

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 6日現在

機関番号：63902
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22560821
 研究課題名（和文） 低エネルギー高濃度水素打込みによるタングステン格子欠陥形成メカニズムの解明
 研究課題名（英文） Elucidation of formation mechanisms of tungsten lattice defects under low-energy and dense hydrogen implantation
 研究代表者
 加藤 太治（KATO DAIJI）
 核融合科学研究所・ヘリカル研究部・准教授
 研究者番号：60370136

研究成果の概要（和文）：水素原子と空孔濃度が異常に高い状態のタングステン材料挙動の第一原理シミュレーションの結果から、タングステン原子空孔と水素原子の相互作用特性を明らかにした。格子欠陥の形成および分布に対する高濃度水素効果を定量的に評価し、核融合炉内機器材料の開発で問題となっている、高粒子束で長時間イオン照射を受けたタングステン材料でみられる異常な格子欠陥形成と水素吸蔵量の著しい増加の物理機構に関係すると思われる重要な知見を得た。

研究成果の概要（英文）：Tungsten vacancies and its interaction with hydrogen atoms were characterized based on results from first-principle simulations of a bulk tungsten containing an extraordinary high concentration of the hydrogen atoms and the vacancies. Hydrogen effects on formation and distribution of lattice defects in the bulk tungsten were evaluated quantitatively. Present results are relevant to hitherto unknown physical mechanisms which may explain anomalous behaviors of lattice defects and enhanced hydrogen retentions found in the tungsten exposed to a high flux and a large fluence of hydrogen ions, that is a big issue in nuclear fusion reactor materials researches.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：原子物理学

科研費の分科・細目：総合工学・核融合学

キーワード：タングステン・格子欠陥・水素効果・第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

通常、タングステンは水素固溶度が低い
 ため、バルク中での水素吸蔵量は小さいと考
 えられている。よって、水素同位体吸蔵量
 をできるだけ低減するために国際熱核融合
 実験炉（ITER）のダイバータ材料にタン
 グステンの導入が計画されている。しかし、重水

素イオン照射によるタングステン材料の重
 水素吸蔵量が室温でグラファイトの場合と
 同程度（ $\sim 10^{20}$ D/m²）になるという実験報告
 は少なくない。これは、結晶粒界やサンプル
 固有の欠陥の他に、イオン照射によって格
 子原子がはじき出され、生成された原子空
 孔が水素捕獲サイトになっているためだと考

られていた。ところが、2008年5月末にスペインで行なわれた Plasma Surface Interaction 国際会議で、ウィスコンシン大学（米国）の Wright 等によって報告された内容は驚くべきものであった。格子のはじき出しがほとんど無視できる低エネルギー（100電子ボルト）の重水素イオンを高フラックス（ $\sim 10^{21}$ / m^2/s ）でモリブデンに照射した結果、重水素イオンの飛程をはるかに越えて表面から数 μ メートルの深さにわたって、サンプル固有の水素固溶度に比べて3~4桁も高い濃度の重水素原子が吸蔵されていることが実験によって示された。Ogorodnikova等（J. Appl. Phys. 103, 2008, 034902）は、低エネルギーイオンの照射によってタングステンの重水素吸蔵量が室温でも高フルエンスまで飽和せず増加し続けることを実験的に示した。これらの実験結果は、格子のはじき出し以外のメカニズムによって高濃度の捕獲サイトが格子中に生成されたことを示唆している。

格子間への水素固溶度が極めて低いタングステンやモリブデンに高フラックスの低エネルギーイオンが次々と打ち込まれ、拡散や表面再結合で制限された状況下で打ち込み深さを中心に格子間水素濃度が異常に高くなった場合、固溶限のために水素原子が析出するための何らかのメカニズムが働くだろう。可能な析出形態のひとつとして、原子空孔に水素原子が結合したクラスタが考えられる。研究代表者等により、タングステン格子の単原子空孔に、1 eV程度の大きな結合エネルギーで水素原子が多重捕獲され得ることが第一原理計算の結果報告された（J. Plasma Fusion Res. Ser. 8, 2009, 404）。また、高水素圧下では水素原子を多重捕獲した原子空孔が安定化し、熱的原子空孔濃度が増加するという統計熱力学モデルが、深井等によって既に提案されていた（Fukai *et al.*, J. Japan Inst. Metals 61, 1997, 663）。

