博士学位論文

希ガスプラズマ照射による タングステン表面構造変化とガス吸蔵特性に関する研究

名古屋大学大学院
工学研究科エネルギー理工学専攻
博士課程後期課程

矢嶋　美幸

目次

第 1 章　序論

1.1　はじめに ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・1
1.2　ダイバータの役割と熱負荷 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・2
1.3　ダイバータ候補材料タングステン ・・・・・・・・・・・・・・・・・・3
1.4　He 照射損傷 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・5
1.4.1　低エネルギーHe イオン照射による W 表面相互作用・・・・・・・・5
1.4.2　He プラズマ照射による W 表面相互作用・・・・・・・・・・・・・9
1.4.3　ナノ構造 W に関するこれまでの研究成果と課題 ・・・・・・・・10
1.5　本研究の意義、目的 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・16
1.6　本論文の構成 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・17
参考文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・18

第 2 章　Ar・Ne プラズマ照射による W 表面構造変化

2.1　はじめに ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・20
2.2　実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・20
2.3　照射面及び断面観察結果及び考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・23
2.3.1　スパッタリング閾値以下での表面状態 ・・・・・・・・・・・・・22
2.3.2　原子はじき出し損傷閾値以上での表面状態 ・・・・・・・・・・・25
2.4　FE-SEM を用いた EDX 測定結果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・28
2.4.1　Ne(スパッタリング閾値以下)EDX 測定結果 ・・・・・・・・・・28
2.4.2　Ar(100 eV、はじき出し損傷閾値以上) EDX 測定結果 ・・・・・・29
2.4.3　Ar(200 eV、はじき出し損傷閾値以上) EDX 測定結果 ・・・・・・30
2.5　飛程のシミュレーション結果を用いた考察 ・・・・・・・・・・・・・31
2.6　まとめ及び今後の課題 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・34
付録 2.A　実験装置及び試料作成方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・36
付録 2.B　照射温度に対する形成熱空孔密度 ・・・・・・・・・・・・・・・41

付録 2.C　物理スパッタリング及びはじき出し損傷 ・・・・・・・・・・・・・42
付録 2.D　低温照射による Ar 捕獲効果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・44
参考文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・46

第 3 章　ナノ構造 W の表面積測定及びトリチウム保持特性

3.1　はじめに ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・47
3.2　実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・47
3.2.1　試料調整 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・47
3.2.2　ナノ構造 W 試料の表面積測定 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・48
3.2.3　トリチウム曝露及び保持特性評価 ・・・・・・・・・・・・・・・・50
3.3　実験結果及び考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・51
3.3.1　形成されたナノ構造の厚み測定結果 ・・・・・・・・・・・・・・・51
3.3.2　ナノ W 試料の表面積測定結果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・53
3.3.3　表面近傍のトリチウム測定結果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・54
3.4　ナノ構造に対するトリチウム及び Kr の保持についての考察 ・・・・58
3.5　まとめ及び今後の課題 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・60
付録 3.A　表面積測定法(BET 法) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・62
付録 3.B　IP 法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・69
付録 3.C　BIXS 法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・71
付録 3.D　水素同位体保持の曝露時間依存 ・・・・・・・・・・・・・・・・72
参考文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・74

第 4 章　アニーリングによるナノ構造内部構造変化

4.1　はじめに ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・75
4.2　実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・75
4.2.1　試料作製 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・75

4.2.2　ナノ構造加熱時の動的観察手法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・76
4.2.3　TDS 測定及び活性化エネルギー導出 ・・・・・・・・・・・・・・・・76
4.3　実験結果及び考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・77
4.3.1　加熱時の構造変化のその場観察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・77
4.3.2　ナノ構造 W からの He の脱離 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・79
4.3.3　He バブルとナノ W 試料の He 脱離の違い ・・・・・・・・・・・・・81
4.3.4　ナノ構造形成における W の表面拡散 ・・・・・・・・・・・・・・・85
4.4　まとめ及び今後の課題 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・87
付録 4.A　Polanyi-Wigner 式の導出 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・89
付録 4.B　TDS スペクトル解析への利用・・・・・・・・・・・・・・・・・・90
付録 4.C　アレニウス・プロット ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・92
参考文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・93

第 5 章　総括

5.1　本研究のまとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・94
5.2　今後の課題及び展望 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・97

謝辞 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・99
研究業績 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・102

第 1 章　序論

本研究の背景となる核融合発電について 1.1 節で説明する。そして 1.2 節では核融合反応の妨げとなるヘリウム(He)灰や不純物の排気を行うダイバータ機器、及びその使用環境について述べる。1.3 節ではダイバータ候補材料としてタングステン(W)が挙げられている理由について述べる。1.4 節では W－プラズマ相互作用研究により明らかとなった He プラズマ照射損傷研究の成果とその課題についてまとめる。そして最後に 1.5 節で本研究の目的と意義、1.6 節で本論文の構成について述べる。

1.1　はじめに

産業革命以来人類のエネルギー消費量は急激に増加しており、それに伴って化石燃料の枯渇や環境悪化が懸念されている。そして今後は発展途上国の消費エネルギーが人口の増大とともに更に増加することが予想される。このような背景から、クリーンかつ安定的な新しい発電システムの開発が求められている。

新たな発電方法のひとつとして挙げられているのが、核融合反応を利用した発電方法である。核融合反応とは軽い原子核同士がある一定の核間距離以上に近づくと、量子トンネル効果により、クーロン斥力により生じるポテンシャル障壁を超えて原子核同士が接近し、より重い原子核となる(融合する)反応である。この反応前後の 2 つの原子核の質量和を比較すると反応後の質量和は小さくなり、この質量欠損分がエネルギーへと変換される。融合前のそれぞれの粒子集団の平均温度と核反応率の関係より、現在地球上で最も有望とされているのが重水素(D)とトリチウム(T)との核融合反応(DT 反応)である。

この核融合発電が実現すれば大容量発電が可能となる。また燃料となる D 及び T の原料となるリチウム(Li)は海水に含まれているため、化石燃料と異なり地域に依存することなく得ることができる。

さて、この核融合反応を効率よく引き起こす方法の一つとして考えられてい

るのが、燃料原子を高温・高密度のプラズマにすることで衝突確率を上げ、反応効率を高める方法である。しかし、プラズマ化した超高温の粒子を閉じ込めることが可能な材料は実在しないため、磁場を用いてできた磁力線のかごによって炉壁から浮かせた状態で保持し反応させるという手法が発案されている。この方式を磁場閉じ込め方式といい、主にトカマク型とヘリカル型の二種類の実験炉による研究が進められてきた。そしてトカマク型に関しては、日本を含めた 7 つの国や地域(EU、ロシア、アメリカ、中国、韓国、インド)による国際協力により、国際熱核融合実験炉(International Thermonuclear Experimental Reactor, ITER)の建設が進められている。

1.2　ダイバータの役割と熱負荷対策

核融合炉では DT 反応の結果、エネルギーを失った He(He 灰と呼ばれる)が生成される。この He 灰はそのままでは燃料である D 及び T プラズマを希釈し、反応効率を下げてしまう。また炉心プラズマから逃げ出した荷電粒子が周辺の壁に当たった結果、放出される不純物が炉心プラズマに混入すると、炉心プラズマの温度を下げ最悪の場合反応を止めてしまう恐れがある。そのため He 灰や不純物を積極的に炉心プラズマから取り除く必要がある。

しかし、これらの He 灰や不純物はイオンとなって磁力線に巻き付いているため、このままでは炉心プラズマの外に取り出すことができない。そこで炉心プラズマから周期的なプラズマの吐き出し(Edge Localized Mode, ELM)等によってスクレイプ・オフ層まで漏れ出た粒子を、固体壁まで伸ばした磁力線によって磁力線伝いに固体壁表面まで導き、再結合させ、中性の原子及び分子として真空ポンプで排気するという方法が考案された。この磁力線と交わる部分に設置されるプラズマ対向機器のことをダイバータと呼ぶ。

ITER では炉心プラズマで形成されたエネルギー300-400 MW の内、約 150-300 MW がダイバータへ排出されると想定されている[1]。実際にダイバータ板でその熱及び粒子を受けるためには、熱負荷を低減する必要がある。工学的な熱負荷低減方法として、磁力線に対して受熱面を傾け、実効的な受熱面積を増大するこ

とで熱負荷を下げる方法が採用されている。さらに、不純物ガス(アルゴン(Ar)、ネオン(Ne)、窒素(N_2)など)を混入することで、放射冷却によりプラズマのエネルギーと運動量を減少させ、プラズマと受熱機器が非接触な状態(これを非接触プラズマ状態という)を形成させて熱負荷を低減する手法が挙げられている。このときの表面熱流束は非接触状態の程度に依存して 5-20 MWm^{-2} 程度[1]になる。ITER における DT 実験時のダイバータ表面の温度は、10 MWm^{-2} で約 1373 K (アーマーの厚みを 10 mm とした場合)になると見積もられており[2]、20 MWm^{-2} では 2273 K 程度になると推察される。

1.3　ダイバータ候補材料タングステン

ダイバータにはその構造上、イオンや荷電交換中性粒子が流入する。ITER におけるダイバータのストライク点では、その粒子束は最大 10^{24} $m^{-2}s^{-1}$、入射イオンエネルギーは数 eV から数十 eV になると見積もられている[3]。

このようにダイバータ表面には、導かれたプラズマ中に存在するイオンなどの粒子がエネルギーを持って衝突することになる。そのため、入射粒子がダイバータ材の表面原子を叩き出すスパッタリング現象や熱負荷による損耗が生じる可能性がある。

スパッタリングによって叩き出された粒子はダイバータの壁近傍のプラズマによりイオン化され、逆流して炉心プラズマに不純物として混入し炉心プラズマの温度や閉じ込め効率を低下させる。あるいは逆流せず、再び壁に押し戻されて壁表面に再付着してしまう可能性がある。これらの現象を防ぐため、ダイバータ候補材料としては、

① プラズマに混入しても放射損失が小さい
② スパッタリングによる損耗が小さい
③ 融点が高く、融解・蒸発といった損傷現象が起きにくい
④ 中性子(DT 反応による生成物)による放射劣化が小さい

ものを使用することが推奨されている。

さて、放射性同位元素である T を取り扱うことになる ITER では、W が最有

力候補材料として挙げられている。W は高 Z 材であるため、①で述べた放射損失を引き起こす可能性があるものの、炭素と異なり水素による化学スパッタリングが起こらず、水素吸蔵が小さいという長所を有する。図 1.1 に、ITER において、各候補材料を第一壁及びダイバータで使用した場合の炉内 T 蓄積予測結果[4]を示す。ITER 計画では、安全性の観点から T の使用量は 700 g[4]と定められており、この基準を超えると、運転を停止し T 除去作業をする必要が生じる。図 1.1 より、全ての領域で炭素を使用した場合、わずか数十ショットでこの基準を超えてしまう。一方、W を使用した場合、数千から数万ショット打つことが可能となる。

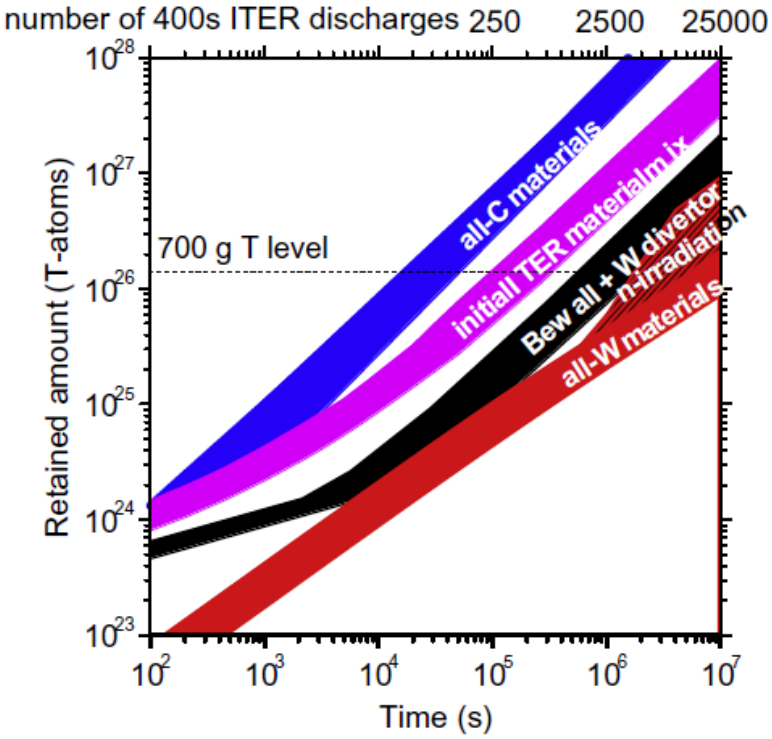

図 1.1　ITER での T 炉内蓄積予測。それぞれ、第一壁及びダイバータ全領域で炭素を使用した場合(青色)、全領域で W を使用した場合(赤色)、第一壁にベリリウム、ダイバータに炭素複合材料(CFC)と W を使用した場合(紫色)、第一壁にベリリウム、ダイバータに W を使用した場合(黒)となっている[4]。

核融合発電を実用化するためには、放射性安全性の確立は避けては通れない。

そのため、高融点金属材料であり、かつ炭素と比較して比較的、水素吸蔵量が小さい W に対する期待が高まりつつある。

しかし、一般的に W 焼結体の延性脆性遷移(DBTT)温度は 600-700 K[5]といわれており、その温度以下では脆くなり、破壊されやすくなる。また、1500 K 以上[6]でも再結晶化により脆くなる。そのため、W を使用する機器の環境温度は 600-1550 K が望ましいと言われており、その使用環境に制限がある。また W は高 Z 材であるためプラズマに混入した場合、放射冷却を引き起し、最悪の場合炉心プラズマの消失が生じてしまう恐れがある。

このような欠点を補うという意味でも、ダイバータ板に流入するプラズマからの熱や粒子による影響を把握し、制御することは極めて重要な課題の一つであるといえる。

1.4　He 照射損傷

前節でダイバータ候補材料である W とその粒子相互作用研究の重要性について触れた。そこで、本節では特に、ダイバータ板に流入する粒子の一つである He が W に与える影響(He－W 相互作用)についての研究成果についてまとめるとともに、その課題について述べる。

1.4.1　低エネルギーHe イオン照射による W 表面相互作用

高速のイオンが固体中に入射されると、衝突によってその運動エネルギーを材料原子に与え、その値が一定値(はじき出しの閾値エネルギー、Displacement threshold energy : E_d)を超えると材料原子を格子位置からはじき出す、はじき出し損傷が生じる。He が W をはじき出すのに必要なエネルギーは 0.53 keV 程度[7,8]と見積もられているが、1.2 節で述べた熱負荷対策により、ダイバータ機器がプ

ラズマから受けるエネルギーはこの値よりも遙かに小さくなる(数 eV－数十 eV)と見積もられている。従って材料においてはじき出し損傷の形成しない低エネルギーでのイオン照射研究が求められている。以下に低エネルギーHe 照射効果に関する研究成果について、岩切ら[9]及び Fu ら[10]の報告を引用し述べる。

岩切ら[9]は、透過型電子顕微鏡(TEM)内部で He イオンを純度 99.95 %の W に照射しながら、試料内部のその場観察を行った。その際、はじき出し損傷形成エネルギー以上(8 keV)及びはじき出し損傷閾値以下(0.25 keV)の異なるエネルギー、及び異なる試料温度(室温、873 K、1073 K)で照射量を変えながら He イオン照射が行われた。

その結果、8 keV で照射された W 試料ではいずれの試料でも He イオン照射による格子間の転位ループの形成が確認され、照射温度が高いほど転位ループの密度は低くなり、また個々のループサイズの増大が確認された(図 1.2(a))。そして、照射量の増加と共に W 内部に He バブルの形成が確認され、試料温度の上昇に伴いそのサイズや密度に違いが生じることを明らかにした(図 1.2(b))。このように、はじき出しエネルギー以上の照射(8 keV)では温度や照射量による違いがあるものの、転位ループや He バブルが形成されることを明らかにしている。

一方、0.25 keV で照射した試料ははじき出し損傷が形成されず、試料に原子空孔は導入されない。そのため、8 keV で照射を受けた試料で確認されたような転位ループの形成は確認されなかった。しかし、He バブルの形成は 0.25 keV の低エネルギー照射でも確認された(図 1.3)。その理由として岩切らは、W 内部に含まれる不純物が原子空孔の代わりに捕獲サイトとして複数の He を捕獲し、その結果 He クラスターの形成を促進したと考察している。しかし近年の研究により、He は W 中で空孔のような捕獲サイトがなくても、W 格子間で凝集しクラスターを形成することが密度汎関数法(高山ら[10])や分子動力学(伊藤ら[11])によるシミュレーションよって報告されていることにも注意を払う必要がある。

そして Fu ら[12]は、He イオンを 0.25 keV(はじき出し損傷閾値以下)、1 keV 及び 8 keV(はじき出し損傷閾値以上)のエネルギーで、照射量を変えて室温及び 873 K で照射し、その後、昇温脱離分析(TDS)を室温から 1600 K まで昇温レート 1 Ks^{-1} で行うことで He 脱離量評価を行った。さらに走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、TDS 前後の試料表面観察を行った。その結果、He の照射量がおよそ 10^{21}

m^{-2} 以上では入射イオンエネルギーに関係なく He の総脱離量が飽和すること(図 1.4)や、TDS 前後の試料表面には多孔構造の形成(図 1.5)が確認されたことを報告している。

(a)　　(b)

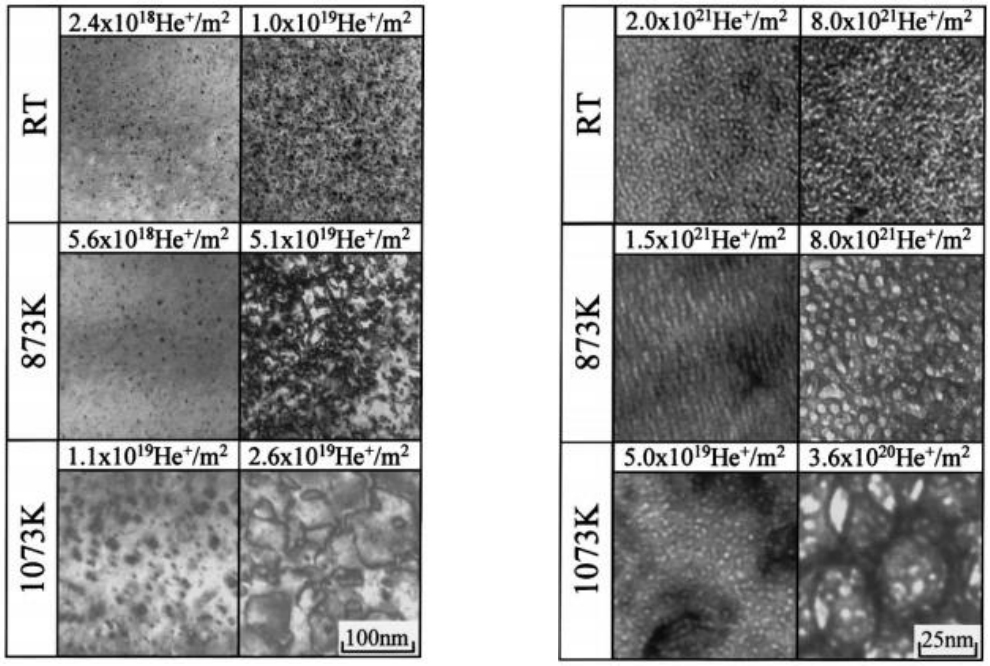

図 1.2　8 keV－He^+照射された W における、(a)損傷組織の照射温度依存性及び (b)He バブル観察結果(ボイドコントラスト条件)[9]。

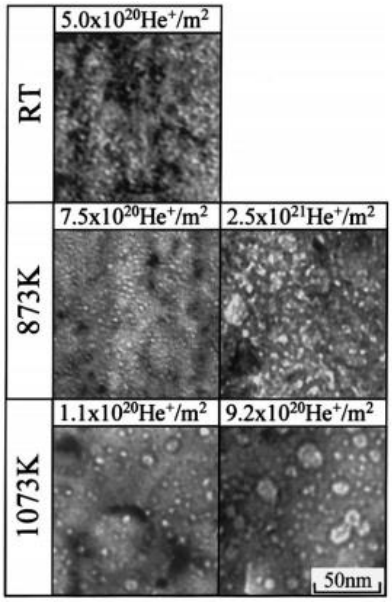

図 1.3　0.25 keV－He^+照射 W の He バブル観察結果(ボイドコントラスト条件)[9]。

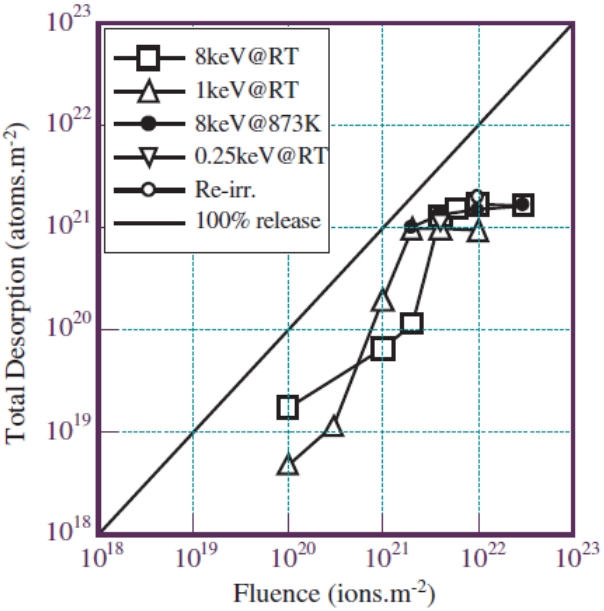

図 1.4　　He の総脱離量の He 照射量依存性。10^{21} m^{-2} 以上では入射イオンエネルギーに関係なく He の総脱離量が飽和する[12]。

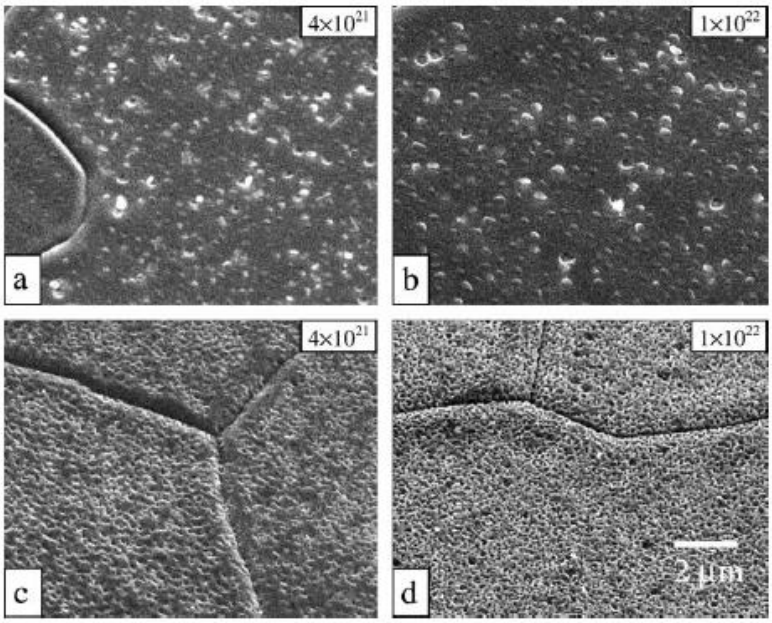

図 1.5　異なる照射量で 8 keV の He イオン照射を行った試料表面観察結果。(a,b)TDS 前、(c,d)TDS 後。TDS 前後の試料表面に多孔構造の形成を確認[12]。

1.4.2　He プラズマ照射による W 表面相互作用

前節で述べたように、He イオン照射実験により、はじき出し損傷閾値以下の低エネルギーでも He による損傷が形成されてしまうことが明らかにされた。さらに、He イオン照射だけでなく He プラズマ照射においても、He バブル・ホール(図 1.6)と呼ばれるミクロンオーダーの表面形状変化が 1600 K 以上で粒子束 10^{23} $m^{-2}s^{-1}$ の He プラズマ照射により形成されることが明らかになっている[13]。その形成に必要とされる最低エネルギーは 6 eV[14]と極めて低いものであることが分かっており、この閾値エネルギーは W 表面のエネルギー障壁を乗り越えることが可能なエネルギーであると考えられている。また初期欠陥の少ない単結晶 W においても結晶方位毎に形成されるバブルのサイズに違いがあるものの、He バブルが形成されることが確認されている[15]。

このように He バブル・ホールが W 表面に形成されると、光学反射率及び熱伝導が低下[16,17]する。加えて、水素同位体－W 相互作用としては、水素同位体

である重水素の保持量及びブリスタリング形成が He 予照射によって抑制されることが報告されている[18,19]。しかし、水素のエネルギーが高い場合には He バブルが拡散バリアとなり、逆に水素吸蔵量が著しく増加する[20]。

図 1.6　He バブル・ホール形成 W、照射面及び断面観察結果[14]。

1.4.3　ナノ構造 W に関するこれまでの研究成果と課題

W への He プラズマ照射により He バブル・ホール以外に、図 1.7 に示すようなナノスケールの樹枝状構造をもつ繊維状ナノ構造[21]が W 表面に形成されることが明らかとなった。このナノ構造の形成による物性変化やその形成についても He バブル W 同様に調査が進められているが、未だ不明な点も多い。本節ではこのナノ構造に関する諸研究について物性変化、形成機構、実機環境模擬の 3 つのテーマ毎に分けてその成果と課題について述べる。

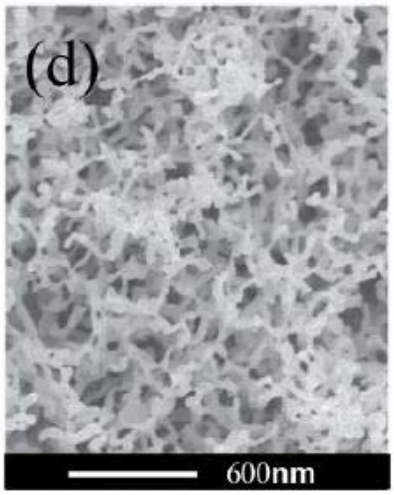

図 1.7　ナノ構造 W [21]。

1) ナノ構造 W の物性変化

TEM による断面観察の結果、このファイバーの内部には He バブルが含有されていることが明らかになっている[22]。さらに、W 表面にナノ構造が形成されると、2 次電子放出の抑制[23]、スパッタリング損耗の抑制[24]、エミッシビティ

の変化[25]、アーキングの誘発[26]といった特性を持つことがわかっている。また、熱伝導率の低下[22, 27]が生じるため、熱に対する脆弱性が懸念されており、実際に数十 eV という弱いルビーレーザーの照射によって多量に W が放出されることが報告されている[28]。そのため ELM やディスラプション(プラズマの崩壊)といったパルス的熱負荷による材料損傷の深刻化及びそれに伴うダストとしての脱離が懸念されている。

さて、He バブルが形成された W に対しては、既に水素同位体吸蔵に関する研究が進められていることは前節で述べた。一方、ナノ構造を有する W 試料に関しては水素同位体保持に関する研究結果は未だ報告されていない。既に、トカマク型環境下でナノ構造が形成されることが、トカマク型プラズマ実験装置 Alcator C-Mod[29]で報告されている(図 1.8)。ナノ構造の形成が ITER 及び次世代核融合実験炉でも Alcator と同じく発生した場合、ナノ構造の形成により、比表面積が増大し、DT 反応後の冷却時に多量の T がダイバータ表面上に吸着または固定されてしまう危険性がある。さらには前述したように、局所的熱負荷により T を多量に保持したナノ構造がダストとして放出され、炉内の別の領域に再堆積してしまう恐れがある。よってナノ構造 W に対する T 保持特性研究を早急に行う必要がある。

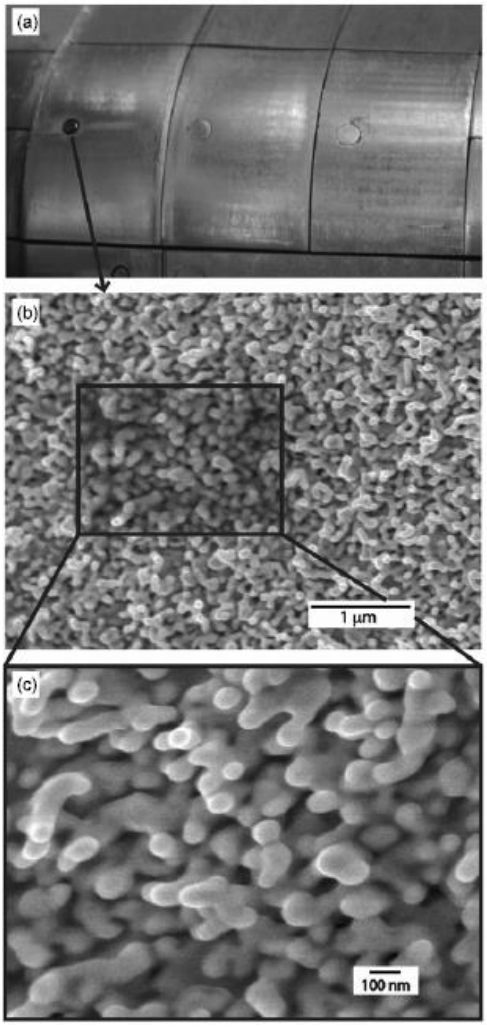

図 1.8(a)-(c)　Alcator C-Mod の W プローブ((a)モリブデン壁の矢印で示された部分)でナノ構造 W の形成が確認[29]。

2) ナノ構造の形成機構

ナノ構造の形成温度及び閾値エネルギーはそれぞれ 1000-2000 K、20 eV 程度と報告されている(図 1.9 [30])。また He プラズマ照射時の He 粒子束閾値についても直線型プラズマ照射装置 NAGDIS-II を用いて調査されており、その閾値は 1300-1600 K で 10^{21}-10^{22} $m^{-2}s^{-1}$ であると報告されている[31]。ナノ構造層は、照射時間の平方根に比例して成長することが実験的に明らかになっており[32, 33]、またナノ構造ファイバーの太さは試料の温度が高いほど太くなることが分かっている[34]。

