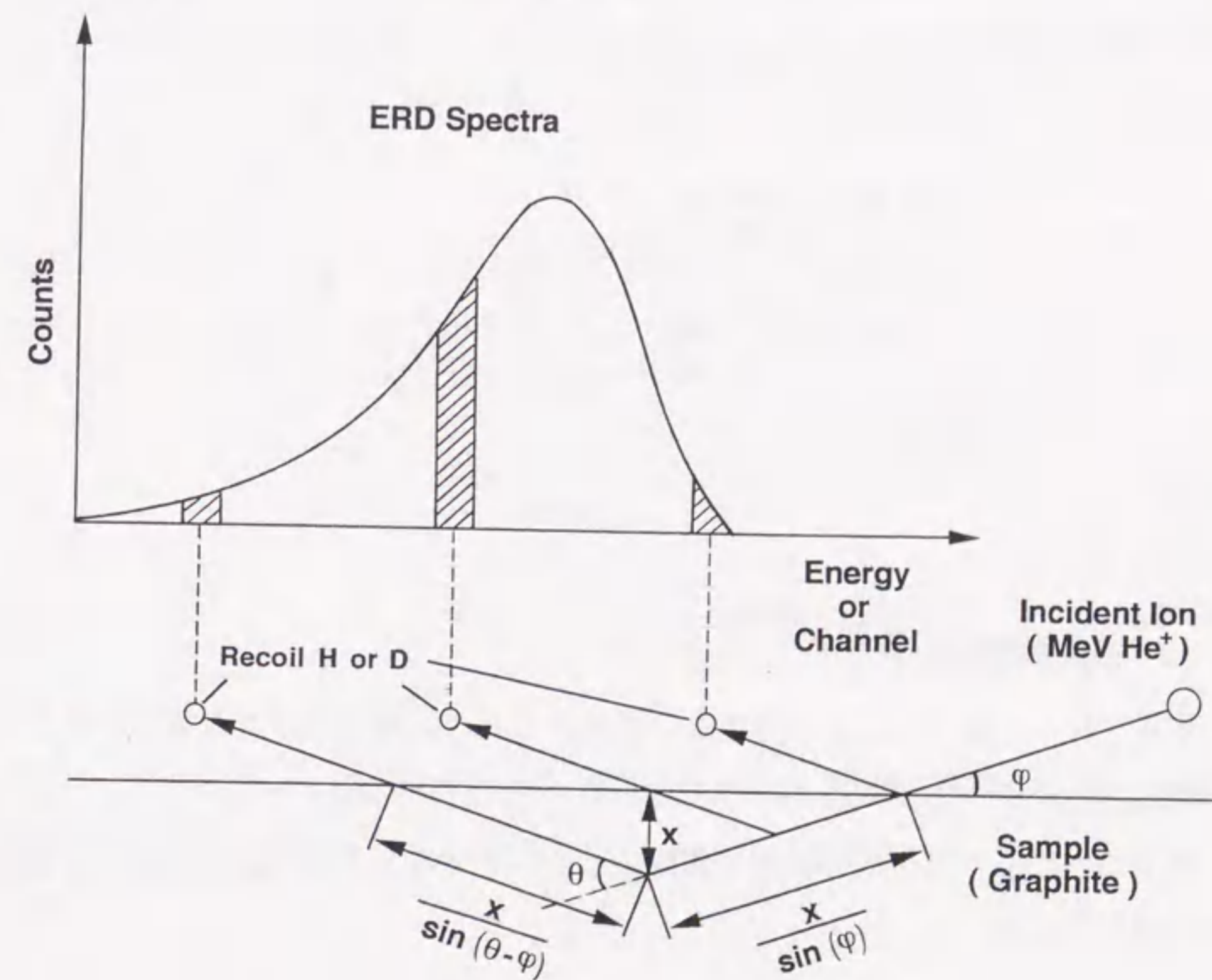


図3.1 標的粒子の深さと検出エネルギーの関係。



と表される。

反跳された粒子は、試料表面から脱出するまでに阻止能 $(dE/dx)_{out}^E$ を受けながら

$$x_2 = \frac{x}{\sin(\theta - \varphi)} \quad (3.5)$$

の距離を進み、表面から脱出するときのエネルギー $E_3$ は、

$$\begin{aligned} E_3 &= E_2 - \int_0^{x_2} \left(\frac{dE}{dx}\right)_{out}^E dx \\ &= k_r \left\{ E_0 - \int_0^{x_1} \left(\frac{dE}{dx}\right)_{in} dx \right\} - \int_0^{x_2} \left(\frac{dE}{dx}\right)_{out}^E dx \end{aligned} \quad (3.6)$$

となる。最終的に検出されるエネルギー $E_4$ は、散乱粒子を除去するためのフィルターを透過する際に阻止能 $(dE/dx)_f$ を受けるので、フィルターの厚さを $t$ とすると、

$$\begin{aligned} E_4 &= E_3 - \int_0^t \left(\frac{dE}{dx}\right)_f dx \\ &= k_r \left\{ E_0 - \int_0^{x_1} \left(\frac{dE}{dx}\right)_{in} dx \right\} - \int_0^{x_2} \left(\frac{dE}{dx}\right)_{out}^E dx - \int_0^t \left(\frac{dE}{dx}\right)_f dx \end{aligned} \quad (3.7)$$

となる。

### 3.1.2 濃度の定量化

入射プローブ粒子により、固体中の深さ $x$ に存在する標的粒子が反跳されると、その検出エネルギー $E_4$ は式(3.7)で与えられるので、これを $E_4(x)$ と表す。

微小深さ幅 $dx$ で阻止能の変化が非常に小さいとすると、深さ $x+dx$ に存在する粒子の検出エネルギーは、

$$E_4(x+dx) = E_4(x) + \left(\frac{dE_4}{dx}\right) dx \quad (3.8)$$

と近似的に表される。ここで、 $(dE_4/dx)$ は式(3.7)を $x$ について微分したものであり、負の値を持つ。固体中の深さ $x \sim x+dx$ の間に存在する標的原子が反跳されるとき、これらの粒子の検出エネルギーは、 $E_4 \sim E_4 + (dE_4/dx)dx$ の間にある。 $(dE_4/dx)dx = dE_4$ とすると、微小深さ幅 $dx$ から得られるエネルギー幅 $dE_4$ を持つ反跳粒子収率 $dY_E$ は、

$$\frac{dY_E}{dE_4} = Q N^H(x) \frac{d\alpha_r(E, \theta)}{d\Omega} \Delta\Omega_E \eta_E \quad (3.9)$$

と表される。ここで、 $Q$ は入射プローブ粒子の照射量、 $N^H(x)$ は深さ $x$ に存在する標的粒子の原子数密度、 $(d\alpha_r/d\Omega)$ は反跳微分断面積、 $\Delta\Omega_E$ は検出器の立体角、 $\eta_E$ はフィルターの透過率を考慮した検出効率である。

実際には、反跳粒子は $\Delta E_E$ のエネルギー幅で検出されるため、収率 $\delta Y_E$ は

$$\delta Y_E = \int_{E_4}^{E_4 + \Delta E_E} \frac{dY_E}{dE_4} dE \quad (3.10)$$

となる。収率 $\delta Y_E$ は、 $E_4 \sim E_4 + \Delta E_E$ の間で $N^H(x)$ および $(d\alpha_r/d\Omega)$ の変化が小さい場合、

$$\begin{aligned} \delta Y_E &\approx \frac{dY_E}{dE_4} \Delta E_E \\ &= dY_E \frac{\Delta E_E}{\left(\frac{dE_4}{dx}\right) dx} \\ &= Q N^H(x) \frac{d\alpha_r(E, \theta)}{d\Omega} \Delta\Omega_E \eta_E \frac{\Delta E_E}{\left(\frac{dE_4}{dx}\right)} \end{aligned} \quad (3.11)$$

と表すことができる。これらの粒子は、深さ $x \sim x + \Delta E_E / (dE_4/dx)$ の間に存在する標的粒子が反跳されたものであり、この関係式より標的粒子の濃度は

$$N^H(x) = \frac{\delta Y_E}{Q \frac{d\sigma_T(E, \theta)}{d\Omega} \Delta\Omega_E \eta_E} \left( \frac{dE_4}{dx} \right) \quad (3.12)$$

と求めることができる。

入射プローブ粒子の照射量 $Q$ は、電荷量として直接求めることができるが、そのかわりに入射プローブ粒子の後方散乱される粒子の測定(Rutherford Backscattering Spectrometry; RBS)から求めることもできる。試料構成元素 $M$ からの後方散乱粒子収率は、ERD測定の反跳粒子収率と同様に

$$\delta Y_R^M = Q N^M(x) \frac{d\sigma_s}{d\Omega} \Delta\Omega_R \eta_R \frac{\Delta E_R}{\left( \frac{dE}{dx} \right)_R} \quad (3.13)$$

と表すことができる。ここで、 $N^M(x)$ は試料中の元素 $M$ の深さ $x$ における原子数密度、 $(d\sigma_s/d\Omega)$ は散乱微分断面積、 $\Delta\Omega_R$ 、 $\eta_R$ 、 $\Delta E_R$ はそれぞれRBS測定系の検出器、フィルター透過率を考慮した検出効率、検出エネルギー幅である。また、 $(dE/dx)_R$ は深さ $x$ に対する後方散乱粒子の検出エネルギーの微分係数であり、

$$E_R = k_s \left( E_0 - \int_0^{x_1} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{in} dx \right) - \int_0^{x_3} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{out}^R dx - \int_0^{t_R} \left( \frac{dE}{dx} \right)_f^R dx \quad (3.14)$$

を $x$ について微分したものに等しい。ここで、 $k_s$ は散乱のエネルギー移動係数で元素 $M$ の質量数を $M_M$ 、検出する入射プローブ粒子の散乱角を $\theta_R$ とすると

$$k_s = \left| \frac{\sqrt{M_M^2 - M_1^2 \sin^2 \theta_R} + M_1 \cos \theta_R}{M_M + M_1} \right|^2 \quad (3.15)$$

と表される。また、 $x_3$ は

$$x_3 = \frac{x}{\sin(\theta_R - \varphi)} \quad (3.16)$$

である。

RBSとERDの測定を同時に行うことにより、式(3.13)中の入射プローブ粒子の照射量 $Q$ を消去できるので、求めたい標的粒子の濃度 $N^H(x)$ は、

$$N^H(x) = \frac{\delta Y_E}{\delta Y_R^M} \frac{\left( \frac{dE_4}{dx} \right) \frac{d\sigma_s}{d\Omega}}{\left( \frac{dE}{dx} \right)_R \frac{d\sigma_T}{d\Omega}} \frac{\Delta\Omega_R \eta_R \Delta E_R}{\Delta\Omega_E \eta_E \Delta E_E} N^M(x) \quad (3.17)$$

から求めることができる。

### 3.2 水素イオン注入装置

使用した実験装置の概略を図3.2(a)、図3.2(b)および図3.2(c)に示す。

図3.2(a)の超高真空装置の場合、装置本体の真空散乱槽を排気速度170 l/sのターボ分子ポンプと400 l/sのスパッタイオンポンプを用いて排気した。水素同位体の単独イオン照射は、 $1.3 \times 10^{-2}$  Paの $H_2$ あるいは $D_2$ ガスを超高真空装置内に導入し、イオンガン(アルバックファイ製)を用いて室温で行われた。 $H_2^+$ および $D_2^+$ イオンの入射角は、試料表面の法線に対して $10^\circ$ であった。

図3.2(b)の超高真空装置の場合、装置本体の真空散乱槽を排気速度170 l/sのターボ分子ポンプと400 l/sのスパッタイオンポンプを用いて排気した。水素同位体の同時イオン照射は、差動排気式のイオンガン(アルバックファイ製)を用いて、 $4.0 \times 10^{-2}$  Paの $H_2$ および $D_2$ ガスをイオンガンに導入して行われた。照射中の真空装置内の真空度は、 $4.0 \times 10^{-5}$  Pa以下であった。 $H_2^+$ および $D_2^+$ イオンの入射角は、それぞれ試料表面の法線に対して $35^\circ$ および $20^\circ$ であった。

試料に入射する $H_2^+$ あるいは $D_2^+$ のイオン電流を測定するために、絶縁性の良いマコール製の試料ホルダーを用い、試料に+90Vのバイアスをかけて二次電子の影響をなくした。

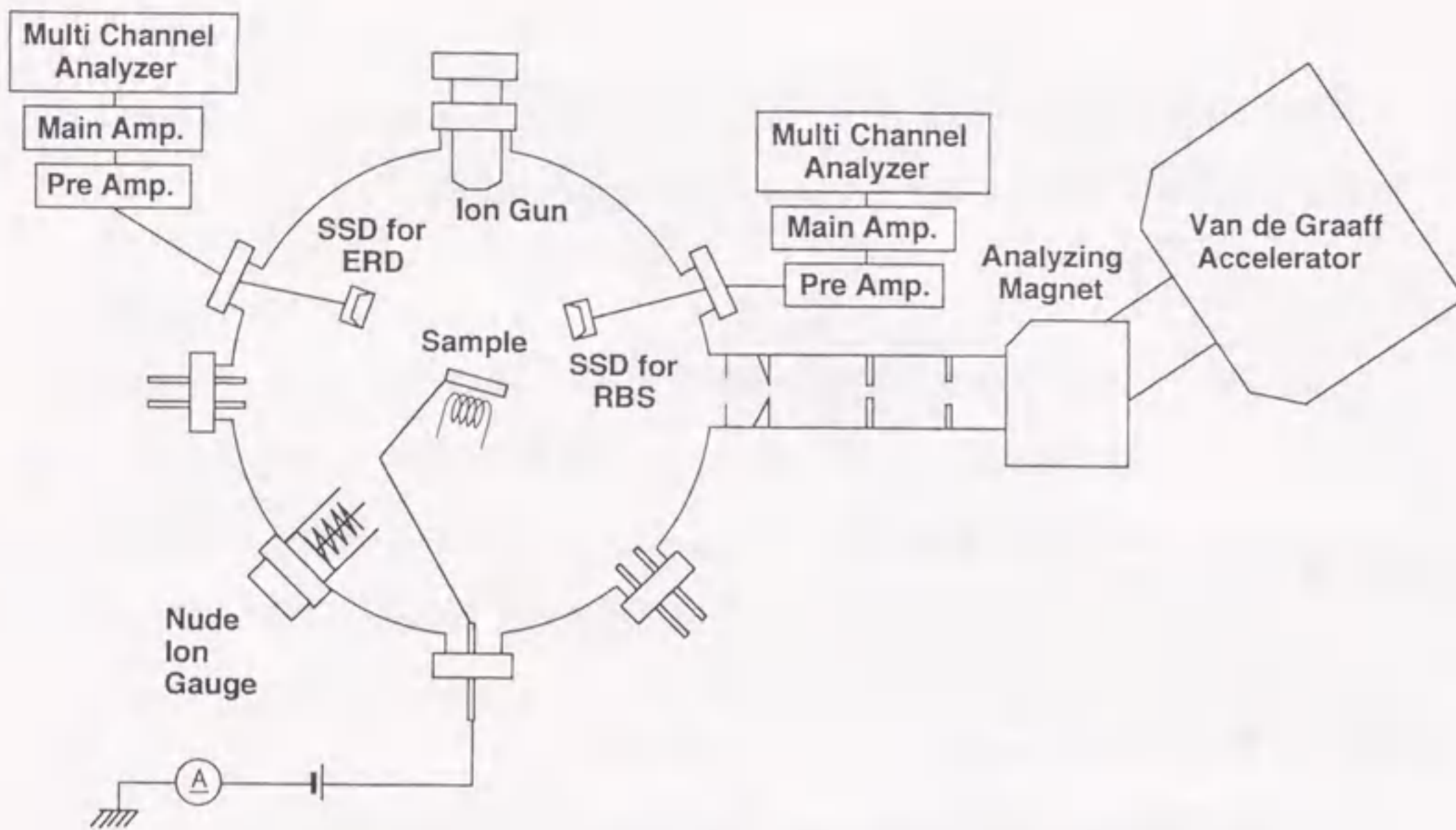


図3.2(a) 黒鉛に注入された水素同位体の $He^+$ イオン衝撃再放出におけるエネルギー依存性(第4章)、黒鉛に注入されたHの $D^+$ イオン衝撃およびDの $H^+$ イオン衝撃による再放出(第5章)の実験で使用した装置の概略図。

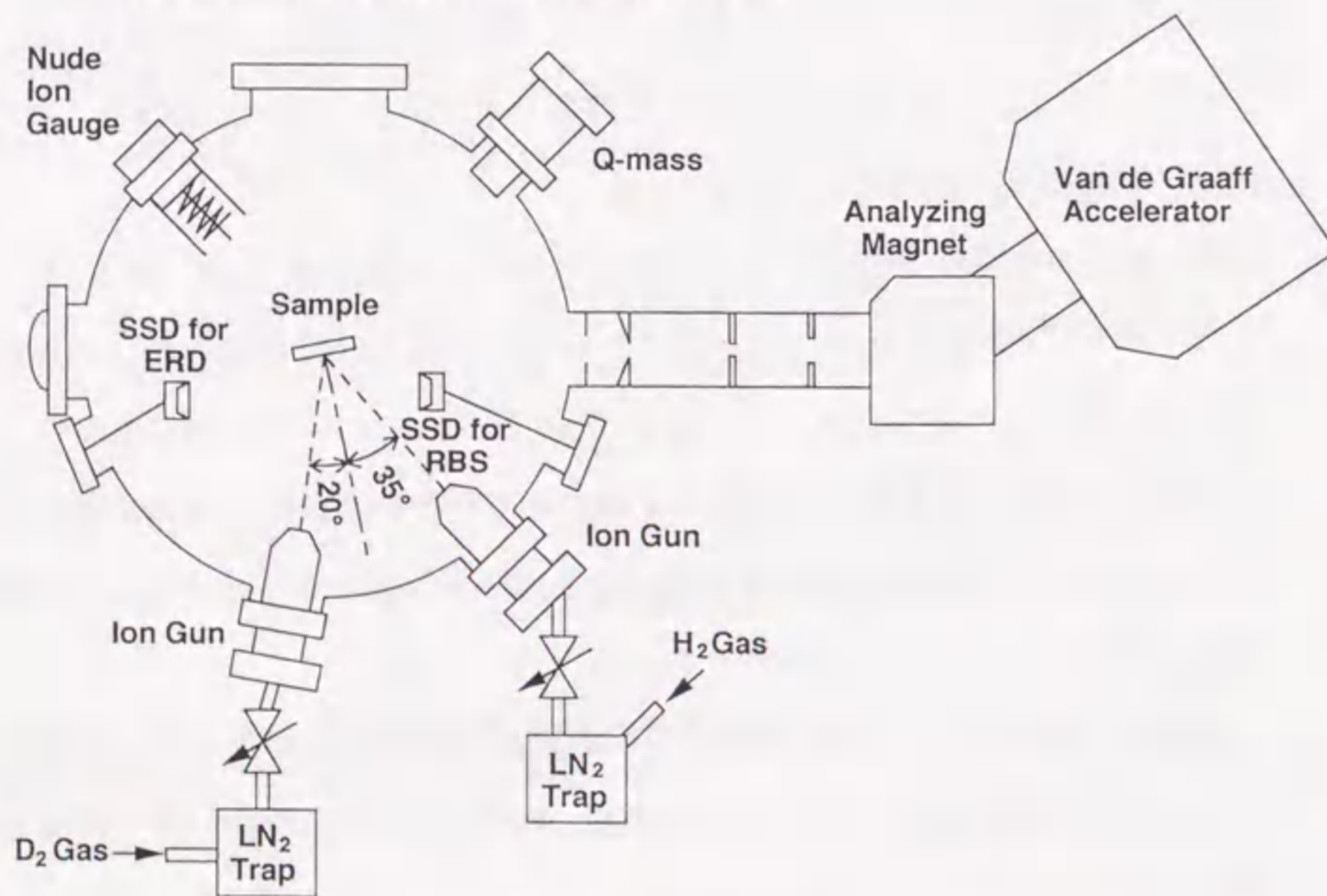


図3.2(b)  $H^+$ および $D^+$ イオン同時照射による黒鉛およびベリリウムへの水素捕捉の同位体効果(第6章および第7章)、ベリリウムに注入された水素の加熱再放出(第7章)の実験で使用した装置の概略図。

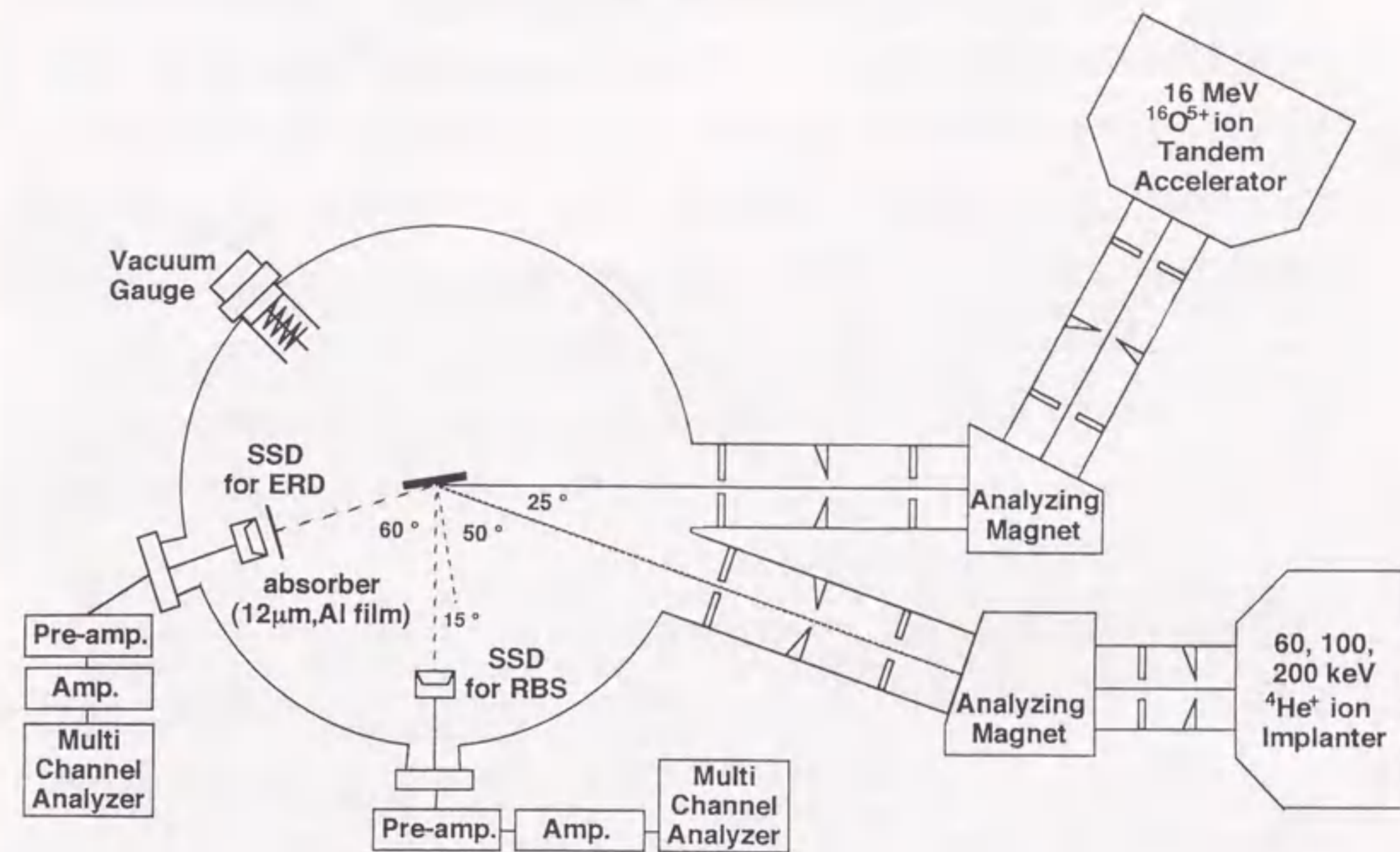


図3.2(c) 400kVイオン注入加速器と3MVタンデム加速器の二つの加速器を用いたデュアルイオンビーム解析装置。(原子力研究所(高崎研究所))

### 3.3 水素同位体濃度測定

試料中の水素濃度は、ERD法を用いて分析する。図3.2(a)および図3.2(b)の超高真空装置の場合、Van de Graaff加速器からのMeV領域の $^4He^+$ イオンをプローブビームとして用い、試料表面の法線に対して $80^\circ$ で入射した。 $He^+$ イオンとの弾性衝突により入射方向に対して $20^\circ$ 前方に反跳された水素原子数とそのエネルギーを表面障壁型半導体(固体)検出器(Solid State Detector;SSD)により測定した。SSDのエネルギー分解能は1チャンネルあたり15keVであった。得られた反跳水素のエネルギー分布を解析し、試料中の水素濃度分布を求めた。

プローブビームの照射量測定として、ERD測定と同時にRBS測定を行った。図3.2(a)および図3.2(b)の超高真空装置において、プローブビームの入射方向に対してそれぞれ $150^\circ$ 、 $162^\circ$ 後方に散乱される $He^+$ イオンをSSDで検出した。これらのSSD

に対して、加熱時の熱輻射光の入射、イオン照射時におけるスパッタ粒子の付着などを防ぐために、各SSDの前にシャッターおよびフィルターを設置し、また、常時水冷した。前方散乱されるHe<sup>+</sup>イオンプローブビームと反跳されるH<sup>+</sup>あるいはD<sup>+</sup>イオンを分離するために、ERD用のSSDの前にアブソーバーを設置した。0.8および1.2MeVのHe<sup>+</sup>イオンをプローブビームとして用いた場合、それぞれ3および5 $\mu$ mのアルミニウム薄膜を使用し、1.5、1.7および1.9MeVのHe<sup>+</sup>イオンをプローブビームとして用いた場合、6 $\mu$ mのマイラー膜(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>)と450nmのNi自己支持膜、あるいは各入射エネルギーに対してそれぞれ6、7および8 $\mu$ mのアルミニウム薄膜を使用した。このERD測定の深さ分解能は68nmであった。

図3.2(c)の実験装置は、原子力研究所(高崎研究所)のデュアルイオンビーム解析装置である。イオン照射およびイオンビーム解析は、400kVイオン注入加速器と3MVタンデム加速器の二つの加速器を用いて行われた。装置本体の真空散乱槽が排気速度300 l/sのターボ分子ポンプ、160 l/sのスパッタイオンポンプおよびTiサブリメーションポンプを用いて排気された。このときの基底真空度は1.3 $\times 10^{-5}$ Paであった。3MVタンデム加速器からの16MeV<sup>16</sup>O<sup>5+</sup>イオンをプローブビームとして用い、試料表面の法線に対して75°で入射した。O<sup>5+</sup>イオンとの弾性衝突により入射方向に対して30°前方に反跳された水素原子数とそのエネルギーをSSDにより測定し、そのデータを解析することにより試料中の水素濃度分布を求めた。反跳H、DおよびHeのみを検出するため、アブソーバーに12 $\mu$ mのアルミニウム薄膜を使用した。プローブビームの照射量測定として、プローブビームの入射方向に対して90°後方に散乱されるO<sup>5+</sup>イオンをRBS用のSSDで同時に検出した。

## 第4章 黒鉛に注入された水素同位体のHe<sup>+</sup>イオン衝撃による再放出

### 4.1 序論

イオン衝撃における黒鉛からの水素再放出量を予測する場合には、イオン衝撃脱捕獲断面積 $\sigma_d$ のデータが必要である。そのため、黒鉛に注入された水素のイオン衝撃再放出における基礎的なデータが多くの研究者によりイオンビーム分析法およびガス分析法などを用いて求められている。最近、Wamplerら<sup>1)</sup>は、150~600eV<sup>D+</sup>で黒鉛に飽和注入された重水素の0.6~30keVHe<sup>+</sup>イオン衝撃による濃度変化を核反応(Nuclear Reaction Analysis; NRA)法を用いて測定し、重水素の捕獲座からのイオン衝撃脱捕獲および捕獲座への再捕獲過程を考慮した水素再放出モデルによるデータ解析によって脱捕獲断面積を $\sigma_d=0.4 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ (0.6keV)、 $\sigma_d=3.3 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ (1.2keV)、 $\sigma_d=1.7 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ (3keV)、 $\sigma_d=0.6 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ (30keV)と求めている。しかしながら、この水素再放出モデルには、水素原子の再結合による分子形成過程が含まれていない。また、Rothら<sup>2)</sup>は、黒鉛に飽和注入された水素同位体の高エネルギー(400keV~2.5MeV)He<sup>+</sup>イオン衝撃による濃度変化をNRA法を用いて測定し、また、Langleyら<sup>3)</sup>は、~200eV<sup>H+</sup>で黒鉛表面近傍に飽和注入された軽水素の低エネルギー(300~500eV)He<sup>+</sup>イオン衝撃による濃度変化を残留ガス分析(Residual Gas Analysis)法を用いて測定し、水素再放出モデルによるデータ解析によって脱捕獲断面積をそれぞれ $\sigma_d=1.8 \times 10^{-16} \sim 1.4 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ (300~500eV)、 $\sigma_d=5.0 \times 10^{-18} \text{cm}^2$ (400keV)、 $\sigma_d=3.0 \times 10^{-18} \text{cm}^2$ (700keV)、 $\sigma_d=1.8 \times 10^{-18} \text{cm}^2$ (800keV)、 $\sigma_d=0.9 \times 10^{-18} \text{cm}^2$ (2.5MeV)と求めている。彼らは、水素再放出モデルにイオン衝撃脱捕獲、再捕獲に加え、表面における再結合分子形成過程を考慮したが、再捕獲過程を重要視していない。また、再結合過程において、イオン衝撃により動き得た水素原子間の再結合が考慮された。このように、解析モデルが確立していないため、イオン衝撃脱捕獲断面積 $\sigma_d$ の値はばらついている。

一方、長谷部ら<sup>4,5)</sup>は、数keVで黒鉛にイオン注入された水素同位体の1.5MeVHe<sup>+</sup>

イオン衝撃による濃度変化をERD法を用いて測定した。この場合、1.5MeVHe<sup>+</sup>イオンは、ERD法のプローブビームとイオン衝撃のためのイオンビームとの二つの役割を果たす。この方法の利点は、1.5MeVHe<sup>+</sup>イオンが、黒鉛および水素と結合せず、また、数keVで打ち込まれた水素の存在位置で溜まることなく通り抜けるので、水素再放出におけるイオン衝撃の効果のみが測定できることである。この測定結果を質量平衡方程式を用いて解析した結果、イオン衝撃による水素の再放出は、黒鉛中を自由に拡散する水素原子(動き得る水素原子)と黒鉛中の捕獲座に捕獲された水素原子(捕獲された水素原子)との局所的な再結合による分子形成により生じ、その実効的な再結合係数 $\sigma_d K / \Sigma_T$ の値がHとDとで異なり、この違いが、動き得る水素原子と捕獲された水素原子の熱振動における平均振幅と固有振動数の同位体効果で説明できることなどが明らかにされた。ここで、 $\Sigma_T$ は捕獲座への捕獲係数、 $\sigma_d$ はイオン衝撃によって捕獲座から脱捕獲する断面積、 $K$ は動き得る水素原子と捕獲された水素原子との再結合係数を表す。しかし、イオン衝撃による黒鉛中の水素濃度変化を定量的に表すには、素過程の反応定数である $K$ 、 $\Sigma_T$ および $\sigma_d$ の値をそれぞれ求める必要があるが、これらは未だ評価されていない。 $\sigma_d$ の値におけるエネルギー依存性を求め、黒鉛における水素のイオン衝撃による脱捕獲過程のメカニズムを明らかにする必要がある。

本章では、黒鉛に飽和注入された水素同位体の3keV~MeVHe<sup>+</sup>イオン衝撃による濃度変化をERD法を用いて測定し、その実験データからイオン衝撃による素過程(捕獲、脱捕獲および再結合等)を組み込んだ質量平衡方程式を用いて $K/\Sigma_T$ およびイオン衝撃脱捕獲断面積 $\sigma_d$ を分離して求める。また、 $K/\Sigma_T$ および $\sigma_d$ の値のエネルギー依存性を調べ、HおよびDに対する $K/\Sigma_T$ および $\sigma_d$ の値の同位体差や脱捕獲過程のメカニズムを考察する。

#### 4.2 He<sup>+</sup>イオン衝撃再放出曲線の測定方法

使用した試料は、寸法10x15x2mm<sup>3</sup>の等方性黒鉛IG110U(東洋炭素社製、平均結晶粒径14 $\mu$ m、密度1.77g/cm<sup>3</sup>=8.88x10<sup>22</sup>atoms/cm<sup>3</sup>)である。前処理として試料表面

を微細なダイヤモンドペースト(粒径1/4 $\mu$ m)を用いて鏡面研磨した後、アセトンで超音波洗浄を行った。試料中の残留水素を取り除くための予備加熱として、この試料を超高真空装置(図3.2(a))(基底真空度4.0x10<sup>-7</sup>Pa)中のマニピュレーターに取付け、傍熱ヒーターを用いて1273Kで20分間の焼鈍を行った。焼鈍後の試料中の水素濃度は飽和濃度(H/C=0.4)<sup>2,6,7)</sup>の1.5%程度まで減少した。この後、1.3x10<sup>-2</sup>PaのH<sub>2</sub>あるいはD<sub>2</sub>ガスを導入し、室温で5keVH<sub>2</sub><sup>+</sup>あるいは5keVD<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンビームを用いて水素同位体を注入した。5keVH<sub>2</sub><sup>+</sup>(2.5keVH<sup>+</sup>)あるいは5keVD<sub>2</sub><sup>+</sup>(2.5keVD<sup>+</sup>)イオン注入による投影飛程はそれぞれ35nmおよび40nmであった<sup>8)</sup>。HあるいはDのどちらか一方が飽和注入された黒鉛に室温で0.8、1.2、1.5および1.9MeVHe<sup>+</sup>イオンを3.0x10<sup>12</sup>ions/cm<sup>2</sup>・sのイオン束で照射した。このMeVHe<sup>+</sup>イオンを同時にプローブビームとして用いたERD法によりイオン衝撃による黒鉛中の水素同位体の濃度変化を測定した。

より低い入射エネルギーに対しては、原子力研究所(高崎研究所)のデュアルイオンビーム解析装置(図3.2(c))を用いた。このとき用いた黒鉛試料は、図3.2(a)の超高真空装置内で残留水素を取り除き、室温において5keVH<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン照射によってHを飽和注入した。この試料をマニピュレーターに取り付け、室温で60keV、100keVおよび200keVの各エネルギーのHe<sup>+</sup>イオン照射と16MeV<sup>16</sup>O<sup>5+</sup>イオンビームを用いたH(High Energy)-ERD法による試料中の捕捉H濃度分布測定を交互に行い、He<sup>+</sup>イオン衝撃による捕捉Hの濃度変化を測定した。He<sup>+</sup>イオンは、試料の法線に対して50°で入射された。また、このH-ERD法により、照射されたHeの濃度が同時測定された。

さらに、水素イオン注入の投影飛程とHe<sup>+</sup>イオン注入の投影飛程を一致させた場合の測定を行った。この場合は、図3.2(a)の超高真空装置内で、残留水素を取り除いた黒鉛に室温において4keVH<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン照射によってHを飽和注入した後、室温で3keVのHe<sup>+</sup>イオン照射と1.7MeV<sup>4</sup>He<sup>+</sup>イオンビームを用いたERD法による試料中の捕捉H濃度分布測定を交互に行い、He<sup>+</sup>イオン衝撃による捕捉Hの濃度変化を測定した。4keVH<sub>2</sub><sup>+</sup>(2keVH<sup>+</sup>)イオン注入による投影飛程と3keVHe<sup>+</sup>イオン注入による投影

飛程は28nmである<sup>8)</sup>。

### 4.3 実験結果

#### 4.3.1 水素同位体のHe<sup>+</sup>イオン衝撃による再放出曲線

典型的なERDスペクトルとして、5keV D<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンの飽和注入後に測定したDのERDスペクトルと、1.5MeVのHe<sup>+</sup>イオンを2.3×10<sup>16</sup>ions/cm<sup>2</sup>および1.1×10<sup>17</sup>ions/cm<sup>2</sup>まで照射した後に測定したものを図4.1に示す。横軸はチャンネル数で反跳水素のエネルギーに相当し、深さの情報を与える。図4.1の600チャンネル付近が黒鉛表面であり、低チャンネルになるほど表面からの深さが増す。縦軸は反跳水素イオンのカウント数で、黒鉛中に残留する水素濃度を表す。図4.1から黒鉛に捕捉され

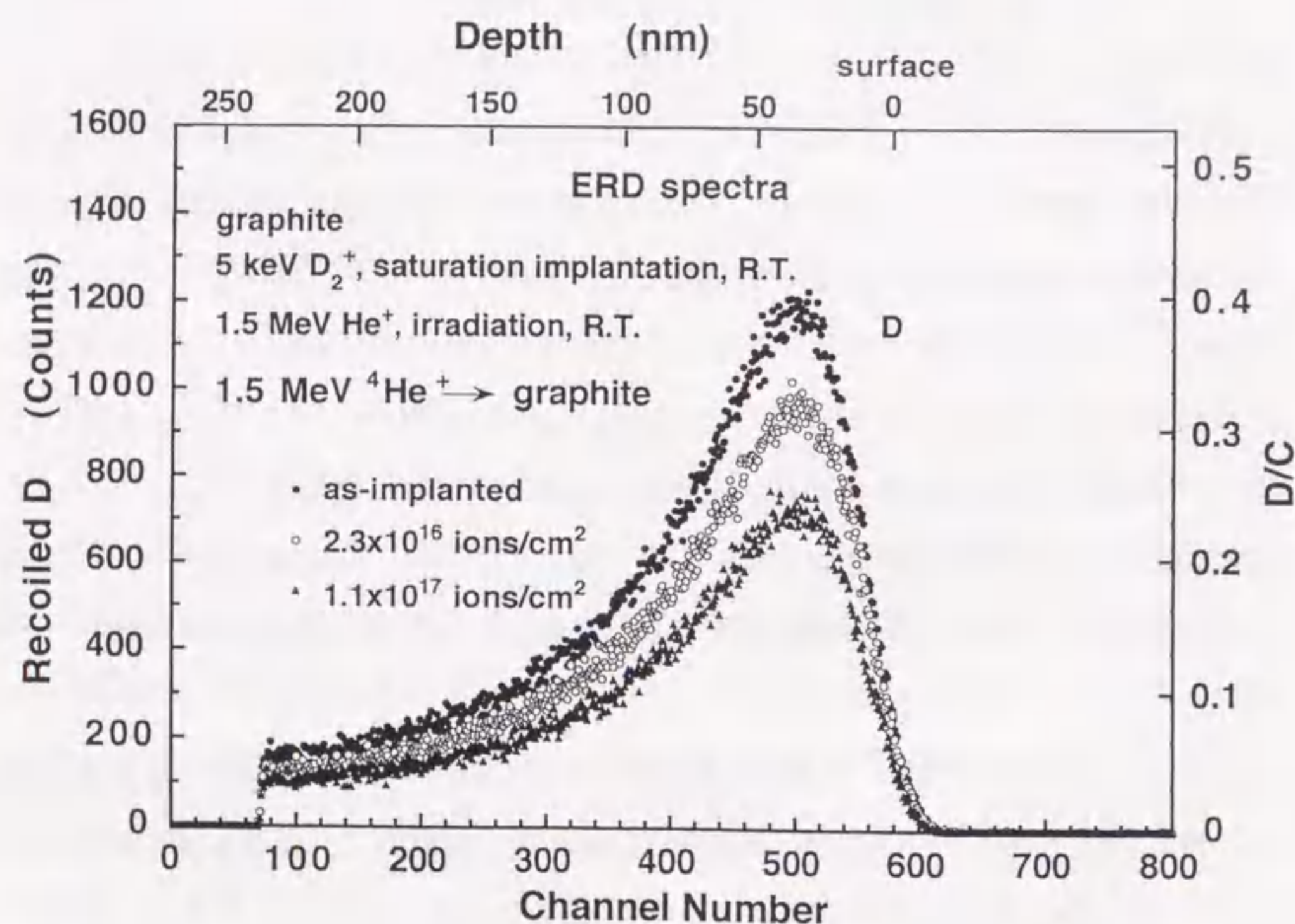


図4.1 室温で5keV D<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン飽和注入後、1.5MeV He<sup>+</sup>イオン照射された黒鉛から得られたDのERDスペクトル。●はD飽和注入直後、○および▲はそれぞれ2.3×10<sup>16</sup>ions/cm<sup>2</sup>および1.1×10<sup>17</sup>ions/cm<sup>2</sup>のHe<sup>+</sup>イオン照射後に測定された。ERD測定のプローブビームは1.5MeVの<sup>4</sup>He<sup>+</sup>イオンである。