これらの知見から、研究代表者は、水素を多量に打ち込まれたタングステン結晶粒内でも水素原子を多重捕獲した原子空孔が形成され、水素吸蔵量の増加に寄与しているのではないかとこの着想に至った。しかし、その物理機構の全体像を把握するためには、未だ解明されていない素過程の問題が残っていた。また、同様のタングステン材料でも、水素同位体吸蔵量の測定値に大きな不確定誤差があることも知られていた。これは、実験的に制御することが難しい不純物の影響や、材料中の欠陥特性に関する知見の不明確さによるところが大きいと考えられ、理論的な究明が望まれていた。

2. 研究の目的

よって、本研究では以下の点を理論的に究明することを目的とした。

- (1) タングステンの原子空孔と水素原子結合体の電子・振動状態、および熱力学特性。
- (2) タングステン中の格子欠陥形成・不純物分布における高濃度水素効果の定量化。

3. 研究の方法

- (1) 欠陥形成エネルギーや水素原子との相互作用エネルギーの第一原理計算

タングステン原子空孔の特性や水素原子との相互作用を偏見のない方法で研究するためには、経験的な原子間相互作用ポテンシャルを用いず、量子力学的に得られる電子密度分布に基づいた方法が必要である。そのために、密度汎関数理論（DFT）を用いて、タングステン格子中の欠陥の形成エネルギーや水素原子との相互作用エネルギーを計算する。密度汎関数理論では、多体凝縮系のシュレーディンガー方程式に相当する1粒子方程式（コーン-シャム法、図1）を解くことで、系の電子密度分布を得ることができる。

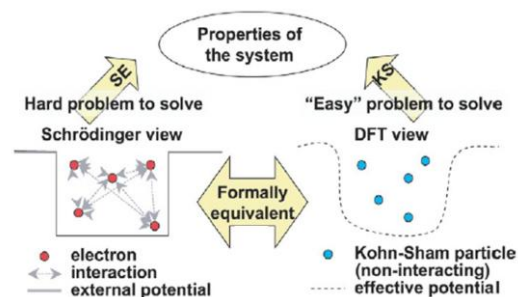


図1 コーン-シャム密度汎関数理論

- (2) 擬ポテンシャル法と平面波基底展開

タングステン原子1個当たり74個の電子を全て取り扱おうと、多数のタングステン原子を含む系では計算コストが極めて高くなる。それを避けるために、本研究では、周辺の原子との相互作用に直接関与する6個の価電子のみ陽に取り扱う。残りの内殻電子の影響は擬ポテンシャル法を用いることによって価電子の波動関数に反映される。価電子の波動関数を平面波基底で展開してエネルギー行列要素を計算する。これにより、計算上、原子1個あたりの電子数が少なくなり、多数のタングステン原子を取り扱うことが格段に容易になる。

- (3) スーパーセル最適化構造の並列計算

最大250個のタングステン原子から成る（周期境界条件つき）スーパーセルの内部に原子空孔や水素原子を配置した系に対して、擬ニュートン法、共役勾配法、Damped分子動力学法などを用いたグローバルな構造緩和計算を、MPI（Message Passing Interface）並列計算機により高速に行う。

- (4) 水素原子クラスタ振動状態の調和振動近似解析

原子空孔に多数の水素原子が結合して形

成されるクラスタの振動状態を解析するため、平衡点の周りの調和振動近似でのヘッセ (Hessian) 行列要素を差分近似により計算し、ヘッセ行列の固有値と固有ベクトルを求める。

(5) Bader 法による不純物周辺の電荷移行の評価

タングステン中の不純物粒子の挙動に大きな影響を与える不純物粒子周囲の局所的な電荷移行を、Bader 法を用いて評価する。Bader 法は、平面波基底で計算された電子密度分布から、不純物原子周囲に局在した電子密度を抽出することができるため、平面波基底を用いる本研究に適している。