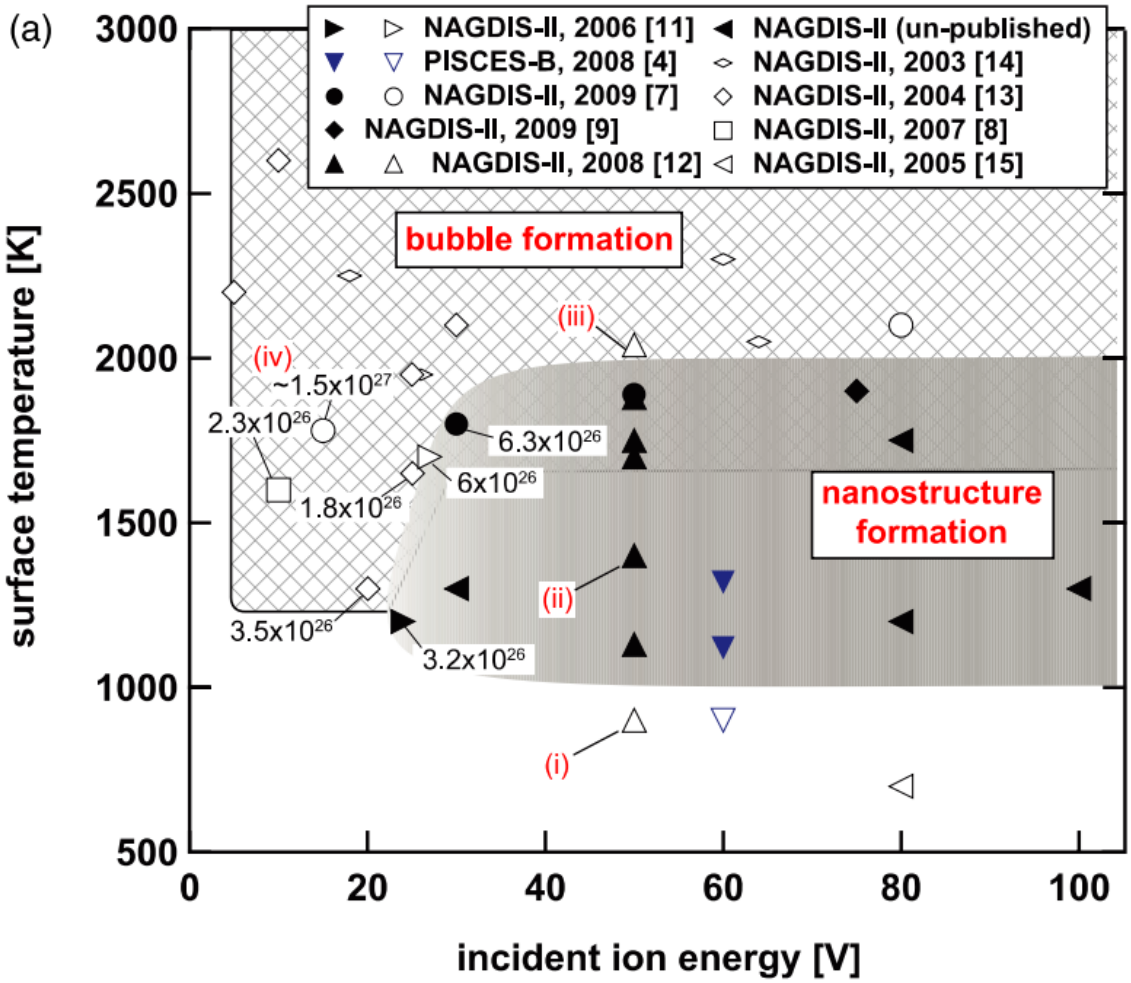

図 1.9　ナノ構造形成温度範囲及び閾値エネルギー[30]。

さて、このようなナノ構造の形成には以下のような形成機構が梶田らによって提案されている(図 1.10[32])。まず、図 1.10(a)に示すように、高温 He プラズマ照射により W 内部に熱空孔が形成され、その熱空孔が He の捕獲サイトとなり He バブルを形成する。また既に 1.4.1 節で述べたが、He は W 中で空孔がなくても、W 格子間で凝集しクラスターを形成することが計算上明らかになっている。次に、形成した He バブルが高温で加熱された W 内部で拡散及び凝集することで更に大きいサイズの He バブルを形成し(図 1.10(b))、W 表面で He バブル・ホールを形成する。さらに、図 1.10 の(c)から(d)で示されるように、内部に He バブルを包括しながら He バブル・ホールの凹凸の突起部分が上に伸び、凹の部分がさらに W の初期表面より下に伸びる。以上がこれまでに提案され、現在主流として考えられているナノ構造形成の機構である。このナノ構造ファイ

バーが He プラズマ照射前の表面層よりも浸食及び隆起することはこの梶田らによる研究だけではなく高村ら[35]の別グループでも報告されており、実験的に明らかになっている。またこのナノ構造形成に関する計算モデルが Krasheninnikov によって提案されている[36]。そして伊藤らによって、動的モンテカルロ法と分子動力学(MD)法を合わせたシミュレーションを用いて原子レベルでのナノ構造形成の模擬が既に行われ始めている[11]。しかし、ナノ構造が形成される条件が何によって決まっているのか、物理的力に脆いナノ構造(指で触っただけで剥がれる)がなぜその構造を維持することができるのか、形成時に He バブルが有する役目とは何であるかなど、ナノ構造の形成に関する疑問は未だ十分に明らかになっていない。ナノ構造形成を制御するためにも、正確なナノ構造形成機構の解明は重要な課題である。

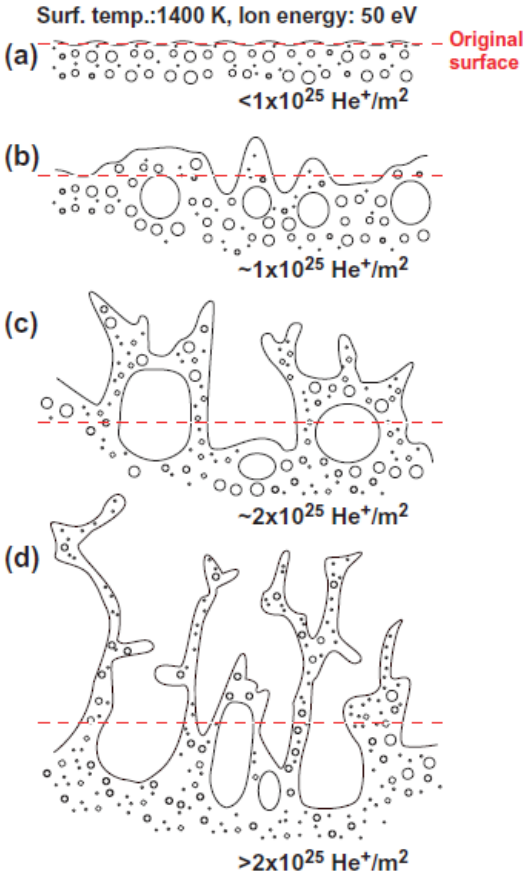

図 1.10　ナノ構造形成の模式図[32]。

また、ITER ではダイバータ板への熱負荷低減のために、放射冷却用のガスとして Ar や Ne 等の希ガスの導入が計画されているが、Ar や Ne も He 同様 W 中の熱空孔に捕捉され、ナノ構造等の照射損傷を形成する可能性がある。また、近年の研究により、Ar 及び Ne も He 同様に格子間に凝集可能であることが田村ら[37]によって報告されている。しかし、He 以外の希ガスが W に対して与える照射効果については十分にわかっていない。ナノ構造形成の危険性を減らすためにも、希ガスプラズマーW 相互作用について明らかにする必要がある。加えて W に対する照射効果がガス種によって異なる場合、それらの違いについて明らかにすることで、ナノ構造の形成メカニズムの解明につなげることができると考えられる。

3) ナノ構造の回復

近年の研究によって、W に形成されたナノ構造の温度応答性について報告されており、He プラズマ照射を止め加熱のみを行う(アニーリング)と表面回復現象が生じる[38-41]ことが明らかとなっている。

これらの結果は、万が一核融合炉内でナノ構造が形成されても、炉停止直前のようなダイバータに去来する He の割合が少ないプラズマ、あるいはエネルギーがナノ構造の形成の閾値エネルギー(20 eV[30])以下となるような He プラズマにナノ構造が曝された場合、表面回復現象が生じる可能性が考えられる。この表面回復現象を利用することで、T の効果的な除染やダイバータのメンテナンス時の安全性の向上が見込まれる。

しかし、ナノ構造の表面回復現象が生じる温度に関する詳細は未だ明らかになっていない。加えて、表面回復時のナノ構造内部変化及び He 脱離についてもこれまで調査されたことはない。従って温度変化に対するナノ構造の応答を予想・把握するため、加熱時のナノ構造内部変化について早急に明らかにする必要がある。

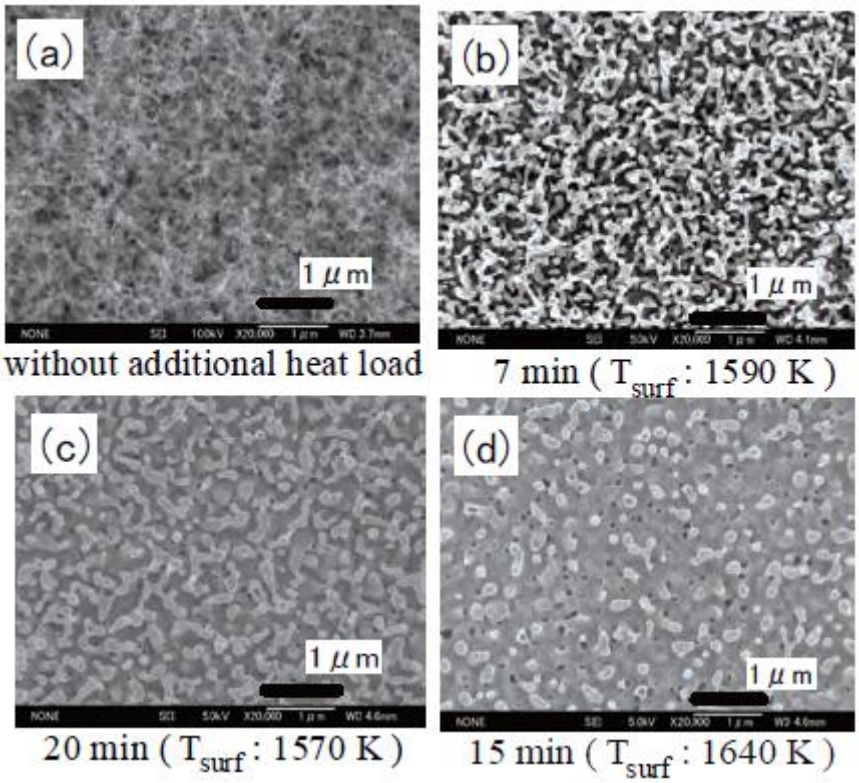

図 1.11　ナノ構造の表面回復現象の一例。(a)ナノ構造を形成させるために He プラズマ照射した直後の W 表面。He イオン粒子束は 8.6×10^{21} $m^{-2}s^{-1}$。入射イオンエネルギーは 45 eV。(b)-(d)は、ナノ構造形成後、試料の電位をプラズマ電位に近づけプラズマ電子熱流によって加熱させた試料表面。加熱後のナノ構造ファイバーは太く短くなっている[38]。

1.5　本研究の意義、目的

本章を通して、核融合炉のダイバータ機器環境及びその候補材料である W への He 照射により形成される He バブル・ホール及びナノ構造のこれまでの研究成果について述べた。

将来の核融合炉材料において炉内の T 量の制約から T 吸蔵量の低い高融点金属材料の使用が必要不可欠であり、高融点金属材料、特に W 中での T 吸蔵機構の理解と制御は重要な課題となる。加えて、核融合生成物である He プラズマ照射により繊維状ナノ構造や He バブル・ホールといった照射損傷が W 表面に形

成されることが分かっており、このような損傷により比表面積が増大し、多量の T を吸着または固定してしまう危険性がある。

また、ITER ではダイバータ板への熱負荷低減のために、放射冷却用のガスとして Ar や Ne 等の希ガスの導入が計画されているが、Ar や Ne も He 同様 W 中の熱空孔に捕捉され、ナノ構造等の照射損傷を形成する可能性がある。しかしそれらの W への照射効果は十分にわかっていない。加えて、それらのガス種の違いについて明らかにすることは、ナノ構造の形成メカニズムの解明につながることが期待される。さらに、近年の研究でアニーリングによって繊維状ナノ構造が消失し、表面回復現象が生じることが報告されているが、その際生じる繊維状ナノ構造の内部構造変化は未だ明らかになっていない。

このような背景から、本研究では上記の課題を明らかにするために、希ガスプラズマ照射による W 表面構造変化、ナノ構造 W の表面積変化に対する T 保持特性、アニーリング時のナノ構造内部変化を明らかにすることを目的とし、研究を行った。

1.6　本論文の構成

本論文は本章を含め全 5 章で構成されている。

第 2 章では希ガスプラズマによる W への照射効果について明らかにするため、直線型プラズマ照射装置 NAGDIS-II を用いて Ar 及び Ne プラズマ照射による W 表面構造変化について調査した結果についてまとめた。

第 3 章ではナノ構造 W の T 保持特性について明らかにするために行った、BET(Brunauer-Emmet-Teller)法を用いたナノ構造 W の表面積の定量的な評価結果及び T 保持量測定結果についてまとめた。

第 4 章では、アニーリングによるナノ構造表面修復時の内部変化について明らかにするため、温度変化に対するナノ構造内部の動的挙動変化観測、及び He ガス脱離計測を行い、その結果についてまとめた。

そして最後に、第 5 章では総括として本研究のまとめと今後の展望について述べる。

参考文献

[1] ITER Physics Expert Group on Divertor, ITER Physics Export Group on Divertor Modelling and Database and ITER Physics Basis Editors, Nucl. Fusion. **39** (1999) 2394.

[2] R. A. Pittes, S. Carpentier, F. Escourbiac *et al.*, J. Nucl. Mater. **438** (2013) S48-S56.

[3] G. Federici, J. N. Brooks, D. P. Coster *et al.*, J. Nucl. Mater. **290-293** (2001) 260-265.

[4] J. Roth, E. Tsitrone, A. Loarte *et al.*, EFDA PWI Task Force, ITER PWI Team, Fusion for Energy, ITPA SOL/DIV, J. Nucl. Mater. **390-391** (2009) 1-9.

[5] D. H. Lassila and G. T. Gray, UCRL-JC-112768.

[6] K. C. Li, “Tungsten”, Rare Metal handbook.

[7] K.L.Merkle, “Radiation Damage in Metals”, eds. N. L. Peterson and S. D. Harkness (Amerian Society of metals, Ohin 1975) 58-94.

[8] P. Lucasson, “Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals”, vol.1, CONF-751006-P1, eds. M. T. Robinson and F. W. Young, Jr. (USERDA 1975)　42-65.

[9] H. Iwakiri, K. Yasunaga, K. Morishita *et al.*, J. Nucl. Mater. **283-287** (2000) 1134-1138.

[10] T. Takayama, A. M. Ito, Y. Oda *et al.*, 21th International Conference on Plasma Surface on Plasma Surface Interactions 2014 (PSI 2014), May 26-30, Kanazawa, Japan, P1-012.

[11] A. M. Ito, A. Takayama, Y. Oda *et al.*, 21th International Conference on Plasma Surface on Plasma Surface Interactions 2014 (PSI 2014), May 26-30, Kanazawa, Japan, I14.

[12] Z. Fu, N. Yoshida, H. Iwakiri *et al.*, J. Nucl. Mater. **329-333** (2004) 692-696.

[13] M. Y. Ye, H. Kanehara, S. Fukuta *et al.*, J. Nucl. Mater. **313-316** (2003) 72-76.

[14] D. Nishijima, M. Y. Ye, N. Ohno *et al.*, J. Nucl. Mater. **329-333** (2004) 1029.

[15] N. Ohno, Y. Hirahata, M. Yamagiwa *et al.*, J. Nucl. Mater. **438** (2013) S879-S822.

[16] W. Sakaguchi, S. Kajita, N. Ohno *et al.*, J. Nucl. Mater. **390-391** (2009) 1149-1152.

[17] S. Kajita, N. Ohno, S. Takamura *et al.*, Appl. Phys. Lett. **91** (2007) 261501.

[18] D. Nishijima, H. Iwakiri, K. Amano *et al.*, Nucl Fusion **45** (2005) 669-674.

[19] M. Miyamoto, D. Nishijima, Y. Ueda *et al.*, Nucl. Fusion **49** (2009) 065035.

[20] H. Iwakiri, K. Morishita and N. Yoshida, J. Nucl. Mater. **307-311** (2002) 135-138.

[21] S. Takamura, N. Ohno, D. Nishijima *et al.*, Plasma Fusion Res. **1** (2006) 051.

[22] S. Kajita, S. Takamura, N. Ohno *et al.*, Nucl. Fusion **47** (2007) 1358-1366.

[23] S. Takamura, T. Miyamoto and N. Ohno, Plasma Fusion Res. **5** (2010) 039.

[24] D. Nishijima, R. P. Doerner, M. J. Baldwin *et al.*, J. Nucl. Mater. **415** (2011) S96–S99.

[25] S. Takamura, T. Miyamoto, T. Tsujikawa *et al.*, J. Nucl. Mater. **415** (2011) S100–S103.

[26] S. Kajita, S. Takamura and N. Ohno, Nucl. Fusion **49** (2009) 032002.

[27] S. Kajita, D. Nishijima, N. Ohno *et al.*, J. Appl. Phys. **100** (2006) 103304. [28] S. Kajita, N. Ohno, W. Sakaguchi *et al.*, PFR **4** (2009) 004.

[29] G. M. Wright, D. Brunner, M. J. Baldwin *et al.*, Nucl. Fusion **52** (2012) 042003.

[30] S. Kajita, W. Sakaguchi, N. Ohno *et al.*, Nucl. Fusion **49** (2009) 095005.

[31] S. Kajita, N. Ohno, M. Yajima *et al.*, J. Nucl. Mater. **440** (2013) 55-62.

[32] S. Kajita, N. Yoshida, R. Yoshihara *et al.*, J. Nucl. Mater. **418** (2011) 152-158.

[33] M. J. Baldwin and R. P. Doerner, Nucl. Fusion **48** (2008) 035001.

[34] S. Takamura, T. Miyamoto and N. Ohno, Plasma Fusion Res. **5** (2010) 039.

[35] S. Takamura, Plasma Fusion Res. Letters **9** (2014) 1302007.

[36] S. I. Krasheninnikov and R. D. Smirnov, J. Nucl. Mater. **438** (2013) S861–S864.

[37] T. Tamura, R. Kobayashi, S. Ogata *et. al*., Modelling. Simul. Mater. Sci. Eng. **22** (2014) 015002.

[38] S. Takamura, T. Miyamoto, Y. Tomida *et al.*, J. Nucl. Mater. **415** (2011) S100.

[39] S. Kajita, N. Yoshida, R. Yoshihara *et al.*, J. Nucl. Mater. **421** (2012) 22–27.

[40] S. Kajita, N. Ohno, T. Yokochi *et al.*, Plasma Phys. Control. Fusion **54** (2012) 105015.

[41] G. De Temmeman, K. Bystrov, R. P. Doemer *et al.*, J. Nucl. Mater. **438** (2013) S78–S83.

第 2 章　Ar・Ne プラズマ照射による W 表面構造変化

2.1　はじめに

He プラズマ照射により繊維状ナノ構造や He バブルといった照射損傷が W 表面に形成されることを第 1 章で述べた。

本章では核融合炉内において放射冷却のために用いられる可能性のある Ar 及び Ne が、W に対して与える影響について、表面損傷の観点から調査した結果についてまとめる。

本章の構成は以下のようになる。2.2 節で実験手順及びプラズマ照射条件について述べた後、2.3 節では試料の照射表面及び断面観察結果、2.4 節では FE-SEM を用いた照射断面の元素分析結果についてそれぞれまとめる。最後に 2.5 節で実験結果の考察を行った後、2.6 節で本章を締める。

2.2　実験方法

本実験では厚さ 0.2 mm の純度 99.95 %の株式会社ニラコ製 W 試料を使用した。直径 5 mm で切り出した W 試料の表面を研磨により鏡面に仕上げた。直線型プラズマ照射装置 NAGDIS-II において、試料にバイアスを印加することで入射イオンエネルギー及び試料温度をコントロールし、Ar 及び Ne プラズマを照射した。プラズマパラメータ及び表面温度はそれぞれ単探針法(ラングミュアプローブ)及び放射温度計を用いて測定した。実験の詳細については、付録 2.A.1 に記載する。

照射条件は表 2.1 に示す。W1 は Ne プラズマを、W2-W5 は Ar プラズマを照射した試料になる。熱空孔(付録 2.B)が十分に形成される温度として 1650 K 以上

で照射を行った。W2-W4 は He をガス種として用いた場合にナノ構造が形成される照射条件(> 20 eV、1000 K < T_s < 2000 K[1])で照射した。Ar 及び Ne の W に対するスパッタリング閾値(E_{th})はそれぞれ 33 eV、35 eV[2]であり(Ne のスパッタリング閾値が Ar のそれより大きくなるのは、ここで定義した閾値が Stuart と Wehner による実験結果であるため)、W1 及び W2 は E_{th} よりも低エネルギーの 30 eV で照射を行った。そして、W3 は E_{th} 以上で照射を行った。また Ar の W に対する原子はじき出し損傷閾値(E_{min})はそれぞれ 75 eV [3,4]であり、W4 及び W5 はそれ以上のエネルギーで照射した。スパッタリング閾値及び原子はじき出し損傷閾値について詳しい説明は付録 2.C に記載した。

プラズマ照射後、試料の照射面を SEM を用いて観察した。また、試料を集束イオンビーム(Focused Ion Beam, FIB)装置によって切り出し、TEM を用いて試料の断面観察を行った。さらに、EDX を用いて照射表面近傍及び内部の元素分析を行った。

表 2.1　希ガスプラズマ照射条件

試料	W1	W2	W3	W4	W5
ガス種	Ne	Ar	Ar	Ar	Ar
入射イオンエネルギー [eV]	30 (E_{th} 以下)	30 (E_{th} 以下)	45 (E_{th} 以上)	100 (E_{min} 以上)	200 (E_{min} 以上)
試料温度 [K]	2150	1550	1600	1650	1550
粒子束 [$m^{-2}s^{-1}$]	1.2×10^{23}	3.5×10^{22}	3.5×10^{22}	1.6×10^{22}	1.3×10^{22}
照射量 [m^{-2}]	1.3×10^{27}	5.0×10^{26}	5.0×10^{26}	2.8×10^{25}	2.3×10^{25}
照射時間 [s]	10800	14400	14400	1800	1800

2.3　照射面及び断面観察結果及び考察

2.3.1　スパッタリング閾値以下での表面状態

図 2.1(a)-(c)及び 図 2.2(a)-(c)にそれぞれ W1-W3 の照射面及び断面写真を示す。W1 及び W2 はスパッタリング閾値以下でそれぞれ Ne 及び Ar 照射した試料。W3 はスパッタリング閾値以上で Ar 照射した試料になる。以下、照射面及び断面観察結果を表 2.2 にまとめる。

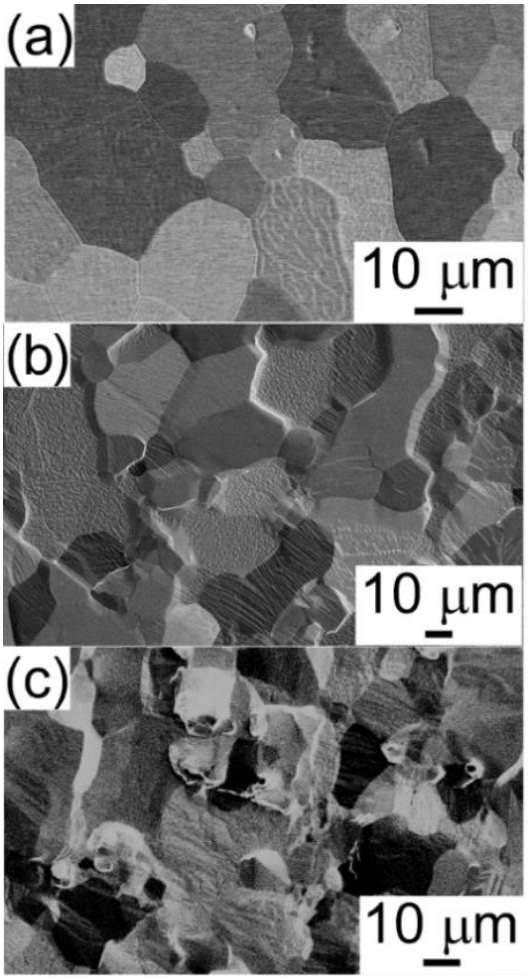

図 2.1　スパッタリング閾値以下で(a)Ne 及び(b)Ar 照射した試料(それぞれ W1、W2)の SEM 観察写真。(c)はスパッタリング閾値以上で Ar 照射した試料(W3)の照射表面の SEM 観察写真。

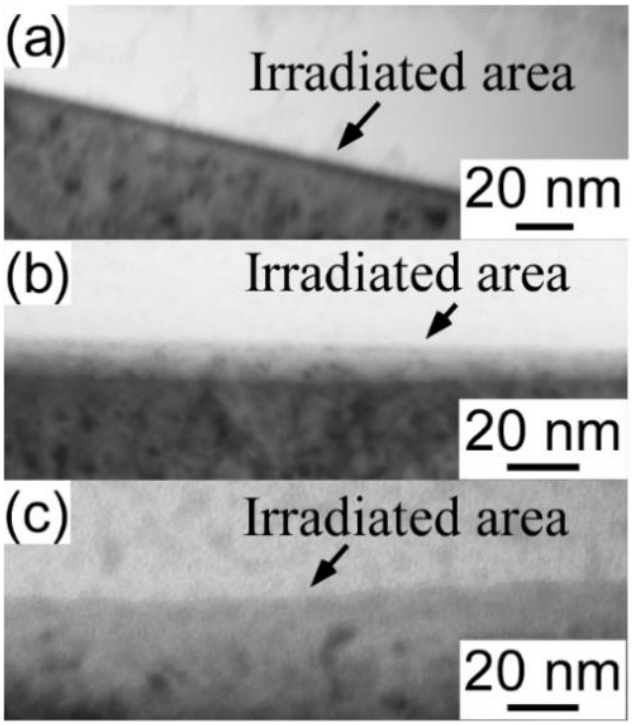

図 2.2　(a)W1、(b)W2、(c)W3 の照射断面の TEM 観察結果(明視野像)。どの試料もナノ構造及びバブルまたはホールの形成は確認できず。

表 2.2　照射面及び断面観察結果のまとめ。

試料	W1	W2	W3
スパッタリング閾値	以下	以下	以上
再結晶化	発生	発生	発生
スパッタリング	なし	あり	あり
ナノ構造及びバブル・ホール	なし	なし	なし

表 2.2 に示すようにどの試料も再結晶化による結晶粒の巨大化が確認されたものの、ナノ構造及びバブルもしくはホール等の照射損傷の形成は確認できな

かった。また、W1 以外の W2 及び W3 の照射面で筋状またはうろこ状の凹凸模様の形成が確認された。これはおそらくスパッタリングにより形成されたものと推察される。

ここで、スパッタリング閾値以下で Ar プラズマ照射を行った W2 の照射面でスパッタリング痕が確認された理由について、スパッタリング閾値の妥当性及びプラズマの空間電位による影響の 2 点から考察する。

まず、本実験で使用したスパッタリング閾値(Ar : 33 eV、Ne : 35 eV)は 1962 年に Stuart ら[2]によって発光スペクトルから測定された値である。しかし 2002 年に、W. Eckstein[5]によってシミュレーションコード TRIM.SP を用いて計算された Ar 及び Ne のスパッタリング閾値は、それぞれ 28 eV、40 eV であり、Ar の閾値は Stuart らによって報告された値である 33 eV より 5 eV 小さくなる。従って、実際には 33 eV よりも低い値で Ar プラズマ照射によるスパッタリングが生じた可能性が推察される。