たDの濃度は、He<sup>+</sup>イオン照射量が2.3×10<sup>16</sup>ions/cm<sup>2</sup>から1.1×10<sup>17</sup>ions/cm<sup>2</sup>に増加するにつれて減少することがわかる。次に、黒鉛中へのHの飽和注入直後および100keV He<sup>+</sup>イオンを用いて4.8×10<sup>16</sup>ions/cm<sup>2</sup>の全照射後にH-ERD法により得られたスペクトルを図4.2に示す。図4.2からHe<sup>+</sup>イオン照射により、捕捉H濃度は初期の飽和捕捉濃度(H/C=0.4)<sup>2,6,7)</sup>からかなり減少していることがわかる。他方、100keVで照射されたHe<sup>+</sup>イオンの捕捉He濃度はHe/C=0.03と極めて低いことがわかる。このことは、Heが黒鉛に捕捉されにくいことを示す。次に、黒鉛中へのHの飽和注入後、3keV He<sup>+</sup>イオンを9.6×10<sup>16</sup>ions/cm<sup>2</sup>および4.4×10<sup>17</sup>ions/cm<sup>2</sup>まで照射した後にERD法により測定されたスペクトルを図4.3に示す。図4.3から、捕捉H濃度はHe<sup>+</sup>イオン

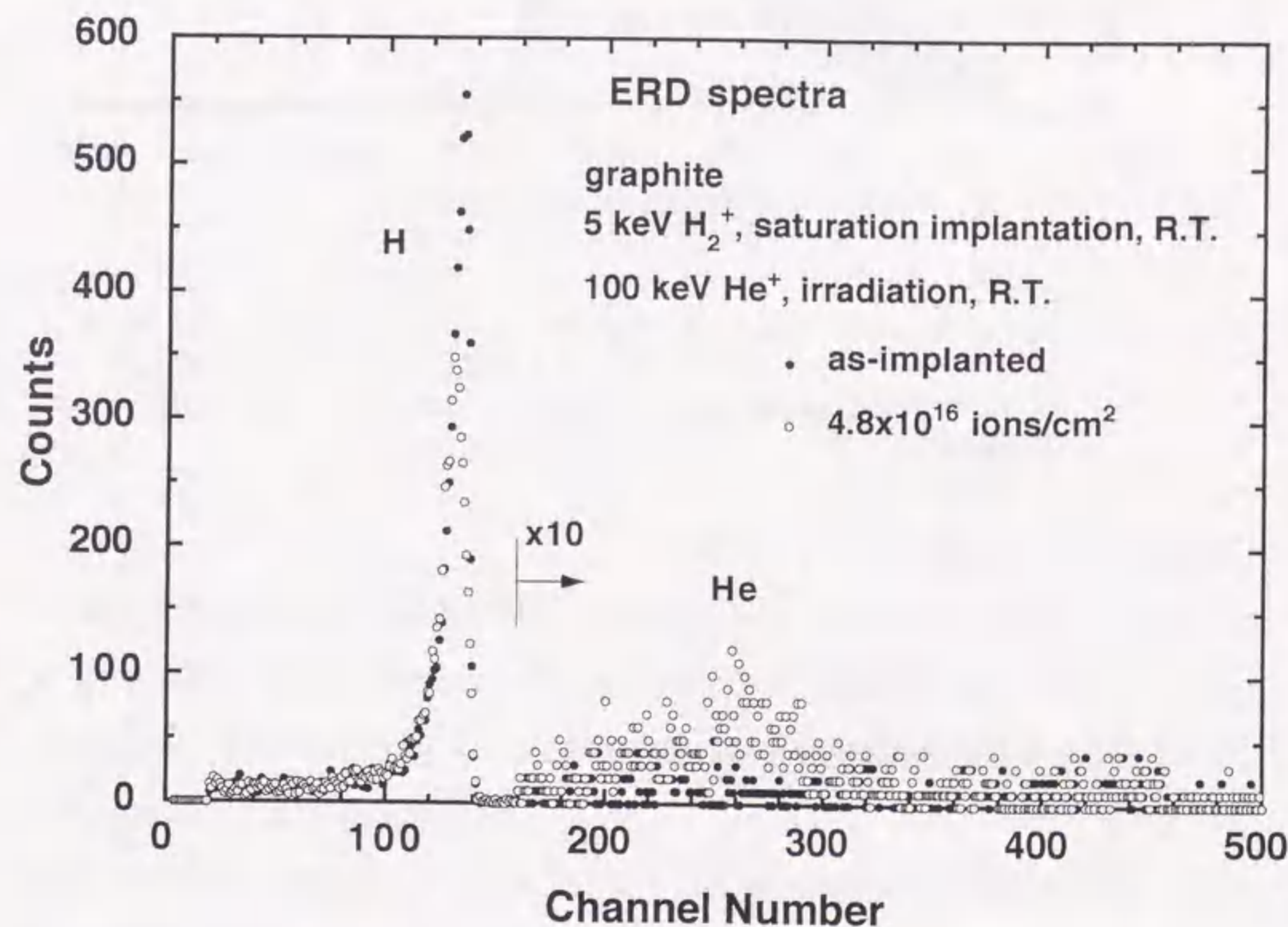


図4.2 室温で5keV H<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン飽和注入後、100keV He<sup>+</sup>イオン照射された黒鉛から得られたHおよびHeのH-ERDスペクトル。●はH飽和注入直後、○は4.8×10<sup>16</sup>ions/cm<sup>2</sup>のHe<sup>+</sup>イオン照射後に測定された。H-ERD測定のプローブビームは16MeVの<sup>16</sup>O<sup>5+</sup>イオンである。

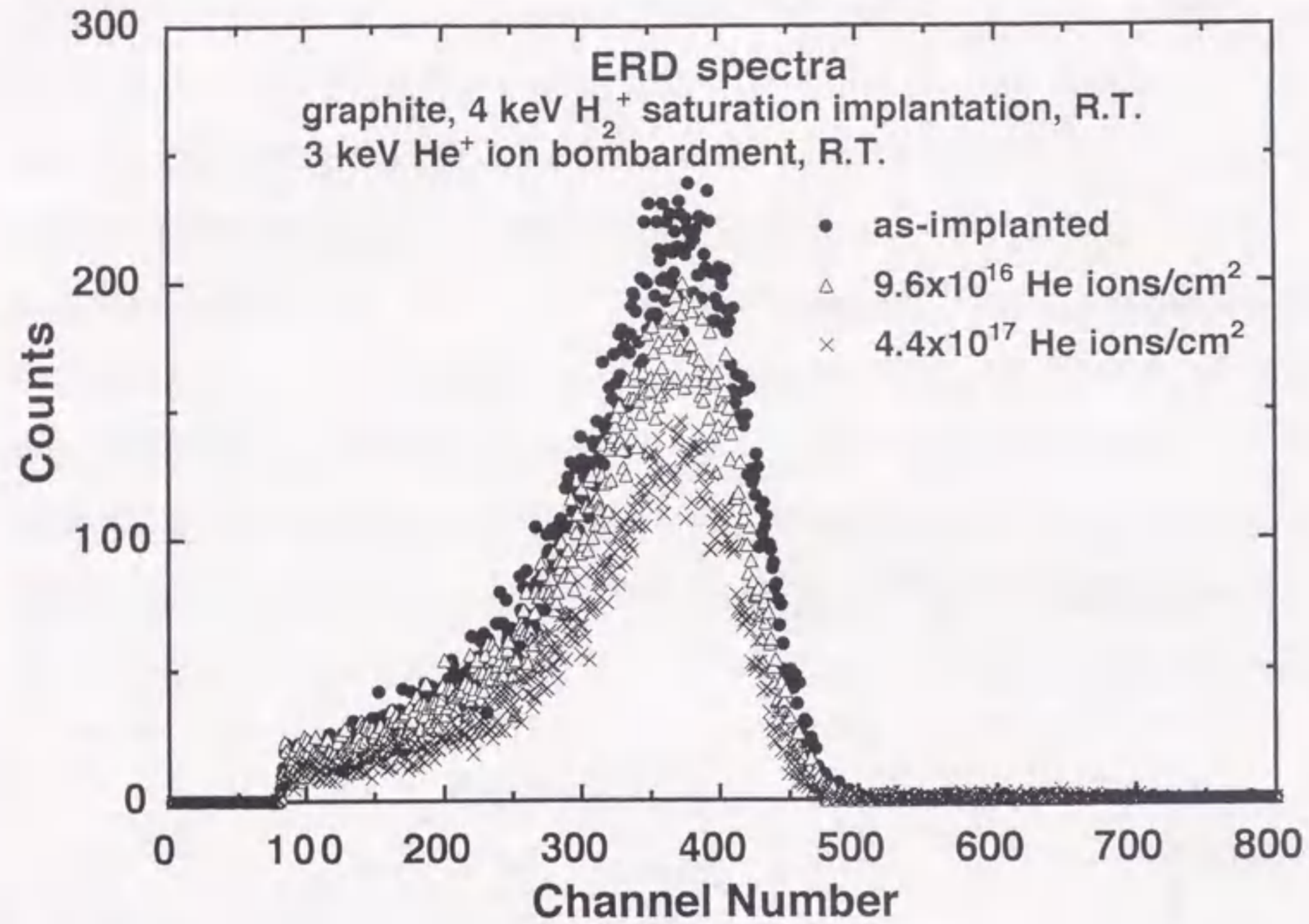


図4.3 室温で4keV H<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン飽和注入後、3keV He<sup>+</sup>イオン照射された黒鉛から得られたHのERDスペクトル。●はH飽和注入直後、△および×はそれぞれ9.6x10<sup>16</sup>ions/cm<sup>2</sup>および4.4x10<sup>17</sup>ions/cm<sup>2</sup>のHe<sup>+</sup>イオン照射後に測定された。ERD測定のプロブビームは1.7MeVの<sup>4</sup>He<sup>+</sup>イオンである。

照射量の増加と共に減少することがわかる。

各照射後に得られたERDスペクトルのピーク高さを飽和注入後に得られたERDスペクトルのピーク高さで規格化した。0.8~1.5MeV、60~200keVおよび3keVの各入射エネルギーにおける減衰曲線を照射量の関数としてそれぞれ図4.4(a)、図4.4(b)、図4.5および図4.6に示す。図4.4(a)、図4.5および図4.6は捕捉Hに対する減衰曲線を表し、図4.4(b)は捕捉Dに対する減衰曲線を表す。図4.4(a)および図4.4(b)から黒鉛中の水素濃度は、He<sup>+</sup>イオン照射の初期に多く減少し、照射量の増加に伴い極めてゆっくり減少することがわかる。また、He<sup>+</sup>イオン照射量に対する水素濃度の減衰率は、入射エネルギーの減少と共に増加することがわかる。さらに、捕捉Hの減衰率は捕捉Dの減衰率に比べて大きいことがわかる。これは、HがDよりも再放出され

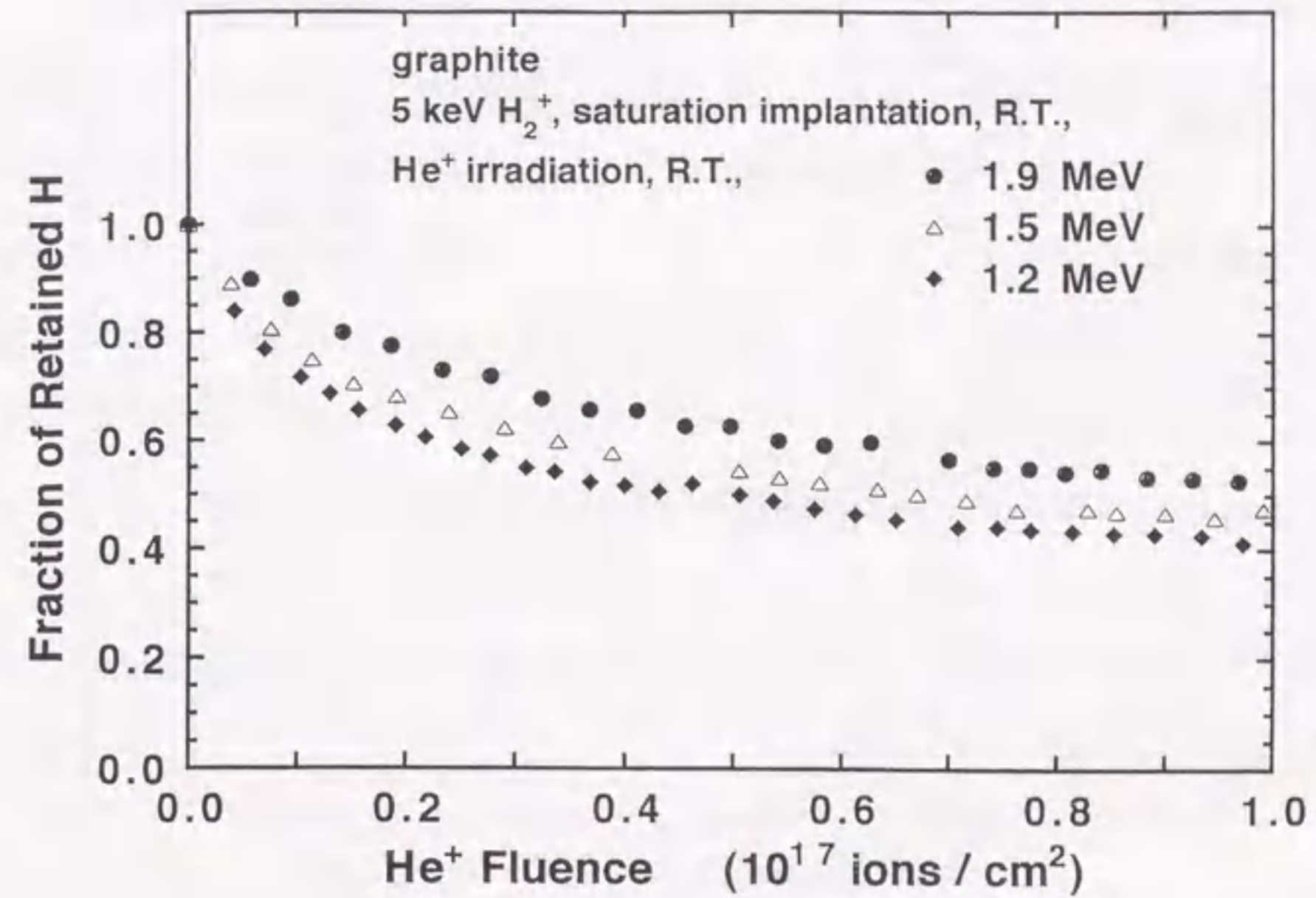


図4.4(a) He<sup>+</sup>イオン照射量に対する黒鉛中の捕捉H濃度の減衰曲線。入射エネルギーは1.2MeV(◆)、1.5MeV(△)および1.9MeV(●)である。

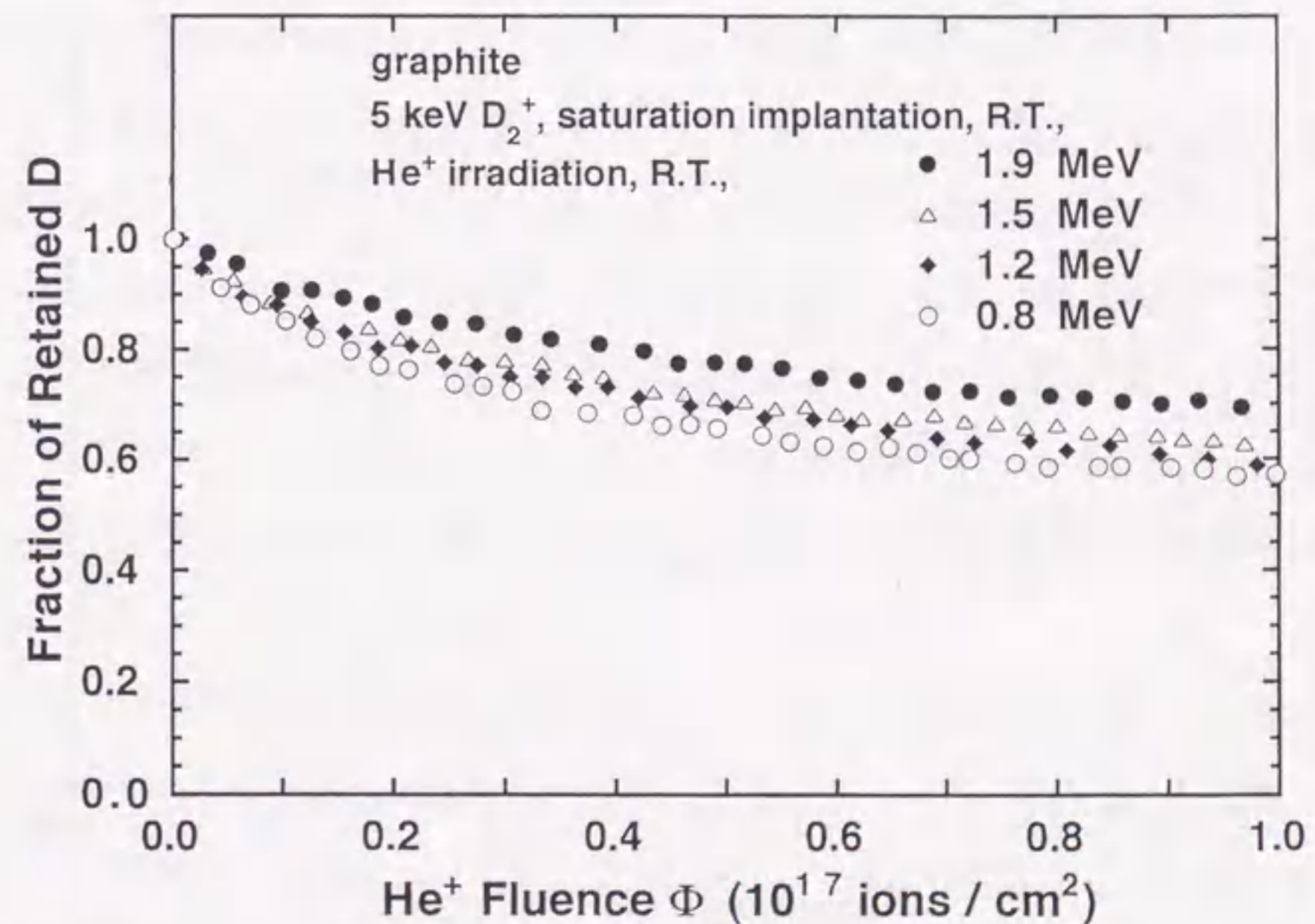


図4.4(b) He<sup>+</sup>イオン照射量に対する黒鉛中の捕捉D濃度の減衰曲線。入射エネルギーは0.8MeV(○)、1.2MeV(◆)、1.5MeV(△)および1.9MeV(●)である。

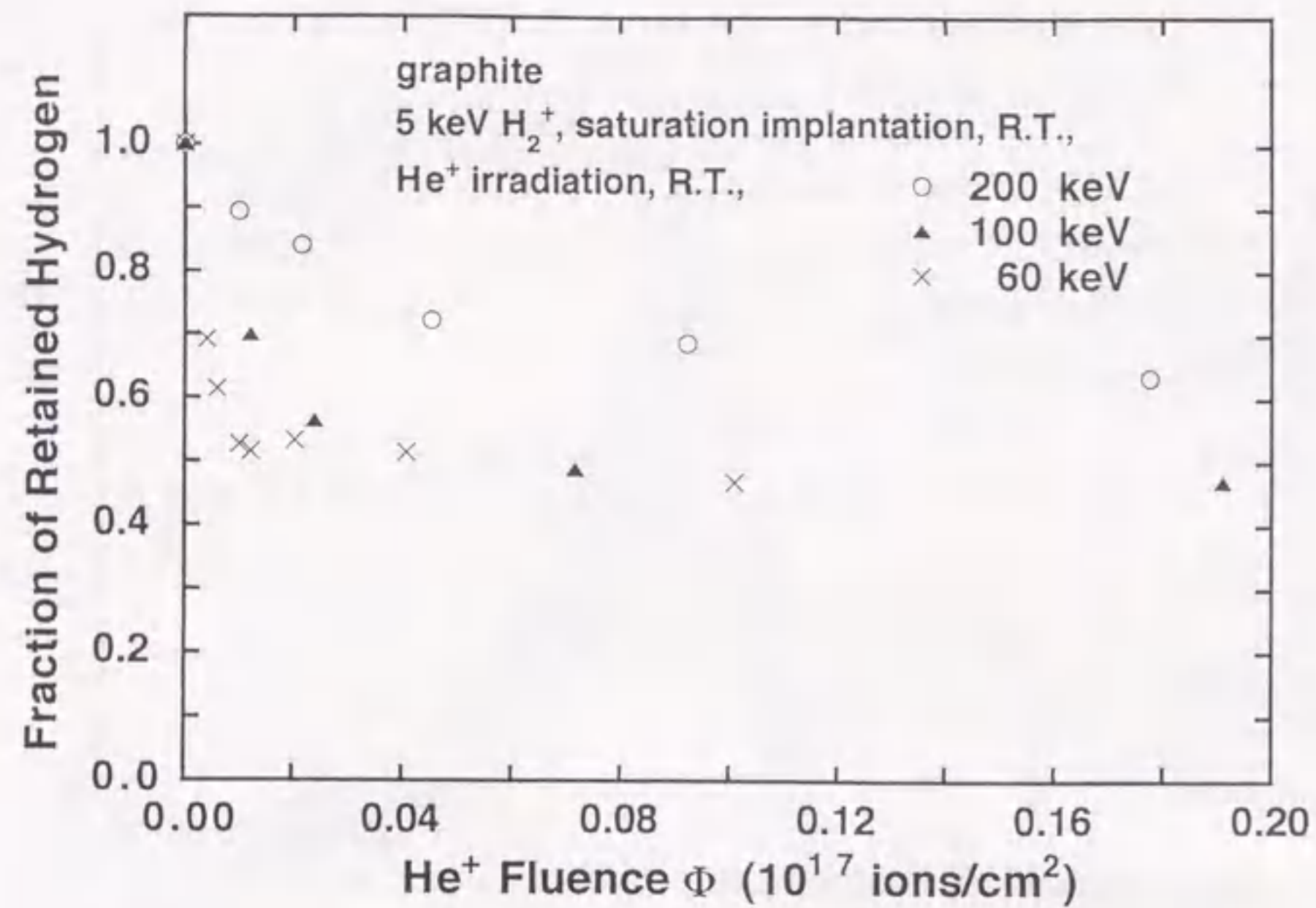


図4.5 He<sup>+</sup>イオン照射量に対する黒鉛中の捕捉H濃度の減衰曲線。入射エネルギーは60keV(x)、100keV(▲)および200keV(O)である。

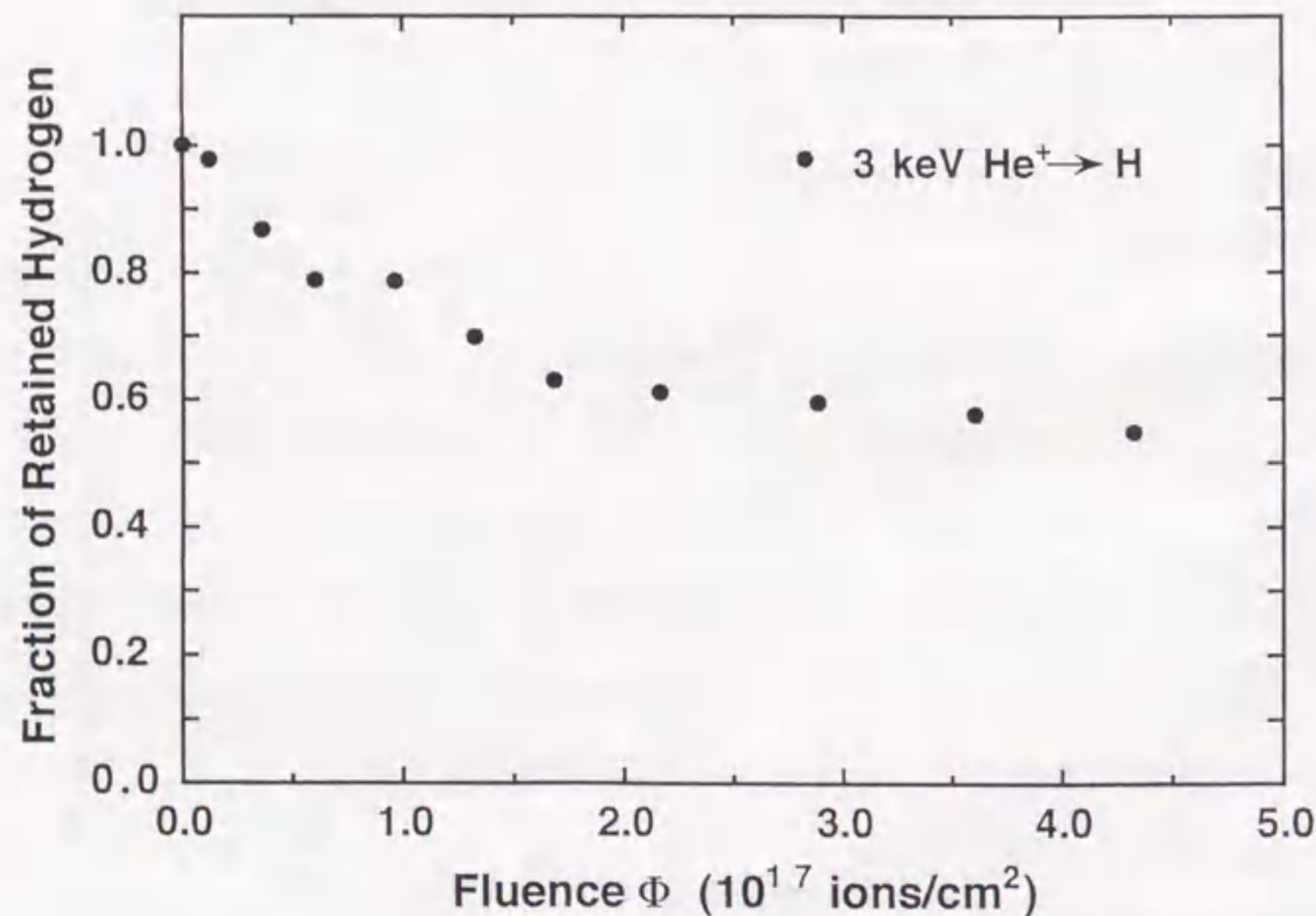


図4.6 3keVHe<sup>+</sup>イオン照射量に対する黒鉛中の捕捉H濃度の減衰曲線。

やすいことを示し、同位体差を表す。図4.5から60~200keVのHe<sup>+</sup>イオン衝撃に対し、黒鉛中の捕捉H濃度は、照射初期に急激に減少した後、飽和捕捉濃度に対して約1/2の値で一定になることがわかる。また、イオン衝撃による捕捉H濃度の減衰率は、MeVHe<sup>+</sup>イオン衝撃実験の結果と同じく入射エネルギーの減少と共に増加する。これらの結果は、数十keV以上のエネルギー範囲では、イオン衝撃による水素の再放出量が入射He<sup>+</sup>イオンのエネルギーに依存することを示している。また、図4.6から3keVのHe<sup>+</sup>イオン衝撃に対し、黒鉛中の捕捉H濃度は、照射量の増加と共に徐々に減少することがわかる。図4.4(a)および図4.5と比較すると、3keVHe<sup>+</sup>イオン衝撃による捕捉H濃度の減衰率は、数十keV以上のHe<sup>+</sup>イオン衝撃における値より小さいことがわかる。

#### 4.3.2 イオン衝撃脱捕獲断面積 $\sigma_d$ および再結合係数 $K$ と捕獲係数 $\Sigma_T$ の比 $K/\Sigma_T$

式(2.8)を図4.4(a)、図4.4(b)、図4.5および図4.6の減衰曲線に最適することで、動き得る水素原子と捕獲された水素原子との再結合係数 $K$ および動き得る水素原子の捕獲座への捕獲係数 $\Sigma_T$ との比 $K/\Sigma_T$ 、および捕獲座に捕獲された水素原子がイオン衝撃により脱捕獲する断面積 $\sigma_d$ を決定する。実験条件より、定常状態に達するまで照射を行ったので、捕獲座濃度 $C_0$ は捕獲された水素の初期濃度 $n_0$ と等しいと仮定する( $C_0=n_0$ )。Φに対する $n_T(\Phi)$ の実験データを式(2.8)に代入し、Log-Logプロットしたときに傾き45°の直線が照射初期において得られるように $K/\Sigma_T$ の値を決定した。図4.4(a)、図4.4(b)、図4.5および図4.6に対するLog-Logプロットを図4.7(a)、図4.7(b)、図4.8および図4.9に示す。HおよびDに対する $K/\Sigma_T$ の値は、入射He<sup>+</sup>イオンのエネルギーに依存せず、それぞれ約0.2および0.1である(図4.10)。

HおよびDに対する $K/\Sigma_T$ の最適値から求めた脱捕獲断面積 $\sigma_d$ の値を入射He<sup>+</sup>イオンの入射エネルギーに対して図4.11に示す。図4.11から、 $\sigma_d$ の値は数十keV以上のエネルギー範囲において入射エネルギーに反比例して減少していることがわかる。また、Hに対する $\sigma_d$ の値はDに対する $\sigma_d$ の値の約二倍である。図4.11中の実線は、後で詳しく述べるが、HおよびDの脱捕獲が入射He<sup>+</sup>イオンにより生成された反跳炭素原子に



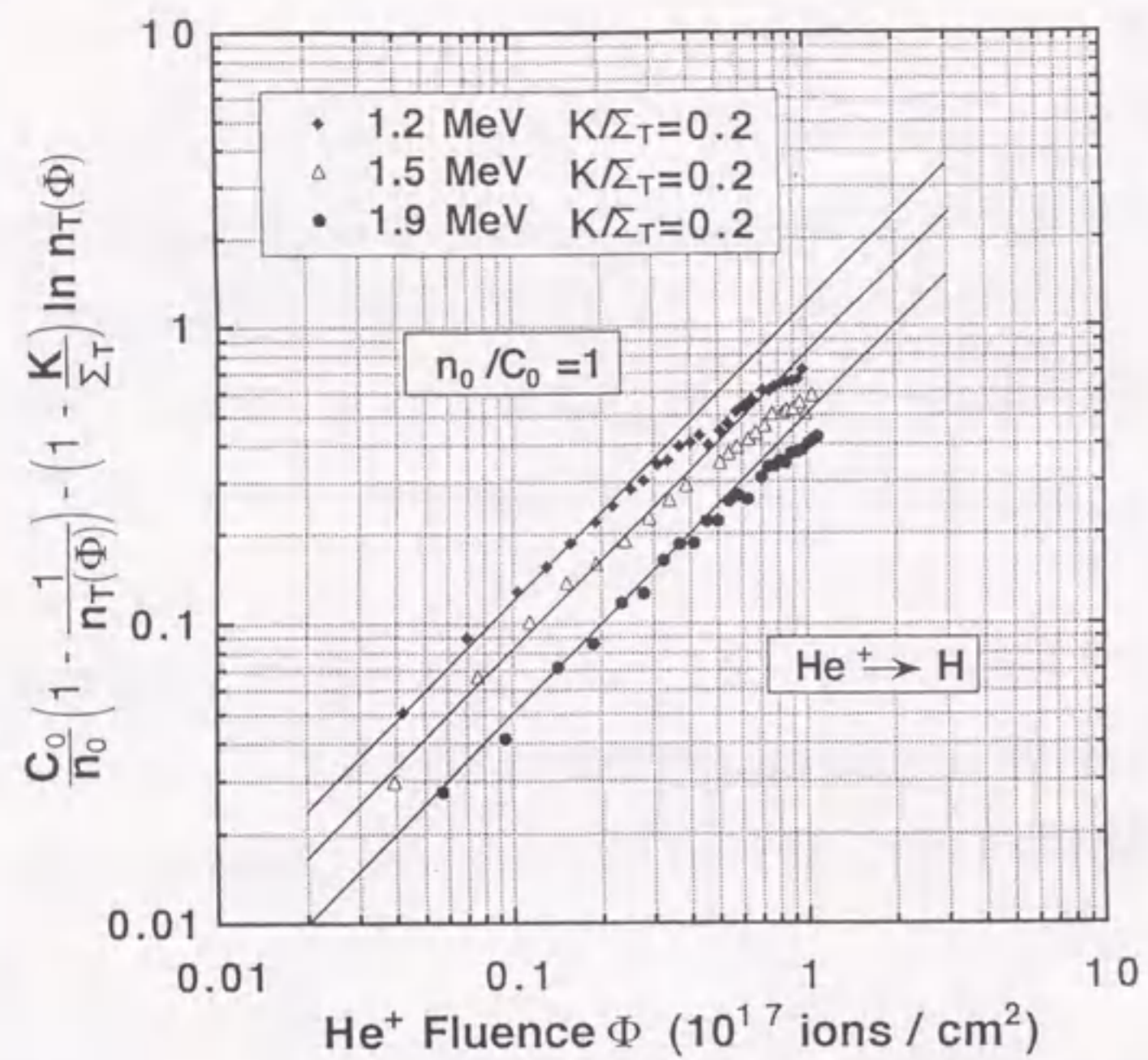


図4.7(a) He<sup>+</sup>イオン照射量Φに対する $(C_0/n_0)(1-1/n_T(\Phi))-(1-K/\Sigma_T)\ln n_T(\Phi)$ のLog-Logプロット。 $K/\Sigma_T$ の値は、式(2.8)を図4.4(a)の減衰曲線にベストフィットすることにより求められた。

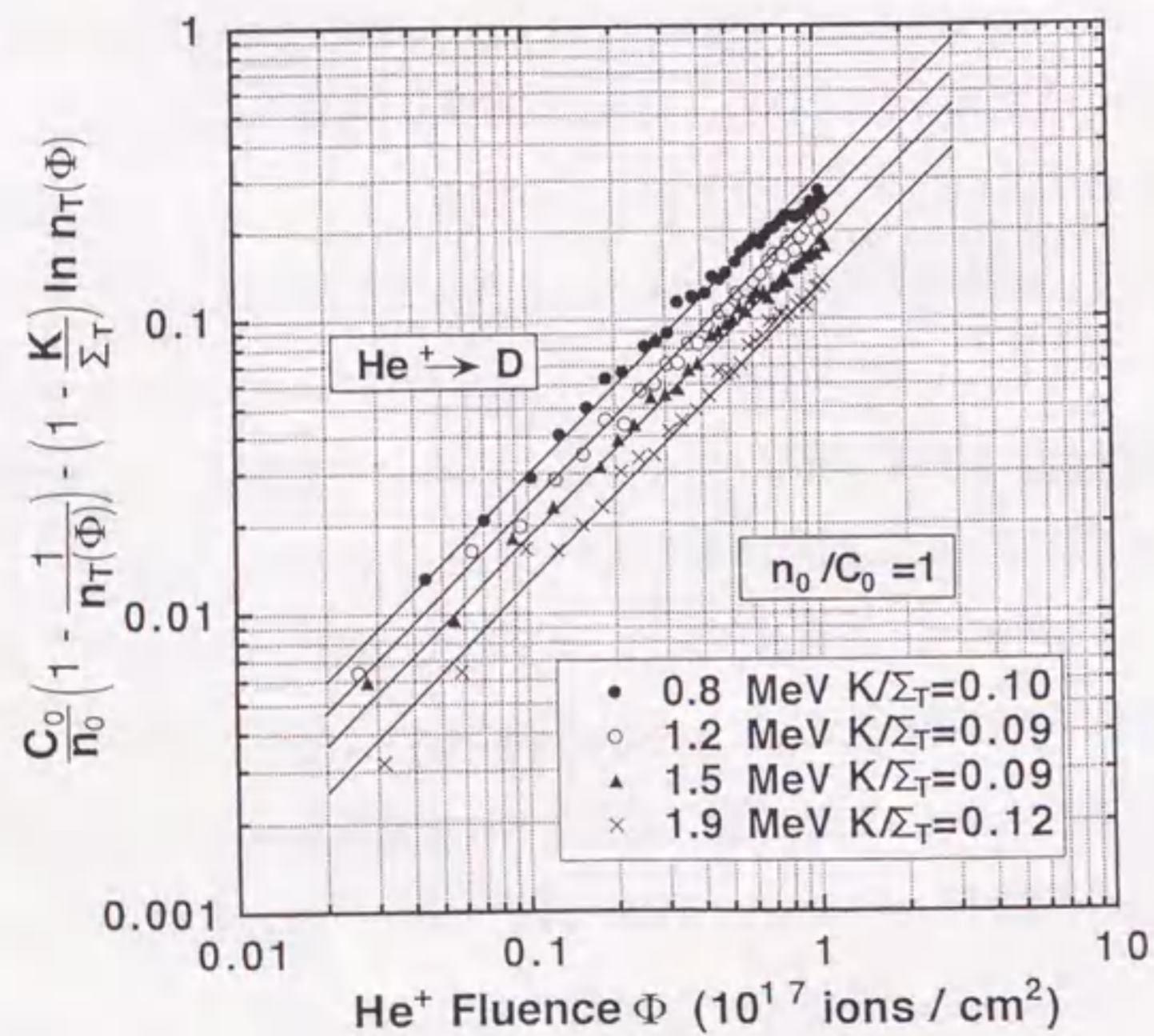


図4.7(b) He<sup>+</sup>イオン照射量Φに対する $(C_0/n_0)(1-1/n_T(\Phi))-(1-K/\Sigma_T)\ln n_T(\Phi)$ のLog-Logプロット。 $K/\Sigma_T$ の値は、式(2.8)を図4.4(b)の減衰曲線にベストフィットすることにより求められた。

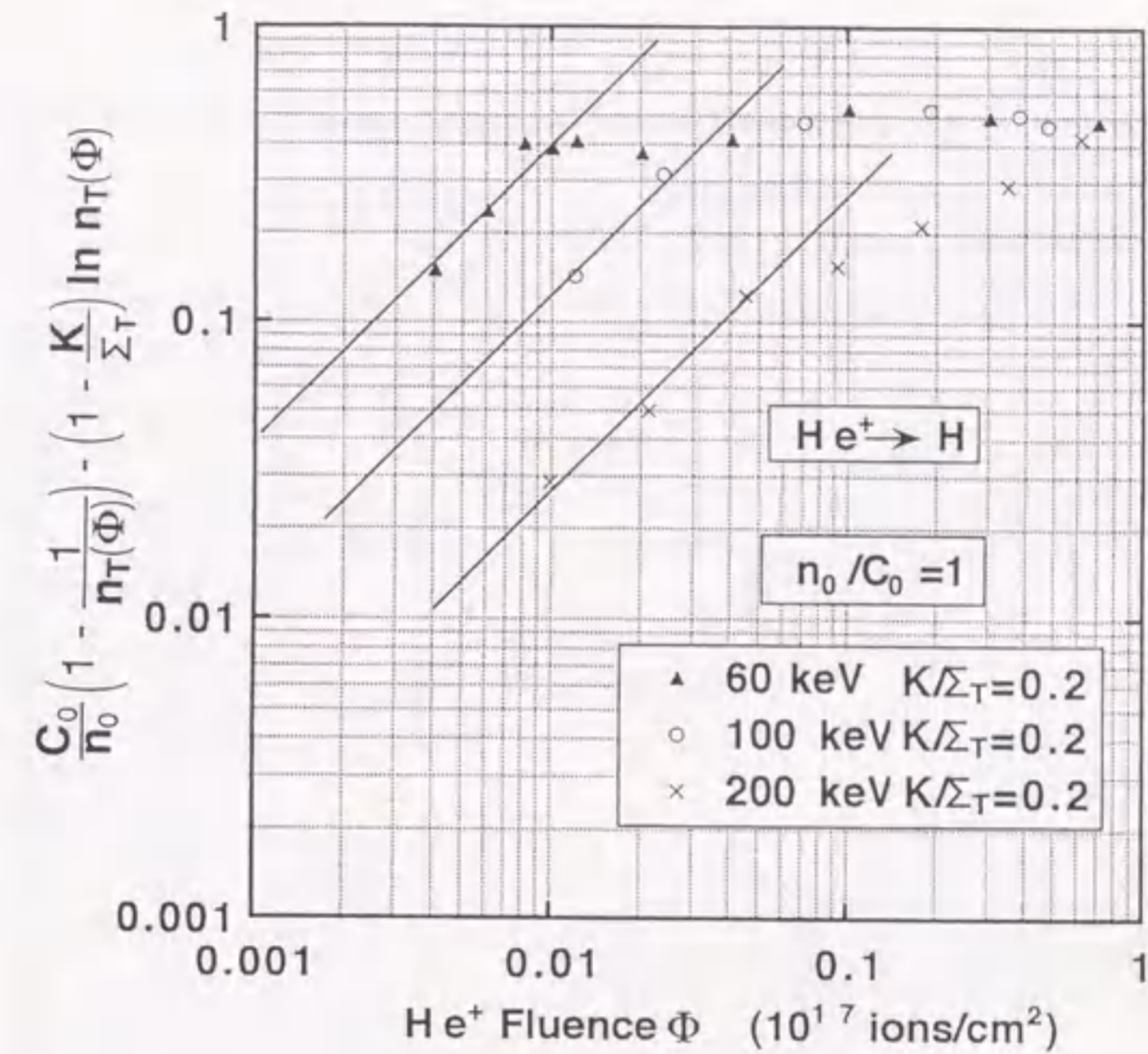


図4.8 He<sup>+</sup>イオン照射量Φに対する $(C_0/n_0)(1-1/n_T(\Phi))-(1-K/\Sigma_T)\ln n_T(\Phi)$ のLog-Logプロット。 $K/\Sigma_T$ の値は、式(2.8)を図4.5の減衰曲線にベストフィットすることにより求められた。

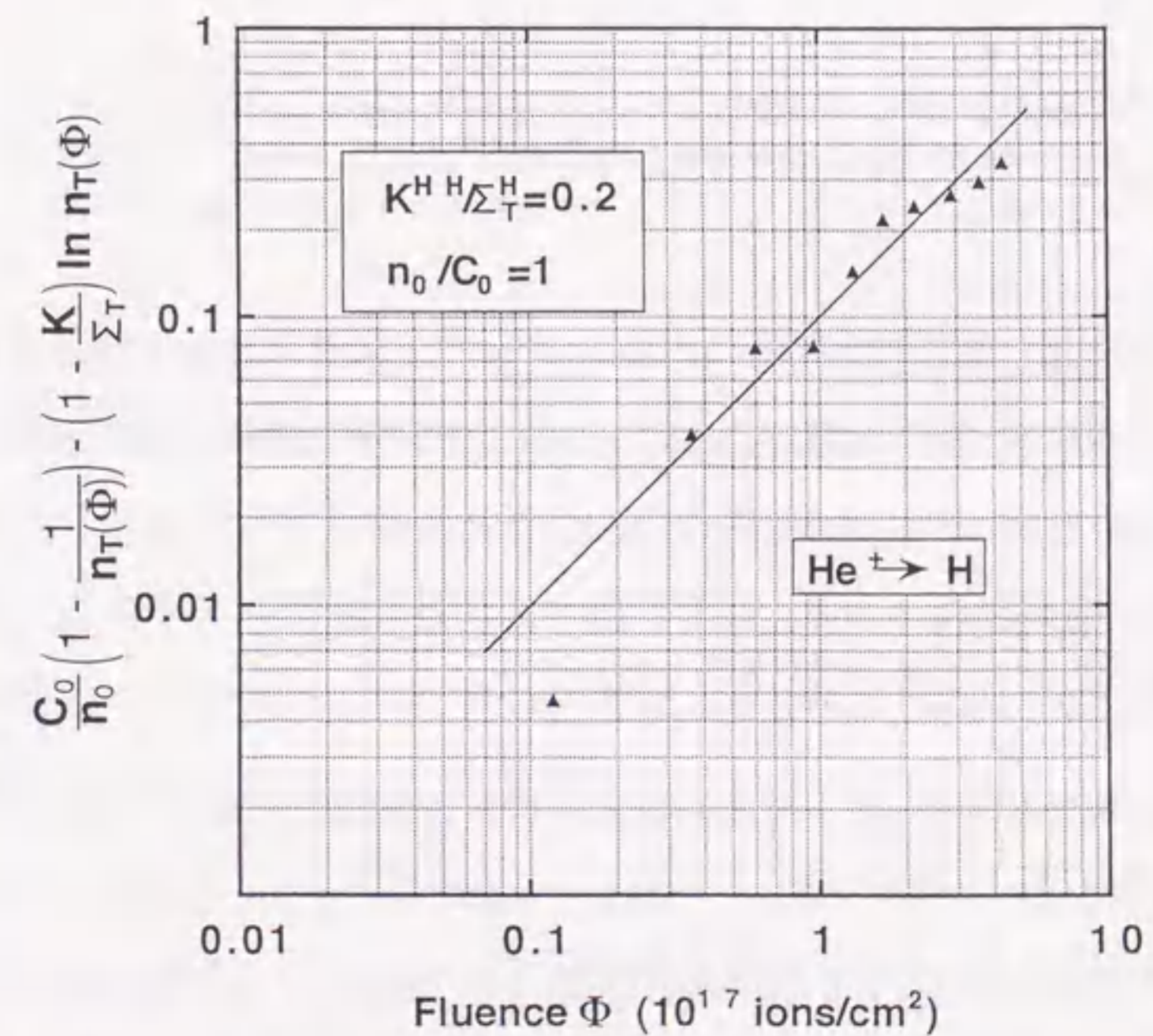


図4.9 3keV He<sup>+</sup>イオン照射量Φに対する $(C_0/n_0)(1-1/n_T(\Phi))-(1-K/\Sigma_T)\ln n_T(\Phi)$ のLog-Logプロット。 $K/\Sigma_T$ の値は、式(2.8)を図4.6の減衰曲線にベストフィットすることにより求められた。

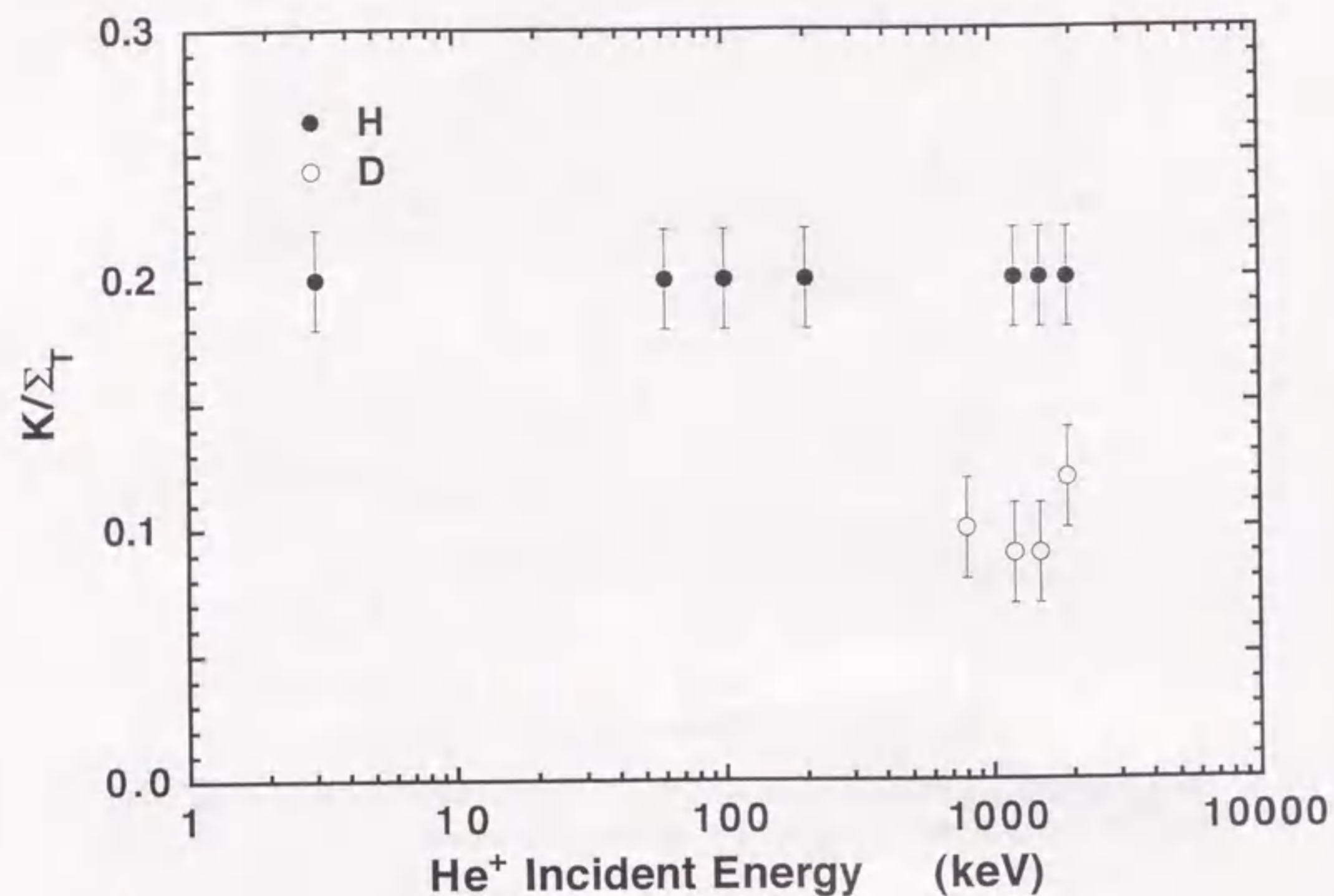


図4.10 HおよびDに対する $K/\Sigma_T$ のエネルギー依存性。HおよびDに対する $K/\Sigma_T$ の値は、 $\text{He}^+$ イオン照射エネルギーに依存せずにそれぞれ $K^{\text{HH}}/\Sigma_T^{\text{H}}=0.2$ および $K^{\text{DD}}/\Sigma_T^{\text{D}}=0.1$ である。

よる弾性はじき出しにより生じるとするモデルに基づき計算した理論値であり、数十keV以上で実験をよく再現している。このことから、捕獲された水素原子のイオン衝撃による脱捕獲は弾性衝突で生じることがわかる。

#### 4.4 考察

図4.1~図4.3のERDスペクトルから黒鉛中の水素濃度は、深さ方向に対して同程度の割合で減少することがわかる。これは、水素の $\text{He}^+$ イオン衝撃による再放出過程が、水素原子の表面拡散による再結合ではなく、黒鉛中における局所的な水素原子の再結合による分子形成とその生成分子の表面への速い輸送であることを示す。

図4.4~図4.6の減衰曲線から $\text{He}^+$ イオン衝撃による黒鉛中の水素濃度の減衰率は、

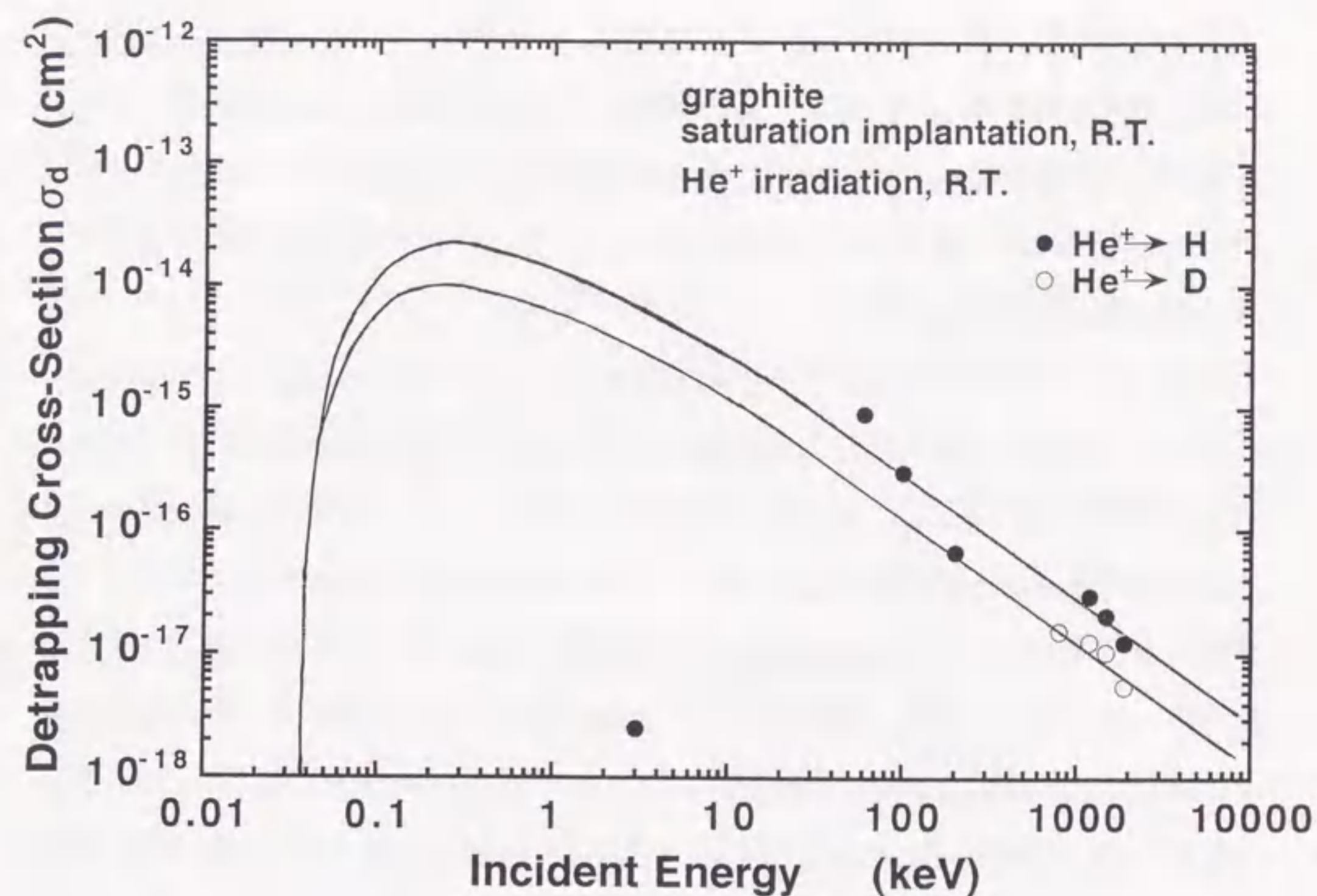


図4.11 HおよびDに対する $\sigma_d$ のエネルギー依存性。実線は、水素の脱捕獲が入射 $\text{He}^+$ イオンにより生成された反跳炭素原子による弾性はじき出しにより生じるとするモデルに基づき計算した理論値である。

$\text{He}^+$ イオン照射の初期に大きく、 $\text{He}^+$ イオン照射量の増加に伴い小さくなることわかる。この水素濃度の減衰率の変化は、次のように説明できる。 $\text{He}^+$ イオン照射初期では、黒鉛中に水素が飽和した状態で全ての捕獲座に水素原子によって占められるので、イオン衝撃により脱捕獲した水素原子は、黒鉛中の捕獲座に再捕獲されるよりも捕獲された水素原子と再結合し、再放出される。その後、照射量の増加につれて空の捕獲座が増加するので、脱捕獲した水素原子は、捕獲された水素原子と再結合するよりも捕獲座に再捕獲されるようになり、水素濃度の減衰率が照射初期よりも小さくなると思われる。言い換えれば、イオン衝撃による黒鉛中の捕捉水素濃度の減少により、脱捕獲した水素原子の平均移動距離が捕獲された水素原子の平均存在距離よりも小さくなるためと説明できる。

図4.4(a)、図4.4(b)および図4.5によると、イオン衝撃による水素濃度の初期減衰率は、入射エネルギーの減少に伴い増加する。これは、衝突断面積が大きくなるためであり、弾性衝突がイオン衝撃による水素再放出過程に大きく寄与することを示す<sup>9)</sup>。また、図4.4(a)および図4.4(b)を比較するとHの減衰率はDの減衰率よりも大きく、同位体効果がみられる。

照射初期で式(2.8)を実験データに最適化するよう、再結合係数 $K$ と捕獲係数 $\Sigma_T$ との比 $K/\Sigma_T$ の値を決定した。しかしながら、図4.7(a)、図4.7(b)および図4.8から、実験値は照射量が増加し、捕捉水素の濃度が飽和捕捉濃度に対して半分近くになると直線からずれることがわかる。ここで、このずれについて考察する。黒鉛にイオン注入された水素の飽和捕捉濃度は、 $H/C=0.4$ (炭素原子に対する捕捉H原子の比)<sup>2,6,7)</sup>と報告されている。本研究では、1000K以上の加熱実験を行い、飽和捕捉濃度に対して数%の水素が欠陥位置( $\sigma$ 結合)に存在することを確認しており、残りの炭素原子に対して約1/3の捕捉水素原子は、黒鉛中の面間位置( $\pi$ 結合)に存在すると推測している<sup>10,11)</sup>。イオン衝撃により欠陥から脱捕捉された水素原子は、直ちに欠陥に再捕捉されると考えると、黒鉛中の捕捉水素濃度が飽和捕捉濃度に対して半分近くになると、面間位置に存在する水素濃度は炭素原子に対して約1/6になる。この値は、水素原子は6個の炭素原子に囲まれていることを示し、イオン衝撃により面間位置から脱捕捉された水素原子は、直ちに再捕捉されることを意味する。このため実験値が直線からずれると推測している。一方、3keVHe<sup>+</sup>イオン衝撃の場合、黒鉛中の捕捉H濃度は、 $4.0 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>まで照射しても飽和捕捉濃度に対して6割程度保持されており、Log-Logプロットの直線からずれないことが図4.9からわかる。これは、上述の推測が妥当であることを示している。

図4.7~図4.10から $K/\Sigma_T$ の値は、HおよびDに対してそれぞれHe<sup>+</sup>イオン照射エネルギーに依存せずに $K^{HH}/\Sigma_T^H=0.2$ および $K^{DD}/\Sigma_T^D=0.1$ である。 $K^{ii}/\Sigma_T^i$ の値が入射エネルギーに依存しないことについては後で述べる。ここでは、HおよびDに対する $K^{ii}/\Sigma_T^i$ の値の同位体差について考察する。 $\Sigma_T^i$ および $K^{ii}$ は、拡散律速反応モデルによるとそれぞれ $\Sigma_T^i=4\pi r_T D^i \eta^i$ および $K^{ii}=4\pi r_R^i D^i \xi^i$ と表される<sup>5)</sup>。すなわち、HおよびDに対し

それぞれ $\Sigma_T^H=4\pi r_T D^H \eta^H$ 、 $\Sigma_T^D=4\pi r_T D^D \eta^D$ 、 $K^{HH}=4\pi r_R^{HH} D^H \xi^{HH}$ および $K^{DD}=4\pi r_R^{DD} D^D \xi^{DD}$ と表される。ここで、 $D^i$ はイオン衝撃により捕捉座から脱捕捉された水素原子 $i$ の拡散係数、 $r_T$ は捕捉における実効的な半径、 $r_R^i$ は動き得る水素原子 $i$ と捕捉された水素原子 $i$ 間の再結合における実効的な半径である。 $4\pi r_T D^i$ および $4\pi r_R^i D^i$ は、 $D^i$ で拡散している水素原子 $i$ と平均振幅 $r_T$ で熱振動している捕捉座(炭素原子)が出会う確率、 $D^i$ で拡散している水素原子 $i$ と平均振幅 $r_R^i$ で熱振動している捕捉された水素原子が出会う確率を表す。 $\eta^i$ は動き得る水素原子 $i$ が捕捉座に捕捉される確率、 $\xi^i$ は動き得る水素原子 $i$ と捕捉された水素原子 $i$ が再結合して水素分子 $ii$ を形成する確率を表す。 $K^{ii}/\Sigma_T^i$ 中の $D^i$ は消去され、 $K^{ii}/\Sigma_T^i=r_R^i \xi^i / r_T \eta^i$ となる。炭素原子の平均振幅が $r_T$ に寄与するので、同位体効果はみられない。動き得る水素原子と捕捉された水素原子の熱振動の平均振幅および固有振動数が $r_R^i$ 、 $\eta^i$ および $\xi^i$ に寄与するので、 $r_R^{HH}$ および $\eta^H$ の値は $r_R^{DD}$ および $\eta^D$ の値よりも $\sqrt{M_D/M_H}$ 倍、 $\xi^{HH}$ の値は $\xi^{DD}$ の値よりも $M_D/M_H$ 倍大きくなると考えられる。ここで、 $M_H$ と $M_D$ はそれぞれHとDの質量を表す。したがって、Hに対するDの $K^{ii}/\Sigma_T^i$ の値は、 $(K^{HH}/\Sigma_T^H)/(K^{DD}/\Sigma_T^D)=(r_R^{HH} \xi^{HH} / r_T \eta^H) / (r_R^{DD} \xi^{DD} / r_T \eta^D) \propto M_D/M_H=2.0$ と評価され、実験値とよく一致することがわかる。これより、Tに対する $K^{TT}/\Sigma_T^T$ の値は、同位体比より0.067と予測される。

次に、黒鉛における水素のイオン衝撃による脱捕捉過程のメカニズムについて考察する。このメカニズムとして(1)イオン衝撃による水素の脱捕捉は、He<sup>+</sup>イオンによる直接的なはじき出しによって生じる、(2)イオン衝撃による水素の脱捕捉は、入射He<sup>+</sup>イオンが生成した反跳炭素による弾性はじき出しで生じるとする二通りのモデルを考えることができる。

モデル(1)の場合、Coulomb potentialを用いて脱捕捉断面積を計算すると、MeVのエネルギー範囲における脱捕捉断面積は $10^{-19}$  cm<sup>2</sup>であった。この値は、実験値と比較すると二桁小さく、モデル(1)の過程は水素の脱捕捉に影響しないことを示す。

モデル(2)の場合、Thomas-Fermi potentialのpower-law近似<sup>9)</sup>を用いて脱捕捉断面積が次のように求められる。入射エネルギー $E_0$ でHe<sup>+</sup>イオンによって生じる表面層 $R \sim R+dR$ 間に $T \sim T+dT$ 間のエネルギーをもった反跳炭素原子数 $N_C(T)dT$ は、

Kinchin-pease modelを用いると、次式で表される。

$$N_C(T)dT = N_C^0 dR \frac{\pi b^2}{4} T_{\max} \frac{1}{2} \ln \left( \frac{E_{p, \max}}{E_{dC}} \right) \frac{dT}{T^2} \quad (4.1)$$

ここで、 $N_C^0$ は標的炭素原子の数密度、 $E_{p, \max}$ は入射He<sup>+</sup>イオンからエネルギーを受け取った一次はじき出し反跳炭素原子の最大エネルギー( $E_{p, \max} > E_1$ の場合 $E_{p, \max} = E_1$ 、 $E_{p, \max} < E_1$ の場合 $E_{p, \max} = T_{\max}$ )、 $E_1$ は反跳炭素原子の電離のしきいエネルギー(12keV)、 $E_{dC}$ は炭素原子のはじき出しのしきいエネルギーおよび $b$ はHe<sup>+</sup>イオンと炭素原子との衝突における衝突直径である。 $T_{\max}$ および $b$ は、それぞれ $T_{\max} = 4M_{\text{He}}M_C E_0 / (M_{\text{He}} + M_C)^2$ および $b = (Z_{\text{He}}Z_C e^2 / E_0)(M_{\text{He}} + M_C) / M_C$ と表される。 $M_{\text{He}}$ と $M_C$ はそれぞれHeと炭素原子の質量、 $Z_{\text{He}}$ と $Z_C$ はそれぞれHeと炭素原子の原子番号および $e$ は電荷素量である。次に、エネルギー $E_1 \sim E_1 + dE_1$ 間の反跳炭素原子による水素のはじき出し断面積 $\sigma_d(E_0, E_1)$ は、C-H弾性衝突に対するpower-law近似におけるパラメータ $m_1$ を用いると次式で表される。

$$\sigma_d(E_0, E_1) = C_{m_1}^{C \rightarrow H}(E_1)^{-m_1} \frac{1}{m_1} \left[ \frac{1}{(E_{dH})^{m_1}} - \frac{1}{(v_1 E_1)^{m_1}} \right] \quad (4.2)$$

ここで、 $C_{m_1}^{C \rightarrow H}$ はC-H弾性衝突における微分断面積の特性定数、 $E_{dH}$ は水素のはじき出しのしきいエネルギーおよび $v_1$ はC-H弾性衝突での最大エネルギー賦与係数である。 $v_1$ は、 $v_1 = 4M_C M_H / (M_C + M_H)^2$ と表される。 $M_H$ は水素原子の質量である。したがって、反跳炭素原子による平均のはじき出し断面積 $\sigma_d(E_0)$ は、式(4.1)と式(4.2)を掛け合わせ、反跳炭素原子の最小エネルギー $E_{dC} + dE_{dH}/v_1$ から $E_{p, \max}$ まで積分することにより次式で表される。

$$\sigma_d(E_0) = \int_{E_{dC} + dE_{dH}/v_1}^{E_{p, \max}} \int_0^{R_L(T)} \sigma_d(E_0, E_1) N_C^0 dR \frac{\pi b^2}{8} T_{\max} \ln \left( \frac{E_{p, \max}}{E_{dC}} \right) \frac{dT}{T^2} \quad (4.3)$$

ここで、 $R_L(T)$ は、一次はじき出し反跳炭素原子がエネルギー $T$ をもった二次以上の

はじき出し反跳炭素原子を生成しながら核的エネルギー損失により静止するまでのlinear rangeである。一個の捕獲された水素原子のHe<sup>+</sup>イオンによる脱捕獲断面積は $\sigma_d(E_0)$ 、C-C弾性衝突におけるThomas-Fermi potentialに対するpower-law近似のパラメータ $m$ を用いると次式で表される。

$$\sigma_d(E_0) = \int_{E_{dC} + E_{dH}/v_1}^{E_{p, \max}} \frac{\pi}{2} \frac{Z_{\text{He}}^2 Z_C^2 e^4}{E_0} \frac{M_{\text{He}}}{M_C} \ln \left( \frac{E_{p, \max}}{E_{dC}} \right) \frac{dT}{T^2} \\ \times \int_{E_{dC} + E_{dH}/v_1}^T C_{m_1}^{C \rightarrow H}(E_1)^{-m_1} \frac{1}{m_1} \left[ \frac{1}{(E_{dH})^{m_1}} - \frac{1}{(v_1 E_1)^{m_1}} \right] \frac{1-m}{C_m^{C \rightarrow C}} E_1^{-1+2m} dE_1 \quad (4.4)$$

ここで、 $C_m^{C \rightarrow C}$ はC-C弾性衝突における微分断面積の特性定数を表す。炭素原子および水素原子のはじき出しのしきいエネルギーは、 $E_{dC} = 25\text{eV}$ および $E_{dH} = 2.0\text{eV}^4$ である。C-C間衝突、H-C間衝突およびD-C間衝突におけるThomas-Fermi potentialに対するpower-law近似のパラメータはそれぞれ $m = 1/3$ 、 $m_1 = 4/5$ および $m_1 = 3/4$ である<sup>8)</sup>。これらは、衝突時のエネルギー範囲および入射粒子と標的粒子の質量比から決定された。図4.11から、数十keV以上の入射エネルギーの範囲では実験値と理論値がよく一致していることがわかる。これは、このエネルギー範囲において仮定した(2)のモデルが妥当であることを示している。これより、反跳炭素原子の電離のしきいエネルギーが12keVであるから、反跳される炭素原子のエネルギーは、入射エネルギーが変化してもほぼ一定であり、その炭素原子によって反跳される水素原子のエネルギーも一定となるため、 $K^i/\Sigma T^i$ の値は入射エネルギーに依存しないと考えられる。また、図4.11から3keVの入射エネルギーにおける実験値は理論値と一致しないことがわかる。入射He<sup>+</sup>イオンと捕捉水素原子の投影飛程を一致させた場合、入射エネルギーをそのまま使用することができないと考えられ、反跳炭素原子と水素原子間の衝突時のエネルギー範囲が数eVであると推測される。したがって、イオン衝撃による水素原子のはじき出し断面積は小さくなると考えられる。次の章で、水素の低エネルギーイオン衝撃による脱捕獲のメカニズムについて考察する。

#### 4.5 結論

黒鉛に飽和注入された水素同位体の3keV~MeVHe<sup>+</sup>イオン衝撃による濃度変化をERD法を用いて測定した。He<sup>+</sup>イオン衝撃による黒鉛中の水素濃度の減衰率は、He<sup>+</sup>イオン照射の初期に大きく、He<sup>+</sup>イオン照射量の増加およびHe<sup>+</sup>イオン照射エネルギーの増加に伴い減少した。また、Hの減衰率はDの減衰率よりも大きいことがわかった。この同位体差は、He<sup>+</sup>イオンにより脱捕獲されたHと捕獲Hの再結合による再放出率が、Dの場合に比べ大きいことを示している。実験データを質量平衡方程式を用いて解析した結果、動き得る水素原子と捕獲座に捕獲された水素原子の再結合係数 $K$ と動き得る水素原子が黒鉛中の捕獲座へ捕獲される係数 $\Sigma_T$ との比 $K/\Sigma_T$ が、HおよびDに対してそれぞれHe<sup>+</sup>イオン照射エネルギーに依存せずに $K^{HH}/\Sigma_T^H=0.2$ および $K^{DD}/\Sigma_T^D=0.1$ と求められた。また、イオン衝撃脱捕獲断面積 $\sigma_d$ が決定された。HおよびDに対する $K/\Sigma_T$ の相違は、動き得る水素原子と捕獲された水素原子の熱振動による平均振幅および固有振動数の同位体効果に起因すると考えられる。イオン衝撃脱捕獲断面積 $\sigma_d$ のエネルギー依存性は、数十keV以上の入射エネルギーの範囲では、Thomas-Fermi potentialのpower-law近似を用いて求めた脱捕獲断面積の理論値とよく一致した。これは、このエネルギー範囲において、水素の脱捕獲は、He<sup>+</sup>イオン衝撃によるカスケード衝突によって生成された反跳炭素原子の弾性はじき出しで生じることを示す。

#### 参考文献

- 1) W. R. Wampler and S. M. Myers, J. Nucl. Mater. 111&112 (1982) 616.
- 2) J. Roth, B. M. U. Scherzer, R. S. Blewer, D. K. Brice, S. T. Picraux and W. R. Wampler, J. Nucl. Mater. 93&94 (1980) 601.
- 3) R. A. Langley, J. Nucl. Mater. 162-164 (1989) 1030.
- 4) K. Morita and Y. Hasebe, J. Nucl. Mater. 176&177 (1990) 213.
- 5) Y. Hasebe, M. Sonobe and K. Morita, J. Nucl. Sci. Technol. 29 (1992) 859.
- 6) B. L. Doyle, W. R. Wampler, D. K. Brice and S. T. Picraux, J. Nucl. Mater. 93&94 (1980) 551.

- 7) W. R. Wampler, D. K. Brice and C. W. Magee, J. Nucl. Mater. 102 (1981) 304.
- 8) H. H. Andersen and J. F. Ziegler, Hydrogen Stopping Powers and Ranges in All Elements, Plenum Press, New York, (1977).
- 9) K. B. Winterbon, P. Sigmund and J. B. Sanders, K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd. 37 No.14 (1970).
- 10) K. Morita, K. Ohtsuka and Y. Hasebe, J. Nucl. Mater. 162-164 (1989) 990.
- 11) B. Tsuchiya and K. Morita, J. Nucl. Mater. 220-222 (1995) 836.

## 第5章 黒鉛に注入されたHのD<sup>+</sup>イオン衝撃およびDのH<sup>+</sup>イオン衝撃による再放出

### 5.1 序論

実際の核融合プラズマ放電では、燃料であるDとTがプラズマから放出され、プラズマ対向壁に同時に照射される。水素は大きな同位体効果が期待されるので、DとTの両方がプラズマ対向壁中に捕捉される条件で水素リサイクリングをモデル化し、リサイクリング量を評価するためには、水素同位体間の衝突などの素過程における同位体効果を明らかにすることが必要である。Doyleら<sup>1,2)</sup>は、黒鉛に飽和注入されたDのH<sup>+</sup>イオン衝撃による濃度変化をERD法を用いて測定し、local mixing modelを用いて説明した。このモデルでは、衝突過程だけでなく、脱捕獲、再捕獲および局所的な分子形成再結合などの過程も含まれず、飽和注入後の水素濃度は、一つの水素原子が注入されると捕捉された他の水素原子が再放出され、結果として一定に保たれる。このモデルによる解析式は $n_D = n_{D,sat} \exp(-\sigma_d \phi_H)$ と表される。ここで、 $n_D$ は黒鉛中に捕捉されたDの濃度、 $n_{D,sat}$ はDの飽和捕捉濃度、 $\phi_H$ は入射H<sup>+</sup>イオンの照射量、 $\sigma_d$ はDのH<sup>+</sup>イオン衝撃による脱捕獲断面積である。この単純な式による指数関数的な減衰曲線は実験データと一致せず、水素同位体間の衝突などの素過程における同位体効果も明らかにされていない。

本章では、H<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオンが黒鉛に同時照射されたときの水素同位体の捕捉および再放出のモデルを確立するために、黒鉛に飽和注入されたHのD<sup>+</sup>イオン衝撃による濃度変化およびDのH<sup>+</sup>イオン衝撃による濃度変化をERD法を用いて測定し、その際の水素濃度の減衰曲線を質量平衡方程式を用いて解析する。これにより、黒鉛からの水素の再放出に関与する素過程の一つであるD<sup>+</sup>イオン衝撃による捕獲H原子の脱捕獲断面積およびH<sup>+</sup>イオン衝撃による捕獲D原子の脱捕獲断面積を求め、その同位体差について考察する。

### 5.2 HのD<sup>+</sup>イオン衝撃およびDのH<sup>+</sup>イオン衝撃再放出曲線の測定方法

超高真空装置(図3.2(a))に $1.3 \times 10^{-2}$ PaのH<sub>2</sub>あるいはD<sub>2</sub>ガスを導入し、黒鉛中の飛程が同じになるように、室温で5keV H<sub>2</sub><sup>+</sup>あるいは4keV D<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンビームを用いて注入した。このとき、黒鉛表面の法線に対して10°入射による表面からのHおよびDの距離は共に34.5nmであり<sup>3)</sup>、またH<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオン束は共に $2.2 \times 10^{13}$ ions/cm<sup>2</sup>・sに一致させた。H<sup>+</sup>イオン衝撃によるD再放出の実験では、Dが飽和注入された黒鉛に注入条件と同様に室温で5keVのH<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンを試料表面の法線に対して10°の入射角で照射し、H<sup>+</sup>イオン衝撃による黒鉛中のD濃度変化を測定した。このとき、ERDスペクトル中のHとDを分けやすくするために、1.7MeV He<sup>+</sup>イオンをプローブビームとして用いた。He<sup>+</sup>イオン束は $3.3 \times 10^{12}$ ions/cm<sup>2</sup>・sであり、一回の測定に用いたHe<sup>+</sup>イオン照射量は $6.0 \times 10^{14}$ ions/cm<sup>2</sup>であった。図4.4(a)および図4.4(b)のHe<sup>+</sup>イオン衝撃による黒鉛中の水素濃度の減衰率から、一回の測定による水素濃度の減衰量は、飽和濃度に対して0.2%と評価されるので、He<sup>+</sup>イオン照射による水素放出の影響は少ないといえる。D<sup>+</sup>イオン衝撃によるH再放出の実験では、Hが飽和注入された黒鉛に注入条件と同様に室温で4keVのD<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンを試料表面の法線に対して10°の入射角で照射し、D<sup>+</sup>イオン衝撃による黒鉛中のH濃度変化を測定した。

### 5.3 実験結果

#### 5.3.1 HのD<sup>+</sup>イオン衝撃およびDのH<sup>+</sup>イオン衝撃による再放出曲線

4keV D<sub>2</sub><sup>+</sup>の飽和注入直後、ならびに5keVのH<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンを $1.1 \times 10^{17}$ ions/cm<sup>2</sup>および $6.3 \times 10^{17}$ ions/cm<sup>2</sup>それぞれ照射したときのERDスペクトルを図5.1に示す。図5.1から黒鉛中のDの濃度は、H<sup>+</sup>イオン照射量の増加に伴い減少するが、H<sup>+</sup>イオンを $6.3 \times 10^{17}$ ions/cm<sup>2</sup>まで照射しても、Dは完全にHに置き換わることなく黒鉛中に残留することがわかる。一方、黒鉛中のHの濃度は、H<sup>+</sup>イオン照射量の増加に伴い増加することがわかる。飽和注入されたときの水素濃度を基準として規格化し、D<sup>+</sup>イオン照射時の残留H濃度およびH<sup>+</sup>イオン照射時の残留D濃度とイオン照射量との関係をそれぞれ図5.2に示す。図5.2から、捕捉H濃度の減衰率は照射量に対して捕捉D濃

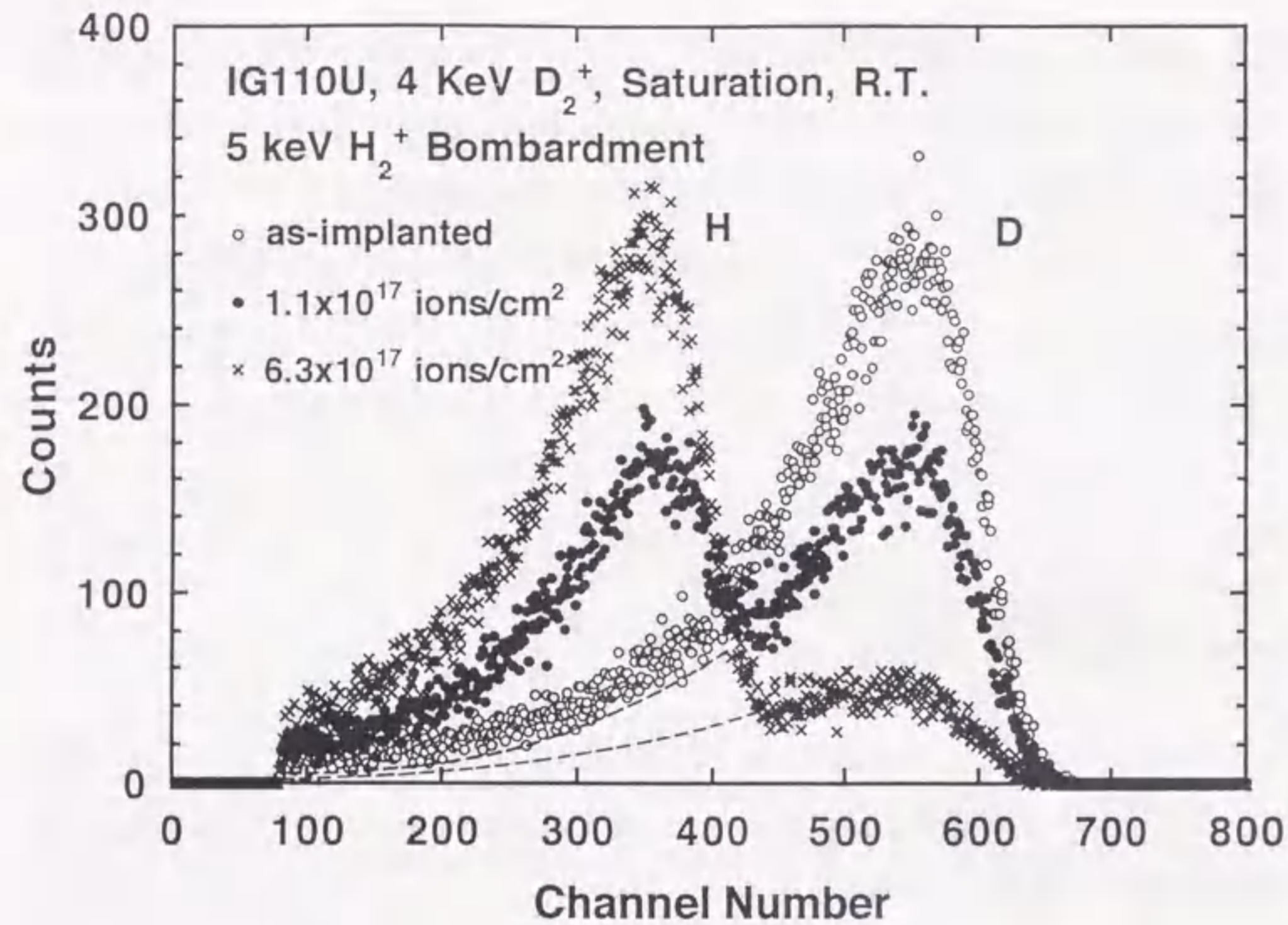


図5.1 室温で4keV D<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン飽和注入後、5keV H<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン照射された黒鉛から得られたHおよびDのERDスペクトル。○はD飽和注入直後、●および×はそれぞれ1.1×10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup>および6.3×10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup>のH<sup>+</sup>イオン照射後に測定された。ERD測定のプローブビームは1.7MeVの<sup>4</sup>He<sup>+</sup>イオンである。注入水素の入射エネルギーは、黒鉛中の捕捉Hおよび捕捉Dの表面からの距離が共に等しくなるように決められた。

度の減衰率よりも大きいことがわかる。

水素同位体のイオン衝撃による動き得る水素原子が黒鉛中の捕獲座へ捕獲される係数 $\Sigma_T$ と動き得る水素原子と捕獲座に捕獲された水素原子の再結合係数 $K$ との比 $K/\Sigma_T$ 、および捕獲座に捕獲された水素原子がイオン衝撃により脱捕獲する断面積 $\sigma_d$ を決定するために、イオン照射の初期段階における入射された水素原子と捕獲された水素原子間のHD混合分子形成による再放出を取り除いたイオン衝撃によるHおよびD濃度の減衰率が必要とされる。入射された水素原子と捕獲された水素原子間のHD混合分子形成による再放出を求め、未照射黒鉛(virgin)およびD(H)飽和注入黒鉛へのH<sup>+</sup>(D<sup>+</sup>)イオン照射によるH(D)捕捉実験を行った。H<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンをDが注