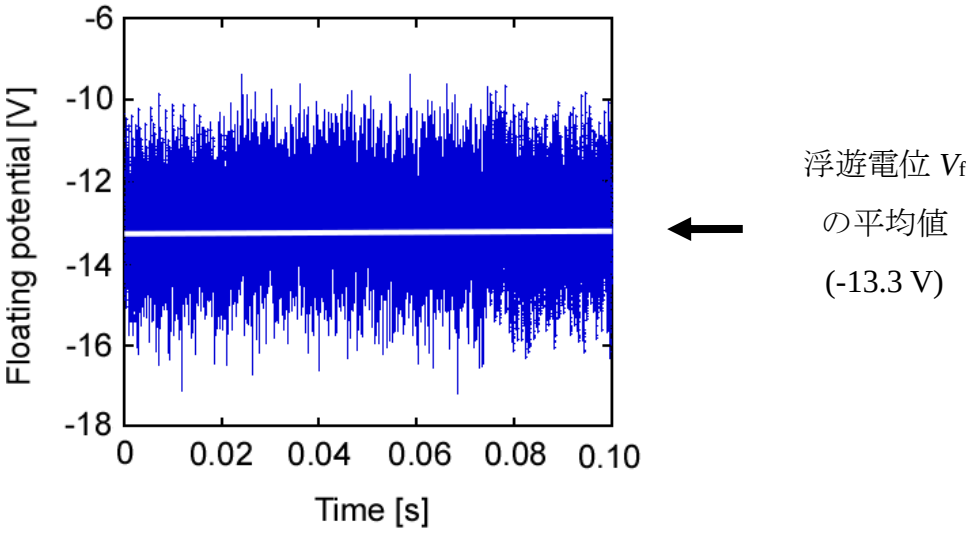

図 2.3　Ar プラズマ照射時の浮遊電位の揺動。

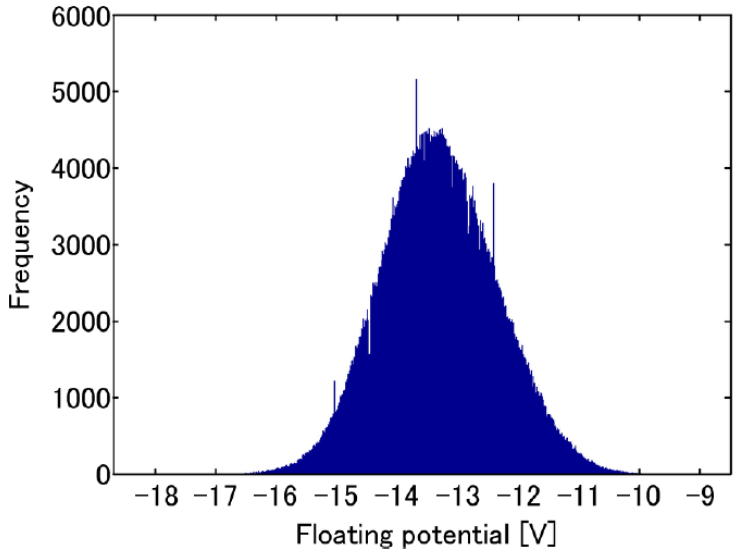

図 2.4　Ar プラズマ照射時の浮遊電位のヒストグラム。

次いで、プラズマの空間電位の影響について考察する。図 2.3 に Ar プラズマ照射時の試料の浮遊電位 V_f の揺れを、またその分布を明らかにするために図 2.4 にヒストグラムを示す。図 2.3 より浮遊電位の平均値は-13.3 V であり、ヒストグラムから分布のピークは-13.5 V 付近にあることがわかった。浮遊電位は、電子温度の揺動は無視できるくらい小さいとすると、プラズマ電位の揺れを反映することになる。図 2.3 及び図 2.4 から明らかなように実際には±4 V 程度の浮遊電位、つまりプラズマ電位の揺れがある。従って、プラズマ電位がプラス側に振れた場合、一時的にスパッタリング閾値以上の入射イオンエネルギーで W 試料に Ar 照射されることになり、その結果スパッタリングが起こったと考えられる。

2.3.2　原子はじき出し損傷閾値以上での表面状態

図 2.5(a)、(b)及び図 2.6(a)、(b)にそれぞれ W4、W5 の照射面及び断面写真を示す。W4 及び W5 は原子はじき出し損傷閾値以上(それぞれ 100 eV、200 eV)で Ar 照射した試料である。照射面及び断面観察結果を表 2.3 にまとめた。

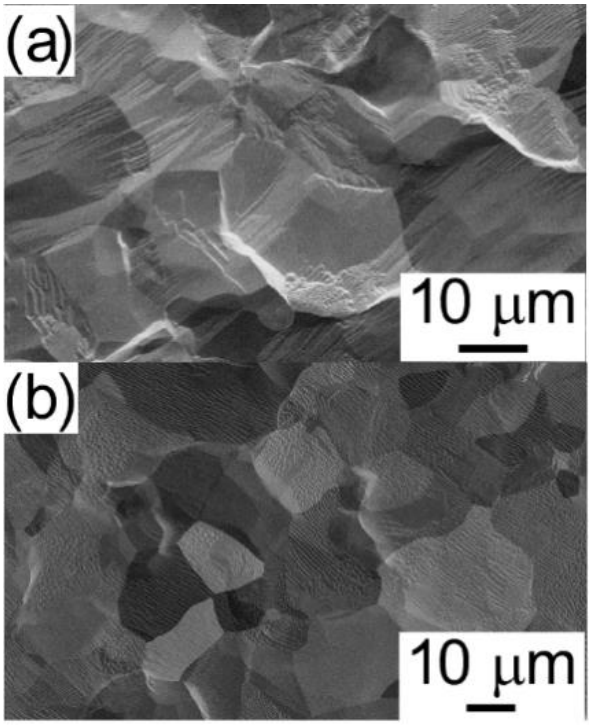

図 2.5　はじき出し損傷閾値以上で Ar 照射した試料(a)W4 及び(b)W5 の照射面の SEM 観察写真.それぞれの照射エネルギーは(a)100 eV、(b)200 eV。

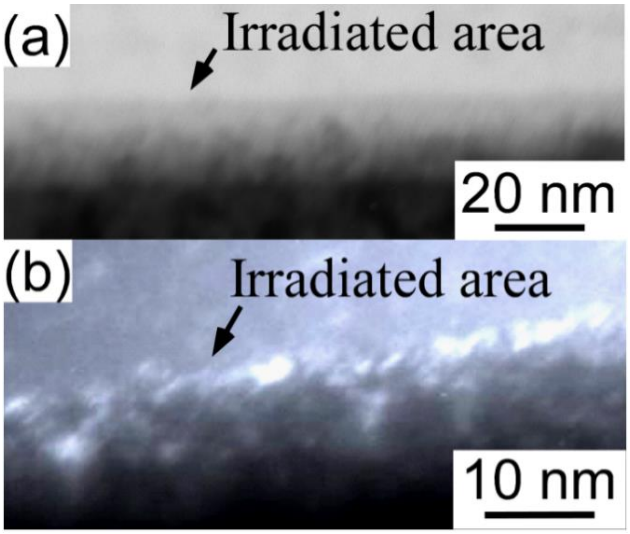

図 2.6　(a)W4 及び(b)W5 の照射断面の TEM 観察結果(W4：明視野像、W5：暗視野像)。W5 において照射欠陥の形成(1-5 nm 程度の白い像)が確認された。しかし他の試料同様、ナノ構造及びバブルまたはホールの形成は確認できず。

表 2.3　照射面及び断面観察結果のまとめ。

試料	W4	W5
原子はじき出し損傷閾値	以下	以下
再結晶化	発生	発生
原子はじき出し損傷	なし	あり
スパッタリング	あり	あり
ナノ構造及び バブル・ホール	なし	なし

表 2.3 に示すようにどの試料も再結晶化による結晶粒の巨大化が確認されたものの、ナノ構造及びバブルもしくはホール等の照射損傷の形成は確認できなかった。W4、W5 どちらの試料の照射面でも筋状またはうろこ状の凹凸模様の形成が確認された。これはおそらくスパッタリングにより形成されたものと推察される。

しかし、同じはじき出し損傷閾値以上の照射でありながら、200 eV で Ar 照射を行った試料である W5 のみ、照射面直下(数 nm 以内)に大きさが 1-5 nm 程度の微細な白い像を持った欠陥が高密度に発生していることが確認された。白い像は強い歪み場を持った欠陥であることを意味し、より欠陥をわかりやすくするために暗視野像を載せた。この欠陥を FIB 加工による欠陥と識別することは難しいが、FIB 加工で照射面直下に局在して欠陥が発生することは考え難く、表面から数 nm に見られる欠陥は Ar プラズマ照射による欠陥と考えるのが妥当であろう。

2.4　FE-SEM を用いた EDX 測定結果

2.4.1　Ne(スパッタリング閾値以下) EDX 測定結果

以下 W1 試料(30 eV、2150 K で Ne プラズマ照射した試料)の断面元素分析結果について述べる。この試料は He であればバブル等の形成が確認される照射条件で照射したが、他の試料同様、バブル等の照射損傷が確認されなかった試料である。図 2.7 に試料の照射断面の SEM 画像、図 2.8 にその照射面近傍(以下、照射面)及びバルク W(以下、バックグラウンド)の EDX 結果を載せた。EDX 結果より、照射面及びバックグラウンドどちらも Ne のピークは W のピークと比較するとノイズ程度であり Ne の明確な吸蔵は確認されなかった。したがって、この照射条件では Ne が W 中に保持されないことがわかった。

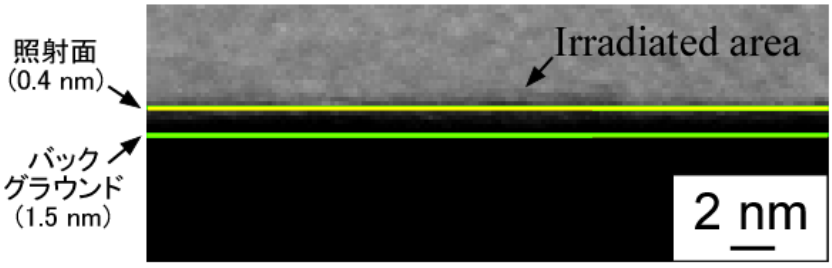

図 2.7　Ne(スパッタリング閾値以下、高温)照射断面 SEM 画像。

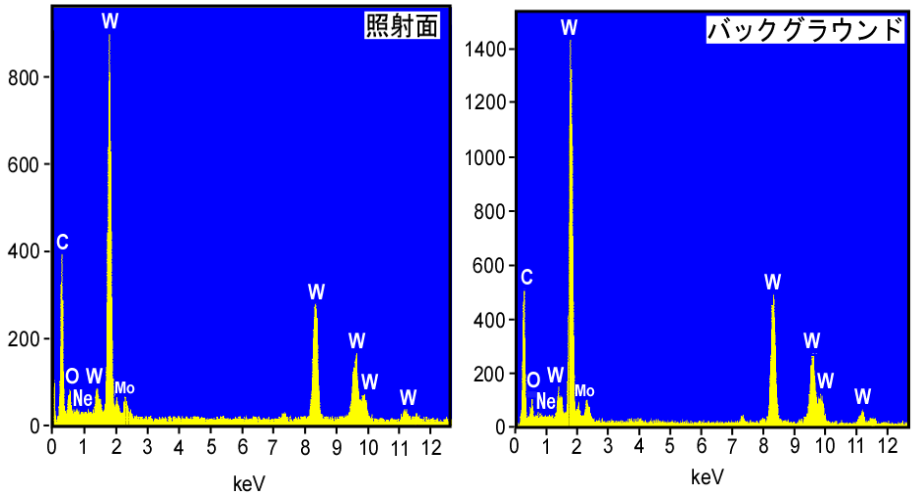

図 2.8　照射面及びバックグラウンドの EDX 結果。

2.4.2　Ar(100 eV、はじき出し損傷閾値以上) EDX 測定結果

続いて試料 W4 の断面元素分析結果について述べる。この試料は、はじき出し損傷閾値以上で照射したにもかかわらず、TEM による断面観察で明確な欠陥が確認されなかった試料になる。

図 2.9 に試料の照射断面 SEM 画像、図 2.10 にその照射面及びバックグラウンドの EDX 結果を載せた。Ne 照射試料同様、EDX 結果を比較したところ、照射面及びバックグラウンドどちらも Ar のピークは W のピークと比較するとノイズ程度であり Ar の明確な吸蔵は確認されなかった。この結果から、この照射条件では仮にはじき出し損傷が起こっていたとしても TEM の測定限界以下であり、Ar の保持も確認されないことが分かった。

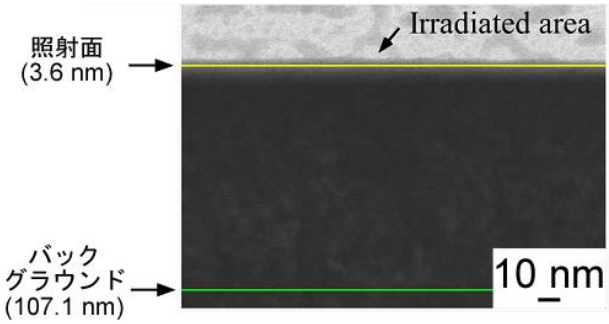

図 2.9　Ar(原子はじき出し閾値以上、高温)試料断面 SEM 画像。

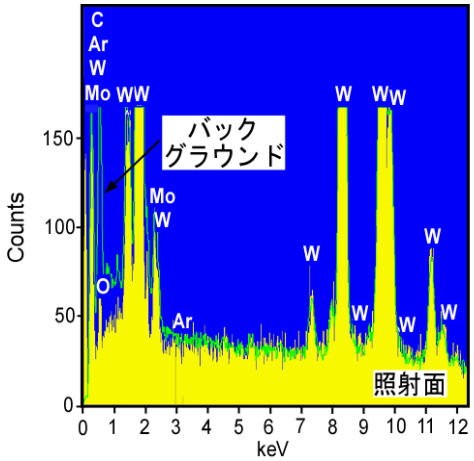

図 2.10　照射面及びバックグラウンドの EDX 結果。

2.4.3　Ar(200 eV、はじき出し損傷閾値以上) EDX 測定結果

続いて W5 の断面元素分析結果について述べる。これは今回の照射条件で、唯一希ガスプラズマ照射による明確な欠陥が確認された試料であり、観察された欠陥ははじき出し損傷によるものと推察される。以下、この試料の断面元素分析結果について述べる。

図 2.11 に試料の照射断面 SEM 画像、図 2.12 にその照射面及びバックグラウンドの EDX 結果を載せた。EDX 結果を比較したところ損傷が形成されたにもかかわらず、他の照射試料同様、照射面及びバックグラウンドどちらも Ar のピークは W のピークと比較するとノイズ程度であり Ar の明確な吸蔵は確認されなかった。

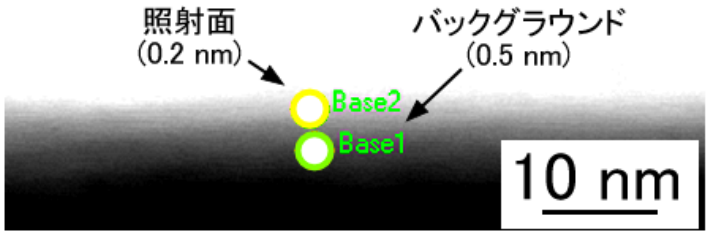

図 2.11　Ar(原子はじき出し閾値以上、高温)試料断面 SEM 画像。

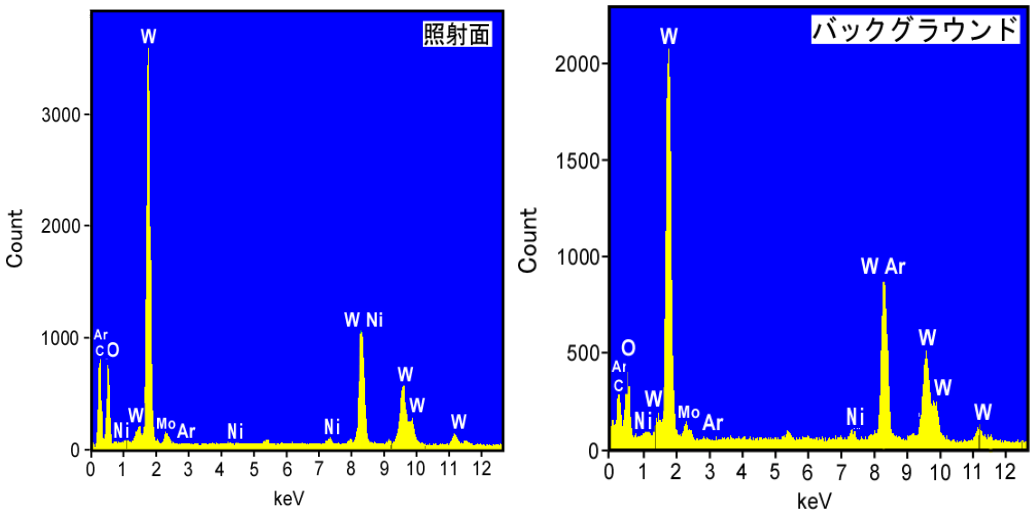

図 2.12　照射面及びバックグラウンドの EDX 結果。

2.5　飛程のシミュレーション結果を用いた考察

本実験では 1550 K 以上で、スパッタリング閾値及びはじき出し損傷閾値を考慮した異なる入射イオンエネルギーで Ar 及び Ne プラズマ照射を行い、それらの試料の照射面及び試料の断面観察、照射断面の元素分析を行った。この照射条件は、He プラズマ照射であればナノ構造が形成される条件(> 20 eV、1000 K < T_s < 2000 K)である。

照射面及び試料の断面観察を行った結果、はじき出し損傷閾値以上(200 eV)において Ar 照射を行った試料のみ、はじき出しによる損傷が確認されたが、バブル及びナノ構造といった損傷の形成は確認できなかった。また照射断面の元素分析結果からも、バブルの形成に必要とされる Ar 及び Ne のトラップは確認されなかった。このように、同じ希ガスプラズマ照射でありながら、ガス種によって W に形成される照射損傷が異なることが分かった。

ナノ構造形成には、少なくとも①希ガスの W への侵入・拡散過程、②熱空孔の形成及び拡散過程、③空孔への希ガス捕獲過程、④He バブル形成・凝集過程が関係していると考えられ、現在それらの機構に関してシミュレーション研究が進められている。論文として発表されている成果としては、以下のものが挙げられている。

③の空孔への He の捕獲については、高山ら[6]によって報告されており、He の単空孔中の捕獲は際限なく生じ、その際捕獲エネルギーは捕獲原子数の増加とともに 5 eV から徐々に下がり、2.5 eV で飽和することが密度汎関数法により導出されている。さらに Charlotte S. Becquart[7] は He が侵入型配置する場合の安定サイトについても議論しており、He は 4 面体位置で最も安定化することが報告されている。その際、捕獲エネルギーは 1.0 eV 程度になることが第一原理計算法を用いて導出されている。また He クラスターのサイズが増大するのに伴い、クラスターが安定化することも報告している。

④の He 及び希ガスの凝集に関しては、田村ら[8]が Ne 及び Ar も He 同様に格子間に凝集可能であることを報告している。そして、伊藤[9]によって、分子動力学(MD)シミュレーションを用いた He バブルの時間発展挙動(凝集・崩壊)の模擬

が報告されている。

ここで、本節では、齋藤ら[10]により報告されている①の W への希ガスの表面侵入過程に関するシミュレーション結果から、同じ希ガスプラズマ照射でありながら、Ar 及び Ne プラズマ照射ではナノ構造及びバブルが形成されなかった理由について考察する。

齋藤らの BCA(Binary Collision Approximation)理論による計算結果を図 2.13 に示す。この計算では BCA 理論のシミュレーションコードとして AC∀T(Atomic collision in any structured target)コードを用いている。

具体的には、W(bcc 及びアモルファス構造)に対して、希ガス原子を表面に垂直に入射する計算を行っている。BCA 理論を用いて、照射エネルギーを固定したまま 10^5 回の照射をすることで侵入長(飛程)の平均値を算出し、入射する粒子のエネルギーに対してプロットしたものが図 2.13 である。実線で描かれているのが bcc、破線で描かれているのがアモルファスの W に対するシミュレーション実験結果である。

アモルファス W においては、侵入長は入射エネルギーに対して 1/2 乗の冪関数になっていることがわかる。これはエネルギーではなく、速度(運動量)で侵入長が決まっていることを示している。一方 bcc W の場合、入射イオンエネルギーが高くなるにつれて侵入長がアモルファスの場合と比較して増加することが分かった。これらの違いはチャネリング効果により引き起こされたと推察されている。しかし、どちらの条件でも He > Ne > Ar の順で侵入長が長くなっていることが分かる。

さて、これまでの梶田ら[1]の研究により入射イオンエネルギーが 20 eV 以上の He プラズマ照射により W 表面にナノ構造が形成されることが分かっている。He 照射時に約 20 eV のエネルギーがナノ構造の形成に必要であるとすると、図 2.13 より、He は入射イオンエネルギー20 eV で W(ただし bcc W)に約 6 Å(0.6 nm)侵入する。この約 6 Å(0.6 nm)程度の侵入長が W に対するナノ構造形成やバブル生成の閾値を決めている可能性がある。ちなみに W の格子定数は約 3.156 Å であることから、この侵入長は W 格子約 3 層分に相当する。

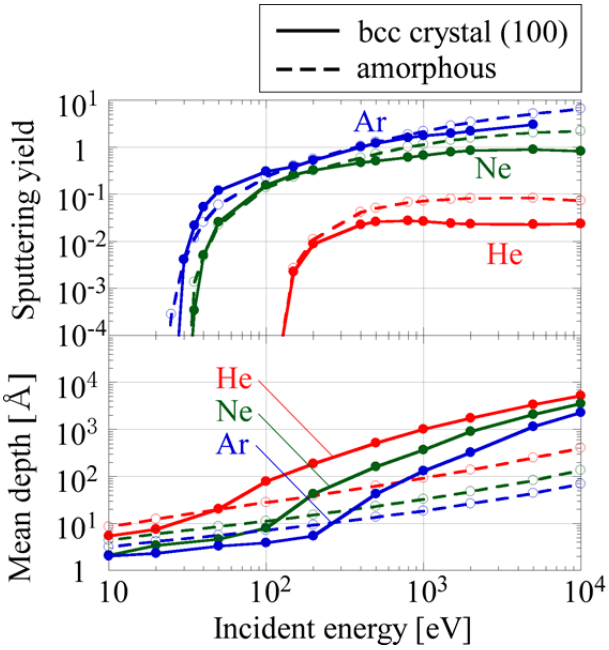

図 2.13　BCA 理論による計算結果[10]。

一方、入射イオンエネルギー20 eV での Ar 及び Ne の侵入長は、約 2-3 Å(0.2-0.3 nm)、W 格子では約 1 層分となり、He と比較するとその侵入長は 1/3 程度になる。He と同じく Ar 及び Ne が W 格子、約 3 層分侵入するためには、それぞれ 200 eV、70 eV 必要になる。

したがって以上のことから、He と Ar(あるいは Ne)の照射による影響の違いは、ある入射イオンエネルギーにおける Ar 及び Ne の侵入長(飛程)が He のそれに比べて非常に短いことに起因すると考えられる。飛程が短いため、Ar 及び Ne 原子は W の内部に拡散するより先に脱離してしまったのではないかと考えられる。

ここで、ナノ構造やバブルといった W 表面損傷の形成において各原子の飛程が重要な役割を担っているとすると、十分な飛程を得るために必要とされるエネルギーとスパッタリングが生じるエネルギーとの関係性が重要な問題になる。He の場合、W(bcc)中、W 格子約 3 層分侵入するために必要なエネルギー(20 eV)はスパッタリング閾値(113 eV 以上)より小さい。

しかし Ar 及び Ne の場合、侵入のために必要なエネルギー(Ar：200 eV、Ne：70 eV)はスパッタリング閾値(Ar：33 eV、Ne：35 eV)より極めて大きくなってし

まう。したがって Ar 及び Ne の場合、バブル及びナノ構造形成のために必要な飛程を与える入射イオンエネルギーでの照射では、スパッタリングが同時に発生するため、クラスターを形成しても形成した層ごとスパッタリングによって W 試料外にはじき出され、その結果、バブル・ホールやナノ構造の形成が抑制されてしまったのではないかと推察される。

以上、本節では W に対する He と他の希ガスプラズマ照射との間に違いが生じた理由について侵入長(飛程)のシミュレーション結果を用いて考察した。今後は、未だ報告されていない He 及び希ガス原子の拡散、及び Ar 及び Ne の単空孔中への捕獲について目を向ける必要があると思われる。また、それらのシミュレーション結果に対して実験的にどのように再現・実証していくかは今後の課題である。

2.6　まとめ及び今後の課題

スパッタリング閾値及びはじき出し損傷閾値を考慮して、様々な入射イオンエネルギーで Ar 及び Ne 照射を W 試料に対して行った。その結果、He 照射の場合には、バブル・ホールやナノ構造といった照射損傷が形成される温度及び入射イオンエネルギーであっても、他の希ガスプラズマ照射ではバブル・ホールやナノ構造の形成は確認されなかった。

希ガスプラズマ照射の結果、ガス種によって W に対して異なる振る舞いを示した理由として、同じ入射イオンエネルギーであっても、Ar 及び Ne の飛程が He より短いため Ar や Ne は W 中の熱空孔に捕捉される前に脱離する可能性が高いと考えられる。加えて、Ar 及び Ne の照射では、バブル及びナノ構造形成のために必要な飛程を与える入射イオンエネルギーでは、スパッタリングが発生し、バブル・ホール及びナノ構造形成を抑制している可能性がある。

また今回はナノ構造形成に至るまでに起こっている物理現象のうち、飛程について実験及びシミュレーション結果を用いて議論を行った。今後はさらに希ガス・空孔の拡散及び熱空孔の発生、希ガスの空孔への捕獲、He バブル形成・成長に関する各過程について調査することで、希ガスプラズマ照射による照射

損傷形成機構を明らかにすることが可能となると考える。

最後に、本実験では希ガスの捕獲サイトとして熱空孔が十分形成される温度である 1650 K 以上で希ガス照射実験を行った。そこで追加実験として、1000 K から 1400 K という中低温度領域で原子はじき出し閾値以上のエネルギーで Ar 照射実験を行った。その結果、高温照射実験同様にナノ構造及びバブルの形成が確認されなかったものの、EDX を用いて試料の断面元素分析を行った結果、バックグラウンドより高い Ar ピークが照射面近傍で観測された。この結果は、同じ入射イオンエネルギーでもトラッピングに温度による違いが生じることを示している。つまり 1650 K 以上の高温照射によって、試料中の拡散よりむしろ脱離が生じた可能性がある。この W 中での希ガス元素のトラップに関する照射温度依存性については、照射時のエネルギー依存性も含め、更に詳しく調査する必要性があると推察される。従って、最後に、水冷台及び TDS 装置を用いて調査することを提案する。

付録 2.A　実験装置及び試料作成方法

1) 直線型ダイバータ模擬実験装置 NAGDIS-II

実験は、直線型ダイバータ模擬実験装置 NAGDIS-II を用いて行った。図 2.A.1 に概略図、図 2.A.2 に写真を示す。

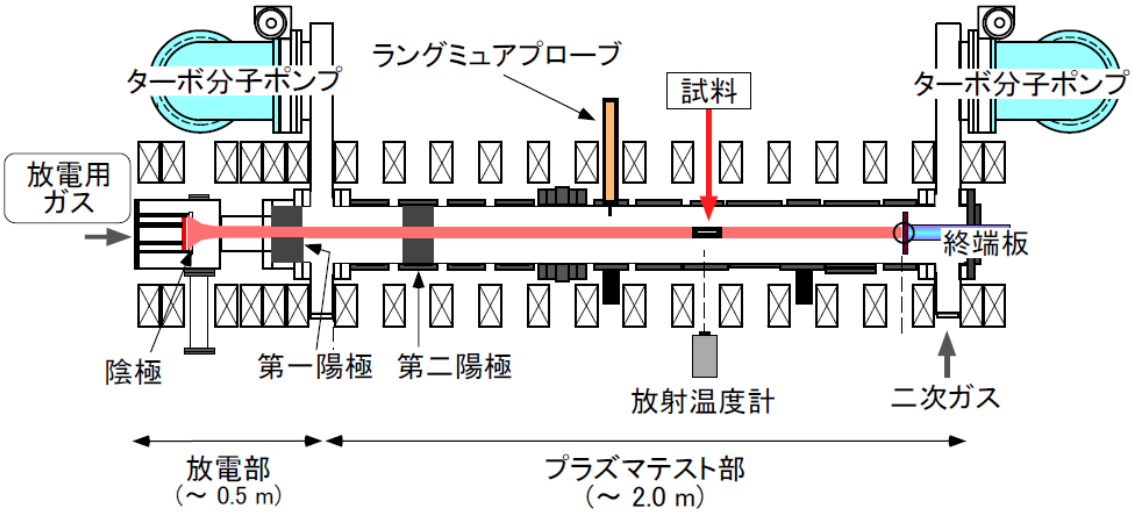

図 2.A.1　直線型ダイバータ模擬実験装置 NAGDIS-II(概略図)。

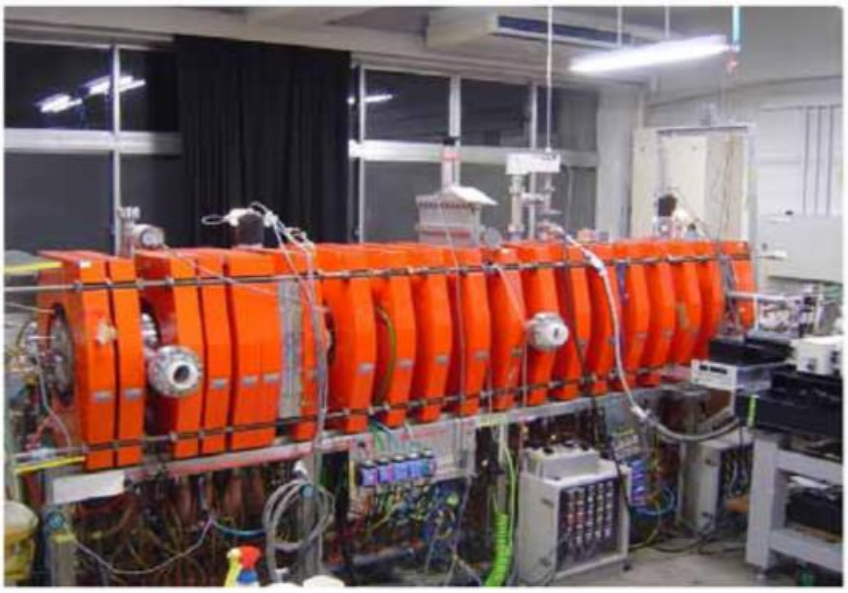

図 2.A.2　直線型ダイバータ模擬実験装置 NAGDIS-II(写真)。

この装置の基本構造は円筒型の真空容器であり、プラズマを生成する放電部、実験を行うダイバータテスト領域に大別される。真空容器の全長及び直径は、それぞれ約 2.5 m、0.18 m である。He、Ar、Ne、水素(H_2)、重水素(D_2)を主な動作ガスとして単体プラズマ、混合プラズマの生成が可能である。放電部に初期ガスが導入され、TP-D(Test Plasma by Direct-current discharge)型放電形式によって定常かつ高密度のプラズマが生成される。陰極には LaB_6 を使用し、カーボンヒータにより加熱することによりプラズマ生成に必要な熱電子を得る。生成されたプラズマは電気的に浮いた中間電極(口径：20 mm)及び接地された陽極(口径：24 mm)を通ってダイバータテスト領域へ流れ込み、電気的に浮いたターゲット板で終端する。真空容器の上流部と下流部には排気量 2000 ls^{-1}(可変)の 2 台の複合ターボ分子ポンプ(TMP)が取り付けられている。上流部での中性ガスの大部分はテスト領域に流れ込む前に上流側の TMP により排気される。そのため、放電部のガス圧が~1 Torr 程度であるのに対して、テスト領域でのガス圧は数 mTorr 程度という中性ガス圧力差を実現可能にしている。これにより安定したプラズマ源によって実験を行うことができる。