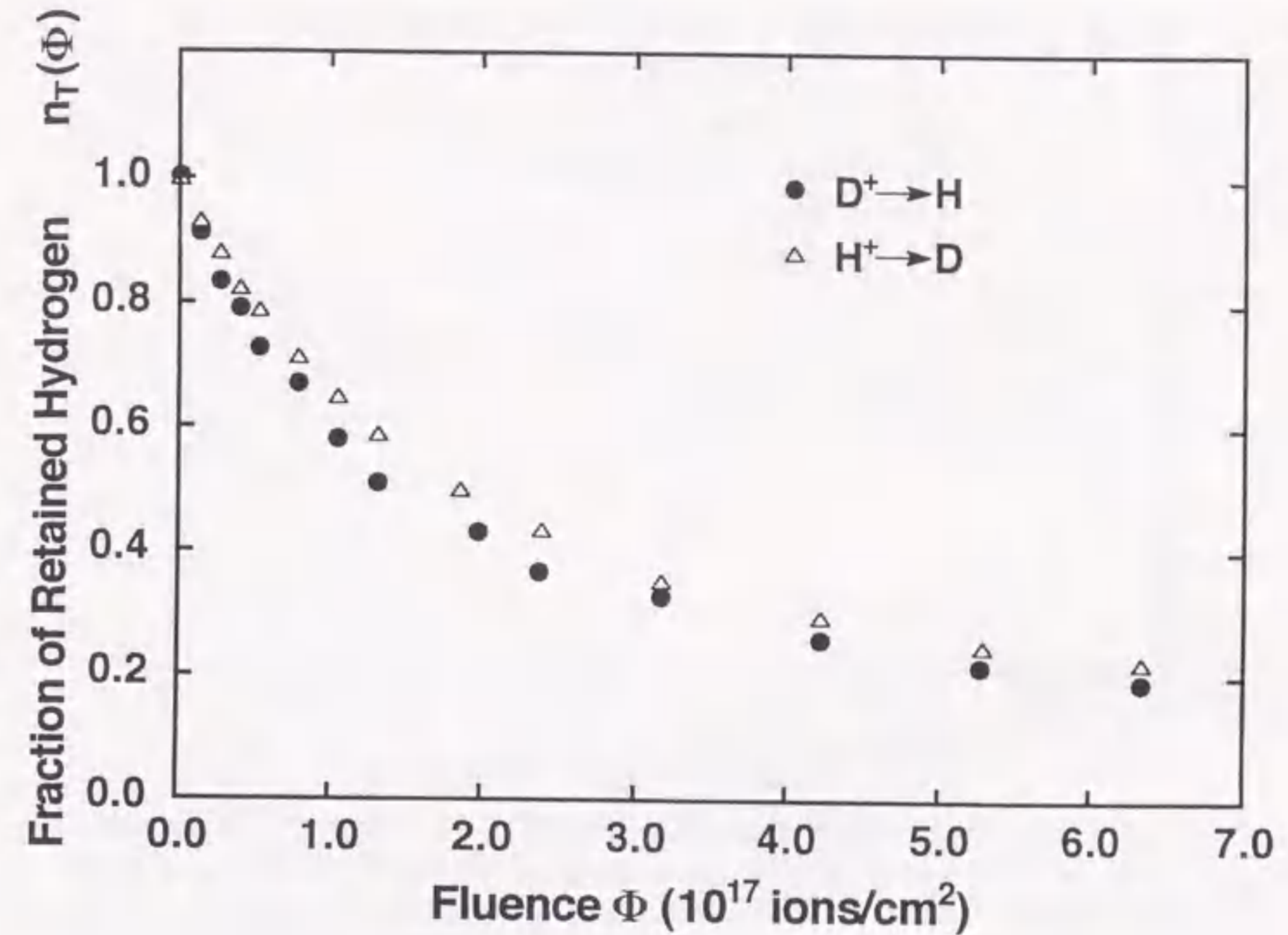


図5.2 黒鉛中に飽和注入されたHのD<sup>+</sup>イオン照射による減衰曲線(●)およびDのH<sup>+</sup>イオン照射による減衰曲線(△)。

入されていない黒鉛に照射した場合とDが飽和注入された黒鉛に照射した場合の捕捉量の比較を図5.3(a)に、D<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンをHが注入されていない黒鉛に照射した場合とHが飽和注入された黒鉛に照射した場合の捕捉量の比較を図5.3(b)に示す。黒鉛中に捕捉される水素濃度は、黒鉛中にHあるいはDが残留することで減少することがわかる。この減少量(図5.3(a)および図5.3(b)中の◇)は、入射H原子と捕獲D原子間または入射D原子と捕獲H原子間のHD混合分子形成による再放出を表すと考えられる。この再放出をHおよびDの減衰曲線に加え、入射された水素原子と捕獲された水素原子間のHD混合分子形成による再放出を取り除いた。このときに得られた減衰曲線を図5.4(a)および図5.4(b)に示す。図5.4(a)および図5.4(b)中の実線は、これから決定する $K/\Sigma_T$ および $\sigma_d$ の値と質量平衡方程式を用いて得られたH<sub>2</sub>あるいはD<sub>2</sub>分子形成による再放出を表す減衰曲線である。

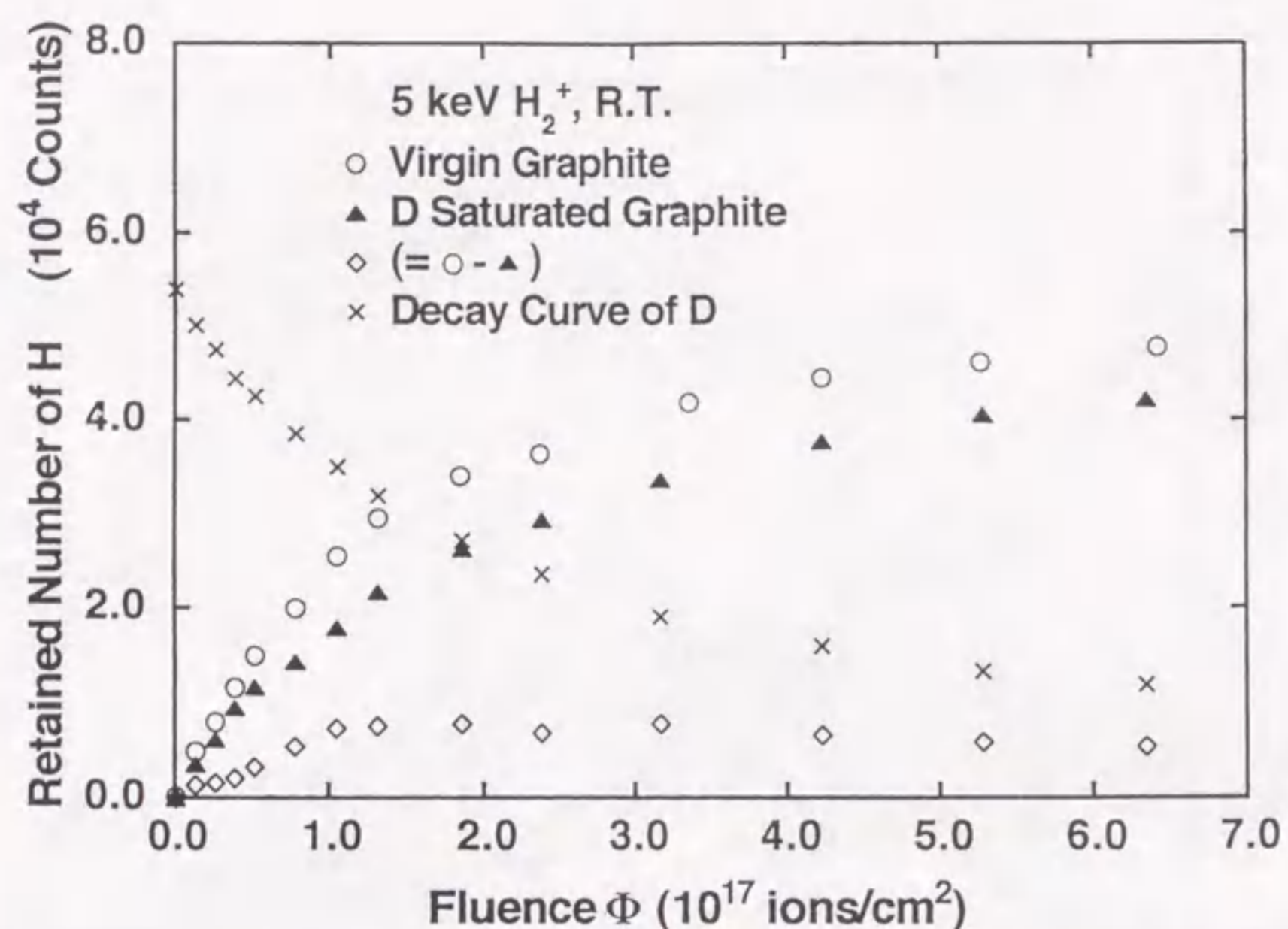


図5.3(a) 5keV $H_2^+$ イオン照射された黒鉛中のH濃度の過渡的捕捉曲線。○と▲はそれぞれDを注入していない黒鉛とDを飽和注入している黒鉛に照射したときの実験結果である。◇は○と▲との差であり、入射Hと捕獲DとのHD混合分子形成による再放出量を表す。xは捕捉D濃度のHイオン衝撃による減衰曲線である。

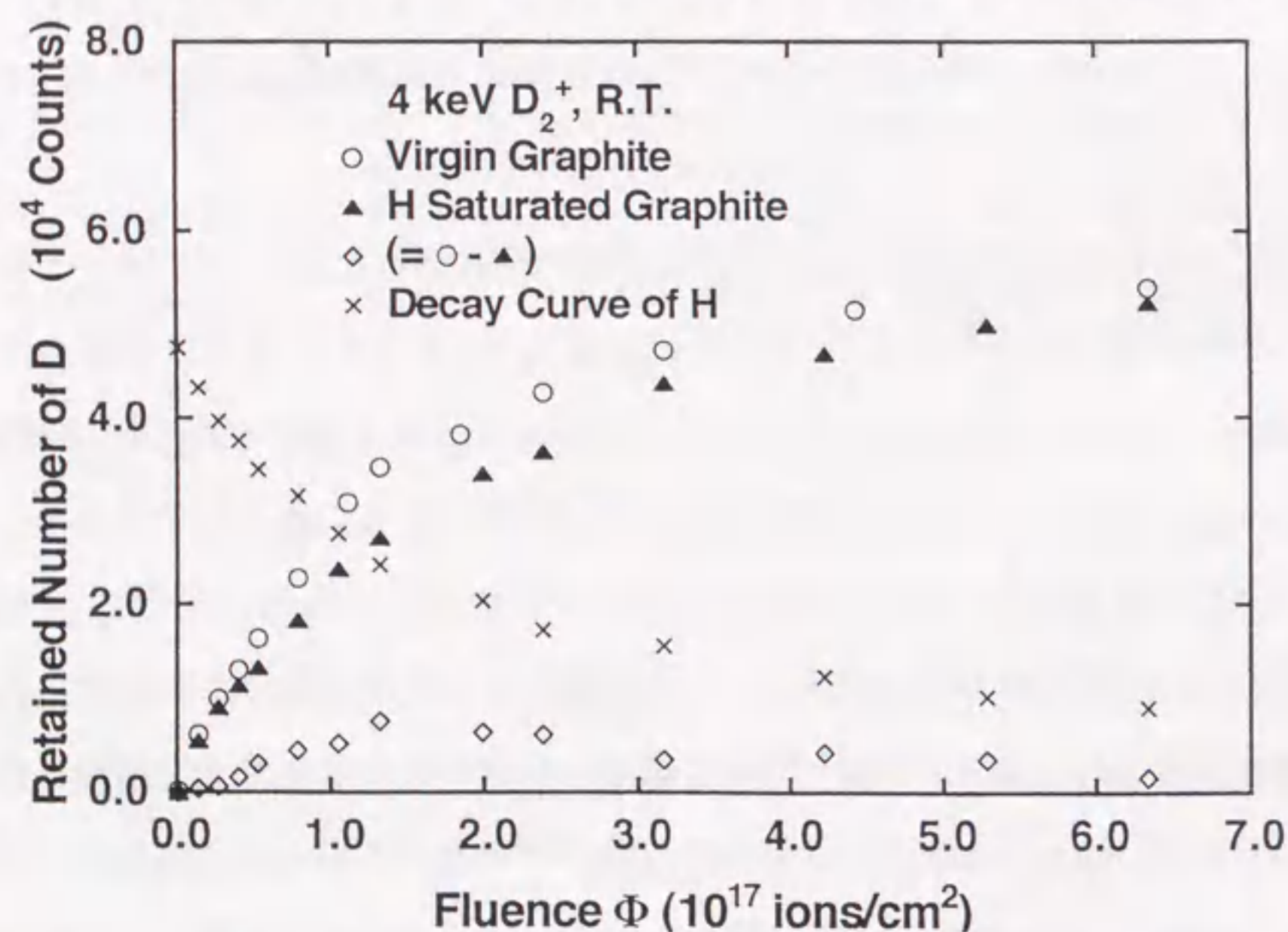


図5.3(b) 4keV $D_2^+$ イオン照射された黒鉛中のD濃度の過渡的捕捉曲線。○と▲はそれぞれHを注入していない黒鉛とHを飽和注入している黒鉛に照射したときの実験結果である。◇は○と▲との差であり、入射Dと捕獲HとのHD混合分子形成による再放出量を表す。xは捕捉H濃度のD<sup>+</sup>イオン衝撃による減衰曲線である。

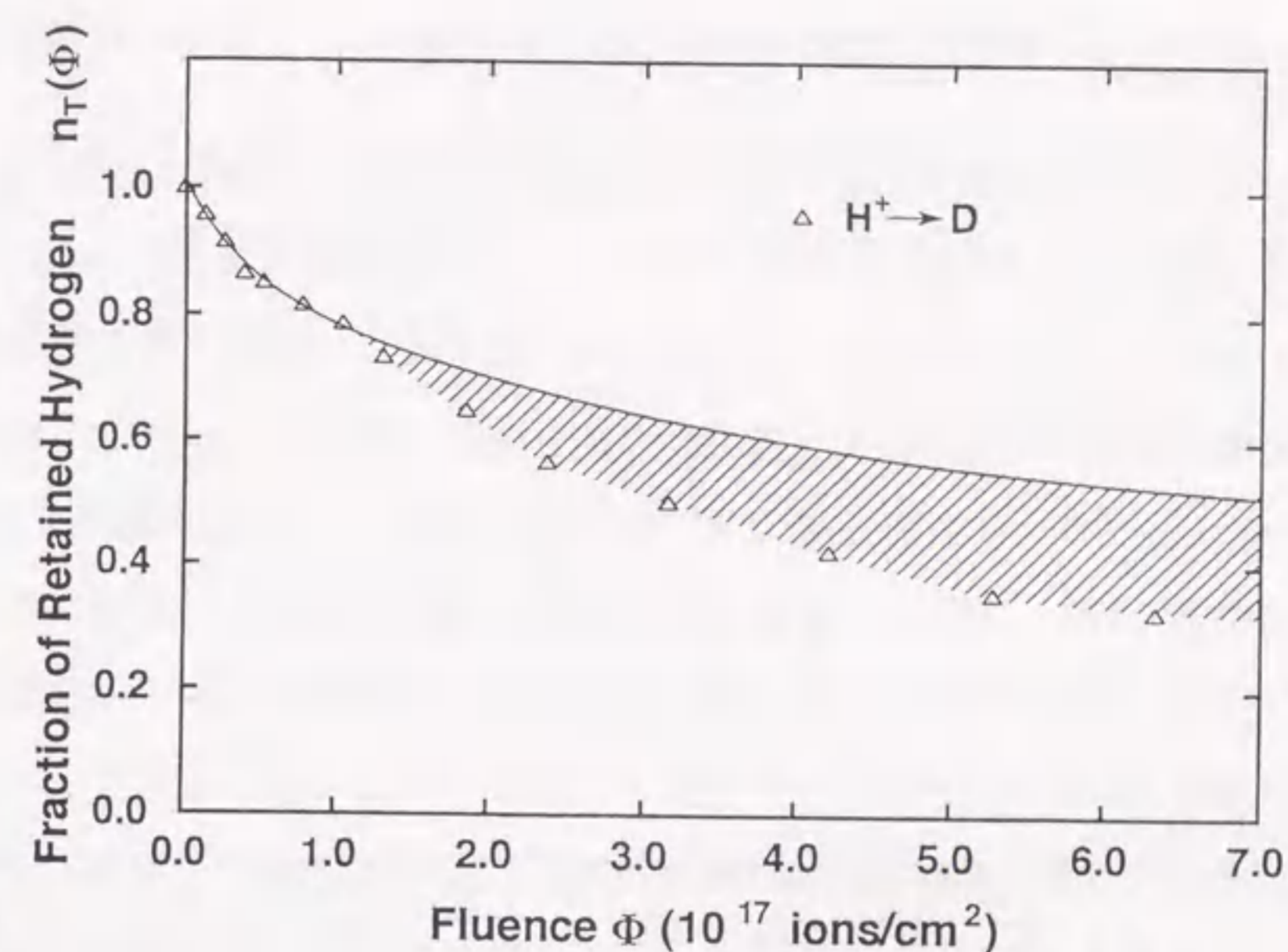


図5.4(a) 黒鉛中に飽和注入されたDのH<sup>+</sup>イオン照射による減衰曲線。図5.2の減衰曲線に図5.3(a)中の入射Hと捕獲DとのHD混合分子形成による再放出量を加えることにより得られた。実線は、決定した $K^{DD}/\Sigma R^D$ および $\alpha^{HD}$ の値と質量平衡方程式を用いて得られた $D_2$ 分子形成による再放出を表す減衰曲線である。

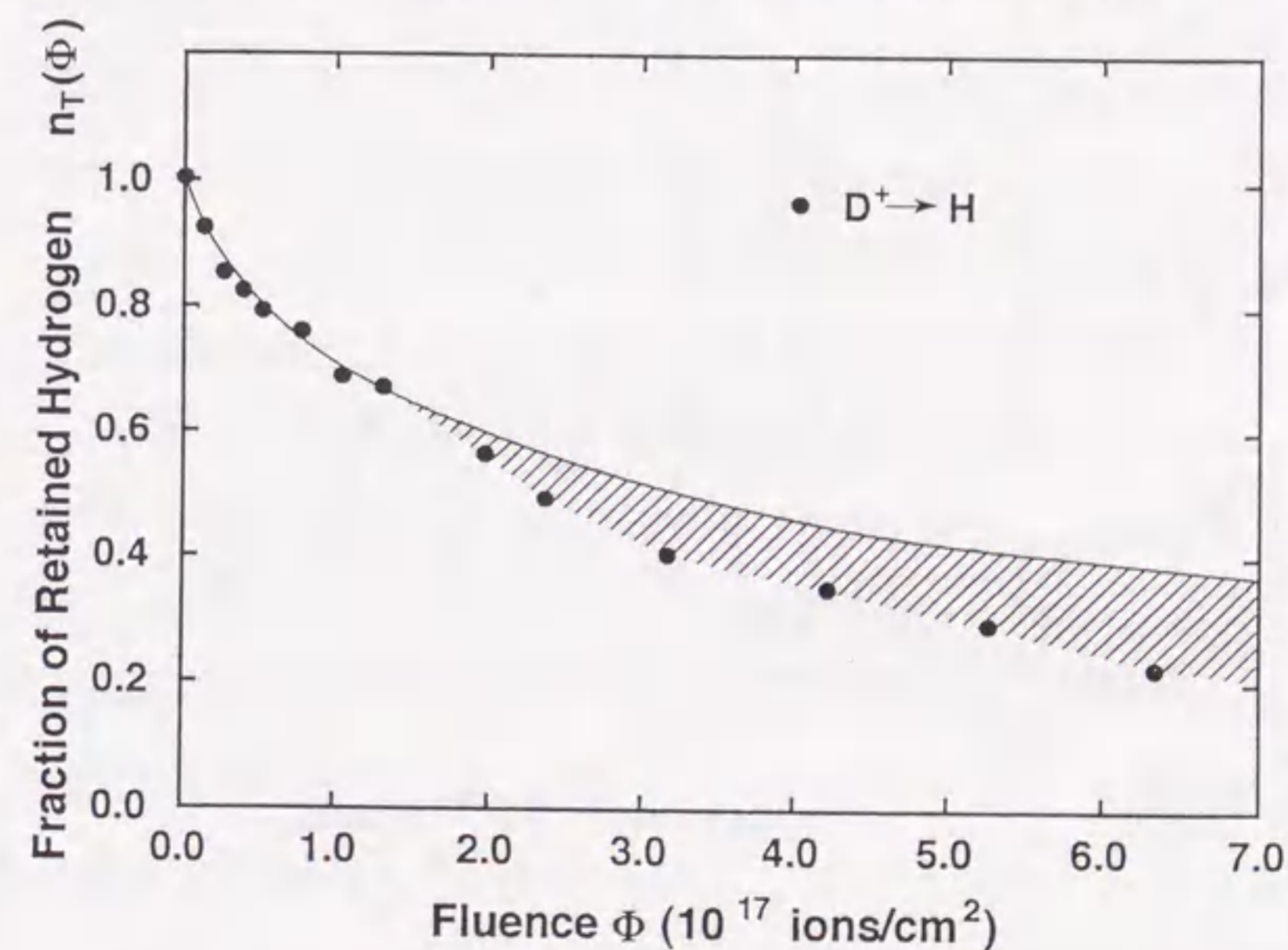


図5.4(b) 黒鉛中に飽和注入されたHのD<sup>+</sup>イオン照射による減衰曲線。図5.2の減衰曲線に図5.3(b)中の入射Dと捕獲HとのHD混合分子形成による再放出量を加えることにより得られた。実線は、決定した $K^{HH}/\Sigma R^H$ および $\alpha^{DH}$ の値と質量平衡方程式を用いて得られた $H_2$ 分子形成による再放出を表す減衰曲線である。



### 5.3.2 HのD<sup>+</sup>イオン衝撃脱捕獲断面積 $\sigma_d^{DH}$ およびDのH<sup>+</sup>イオン衝撃脱捕獲断面積 $\sigma_d^{HD}$

実験条件より、定常状態に達するまで照射を行ったので、捕獲座濃度 $C_0$ は捕獲された水素の初期濃度 $n_0$ と等しいと仮定する( $C_0=n_0$ )。Φに対する $n_T(\Phi)$ の実験データを式(2.15)に代入し、Log-Logプロットしたときに傾き45°の直線が $1.1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>までの照射量において得られるように $K/\Sigma_T$ の値を決定した。図5.4(a)および図5.4(b)に対するLog-Logプロットを図5.5に示す。HおよびDに対する $K/\Sigma_T$ の値はそれぞれ0.2および0.1であった。これらの値は、He<sup>+</sup>イオン衝撃による水素同位体の再放出実験の結果<sup>4)</sup>と一致する。この事実は、 $K/\Sigma_T$ の値はイオン種が異なっても一定であるこ

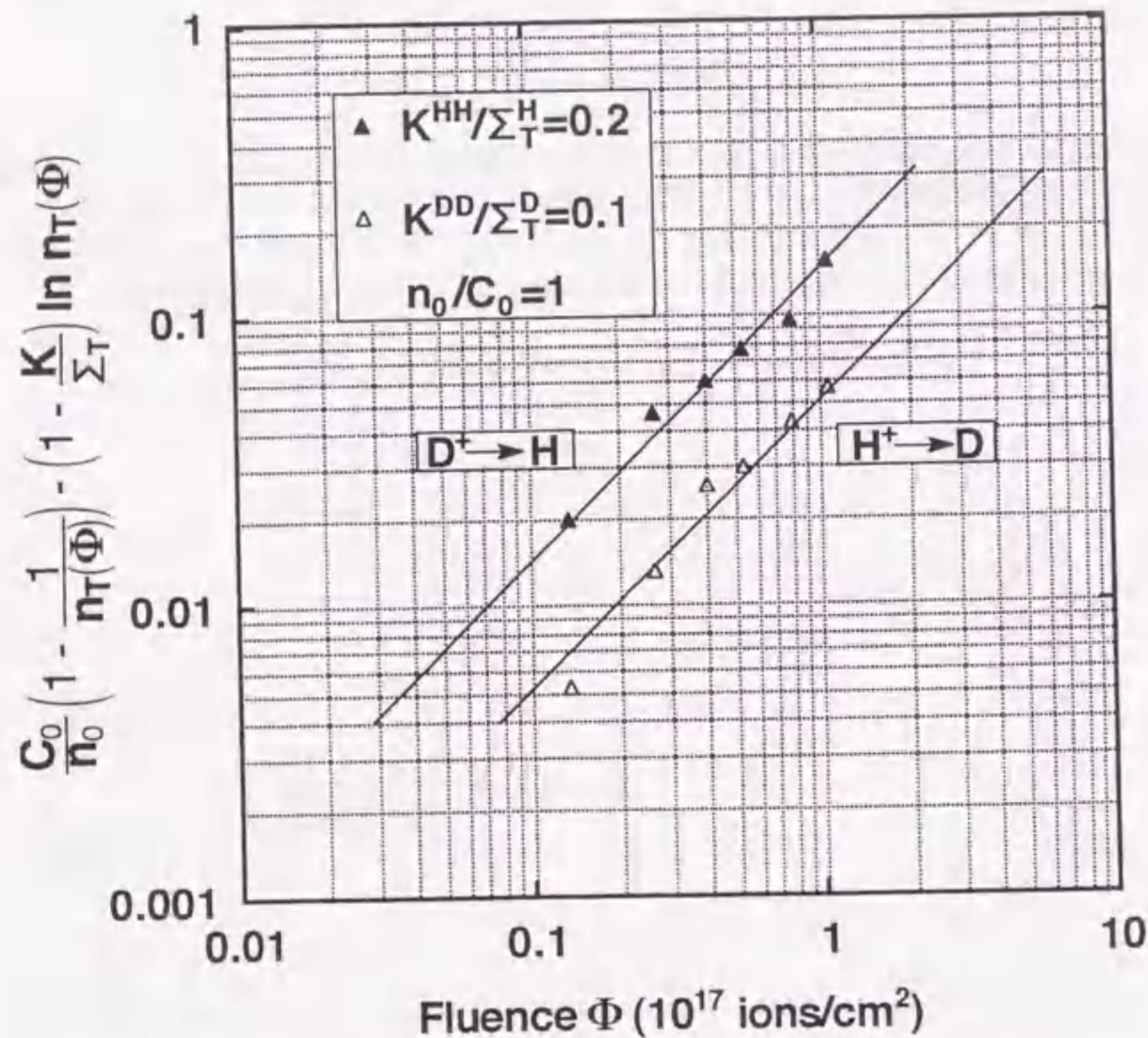


図5.5  $1.1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>までのH<sup>+</sup>あるいはD<sup>+</sup>イオン照射量Φに対する $(C_0/n_0)(1 - 1/n_T(\Phi)) - (1 - K/\Sigma_T) \ln n_T(\Phi)$ のLog-Logプロット。HおよびDに対する $K/\Sigma_T$ の値は、式(2.15)を図5.4(a)および図5.4(b)のそれぞれの減衰曲線にベストフィットすることにより $K^{HH}/\Sigma_T^H=0.2$ および $K^{DD}/\Sigma_T^D=0.1$ と求められた。

とを示している。また、 $K/\Sigma_T$ の値はエネルギーに依存しないことがわかる。この結果から、D<sup>+</sup>イオン衝撃による捕獲H原子の脱捕獲断面積 $\sigma_d^{DH}$ およびH<sup>+</sup>イオン衝撃による捕獲D原子の脱捕獲断面積 $\sigma_d^{HD}$ は、 $3.3 \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup>および $2.5 \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup>と求められた。脱捕獲断面積の同位体比は1.3であった。

### 5.4 考察

図5.4(a)と図5.4(b)を比較すると、黒鉛中に注入されたHのD<sup>+</sup>イオン衝撃による減衰率は、DのH<sup>+</sup>イオン衝撃による減衰率よりも大きいことがわかる。また、入射された水素原子と捕獲された水素原子間のHD混合分子形成による再放出を取り除いて解析した質量平衡方程式と、決定した $K/\Sigma_T$ および $\sigma_d$ の値を用いて得られた減衰曲線が、 $1.1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>までの照射量において実験値と一致していることがわかる。この減衰率の同位体差は、D<sup>+</sup>イオンにより脱捕獲されたHと捕獲Hの再結合による再放出率がH<sup>+</sup>イオンにより脱捕獲されたDと捕獲Dの再結合による再放出率より大きいことを示している。

図5.4(a)の斜線部分について考察する。H<sup>+</sup>イオンの照射量が増加すると共に黒鉛中の捕捉D濃度は減少し、H<sup>+</sup>イオン衝撃により動き得たD原子と捕獲D原子間および入射H原子と捕獲D原子間の再結合による再放出率が減少する。その反面、照射中に捕獲されたH濃度が増加し、H<sup>+</sup>イオン衝撃により動き得たD原子と捕獲H原子間およびH<sup>+</sup>イオン衝撃により動き得たH原子と捕獲D原子間のHD混合分子形成による再放出率が増加する。斜線部分は、後者のHD混合分子形成による再放出量を表すと考えられる。黒鉛中に飽和注入されたHのD<sup>+</sup>イオン衝撃の場合も同様に、照射中に捕獲されたD濃度が増加するので、図5.4(b)の斜線部分は、D<sup>+</sup>イオン衝撃により動き得たH原子と捕獲D原子間およびD<sup>+</sup>イオン衝撃により動き得たD原子と捕獲H原子間のHD混合分子形成による再放出量を表すと考えられる。

水素の低エネルギーイオン衝撃による脱捕獲のメカニズムについて考察する。HのkeV D<sup>+</sup>イオン衝撃およびDのkeV H<sup>+</sup>イオン衝撃による脱捕獲は、弾性衝突あるいは非弾性衝突(電子励起)によって引き起こされる。非弾性衝突の場合、捕獲された水

素の脱捕獲は、炭素原子と水素イオンとの衝突の際に生じる。keVのエネルギー範囲では、黒鉛中の水素イオンに対する電子的阻止断面はほぼ速度の増加と共に増加し、黒鉛中のH<sup>+</sup>イオンに対する電子的阻止断面は、同じ入射エネルギーにおいて黒鉛中のD<sup>+</sup>イオンに対する電子的阻止断面より大きい。これより、非弾性衝突による2.5keVH<sup>+</sup>イオンの脱捕獲断面は、2.0keVD<sup>+</sup>イオンの脱捕獲断面より大きいことが期待される。しかし、これは上述で述べた実験値と一致しない。この事実は、非弾性衝突が黒鉛中に捕獲された水素原子の脱捕獲に大きな役割を果たしていないことを示している。すなわち、水素のkeV水素イオン衝撃による脱捕獲は、弾性衝突により生じると考えられる。弾性衝突による水素の脱捕獲は、(1)水素イオンによる直接的なはじき出しにより生じる、(2)入射水素イオンが生成した反跳炭素原子によるはじき出しにより生じるとする二通りのモデルを考えることができる。

モデル(1)の場合、脱捕獲断面 $\sigma_d^{HD}$ は、Thomas-Fermi potentialのpower-law近似<sup>5)</sup>を用いて、H<sup>+</sup>イオンによるDの平均はじき出し断面 $\sigma_d^{HD}(E)$ として簡単に次式で表される。

$$\sigma_d^{HD}(E) = \int_{E_d}^{E_{v^{HD}}} d\sigma_d(E, T) \approx C^{HD} E^{-m} \left(\frac{1}{E_d}\right)^m \quad (5.1)$$

$$C^{HD} = \frac{\pi}{2} \lambda_m a^2(Z_H, Z_D) \left(\frac{M_H}{M_D}\right)^m \left(\frac{2Z_H Z_D e^2}{a(Z_H, Z_D)}\right)^{2m} \quad (5.2)$$

ここで、 $C^{HD}$ はH-D弾性衝突における微分断面の特性定数、 $E$ は入射エネルギー、 $E_d$ は水素のはじき出しのしきいエネルギー、 $v^{HD}$ はH-D弾性衝突での最大エネルギー賦与係数( $v^{HD} = 4M_H M_D / (M_H + M_D)^2$ )、 $M_H$ と $M_D$ はそれぞれHとDの質量、 $Z_H$ と $Z_D$ はそれぞれHとDの原子番号、 $e$ は電荷素量、 $a$ は衝突におけるThomas-Fermiの遮蔽半径( $a = 0.08853a_0 / (Z_H^{1/2} + Z_D^{1/2})^{2/3}$ )、ボーア半径 $a_0 = 0.0529\text{nm}$ )、 $m$ はH-D弾性衝突におけるThomas-Fermi potentialに対するpower-law近似のパラメータ、 $\lambda_m$ は $m$ に依存する定数である。脱捕獲断面 $\sigma_d^{DH}$ も同様に、Thomas-Fermi potentialのpower-law近似<sup>5)</sup>を用いて、D<sup>+</sup>イオンによるHの平均はじき出し断面 $\sigma_d^{DH}(E)$ として簡単に

次式で表される。

$$\sigma_d^{DH}(E) = C^{DH} E^{-m} \left(\frac{1}{E_d}\right)^m \quad (5.3)$$

$$C^{DH} = \frac{\pi}{2} \lambda_m a^2(Z_H, Z_D) \left(\frac{M_D}{M_H}\right)^m \left(\frac{2Z_H Z_D e^2}{a(Z_H, Z_D)}\right)^{2m} \quad (5.4)$$

$\sigma_d^{HD}$ と $\sigma_d^{DH}$ の比は次式で与えられる。

$$\frac{\sigma_d^{DH}}{\sigma_d^{HD}} = \left(\frac{M_D}{M_H}\right)^{2m} \quad (5.5)$$

モデル(2)の場合、入射水素イオンによる反跳炭素原子の生成過程が重要である。keV水素イオン照射において、入射水素イオンと炭素原子間の衝突時のエネルギー範囲から推測すると、カスケード衝突は生じないと考えられる。これより、一次はじき出し反跳炭素原子(Primary Knock-on Atoms)のみが水素のはじき出しに大きな役割を果たす。脱捕獲断面 $\sigma_d^{HD}$ は、Thomas-Fermi potentialのpower-law近似<sup>5)</sup>を用いて、入射H<sup>+</sup>イオンにより生成された一次はじき出し反跳炭素原子によるDの平均はじき出し断面 $\sigma_d^{HD}(E)$ として次式で表される。

$$\sigma_d^{HD}(E) = \int_{E_{dC} + E_d/v^{CD}}^{E_{v^{HC}}} N_s^0 C^{HC} E^{-m'} T^{-1-m'} dT C^{CD} \frac{T^{-m'}}{m'} \left(\frac{1}{E_{dC} + E_d/v^{CD}}\right)^{m'} \quad (5.6)$$

$$C^{HC}, C^{CD} = \left(\frac{\pi}{2} \lambda_{m'}\right)^2 a^2(Z_H, Z_C) \left(\frac{2Z_H Z_C e^2}{a(Z_H, Z_C)}\right)^{2m'} a^2(Z_C, Z_D) \left(\frac{2Z_C Z_D e^2}{a(Z_C, Z_D)}\right)^{2m'} \left(\frac{M_H}{M_D}\right)^{m'} \quad (5.7)$$

ここで、 $N_s^0$ は原子面における炭素の面密度、 $E$ は入射エネルギー、 $E_{dC}$ は炭素原子のはじき出しのしきいエネルギー、 $v^{HC}$ および $v^{CD}$ はそれぞれH-CおよびC-D弾性衝突での最大エネルギー賦与係数、 $Z_C$ は炭素原子の原子番号、 $m'$ はH-CおよびC-D弾性衝突におけるThomas-Fermi potentialに対するpower-law近似のパラメータおよび $\lambda_{m'}$ は $m'$ に依存する定数である。炭素原子の質量は、式(5.7)の中で $C^{HC}$ と $C^{CD}$ の積

により打ち消されている。脱捕獲断面積 $\sigma_d^{DH}$ も同様に、Thomas-Fermi potentialのpower-law近似<sup>5)</sup>を用いて、入射D+イオンにより生成された一次はじき出し反跳炭素原子によるHの平均はじき出し断面積 $\sigma_d^{DH}(E)$ として次式で表される。

$$\sigma_d^{DH}(E) = \int_{E_{dC} + E_d/v^{CH}}^{E_{v^{DC}}} N_s^0 C^{DC} E^{-m'} T^{-1-m'} dT C^{CH} \frac{T^{-m'}}{m'} \left( \frac{1}{E_{dC} + E_d/v^{CH}} \right)^{m'} \quad (5.8)$$

$$C^{DC}, C^{CH} = \left( \frac{\pi}{2} \lambda_{m'} \right)^2 a^2(Z_D, Z_C) \left( \frac{2Z_D Z_C e^2}{a(Z_D, Z_C)} \right)^{2m'} a^2(Z_C, Z_H) \left( \frac{2Z_C Z_{He} e^2}{a(Z_C, Z_H)} \right)^{2m'} \left( \frac{M_D}{M_H} \right)^{m'} \quad (5.9)$$

式(5.6)と式(5.8)を比較すると、積分式の上限と下限の値が異なることがわかる。断面積の値は、積分式の上限值よりも下限値に起因する。しかしながら、 $E_{dC}$ の値(25eV)は $E_d$ の値(2eV)<sup>6)</sup>より一桁大きいだけなので、下限値も $\sigma_d^{HD}$ と $\sigma_d^{DH}$ の値の差に大きな役割を果たさない。これより、 $\sigma_d^{HD}$ に対する $\sigma_d^{DH}$ の比は式(5.6)~式(5.9)より次式で近似される。

$$\frac{\sigma_d^{DH}}{\sigma_d^{HD}} = \left( \frac{M_D}{M_H} \right)^{2m'} \quad (5.10)$$

上述の脱捕獲断面積の評価では、数100eV以下のエネルギー範囲で入射水素イオン-捕獲された水素原子間、入射水素イオン-炭素原子間および一次はじき出し反跳炭素原子-捕獲された水素原子間の衝突を描写したscreened Coulomb interatomic potentialとしてThomas-Fermi potentialを仮定した。入射エネルギーが100eV以下の衝突におけるinteratomic potentialは、まだ十分に確立されていない。したがって、現在のところ、上述の式から得られた脱捕獲断面積の絶対値を求めることができていない。しかしながら、衝突する両原子の質量は、弾性衝突におけるエネルギー賦与係数や相対速度だけに影響するので、HおよびDにおける脱捕獲断面積の同位体比 $\sigma_d^{DH}/\sigma_d^{HD}$ は正確な値である。したがって、 $\sigma_d^{DH}/\sigma_d^{HD}$ の値を用いて脱捕獲のメカニズムについて評価する。モデル(1)の場合、 $\sigma_d^{DH}/\sigma_d^{HD}$ の理論値が実験値(=1.3)と一致するようにすると、式(5.5)中の $m$ の値は約1/4となる。モデル(2)の場合も同様に、 $\sigma_d^{DH}/\sigma_d^{HD}$ の理論値が実験値(=1.3)と一致するようにすると、式(5.10)中の $m'$ の値は約1/4

となる。 $m$ と $m'$ の値の一致は、水素の低エネルギーイオン衝撃による脱捕獲のメカニズムは、どちらのモデルも考えることができることを示している。以上の結果によると、 $\sigma_d^{HH}$ の値と $\sigma_d^{DD}$ の値は等しく、 $\sigma_d^{HD}$ と $\sigma_d^{DH}$ の中間の値である( $2.9 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ )と仮定することができる。さらに、D+イオン衝撃による捕獲T原子の脱捕獲断面積 $\sigma_d^{DT}$ の値に対するT+イオン衝撃による捕獲D原子の脱捕獲断面積 $\sigma_d^{TD}$ の値の比 $\sigma_d^{TD}/\sigma_d^{DT}$ は、同位体比より約1.2と予測される。

しかしながら、前章で捕捉水素と入射He+イオンとの投影飛程を一致させて、求めた捕捉Hの3keVHe+イオン衝撃による脱捕獲断面積 $\sigma_d^{HeH}$ の値は、 $\sigma_d^{HeH} = \sigma_d^{HD} < \sigma_d^{DH}$ となる。この結果は、上述の説明と矛盾する。水素イオン衝撃の場合、黒鉛中の水素濃度は常に飽和状態が保持されるが、He+イオン衝撃の場合、Heは捕捉されずに黒鉛中の水素濃度は減少する。この違いにより、水素の水素イオン衝撃による脱捕獲断面積が、見掛け上He+イオン衝撃による脱捕獲断面積より大きくなっているのではないかと考えている。

## 5.5 結論

実際の核融合プラズマ放電では、DとTがプラズマから放出され、プラズマ対向壁に同時に照射される。DとTの両方がプラズマ対向壁中に捕捉される実際の条件でのイオン衝撃による水素リサイクリングをモデル化し、リサイクリング量を評価するために、黒鉛に飽和注入されたHのD+イオン衝撃による濃度変化、DのH+イオン衝撃による濃度変化をERD法を用いて測定した。イオン衝撃による黒鉛中の水素濃度の減衰率は、イオン照射の初期に大きく、イオン照射量の増加に伴い減少した。Hの減衰率はDの減衰率よりも大きいことがわかった。その同位体差は、D+イオンにより脱捕獲されたHと捕獲Hの再結合による再放出率がH+イオンにより脱捕獲されたDと捕獲Dの再結合による再放出率より大きいことを示している。動き得る水素と捕獲された水素との再結合係数 $K$ と捕獲係数 $\Sigma_T$ との比 $K/\Sigma_T$ は、入射された水素原子と捕獲された水素原子間のHD混合分子形成による再放出を取り除いた減衰曲線に質量平衡方程式を用いて解いた解析解を最適化することにより、HおよびDに対してそ

れぞれ0.2および0.1と決定された。また、D<sup>+</sup>イオン衝撃による捕獲H原子の脱捕獲断面積は $3.3 \times 10^{-18} \text{cm}^2$ であり、H<sup>+</sup>イオン衝撃による捕獲D原子の脱捕獲断面積は $2.5 \times 10^{-18} \text{cm}^2$ であった。これらの値から $\sigma_d^{\text{HH}} = \sigma_d^{\text{DD}} = 2.9 \times 10^{-18} \text{cm}^2$ と決定した。二つの断面積の間の同位体効果は、定性的にはD<sup>+</sup>イオンとHおよびH<sup>+</sup>イオンとDとの衝突断面積で説明される。また、入射D<sup>+</sup>およびH<sup>+</sup>イオンにより生成された反跳炭素原子とHおよびDの衝突断面積でも説明される。

#### 参考文献

- 1) B. L. Doyle, W. R. Wampler, D. K. Brice and S. T. Picraux, J. Nucl. Mater. **93&94** (1980) 551.
- 2) B. L. Doyle and D. K. Brice, Radiation Effects **89** (1980) 21.
- 3) H. H. Andersen and J. F. Ziegler, Hydrogen Stopping Powers and Ranges in All Elements, Plenum Press, New York, (1977).
- 4) B. Tsuchiya and K. Morita, J. Nucl. Sci. Technol. **31** (1994) 1301.
- 5) K. B. Winterbon, P. Sigmund and J. B. Sanders, K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd. **37** No.14 (1970).
- 6) K. Morita and Y. Hasebe, Memoirs. School Eng. Nagoya Univ. **45** (1993) 57.

## 第6章 H<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオン同時照射による黒鉛への水素捕捉の同位体効果

### 6.1 序論

これまでに単独水素イオン照射された黒鉛中の捕捉水素濃度のイオン衝撃および加熱による濃度変化をERD法を用いて測定し、そのデータを質量平衡方程式を用いて解析することにより捕捉や再放出に関わる素過程の反応係数を求めてきた<sup>1-3)</sup>。第4章および第5章で述べたように、捕捉水素のMeVの高エネルギーHe<sup>+</sup>イオン衝撃再放出実験により、素過程の反応定数である動き得る水素と捕獲された水素との再結合係数 $K$ と捕獲係数 $\Sigma_T$ との比 $K/\Sigma_T$  ( $K^{\text{HH}}/\Sigma_T^{\text{H}}=0.2$ および $K^{\text{DD}}/\Sigma_T^{\text{D}}=0.1$ )<sup>4)</sup>、HのD<sup>+</sup>イオン衝撃脱捕獲断面積およびDのH<sup>+</sup>イオン衝撃脱捕獲断面積 ( $\sigma_d^{\text{DH}}=3.3 \times 10^{-18} \text{cm}^2$ および $\sigma_d^{\text{HD}}=2.5 \times 10^{-18} \text{cm}^2$ )<sup>5)</sup>を決定してきた。実際のD-T燃焼放電時では、プラズマからDおよびTがプラズマ対向壁に同時に照射され、DT混合分子形成による再放出が生じるため、DT混合分子形成における再結合係数を含んだリサイクリングモデルの確立が必要である。

本章では、D-T同時照射の模擬として、室温から873Kの温度範囲でH<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオン同時照射された黒鉛中の捕捉Hおよび捕捉Dの濃度変化をERD法を用いて測定し、定常状態における捕捉Hおよび捕捉D濃度に同位体差があることを示すと共に、その同位体差をこれまでに単独照射において求めた反応定数およびHD混合分子形成の再結合係数を加えた質量平衡方程式を用いて説明できることを述べる。

### 6.2 H<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオン同時照射における捕捉曲線の測定方法

水素同位体の同時照射は、 $1.3 \times 10^{-4} \text{Pa}$ の差動排気式のイオンガン(図3.2(b))に $4.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ のH<sub>2</sub>およびD<sub>2</sub>ガスをそれぞれ導入し、室温から873Kまでの温度範囲で4keVH<sub>2</sub><sup>+</sup>および3keVD<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンを黒鉛表面の法線に対してそれぞれ35°および20°の入射角で行われた。イオンの入射エネルギーは、黒鉛中の捕捉Hおよび捕捉Dの表面からの距離(23.5nm)<sup>6)</sup>が共に等しくなるように決められ、H<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオン束は共

に $4.3 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>·sであった。差動排気式のイオンガンを用いたので、同時照射中の散乱槽内の真空度は $4.0 \times 10^{-5}$  Pa以下に保たれた。同時照射中、試料は、室温、または473K、673K、773Kおよび873Kの各温度で加熱保持された。H<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオン同時照射と1.7MeVHe<sup>+</sup>イオンビームを用いたERD法による試料中の捕捉水素濃度分布測定を交互に行い、照射量に対する捕捉Hおよび捕捉Dの濃度変化を測定した。

### 6.3 実験結果

室温で $5.2 \times 10^{16}$  H+D ions/cm<sup>2</sup>、 $4.1 \times 10^{17}$  H+D ions/cm<sup>2</sup>および $2.2 \times 10^{18}$  H+D ions/cm<sup>2</sup>の照射後に測定されたERDスペクトルを図6.1に示す。図6.1から捕捉され

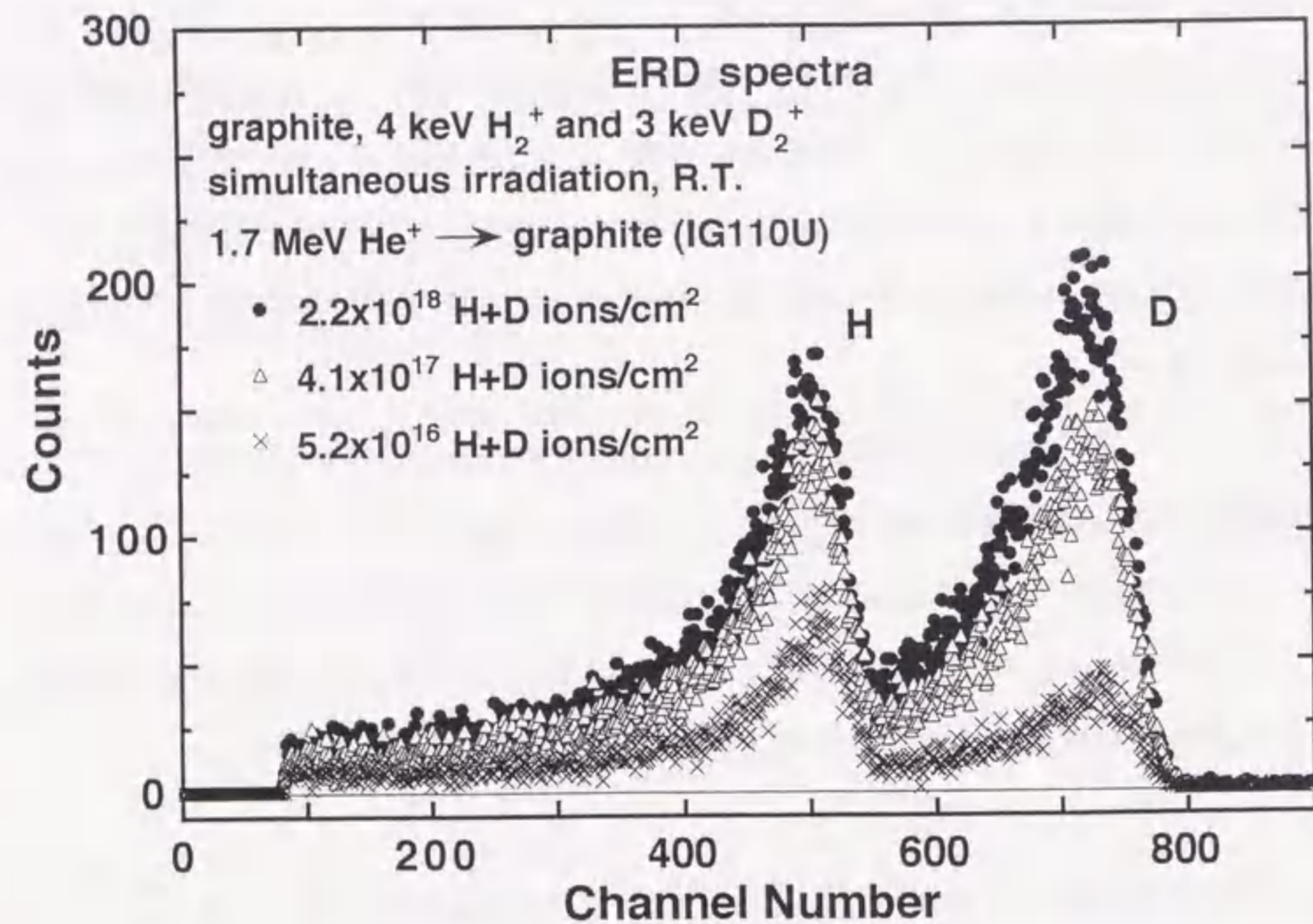


図6.1 室温で4keVH<sub>2</sub><sup>+</sup>および3keVD<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン同時照射された黒鉛から得られたHおよびDのERDスペクトル。照射量は $5.2 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>(×)、 $4.1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>(△)および $2.2 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>(●)である。入射エネルギーは、黒鉛中の捕捉Hおよび捕捉Dの表面からの距離が共に等しくなるように決めた。H<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオン束は共に $4.3 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>·sであった。ERD測定のプローブビームは1.7MeVの<sup>4</sup>He<sup>+</sup>イオンである。

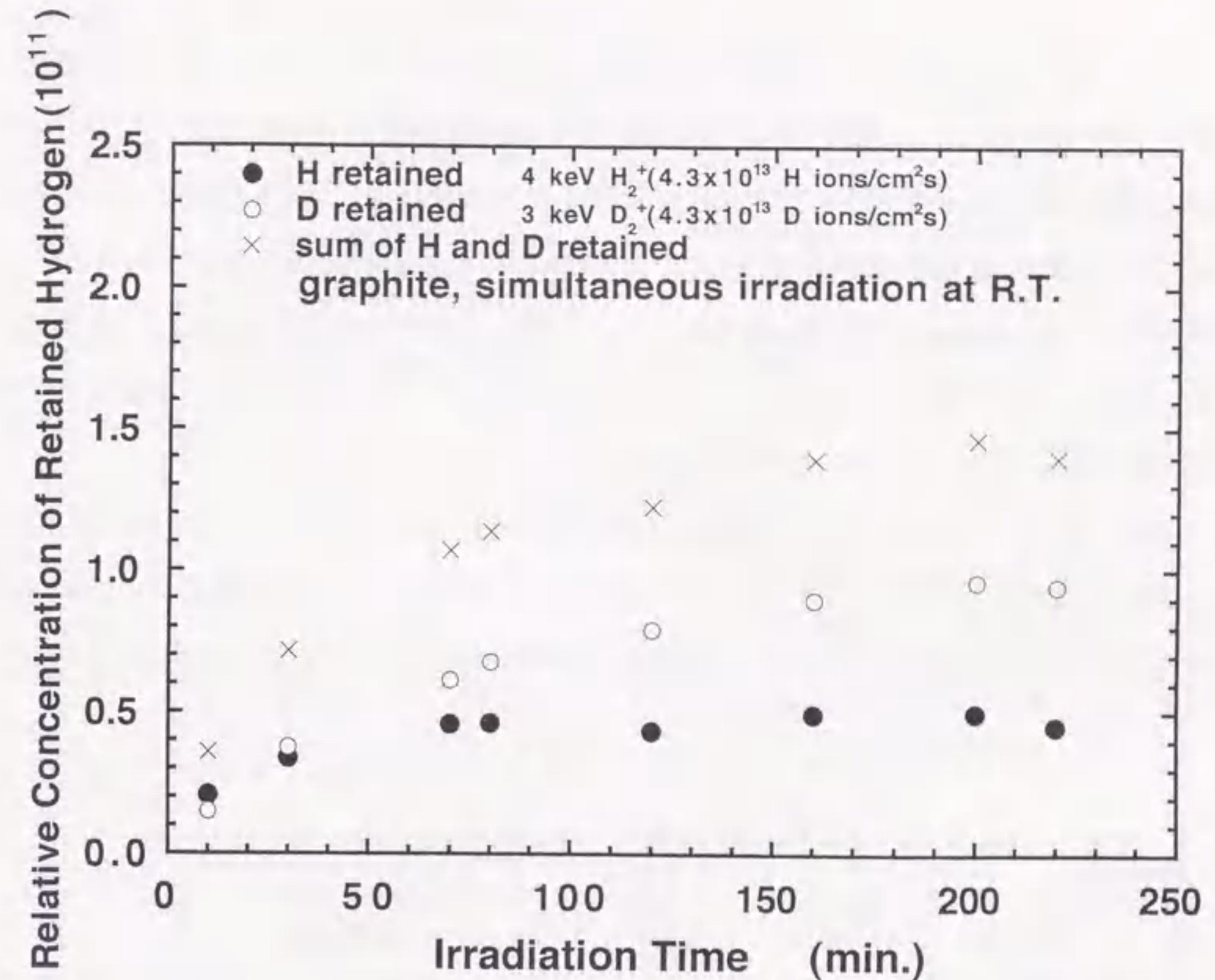


図6.2 同時照射された黒鉛中の捕捉H濃度および捕捉D濃度の照射時間依存。●は捕捉H濃度、○は捕捉D濃度および×は全捕捉(H+D)濃度を表す。

たHおよびDが明確に分離検出されていることがわかる。捕捉Hおよび捕捉D濃度の照射量に対する変化を調べるため、ERDスペクトルのピーク部分の40チャンネルの平均カウント数、測定に用いたHe<sup>+</sup>イオンの照射量、He<sup>+</sup>イオンによるHおよびDの反跳散乱断面積<sup>7)</sup>、検出器の立体角を考慮して求めた捕捉Hおよび捕捉D濃度を図6.2にプロットした。ここで、図6.1中のHにおけるスペクトルのDのスペクトルのテイル部分と重なっている部分では、同じ実験条件で単独照射された捕捉Dのスペクトルのテイル部分を差し引いた。図6.2から捕捉Hおよび捕捉D濃度は照射初期では同程度であるが、捕捉H濃度は照射量が増加すると共に捕捉D濃度に比べて速く定常状態に達することがわかる。定常状態における捕捉H濃度に対する捕捉D濃度の比 $n_D/n_H$ は $1.8 \pm 0.2$ であった。

同時照射と単独照射による捕捉水素濃度の同位体差を比較するために、同じ実験条件で単独照射された捕捉Hおよび捕捉D濃度の捕捉曲線を図6.3に示す。捕捉Hおよび捕捉D濃度はほぼ同時に定常状態に達することがわかる。定常状態におけるHおよびDの飽和捕捉濃度は、それぞれ $3.55 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$  ( $H/C=0.40$ )、 $3.80 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$  ( $D/C=0.43$ )であった。定常状態における捕捉H濃度に対する捕捉D濃度の比 $n^D/n^H$ は $1.07 \pm 0.10$ であり、同時照射における捕捉Hおよび捕捉D濃度の同位体差よりも小さいことがわかった。

次に、 $H^+$ および $D^+$ イオン同時照射における捕捉Hおよび捕捉D濃度の温度依存性を調べるために、473K、673K、773Kおよび873Kの各温度で加熱保持された試料に $H^+$ イオンおよび $D^+$ イオンのイオン束( $4.3 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2 \cdot \text{s}$ )および試料表面からの投

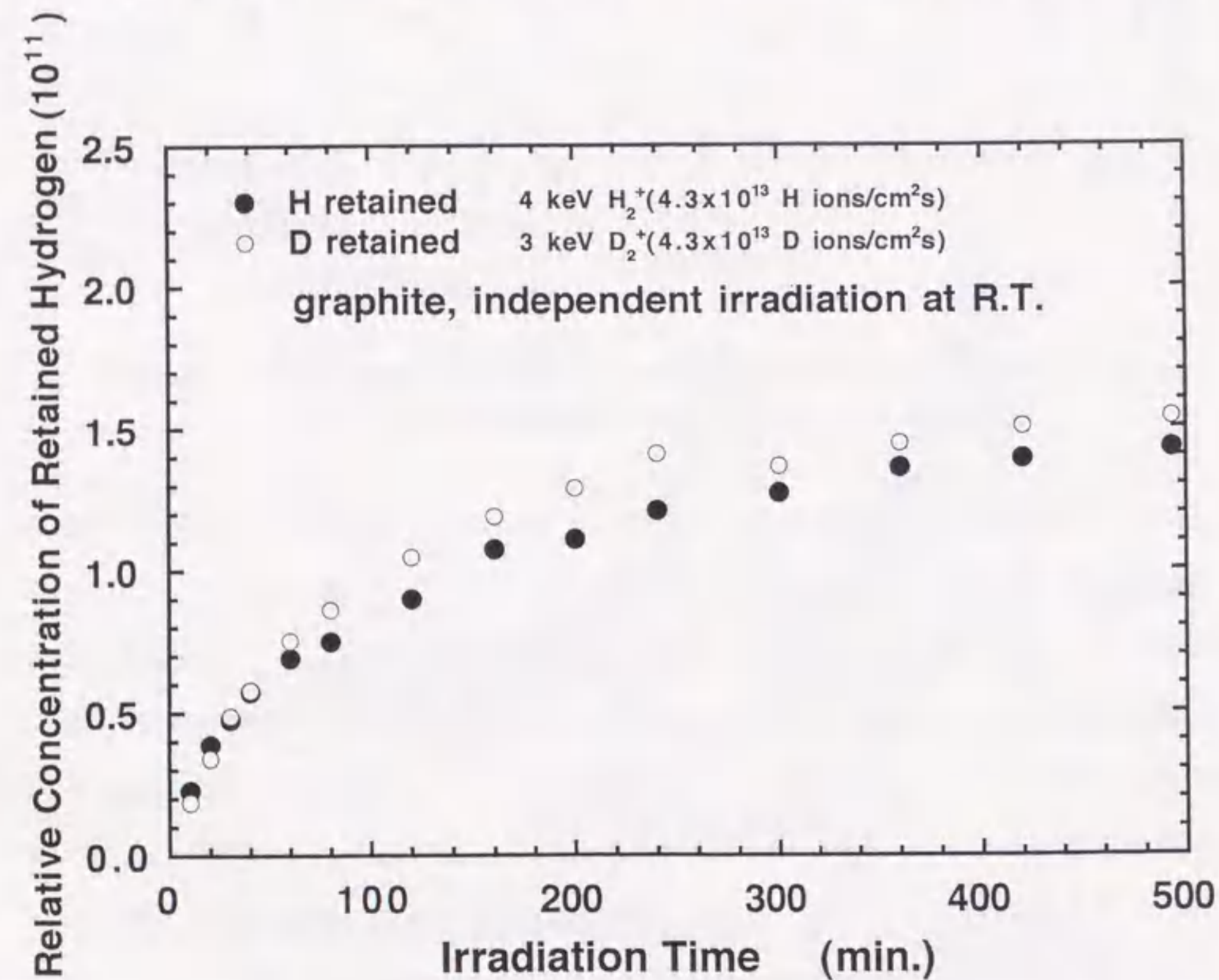


図6.3 室温で4keV $H_2^+$ あるいは3keV $D_2^+$ イオンを単独照射した黒鉛中の捕捉H濃度および捕捉D濃度の照射時間依存。 $H^+$ および $D^+$ イオン束は共に $4.3 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2 \cdot \text{s}$ であった。●は捕捉H濃度、○は捕捉D濃度を表す。

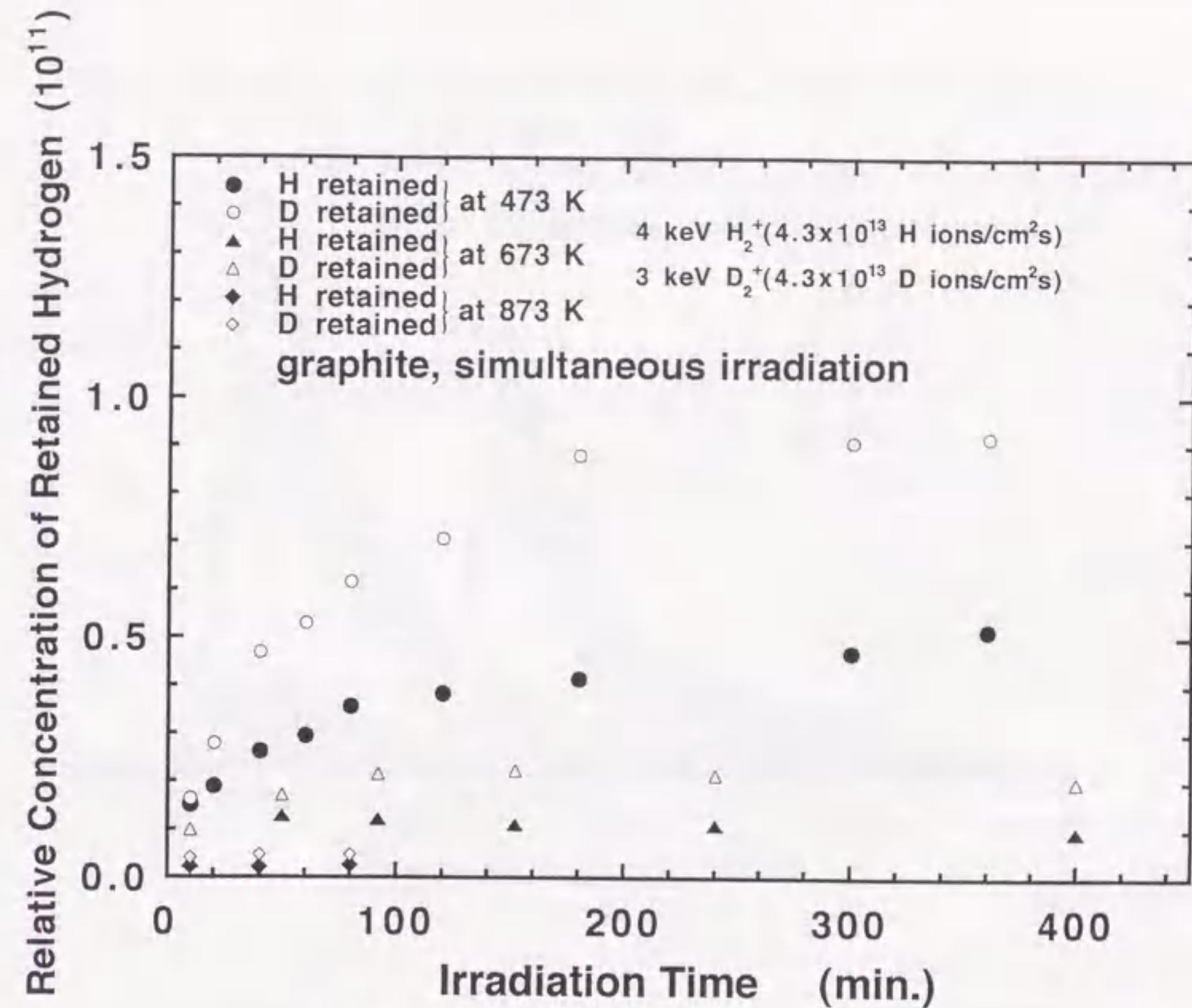


図6.4 4keV $H_2^+$ および3keV $D_2^+$ イオン同時照射された黒鉛中のHおよびDの捕捉における温度依存性。 $H^+$ および $D^+$ イオン束は共に $4.3 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2 \cdot \text{s}$ であった。加熱温度は473K(●,○)、673K(▲,△)および873K(◆,◇)である。(●,▲,◆)は捕捉H濃度、(○,△,◇)は捕捉D濃度を表す。

影飛程を一致させ、捕捉水素濃度が定常状態に達するまで $H^+$ および $D^+$ イオン同時照射を行った。473K、673Kおよび873Kの各温度で $H^+$ および $D^+$ イオン同時照射された黒鉛中の捕捉Hおよび捕捉D濃度を照射時間の関数として図6.4に示す。ここで、ERDスペクトル中のピーク付近における40チャンネルの平均カウント数、測定に用いた $He^+$ イオンの照射量、 $He^+$ イオンによるHおよびDの反跳散乱断面積<sup>7)</sup>、検出器の立体角を考慮して捕捉Hおよび捕捉D濃度を求めた。各温度に対する捕捉Hおよび捕捉D濃度は、照射初期では同程度であるが、捕捉H濃度は照射量の増加と共に捕捉D濃度より速く定常状態に達することがわかる。また、定常状態に達する速度は、高温になるほど増加することがわかる。

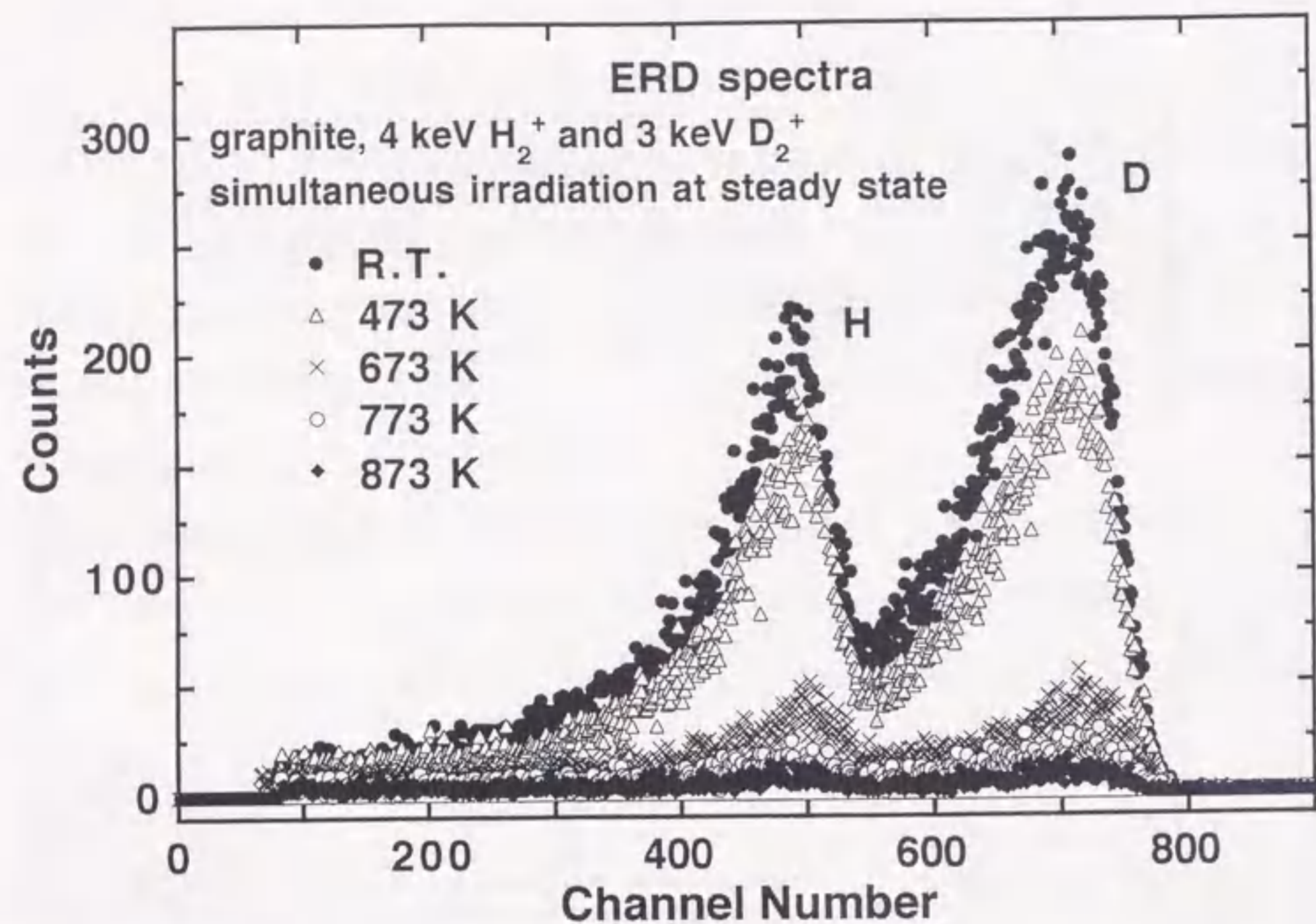


図6.5 室温(●)、473K(△)、673K(x)、773K(○)および873K(◆)の各温度において定常状態に達するまで同時照射された黒鉛から得られたHおよびDのERDスペクトル。

各温度で捕捉水素濃度が定常状態に達したときに測定されたERDスペクトルを図6.5に示す。図6.5からHとDの飽和捕捉濃度は、加熱温度の増加と共に減少することがわかる。これは、温度の増加に伴い、捕獲座からの水素の熱的脱捕獲係数、拡散係数および再結合係数が増加することによる。室温、473K、673K、773Kおよび873Kの各温度における飽和捕捉濃度 $((H+D)/C)$ は、それぞれ0.42、0.32、0.07、0.03および0.01である。これは、長谷部らの3keV  $H_2^+$  イオン単独照射による飽和捕捉H濃度の温度依存性の結果<sup>1)</sup>と一致する。また、図6.5のピーク近傍の40チャンネルの平均値から求めた定常状態におけるHに対するDの捕捉濃度の比 $n^D/n^H$ を加熱温度の関数として図6.6に示す。図6.6から $n^D/n^H$ の値は、温度に依存せず、 $1.8 \pm 0.2$ であるとみなすことができる。

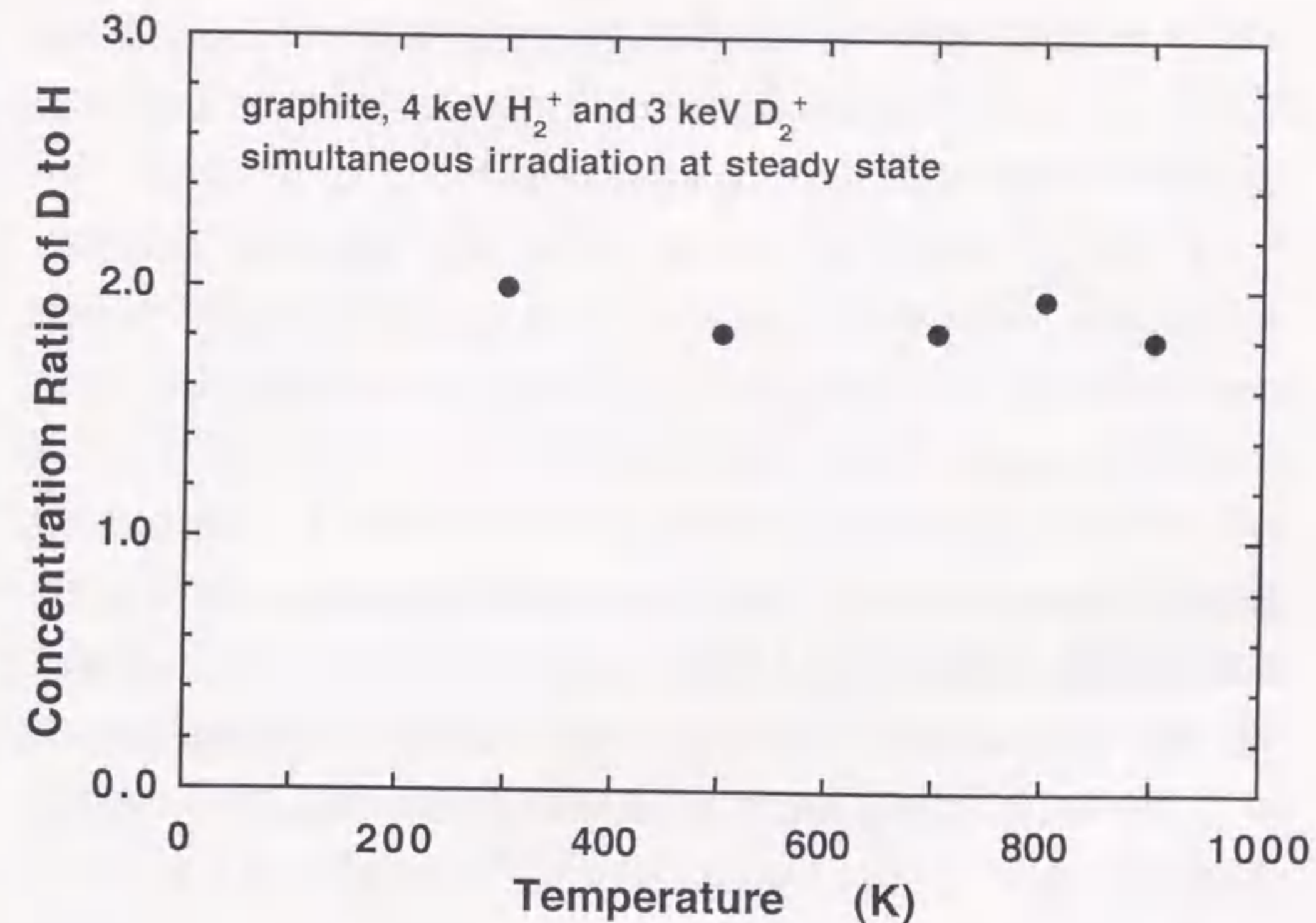


図6.6 定常状態における捕捉H濃度に対する捕捉D濃度の比 $n^D/n^H$ の温度依存性。

#### 6.4 考察

黒鉛に水素をイオン注入した場合、飽和に達することから、水素は黒鉛に捕捉され続けることなく黒鉛から放出されることを示す。飽和に達したとき、水素が黒鉛に捕捉される速度が黒鉛から放出される速度と等しくなると考えられる。

図6.3から、 $H_2^+$ あるいは $D_2^+$ イオンを黒鉛に室温で単独に照射した場合、定常状態におけるHに対するDの捕捉濃度の比 $n^D/n^H$ は $1.07 \pm 0.10$ であり、ほとんど差がみられないことがわかる。この定常状態における捕捉濃度について、質量平衡方程式を用いて解析する。得られた式(2.18)の解析解から、定常状態における捕捉水素濃度 $n^H$ は、捕獲座濃度 $C_0$ に比例し、 $(1 + K^i/\Sigma_T^i)$ に反比例する。水素のイオン衝撃再放出実験から得られたHおよびDに対する $K^i/\Sigma_T^i$ の値( $K^{HH}/\Sigma_T^H = 0.2$ および $K^{DD}/\Sigma_T^D = 0.1$ )を

式(2.18)に代入すると、 $n^D/n^H$ の値(=1.09)は実験値と一致する。これは、 $n^H$ はほぼ $C_0$ に等しいことを示す。また、単独照射による黒鉛中の捕捉水素濃度を質量平衡方程式を用いて定量的に説明できることを示している。

次に、図6.2にみられるように、同イオン束で $H_2^+$ および $D_2^+$ イオンを室温で同時に照射した場合、HとDの飽和捕捉濃度は異なる。また、図6.6からHに対するDの捕捉濃度の比 $n^D/n^H$ は、温度に依存せず、 $1.8 \pm 0.2$ であるとみなすことができる。以下にこの捕捉濃度の同位体差について考察する。

定常状態におけるHに対するDの捕捉濃度の比 $n^D/n^H$ の値について、質量平衡方程式を用いて理論的に解析する。室温では熱的素過程の反応定数が小さいので、イオン衝撃脱捕捉、再捕捉および動き得る水素と捕捉された水素との再結合を考慮した式(2.26)の解析解を用いる。また、高温では熱的素過程の反応定数が十分大きくなるので、熱的脱捕捉、再捕捉、動き得る水素間の再結合および炭化水素分子形成による再放出を考慮した式(2.33)の解析解を用いる。

室温の場合、実験条件より $\phi_n^H = \phi_n^D$ および $4keVH_2^+$ イオンと $3keVD_2^+$ イオンの黒鉛におけるrange straggling( $\Delta R^H=15nm$ および $\Delta R^D=19nm$ ( $\Delta R^H/\Delta R^D=0.79$ ))の値<sup>6)</sup>、これまでに単独照射実験において求めた反応定数( $(K^{HH}/\Sigma_T^H)/(K^{DD}/\Sigma_T^D)=2.0$ 、 $\sigma_d^{DH}=3.3 \times 10^{-18}cm^2$ 、 $\sigma_d^{HD}=2.5 \times 10^{-18}cm^2$ および $\sigma_d^{HH}=\sigma_d^{DD}=2.9 \times 10^{-18}cm^2$ )の値<sup>4,5)</sup>を式(2.26)に代入すると、 $n^D/n^H=1.5$ となる。この値は実験値に近いことがわかる。この事実は、 $H^+$ および $D^+$ イオン同時照射された黒鉛中の捕捉水素濃度を質量平衡方程式を用いて定量的に説明できることを示している。また、 $K$ および $\Sigma_T$ が拡散律速反応モデルで記述されることも示している。 $H^+$ および $D^+$ イオン同時照射における飽和捕捉HおよびD濃度の同位体差の主要因は、HおよびDに対する $K/\Sigma_T$ の相違であることが式(2.26)からわかる。実験値と計算値のわずかな差は、 $n^D/n^H$ の値を解析的に求めるために質量平衡方程式から拡散項を取り除いたためである。Hの拡散係数はDの拡散係数より大きいので、拡散項を含めた解析では、この差は少なくなると期待される。

高温の場合、 $n^D/n^H$ の値の主要因は、HおよびDに対する熱的脱捕捉係数および炭

化水素分子生成における前駆種内に含まれるHとDの平均個数 $\beta^i$ の相違であることが式(2.33)からわかる。しかしながら、 $\beta^i$ の値はまだ求められていない。唯一、Chiuら<sup>8)</sup>は、 $H^+$ および $D^+$ イオン同時照射中に生成されたHおよびD混合メタン種の測定を行っているが、それらのデータから $\beta^H$ および $\beta^D$ の値を引用することはできない。以下では、 $\beta^i$ の値について評価する。

放出される炭化水素分子はメタン種が大部分を占めるので、メタン種の生成の前駆種を考える<sup>8,9)</sup>。動き得る水素が格子間炭素原子と結合する速度 $v^i$ は、 $R^i \Sigma_d^i / \Sigma_T^i$ に比例する。ここで、 $R^i$ は動き得る水素原子の炭化水素分子形成係数、 $\Sigma_d^i$ は熱的脱捕捉係数および $\Sigma_T^i$ は捕捉座への捕捉係数である。捕捉された水素原子の熱振動の固有振動数が $\Sigma_d^i$ に寄与するので、 $\Sigma_d^H / \Sigma_d^D$ の値は $\sqrt{M_D / M_H}$ に比例する。また、 $R^i$ および $\Sigma_T^i$ は、拡散律速反応モデルによるとそれぞれ $R^i = 4\pi r_{iC} D^i \eta^i$ および $\Sigma_T^i = 4\pi r_T D^i \eta^i$ と表すことができる。 $\eta^i$ は動き得る水素原子 $i$ が前駆種あるいは捕捉座と再結合する確率、 $r_{iC}$ は動き得る水素原子 $i$ と前駆種間の再結合における前駆種の実効的半径、 $r_T$ は動き得る水素原子 $i$ の捕捉における捕捉座(炭素原子)の実効的半径を表す。 $r_{iC} = r_T$ とすると、 $R^i = \Sigma_T^i$ が成り立つ。したがって、Hが炭素原子と結合する速度 $v^H$ とDが炭素原子と結合する速度 $v^D$ の比 $v^H/v^D$ は、 $v^H/v^D \propto (R^H \Sigma_d^H / \Sigma_T^H) / (R^D \Sigma_d^D / \Sigma_T^D) \propto \sqrt{M_D / M_H} = \sqrt{2}$ である。これより、式(2.33)中のメタン種生成の前駆種内に含まれるHとDの平均個数 $\beta^H$ および $\beta^D$ をそれぞれ2.1および0.9と仮定した<sup>10)</sup>。実験条件より、 $\phi_n^H = \phi_n^D$ である。これらの値を式(2.33)に代入すると、 $n^D/n^H=1.5$ となる。この値も実験値に近いことがわかる。この事実は、高温で $H^+$ および $D^+$ イオン同時照射された黒鉛中の捕捉水素濃度を質量平衡方程式を用いて定量的に説明できることを示している。また、 $\Sigma_T$ および $R$ が拡散律速反応モデルで記述されることも示している。 $n^D/n^H$ の実験値と理論値の差は、メタン種の生成の前駆種に含まれるHとDの平均個数 $\beta^H$ および $\beta^D$ のデータがないため、それらを $\beta^H=2.1$ および $\beta^D=0.9$ と仮定したことにあると考えられる。今後、 $H^+$ および $D^+$ イオンを同時に照射したときに放出される炭化水素分子を四重極質量分析器を用いて測定し、 $\beta^H$ および $\beta^D$ の値を決定する必要がある。

以上から、 $H^+$ および $D^+$ イオン同時照射された水素同位体の捕捉量が質量平衡方程



式を用いて定量的に表されたことを意味し、水素リサイクリングのモデルとして拡散律速反応モデルが妥当であると考えられる。

## 6.5 結論

D-T同時照射の模擬として、室温でH<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオン同時照射された黒鉛中のHおよびDの捕捉濃度を照射時間の各段階でERD法を用いて測定した。捕捉Hおよび捕捉D濃度は照射初期では同程度であるが、捕捉H濃度は照射量が増加すると共に捕捉D濃度に比べて速く定常状態に達することがわかった。定常状態におけるHに対するDの捕捉濃度の比 $n^D/n^H$ の値は $1.8 \pm 0.2$ であった。同時照射と単独照射による捕捉水素濃度の同位体差を比較するために、同じ実験条件で単独照射を行った。 $n^D/n^H$ の値は $1.07 \pm 0.10$ であり、同時照射における捕捉Hおよび捕捉D濃度の同位体差よりも小さいことがわかった。

次に、473K、673K、773Kおよび873Kの各温度でH<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>同時照射された黒鉛中のHとDの捕捉濃度を照射時間の各段階で測定した。定常状態におけるHとDの全捕捉濃度は、加熱温度の増加と共に減少することがわかった。これは、温度の増加に伴い、捕獲座からの水素の脱捕獲係数、拡散係数および再結合係数が増加することによって考えられる。 $n^D/n^H$ の値は、温度に依存せず、 $1.8 \pm 0.2$ であるとみなすことができた。

他方、定常状態におけるHに対するDの捕捉濃度の比 $n^D/n^H$ の値について、質量平衡方程式を用いて理論的に解析した。室温では熱的素過程の反応定数が小さいので、イオン衝撃脱捕獲、再捕獲および動き得る水素と捕獲された水素との再結合を考慮して求めた値は1.5であった。また、高温では熱的素過程の反応定数が十分大きくなるので、熱的脱捕獲、再捕獲、動き得る水素間の再結合および炭化水素分子形成による再放出を考慮した。得られた値は、同じく1.5となった。これらの値は実験値に近い。この事実は、H<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオン同時照射された黒鉛中の捕捉水素濃度を質量平衡方程式を用いて定量的に説明できることを示している。また、 $K$ 、 $\Sigma_T$ および $R$ が拡散律速反応モデルで記述されることを示している。 $n^D/n^H$ の実験値と理論値の差

は、室温における計算では、質量平衡方程式から拡散項を取り除いたためであると考えられ、高温における計算では、メタン種の生成の前駆種に含まれるHとDの平均個数 $\beta^H$ および $\beta^D$ のデータがないため、それらを $\beta^H=2.1$ および $\beta^D=0.9$ と仮定したことにあると考えられる。

## 参考文献

- 1) K. Morita and Y. Hasebe, *Memoirs. School Eng. Nagoya Univ.* **45** (1993) 57.
- 2) K. Morita, K. Ohtsuka and Y. Hasebe, *J. Nucl. Mater.* **162-164** (1989) 990.
- 3) K. Morita and Y. Muto, *J. Nucl. Mater.* **196-198** (1992) 963.
- 4) B. Tsuchiya and K. Morita, *J. Nucl. Sci. Technol.* **31** (1994) 1301.
- 5) B. Tsuchiya and K. Morita, *J. Nucl. Mater.* **226** (1995) 293.
- 6) H. H. Andersen and J. F. Ziegler, *Hydrogen Stopping Powers and Ranges in All Elements*, Plenum Press, New York, (1977).
- 7) S. Nagata et al., *Nucl. Instr. Meth.* **B6** (1985) 533.
- 8) S. Chiu and A. A. Haasz, *J. Nucl. Mater.* **208** (1994) 282.
- 9) K. Ashida, K. Ichimura, M. Matsuyama and K. Watanabe, *J. Nucl. Mater.* **128&129** (1984) 792.
- 10) B. Tsuchiya and K. Morita, *J. Nucl. Mater.* **241-243** (1997) 1065.