本装置で生成される He プラズマの電子密度は~10^{20} m^3 以下であり、電子温度は 10 eV 以下である。

2) 単探針法[11]

プラズマの計測には単探針法(ラングミュアプローブ)を用いた。探針に注入するイオン電流は、プラズマ電位を超えない限り、

$$I_{\mathrm{si}} = \mathrm{e} n_{\mathrm{se}} C_{\mathrm{s}} A \ , \qquad (2.A.1)$$

と表すことができる。ここではシース端のプラズマ密度、は探針の電流捕集表面積である。またボルツマンの関係式より

$$n_{\mathrm{e}} = n_{\mathrm{se}} \exp\left(\frac{\phi - \phi_0}{T_{\mathrm{e}}}\right) = n_{\mathrm{se}} \exp\left(\frac{0 + T_{\mathrm{e}}/2}{T_{\mathrm{e}}}\right) = n_{\mathrm{se}} \exp\left(\frac{1}{2}\right) \ . \qquad (2.A.2)$$

ここで、ϕ_0 はプリシースにおける電位降下である。

$$n_{\mathrm{se}} = 0.61 n_{\mathrm{e}} \ . \tag{2.A.3}$$

(2.A.3)式を(2.A.1)式に代入して

$$I_{\mathrm{si}} = 0.61 \mathrm{e} n_{\mathrm{e}} \mathrm{C_s} A \ . \tag{2.A.4}$$

一方、電子電流は

$$I_{\mathrm{e}} = \frac{1}{4} \mathrm{e} n_{\mathrm{e}} A \left(\frac{8 \mathrm{e} T_{\mathrm{e}}}{\pi m_{\mathrm{e}}} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{\phi - \phi_{\mathrm{p}}}{T_{\mathrm{s}}} \right), \tag{2.A.5}$$

と表される。ϕ_{p}はプラズマ電位である。

プローブ電流は

$$I_{\mathrm{p}} = I_{\mathrm{e}} - I_{\mathrm{si}} \ , \tag{2.A.6}$$

であるので、ϕとI_{p}との関係は図 2.A.3 のように描かれる。I_{si}を基準にして、プローブ電流と電圧を片対数でプロット(図 2.A.4)すると、その傾きより電子温度T_{e}が求められる。一方電子飽和電流は

$$I_{\mathrm{se}} = \frac{1}{4} \mathrm{e} n_{\mathrm{e}} A \left(\frac{8 \mathrm{e} T_{\mathrm{e}}}{\pi m_{\mathrm{e}}} \right)^{1/2}, \tag{2.A.7}$$

と表される。T_{e}がすでに求められているので、これよりを求めることができる。一方、イオン飽和電流の方は、(2.A.4)式であるので、これからもを求めることができる。(2.A.7)式を用いる場合、図 2.A.4 に示すように特性曲線の外挿点からI_{se}を決定する。同時にプラズマ電位ϕ_{p}も求めることが可能となる。

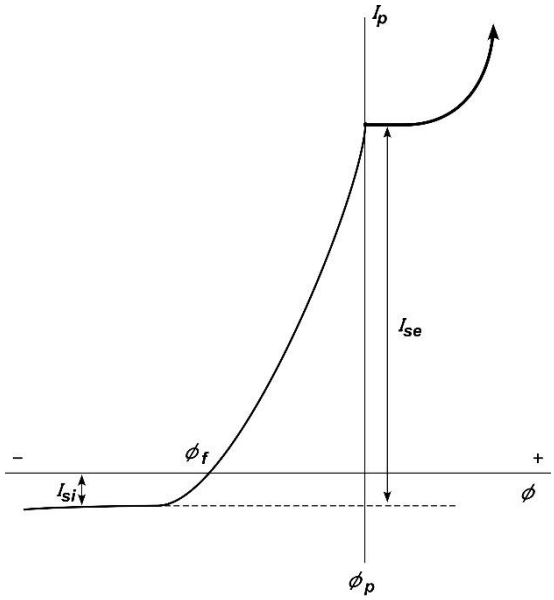

図 2.A.3　単探針法における電圧・電流特性[11]。

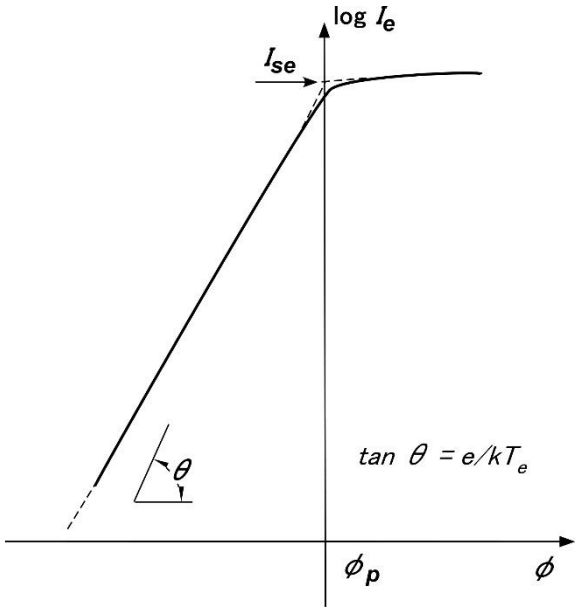

図 2.A.4　単探針法電流・電圧特性の片対数プロット[11]。

3) 試料導入方法

本実験では、試料を照射用プローブに取り付けてプラズマ中に挿入することによりプラズマを照射した。試料はプラズマからの熱流により加熱されることになる。図 2.A.5 に照射用の試料プローブを示す。試料は W 線プローブの先にスポット溶接を用いて取り付けた。図 2.A.6 に照射用プローブシステムを用いた

際の配置図を示す。試料に電圧をかけることでプラズマから入射するイオンのエネルギーを調整する。試料温度は石英窓から放射温度計を用いて計測した。

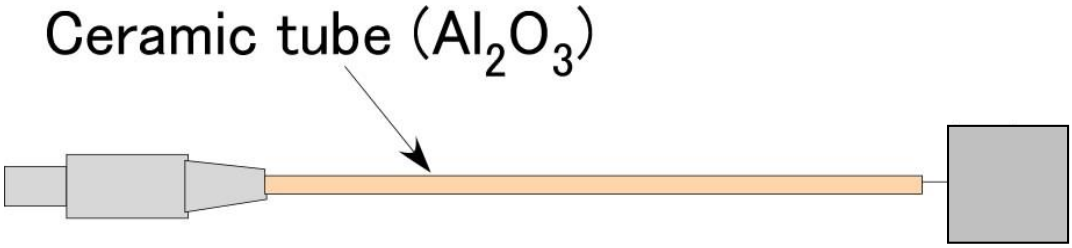

図 2.A.5　試料プローブ概略図。

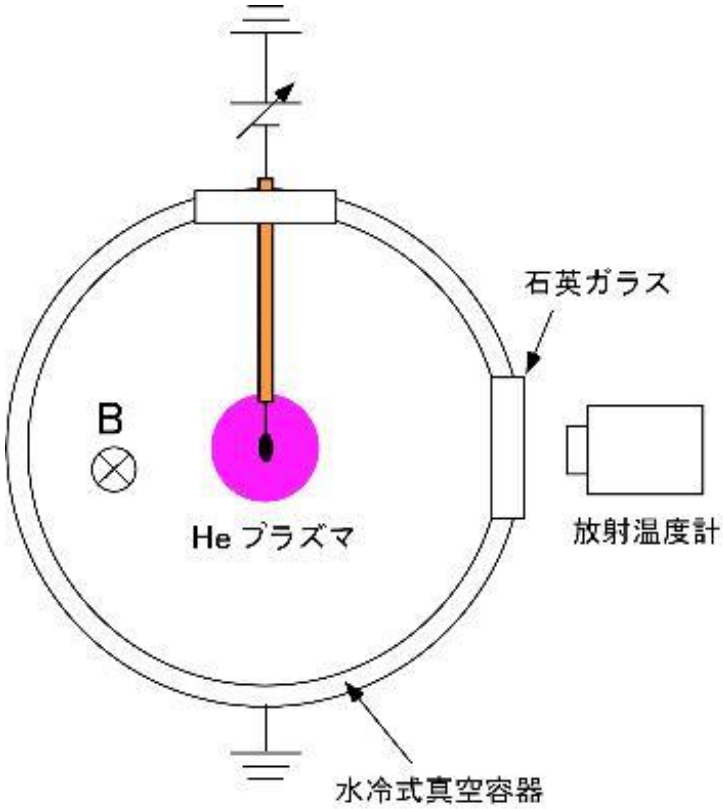

図 2.A.6　照射時の実験配置図。

4) 試料研磨方法

本研究では、プラズマ照射前に研磨紙とアルミナ研磨粒子液を用いて手研磨を行い、試料表面を鏡面に仕上げ、その後、超音波洗浄を行った。

研磨には荒さの異なる 5 種類の研磨紙(粒度 : #400、#600、#800、#1000、#2000)を使用して研磨を行った後、2 種類のアルミナ研磨粒子液(粒径：3.0 μm と 0.3 μm)を使用した研磨を行った。研磨紙及び粒子液どちらの場合も、水平な台の上にガラス板を設置し、その上に研磨紙及びバフ研磨布を敷き、粒径の大きなものから研磨を行った。その際、試料は接着剤を用いて真鍮板に接着させ、真鍮板を水平に擦り付けることで表面を研磨した。最後に、アセトンを用いて真鍮板から試料を取り外し、エタノールを用いた超音波洗浄を行った。

付録 2.B　照射温度に対する形成熱空孔密度

一般的に He バブル及びナノ構造の初期形成において、原子空孔が He の捕獲サイトとして働くと考えられている(1.4.3 節のナノ構造の形成機構を参照)。この結晶中の空孔濃度は、温度の上昇に伴い大きくなる。

材料の全格子点の数を、空格子点の数を、空孔点の形成エネルギーを(単結晶のタングステンでははは 3.7 eV [12])とすると温度(K) と空格子点密度の関係は次式で表される[13]。

$$\frac{N_{\mathrm{v}}}{N} \approx \exp\left(-\frac{E_{\mathrm{v}}^{\mathrm{F}}}{kT}\right). \tag{2.B.1}$$

温度に対して空格子点密度を、0 K から 2000 K の間でプロットしたものを図 2.B.1 に示す。図より、結晶中の空孔濃度は低温では非常に小さく、温度が高くなる(1200 K 以上)とその濃度は大きくなることが分かる。

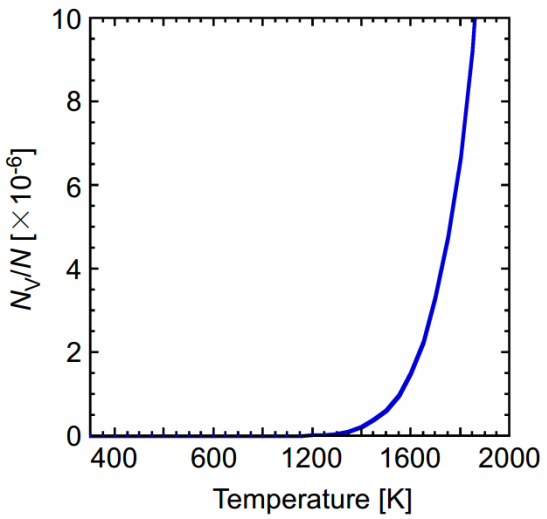

図 2.B.1　温度に対する空格子点密度。

付録 2.C　物理スパッタリング及びはじき出し損傷

材料に対してプラズマ照射を行うとシースによって加速されたイオンがあるエネルギーをもって個体中に高速で入射することになる。固体表面に高エネルギーの入射粒子が入ると、固体内のターゲット原子と弾性衝突する。そしてターゲット原子は入射粒子の運動量の一部を受け取る。このターゲット原子の受け取った運動エネルギーが十分大きいときにはターゲット原子は元の格子位置からはじき出され(この最初にはじき出された原子のことを 1 次はじき出し原子という)、入射粒子と同じように他のターゲット原子との衝突を次々と引き起こす。このような固体内の衝突の連鎖のことを衝突カスケードと呼ぶ。この衝突カスケードの発達した終端が固体表面に達したとき、表面結合エネルギーより大きい運動エネルギーを持つターゲット原子が固体表面から放出される。この現象を物理スパッタリングといい、放出された粒子はスパッタ粒子と呼ばれる。

一般的に、入射粒子 1 個当たりのスパッタリングによって放出されるターゲット原子の数はスパッタリング収率と呼ばれている。このスパッタリング収率は低エネルギー側に閾値があり、入射エネルギーがこの閾値エネルギーを越えると初めてスパッタリング率が現れる。そして、スパッタリング率はエネルギー

と共に増加し最大値を経て減少に転じる。エネルギーが高い領域でエネルギーの増大と共に減少するのは、ターゲット粒子の飛程が大きく、衝突カスケードは試料の内部深くで生じるため、表面に存在する粒子まで運動量が伝達されにくくなるためであると考えられている。

物理スパッタリングに必要な閾値エネルギー(入射エネルギーの最小値)は表面結合エネルギーに比例し、その値は経験的に次のように近似的に求められる[14]。

$$E_{\mathrm{th}} = \begin{cases} U_0/\gamma(1-\gamma) & (m/M < 0.2)\,, \\ 8U_0(m/M)^{2/5} & (m/M < 0.2)\,. \end{cases} \tag{2.C.1}$$

ここで$\gamma = 4mM/(m+M)^2$で与えられ、これはエネルギー伝達係数である。またm、Mはそれぞれ入射粒子とターゲット原子の質量である。U_0には一般的に材料の昇華エネルギーが使われ、W の場合は 8.9 eVatom^{-1} [15]である。式(2.C.1)を用いて W 材料に He、Ne 及び Ar イオンが入射する場合のそれぞれのスパッタリング閾値エネルギーを導出する。mおよびMを陽子の質量($m_{\mathrm{p}} = 1.67 \times 10^{-27}$ kg)のそれぞれ 184 倍、4 倍(これは He の場合であり、Ne 及び Ar について導出する場合はそれぞれ 20 倍、40 倍とする)であるとして式(2.C.1)へ代入すると He がスパッタリングを引き起こすために必要な閾値エネルギーは約 117 eV となる。同様にして Ne 及び Ar に対しても求めると、それぞれ約 39 eV、37 eV となる。本研究では Stuart と Wehner によって発光スペクトル分光法を用いて計測した閾値エネルギー[2]を Ne 及び Ar のスパッタリング閾値エネルギーとして位置づける。その値はそれぞれ 35 eV、33 eV である。

最後に、はじき出しによる損傷(衝突カスケードによって、標的原子が格子間同士の結合を切って格子間に入り込む現象。表面原子の結合を切るスパッタリングよりも高エネルギー粒子の入射が必要)が起こるために必要な入射粒子のエネルギーについて述べる。入射粒子と材料原子を剛体球とし弾性衝突を仮定して、入射粒子とターゲット原子の質量をそれぞれ、と表すと、正面衝突の場合に材料原子に与えるエネルギーは入射粒子のエネルギーに対して次式の関係を持つ[14]。

$$T_{\max} = \frac{4Mm}{(M+m)^2} E_{in} \,. \qquad (2.C.2)$$

ここで$T_{\max}$が材料原子の結合エネルギーよりも大きい場合にターゲット原子のはじき出しが生じるとする。の時の最低エネルギーは W の場合$E_d = 44$ eV[3, 4]となるとすると、はじき出し損傷形成のために必要とされる入射粒子の最低閾値エネルギーは He は約 528、Ne は約 124 eV、Ar は約 75 eV となる[3, 4]。これらの値をはじき出し損傷閾値エネルギーとする。

付録 2.D　低温照射による Ar 捕獲効果

付録 2.B で結晶中の空孔濃度は、温度の上昇に伴い大きくなることを示した。したがって本研究では、熱空孔が十分に生成される温度である 1650 K 以上という高温で Ar 及び Ne 照射を行った。しかし、Ar 及び Ne 照射ではバブル及びナノ構造といった He で観察されるような損傷は確認されなかった。加えて、EDX の結果からも Ar 及び Ne の明確なピークを確認することができなかった。本章ではシミュレーションの結果から、ある入射イオンエネルギーにおける Ar 及び Ne の侵入長(飛程)が He のそれに比べて非常に短いため、試料内部への拡散よりも試料からの脱離が起こっていたのではないかと考察した。

高温照射は試料中の拡散よりむしろ脱離を促した可能性がある。そこで温度による影響を調査するため、試料 W5(照射温度 1650 K)よりやや低い温度範囲である 1000 K から 1400 K の間(温度が一定でないのは粒子束を変化させて照射を行ったため)で 200 eV の Ar プラズマ照射した試料の断面元素分析を行った。図 2.D.1 に低温照射試料の照射断面 SEM 画像、図 2.D.2 にそれぞれの照射面近傍及びバックグラウンドの EDX 結果を示す。SEM 画像を分析した結果、1650 K の高温で Ar プラズマ照射した試料(W5)同様にナノ構造及びバブル・ホールの形成は確認することはできなかった。しかし EDX の結果、バックグラウンドより高い Ar ピークが照射面近傍で観測された。これは照射面近傍に Ar の吸蔵があったことを意味し、高温で照射した試料 W5 ではこのような保持は見られなかっ

た。このことから同じ入射イオンエネルギーでもトラッピングに温度による違いが生じることが明らかになった。

この W 中での希ガス元素のトラップに関する照射温度依存性については、照射時のエネルギー依存性も含め、更に詳しく調査する必要性があると推察される。

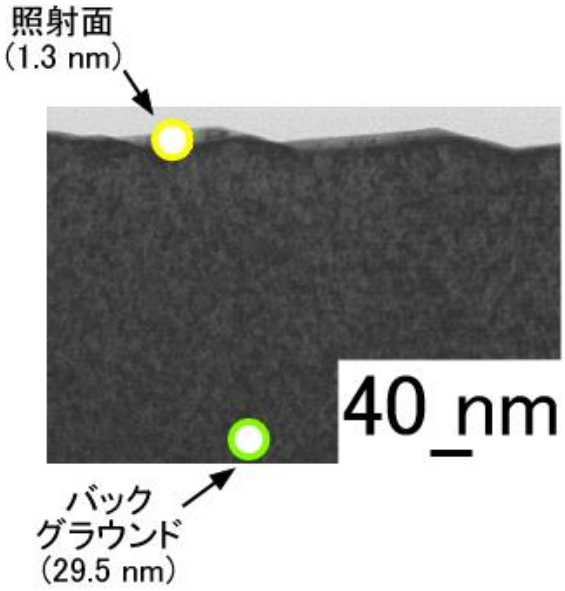

図 2.D.1　Ar(原子はじき出し閾値以上、低温)試料断面 SEM 画像。

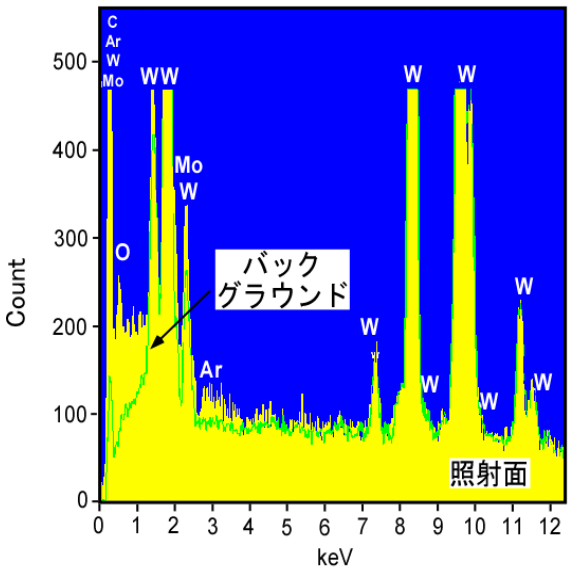

図 2.D.2　照射面及びバックグラウンドの EDX 結果。

参考文献

[1] S. Kajita, W. Sakaguchi, N. Ohno *et al.*, Nucl. Fusion **49** (2009) 095005.

[2] R. V. Stuart and G. K. Wehner, J. Appl. Phys. **33** (1962) 2345.

[3] K. L. Merkle, “Radiation Damage in Metals”, eds. N. L. Peterson and S. D. Harkness (Amerian Society of metals, Ohin 1975) 58-94.

[4] P. Lucasson, “Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals”, vol.1, CONF-751006-P1, eds. M. T. Robinson and F. W. Young, Jr. (USERDA 1975) 42-65.

[5] W. Eckstein, “Calculated Sputtering, Reflection and Range Values”, IPP-Report 9/132, 2002.

[6] A. Takayama, A. M. Ito, S. Saito *et al.*, JJAP **52** (2013) 01AL03

[7] C. S. Becquart and C. Domain, PRL **97** (2006) 196402.

[8] T. Tamura, R. Kobayashi, S. Ogata *et al.*, Modelling. Simul. Mater. Sci. Eng. **22** (2014) 015002.

[9] A. M. Ito, Y. Yoshimoto, S. Saito *et al.*, Phys. Scr. **T159** (2014) 014062.

[10] S. Saito, H. nakamura, A. Takayama *et al.*, J. Nucl. Mater. **438** (2013) S895-S898.

[11] 高村秀一, プラズマ理工学入門, 森北出版株式会社 (2006).

[12] H. Ullmaier, Nucl. Fusion, **24** (1984) 1039-1083.

[13] 兵藤申一, 神谷武志, 材料の物性, 朝倉書店 (1982) 45-54.

[14] 高村秀一, 境界領域プラズマ理工学の基礎, 森北出版株式会社 (2010).

[15] C. Kittel, (宇野良清 他訳), 第 7 版 固体物性物理学入門(上), 丸善株式会社 (1998) 63.

第３章　ナノ構造Ｗの表面積測定及びトリチウム保持特性

3.1　はじめに

核融合炉の実現のためには、安全性の観点から、T 吸蔵量の低い高融点材料の使用が必要不可欠である。しかし、第 1 章で述べたように照射の条件次第では W 表面にナノ構造が形成されることがわかっており、このような損傷が材料表面に形成されると、比表面積が増大し、多量の T を吸着または吸蔵してしまう可能性がある。しかし、このような損傷を受けた材料への水素同位体の吸着に関しては未だ明らかにされていない。

そこで本研究では、ナノ構造が形成された W の表面積を BET (Brunauer-Emmet-Teller)法を用いて明らかにするとともに、He 照射量の異なる試料を T ガスに暴露し、ナノ構造を有する W の表面近傍に保持される T の He 照射量依存性を調査した。本章では、その調査結果について述べる。

本章の構成は以下のようになる。3.2 節で表面積測定法及び T 曝露・計測法の実験手順について述べる。そして 3.3 節でそれらの結果についてそれぞれまとめ、3.4 節で考察を述べた後、3.5 節で本章のまとめを行う。

3.2　実験方法

3.2.1　試料調整

試料として純度 99.95 %の粉末焼結 W 板材(株式会社ニラコ製)を用いた。厚み 0.2 mm の板材を 8×10 mm^2 に切り出した後、サンドペーパー及びアルミナ懸濁

液を用いて試料表面を鏡面に仕上げた。その後、NAGDIS-II を用いて He 照射量の異なる試料を作成した。試料電流から導出した He 照射量は 1.3×10^{25}、5.0×10^{25}、2.0×10^{26}、5.0×10^{26} m^{-2} であり、以下それぞれの試料をナノ W1-W4 と表記する。

入射イオンエネルギーは試料にバイアスを印加することで制御し、約 55 eV であった。そして試料表面温度は放射温度計を用いて測定し、約 1550 K であった。照射した各試料の照射断面は FE-SEM を用いて観察した。さらに参照用試料として、表面を研磨によって鏡面に仕上げた試料(以下、未照射 W と表記)を用意した。

3.2.2　ナノ構造 W 試料の表面積測定

本研究では、ナノ W の表面積を BET 法(付録 3.A[1,2])を用いて測定した。液体窒素温度(77 K)でクリプトン(Kr)が試料表面に単分子層を形成するのに必要な吸着量v_{m}[cc]とすると、その表面積S[m^2]は、

$$S = 4.97 \times v_{\mathrm{m}}[\mathrm{m}^2] \quad , \tag{3.1}$$

となる。このv_{m}を測定する方法が BET 法であり、求めたv_{m}を式(3.1)に代入することによって、試料の表面積を求めることができる。

v_{m}を測定するのに用いられるのが、次式で表される BET 吸着式と呼ばれる式であり、

$$\frac{x}{v(1-x)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c}x \quad , \tag{3.2}$$

となる。ここでv[cc]は平衡圧P[Torr]の時の吸着量である。c は定数であり、固体表面が吸着分子及び原子で覆われた場合、吸着第 1 層の吸着熱E_1[$\mathrm{Jmol^{-1}}$]と第 2 層以上の吸着熱(E_2[$\mathrm{Jmol^{-1}}$]＝蒸発熱)から、次式[2]のように表される。

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{RT}\right), \tag{3.3}$$

x は、$x = P/P_0$ であり、飽和蒸気圧 P_0 に対する相対圧を表している。Kr ガスを試料に吸着させた場合、吸着温度における飽和蒸気圧 P_0 は 1.75 Torr となるため、$x = P/P_0$ は $x = P/1.75$ と表せる。

式(3.2)の左辺の $x/v(1-x)$ を x に対してプロットする(BET プロット)と、切片=$1/v_m c$、傾き=$(c-1)/v_m c$ の直線を得る。x が 0.05-0.35 の範囲では、一般にはよい直線が得られることが知られており、直線の切片と傾きから、v_m 及び c を求めることができる。

表面積測定は図 3.1 に示す表面積測定装置を用いて行った。表面積測定装置の石英試験管の先端部分にナノ W 試料を導入し、十分に排気(10^{-6} Pa 以下)した後、前処理として 773 K で 1.5 h 加熱脱ガス処理を行った。そして試料温度を室温程度に戻し十分に排気(10^{-6} Pa 以下)した後、試験管の先端部分 2.5 cm を液体窒素に浸し、77 K における Kr ガスの吸着量から BET プロットを作成、傾きと切片から表面積を導出した。

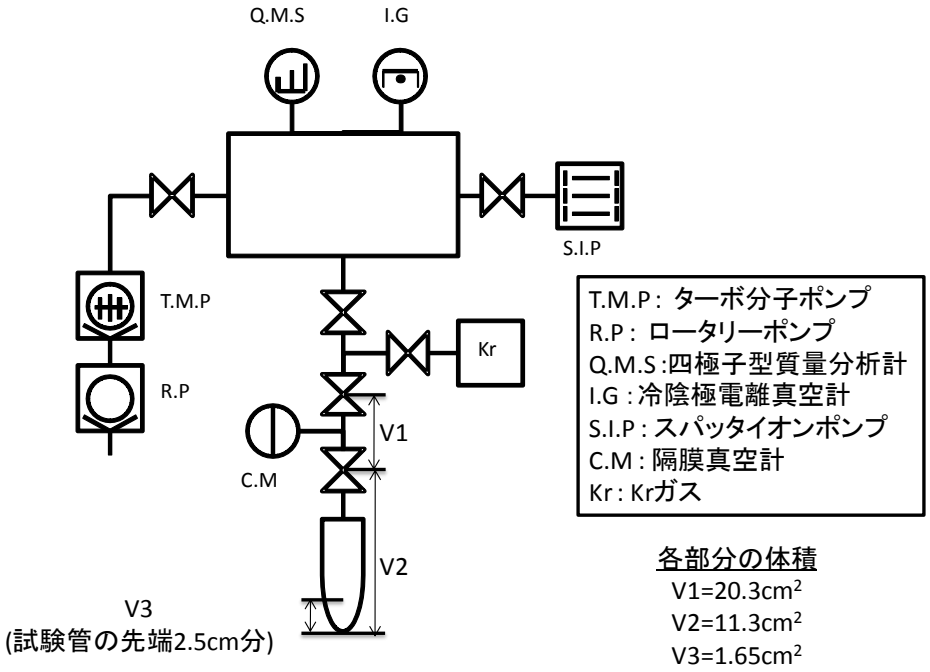

図 3.1　表面積測定装置概略図。

表面積が極めて小さい試料を測定する場合、測定する試料の量が少ないと液体窒素の液面のわずかな変化による温度変化の影響を受けやすく、正確な表面積を測定することができない。そこで、本研究では温度変化の影響を小さくするために、同条件で照射した試料を複数枚作成し、試料の枚数を増やして表面積の測定を行った。

複数枚のナノ W 試料の表面積を BET 法を用いて求めた後、さらにナノ W 試料 1 枚あたりの表面積を導出した。最後に、計測により得られたナノ W 試料 1 枚分の表面積を試料の幾何学的表面積(縦×横で算出できる面積)で割ることで、表面粗さ係数を算出し、ナノ構造が形成されたことによる試料のマクロな表面積からの表面積の増大率を評価した。

3.2.3　トリチウム曝露及び保持特性評価

ナノ W 及び未照射 W を T 曝露装置(図 3.2)に導入し十分に排気(10^{-6} Pa 以下)した後、前処理として 873 K で 1.5 h 加熱脱ガス処理を行った。その後室温に戻し十分に排気(10^{-6} Pa 以下)した後、全圧 1.2 kPa、T 濃度 0.5 %の DT 混合ガスに温度 573 K で 5 h 曝露した。