## 第7章 ベリリウムに注入された水素同位体の加熱による再放出

### 7.1 序論

ベリリウムは、核融合実験装置のプラズマ対向材料や中性子増倍材として重要視されている。そのため、多くの研究者によりベリリウムにおける水素の溶解度、拡散係数および捕獲あるいは表面再結合係数が測定されてきた<sup>1-10)</sup>。しかし、これらの値は研究者の間で大幅に異なっており、その原因はベリリウム表面およびバルク中のベリリウム酸化物によると考えられている。

これまで、ベリリウムバルクおよび表面のベリリウム酸化物における水素の捕捉を調べるために、ベリリウムにおける捕獲された水素の加熱再放出実験が、NRA法とRBS法を組み合わせられて行われている。Wamplerら<sup>1)</sup>による等時加熱再放出実験の結果から、1.0keV D<sup>+</sup>イオンを用いてベリリウムに注入された捕捉Dの再放出は、398Kと673±100Kの二段階で生じることが判明している。低温と高温での捕捉Dの脱離における活性化エネルギーは、簡単なデータ解析によりそれぞれ~1eVと~1.8eVと決定されている。しかしながら、再放出過程のメカニズムが、まだ詳細に解明されていない。

本章では、イオン注入重水素の加熱再放出をERD法とRBS法を用いて測定し、再放出に対する酸素の効果を調べる。室温にてベリリウムに飽和注入された重水素の等温加熱再放出の実験結果を解析し、ベリリウムおよび表面のベリリウム酸化物層からの重水素の熱的脱捕獲係数とその活性化エネルギー(熱的脱捕獲エネルギー)をそれぞれ分けて決定した結果を述べる。また、H<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオン同時照射されたベリリウム中の捕捉Hおよび捕捉Dの濃度変化およびその後の等時加熱による濃度変化を測定し、水素の捕捉および加熱再放出における同位体差について調べ、それらのメカニズムについて考察する。

### 7.2 加熱再放出曲線の測定方法

使用した試料は、厚さ1.0mm、直径30mmの純度99%ベリリウム(Bruch-Wellman製、密度1.84g/cm<sup>3</sup>=1.23×10<sup>23</sup>atoms/cm<sup>3</sup>)板である。RBS法で測定された試料中の酸素濃度および試料表面に形成されたベリリウム酸化物層の厚さは、それぞれ0.93%および7~10nmであった。0.5keVのAr<sup>+</sup>イオンを用いたスパッタリングにより試料表面のベリリウム酸化物層を取り除いた。そのときに測定されたRBSスペクトルを図7.1に示す。Ar<sup>+</sup>スパッタリングは、Arガスを液体窒素トラップを通して超高真空装置内に6.7×10<sup>-3</sup>Paまで導入し、2.5×10<sup>12</sup>ions/cm<sup>2</sup>・sのイオン照射束で行われた。Ar<sup>+</sup>イオンの入射角は試料法線に対して60°であった。試料中の残留水素を取り除くための予備加熱として、この試料を超高真空装置(図3.2(b))中のマニピュレーターに取付け、傍熱ヒーターを用いて923Kで20分間の焼鈍を行った。

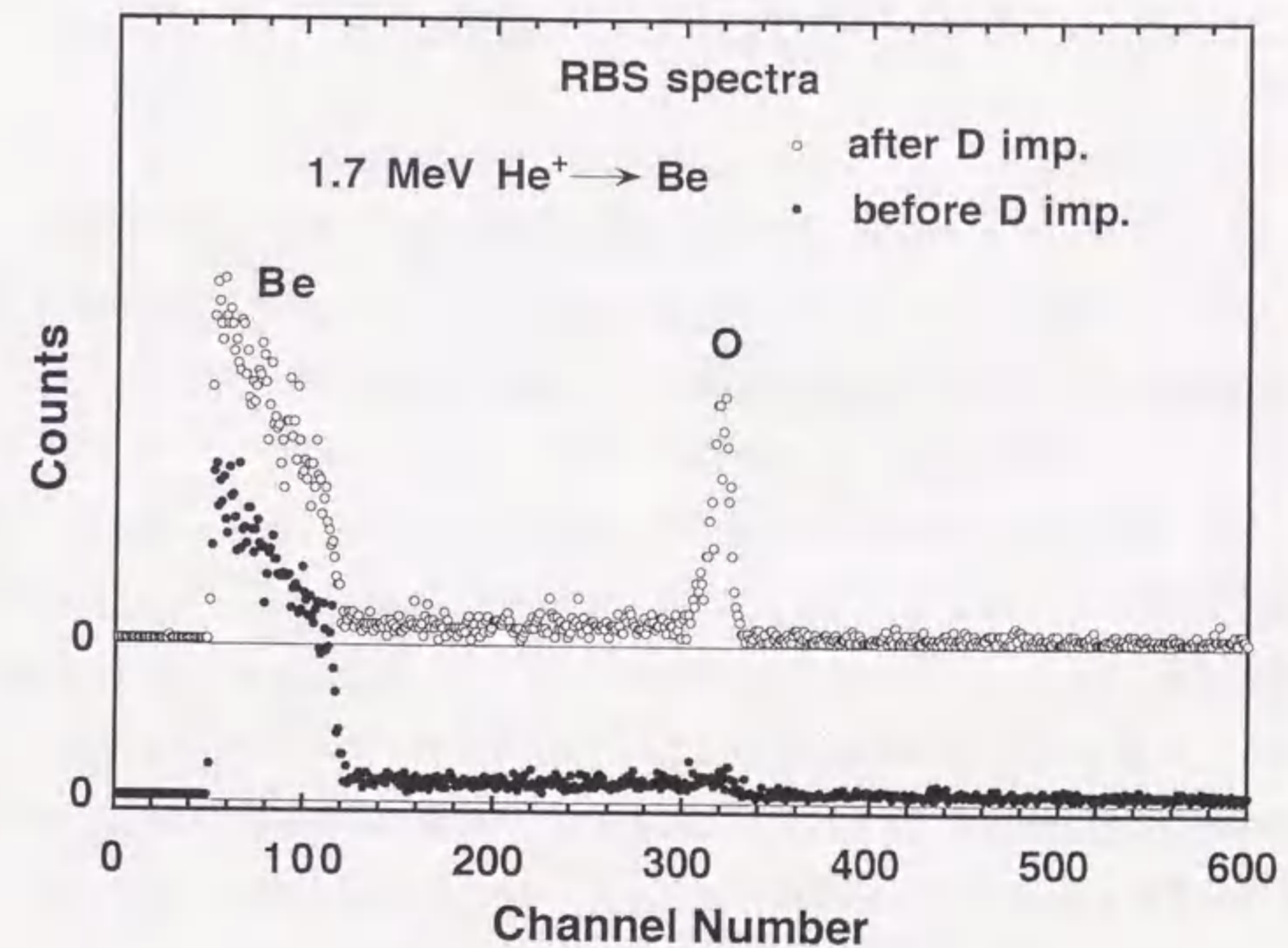


図7.1 Ar<sup>+</sup>イオンスパッタリング(●)および3keV D<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン飽和注入(○)後のベリリウムから得られたRBSスペクトル。飽和注入後、表面に形成されたベリリウム酸化物層(BeO)の厚さは7nmであった。

単独照射によるイオン注入は、超高真空装置(図3.2(b))内に $4.0 \times 10^{-2}$  Paの $D_2$ ガスを導入し、 $3 \text{ keV } D_2^+$ イオンを用いて行われた。定常状態に達した後、その試料を $1.3 \times 10^{-6}$  Paの超高真空装置内で34時間放置したが、ベリリウムからのDの自然放出は観測されなかった。質量分析器を使用していないため、 $D^+$ イオン照射の際に酸素も同時に注入された。捕捉D濃度が定常状態に達したときのRBSスペクトルを図7.1に示す。注入された酸素はベリリウムと反応し、ベリリウム酸化物( $BeO$ )が表面上に形成された。そのベリリウム酸化物層の厚さは、図7.1のRBSスペクトルから約7nmと求められた。

ベリリウムに捕捉された水素の加熱再放出を調べるため、飽和注入後、323~773Kまでの各温度において10分間の等時加熱再放出実験および323~673Kまでの範囲で等温加熱再放出実験を行った。タングステンフィラメントをアルミナで覆った傍熱ヒーターを用いて試料を加熱し、試料表面温度をアルメル-クロメル熱電対を用いて観測した。

次に、ベリリウムに注入された水素の捕捉における同位体効果を調べるために、 $H^+$ および $D^+$ イオンを表面酸化物および残留水素を取り除いた試料に同時に照射した。水素同位体の同時照射は、 $1.3 \times 10^{-4}$  Paの差動排気式のイオンガン(図3.2(b))に $4.0 \times 10^{-2}$  Paの $H_2$ および $D_2$ ガスをそれぞれ導入し、室温で $4 \text{ keV } H_2^+$ および $3 \text{ keV } D_2^+$ イオンをベリリウム表面の法線に対してそれぞれ $35^\circ$ および $20^\circ$ の入射角で行われた。ベリリウム中の捕捉 $H$ および捕捉 $D$ の表面からの距離は共に $35 \text{ nm}^{11)}$ と等しくなるように決めた。また、 $H^+$ および $D^+$ イオン束は共に $4.3 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2 \cdot \text{s}$ であった。差動排気式のイオンガンを用いたので、同時照射中の散乱槽内の真空度は $2.7 \times 10^{-5}$  Paに保たれた。 $H^+$ および $D^+$ イオン同時照射と $1.7 \text{ MeV } He^+$ イオンビームを用いたERD法による試料中の捕捉水素濃度分布測定を交互に行い、照射量に対する捕捉 $H$ および捕捉 $D$ の濃度変化を測定した。定常状態に達した後、ベリリウム中に捕捉された $H$ および $D$ の328~723Kまでの各温度における10分間の等時加熱再放出実験を行った。

## 7.3 実験結果

### 7.3.1 単独照射による捕捉Dの加熱再放出

#### 7.3.1.1 等時および等温加熱による再放出曲線

ベリリウム中に飽和注入された捕捉Dの323~773Kまでの各温度における10分間の等時加熱再放出実験を行った。RBSスペクトルから、ベリリウム表面に形成されたベリリウム酸化物の酸素量が773Kまでの加熱により変化しないことを確認した。これは、 $D_2O$ などの形成による再放出が生じず、酸素がDの再放出過程に影響を与えないことを示す。図7.2は、等時加熱後に得られた捕捉濃度を飽和捕捉濃度で規格化したDの再放出曲線である。図7.2から、ベリリウムに捕捉されたDの濃度は353Kまでの等時加熱で急激に減少し、 $573 \pm 100$  Kの範囲で徐々に減少することがわかる。図7.2の再放出曲線は、見掛け上二段階の再放出が存在することを示す。この二段階

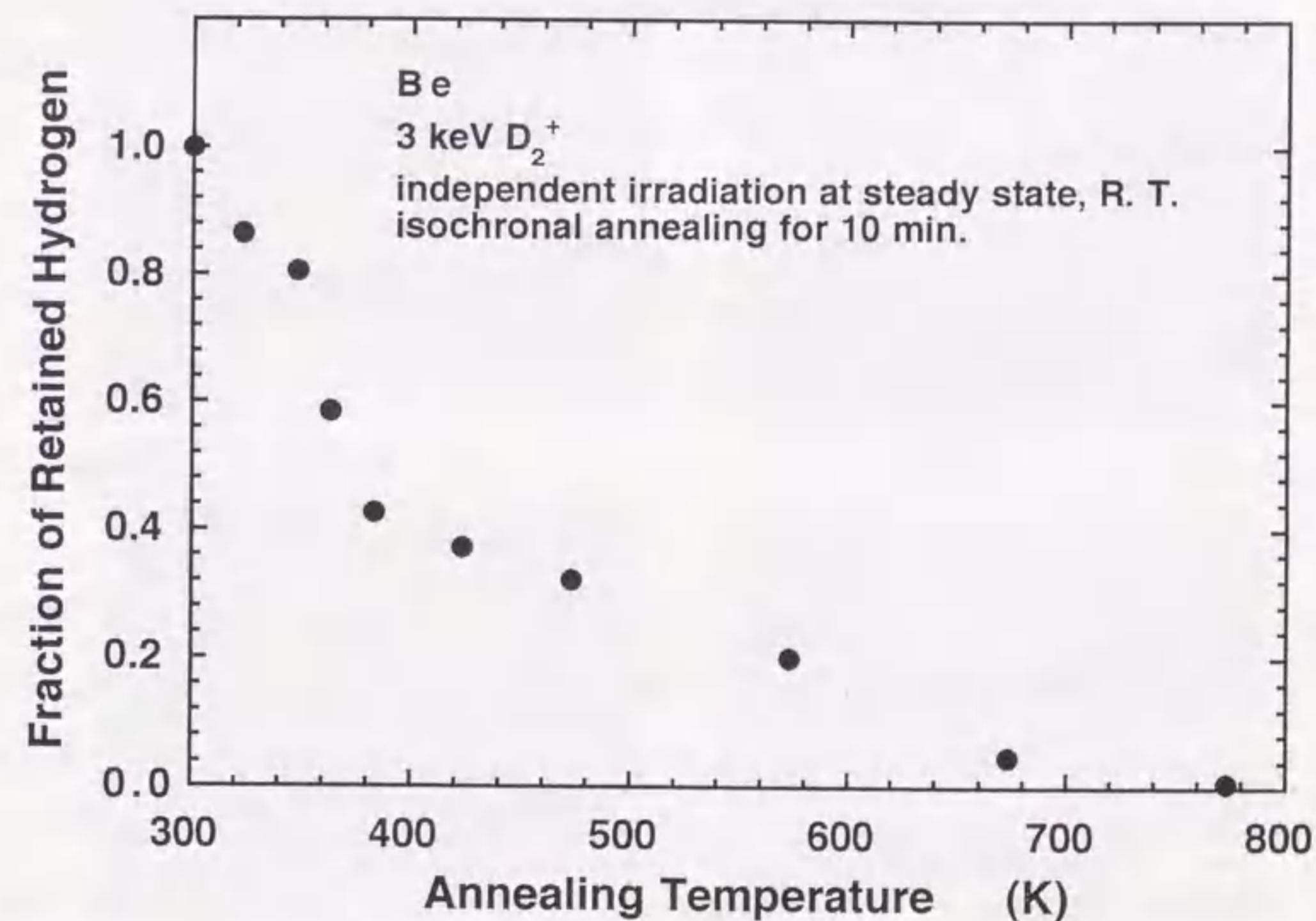


図7.2 Dの等時加熱による再放出曲線。Dは室温で $3 \text{ keV } D_2^+$ イオン単独照射により飽和注入された。加熱時間は10分間、加熱温度範囲は323K~773Kであった。

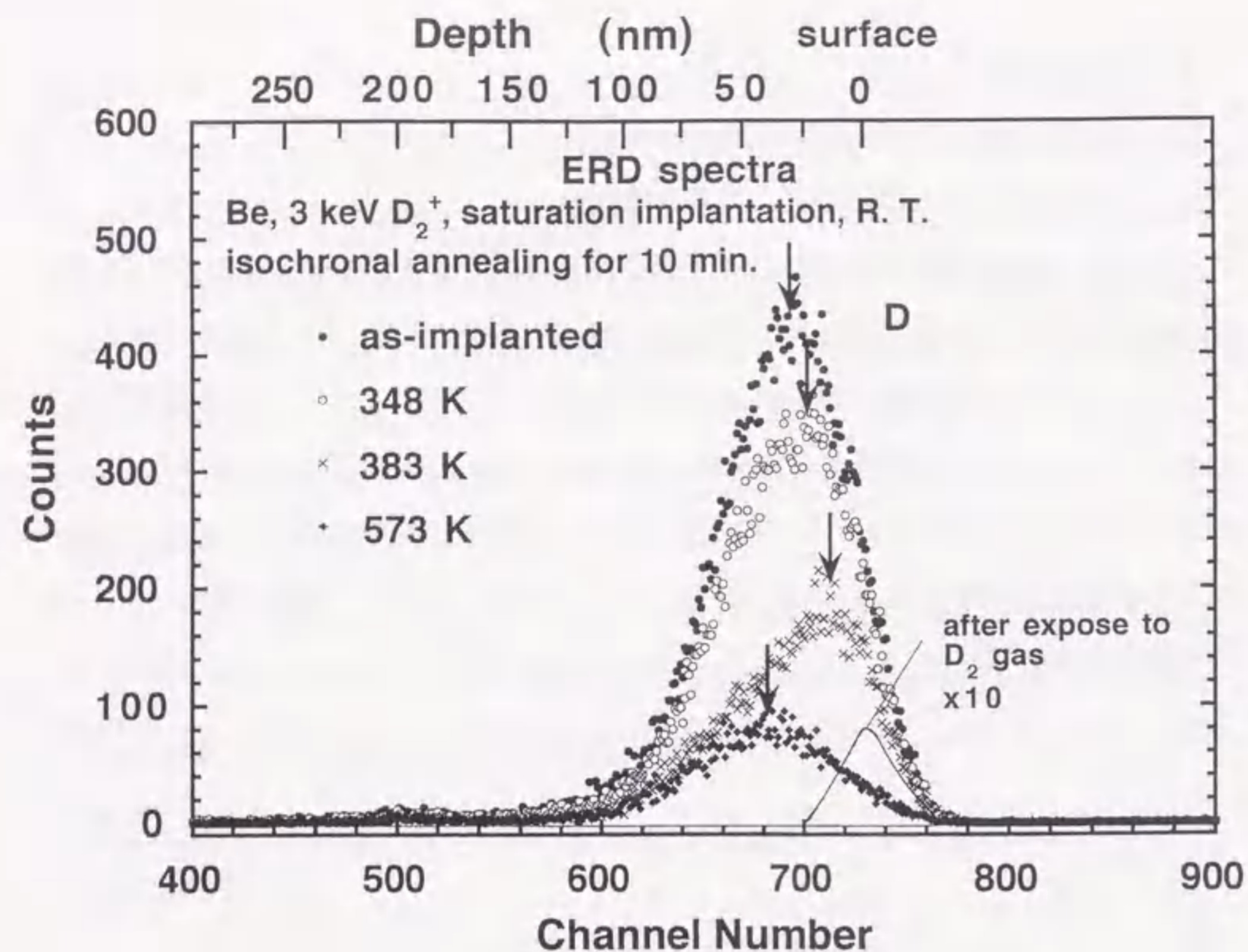


図7.3 D<sup>+</sup>イオン単独照射による飽和注入後(●)、348K(○)、383K(x)および573K(◆)の等時加熱後に得られたERDスペクトル。実線は、 $4.0 \times 10^{-2}$  PaのD<sub>2</sub>ガス雰囲気さらしたときに得られたERDスペクトルである。

の結果はWamplerらの結果<sup>1)</sup>と一致した。しかしながら、本研究における各段階の温度は、Wamplerらが得た結果よりも低いことがわかった。

次に、Dの飽和注入後および348K、383Kおよび573Kの各温度における10分間の等時加熱後に得られたERDスペクトルを図7.3に示す。飽和注入後のスペクトルから、1.5keVD<sup>+</sup>の試料表面の法線に対する20°入射による注入深さは33nmであり<sup>11)</sup>、表面酸化層を超えた深さに捕捉されていることがわかる。また、図7.3から加熱温度の増加に伴いERDスペクトルのピーク移動が見られ、ベリリウムからのDの再放出は三段階で生じることがわかる。つまり、348Kおよび383Kの等時加熱後、注入深さ(33nm)の水素濃度が減少し、その後、10nm程度までの深さに残留するDが減少し、

最後に33nmの深さに残ったものが減少することがわかる。最初の段階に再放出されるDは、ベリリウムバルク中に捕獲されたものであり、二段階目で再放出されるDは、D<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン注入に伴い注入された酸素の存在深さ7nm(図7.1)とほぼ等しい深さに存在することから、BeOに捕獲されたものと考えられる。最後の残留Dは、次に示す実験結果から、イオン照射に伴う欠陥(cavity、void、bubble)に捕獲されたものであると考えられる。この三段階の再放出は、水澤ら<sup>12)</sup>の昇温脱離(Thermal Desorption Spectroscopy; TDS)法を用いた実験結果と一致する。

等時加熱実験後、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope; SEM)を用いて試料の表面形態を調べた。観測されたSEM像を図7.4に示す。cavity、voidおよびbubbleなどが照射した付近に形成されていることがわかる。これより、三段階目の再放出は、これらの空格子クラスターからの水素の脱離が起因すると考えられる。

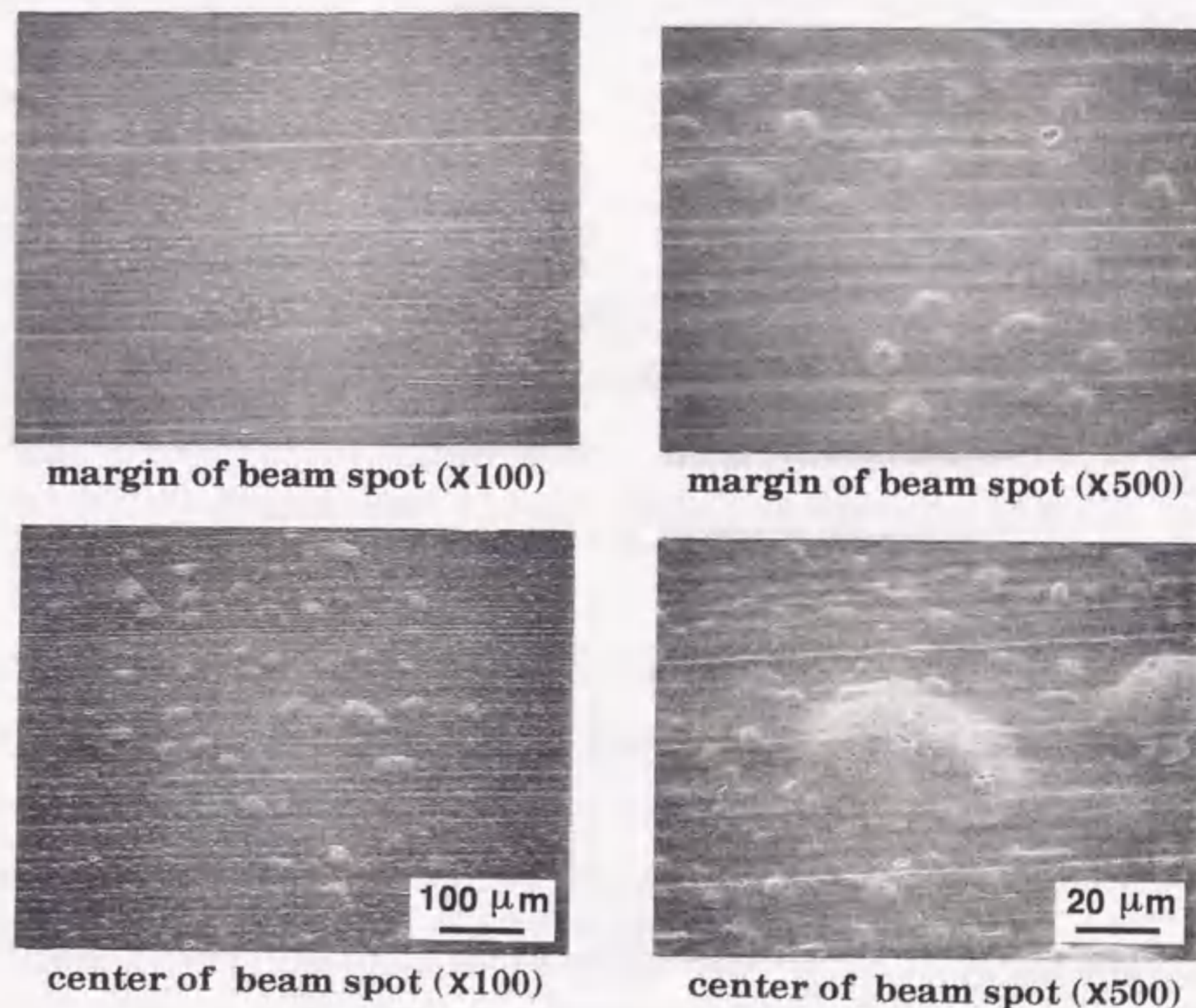


図7.4 3keVD<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン照射および等温加熱後のベリリウム表面形態。照射位置の中心と縁付近のSEM像(x100、x500)。

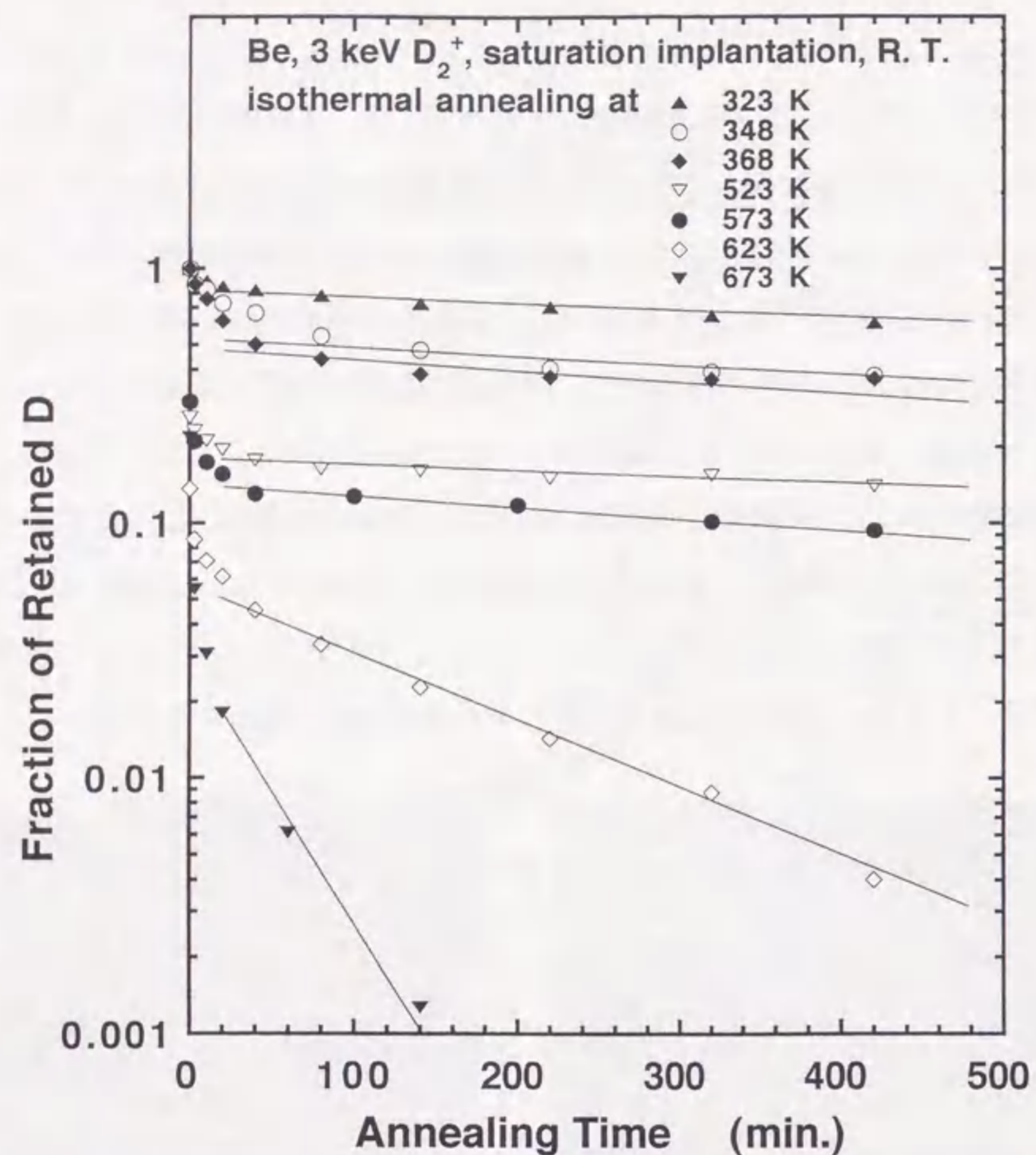


図7.5 Dの等温加熱による再放出曲線。Dは室温で3keVD<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン単独照射により飽和注入された。加熱温度は323K(▲)、348K(○)、368K(◆)、523K(▽)、573K(●)、623K(◇)および673K(▼)であった。

次に、等時加熱において観測された三段階の再放出過程の詳細を知るために、等温加熱再放出実験を行った。323~673Kまでの範囲の等温加熱により得られた再放出曲線を図7.5に示す。横軸は加熱時間、縦軸は各時間後の捕捉濃度を飽和捕捉濃度で規格化した値を表す。673K以上の高温における長時間の加熱後、わずかなDが表面上に残留した。そこで、この残留濃度を623Kおよび673Kのデータから差し引いた。図7.5から、ベリリウム中の捕捉D濃度は、加熱初期に急激に減少した後、加熱時間の増加と共に徐々に減少することがわかる。

### 7.3.1.2 熱的脱捕捉係数の活性化エネルギー

図7.5の縦軸がLogスケールなので、ベリリウム中の捕捉D濃度は、実線で示すように指数関数的に減少すると近似できる。すなわち、各温度の再放出曲線は、近似的に二つの指数関数で成り立つことを示す。この事実は、ベリリウムからの水素の再放出は一次反応であることを示す。ベリリウムにおける水素の拡散係数や再結合係数は非常に大きい<sup>1-10)</sup>ことから、水素再放出は脱離が律速であると仮定することができる。図7.5中の二つの指数関数の傾きから、各段階のベリリウムからの水素の熱的脱捕捉係数 $k_0$ 、 $k_1$ および $k_2$ を求め、加熱温度 $T$ の逆数の関数として図7.6に示す。 $k_0$ および $k_2$ は、それぞれベリリウムバルク中で動きやすい水素および欠陥などに強

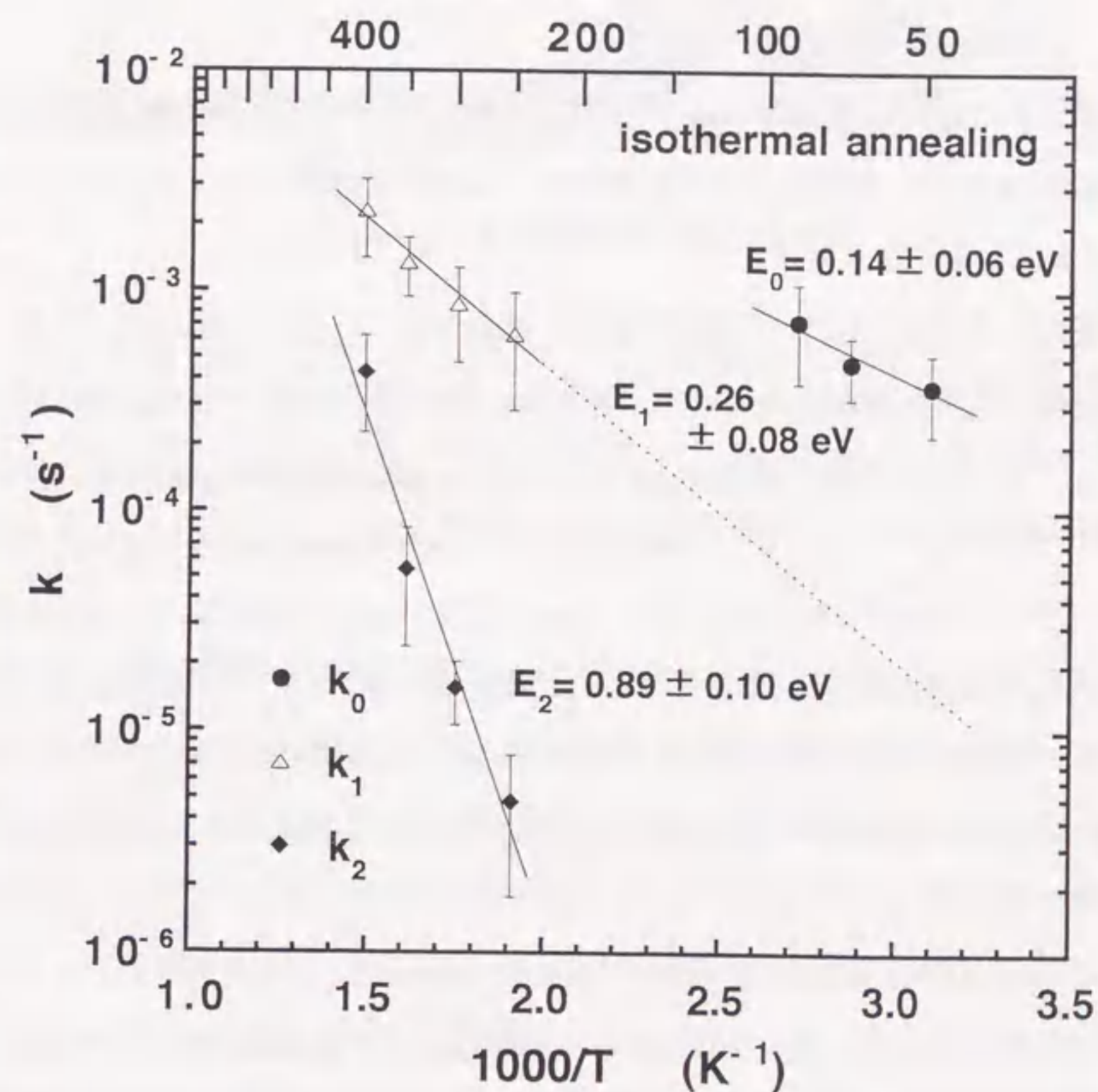


図7.6 熱的脱捕捉係数のアレニウスプロット。各段階における水素の熱的脱捕捉係数 $k_0$ (●)、 $k_1$ (△)および $k_2$ (◆)における活性化エネルギー $E_0$ 、 $E_1$ および $E_2$ は、それぞれ0.14eV、0.26eVおよび0.89eVである。

く結合した水素の熱的脱捕獲係数、 $k_1$ はベリリウム酸化物中の格子間に存在する水素の熱的脱捕獲係数を表すと考えられる。ただし、等時加熱の結果からわかっているように、383K以下の再放出曲線においてベリリウムバルクからと表面のベリリウム酸化物層からの二成分の再放出を含むので、 $k_1$ および $k_2$ は求められていない。図7.6中の指数関数の傾きから、各段階における水素の熱的脱捕獲係数の活性化エネルギー $E_0$ 、 $E_1$ および $E_2$ は、それぞれ $0.14 \pm 0.06$  eV、 $0.26 \pm 0.08$  eVおよび $0.89 \pm 0.10$  eVと決定された。

### 7.3.2 H<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオン同時照射による水素同位体の捕捉とその加熱再放出

#### 7.3.2.1 同時照射における捕捉曲線

室温で4keVH<sub>2</sub><sup>+</sup>および3keVD<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンを同時にベリリウムに照射した。2keVH<sup>+</sup>および1.5keVD<sup>+</sup>イオン注入による投影飛程と入射角を考慮して、表面からのHおよびDの捕捉深さを一致させた。

同時照射による捕捉Hおよび捕捉D濃度の照射量依存を測定した。このとき、単独照射と同様に酸素が同時注入された。捕捉Hおよび捕捉D濃度が定常状態に達したときのベリリウム酸化物層の厚さは、RBSスペクトルから約7nmと決定された。室温で $5.2 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>、 $2.1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>および $2.2 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>の照射後に得られたERDスペクトルを図7.7に示す。また、照射時間に対する捕捉Hおよび捕捉D濃度の関係を表した捕捉曲線を図7.8に示す。ここで、図7.7中のピーク付近における40チャンネルの平均カウント数、測定に用いたHe<sup>+</sup>イオンの照射量、He<sup>+</sup>イオンとHおよびDとの反跳散乱断面積<sup>13)</sup>、検出器の立体角を考慮して捕捉Hおよび捕捉D濃度を求めた。図7.7から見られるように、HにおけるスペクトルのDのスペクトルのテイル部分と重なっている部分では、同じ実験条件で単独照射された捕捉Dのスペクトルのテイル部分を差し引いた。図7.8から、捕捉Hおよび捕捉D濃度は照射初期では同程度であり、ほぼ同程度の照射量で定常状態に達することがわかる。定常状態におけるHおよびDの飽和捕捉濃度は、 $6.15 \times 10^{22}$  H+Datoms/cm<sup>3</sup> (H+D)/Be=0.50)であり、定常状態における捕捉H濃度に対する捕捉D濃度の比 $n^D/n^H$ は $1.3 \pm 0.1$ であった。

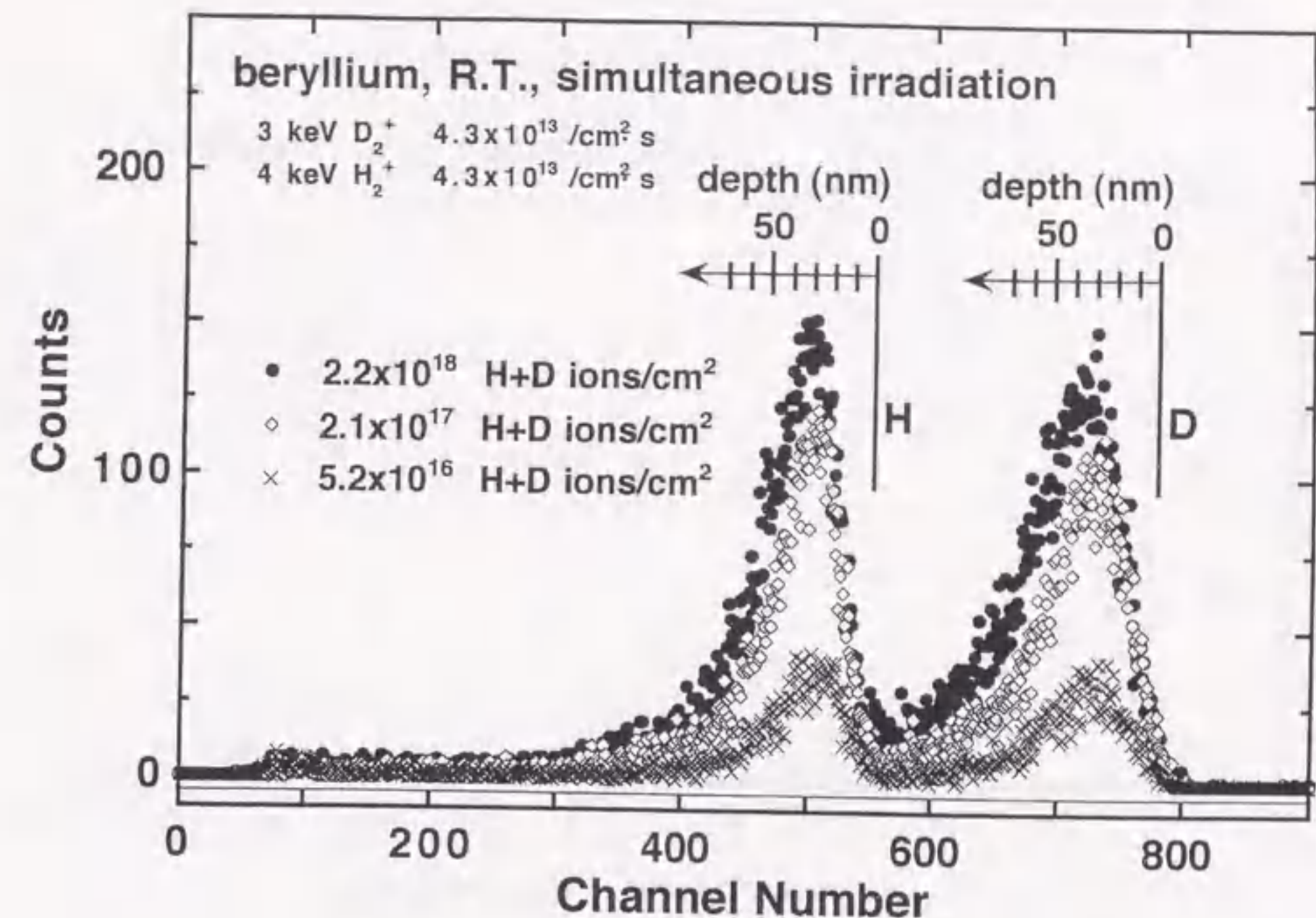


図7.7 室温で4keVH<sub>2</sub><sup>+</sup>および3keVD<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン同時照射されたベリリウムから得られたERDスペクトル。照射量は $5.2 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>(×)、 $2.1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>(◇)、 $2.2 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>(●)である。入射エネルギーは、ベリリウム中の捕捉Hと捕捉Dの表面からの距離が共に等しくなるように決めた。H<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオン束は共に $4.3 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> sであった。ERD測定のプロブビームは1.7MeVの<sup>4</sup>He<sup>+</sup>イオンである。

同時照射と単独照射による捕捉水素濃度の同位体差を比較するために、同じ実験条件で単独照射された捕捉Hおよび捕捉D濃度の捕捉曲線を図7.8中に示す。同時照射の場合と同様に、捕捉Hおよび捕捉D濃度は照射初期では同程度であるが、照射量が増加すると共に捕捉H濃度は捕捉D濃度に比べてわずかに速く定常状態に達することがわかる。定常状態におけるHおよびDの飽和捕捉濃度は、それぞれ $5.45 \times 10^{22}$  atoms/cm<sup>3</sup> (H/Be=0.45)、 $6.78 \times 10^{22}$  atoms/cm<sup>3</sup> (D/Be=0.56)であった。定常状態における捕捉H濃度に対する捕捉D濃度の比 $n^D/n^H$ は $1.25 \pm 0.10$ であり、同時照射の結果と一致した。

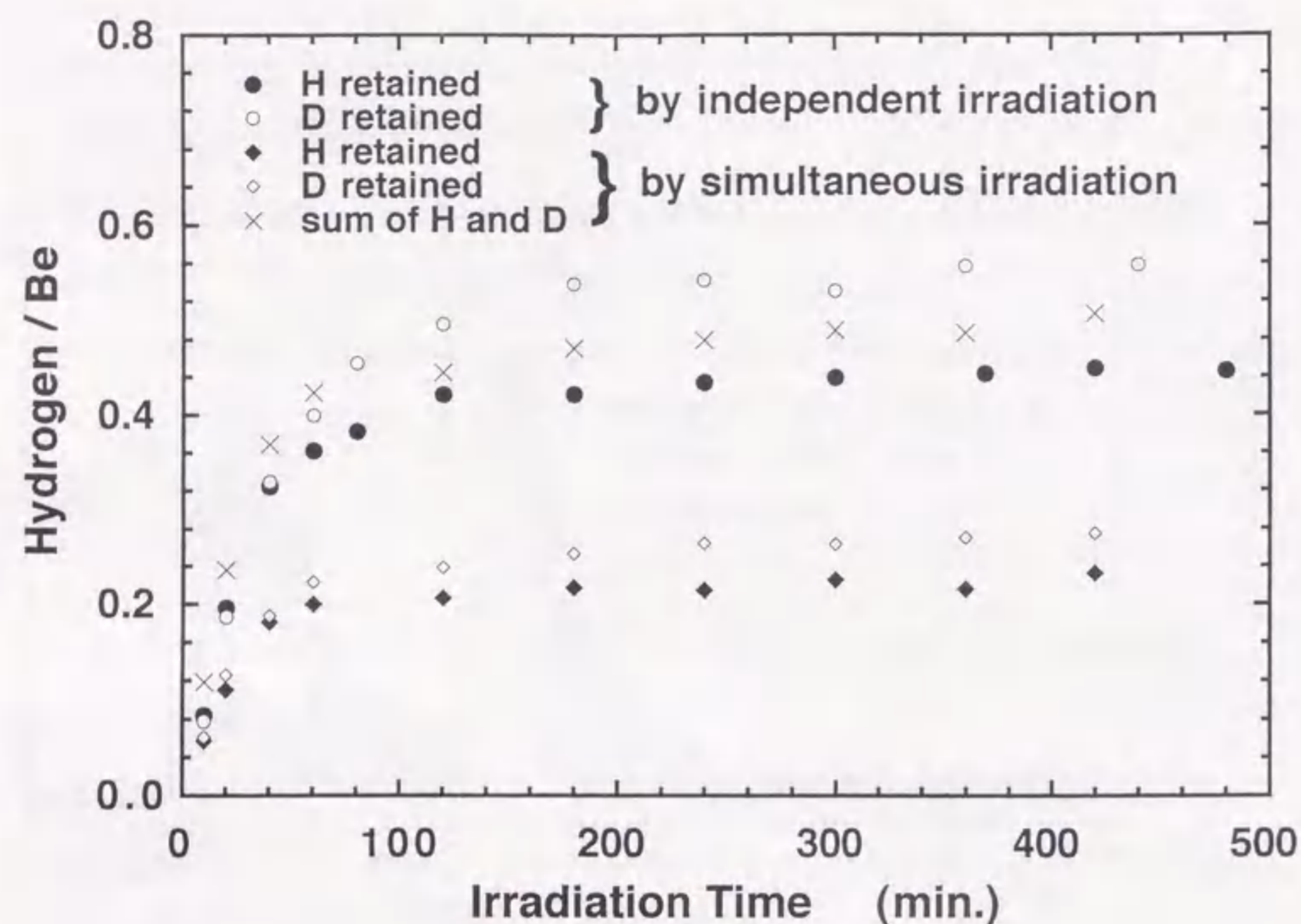


図7.8 同時照射および単独照射されたベリリウム中の捕捉H濃度および捕捉D濃度の照射時間依存。(●,○)および(◆,◇)は、同時照射および単独照射によりそれぞれ得られた実験結果である。(●,◆)は捕捉H濃度、(○,◇)は捕捉D濃度およびxは全捕捉(H+D)濃度を表す。

### 7.3.2.2 等時加熱による再放出曲線

室温でベリリウム中へのH<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオン同時照射による飽和注入後、ベリリウム中に捕捉されたHおよびDの加熱再放出実験を行った。図7.9は、328~723Kまでの各温度において10分間の等時加熱後に得られた捕捉濃度を飽和捕捉濃度で規格化したHおよびDの再放出曲線である。図7.9の再放出曲線中には、353Kおよび573±100Kに見掛け上二段階の再放出が存在することがわかる。この結果は、単独照射により注入された捕捉Dの再放出曲線(図7.2)と一致する。さらに図7.9から、ベリリウム中の捕捉Hおよび捕捉Dの再放出速度は低温において同程度であるが、捕捉Hの再放出速度は高温においてDの再放出速度より速く、再放出に同位体差が存在することがわかる。次に、HおよびDの飽和注入後および383K、523Kおよび673Kの

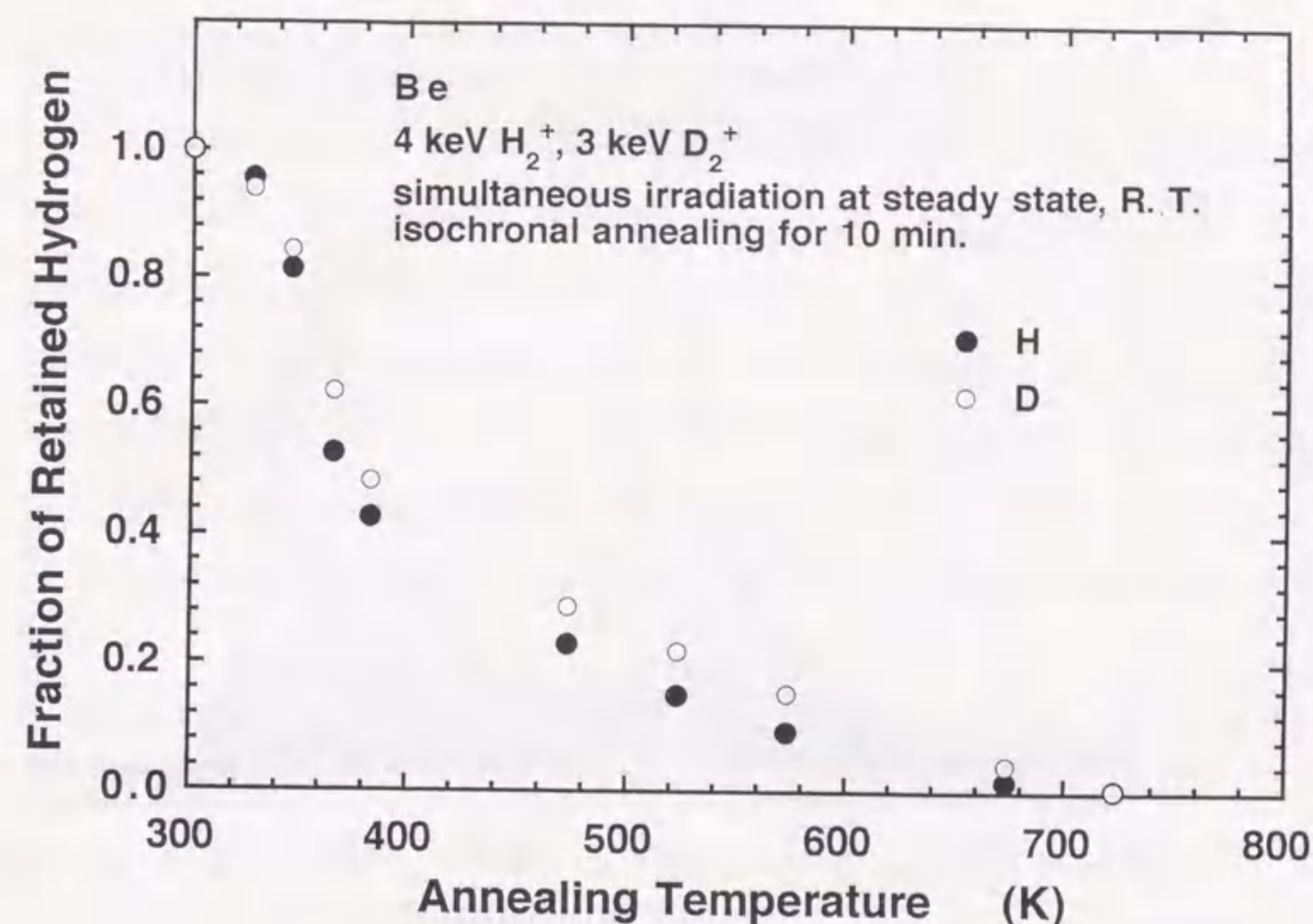


図7.9 HおよびDの等時加熱による再放出曲線。HおよびDは室温で4keV H<sub>2</sub><sup>+</sup>および3keV D<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン同時照射により飽和注入された。加熱時間は10分間、加熱温度範囲は328K~723Kであった。

各温度における10分間の等時加熱後に得られたERDスペクトルを図7.10に示す。図7.10から、定常状態における捕捉Hおよび捕捉D濃度を表すスペクトルのピークが、加熱温度の上昇により移動することを確認した。この結果もまた、単独照射によるD注入の等時加熱再放出実験の結果(図7.3)と一致し、ベリリウムに捕捉されたHおよびDの再放出は、三段階で生じることを示す。つまり、捕捉Hおよび捕捉Dは、383Kまでの低温と523K以上の高温加熱においてベリリウムバルクから再放出し、383Kから523Kまでの範囲の等時加熱においてベリリウム表面に形成されたベリリウム酸化物層から再放出する。

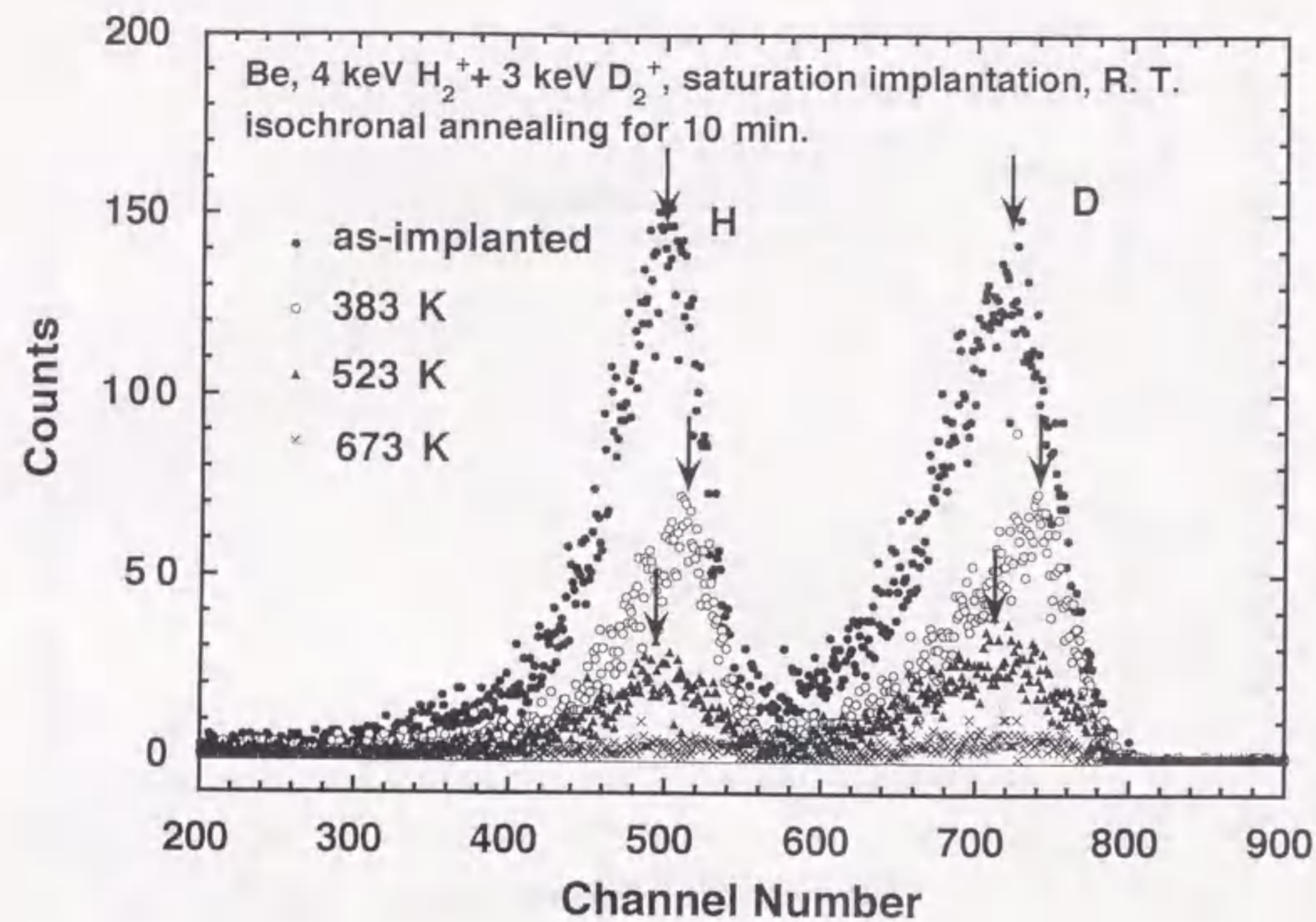


図7.10 HおよびD+イオン同時照射による飽和注入後(●)、383K(○)、523K(▲)および673K(x)の等時加熱後に得られたERDスペクトル。

## 7.4 考察

### 7.4.1 単独照射および同時照射による水素捕捉の同位体効果

室温で単独照射されたベリリウム中の定常状態における捕捉水素濃度を質量平衡方程式を用いて解析する。ERDスペクトルから、ベリリウムバルクやベリリウム酸化物層内の水素濃度は、低温で深さ方向に対して同程度の割合で減少することがわかる。この結果から、水素の再放出過程が、水素原子の拡散による再結合ではなく、イオン衝撃により動き得た水素原子同士の局所的な再結合による分子形成とその生成分子の表面への速い輸送であると仮定する。また、捕捉された水素原子の再放出過程におけるメカニズムは、ベリリウムバルクやベリリウム酸化物層内でも同じであると仮定する。これらを記述した質量平衡方程式を用いて定常状態におけるHに対するDの捕捉濃度の比 $n_D/n_H$ について解析した結果、式(2.36)の解析解が得られた。

式(2.36)中の $K_{T}^{ii}/(\Sigma_T^{i^2} C_0)$ の比は、 $D^i$ に依存せず、ほとんど材料に独立な $r_T$ 、 $r_R^{ii}$ 、 $\eta^i$ および $\xi^{ij}$ に依存する。 $\sigma_d^{ii} \sqrt{\phi_n \Delta R^i C_0}$ の部分は、2keVH<sup>+</sup>、1.5keVD<sup>+</sup>イオン注入の実験条件から $\phi_n \sim 4 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>·s、 $\Delta R^i \approx 2 \times 10^{-6}$  cm<sup>11</sup>、黒鉛に捕捉された水素原子の水素イオン衝撃による脱捕捉断面積 $\sigma_d^{ii} \sim 3 \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup>を代入<sup>14)</sup>し、ベリリウム中の捕捉座密度 $C_0$ を $\sim 5 \times 10^{22}$ /cm<sup>3</sup>と仮定すると $6 \times 10^{-3}$ であると見積もられる。また、黒鉛中の水素挙動に関する素過程の反応定数 $K_{T}^{ii}/(\Sigma_T^{i^2} C_0) \approx 1$ を用いる<sup>15)</sup>と、定常状態において捕捉された水素原子の濃度は $C_0$ に等しいと近似できる。これは、金属であるベリリウムに照射された水素は、照射により生成された格子欠陥に捕捉されることを示す。

図7.8中の単独照射における飽和捕捉HおよびD濃度の同位体差について考察する。格子欠陥は、水素イオン衝撃によるベリリウム原子の弾性はじき出しで生じると考えると、欠陥の生成数すなわちはじき出し数(Displacement per Atom;d.p.a.)は、平均のはじき出し断面積 $\sigma_d^{i-Be}(E)$ に比例する。 $\sigma_d^{i-Be}(E)$ は、Thomas-Fermi potentialのpower-law近似を用いて次式で表される。

$$\sigma_d^{i-Be}(E) = \int_{E_{dBe}}^{E_{v^{i-Be}}} d\sigma_d(E, T) \approx C^{i-Be} \frac{E^{-m}}{m} \left( \frac{1}{E_{dBe}} \right)^m \quad (7.1)$$

$$C^{i-Be} = \frac{\pi}{2} \lambda_m a^2 (Z_i, Z_{Be}) \left( \frac{M_i}{M_{Be}} \right)^m \left( \frac{2Z_i Z_{Be} e^2}{a(Z_i, Z_{Be})} \right)^{2m} \quad (7.2)$$

ここで、 $i$ はHあるいはD、 $C^{i-Be}$ は $i$ -Be弾性衝突における微分断面積の特性定数、 $E$ は入射エネルギー、 $E_{dBe}$ はベリリウムのはじき出しのしきいエネルギー、 $v^{i-Be}$ は $i$ -Be弾性衝突での最大エネルギー賦与係数( $v^{i-Be} = 4M_i M_{Be} / (M_i + M_{Be})^2$ )、 $M_i$ はHあるいはDの質量、 $M_{Be}$ はベリリウムの質量、 $e$ は電荷素量、 $a$ は衝突におけるThomas-Fermiの遮蔽半径( $a = 0.08853 a_0 / (Z_i^{1/2} + Z_{Be}^{1/2})^{2/3}$ )、ボーア半径 $a_0 = 0.0529$  nm、 $Z_i$ はHあるいはDの原子番号、 $Z_{Be}$ はベリリウムの原子番号、 $m$ は $i$ -Be弾性衝突におけるThomas-Fermi potentialに対するpower-law近似のパラメータ、 $\lambda_m$ は $m$ に依存する定数である。



H-BeおよびD-Be間衝突におけるパラメータ $m$ の値は、衝突時のエネルギー範囲および入射粒子と標的粒子の質量比から $m=1/3$ と仮定する<sup>16)</sup>と、H<sup>+</sup>イオン照射によるベリリウム原子の平均のはじき出し断面積 $\sigma_d^{H-Be}$ に対するD<sup>+</sup>イオン照射によるベリリウム原子の平均のはじき出し断面積 $\sigma_d^{D-Be}$ の比は、 $\sigma_d^{D-Be}/\sigma_d^{H-Be} \propto C^{D-Be}/C^{H-Be} = (M_D/M_{Be})^m/(M_H/M_{Be})^m = 1.26$ に対応し、実験値と一致する。この結果は、図7.8中の単独照射における飽和捕捉HおよびD濃度の同位体差は、H<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオン照射によるベリリウム原子のはじき出し数の差に対応すると結論づけられる。

次に、室温でH<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオン同時照射されたベリリウム中の定常状態における捕捉水素濃度を質量平衡方程式を用いて解析する。定常状態におけるHに対するDの捕捉濃度の比 $n^D/n^H$ は式(2.42)で表される。式(2.42)中の $f$ は $2keVH^+$ および $1.5keVD^+$ イオン注入の実験条件より1.25である。 $\Sigma_T^i$ および $K_I^i$ は、拡散律速反応モデルによるとHおよびDに対してそれぞれ $\Sigma_T^H = 4\pi r_T D^H \eta^H$ 、 $\Sigma_T^D = 4\pi r_T D^D \eta^D$ 、 $K_I^{HH} = 4\pi r_R^H D^H \xi^{HH}$ 、 $K_I^{DD} = 4\pi r_R^D D^D \xi^{DD}$ 、 $K_I^{HD} = 4\pi r_R^{HD} D^{HD} \xi^{HD}$ と表される。ここで、 $D^{HD}$ はHとDの平均拡散係数、 $r_R^{HD}$ は動き得るHとD間の再結合における実効的な半径、 $\xi^{HD}$ は動き得るHとDが再結合してHD混合分子を形成する確率を表す。すなわち、 $D^{HD} = (D^H + D^D)/2$ 、 $r_R^{HD} = 2\sqrt{(D^H + D^D)\tau}$ である。 $\tau$ は特性時間である。これらより、式(2.42)中の $(K_I^{HD})^2/(K_I^{HH}K_I^{DD})$ は、 $\sqrt{(D^D/D^H)^3(1+D^H/D^D)^3}/8 = 1.05(D^H/D^D = \sqrt{2}$ のとき)で表される。また、式(2.42)中の $K_I^{HH}(\sigma_d^H/\Sigma_T^H)^2$ と $K_I^{DD}(\sigma_d^D/\Sigma_T^D)^2$ の比は、以上で述べたように材料にほとんど独立であるから、黒鉛における水素挙動を表した反応定数を用いて、 $\sigma_d^H = 3.3 \times 10^{-18} \text{cm}^2$ 、 $\sigma_d^D = 2.5 \times 10^{-18} \text{cm}^2$ 、 $(K_I^{HH}/\Sigma_T^H)^2 / (K_I^{DD}/\Sigma_T^D)^2 = 1$ と仮定する<sup>14,15)</sup>。このような場合、定常状態における捕捉H濃度に対する捕捉D濃度の比 $n^D/n^H$ は1.25と求められ、実験値と一致する。この結果は、H<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオン同時照射によるベリリウム中の捕捉水素濃度を黒鉛において適用する質量平衡方程式を用いて定量的に説明できることを示す。今後、ベリリウム中の過渡的捕捉濃度を評価するため、ベリリウムにおける水素の捕捉および再放出に関する素過程の反応定数を実験により決定する必要がある。

#### 7.4.2 水素再放出モデル

次に、ベリリウムからの水素の加熱再放出について考察する。等温加熱実験から得られた図7.5の再放出曲線は、二つの指数関数で近似することができる。これは、ベリリウムバルクと表面のベリリウム酸化物層に捕捉された水素の加熱による再放出は、それぞれ一次反応で説明できることを示す。ベリリウム中からの水素の再放出は、捕獲座からの脱離、表面への拡散、表面上での再結合の過程を経て生じると仮定する。ベリリウム中の水素の拡散係数および表面上での再結合係数は大きいことから、水素再放出は脱離が律速であると考えられる。これは、Wamplerら<sup>1)</sup>の結果に一致する。ここで、脱離のメカニズムについて考察する。水素照射によって、ベリリウム原子がはじき出され、cavityやvoidなどの空格子クラスターが形成される。水素は電子密度が低く、エネルギー的に安定なこのような場所に捕獲される<sup>17)</sup>。最も高い活性化エネルギー( $E_3 = 0.89 \text{eV}$ )は、これらの空格子クラスターからの熱的な脱捕獲エネルギーを表すと考えられる。また、注入水素は、はじき出されたベリリウム原子と結合し、水素化ベリリウムを形成する。水素化ベリリウム分子は、鎖状四配位構造をとる<sup>18)</sup>。この線形クラスターは非常に不安定なので、最も低い活性化エネルギー( $E_0 = 0.14 \text{eV}$ )は、クラスターからの熱的な解離エネルギーであると考えられる。図7.1のRBSスペクトル、等時加熱実験から得られた図7.2の再放出曲線および図7.10のERDスペクトルから、中間の活性化エネルギー( $E_1 = 0.26 \text{eV}$ )は、ベリリウム酸化物層内の格子間からの熱的な脱捕獲エネルギーであると考えられる。

これらのモデルが妥当であることを証明するため、H<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオン同時照射された捕捉Hおよび捕捉Dの等時加熱再放出実験を行った。捕捉Hおよび捕捉Dの再放出は、353Kおよび $573 \pm 100 \text{K}$ に見掛け上二段階で生じ、捕捉Hおよび捕捉Dの再放出速度は低温において同程度であるが、高温において捕捉Hの再放出速度はDのそれよりも速いことがわかった。低温での捕捉Hおよび捕捉Dの再放出に同位体差が存在しないことは、水素化ベリリウム分子が、水素同位体が混合した鎖状の水素化ベリリウムクラスターからBe-Be間の結合を切って熱的に解離するためであることを示す。高温側における捕捉Hおよび捕捉Dの再放出に同位体差が存在することは、Hお

よびDの再放出は、ベリリウム酸化物内の捕獲座からの水素の熱的な脱捕獲や照射イオンにより形成されたvoidやbubbleなどの空格子クラスターからの水素の熱的な脱捕獲が律速であることを示す。これらの結果は、提案した水素再放出のモデルの妥当性を実証する。

#### 7.4.3 昇温脱離スペクトルの計算

等時加熱再放出実験から得られたERDスペクトルから、ベリリウムからの水素の再放出は三段階で生じることが明らかになった。また、等温加熱再放出実験で得られた減衰曲線に一次反応モデルを仮定することにより、各段階のベリリウムからの水素の熱的脱捕獲係数を求め、熱的脱捕獲エネルギーをそれぞれ $E_0=0.14\text{eV}$ 、 $E_1=0.26\text{eV}$ および $E_2=0.89\text{eV}$ と決定した。温度 $T$ で時間 $\Delta t$ の加熱後、ベリリウム中の捕捉水素濃度 $n(T)$ は、次式で表される。

$$n(T) = n_0 \exp\left\{-k_0^0 \exp\left(-\frac{E_0}{KT}\right) \Delta t\right\} + n_1 \exp\left\{-k_1^0 \exp\left(-\frac{E_1}{KT}\right) \Delta t\right\} + n_2 \exp\left\{-k_2^0 \exp\left(-\frac{E_2}{KT}\right) \Delta t\right\} \quad (7.3)$$

ここで、 $n_0$ 、 $n_1$ および $n_2$ は定常状態において各捕獲座に捕獲された水素の初期濃度、 $k_0^0$ 、 $k_1^0$ および $k_2^0$ は各段階における熱的脱捕獲係数のpre-exponential factor、 $K$ はボルツマン定数( $=8.63 \times 10^{-5} \text{eV/K}$ )を表す。式(7.3)に $\Delta t=600\text{sec.}$ を代入し、図7.2にベストフィットした曲線を実験値と共に図7.11に示す。 $n_0$ 、 $n_1$ および $n_2$ は、全捕捉濃度に対してそれぞれ57%、39%および4%と決定された。各段階での再放出曲線も図7.11に示す。

次に各段階中の $T$ を $T_0 + \beta t$ で表す。 $T_0$ は初期温度(室温)、 $\beta$ は昇温速度および $t$ は昇温時間である。一つの段階 $i$ において式(7.3)を $t$ で微分すると次式になる。

$$\left. \frac{dn_i(T)}{dt} \right|_{i=1,2,3} = \left. \frac{dn_i(T)}{dT} \right| \left. \frac{dT}{dt} \right| = \left. -n_i k_i^0 \exp\left(-\frac{E_i}{K(T_0 + \beta t)}\right) \left(1 + \frac{E_i \beta}{K(T_0 + \beta t)^2} t\right) \exp\left(-k_i^0 \exp\left(-\frac{E_i}{K(T_0 + \beta t)}\right) t\right) \right| \quad (7.4)$$

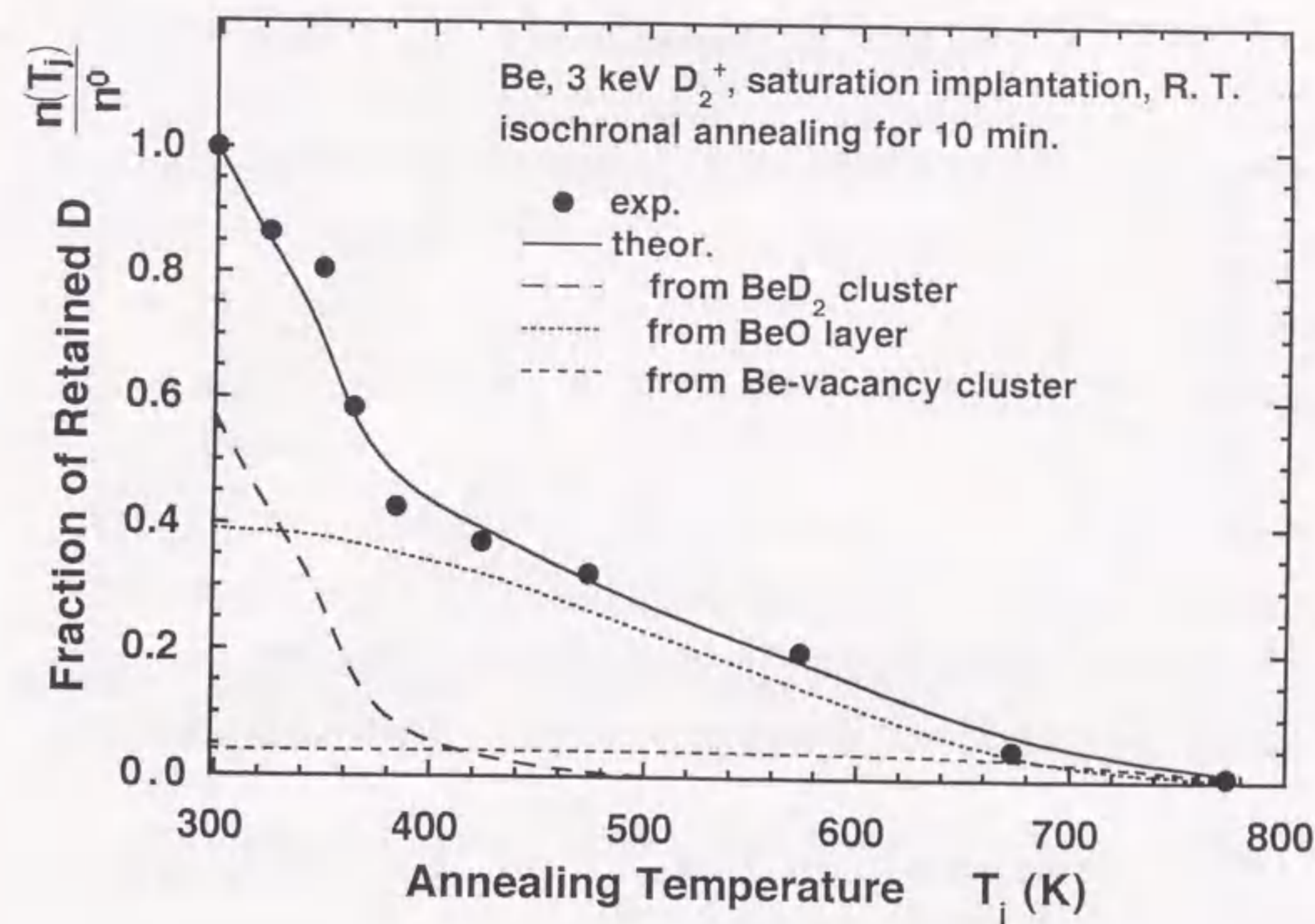


図7.11 Dの等時加熱による再放出曲線と理論値の比較。 $n_0$ 、 $n_1$ および $n_2$ は全捕捉濃度に対してそれぞれ57%、39%および4%である。

ここで、式(7.4)に $\beta=1\text{K/s}$ を代入して各段階( $i=1,2,3$ )について $T$ の関数で表すと図7.12が得られる。これは、TDS法で得られるスペクトルを表す。水澤らによる $8\text{keV D}_2^+$ 注入重水素の加熱再放出実験で得られたTDSスペクトル(図7.13)<sup>12)</sup>中には、三段階の再放出が観測され、図7.12と一致することがわかる。しかしながら、図7.12の各段階における温度は、図7.13中の値よりも低く、また、各捕獲座での捕獲された水素濃度が異なる。水澤らは、SEMを用いて800K以上においてcavity、voidおよびbubbleなどの回復を観測しており、800~900K付近のピークは、空格子クラスターからの水素再放出量であると述べている。これより、図7.12中で750K付近のピーク高さが最も低く、図7.13では850K付近のピーク高さが高いのは、入射エネルギーが低くなるにつれてベリリウム原子のはじき出し数が減少し、cavity、voidおよびbubbleなどにおける蓄積量が少なくなったためであると考えられる。ま

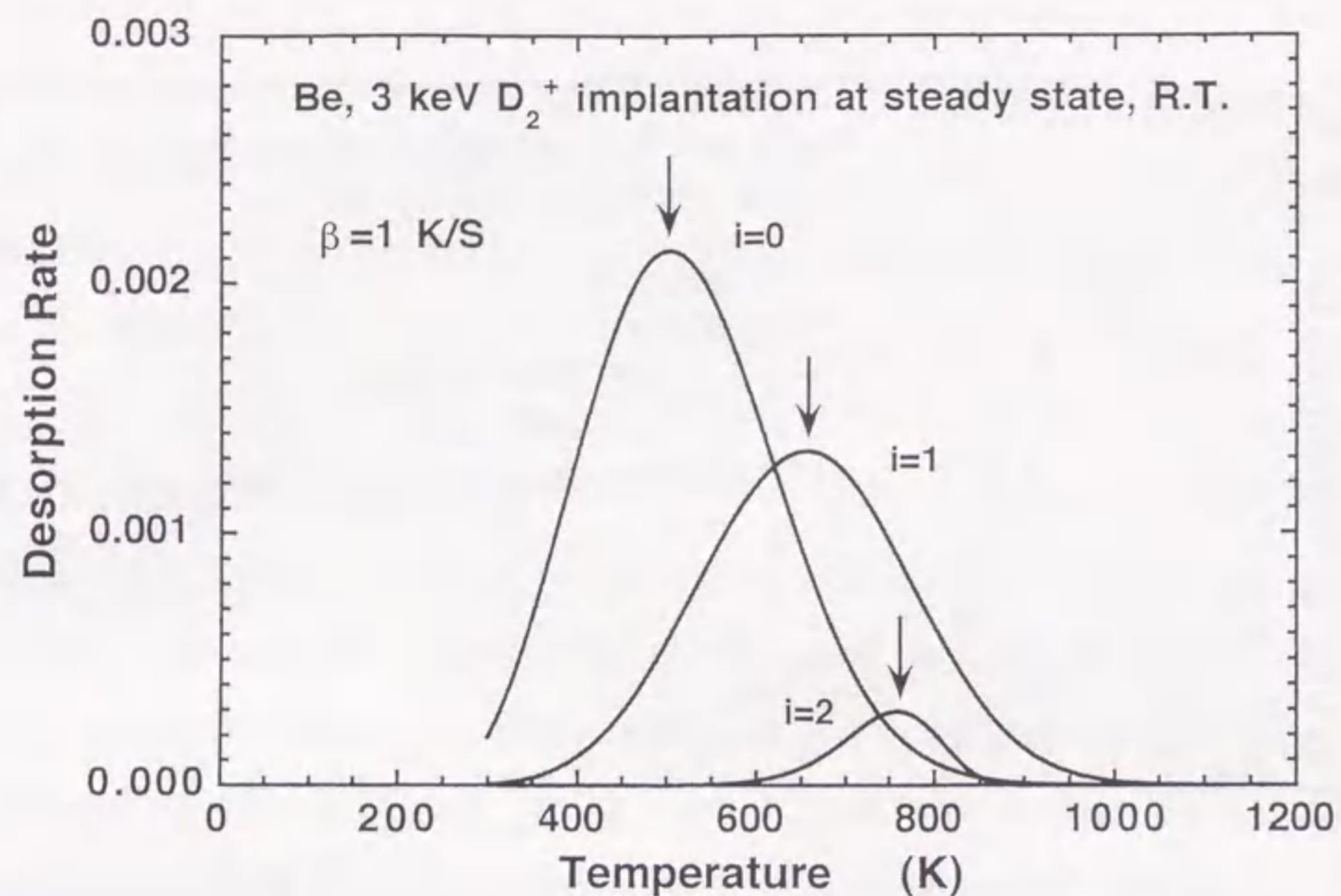


図7.12 一次反応モデルにより計算された昇温脱離スペクトル。水素の再放出は脱捕獲が律速であると仮定した。室温で3 keV D<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン注入、照射量は8.0×10<sup>17</sup>ions/cm<sup>2</sup>、昇温速度は1K/sである。