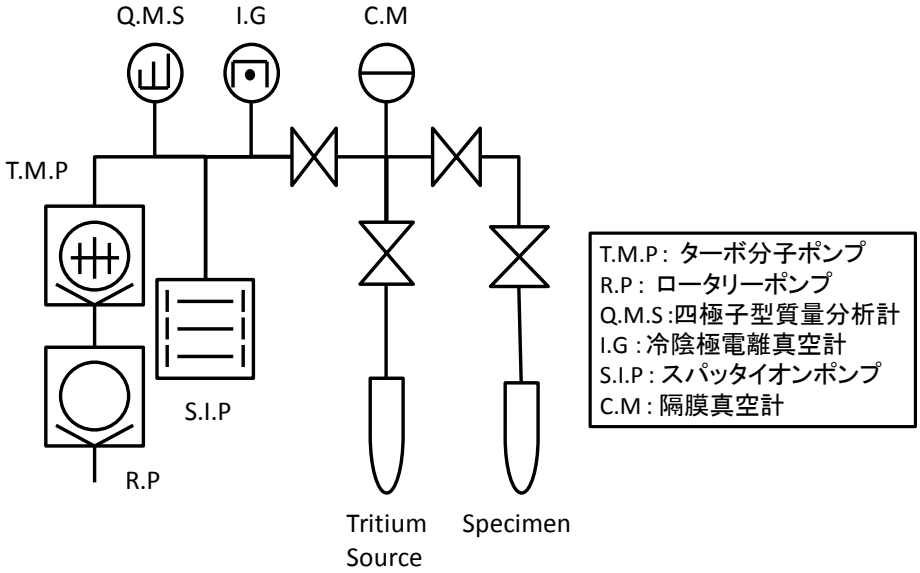

図 3.2　トリチウム曝露装置、概略図。

T 保持特性調査はイメージングプレート(IP)及びβ線誘起 X 線検出法(BIXS)を用いて行った(原理の詳細については付録 3.B 及び 3.C を参照のこと)。はじめに IP 測定方法について述べる。ナノ W 及び未照射 W を室温または 573 K で 5 h 曝露した後、自然放射線を遮蔽した状態で標準サンプルと共に保護膜のない IP-TR の上に暗所で 3 h 静置した。その後、IP から T 濃度に比例した輝尽性発光(PSL)強度を FLA-7000(FUJIFILM 製)を用いて読み取ることで、T のβ線から得られる表面近傍の T 濃度を求めた。一方 BIXS 測定は、自然放射線を遮蔽した Ar 気流中で Ge 半導体検出器 GUL0055P を用いて行った。Ar ガスの流量はすべて 40 $mlmin^{-1}$ であった。測定時間はどの試料からも T のβ線由来の X 線を十分にカウントするため、ナノ W は 6 h、未照射 W は 18 h で計測した。計測時間の違いが影響しないように、Ge 半導体検出器の単位時間あたりのカウント数で議論することとした。

3.3　実験結果及び考察

3.3.1　形成されたナノ構造の厚み測定結果

図 3.3(a)-(d)にそれぞれナノ W1-W4 の FE-SEM 断面写真を示す。ナノ構造の厚みはそれぞれ(a)0.6、(b)0.9、(c)1.4、(d)3.1 μm であった。

図 3.4 に得られたナノ構造の厚みを He 照射量の 1/2 乗に対してプロットした結果を示す。その結果、He 照射量の 1/2 乗でナノ構造が成長したことが明らかとなった。この実験の結果は Baldwin や梶田らによって報告されたもの[3,4]と同じ傾向を示した。

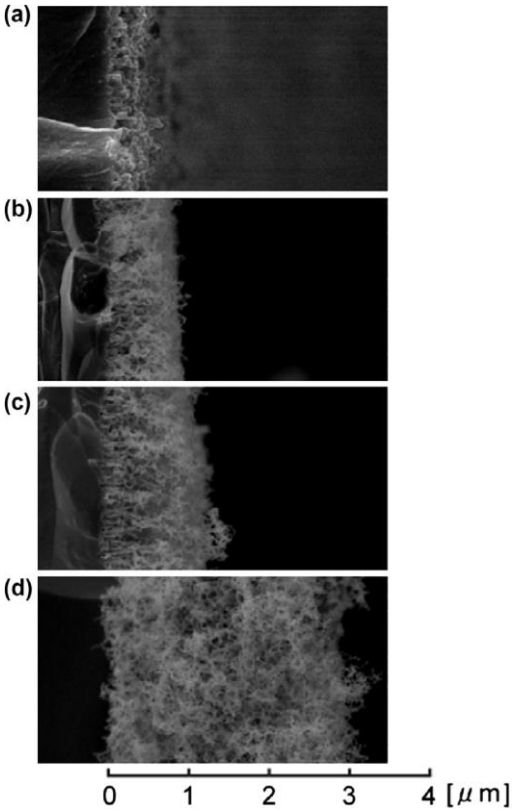

図 3.3　ナノ W1-W4 の FE-SEM 断面観察写真。ナノ構造の厚みはそれぞれ (a)0.6、(b)0.9、(c)1.4、(d)3.1 μm。

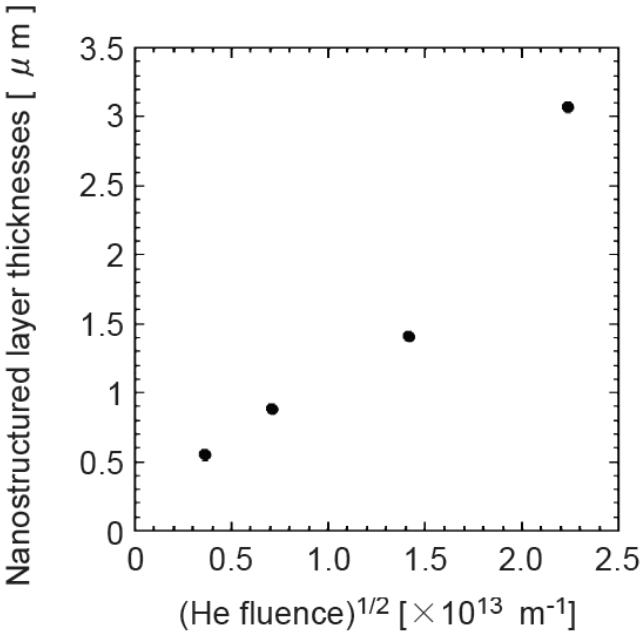

図 3.4　He 照射量 1/2 乗に対するナノ構造の厚み。

3.3.2　ナノ W 試料の表面積測定結果

次に、ナノW3 試料の表面積測定結果について述べる。図3.5(a)にナノW試料4枚のKrガスの吸着(mol単位)の様子を、図3.5(b)にBETプロットを示す。ただしBETプロットの縦軸を算出する際使用したKrガスの吸着量は単位をmolからccに直してプロットした。

図 3.5(b)において最小二乗法を用いて x=0.05-0.35 の範囲で直線近似し、切片と傾きの値からナノ W3 試料 1 枚分の表面積を求めたところ、32.5 cm^2 となることが分かった。試料 1 枚当たりの幾何学的表面積は 1.6 cm^2 とすると、ナノ W3 の表面積は約 20 倍になることが分かった。同様にナノ W1、ナノ W2、ナノ W4 の表面積を求めると、それぞれ 13、18、27 倍に増大することが分かった。

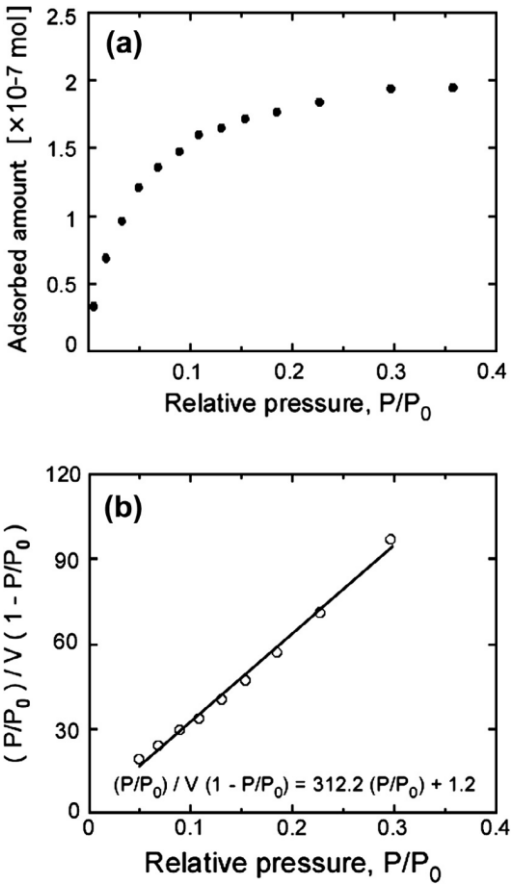

図 3.5　ナノ W3(He 照射量：2.0×10^{26} $m^{-2}s^{-1}$)の BET 表面積測定結果。
(a)77 K における Kr ガス吸着の様子、(b)BET プロット。

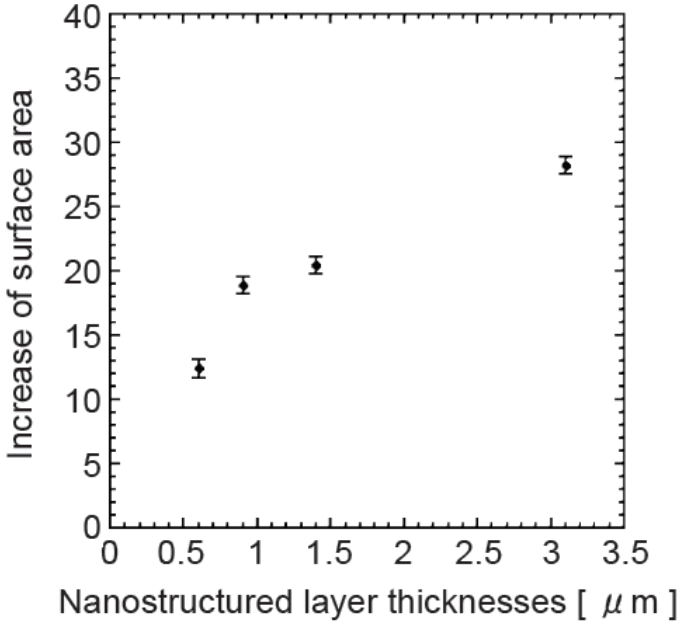

図 3.6　ナノ構造厚みに対する表面積増大率。

図 3.6 に表面積の増大率をナノ構造の厚みに対してプロットした。ナノ構造の形成に伴い、試料の表面積が明らかに増加する傾向を示すことが明らかになった。

3.3.3　表面近傍のトリチウム測定結果

図 3.7 に DT 混合ガスを 5 h、573 K で曝露した直後の IP 図を示す。表 3.1 にそれぞれの試料の表面近傍の T 濃度を、図 3.8 に T 濃度をナノ構造の厚みに対してプロットしたものを示す。

IP 測定の結果、ナノ W の表面近傍の T 濃度が未照射 W に比べて増大することがわかった。また未照射 W 及びナノ W1、ナノ W2 の表面 T 濃度を比較したところ、He 照射量の増大に伴い表面近傍の T 濃度が大きくなることがわかった。しかし、照射量が 5.0×10^{25} m^{-2} 以上のナノ W の T 濃度はどの試料も未照射 W の約 20 倍程度に収まり、表面近傍の T 濃度にほとんど差は見られなかった。これは、IP 計測で使用したβ線の脱出深さの問題であると推察される。T 由来のβ線

の最大エネルギーE は 18.6 keV[5]である。金属中に溶解した T から発せられるβ線の最大飛程は以下の式で表される[6]。

$$\log R_{\mathrm{p}} = -5.100 + 1.358\log E + 0.215\log E^2 - 0.043\log E^3 \quad (0.3 < E < 100\ \mathrm{keV}) \ , \tag{3.4}$$

と表される。ナノ構造層の密度ρをポロシティを 0.17 として[7]算出すると、$\rho = 19.3 \times 0.17 = 3.3\ \mathrm{gcm^{-3}}$となる。よって、ナノ構造層からのβ粒子の最大飛程は、

$$R_{\max} = \frac{1}{3.3} \times \frac{1}{10^{5.1}} \times \frac{E^{1.358} \times E^{2\times 0.215}}{E^{3\times 0.043}} = 2.1\ [\mu\mathrm{m}] \ , \tag{3.5}$$

となり、本実験で最もナノ構造の厚みの厚い試料であるナノ W4 のナノ構造層の厚みは 3 μm である。従って、IP 計測を用いた計測法では、2.1 μm より深い領域に存在する T を計測できていないと推察される。

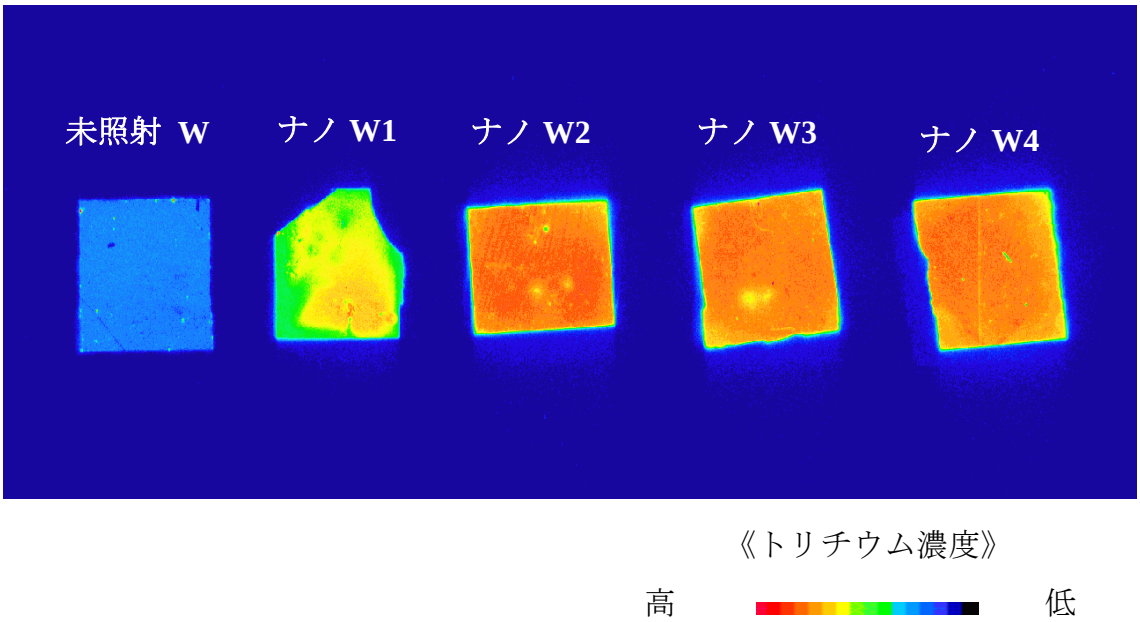

図 3.7　573 K、5 h 曝露直後の IP 図。

表 3.1　表面近傍のトリチウム濃度

	未照射 W	ナノ W1	ナノ W2	ナノ W3	ナノ W4
He 照射量 [m^{-2}]	—	1.3×10^{25}	5.0×10^{25}	2.0×10^{26}	5.0×10^{26}
PSL [mm^{-2}]	155	2223	3265	3035	3045

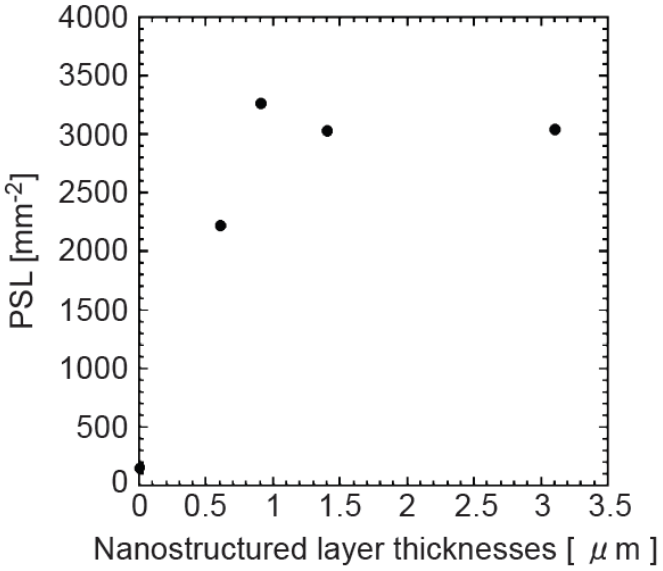

図 3.8　ナノ構造の厚みに対するトリチウム濃度。

次に、BIXS 法を用いて計測した T 濃度計測結果について述べる。結果について述べる前に、BIXS 計測の妥当性について、本実験で最もナノ構造の厚みの厚いナノ W4 のナノ構造層 3 μm を W(Lα)-X 線が進んだ場合の減衰率を用いて考察する。

入射強度I_0の X 線が密度ρの物質を通過する場合、厚さxにおける強度$I(x)$は質量吸収係数μ/ρを用いて、

$$I(x) = I_0 \exp(-\mu/\rho \cdot x\rho), \tag{3.6}$$

と表すことができる。W(Lα)-X 線の質量吸収係数は参考文献[8]より 200 cm^2g^{-1} となる。ナノ構造層の密度ρをポロシティを0.17として[7]算出すると、$\rho = 19.3 \times 0.17 = 3.3\ \mathrm{gcm^{-3}}$となる。よって、

$$I(x)/I_0 = \exp(-200 \times 3 \times 10^{-4} \times 3.3) = 0.82\ , \qquad (3.7)$$

となり、W(Lα)-X 線はナノ構造中を 3 μm 進んでも 8 割強の強度を保っていると考えられ、計測方法としては十分に妥当性があると考えられる。

図 3.9 に BIXS 計測で得られたナノ W3 からの X 線スペクトルを示す。1.78 keV、2.96 keV 及び 8.40 keV に 3 つの鋭いピークが確認された。それぞれのピークは W(Mα)、Ar(Kα)、W(Lα)-X 線の強度を表している。また、制動放射 X 線由来のブロードなピークも確認された。W(Lα)-X 線のエネルギーは他の X 線のエネルギーよりも高いため、W(Lα)-X 線は他の X 線よりも深い領域から脱出してきたものと考えられる。

ここで、図 3.10 にそれぞれの試料の W(Lα)強度のピーク面積(積分値)をナノ構造の厚みに対してプロットした。W(Lα)強度(面積)はナノ構造の厚みの増加に伴い増加する傾向を示した。BIXS 法で得られたナノ W4 の表面 T 濃度は未照射 W に対して 8 倍程度となることが分かった。

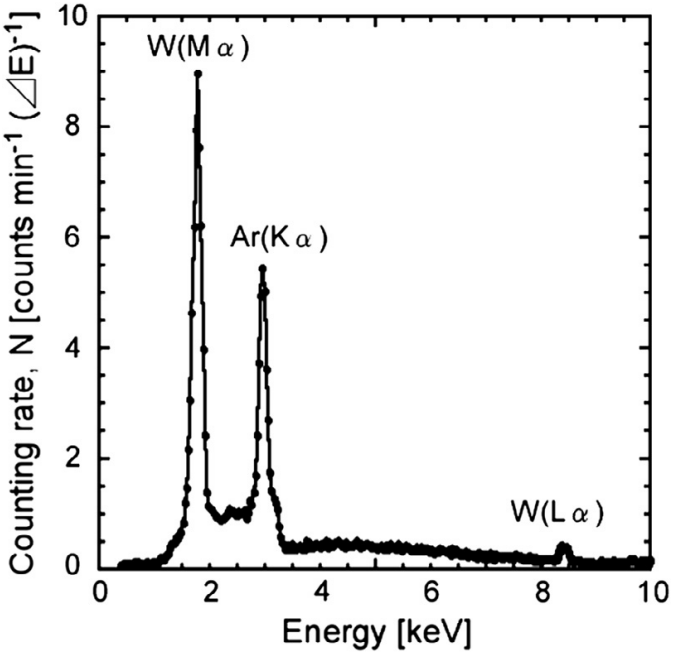

図 3.9　ナノ W3 の X 線スペクトル強度。

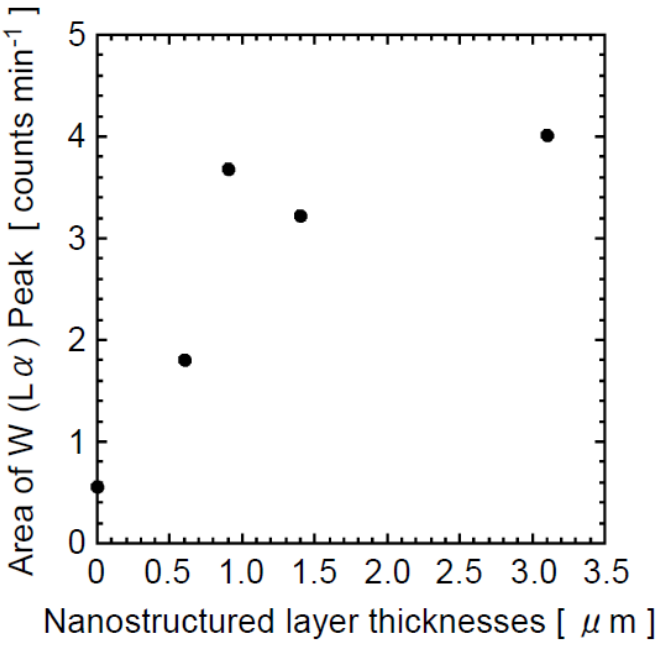

図 3.10　ナノ構造の厚みに対する W(Lα)線強度。

3.4　ナノ構造に対するトリチウム及び Kr の保持についての考察

本研究では、液体窒素温度における Kr の吸着量からナノ構造 W の表面積を計測した。その結果、ナノ構造の厚みの増大に伴って試料の表面積が増加傾向を示すことが明らかになった。加えて、その増加傾向は厚みの増大に伴い、緩やかになることが分かった。これは形成されるナノ構造のファイバーの太さが、ナノ構造の厚みの増大に伴って、細くなることを反映しているものと推察される。そして、本研究では表面積の他に表面近傍の T 保持量を IP 及び BIXS 法を用いて測定した。IP を用いて、T のβ線強度から IP を用いて T 保持量を測定した結果、ナノ構造の形成により表面近傍 T 濃度が未照射 W に比べて著しく増加することが分かった。しかし、表面照射量が 5.0×10^{25} m^{-2} 以上のナノ W の T 濃度はどの試料も未照射 W の約 20 倍程度にとどまり、その T 濃度にほとんど差は見られなかった。これはβ線の脱出深さによる制約により、ナノ構造の深さ方向に

わたり全量を評価することはできなかったためと推察される。一方、BIXS 計測は T 濃度由来の W(Lα)-X 線を使用するため、IP と異なり、バルクまで計測できているものと推察される。BIXS 法の結果、ナノ構造の厚みの増加に伴い増加する傾向を示すことが明らかとなった。しかし、BIXS 法で得られたナノ W4(ナノ構造の厚みが最も厚い試料)の表面 T 濃度は未照射 W に対して 8 倍程度であり、表面積増大率 27 倍よりも明らかに小さい値となることが分かった。このような違いが生じたのは、Kr ガスと T ガスのナノ構造 W に対する吸着・吸蔵特性の違いによるものと推察される。

図 3.5(a)より Kr はナノ構造表面で飽和していることから、Kr ガスの吸着、つまり表面積測定の誤りではないと考察される。一方、T は W の格子に対して極めて小さいため、Kr と異なり格子構造を変えることなく格子間に侵入することが可能となる[9]。そのため T はナノ構造表面に吸着するだけではなく、格子間内部へ拡散することになる。

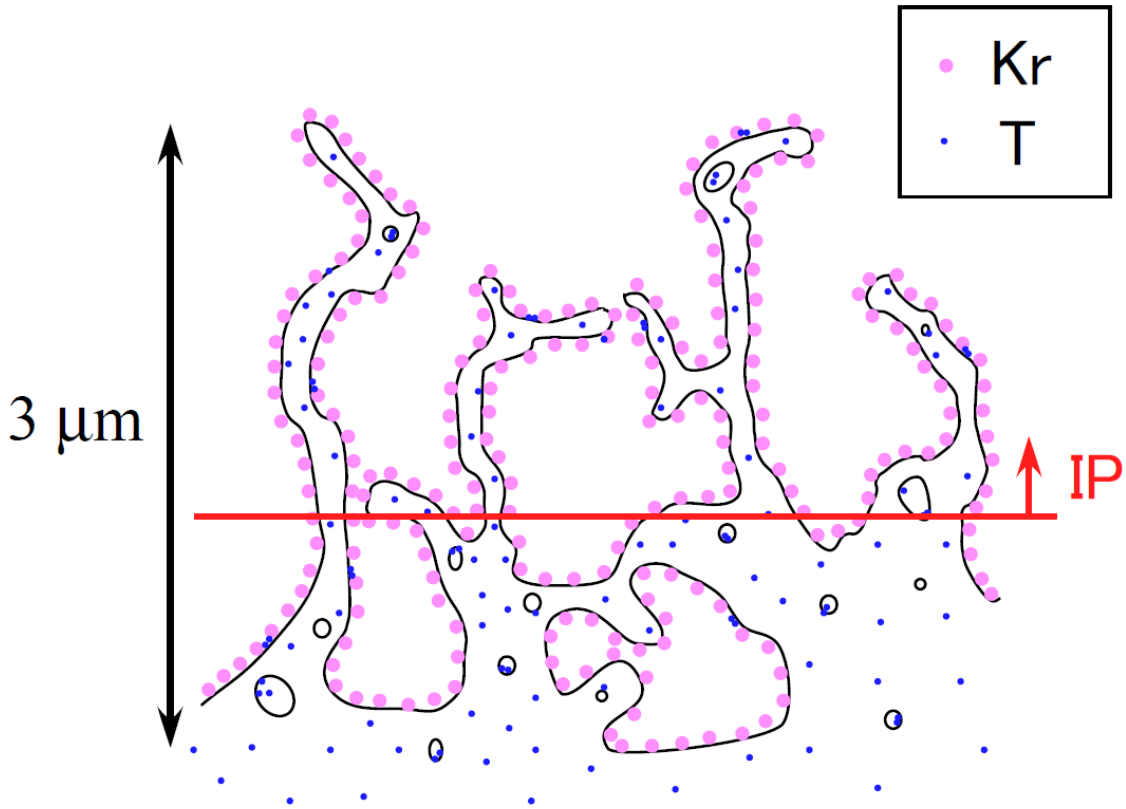

図 3.11　ナノ構造に対する Kr 及び T の吸着の様子。赤い線は IP で計測可能な範囲を示している。

従って、ナノ構造の浅い領域で吸着した T はその後すぐナノ構造の内部へと拡散し、その結果 T が吸着した吸着サイトがすぐに開き、再び他の T が吸着可能となった可能性がある(図 3.11)。ただし、未照射 W は He プラズマ照射を行っていないため、今後は未照射 W の代わりに He バブルが形成した試料を使用することで、さらに詳細な T 保持特性が明らかになるであろうと推察される。

本実験では、全圧 1.2 kPa、T 濃度 0.5 %の DT 混合ガスに温度 573 K で 5 h 曝露することで T 曝露を行った。しかし、この曝露条件がナノ W に対する T の飽和条件であるかは不明である。従って、今後はナノ W における水素同位体のトラッピングをより正確に把握するため、曝露条件を変えて T ガスに曝露し、ナノ W に対する T の飽和条件を明らかにした上で、TDS により全保持量を測定する必要があると考える。

3.5　まとめ及び今後の課題

本研究では、ナノ構造 W の表面積を BET 法で測定すると共に、表面近傍の T 保持量を IP 及び BIXS 法を用いて測定した。BET 測定の結果、He 照射量の増大とともに、表面積が増大することを初めて定量的に明らかにした。また表面近傍の T 保持量を、T のβ線強度から IP を用いて測定した結果、ナノ構造の形成により表面近傍 T 濃度が未照射 W に比べて著しく増加することが分かった。しかし、表面照射量が 5.0×10^{25} m^{-2} 以上のナノ W の T 濃度はどの試料も未照射 W の約 20 倍程度にとどまり、その T 濃度にほとんど差は見られなかった。これはβ線の脱出深さによる制約により、ナノ構造の深さ方向にわたり全量を評価することはできなかったためと推察される。一方、BIXS 計測により得られた T 濃度由来の W(Lα)-X 線強度はナノ構造の厚みの増加に伴い増加する傾向を示した。しかし、BIXS 法で得られたナノ W4(ナノ構造の厚みが最も厚い試料)の表面 T 濃度は未照射 W に対して 8 倍程度であり、これは表面積増大率 27 倍よりも明らかに小さい値となった。これは T が Kr と異なり、ナノ構造の深い領域まで侵入し吸着するよりも、ナノ W 構造内部に拡散する方がエネルギー的に安定となったのではないかと推察される。ただし、未照射 W は He プラズマ照射を行ってい

ないため、単純にナノ構造が形成した W とその表面 T 濃度を比較、議論することは難しい。今後は未照射 W の代わりに He バブルが形成した試料で比較することが望ましいと思われる。また、本実験で使用した T 曝露条件が T の飽和条件であったかどうかは不明である。そこで、今後はより正確なナノ W における水素同位体の保持特性を把握するため、温度やガス圧、曝露時間といった条件を変え、T の飽和条件を明らかにする必要があると考える。曝露時間変化については、付録 3.C に予備実験結果を載せてあるので、参考にされたい。付録中でも述べてあるが、TDS 装置を用いて飽和条件を明らかにする場合には、重水素と He の分離可能な TDS 装置を使うことを強く推奨する。

付録 3.A　表面積測定法(BET 法)[1,2]

本節ではナノ W 試料の表面積の定量化のために用いた BET 法について説明する。B.E.T.法とは、Brunauer、Emmet と Teller が、1938 年に Langmuir 理論を多分子層吸着に拡張した「多分子層吸着説(BET 理論)」を元にした表面積測定法である。まず、Langmuir の「単分子吸着説(Langmuir 理論)」及び Brunauer、Emmet、Teller の「多分子層吸着説(BET 理論)」について説明する。

<u>単分子吸着説(Langmuir 理論)</u>

「単分子吸着説(Langmuir 理論)」とは、固体の表面にガス分子や原子を吸着する場所(吸着点)があり、そこが充満されればそれ以上吸着が起こらないとする説である。吸着点の総数が N_S のとき、ガス圧 P 、温度 T で、ガス分子が N_A 個吸着して平衡になっているとする。平衡状態では、表面に吸着する分子と、脱離する分子の数が等しくならなくてはならない。Langmuir は、吸着分子間に反発力や引力の相互作用がないと仮定して、毎秒の吸着分子数 $\vec{v}$ は空いている吸着点に衝突した分子数に比例し、

$$\vec{v} = kP(N_\mathrm{S} - N_\mathrm{A}). \tag{3.A.1}$$

毎秒の脱離分子数 $\overleftarrow{v}$ は吸着分子数に比例するとした。

$$\overleftarrow{v} = k' N_\mathrm{A}\ . \tag{3.A.2}$$

ここで、平衡であるため、

$$\vec{v} = \overleftarrow{v}\ , \tag{3.A.3}$$

であるから、式(3.A.1)及び(3.A.2)を上の式に代入すると、

$$\frac{N_{\mathrm{A}}}{N_{\mathrm{S}}-N_{\mathrm{A}}}=\frac{k}{k'}P, \tag{3.A.4}$$

となり、書き直すと

$$N_{\mathrm{A}}=\frac{N_{\mathrm{S}}(k/k')P}{1+(k/k')P}\ . \tag{3.A.5}$$

N_{A}をv、N_{S}をβ、(k/k')をαとおけば、式(3.A.5)は、

$$v=\frac{\alpha\beta P}{1+\alpha P}\ , \tag{3.A.6}$$

となり、この式を「Langmuir 式」という。

<u>多分子層吸着説(BET 理論)</u>

「多分子層吸着説(BET 理論)」とは、冒頭で述べたように、1 分子膜以上の吸着が起こらないとする Langmuir 理論を多分子層吸着に拡張した理論である。いま、気体分子が吸着媒に図 3.A.1 のように積み重なって無限に吸着しているとする。

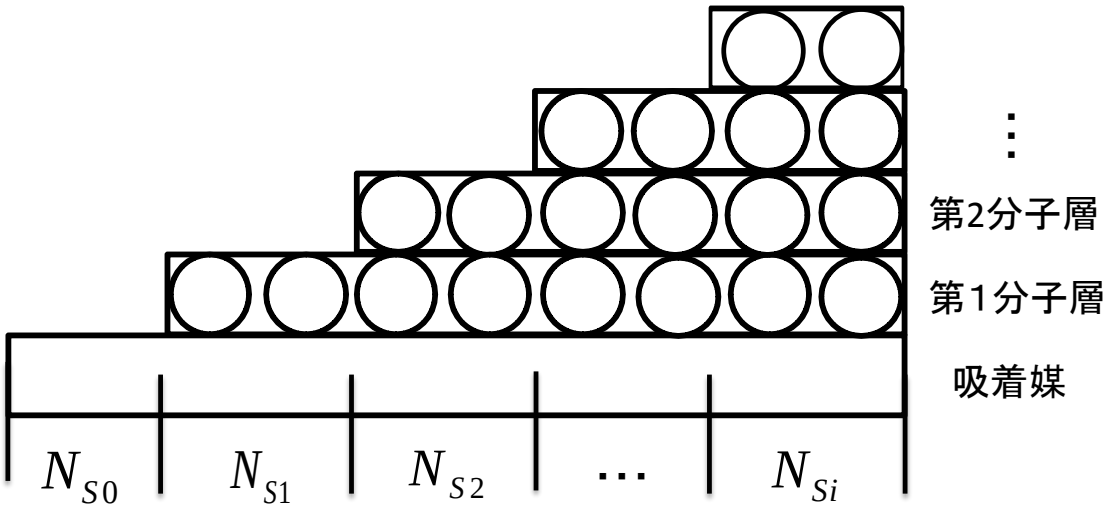

図 3.A.1　BET 吸着モデル[2]。

その際、Langmuir 理論同様、吸着分子間に反発力や引力の相互作用がなく、各層に対して Langmuir 式(3.A.6)が成立すると仮定する。第i層の吸着分子数をN_iとすると、第i層の空いている吸着点数は第$i-1$層の吸着分子数N_{Si-1}となる。

第i層における吸着平衡は

$$a_i P = \frac{N_{Si}}{N_{Si-1}} \quad , \tag{3.A.7}$$

となる。ここで表面吸着点の総数を N_S とすると、

$$N_S = \sum_{i=0}^{\infty} N_{Si} \quad , \tag{3.A.8}$$

となり、全吸着分子数N_{A}は、

$$N_{\mathrm{A}} = \sum_{i=0}^{\infty} i N_{Si} \quad , \tag{3.A.9}$$

と表せる。

いま、吸着質の第１層吸着熱及び液化熱をそれぞれE_1、E_Lとし、

$$a_{\mathrm{L}} = a_{\mathrm{L0}} e^{E_{\mathrm{L}}/RT} (i \geq 2) \ , \tag{3.A.10}$$

$$a_1 = a_{10} e^{E_i/RT} \equiv c a_{\mathrm{L}} \ , \tag{3.A.11}$$

とおくと

$$c = \left(\frac{a_{10}}{a_{\mathrm{L0}}}\right) e^{(E_i - E_{\mathrm{L}})/RT} \ , \tag{3.A.12}$$

$$N_{Si} = N_{Si-1}(a_{\mathrm{L}} P) = c N_{S0} (a_{\mathrm{L}} P)^i, \tag{3.A.13}$$

$$N_A = \sum_{i=0}^{\infty} i N_{Si} = c N_{S0} \sum_{i=0}^{\infty} i (a_{\mathrm{L}} P)^i, \tag{3.A.14}$$

となる。

ここで、$a_{\mathrm{L}}P \equiv x$と書くと、

$$N_S = N_{S0} + \sum_{i=0}^{\infty} N_{Si} = N_{S0} + cN_{S0}\sum_{i=0}^{\infty} x^i = N_{S0}\left\{1 + c\frac{x}{1-x}\right\}, \quad (3.A.15)$$

$$N_A = \sum_{i=0}^{\infty} ix^i = N_{S0}cx\left(\frac{d\sum_{i=0}^{\infty} x^i}{dx}\right) = N_{S0}c\frac{x}{(1-x)^2} \quad . \quad (3.A.16)$$

両式からN_{S0}を消去してまとめると、

$$N_A = N_S\frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad , \quad (3.A.17)$$

となり、N_Aを吸着量v、N_Sを単分子膜吸着量と呼びv_{m}と記すと、

$$v = \frac{v_{\mathrm{m}}cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad , \quad (3.A.18)$$

となる。この式を BET 式と呼ぶ。

ここで、ガス圧Pが吸着温度における飽和蒸気圧P_0に等しくなれば凝縮が起こる。そのため、吸着量は無限大になるとしなければならない。つまり、式(3.A.18)では$x = 1$で$v \to \infty$となる。したがって定義$a_{\mathrm{L}}P \equiv x$から$a_{\mathrm{L}}P = 1$となり、変形すると$a_L = 1/P_0$ $a_{\mathrm{L}} = 1/P_0$と表すことができるから、

$$x = P/P_0 \, , \quad (3.A.19)$$

となる。この式は、xが飽和蒸気圧に対する相対圧であることを表している。

<u>BET 法</u>

気体の吸着による表面積測定では、吸着分子 1 個が固体表面を被覆する面積$s[\mathrm{cm}^2]$に、単分子層を形成するのに必要な吸着分子の数を乗ずることにより、面

積が得られるとする。ここで、試料表面に単分子層を形成するのに必要な吸着量をv_{m}[cc]とすると、表面積Sは次式で表される。

$$S = s \times \frac{v_{\mathrm{m}}}{22400} \times 6.02 \times 10^{23} [\mathrm{cm^2 g^{-1}}], \qquad (3.A.20)$$

次にsについて説明する。ここで、吸着分子を球形とし、表面上では最密充填しているとする。つまり、図 3.A.2 に示すように、1 個の吸着分子は 1 個の 6 角形に相当する面積を有すると考える。

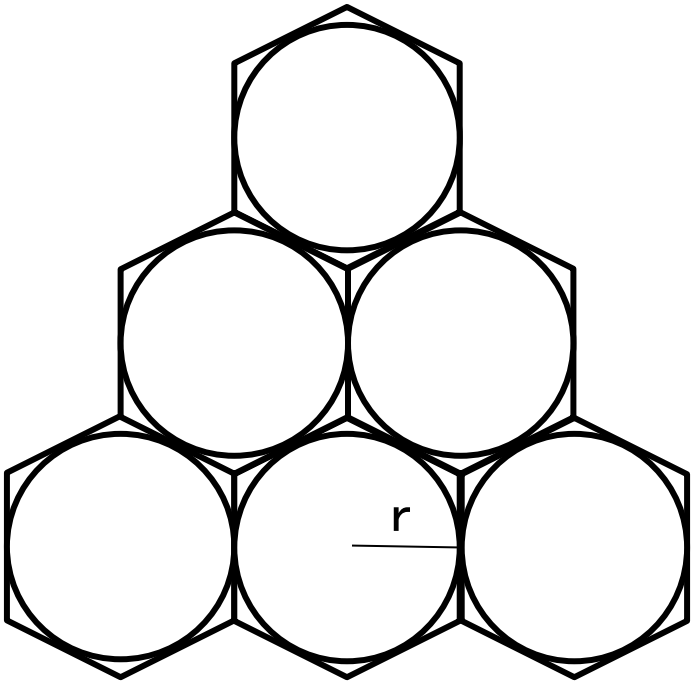

図 3A.2　吸着分子の面積[1]。

1 個の 6 角形の面積s[cm^2]は、吸着分子の半径をr[cm]とすると、

$$s = 2\sqrt{3}r^2, \qquad (3.A.21)$$

となる。ここで、吸着分子の半径r[cm]が分からないので、吸着温度における通常の液体あるいは固体の分子半径に等しいとして算出する。吸着分子の密度を d、

分子量をM、アボガドロ数をN_Aとすると、吸着分子 1 個あたりの容積は$M/N_A\,d$と表せる。吸着分子が図 3.A.3 のように、面心立方で最密充填しているとすると、正六面体の各頂点と各面の中心を吸着分子が占めることになり、結果、単一格子には平均 4 個の分子が収まることになり、その容積は$4M/N_A\,d$と表すことができる。

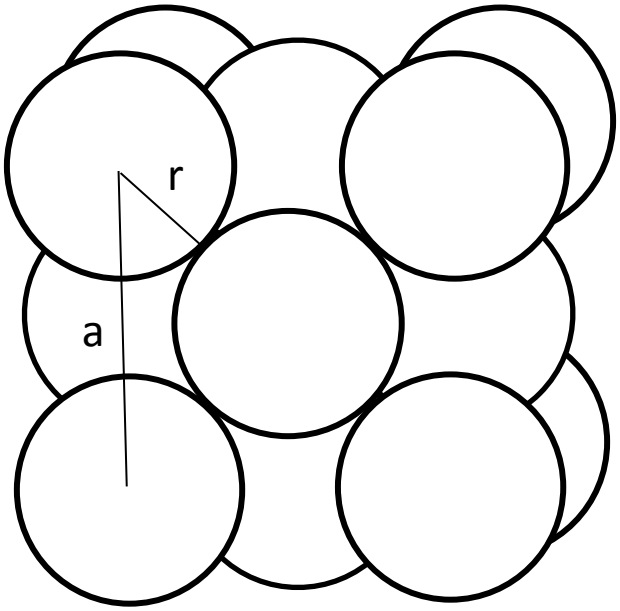

図 3.A.3　面心立方[1]。

単一格子の長さをaとすると、aは対角線の長さ$4r$の正方形の一辺である。したがって、

$$a = 2\sqrt{2}r\,, \tag{3.A.22}$$

となり、単一格子の体積は

$$4\,M/N_A d = a^3 = \left(2\sqrt{2}r\right)^3\,, \tag{3.A.23}$$

となる。よって、

$$r = \left(\frac{M}{4\sqrt{2}N_A d}\right)^{1/3} , \tag{3.A.24}$$

と表せ、式(3.A.21)より

$$s = 2\sqrt{3}\left(\frac{M}{4\sqrt{2}N_A d}\right)^{2/3} , \tag{3.A.25}$$

を導くことができる。式(3.A.20)と式(3.A.25)から比表面積 S は、

$$S = 0.41 \times \left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} \times v_{\mathrm{m}} , \tag{3.A.26}$$

と与えられる。さらに、液体窒素温度(77 K)で Kr ガスが試料表面に単分子層を形成するのに必要な吸着量 v_m [cc]とすると、式(3.A.26)は

$$S = 4.97 \times v_{\mathrm{m}} [\mathrm{m}^2] , \tag{3.A.27}$$

となる。この v_{m} を測定する方法が BET 法であり、求めた v_m を式(3.A.27)に代入することによって、試料の表面積を求めることができる。

BET 式(3.A.18)を変形すると

$$\frac{x}{v(1-x)} = \frac{1}{v_{\mathrm{m}}c} + \frac{c-1}{v_{\mathrm{m}}c}x , \tag{3.A.28}$$

となる。ここで、液体窒素温度(77 K)で Kr ガスを試料に吸着させた場合、吸着温度における飽和蒸気圧 P_0 は 1.75 Torr となるため、式(3.A.18) から $x = P/1.75$ と表せる。左辺の $x/v(1-x)$ を x に対してプロットすると、切片＝$1/v_m c$、勾配＝$(c-1)/v_m c$ の直線を得る。得た直線の切片と勾配から、v_m 及び c を求めることができる。実際に測定される吸着等温線は式(3.A.28)に完全に従わないが、x が 0.05-0.35 の範囲では、一般にはよい直線が得られることが知られている。

付録 3.B　IP 法

IP とは、輝尽性蛍光体(BaFBr:Eu^{2+})が塗布されたプラスチックフィルムのことである。放射線が輝尽性蛍光体に入射すると、添加されている Eu^{2+}イオンの電子が伝導帯へ励起され、Eu^{3+}が作られる(図 3.B.1)。そして、励起した電子は陰イオン(Br^-または F^-)空格子点に捕獲されて準安定な状態になる。

その後、IP に He-Ne レーザーを照射すると、電子は再び伝導帯に解放され、さらに Eu^{3+}と再結合し、Eu^{2+}の励起状態($^*Eu^{2+}$)となった後、再び Eu^{2+}になる。その時、放射線強度に比例した輝尽性発光(PSL)が放出される。IP 測定ではこの PSL 強度を測定することで試料の表面近傍の T 濃度を測定することができる[10]。

IP には、表面に厚さ 10 μm の保護膜がある MS タイプ(図 3.B.2。以下、IP-MS と表記する)と、保護膜のない TR タイプ(図 3.B.3。以下、IP-TR と表記する)がある。T は平均エネルギー5.7 keV と、非常に低エネルギーのβ線を放出する放射性核種であるため、保護膜があると、保護膜が T から発せられるβ線を吸収してしまう。また、IP に乗せた試料の表面と輝尽性発光層に隙間があると、T からのβ線放出の立体方位角によって空間分解能の低下を招く恐れがある。そのため、T からのβ線量を測定するときは、保護膜のない IP-TR を用いる。しかし、T のβ線は非常に低エネルギーのため、物質の透過能が小さい。従って、IP-TR では試料表面近傍の T 濃度しか測定することができないことに注意する必要がある。

一方、T からβ線が放出されると、運動エネルギーの一部が制動 X 線や特性 X 線などの電磁波に転換される。これらの X 線は、β線に比べ透過能がはるかに大きいため、IP 表面に保護膜ある IP-MS でも測定することができる。したがって、IP-MS を用いた T 濃度測定では、β線を測定した時よりもより深い試料の T 濃度を知ることができる。

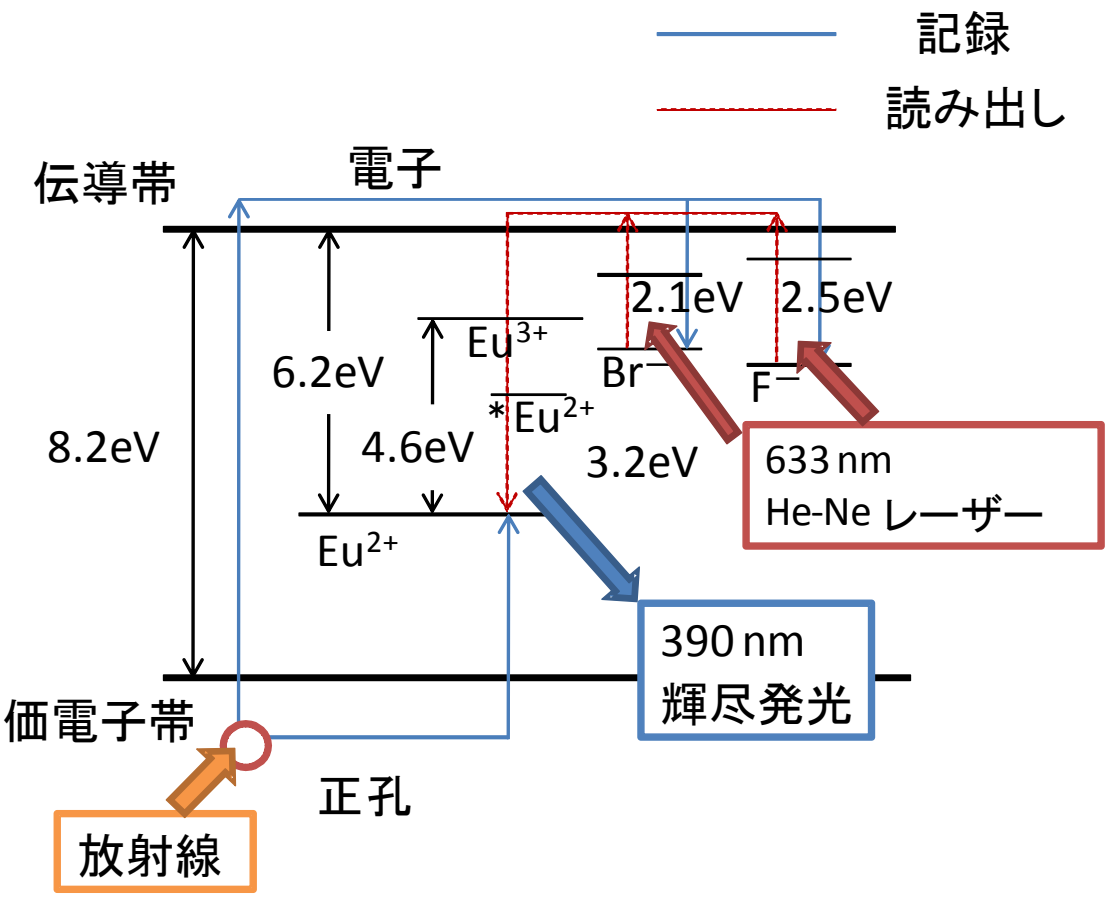

図 3.B.1　PSL 発光過程[10]。

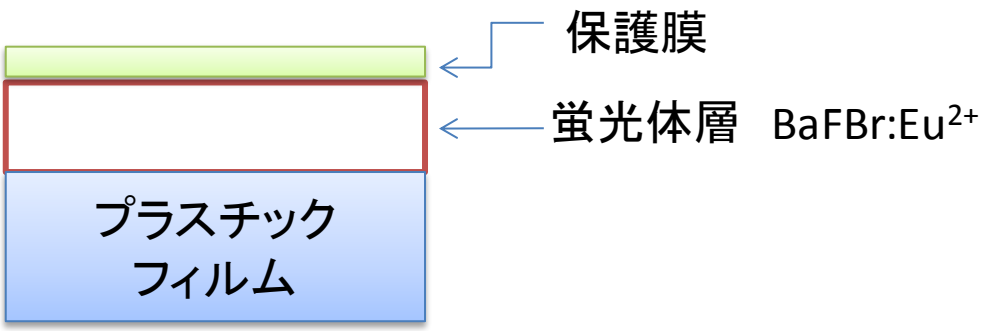

図 3.B.2　IP-MS 断面構造[10]。

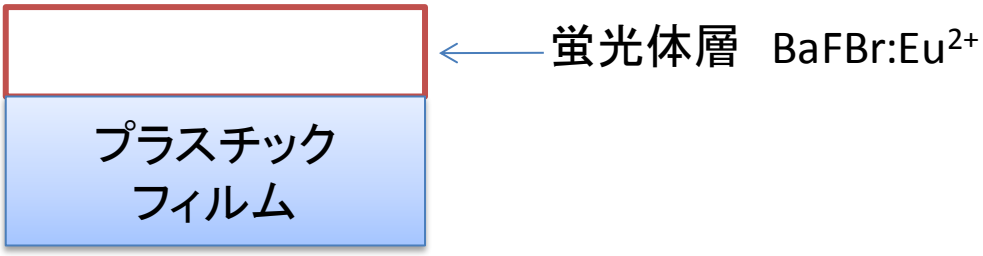

図 3.B.3　IP-TR 断面構造[10]。

付録 3.C　BIXS 法

BIXS 法とは T 非破壊計測法の一つであり、T からのβ線と材料との相互作用によって発生する特性 X 線及び制動 X 線を計測し、得られた X 線強度より表面近くの T 量を評価する手法である[11]。

X 線はβ線よりも遥かに透過能が大きいので、このような X 線を測定することにより、β線が脱出できないような深さ(~μm)に保持されている T も検出することが可能になる。なお、表面近く(β線の脱出深さより浅い領域)に保持されている T からのβ線の X 線への転換率はその保持深さが表面に近づくとともに小さくなるので、表面近くの T も同時に測定するためには注意が必要となる。

一般的に、照射試料からの X 線スペクトル測定は Ar 雰囲気下で行われる。これは大気中で測定した場合に比べて、表面近くに保持されている T からのβ線を効率良く特性 X 線に転換することができるためである。ちなみに制動 X 線の発生・取り出し窓として金蒸着膜を施したベリリウム板を適用することにより、4 kBqcm^{-3}から 100 GBqcm^{-3} レベル程度までの 7 桁の濃度範囲を分取することなく、単一の検出器で T の化学形及び被検気体の全圧に関係なく T 分圧を計測することが可能である。

付録 3.D　水素同位体保持の曝露時間依存

本節では、ナノ W における水素同位体のトラッピングを把握するために、水素同位体曝露条件のうち曝露時間を変え、調査した結果について述べる。

試料には次の 2 種類の純 W 板材、①表面にフィラメント状ナノ構造が発達した試料(名古屋大学のダイバータ模擬試験装置、NAGDIS-II において温度 1500 K、入射イオンエネルギー 60 eV、フルエンス 2.0×10^{26} m^{-2} で He プラズマ照射を行ったもの。以下、ナノ W と表記する)、②平滑な表面を持つ試料(W 試料の表面を研磨し、鏡面に仕上げた試料。以下、未照射 W と表記する)、を用いた。これらの試料を真空(~10^{-5} Pa)中で 753 K で 1.5 h 加熱し、表面に付着した不純物を脱ガス処理した後、573 K、圧力 1.2 kPa で重水素ガスに 5、20、40 h 曝露した。その後、昇温脱離分析(TDS)装置を用いて室温から 873 K まで 0.5 Ks^{-1} で昇温した後、873 K で 30 min 間保持し、ナノ W 及び未照射 W の重水素保持量を測定した。ちなみに、本実験で使用した TDS 装置では重水素と He の分離ができない。従って、He の脱離が計測に影響しない 873 K までの加熱にとどめた。

図 3.D.1 にナノ W の重水素脱離結果を示す。横軸は時間[s]、縦軸の左軸及び右軸はそれぞれ単位時間当たりの重水素の脱離量及び試料の温度を示している。どの試料でも 600-700 K 付近でピークを示した。さらに 873 K で一定に温度を保った結果、どの試料でも重水素脱離量は急激に減少し、また 2000 s 付近でどの試料もほぼ一定値を示したことから、30 min 間の加熱時間は妥当な加熱時間であったと考えられる。

図 3.D.2 にそれぞれの曝露時間に対するナノ W と未照射 W の重水素の総脱離量を示す。5 h 重水素ガスに曝されたナノ W 及び未照射 W の重水素の総脱離量は、それぞれ 1.3×10^{20} m^{-2} 及び 5.1×10^{18} m^{-2} であった。この結果は、本章で述べた IP 及び BIXS 法による結果と同じく、ナノ構造の形成により水素同位体の保持が増加することを示した。さらに曝露時間の増大とともに、未照射 W に保持された重水素量は連続的に増大した。一方、ナノ W では有意な重水素の増加は確認されなかった。この様な結果が得られた原因として、ナノ構造における重水素

の拡散が W のバルク中よりも遅いためであると推察される。今後は重水素と He の分離可能な TDS 装置を使うことで、高温領域で脱離する重水素について議論をすることで、さらに詳細な調査を進めていく必要性があると推察される。

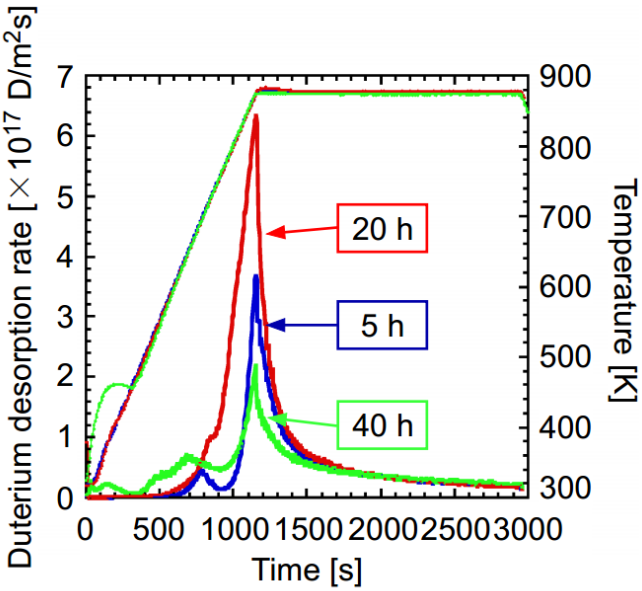

図 3.D.1　ナノ W の重水素脱離結果。

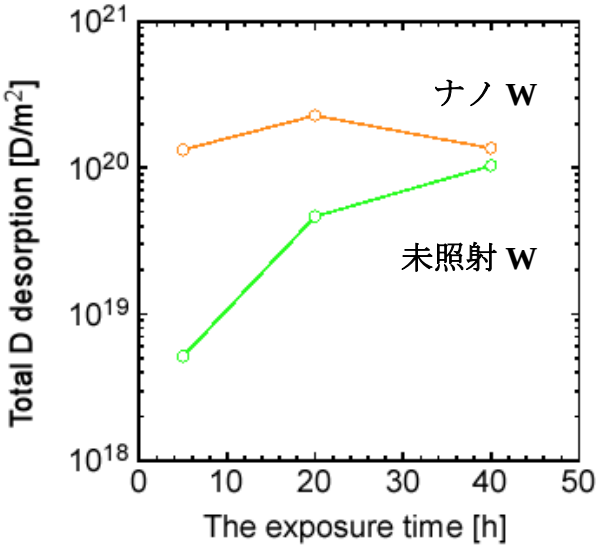

図 3.D.2　ナノ W と未照射 W の重水素の総脱離量。

参考文献

[1] 慶伊富永, 吸着, 共立全書 (1965).

[2] 千原秀昭・徂徠道夫, 第 4 版 基礎物理化学実験, 東京化学同人 (2000).

[3] S. Kajita, T. Saeki, N. Yoshida *et al.*, Appl. Phys. Express **3** (2010) 085204.

[4] M. J. Baldwin and R. P. Doerner, Nucl. Fusion **48** (2008) 035001.

[5] J. Gledhill, J. Phys. A **6** (1973) 1420.

[6] 日本アイソトープ協会, 新版 ラジオアイソトープ 講義と実習, 丸善株式会社 (1973).

[7] S. Kajita, N. Yoshida, R. Yoshihara *et al.*, J. Nucl. Mater. **421** (2012) 22–27.

[8] J. H. Hubbell and S. M. Seltzer, “Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients 1–20 MeV for Elements Z = 1–92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest”, NSTIR (1995) 5632.

[9] 深井有 他, 材料学シリーズ 第 2 版 水素と金属 次世代への材料学, 内田老鶴圃 (2002).

[10] 宮原諄二 他, 日本物理学会誌 (1990)

[11] M. Matsuyama, K. Watanabe and T. Yamazaki, Fusion Technol. **28** (1995) 1045.