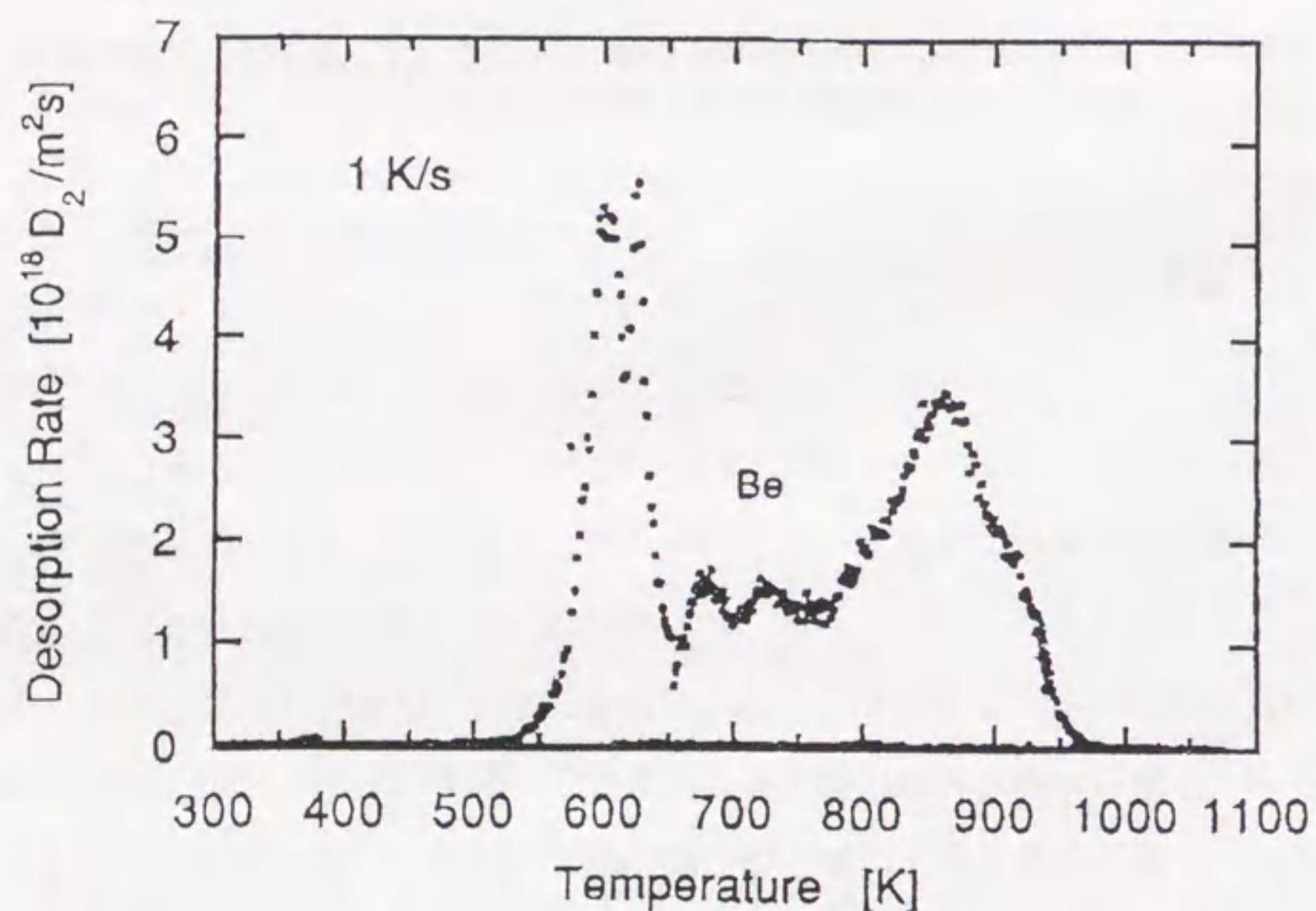


図7.13 ベリリウムから放出されるDの昇温脱離スペクトル。室温で8 keV D<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン注入、照射量は1.0×10<sup>17</sup>ions/cm<sup>2</sup>、昇温速度は1K/sである。

た、図7.1のRBSスペクトルから見られるように、表面には酸化物層が形成されている。図7.12では700K付近のピーク高さが高く、図7.13では700K付近のピーク高さが低いのは、投影飛程が入射エネルギーの増加に伴い表面酸化物層よりも長くなり、酸化物中に捕捉される水素濃度が少なくなることを示している。

#### 7.4.4 黒鉛およびベリリウムにおける水素の捕捉と再放出に関する比較

##### 7.4.4.1 加熱再放出

室温で黒鉛およびベリリウム中にD<sup>+</sup>イオンを飽和注入し、各温度において10分間の等時加熱を行い、捕捉重水素の濃度変化をERD法を用いて測定した。等時加熱後に測定された捕捉濃度を飽和捕捉濃度で規格化した重水素の再放出曲線を図7.14に示す。黒鉛の場合、捕捉された重水素の濃度は673Kから徐々に減少する。一方、ベ

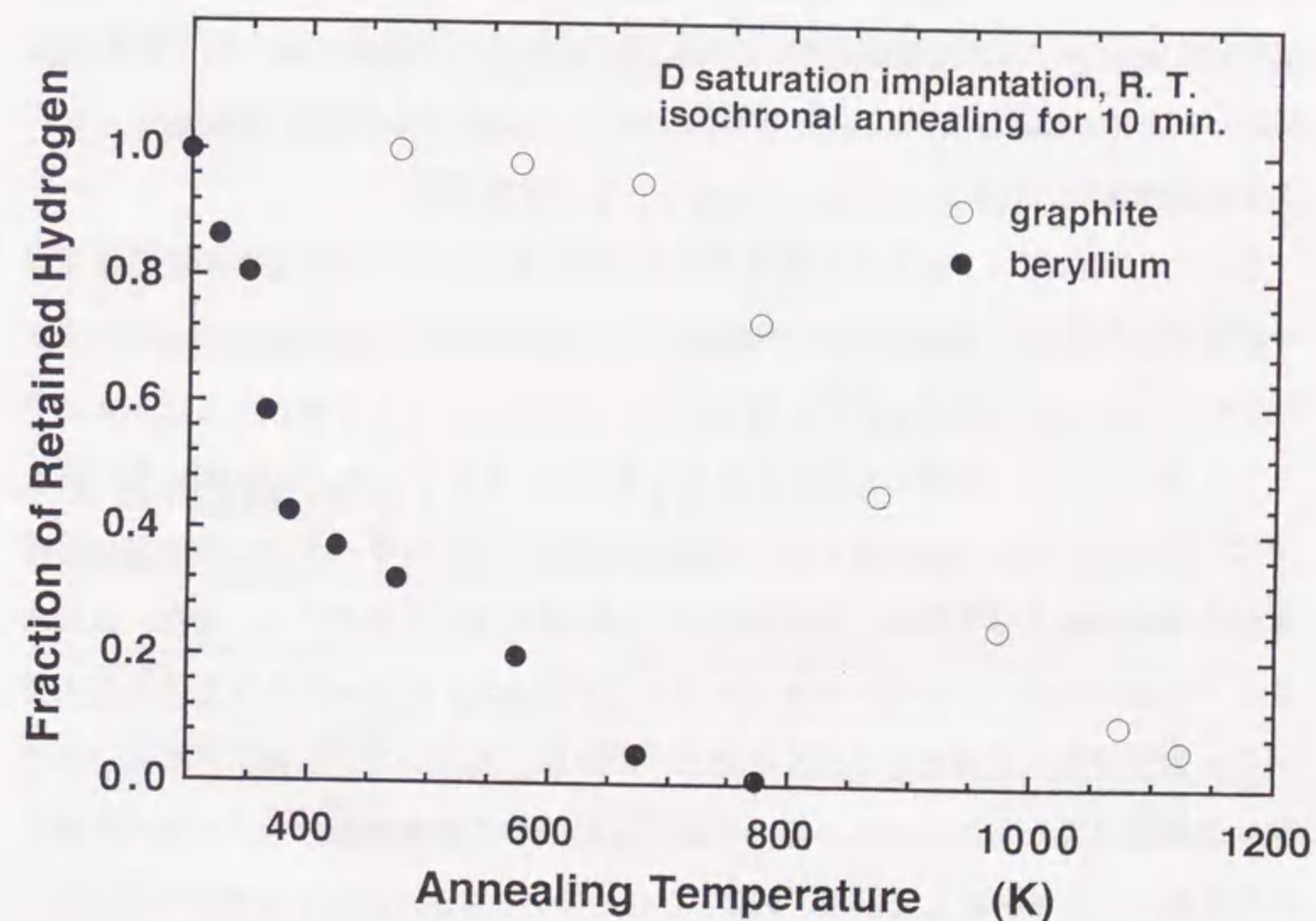


図7.14 黒鉛(○)およびベリリウム(●)にイオン注入されたDの等時加熱による再放出曲線。加熱時間は10分間。

リリウムの場合、捕捉された重水素の濃度は353Kまでの等時加熱で急激に減少し、573±100Kの範囲で徐々に減少する。見掛け上二段階の再放出が存在する。前述のように、実際、ERDスペクトルのピークが加熱温度の増加に伴い移動し、ベリリウムからの重水素の再放出は三段階で生じることが明らかになり、353Kまでの温度範囲で再放出される重水素はベリリウムバルク中に捕獲されたもの、573±100Kの温度範囲で再放出される重水素はベリリウム酸化物に捕獲されたものとイオン照射に伴う欠陥(cavity, void, bubble)に捕獲されたものである。この結果から、ベリリウム中の水素は、黒鉛中の水素よりも再放出されやすいことがわかる。

黒鉛からの水素の加熱再放出をより詳細に調べるために、武藤ら<sup>19)</sup>は、黒鉛に室温にて飽和注入された水素の1000K以下の等温加熱による濃度変化をERD法を用いて測定した。得られた実験データを熱的脱捕獲、再捕獲、動き得る水素同士の局所的再結合および炭化水素分子形成による再放出を組み入れた質量平衡方程式を用いて解析した結果、HおよびDに対する熱的脱捕獲係数の同位体比が1.4、熱的脱捕獲エネルギーが0.60±0.05eVと決定された。また、水素の再放出は二次反応であり、動き得る水素間の局所的な再結合が律速であると報告した。

さらに、1000K以下において適用できる水素リサイクリングのモデルを高温領域へ拡張するために、本研究では、1000K以上の等温加熱による黒鉛中の水素濃度変化をERD法を用いて測定した<sup>20)</sup>。その結果、水素が分子として放出する以外に原子として黒鉛表面から脱離して放出されることが明らかになった。1000K以上の高温では、黒鉛中の水素の捕獲座からの脱捕獲係数が大きくなり、水素の捕獲座に捕獲される寿命が短くなるため、再放出に対する拡散の効果が増大する。また、炭化水素分子形成の自由エネルギーが水素分子形成の自由エネルギーより大きくなるので、炭化水素分子形成が極めて小さくなる。この条件に基づいて、拡散、再捕獲および熱的脱捕獲過程を組み入れた水素の再放出を記述する質量平衡方程式を用いて得られた実験データを解析した結果、HおよびDに対するみかけの拡散係数 $D'$ の同位体比が1.2、 $D'$ の活性化エネルギーが3.1±0.6eVと決定された。さらに、HおよびDに対する熱脱離係数の同位体比が1.3、熱脱離係数の活性化エネルギー(熱的脱捕獲エネルギー)

ギー)が3.8±0.6eVと決定された。

以上をまとめると、黒鉛には二種類の捕獲座が存在することを示すと考えられる。その一つは注入水素で飽和された黒鉛の表面層に水素原子を弱く結合( $\pi$ 結合)し、他の一つは高温で水素原子を強く結合( $\sigma$ 結合)する捕獲座である。後者は格子欠陥に対応する。黒鉛表面における水素の脱離の活性化エネルギーは、同様に黒鉛表面の格子欠陥による結合エネルギーを表すと考えられる。このような高い結合エネルギーは、炭素と水素との孤立した化学結合によると考えられる。

一方、ベリリウムの場合、等温加熱再放出実験から得られた再放出曲線を一次反応モデルを用いて解析することにより、各段階の熱的脱捕獲係数の活性化エネルギーはそれぞれ0.14±0.06eV、0.26±0.08eV、0.89±0.10eVと決定された。これらの値は、黒鉛における脱捕獲エネルギーに比べて極めて小さい。最も低い活性化エネルギー( $E_0=0.14$ eV)は、鎖状の水素化ベリリウムクラスターからの水素化ベリリウム分子の解離エネルギーを表すと考えられる。最も高い活性化エネルギー( $E_3=0.89$ eV)は、イオン照射により形成された空格子クラスターからの熱的な脱捕獲エネルギーを表すと考えられる。中間の活性化エネルギー( $E_1=0.26$ eV)は、ベリリウム酸化物層内の格子間からの熱的な脱捕獲エネルギーであると考えられる。

表7.1 黒鉛およびベリリウムにおける水素の熱的脱捕獲エネルギー。黒鉛の場合、低温は1000K以下、高温は1000K以上を表す。ベリリウムの場合、低温は353K付近、高温は573±100Kを表す。

		黒鉛	ベリリウム
熱的脱捕獲 エネルギー	低温	0.60±0.05eV <sup>19)</sup>	0.14±0.06eV
	高温	3.8±0.6eV <sup>20)</sup>	0.89±0.10eV

#### 7.4.4.2 捕捉

次に、H<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオン同時照射の結果を比較する。

黒鉛の場合、室温において捕捉Hおよび捕捉D濃度は照射初期では同程度であるが、捕捉H濃度は $3.1 \times 10^{17}$ ions/cm<sup>2</sup>の照射量で、捕捉D濃度は $1.0 \times 10^{18}$ ions/cm<sup>2</sup>の照射量で定常状態に達することがわかった。定常状態における黒鉛中の捕捉H+D濃度は $3.7 \times 10^{22}$ atoms/cm<sup>3</sup>((H+D)/C=0.42)、捕捉H濃度に対する捕捉D濃度の比 $n_D^D/n_H^H$ は $1.8 \pm 0.2$ であった(図6.2)。他方、黒鉛における水素リサイクリングに関する素過程を組み入れた質量平衡方程式を用いて解析した $n_D^D/n_H^H$ の理論値(=1.5)は、 $n_D^D/n_H^H$ の実験値に近い値であった。この結果は、黒鉛に照射された水素は、捕獲座への捕獲、イオン衝撃による捕獲座からの脱捕獲、動き得る水素と捕獲された水素との再結合などの素過程を経て再放出されることを示している。

ベリリウムの場合、室温において捕捉Hおよび捕捉D濃度は照射初期では同程度であり、 $3.1 \times 10^{17}$ ions/cm<sup>2</sup>の照射量で共に定常状態に達することがわかった。捕捉D濃度の定常状態に達するまでの速度は、黒鉛の場合に比べて10倍速い。また、定常状態におけるベリリウム中の飽和捕捉H+D濃度は $6.15 \times 10^{22}$ H+Datoms/cm<sup>3</sup>((H+D)/Be=0.50)であり、黒鉛における飽和捕捉H+D濃度の約1.7倍の捕捉量であった。定常状態における捕捉H濃度に対する捕捉D濃度の比 $n_D^D/n_H^H$ は $1.3 \pm 0.1$ であり、黒鉛よりも同位体差が小さい(図7.8)。他方、ベリリウムにおける水素リサイクリングに関する素過程を組み入れた質量平衡方程式を用いて解析した $n_D^D/n_H^H$ の理論値(=1.25)は、実験値と一致した。この結果は、ベリリウムに照射された水素は、捕獲座への捕獲、イオン衝撃による捕獲座からの脱捕獲、動き得る水素同士の再結合などの素過程を経て再放出されることを示している。室温で同イオン束のD<sup>+</sup>およびT<sup>+</sup>イオンを黒鉛およびベリリウムに同時に照射した場合、定常状態における捕捉D濃度に対する捕捉T濃度の比 $n_T^D/n_D^D$ の理論値は、同位体比からそれぞれ約1.3および1.04と予測される。

表7.2 単独照射および同時照射された黒鉛およびベリリウム中の定常状態におけるHに対するDの捕捉濃度比 $n_D^D/n_H^H$ 。

		$n_D^D/n_H^H$			
		実験値		理論値	
		黒鉛	ベリリウム	黒鉛	ベリリウム
室温	単独照射	1.07±0.10	1.25±0.10	1.09	1.26
	同時照射	1.8±0.2	1.3±0.1	1.5	1.25
高温	同時照射	1.8±0.2	---	1.5	---

#### 7.5 結論

ベリリウム表面は非常に酸化されやすいので、ベリリウム酸化物がバルク中あるいは表面上に形成されている。ベリリウムバルクからの水素再放出とそれに対するベリリウム酸化物の効果を調べるため、室温でベリリウムに飽和注入された重水素の等時および等温加熱による濃度変化をERD法とRBS法を組み合わせ測定した。捕捉D濃度が定常状態に達したとき、表面に形成されたベリリウム酸化物層の厚さは、RBSスペクトルから約7nmと求められた。等時加熱よりDの濃度は、353Kまでの焼鈍で急激に減少し、 $573 \pm 100$ Kで徐々に減少することがわかった。ERDスペクトルから加熱温度の増加に伴いピークが移動し、ベリリウムからの重水素の再放出は三段階で生じることがわかった。等温加熱による再放出曲線は、二つの指数関数によって近似されることがわかった。この結果は、ベリリウムからの重水素の加熱再放出は一次反応で生じることが示している。この実験結果を解析することにより、各段階の熱的脱捕獲係数の活性化エネルギーはそれぞれ0.14eV、0.26eVおよび0.89eVと決定された。最も低い活性化エネルギー(0.14eV)は、1.5keVD<sup>+</sup>イオン注入の飛程内に存在する水素化ベリリウム(BeD<sub>2</sub>)クラスターからの熱的な解離エネルギーを表すと考えられる。また、最も高い活性化エネルギー(0.89eV)は、イオン照射

により生じたcavity、void、bubble等の空格子クラスターからのDの熱的な脱捕獲エネルギーを表すと考えられる。さらに、中間の活性化エネルギー(0.26eV)は、ベリリウム表面に形成されたベリリウム酸化物(BeO)層からのDの熱的な脱捕獲エネルギーを表すと考えられる。

以上で決定した熱的脱捕獲係数および熱的脱捕獲エネルギーを含む一次反応式は、等時加熱再放出曲線を再現した。定常状態において各捕獲座に捕獲された水素の初期濃度 $n_0$ 、 $n_1$ および $n_2$ は、全捕捉濃度に対してそれぞれ57%、39%および4%と決定された。さらに、計算した昇温脱離スペクトルは、水澤らによるTDS法を用いた8keVD<sub>2</sub><sup>+</sup>注入重水素の加熱再放出実験で得られたTDSスペクトルを再現した。

ベリリウムに注入された水素の捕捉における同位体効果を調べるため、室温でH<sup>+</sup>、D<sup>+</sup>イオン同時照射により捕捉されたHとDの過渡的な濃度変化をERD法を用いて測定した。捕捉Hおよび捕捉D濃度は照射初期では同程度であり、ほぼ同程度の照射量で定常状態に達することがわかった。定常状態における捕捉H濃度に対する捕捉D濃度の比 $n^D/n^H$ は1.3±0.1であった。同時照射と単独照射による捕捉水素濃度の同位体差を比較するために、同じ実験条件で単独照射した。 $n^D/n^H$ の値は1.25±0.10であり、同時照射の結果と一致した。

他方、黒鉛における水素挙動をよく記述した質量平衡方程式を用いて $n^D/n^H$ の値を理論的に計算した。捕獲座への捕獲、イオン衝撃による捕獲座からの脱捕獲、動き得る水素同士の再結合などの素過程を含んだ質量平衡方程式において、HおよびDに対する素過程の反応定数の比は材料に寄与しないと仮定して得た $n^D/n^H$ の値は、1.25±0.10であり、実験値と一致した。この結果は、H<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオン同時照射されたベリリウム中の捕捉水素濃度を本研究で求めた反応定数の同位体依存性と質量平衡方程式を用いて定量的に説明できることを示している。

H<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオン同時照射による飽和注入後、ベリリウム中に捕捉されたHとDの等時加熱による濃度変化をERD法を用いて測定し、上述で提案した再放出モデルの妥当性を確かめた。HとDの濃度は、353Kまでの焼鈍で急激に減少し、573±100Kで徐々に減少することがわかった。この減衰は、単独D<sup>+</sup>照射における等

時加熱実験と一致した。また、353KまでのHとDの再放出速度は同じであるが、573±100Kの範囲でのHの再放出速度はDの再放出速度よりも速くなることがわかった。低温において同位体差が存在しないことは、HとDの再放出は鎖状の水素化ベリリウムクラスターからの水素化ベリリウム分子の解離が律速であることを示すと考えられる。他方、高温において、同位体差が存在することは、HとDの再放出は、ベリリウム表面に形成されたベリリウム酸化物層内の捕獲座や照射イオンにより形成された空格子(cavity、void、babbble)クラスターからのHとDの熱的な脱捕獲が律速であることを示すと考えられる。

#### 参考文献

- 1) W. R. Wampler, J. Nucl. Mater. 122&123 (1984) 1598.
- 2) W. R. Wampler, J. Nucl. Mater. 196-198 (1992) 983.
- 3) H. Kawamura et al., J. Nucl. Mater. 176&177 (1990) 66.
- 4) K. L. Wilson et al., J. Vac. Sci. Technol. A8 (1990) 1750.
- 5) E. Abramov et al., J. Nucl. Mater. 175 (1990) 90.
- 6) J. D. Fowler et al., J. Americ. Ceramic Soc. 60 (1977) 155.
- 7) W. A. Swansiger, J. Vac. Sci. Technol. A4 (1986) 1216.
- 8) R. G. Macaulay-Newcombe et al., Fusion Engineering and Design 8 (1991) 419.
- 9) M. B. Lin et al., J. Nucl. Mater. 79 (1979) 267.
- 10) R. A. Anderl et al., J. Nucl. Mater. 196-198 (1992) 986.
- 11) H. H. Andersen and J. F. Ziegler, Hydrogen Stopping Powers and Ranges in All Elements, Plenum Press, New York, (1977).
- 12) N. Yoshida, S. Mizusawa, R. Sakamoto and T. Muroga, J. Nucl. Mater. 233-237 (1990) 874.
- 13) S. Nagata et al., Nucl. Instr. Meth. B6 (1985) 533.
- 14) B. Tsuchiya and K. Morita, J. Nucl. Mater. 226 (1995) 293.
- 15) K. Morita and Y. Hasebe, Memoirs. School Eng. Nagoya Univ. 45 (1993) 57.

- 16) K. B. Winterbon, P. Sigmund and J. B. Sanders, K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd. 37 No.14 (1970).
- 17) S. M. Mygers, P. M. Richards, W. R. Wampler and F. Besenbacher, J. Nucl. Mater. 165 (1989) 9.
- 18) N. A. Bell, G. E. Coastes and F. W. Emsley, J. Chem. Soc. London, A (1966) 49.
- 19) K. Morita and Y. Muto, J. Nucl. Mater. 196-198 (1992) 963.
- 20) B. Tsuchiya and K. Morita, J. Nucl. Mater. 220-222 (1995) 836.

## 第8章 結論

本研究では、核融合プラズマ対向壁の候補材料である黒鉛およびベリリウム中の過渡的捕捉水素濃度を水素リサイクリングに関与する素過程(拡散、捕獲、脱捕獲および再結合等)を組み込んだ質量平衡方程式を用いて評価する方法を確立するために、黒鉛およびベリリウムにおける水素の捕捉および再放出に関与する素過程、特に黒鉛における粒子衝撃に関する素過程とベリリウムにおける熱的素過程を明らかにし、その素過程の反応定数を実験により求めた。

まず、黒鉛に飽和注入された水素同位体の3keV~MeVHe<sup>+</sup>イオン衝撃による濃度変化をERD法を用いて測定し、質量平衡方程式中のイオン衝撃による素過程に関連する反応定数、つまり自由に拡散する水素原子(動き得る水素原子)と黒鉛中の捕獲座に捕獲された水素原子(捕獲された水素原子)との局所的な再結合係数 $K$ と動き得る水素原子の捕獲座への捕獲係数 $\Sigma_T$ との比 $K/\Sigma_T$ およびイオン衝撃脱捕獲断面積 $\sigma_d$ を分離して求めた。また、HおよびDに対して $K/\Sigma_T$ および $\sigma_d$ の値のエネルギー依存性を調べ、HおよびDに対する $K/\Sigma_T$ および $\sigma_d$ の値の同位体差および黒鉛における水素のイオン衝撃による脱捕獲過程のメカニズムを考察した。

次に、H<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオンが黒鉛に同時照射されたときの水素同位体の捕捉および再放出のモデルを確立するために、黒鉛に飽和注入されたHのD<sup>+</sup>イオン衝撃による濃度変化およびDのH<sup>+</sup>イオン衝撃による濃度変化をERD法を用いて測定し、その際の水素濃度の減衰曲線を質量平衡方程式を用いて解析した。これにより、黒鉛からの水素の再放出に関与する素過程の一つであるD<sup>+</sup>イオン衝撃による捕獲H原子の脱捕獲断面積 $\sigma_d^{DH}$ およびH<sup>+</sup>イオン衝撃による捕獲D原子の脱捕獲断面積 $\sigma_d^{HD}$ を求めた。

D-T同時照射の模擬として、室温~873Kの温度範囲でH<sup>+</sup>およびD<sup>+</sup>イオン同時照射された黒鉛中の捕捉Hおよび捕捉Dの濃度変化をERD法を用いて測定し、定常状態における捕捉Hおよび捕捉D濃度に同位体差があることを示した。その同位体差を、これまでに単独照射において求めた反応定数と質量平衡方程式を用いて解析した。以下に、黒鉛について本研究における結果をまとめる。

(1)HおよびDに対する $K/\Sigma_T$ の値は、 $\text{He}^+$ イオン照射エネルギーに依存せずにそれぞれ $K^{HH}/\Sigma_T^H=0.2$ および $K^{DD}/\Sigma_T^D=0.1$ であった。このHおよびDに対する $K/\Sigma_T$ の相違は、動き得る水素原子と捕獲された水素原子の熱振動による平均振幅および固有振動数の同位体効果に起因すると考えられる。これより、Tに対する $K^{TT}/\Sigma_T^T$ の値は、同位体比より0.067と予測される。

(2)捕獲座に捕獲された水素原子がイオン衝撃によって捕獲座から脱捕獲される断面積 $\sigma_d$ のエネルギー依存性は、数十keV以上の入射エネルギーの範囲ではThomas-Fermi potentialのpower-law近似を用いて求めた脱捕獲断面積の理論値と一致した。これは、このエネルギー範囲において、黒鉛中の捕獲座に捕獲された水素原子のイオン衝撃による脱捕獲が入射 $\text{He}^+$ イオンにより生成された反跳炭素の弾性はじき出しによって生じることを示す。

(3) $\text{D}^+$ イオン衝撃による捕獲H原子の脱捕獲断面積 $\sigma_d^{DH}$ は $3.3 \times 10^{-18} \text{cm}^2$ であり、 $\text{H}^+$ イオン衝撃による捕獲D原子の脱捕獲断面積 $\sigma_d^{HD}$ は $2.5 \times 10^{-18} \text{cm}^2$ であった。これらの値の同位体差は、弾性衝突によるはじき出しによると考えられるので、 $\text{D}^+$ イオン衝撃による捕獲T原子の脱捕獲断面積 $\sigma_d^{DT}$ の値に対する $\text{T}^+$ イオン衝撃による捕獲D原子の脱捕獲断面積 $\sigma_d^{TD}$ の値の比 $\sigma_d^{TD}/\sigma_d^{DT}$ は、同位体比より約1.2と予測される。

(4)H-D同時照射の場合、捕捉Hおよび捕捉D濃度は照射初期では同程度であるが、捕捉H濃度は照射量が増加すると共に捕捉D濃度に比べて速く定常状態に達することがわかった。定常状態における捕捉H濃度に対する捕捉D濃度の比 $n^D/n^H$ は温度に依存せずに $1.8 \pm 0.2$ であった。他方、熱的素過程の反応定数が小さいので、イオン衝撃脱捕獲、再捕獲および動き得る水素と捕獲された水素との再結合を考慮した質量平衡方程式を用いて求めた $n^D/n^H$ の値は1.5であった。また、高温では熱的素過程の反応定数が十分大きくなるので、熱的脱捕獲、再捕獲、

動き得る水素間の再結合および炭化水素分子形成による再放出を考慮した質量平衡方程式を用いて求めた $n^D/n^H$ の値(=1.5)も、実験値に近いことがわかった。これらの結果は、 $\text{H}^+$ および $\text{D}^+$ イオン同時照射された黒鉛中の捕捉水素濃度を質量平衡方程式を用いて定量的に説明できることを示している。

ベリリウムバルクからの水素再放出とそれに対するベリリウム酸化物の効果を調べるため、室温でベリリウムに飽和注入された重水素の等時および等温加熱による濃度変化をERD法とRBS法を組み合わせ測定した。その実験結果を解析し、ベリリウムおよび表面のベリリウム酸化物層からの重水素の熱的脱捕獲係数とその活性化エネルギー(熱的脱捕獲エネルギー)をそれぞれ分けて決定した。

また、黒鉛において適用した評価法の有効性を示すため、室温で $\text{H}^+$ および $\text{D}^+$ イオン同時照射されたベリリウム中の捕捉Hおよび捕捉Dの濃度変化をERD法を用いて測定し、定常状態における捕捉H濃度に対する捕捉D濃度の比 $n^D/n^H$ を求め、その比について質量平衡方程式を用いて解析した。さらに、提案した再放出モデルの妥当性を確かめるために、 $\text{H}^+$ および $\text{D}^+$ イオン同時照射による飽和注入後、ベリリウム中に捕捉されたHとDの加熱による濃度変化をERD法を用いて測定し、水素の加熱再放出における同位体効果を調べた。以下に、ベリリウムについて本研究における結果をまとめる。

(5)等温加熱よりDの濃度は、353Kまでの焼鈍で急激に減少し、 $573 \pm 100 \text{K}$ で徐々に減少することがわかった。また、ERDスペクトルから加熱温度の増加に伴いピークが移動し、ベリリウムからの重水素の再放出は三段階で生じることがわかった。

(6)等温加熱による再放出曲線は、二つの指数関数によって近似されることがわかった。この結果は、ベリリウムからの重水素の再放出は一次反応で生じること示している。この実験結果を解析することにより、各段階の熱的脱捕獲係数



の活性化エネルギーはそれぞれ0.14eV、0.26eV、0.89eVと決定された。最も低い活性化エネルギー(0.14eV)は、1.5keV $D^+$ イオン注入の飛程内に存在する水素化ベリリウム( $BeD_2$ )のクラスターからのDの熱的解離のエネルギーを表すと考えられる。また、最も高い活性化エネルギー(0.89eV)は、イオン照射により生じたcavity、void、bubble等の空格子クラスターからのDの熱的な脱捕獲エネルギーと考えられる。さらに、中間の熱的脱捕獲の活性化エネルギー(0.26eV)は、ベリリウム表面に形成されたベリリウム酸化物( $BeO$ )層からのDの熱的な脱捕獲エネルギーを表すと考えられる。

(7)H-D同時照射の場合、捕捉Hおよび捕捉D濃度は照射初期では同程度であるが、捕捉H濃度は照射量が増加すると共に捕捉D濃度に比べてわずかに速く定常状態に達することがわかった。定常状態における捕捉H濃度に対する捕捉D濃度の比 $n^D/n^H$ は $1.3 \pm 0.1$ であった。他方、捕獲座への捕獲、イオン衝撃による捕獲座からの脱捕獲、動き得る水素同士との再結合などの素過程を含んだ質量平衡方程式とHおよびDに対する素過程の反応定数の比が黒鉛に対するそれと同じであると仮定して得た $n^D/n^H$ の値は、1.25であり、実験値と一致した。この事実は、 $H^+$ および $D^+$ イオン同時照射されたベリリウム中の捕捉水素濃度を本研究で求めた反応定数の同位体依存性と質量平衡方程式を用いて定量的に説明できることを示している。

(8)353KまでのHとDの再放出速度は同じであるが、 $573 \pm 100$ Kの範囲でのHの再放出速度はDのそれよりも速くなることがわかった。低温において同位体差が存在しないことは、HとDの再放出は鎖状の水素化ベリリウムクラスターからの水素化ベリリウム分子の解離が律速であることを示すと考えられる。他方、高温において、同位体差が存在することは、HとDの再放出は、ベリリウム表面に形成されたベリリウム酸化物( $BeO$ )層内の捕獲座や照射イオンにより形成された空格子(cavity、void、bubble)クラスターからのHとDの脱捕獲が律速で

あることを示すと考えられる。

本論文では、質量平衡方程式を用いた黒鉛およびベリリウム中の過渡的捕捉水素濃度を評価する方法を確立するため、それらの材料における水素の捕捉や再放出の素過程を明らかにし、その素過程の反応定数を決定した。また、反応定数の同位体差を検討し、Tに対する反応定数を推定する指針を明らかにした。さらに、D-T同時照射の模擬実験として、 $H^+$ および $D^+$ イオン同時照射による黒鉛およびベリリウム中の定常状態における捕捉水素濃度を本研究で求めた反応定数とその同位体依存性、および質量平衡方程式を用いて定量的に説明できることを示した。

## 謝辞

本研究を遂行するうえで、終始適切かつ有益な御指導を賜りました名古屋大学・工学研究科 森田健治教授に厚く御礼申し上げます。

本論文を作成するにあたり、有益な御助言および御指導を賜りました名古屋大学・理工科学総合研究センター 田辺哲朗教授ならびに名古屋大学・工学研究科 曾田一雄助教授に心から感謝の意を表します。

本研究の過程におきまして、実験その他の御指導および討論を賜りました名古屋大学・工学研究科 松波紀明助教授、加藤政彦助手および柚原淳司助手に心から感謝の意を表します。

日本原子力研究所・高崎研究所・材料開発部・高機能材料第二研究室室長 榎本洋氏には、特別研究員として第二研究室に受け入れて頂くと共に、格別な御配慮ならびに御指導を頂きましたことを心より感謝致します。

黒鉛に注入された水素のヘリウムイオン衝撃再放出のエネルギー依存性に関する研究を遂行するうえで、有益な御教示および実験に御協力頂きました日本原子力研究所・高崎研究所・材料開発部・高機能材料第二研究室 青木康氏、山本春也氏、鳴海一雅氏に心から感謝致します。

本論文をまとめるにあたり、さまざまな形で御協力頂きましたすべての皆様によりお礼申し上げます。

## 発表論文

### I. 本研究に関連する発表論文

- (1) Bun Tsuchiya and Kenji Morita  
" Energy Dependence of MeV He<sup>+</sup> Ion-induced Re-emission of Hydrogen Isotopes Implanted into Graphite "  
J. Nucl. Sci. Technol. 31 (1994) 1301-1307.
- (2) Bun Tsuchiya and Kenji Morita  
" Thermal Re-emission of Hydrogen Isotopes from Graphite in the High Temperature Regime above 1000 K "  
J. Nucl. Mater. 220-222 (1995) 836-840.
- (3) Bun Tsuchiya and Kenji Morita  
" Re-emission of H and D Implants from Graphite by D<sup>+</sup> and H<sup>+</sup> Ion Bombardments "  
J. Nucl. Mater. 226 (1995) 293-301.
- (4) Bun Tsuchiya and Kenji Morita  
" Retention of H and D in Graphite by Simultaneous H<sup>+</sup> and D<sup>+</sup> Ion Implantation "  
J. Nucl. Mater. 227 (1996) 195-202.
- (5) Bun Tsuchiya and Kenji Morita  
" Retention and Re-emission of Hydrogen in Beryllium Studied by the ERD Technique "  
J. Nucl. Mater. 233-237 (1996) 898-901.
- (6) Bun Tsuchiya and Kenji Morita  
" Isotope Difference Between Hydrogen Inventories in Graphite under Simultaneous H<sup>+</sup> and D<sup>+</sup> Ion Irradiation "  
J. Nucl. Mater. 233-237 (1996) 1213-1217.
- (7) Bun Tsuchiya and Kenji Morita  
" Isotope Effects in Hydrogen Retention of Graphite and Beryllium Irradiated Simultaneously with Dual H<sup>+</sup> and D<sup>+</sup> Beams "  
J. Nucl. Mater. 241-243 (1997) 1065-1070.
- (8) Bun Tsuchiya and Kenji Morita  
" Retention of Hydrogen Isotopes in Beryllium by Simultaneous H<sup>+</sup> and D<sup>+</sup> Irradiation "  
J. Nucl. Mater. 248 (1997) 42-45.
- (9) Kenji Morita and Bun Tsuchiya  
" Retention and Re-emission Processes of Hydrogen Isotopes in Graphite and Beryllium "  
J. Nucl. Mater. 248 (1997) 27-33.

## II. その他の発表論文

- (1) R. Jimbou, N. Ogiwara, M. Saidoh, K. Morita, K. Mori and B. Tsuchiya  
" Surface Compositional Change of  $B_4C$  under  $D_2^+$  Implantation in High and Low Vacua and its Effect on Hydrogen Retention "  
J. Nucl. Mater. 220-222 (1995) 869-872.
- (2) R. Jimbou, M. Saidoh, K. Nakamura, M. Akiba, S. Suzuki, Y. Gotoh, Y. Suzuki, A. Chiba, T. Yamaki, M. Nakagawa, K. Morita and B. Tsuchiya  
" New Composite Composed of Boron Carbide and Carbon Fiber with High Thermal Conductivity for First Wall "  
J. Nucl. Mater. 233-237 (1996) 781-786.
- (3) R. Jimbou, K. Kodama, M. Saidoh, Y. Suzuki, M. Nakagawa, K. Morita and B. Tsuchiya  
" Thermal Conductivity and Retention Characteristics of Composites Made of Boron Carbide and Carbon Fibers with Extremely High Thermal Conductivity for First Wall Armour "  
J. Nucl. Mater. 241-243 (1997) 1175-1179.
- (4) Bun Tsuchiya, Kazuo Soda, Kenji Morita and Hiroyasu Iwahara  
" Thermal Behavior of Deuterium Implanted into  $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$  "  
J. Nucl. Mater. (1997) to be published.
- (5) K. Morita, J. Yuhara, R. Ishigami, B. Tsuchiya, K. Soda, K. Saitoh, S. Yamamoto, P. Goppelt-Langer, Y. Aoki, H. Takeshita and H. Naramoto  
" An in situ RBS System for Measuring Nuclides Adsorbed at the Liquid-Solid Interface "  
Radiat. Phys. Chem. Vol. 40 No. 6 (1997) 603-608.
- (6) Bun Tsuchiya, Shunya Yamamoto, Kazumasa Narumi, Yasushi Aoki, Hiroshi Naramoto and Kenji Morita  
" Ion Irradiation Effect on Single-crystalline Cu/Nb layer on Sapphire "  
Thin Solid Film (1997) to be published.
- (7) Bun Tsuchiya, Emi Iizuka, Kazuo Soda, Kenji Morita and Hiroyasu Iwahara  
" Anomalous Exchange of Deuterium Implanted into Oxide Ceramics for Protium in Air-vapor at Room Temperature "  
J. Nucl. Mater. (1997) to be published.
- (8) Tomoaki Horikawa, Bun Tsuchiya and Kenji Morita  
" Retention and Re-emission of Deuterium Implanted into Tungsten Monocarbides "  
J. Nucl. Mater. (1997) to be published.

## III. 国際会議およびワークショップ・シンポジウム等

- (1) Bun Tsuchiya and Kenji Morita  
" Energy Dependence of MeV  $He^+$  Ion-induced Detrapping of Hydrogen Trapped Graphite "  
Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS IX ed. by A. Benninghoven, John Wiley & Sons, (1994) pp 108-111.
- (2) 森田健治、土屋文  
" 1000K以上における黒鉛からの水素再放出の機構 "  
JAERI-Conference, 94-004, 172 (1994).
- (3) Kenji Morita and Bun Tsuchiya  
" Dynamic Behavior of Hydrogen Isotopes Implanted into Graphite "  
2nd Japan/China Symp. Mater. for Advanced Energy Systems and Fission and Fusion Eng. Tokyo, Japan, (1992) pp 156-161.
- (4) Shunya Yamamoto, Hiroshi Naramoto, Bun Tsuchiya and Yasushi AOKI,  
" Characterization of Single-crystalline Cu/Nb multilayer films by ion beam analysis "  
Functionally Graded Materials 1996, (1997) pp 719-723.