第 4 章　アニーリングによるナノ構造内部構造変化

4.1　はじめに

1 章で述べたように、近年の研究でアニーリングによってナノ構造が消失し、表面回復現象が生じることが報告されている。そこで本実験ではその際生じる繊維状ナノ構造の内部構造変化を明らかにするため、TEM　及び TDS 装置を用いて、ナノ構造内部の構造変化の温度依存性及びナノ構造内部に保持されている He バブルの消失、He 脱離特性について調査した。

本章の構成は以下のようになる。まず 4.2 節で実験手順の詳細として TEM 及び TDS 装置使用時の実験条件について述べる。次に 4.3.1 節でアニーリングによる構造変化のその場観察結果、4.3.2 節でナノ構造試料からの He 脱離の温度依存調査結果について述べる。さらに 4.3.3 節では昇温レートを変えて得られた He 脱離ピークから He 脱離エネルギーの導出を行った。そして最後に 4.3.4 節で表面に He バブル・ホールが形成された W 試料の TDS 結果との比較を行った。本章のまとめについては 4.4 節で述べる。

4.2　実験方法

4.2.1　試料作製

実験には厚み 0.2 mm の粉末焼結 W 試料(株式会社ニラコ製)を用いた。試料を $10\times10\ \mathrm{mm}^2$ で切り出した後、直線型プラズマ照射装置 NAGDIS-II を用いて照射量 $1.5\times10^{25}\ \mathrm{m}^{-2}$ で He プラズマ照射を行った。加えて試料へのバイアス電圧を制

御することにより入射イオンエネルギーを制御し、1300 K 及び 50 eV の条件で照射を行った。

4.2.2　ナノ構造加熱時の動的観察手法

He プラズマ照射後、九大応力研にて集束イオンビーム(FIB)装置を用いて切り出した試料の断面を TEM を用いて観察した。FIB 薄膜加工時に使用するガリウムビームによるナノ構造表面の損傷を防ぐために、薄膜加工前に炭素コーティングによる保護を行った。TEM 観察時に、ヒーター付試料台を用いることで、室温から 1273 K まで 100 K 間隔で電子顕微鏡内にて 25 min 間加熱を行い、ナノ構造の変化を観察した。

4.2.3　TDS 測定及び活性化エネルギーの導出

次に TDS 装置を用いて He の脱離特性を調べた。その際、以下の手順で実験を行った。まず初めに、TEM と同様に室温から 1273 K まで 100 K 間隔で昇温させ、各温度条件で 25 min 間加熱を行い、試料からの He 脱離量を測定した。次に、室温から 1673 K まで 0.1-2.0 Ks^{-1} の昇温レートで昇温させ、得られた脱離ピークから He の脱離エネルギーを導出した。

He の脱離エネルギーの導出には表面物質の脱離に関する基本式である Polanyi-Wigner 式(付録 4.A)を昇温レートβを用いて表した次式(付録 4.B, 4.C)を使用した。

$$\ln\left(\frac{T_{\mathrm{p}}^2}{\beta}\right) = \frac{E_{\mathrm{a}}}{RT_{\mathrm{p}}} + \ln\left(\frac{E_{\mathrm{a}}}{v_n n R \theta^{n-1}}\right). \tag{4.2.1}$$

それぞれE_{a}は脱離の活性化エネルギー、nは反応次数、θは表面濃度(表面被覆率)、Rは気体定数(8.31415 $JKmol^{-1}$)である。そしてT_{p}は横軸に温度、縦軸に He 脱離速度をとった(TDS スペクトル)時に現れる脱離ピークの温度である。$\ln\left(T_{\mathrm{p}}^2/\beta\right)$

を縦軸に、横軸に$1/T_{\mathrm{p}}$をとると得られる直線(アレニウス・プロット)の傾きはE_{a}/Rとなり、この傾きからE_{a}を導出する[1,2]。

4.3　実験結果及び考察

4.3.1　加熱時の構造変化のその場観察

1) アニーリング時のナノ構造変化

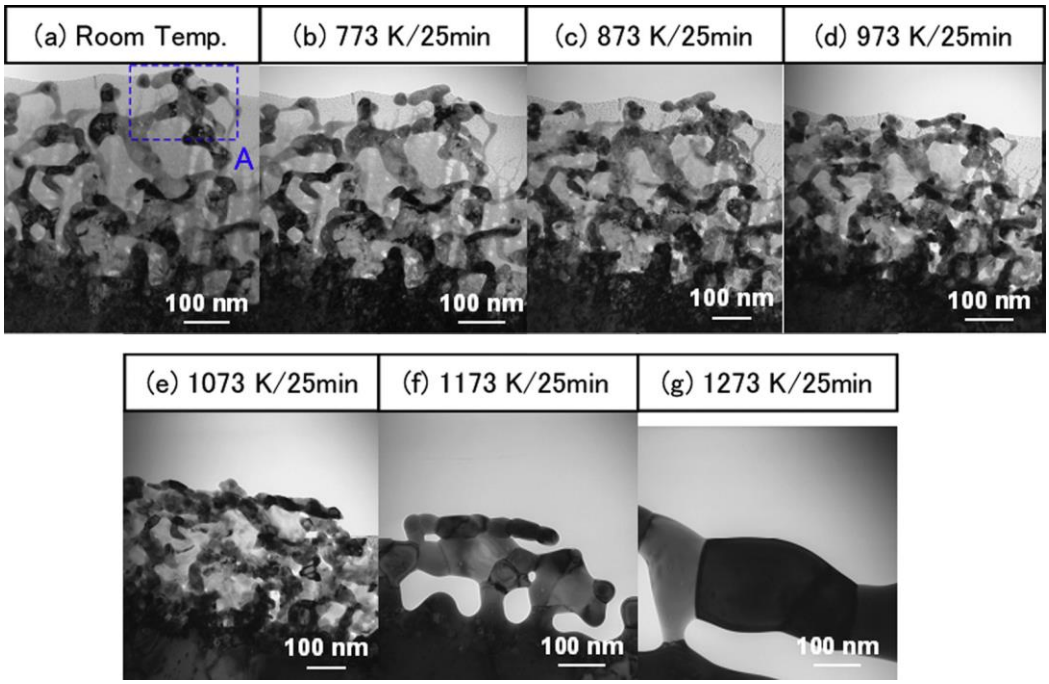

図 4.1(a)-(g)　異なる温度で加熱したナノ構造試料の断面 TEM 写真。

図 4.1 に異なる温度で加熱したナノ構造試料の断面 TEM 写真を示す。図 4.1(a)は加熱前の TEM 像である。加熱前の試料表面には FIB 加工前に施したインクの保護膜層が、ナノ構造を取り囲む薄いコントラストを持つ像として確認された。図 4.1(b)-(g)はそれぞれ、773K-1273 K の温度で 25 min 間加熱を行った後に観察された TEM 像である。室温から 1073 K まで試料温度の増加に伴いナノ構造の厚みが減少する(ナノ構造が収縮する)ことが明らかになった。そして図 4.1(f)に

見られるように、1173 K での加熱によって、ナノ構造の急激な変化が生じることが確認された。1173 K 以上になると試料表面は図 4.1(g)に見られるように試料は非常に滑らかな表面を持つようになった。

2) アニーリングによる He バブルの消失

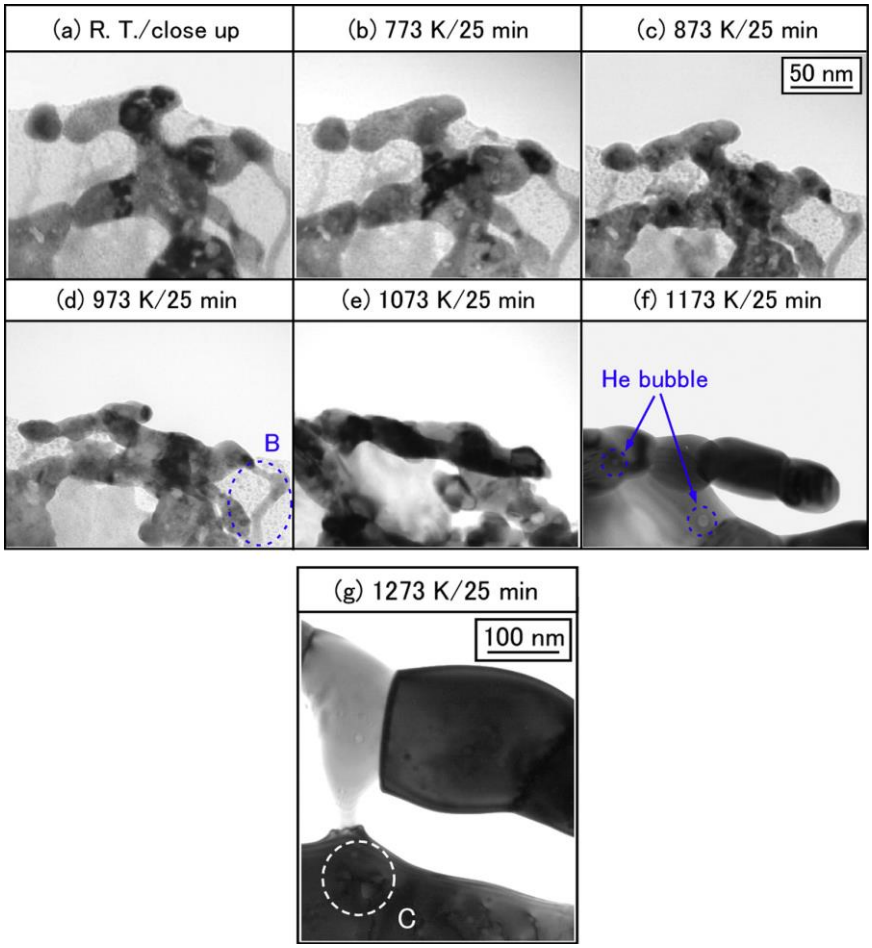

図 4.2　アニーリング時のナノ構造ファイバー及び He バブルの挙動観察。図 4.2(a)-(f)はそれぞれ図 4.1(a)-(f)の領域"A"の拡大像。図 4.2(g)は図 4.1(g)の拡大像。

次にアニーリング時のナノ構造ファイバーの挙動及びナノ構造内部の He バブルの消失過程についてさらに詳細に述べるため、図 4.2 に図 4.1 の拡大画像を示す。図 4.2(a)-(f)はそれぞれ図 4.1(a)-(f)の領域"A"(図 4.1(a)において破線で示された部分)の拡大像である。ナノ構造の凝集が(b)773 K で始まり、(c)873 K で顕

著になることが明らかとなった。しかし TEM で確認できるサイズの He バブル(直径 10 nm 以上)の移動及び消失は確認されなかった。さらに (d) 973 K ではナノ構造の突起の厚みが薄くなり、隣接するナノ構造同士が凝集し始めた。そして、構造内部に含まれる He バブルの形状が変化し、He バブルの消失が生じることが明らかとなった。試料温度の増加に伴い W 原子の表面拡散が激しくなり、ナノ構造突起同士の凝集や He の放出が生じたと考えられる。しかし、図 4.2(d)の破線で示された領域"B"に存在するナノ構造ファイバーはまだその形状を保ったままであった。

そして(e) 1073 K ではナノ構造同士の凝集がさらに顕著となり、(d) 973 K で確認されたナノ構造ファイバーは、(e) 1073 K で崩壊した。その後凝集はさらに進み、複雑なナノ構造表面は(f) 1173 K で平滑な形状となった。そしてナノ構造中の He バブルの大半は(f)1173 K では、ほぼ確認できなくなった。しかし、一部の He バブル(約 10 nm)は凝集したナノ構造の内部で残存が確認された。

さらに温度を上げると、(g)1273 K では試料表面は完全に平坦になった。先述した(f)1173 K で残っていたナノ構造内部の He バブルは、1273 K では消失した。しかし、図 4.2(g)の領域"C"の W バルク部分では、大きな He バブル(約 20 nm)の残存が確認された。おそらく、この残存した He バブルの消失にはより高温での加熱が必要になると推察される。

4.3.2　ナノ構造 W からの He の脱離

図 4.3 にナノ W の TDS 分析結果を示す。図 4.3(a)は、試料温度を 773 K から 100 K 間隔で段階的に増加させた場合の He ガスの脱離速度を示したものである。その際試料温度は各温度で 25 min 間維持した。温度変化は、前節で述べた TEM 分析時の加熱と同じ昇温条件で変化させた。

He の脱離速度は、各試料温度に達した直後に増加し、時間とともに徐々に減少した。He 脱離速度のピーク値及びその減衰傾向は各温度で異なっていた。各温度において確認された He 脱離速度の時間発展傾向は、脱離前の He が捕獲されていたサイトやその捕獲のされ方に関連しているものと考えられ、非常に興

味深いが、本論文では、各温度における He ガス脱離の総量に焦点を当てて議論を進める。

図 4.3(b)は各焼鈍温度で脱離した He の総量を示したものである。He 脱離量は 1173 K で最大となった。この温度は TEM 観察結果からナノ構造が大きく変化し、He バブルのほとんどが消失する温度であることが分かっており、TDS 結果と TEM 観察は非常に良い一致を示した。この TEM 及び TDS の二つの結果から、温度が 1100 K 近くまで上昇し W 原子の表面拡散が活発になった結果、ナノ構造が合体・収縮しそれにともなって、多量の He が放出されたと推察される。

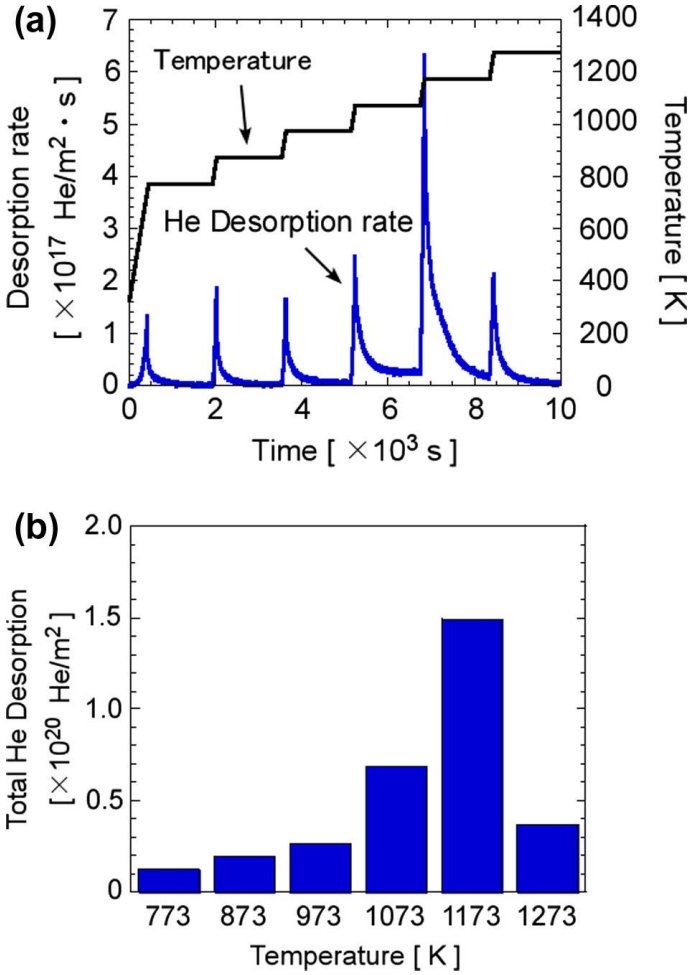

図 4.3　ナノ W 試料の TDS 分析結果。(a)は試料温度を 773 K から 100 K 間隔で増加させた際の He ガスの脱離挙動、(b)は各昇温温度における He の総脱離量である。

4.3.3　He バブルとナノ W 試料の He 脱離の違い

本節では、異なる昇温レートで昇温させた場合のナノ W からの He 脱離スペクトルについて述べる前に、九州大学の馬場らによって調査された、He イオンビーム照射により表面に He バブルが形成された W 試料(以下、He バブル試料と表記)の TDS 結果[3]について述べる。その後、ナノ W 試料の He 脱離結果について述べる。

1) He バブル試料からの He 脱離

He イオンビーム照射実験に使用された試料は株式会社ニラコ製の純 W 試料であり、そのサイズは 10×40 mm^2(厚み：0.1 mm)であった。試料は機械研磨を用いて研磨した後、電解研磨により表面処理を行っている。その後、試料を真空中で 2000 K 以上、300 s 間加熱し再結晶化させた。プラズマイオンガンの照射条件は He のエネルギーが 5 keV であり、その際 He イオン照射量は 5.0×10^{19}～1.5×10^{22} m^{-2}、表面温度は 1273 K であった。He イオンビーム照射後の試料表面近傍には He バブルが形成されているものの、ナノ構造は形成されていなかった。イオンビーム照射後、TDS 分析装置を用いて加熱速度 1 Ks^{-1} で He の脱離温度依存性を調査している。

図 4.4 に He バブル試料からの He 脱離スペクトルを示す。He バブル試料の TDS スペクトルでは、イオンビーム照射時の試料温度 1273 K より低い温度では明確な He の脱離ピークは観察されなかった。これは、照射温度以下で脱離するような弱い捕捉サイトには He はほとんど捕捉されていないことを意味しており、一般的によく観察される現象である。1500 K 付近での脱離はイオンビーム照射によって形成された、結合エネルギーの高い捕獲サイトに捕獲された He の脱離であると考えられる。また、2000 K 以上でも有意な He 脱離ピークが確認された。これは He バブル自身の移動(He バブルの自己拡散[4])による He 脱離であると考えられる。

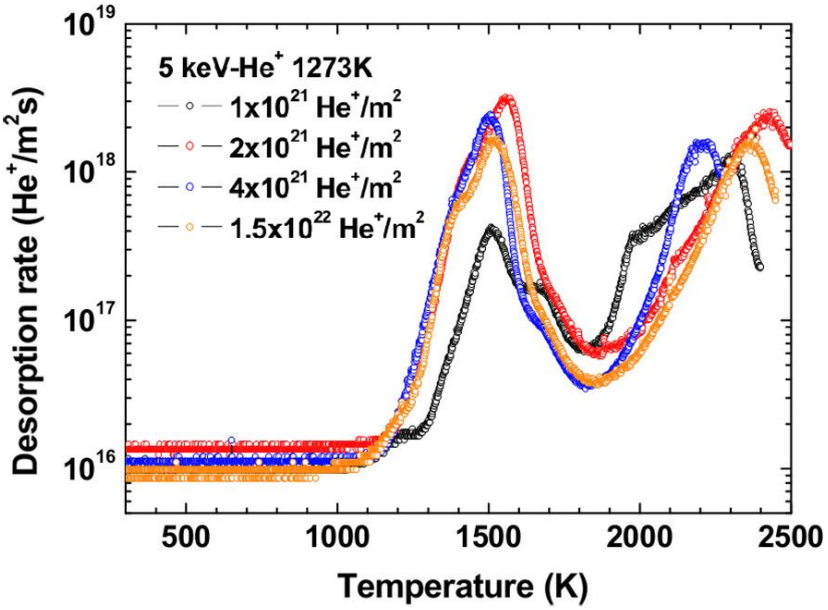

図 4.4　イオンビーム照射された試料からの He 脱離スペクトル[3]。

2)　ナノ W からの He 脱離

図 4.5 に異なる昇温速度で 1600 K まで昇温させた場合のナノ W からの He 脱離スペクトルを示す。1)で示した He バブル W 試料とは大きく異なり、照射温度 1300 K 以下である 350 K 及び 700 K 付近で多量の He の脱離が確認された。

まず低温領域(< 400 K)で得られた脱離ピークについて議論する。図 4.5(b)は、図 4.5(a)の低温領域(< 400 K)の拡大図である。昇温レートを 0.3、0.5、1.0、2.0 Ks^{-1} で変化させた際、TDS スペクトルのピークはそれぞれ 334.6、335.2、337.4、及び 340.1 K で観察された。脱離ピークは昇温レートの増加に伴い、高温領域へ遷移するのが確認された。0.1 K s^{-1} のみ 400 K 以下の範囲で明確なピークは確認されなかった。

この低温領域(< 400 K)で確認された He の脱離は、得られた温度領域が低温であることから、脱離に高いエネルギーが必要な単空孔に捕捉された He 原子由来のものであるとは考えにくい。従って、これは He バブル周辺の大きく歪んだ格子に弱く捕獲されていた He 原子の脱離である可能性が挙げられる。時谷ら[4]によって照射を受けた金属は He バブルの周囲に歪み場を形成することが報告されている。彼らはステンレス鋼に室温で 2 keV の He イオンを照射した結果、本

研究と同様、400 K 付近で顕著な He 脱離が確認されたと報告している。よって、本研究で確認された低温での He 脱離もこの He バブル周辺に形成された歪み場に捕獲されていた He に由来したものであると考察される。

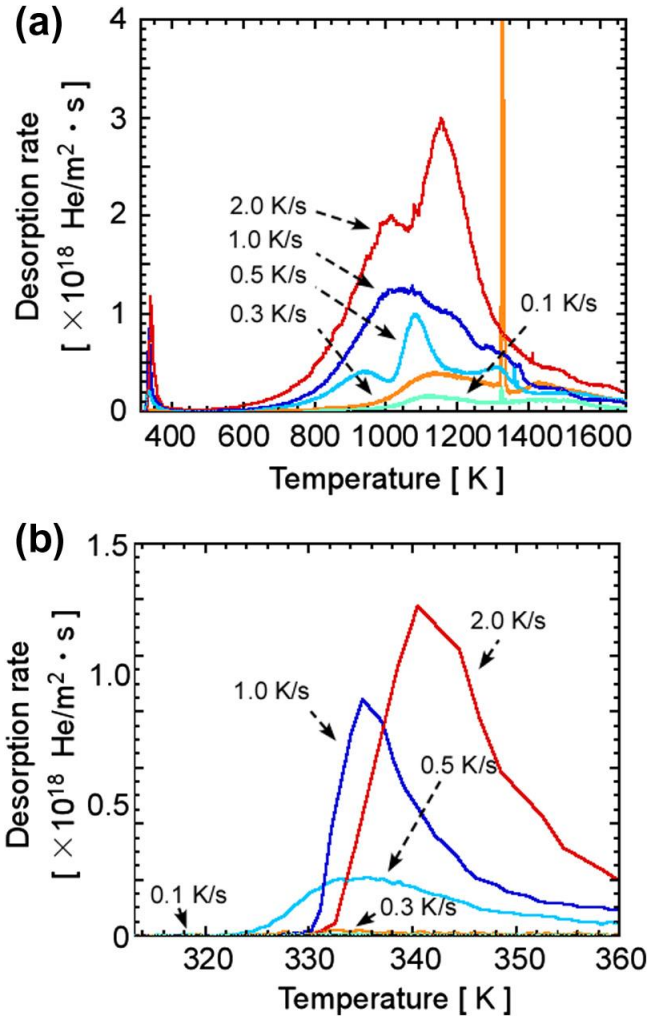

図 4.5(a),(b)　異なる加熱速度におけるナノ W からの He 脱離スペクトル。

このようにナノ W 試料の TDS 結果では、400K より低い温度で He の脱離が確認されたが、He バブル試料からはそのような脱離ピークは確認されなかった。この違いが生じた理由として、照射によって形成される空孔の数と He 原子数との比率の違いが挙げられる。イオンビーム照射の場合にはエネルギーが十分に高いため、イオンによる衝撃によって複数の空孔を形成することができる。そのためイオンビーム照射場合、空孔の数は W 中の He 原子の数よりも多くなる。一方ナノ W 試料はプラズマ照射により形成される。プラズマ照射はイオンビー

ム照射よりも低いエネルギーで試料に照射されるため、形成される空孔の数は少ない。よってナノ構造中の He 原子の数は空孔の数よりも著しく多くなり、空孔から溢れた He 原子は空孔の形成により形成された空孔周りの歪み場に弱く捕獲されたと考察される。

次に、図 4.6 に低温領域(図 4.5(b))から得られた脱離ピーク由来のアレニウス・プロットを示す。

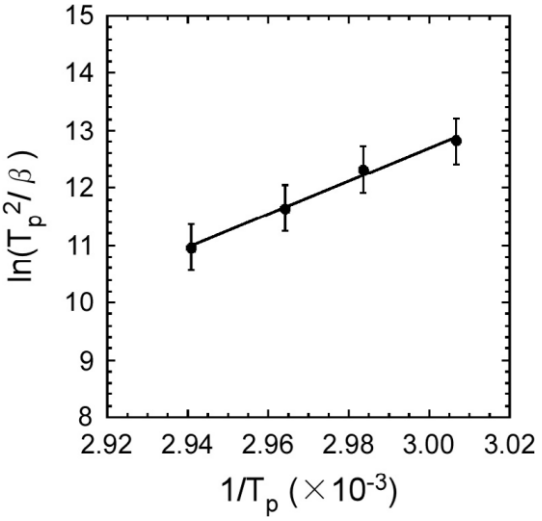

図 4.6　低温領域(400 K 以下)の脱離ピーク由来のアレニウス・プロット。

この傾きから得られた活性化エネルギーは 2.48 eV であり、これは一般に報告されている W の単空孔に捕捉された He 原子の脱離エネルギー4.79 eV[5]よりも低い値となった。しかし、第一原理計算を用いて W 空孔内に捕捉される He 原子数を変化させ、He 結合エネルギーの算出が高山ら[6]によって行われた結果、閉じ込められた He 原子の数が増加するのに伴い(W 空孔は少なくとも 9 個の He 原子を含むことができることが示されている)、He の結合エネルギーは 5 eV から 2 eV に減少すると報告されている。これはほぼ本研究で得られた活性化エネルギーである 2.48 eV と同程度の値となる。先に述べたように W 空孔に捕獲された He の脱離が 400 K という低温で生じるとは考えにくい。従って、低温領域(400 K 以下)の脱離ピーク由来の活性化エネルギーの正確な値の導出には、異なるアプローチ法を模索する必要があると考察される。

最後に、高温領域(700 K 付近)で確認されたナノ構造からの He 脱離スペクト

ルについて述べる。本実験で使用したナノ W は 1300 K の He プラズマに照射することにより形成した。しかし、ナノ W からの He 脱離スペクトルは He バブル試料と異なり、照射温度以下の 700 K 付近でも脱離スペクトルが確認された(図 4.4(a))。

照射温度である 1300 K 未満で生じた He の放出は、He バブルの自己拡散ではなく、W の表面拡散あるいは He 原子の脱離に伴う He バブル内圧変化の結果生じる急激なナノ構造の構造変化に由来したものと考えられる。したがって He バブル試料よりも低い温度で He の脱離が生じたものと思われる。

加えて、1000 K 付近で確認された He 脱離スペクトルは幅の広いものであった。この理由として、以下の 3 つが考えられる。①ナノ構造の構造変化による脱離が生じた。②400 K 以下で生じる He バブル周辺の歪み場に捕獲されていた He が 400 K で完全に放出されず、400 K 以下の低温領域で観察されるような He 脱離現象が 1000 K 付近の高温領域でも発生した。③He の脱離とともに、空孔に捕獲される He 原子数が減少し、脱離に必要な活性化エネルギーが増加し、高温で脱離する He 原子が温度の上昇とともに現れた。これら 3 つの脱離機構による脱離が同時に生じた結果、高温領域(1000 K 付近)で幅広い脱離スペクトルが生じたのではないかと考察される。

最後に、ナノ W 試料は、TDS 装置の加熱上限温度が 1673 K であったため、1673 K 以上での TDS 分析を行うことができなかった。もし、ナノ W 試料の TDS 実験においても高温度範囲(>2000 K)で加熱を行うことができれば、W のバルク中に残存した He バブル由来の He 脱離ピークが 2000 K 以上で観察される可能性が十分に考えられる。

4.3.4　ナノ構造形成における W の表面拡散

W 表面でナノ構造の形成が報告されている温度範囲は 1000 K から 2000 K の間である[7,8]と言われており、本節ではナノ構造形成の温度依存性について W の拡散の観点から考察する。図 4.7(a)はナノ構造形成の初期段階である、He バブル形成の様子を示している。本実験の結果から He が照射されない場合、1173

K 付近でナノ構造の急激な構造変化が W の拡散により生じる。従って、図 4.7(b)のように He が照射されないと、ナノ構造が形成される条件では、表面拡散により図 4.7(c)のように突起部分の収縮が生じるであろうと予想される。しかし、図 4.7(d)のように He が常に照射され、定常的に W 内部に供給される場合、一部の He バブルは成長し、W の表面拡散等により容易に W 原子を押し広げ、図 4.7(e)のように突起構造の成長を助けるように働くと推察される。

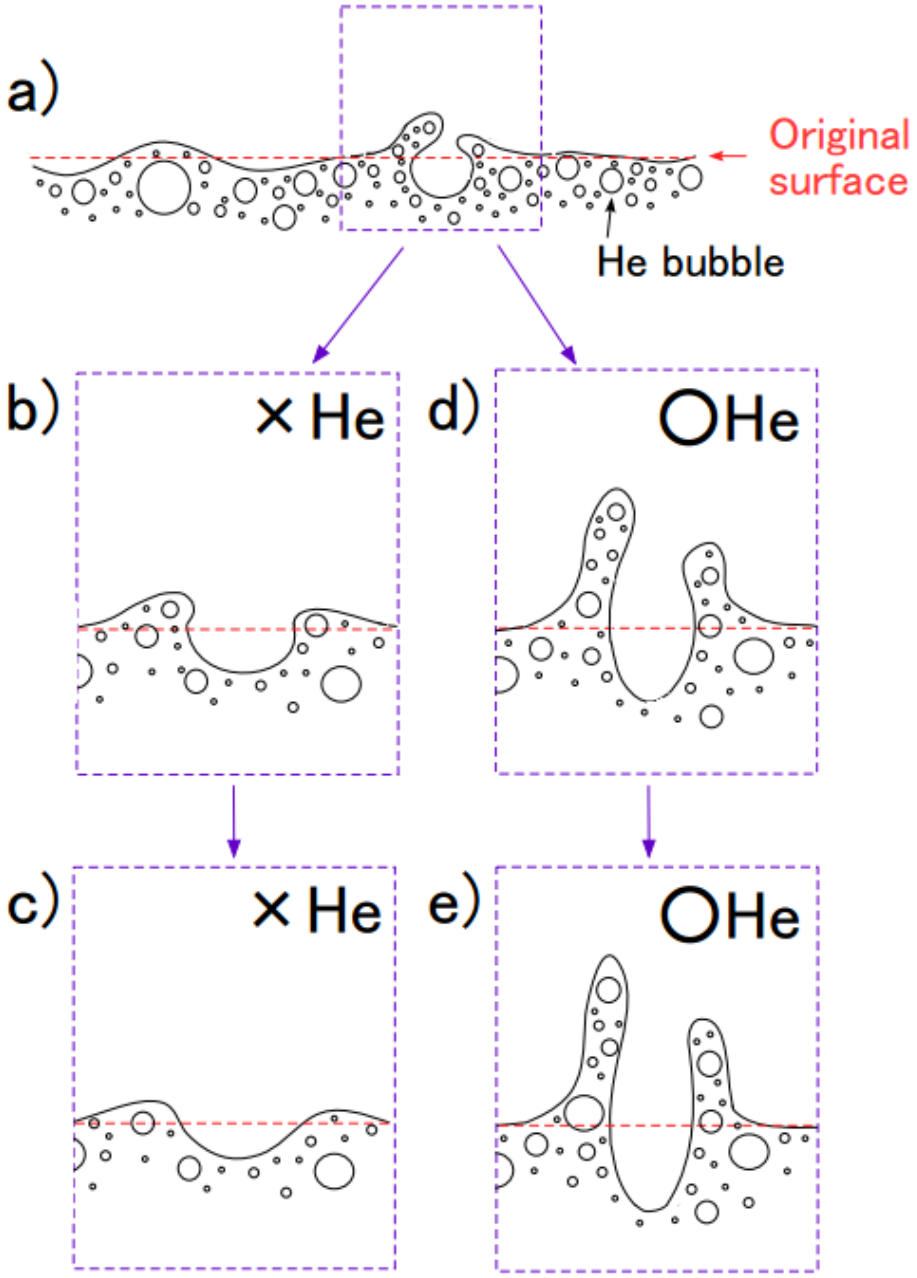

図 4.7　ナノ構造形成における W の表面拡散。

しかし、試料の温度が 2000 K 以上より高い場合、ナノ構造の形成だけでなく、He バブルの自己拡散が同時に起こる可能性がある。2000 K 以上でナノ構造の形成が確認できないのは、He バブルの自己拡散が 2000 K 以上でナノ構造形成よりも勝り、その結果ナノ構造が形成しても He バブルの自己拡散によりその構造が維持できないためではないかと考察される。

4.5　まとめ及び今後の課題

本章ではアニーリングによるナノ構造表面修復時の内部変化の解明のため、温度変化に対するナノ構造内部の動的挙動変化の観測と He ガス脱離評価結果について述べた。

TEM を用いたその場観察の結果、ナノ構造の凝集が 773 K で始まり、873 K でその凝集はさらに顕著になった。しかし、ナノ構造内部に含まれる直径 10 nm 程度の He バブルの消失は 973 K になるまで確認されなかった。973 K ではナノ構造の厚みは薄くなり、また隣接するナノ構造同士の凝集も確認された。さらに 1073 K ではナノ構造同士の凝集が顕著となるとともに、一部のナノ構造の崩壊が確認された。しかし、ナノ構造の表面は歪な形状であった。1173 K ではナノ構造は急激に変化し、平滑な表面を持つようになった。また He バブルの大部分は消失した。しかし 10 nm 程度の He バブルが一部、凝集したナノ構造の内部で確認された。1273 K では試料表面は完全に平坦になり、1173 K で残存していた He バブルの消失が確認された。しかし、W バルク部分では 20 nm 程度の He バブルが残っていることが確認された。

TEM 実験と同様の加熱手順を用いて TDS 実験を行った結果、各昇温温度における He の全脱離量は 1173 K で最大となることがわかった。この結果は、1173 K で急激な構造の変化を示した TEM の結果と一致しており、He ガスが W の表面拡散によるナノ構造の急激な形状変化に伴って放出されたと推察された。

また低温領域(400 K 以下)における He 脱離スペクトルから、He 脱離エネルギーは 2.48 eV であることが分かった。この得られたエネルギーはおそらく空孔周りの歪み場に弱く捕獲された He の脱離エネルギーに対応していると考察され

るが、その正確な値の導出には今後さらに調査を進める必要がある。

そして得られたナノ W の TDS 結果を、高エネルギーで He イオンビームを照射することよって形成された平坦な He バブル W 試料の TDS 結果と比較した。イオンビームに曝された試料からの He 脱離ピークは 1200 K 以下では確認されなかった。一方、ナノ W 試料では 400 K 以下及び 1000 K 近傍で有意な He の脱離が確認された。それらの違いが生じた理由として、ナノ構造試料は 400 K 以下では空孔周辺の歪み場に弱く捕獲された He の放出が生じ、1000 K 付近ではナノ構造の崩壊に伴う He の放出が起こったものと考察された。

また、この高温領域(1000 K 付近)で得られたナノ W 試料脱離スペクトルの形が幅の広いブロードな形状となった理由として、この温度領域における He の脱離は、W の表面拡散によるナノ構造の変形に由来した脱離の他に、400 K 以下で観察された歪み場に弱く捕獲された He に由来した脱離が 1000 K 付近でも生じたためと考察される。

最後に、本章では低温領域における He 脱離スペクトルから He 脱離エネルギーを導出した。しかし、高温領域で得られた He 脱離スペクトルは母材の崩壊に伴う複雑なガス放出スペクトルであるため、ピーク分離を行うことができなかった。今後は、ナノ構造内部の He バブル位置やナノ構造の形状変化のタイミングを考慮した上で、実験時の昇温温度範囲を定める、あるいは適切な昇温レートを決定することにより、このような複雑なスペクトルのピーク分離を行う必要があると思われる。

また、ナノ構造の変形に、W の拡散だけでなく、He 原子の脱離による He バブルの内圧変化が寄与した可能性もある。今後はさらに He バブルの内圧変化の影響について検討する必要があると考察される。

付録 4.A　Polanyi-Wigner 式の導出[1]

固体表面に吸着している物質の脱離に関して、化学反応の速度論を適用して考察することができる。ここでは以下の反応を考える。

$$\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{B} + \mathrm{C} \ . \tag{4.A.1}$$

反応は A の濃度([A])のn乗に比例すると考えると、その反応速度$v(t)$は以下のように記すことができる。

$$v(t) = k[\mathrm{A}]^n \ . \tag{4.A.2}$$

ここでkは速度定数といい、nを反応定数という。

吸着している物質の量を表面濃度(または被覆率) θとして表す。その脱離速度(または脱離率)は表面濃度の時間あたりの脱離量と考えることができる。すなわち、脱離速度を$v(t)$とすると次式のように表すことができる。

$$v(t) = -\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} \ . \tag{4.A.3}$$

この式を用いると、化学反応速度式は以下のようになる。

$$v(t) = -\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} = k_n \theta^n. \tag{4.A.4}$$

ここで速度定数kはnの寄与を含むk_nとして用いられる。ここで反応速度定数の温度依存性を表す Arrhenius 式

$$k = A \times e^{-\frac{E_\mathrm{a}}{RT}} \ , \tag{4.A.5}$$

を用いて速度定数を書き直すと、

$$k_n = v_n e^{-\frac{E_a}{RT}} \ , \tag{4.A.6}$$

と表すことができる。ここで、v_nは頻度因子(式(4.A.5)ではA)、E_aは脱離の活性化エネルギー、Tは絶対温度である。式(4.A.3)と式(4.A.6)から次式が得られる。

$$v(t) = -\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} = v_n \theta^n e^{-\frac{E_a}{RT}} \ . \tag{4.A.7}$$

この式(4.A.7)は Polanyi-Wigner 式といい、表面物質の脱離に関する基本式である。以下各記号について改めて述べるとともに、その寄与についても記す。v_nは頻度因子であり温度と表面濃度の寄与が含まれる。E_aは脱離の活性化エネルギー、nは反応次数でありどちらも表面濃度の寄与が含まれる。θは表面濃度(表面被覆率)、 Rは気体定数(8.31415 JKmol^{-1})である。

付録 4.B　TDS スペクトル解析への利用[1]

TDS 法ではある一定の昇温速度で試料を加熱する。その際の温度Tは昇温度速度β及び時間tを用いて次のように表すことができる。

$$\beta = \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} \ . \tag{4.B.1}$$

$$T = T_0 + \beta t \cdot \tag{4.B.2}$$

ここで、T_0は反応開始時の温度である。よって、

$$\mathrm{d}T = \beta \mathrm{d}t \ , \tag{4.B.3}$$

となり、式(4.B.1)と Polanyi-Wigner 式(4.A.7)より

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}T} = -\frac{1}{\beta} v_n \theta^n e^{-\frac{E_a}{RT}}, \tag{4.B.4}$$

となる。

試料を加熱すると、反応開始時から温度の上昇とともに脱離反応が生じる。横軸に温度、縦軸に脱離量をとると(TDS スペクトルという)、その速度は温度とともに速くなり、ある温度(T_p)で最大値となり、その後反応速度は減少し、速度ゼロとなって脱離反応は終了する。つまり、TDS スペクトルは反応温度の上昇とともに強度が大きくなり、T_pで最大値となり、その後強度は減少して反応終了で強度ゼロとなる。

T_pでは次式が成立する。

$$\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}\right)_{t_\mathrm{p}} = 0 \ . \tag{4.B.5}$$

ここで、

$$v = -\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} = -\beta \frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}T} \ , \tag{4.B.6}$$

であるから式(4.A.7)、(4.B.4)及び(4.B.5)から次式が得られる。

$$0 = \left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}\right)_{t_\mathrm{p}} = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}\right)_{t_\mathrm{p}} = \left(\frac{\mathrm{d}^2 v}{\mathrm{d}T^2}\right)_{t_\mathrm{p}} = n\theta^{n-1}\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}T} + \theta^n \frac{E_\mathrm{a}}{RT_\mathrm{p}^2} \ . \tag{4.B.7}$$

式(4.B.7)を変形して、

$$\frac{E_\mathrm{a}}{RT_\mathrm{p}^2} = -n\frac{1}{\theta}\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}T} \ . \tag{4.B.8}$$

この式(4.B.8)と(4.A.7)から次式が得られる($T = T_\mathrm{p}$とする)。

$$\frac{E_\mathrm{a}}{RT_\mathrm{p}^2} = \frac{1}{\beta} v_n \theta^{n-1} e^{-\frac{E_\mathrm{a}}{RT_\mathrm{p}}} \ . \tag{4.B.9}$$

式(4.B.9)の自然対数をとり、整理すると式(4.B.11)を得る。

$$\ln\left(\frac{E_\mathrm{a}}{RT_\mathrm{p}^2}\right) = \ln\left(\frac{1}{\beta}v_n\theta^{n-1}\right) - \frac{E_\mathrm{a}}{RT_\mathrm{p}}\ , \tag{4.B.10}$$

$$\ln\left(\frac{T_\mathrm{p}^2}{\beta}\right) = \frac{E_\mathrm{a}}{RT_\mathrm{p}} + \ln\left(\frac{E_\mathrm{a}}{v_n nR\theta^{n-1}}\right). \tag{4.B.11}$$

式(4.B.11)は TDS スペクトルを解析する基本式となる。

付録 4.C　アレニウス・プロット[2]

最も単純な表面脱離過程の 1 次脱離では、脱離のピーク温度T_pに対して左右非対称なスペクトルとなり、表面の吸着量によらずピーク温度は同一となる。

この場合のE_aは式(4.B.11)に n=1 を代入することで次式のように表される。

$$\ln\left(\frac{T_\mathrm{p}^2}{\beta}\right) = \frac{E_\mathrm{a}}{RT_\mathrm{p}} + \ln\left(\frac{E_\mathrm{a}}{v_1 R}\right)\ . \tag{4.C.1}$$

また解離吸着のように表面の再結合によって分子として脱離するような 2 次の脱離反応では、スペクトル形状はT_pに対して左右対称となる。この場合E_aは n=2 となり、次式のように表される。

$$\ln\left(\frac{T_\mathrm{p}^2}{\beta}\right) = \frac{E_\mathrm{a}}{RT_\mathrm{p}} + \ln\left(\frac{E_\mathrm{a}}{2v_2 R\theta}\right)\ . \tag{4.C.2}$$

式(4.C.1)と式(4.C.2)から$\ln\left(T_\mathrm{p}^2/\beta\right)$を縦軸に、横軸に$1/T_\mathrm{p}$をとるといずれも直線となり(アレニウス・プロット)、その傾きはE_a/Rとなる。従って、昇温速度βを変えてT_pを測定するとE_aを求めることができる。

参考文献

[1] 西出利一(日本大学工学部), 昇温脱離法,
http://ch.ce.nihon-u.ac.jp/nishide/newpage2.htm

[2] 広畑優子, 真空, **42** (1999) 879-885.

[3] T. Baba, Irradiation Effects of Helium in Refractory Metals, Kyushu University, Thesis, 2006.

[4] M. Tokitani, M. Miyamoto, K. Tokunaga *et al.*, J. Nucl. Mater. **329–333** (2004) 761–765.

[5] M. S. Abd El Keriem, D. P. Van Der Werf and F. Pleiter, Phys. Rev. B, **47** (1993) 14771.

[6] A. Takayama, A.M. Ito, S. Saito *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **52** (2013) 01AL03.

[7] S. Kajita, W. Sakaguchi, N. Ohno *et al.*, Nucl. Fusion **49** (2009) 095005.

[8] M. Baldwin and R. Doerner, J. Nucl. Mater. **404** (2010) 165.

第 5 章　総括

5.1　本研究のまとめ

2006 年に高村らによってナノ構造が発見されてから、その形成条件や表面特性など様々な研究が行われてきた。第 1 章で述べたように現段階におけるダイバータ板の温度および入射イオンエネルギーを考慮すると、極めて温度が低い非接触プラズマが継続的に維持されていない限り、十分ナノ構造を形成する条件を満たす可能性があり、実際にトカマク型プラズマ装置でもその形成が確認されている。ナノ構造がダイバータ表面で形成されれば、DT 反応後の冷却時に T を多量に吸着および捕獲する危険性が考えられるが、その保持特性については明らかになっていない。また近年、ナノ構造が形成した試料に対して He プラズマ照射を止め加熱のみを行うと表面回復現象が生じることが明らかとなっている。この回復現象をうまく利用することで、ダイバータメンテナンス時の T の効果的な除染に効果を発揮する可能性が考えられる。しかし、ナノ構造が熱に対してどのような応答を示すのかその詳細についてはほとんど分かっていない。そして、He 以外の希ガス(放射冷却用ガスとして使用予定)も W 表面にナノ構造を形成してしまう可能性があるが、それらの W への照射効果ついては報告されていない。核融合炉の実現のためには炉の安全性および寿命の観点から、希ガス－W 相互作用、ナノ構造 W の T 保持特性および熱による応答性を明らかにする必要がある。そのような背景の中、本研究の果たした大きな成果は以下の 3 点である。

① 直線型プラズマ照射装置(NAGDIS-II)を用いて、He プラズマ照射ではナノ構造が形成される条件(>20 eV、1000 K < T < 2000 K)であっても、Ar および Ne プラズマ照射ではバブル・ホールやナノ構造といった照射損傷が形成されないことを実験的に明らかにした。(2 章)

② 表面にナノ構造が形成した W 試料の表面積を BET 法を用いて計測を行った。

またナノ構造 W を T 曝露し、保持された T の濃度を IP および BIXS 法を用いて計測した。その結果、ナノ構造の形成により表面近傍の T 濃度が増大することを明らかにした。(3 章)

③ ナノ構造試料を真空中で加熱し、ナノ構造内部構造変化の温度応答性を TEM および TDS を用いたその場観察により明らかにした。その結果、1173 K でナノ構造の急激な変化に伴い多量の He が脱離することを実験的に明らかにした。(4 章)

本論文の内容を以下に簡略にまとめる。

第 1 章では核融合装置におけるダイバータに関する基礎的知識について述べた。次いで、ダイバータ候補材料である W と He 照射損傷研究について、特にナノ構造研究の現状についてまとめた後、未解明な点および研究課題を挙げた。最後に本研究の目的と意義を記した。

第 2 章では希ガスプラズマ－W 相互作用の調査結果について述べた。直線型ダイバータ模擬試験装置 NAGDIS-II を用いて、熱空孔が十分に形成される温度で入射イオンエネルギーを変化させ、希ガスプラズマ照射を行った結果、He プラズマ照射ではナノ構造が形成される条件(入射イオンエネルギー、表面温度)であっても、Ar および Ne プラズマ照射ではバブル・ホールやナノ構造といった照射損傷が形成されないばかりか、EDX 法により Ar や Ne が表面近傍に保持されないことを明らかにした。さらにシミュレーション結果から、Ar および Ne の W への飛程が He に比べ短いことが違いの一因であることを明らかにした。

第 3 章ではナノ構造 W のトリチウム保持特性調査について述べた。富山大学水素同位体科学研究センターとの共同研究により、NAGDIS-II を用いて作成したナノ構造 W の表面積を BET 法を用いて定量的に導出した。表面積は形成されるナノ構造の厚みに伴い増加し、ナノ構造が形成されると少なくとも 10 倍から 30 倍になることを明らかにした。さらに表面近傍の T 濃度を IP および BIXS 法により測定した。IP および BIXS 法を用いたナノ構造 W 表面近傍の T 濃度測定結果、ナノ W の形成により表面近傍 T 濃度は増大することを明らかにした。T からのβ線を計測する IP 法はβ線の脱出深さの制約(ナノ W 中のβ線の最大飛程、数 2.1 μm)がある。そのため、ある厚み以上のナノ構造を有する試料の表面近傍

の T 濃度は未照射 W の 20 倍にとどまった。一方、T のβ線由来の X 線を計測する BIXS 法を用いて計測した結果、表面積同様、ナノ構造の厚みの増加に伴い増加傾向を示すことが明らかになった。しかし、ナノ構造の厚みが最も厚い試料の表面 T 濃度は、未照射 W に対して 8 倍程度であり、表面積の増大率よりも明らかに小さい値を示した。これは、T がナノ構造の深い領域まで侵入しナノ構造表面に吸着するよりも、浅い領域で吸着し拡散する方がエネルギー的に安定となったためではないかと推察された。

第 4 章ではアニーリングによるナノ構造内部構造変化についての調査結果について述べた。NAGDIS-II を用いて表面にナノ構造を形成した W 試料を作成後、ヒーター付試料台を用いて電子顕微鏡内にて加熱を行い、アニーリング時のナノ構造内部変化を観察した。その結果、高温になるに従い明らかなナノ構造の収縮が確認された。そして 1173 K でナノ構造内部のバブルの大部分が消失し、大きく構造が変化することが明らかになった。また TDS 法を用いて He 脱離の温度依存性を調査した結果、1173 K で最もナノ構造 W から He が脱離することが明らかになった。TEM および TDS の 2 つの結果から、温度の上昇に伴って W の表面拡散が活発になった結果、ナノ構造が崩壊し、その結果 He が大気中に放出されたと推察される。さらに、TDS において昇温レートを変化させ加熱を行ったところ、400 K 以下の低温領域にピークが確認され、また 1000 K 近傍にもブロードな He の脱離が確認された。低温領域(400 K 以下)における He 脱離スペクトルから、空孔周りの歪み場に弱く捕獲された He に由来すると思われる脱離エネルギーを導出した。一方、高温領域(1000 K 付近)で確認された He の脱離は幅広い脱離スペクトルであった。このようなスペクトルとなった理由として、先述した W の表面拡散によるナノ構造の変形に由来する He の脱離、He の脱離に伴う He－空孔結合エネルギーの変化、そして、400 K 以下で観察された歪み場に弱く捕獲された He の脱離が 1000 K 付近でも生じ、その結果、連続的な幅広い脱離スペクトルとして現れたのではないかと考察された。加えて、ナノ W の TDS 結果と高エネルギーで He イオンビームを照射することよって形成された平坦な He バブル W 試料の TDS 結果を比較することで、それらの試料の He 放出の違いを議論した。

5.2　今後の課題および展望

これまでの研究成果を踏まえ、本研究の今後の展望を述べる。

本研究の遂行により、希ガスプラズマ照射の結果、He プラズマ照射ではナノ構造が形成される条件であっても、Ar および Ne プラズマ照射ではバブル・ホールやナノ構造といった照射損傷が形成されないことを明らかにした。また、そのようなガス種によって異なる振る舞いを示した理由として、W に対する希ガスの飛程のシミュレーション結果を用いて考察した。しかし、第 2 章の考察で述べたように、飛程はあくまでも W への侵入という視点においては重要な要因となるが、ナノ構造形成に至るまでに起こりうる物理現象は、W への侵入以外にも存在する。具体的には、希ガスおよび空孔の拡散、熱空孔の発生、希ガスの空孔への捕獲、He バブル形成・成長といった過程であり、それら全ての現象がナノ構造形成に強く影響を与えることは容易に予想がつく。現在それらの物理機構を模擬するために、シミュレーションを用いた研究が国内外のグループにより進められている。しかし、シミュレーションだけでは現実に起こっている物理現象を完全に模擬するのは非常に厳しく、現実的ではない。また実験においても、実験結果というマクロな現象に対しミクロスケールのシミュレーション解析結果を導入することで、より詳細な物理現象の解明が可能性となる。従って、飛程以外のパラメータがナノ構造形成に与える影響について、実験およびシミュレーションの観点から考察することは有益なアプローチ方法であると考える。

加えて、W 中での希ガス元素のトラップに関するプラズマ照射温度依存性については、照射時のエネルギー依存性も含めて詳しく調査する必要があると思われる。加えて得られる知見は、ナノ構造の形成機構の把握だけでなく、トリチウムを含む水素同位体保持に与える影響や核融合反応時に壁から脱離するガス量を把握するための基礎的なデータとなり得ると推察される。

次に、ナノ構造 W のトリチウム保持特性調査のために行った、ナノ構造 W に対する T 曝露条件の妥当性について意見を述べる。第 3 章にて、IP および BIXS 法を用いて表面近傍 T 濃度を計測した結果、ナノ構造の形成した W 試料の表面近傍 T 濃度は増大することを実験的に明らかにしたことを述べた。さらに BIXS

法による計測においては、T 保持量にナノ構造厚み依存性があることが分かった。しかし、本論文中で議論したようにその曝露条件の妥当性に関しては疑問が残っている。T がナノ構造の表面に吸着するだけではなくナノ構造内部にまで拡散するとすれば、今回行った T 曝露条件(T 濃度 0.5 %の DT 混合ガスに温度 573 K で 5 h)よりも高温かつ長時間曝露を行った場合、保持される T 濃度が増大する可能性がある。したがって真にナノ構造に対する T 保持特性を明らかにするためには、曝露時間や温度、ガス圧等の曝露条件を変え、T 濃度の変化について把握する必要がある。

また、ELM のような過渡的な熱負荷に曝されたナノ構造 W の T 保持量について明らかにすることも興味深い課題である。よって、アニーリングにより表面構造や内部の He 濃度が変化した試料に対する T の挙動についても同様に調査することにより、より実機に近い環境でのナノ構造の T 保持に関するデータを得ることができると推察される。

さらに、第 4 章では TDS 法を用いてナノ構造からの He 脱離の温度依存性を調査した。低温領域(400 K 以下)で確認された He 脱離スペクトルから、空孔周りの歪み場に弱く捕獲された He の脱離に由来すると推察される脱離エネルギーを導出した。この低温領域のピーク以外にも 1000 K 付近に連続的な幅広い He の脱離スペクトルが、ナノ構造 W の TDS スペクトルにおいて確認された。この温度領域では、TEM 観察および TDS 法の結果から、ナノ構造の崩壊による He 脱離が生じていると考えられる。一般的に、連続性を持つスペクトルから脱離エネルギーを導出するためにはピーク分離を行う必要がある。しかし、母材の崩壊に伴う複雑なガス放出スペクトルに対するピーク分離方法は未だ確立されていない。よって、ナノ構造内部の He バブル位置やナノ構造の形状変化のタイミングを考慮した上で、実験時の昇温温度範囲を定める、あるいは適切な昇温レートを決定することにより、このような複雑なスペクトルのピーク分離が可能となると思われる。最後に、ナノ構造の変形には、W の拡散だけでなく、He 原子の脱離による He バブルの内圧変化が寄与した可能性もある。今後はさらに He バブルの内圧変化の影響についても検討する必要があると考察される。

最後に、本研究が核融合炉研究の発展に少しでも役立てれば幸いである。

謝辞

指導教員である名古屋大学エコトピア科学研究所准教授　梶田信先生には、博士前期課程入学時から約 5 年間の長きにわたり、終始、丁寧な御指導と御鞭撻を賜りました。本研究の遂行ならびに本論文の執筆にあたり、研究計画の立て方、実験データの処理、発表資料及び論文の作成など、愚鈍な自分に対して、辛抱強くご指導くださいましたこと心より深く感謝申し上げます。時に厳しく、時に優しく励ましてくださった日々を通じて、私の至らなさを痛感するだけでなく、研究者・指導者としてのあるべき姿を学ぶことができた 5 年間は私にとって身に余る幸せなものでありました。心より深く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、懇切丁寧な御指導と御鞭撻を賜りました名古屋大学工学研究科エネルギー理工学専攻教授　大野哲靖先生に謹んで厚く御礼申し上げます。熱心かつ辛抱強くご指導いただいたことを今後の努力の糧とし、日々精進していきたいと思います。

名古屋大学工学研究科エネルギー理工学専攻准教授ならびに自然科学研究機構核融合科学研究所教授　中村浩章先生、大阪大学工学研究科電気電子情報工学専攻教授　上田良夫先生には、本論文の作成にあたり多くの貴重な御助言をいただきました。先生方との深い議論を通じて、本論文の質をより高いものにすることができました。深く御礼申し上げます。

九州大学応力研究科特任教授　吉田直亮先生には、本研究における透過型電子顕微鏡及び昇温脱離装置の解析について熱心にご指導いただくと共に、核融合材料の損傷について熱心に御教授、御討論いただきました。また本論文の作成にあたり多くの貴重な御助言を賜りましたこと、心より厚く御礼申し上げます。また、昇温脱離装置を用いた解析や実験結果の考察に際し、多くの貴重な御助言をいただきました核融合科学研究所助教　時谷政行先生に深く感謝いたします。

富山大学水素科学同位体研究センター教授　波多野雄治先生には、学部での卒業研究を通じて研究活動を行うための基礎と心構えを熱心に御教授いただきました。また、卒業後もトリチウムを用いた本研究の遂行にあたり、懇切丁寧な御指導を賜りました。心より厚く御礼申し上げます。

また様々な場で御助言、御指導いただいた富山大学水素同位体科学研究センター教授　松山政夫先生、教授　阿部孝之先生、准教授　原正憲先生、准教授　鳥養祐二先生、講師　田口明先生、助教　赤丸悟士先生、技術職員　阿部信介氏、博士研究員　Shi Jie 氏、学生の皆さんに心より御礼申し上げます。

シミュレーション解析を用いたタングステンに対する希ガス侵入長の解釈において、多くの貴重な御助言、御協力を賜りました核融合科学研究所助教　伊藤篤史先生、助教　高山有道先生、ならびに釧路工業高等専門学校助教　斎藤誠紀先生に深く感謝致します。

量子化学計算を用いた希ガスの拡散において貴重な御助言、御協力を賜りました核融合科学研究所助教　加藤太治先生に心より厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、技術的な御協力を頂き大変お世話になりました名古屋大学工学部　技術職員、高木誠氏に心より感謝致します。

また固体物理をはじめとし様々な面で御指導、御助言いただきました、名古屋大学エコトピア科学研究所准教授　吉田朋子先生、教授　八木伸也先生に心より御礼申し上げます。

直線型プラズマ照射装置を用いた材料照射及びプラズマの解析を行う上で多大な御支援を頂きました、核融合科学研究所助教　田中宏彦先生、名古屋大学大野研究室卒業生　山際正人氏、岡崎克也氏、平畑佑樹氏、玉越晃和氏、名古屋大学大野研究室　野杁泰幸氏に深く感謝致します。そして本研究の遂行から研究室における日常生活に至るまで、大変お世話になりました、名古屋大学大野研究室卒業生(現日本原子力開発機構　研究員)　柴田欣秀氏、名古屋大学エコトピア科学研究所助教　桑原竜弥先生、大野研究室及び八木研究室の皆様に深く感謝致します。

名古屋大学大野研究室秘書　奥優子様、名古屋大学工学研究科エネルギー理工学専攻事務職員　竹内晴子様、富山大学水素同位体科学研究センター　事務補佐員　矢後昌美様、同研究センター技能補佐員　植田佳子様には、煩雑な事務手続きを快く引き受けてくださりました。深く御礼申し上げます。

学生生活において時に叱咤激励とともに精神的に支えてくれた、友人達に心から感謝いたします。

最後に、これまで自分が思う道を選択することに対して、それを暖かく許し、

さらには専念できる環境を整え、辛抱強く見守ってくれた父、母、祖父、祖母そして家族に深く感謝致します。

2014 年 8 月

著者

研究業績

本論文に関する学術論文

2 章

1. “Comparison of Damages on Tungsten Surface Exposed to Noble Gas Plasmas”
   Miyuki Yajima, Masato Yamagiwa, Shin Kajita, Noriyasu Ohno, Masayuki Tokitani, Arimichi Takayama, Seiki Saito, Atsushi M. Ito, Hiroaki Nakamura, and Naoaki Yoshida, Plasma Science and Technology **15** (2013) 282-286.

3 章

2. “Tritium retention in nanostructured tungsten with large effective surface area”
   Miyuki Yajima, Yuji Hatano, Shin Kajita, Jie Shi, Masanori Hara, and Noriyasu Ohno, Journal of Nuclear Materials **438** (2013) 1142-1145.

4 章

3. “In situ observation of structural change of nanostructured tungsten during annealing”
   Miyuki Yajima, Naoaki Yoshida, Shin Kajita, Masayuki Tokitani, Tomotsugu Baba, and Noriyasu Ohno, Journal of Nuclear Materials **449** (2014) 9-14.

以上の研究論文に基づき、本博士学位論文が執筆された。

本論文に関する国際会議

2 章

1. “Comparison of Damages on Tungsten Surface Exposed to Noble Gas Plasmas”
   Miyuki Yajima, Masato Yamagiwa, Shin Kajita, Noriyasu Ohno, Masayuki Tokitani, Arimichi Takayama, Seiki Saito, Atsushi M. Ito, Hiroaki Nakamura, and Naoaki Yoshida, 8th General Scientific Assembly of the Asia Plasma and Fusion Association (APFA2011), November 1-4, 2011, Guilin, China, P2p1-19.

2. “Gas retention in Tungsten exposed to Noble gas plasmas”
   Miyuki Yajima, Masato Yamagiwa, Shin Kajita, Noriyasu Ohno, Masayuki Tokitani, Arimichi Takayama, Hiroaki Nakamura, Atsushi M. Ito, Seiki Saito, and Naoaki Yoshida, Plasma Conference 2011 (PLASMA2011), November 22-25, 2011, Kanazawa, Japan, 24P058-P.

3 章

3. “Hydrogen isotope retention in nanostructured tungsten with large effective surface area”
   Miyuki Yajima, Yuji Hatano, Shin Kajita, Jie Shi, Masanori Hara, and Noriyasu Ohno, 20th International Conference on Plasma Surface Interactions 2012 (PSI 2012), May 21-25, 2012, Aachen, Germany, P3-65.

4 章

4. “Characteristic of He Bubble Disappearance in Tungsten Nanostructures by Thermal Annealing”
   Miyuki Yajima, Shin Kajita , Noriyasu Ohno, Masayuki Tokitani, and Naoaki Yoshida, The 6th International Conference on PlAsma Nano Technology & Science

(IC-PLANTS 2013), February 2-3, 2013, Gero, Japan, 27E44P.

5. “Migration and Dissipation of He bubbles on Heated Nanostructured Tungsten” Miyuki Yajima, Shin Kajita , Noriyasu Ohno, Masayuki Tokitani, Naoaki Yoshida, 14th International Conference on Plasma-Facing Materials and Components for Fusion Applications (PFMC2013), May 13-17, 2013, Juelich, Germany, A213.