(6) 不純物拡散における水素濃度効果の理論モデル

タングステン中の不純物 (例えば炭素原子) の拡散における周囲の水素濃度効果を定量的に評価するために、遷移状態理論と平均場近似に基づいた理論モデルを用いる。

4. 研究成果

(1) タングステン原子空孔形成エネルギーに対する界面エネルギー補正効果の評価

原子空孔の中心では、周囲よりも電子密度が小さく、周囲との境界で電子密度分布が急激に変化し界面を形成している。一般化勾配近似を用いた密度汎関数理論で求めたタングステン原子空孔形成エネルギーに対して、界面エネルギー補正 $\Delta\epsilon = 1.77 \times 10^{-2} \text{ eV/\AA}^2$ を近似的に求め、より正確な形成エネルギーの計算を試みた。その結果、単原子空孔の場合には、界面エネルギー補正効果は形成エネルギーを 10% 以上も増加させることが分かった。

タングステンのような電子密度の高い金属で原子空孔の界面エネルギー補正を評価した例は初めてで、タングステン材料の第一原理計算を行ううえで配慮すべき重要な知見が得られた。

(2) 水素原子捕獲による二重原子空孔の安定化機構の解明

タングステン (体心立方格子) の二重原子空孔の形成エネルギーを計算した結果、(従来までの多くの理論計算の結果と反し、) 二重原子空孔の形成エネルギーは 2 つの単原子空孔の形成エネルギーの和とほぼ同じかそれよりも大きな値となり、二重原子空孔が熱的に不安定で分解しやすいことを示した。一方、電界イオン顕微観察で測定された二重原子空孔濃度から推定される形成エネルギーは、単原子空孔の形成エネルギーの和よりも十分小さく、二重原子空孔が熱分解に対して安定であることを示している。この一見矛盾する結果は、電界イオン顕微観察によって同定された二重原子空孔が、実は水素原子と結合した状態であると仮定すれば説明できる。一般に材料中の水素原子を同定することは困難であり、電界イオン顕微観察だけでは二

重原子空孔に水素原子が結合しているかどうかを判別することはできない。実際に、実験から推定される形成エネルギーは、二重原子空孔に水素原子を 1 個結合させた複合体の形成エネルギーとほぼ等しいことが確かめられた (図 2)。また、水素原子の結合エネルギーは単原子空孔の場合よりも 30%~50% も大きな値を示し、二重原子空孔とより強く結合することを明らかにした。

本成果は、これまで経験的に予想されていたタングステン原子空孔と水素原子の相互作用特性を、偏見のない第一原理に基づいた理論によって示したもので、タングステン中の水素吸蔵に関係する欠陥の特性についての理解を深めたとともに、材料特性の研究において第一原理計算の有用性を示した好例でもある。

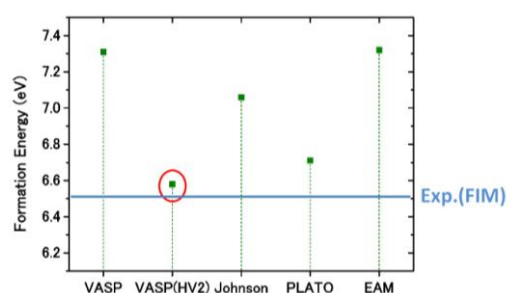


図 2 二重原子空孔、およびそれに水素原子が 1 個結合した複合体 (図中 HV2) の形成エネルギーの比較。VASP は本計算結果、Johnson, PLATO, EAM は他の理論計算値。FIM は電界イオン顕微観察による実験値。

(3) 単原子空孔に多重捕獲された水素原子の振動状態の解析

水素原子が 1~3 個結合したクラスタについて、振動の基準座標とゼロ点振動エネルギーを計算した (表 1)。その結果を詳細に解析することにより、以下のような振動モードの特徴とそれに現れる水素原子の相互作用効果が明らかになった。これにより、水素原子クラスタの振動エントロピーなどの熱力学量の詳細計算や、熱分解機構のミクロスコピックなモデリングを行うために重要な知見が得られた。

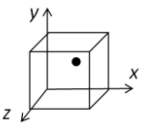
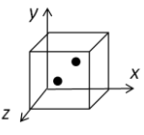
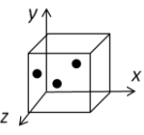
① 水素原子の移動に必要な活性化エネルギー障壁の高さに応じて、原子空孔を囲む面に垂直方向の振動エネルギーが際立って大きく、面に平行な振動エネルギーは小さい。したがって、水素原子は原子空孔の面に平行な経路を通過して隣接する格子間位置に解離する。

② 水素原子が 2 個結合したクラスタの xy 方向の振動には水素原子同士の相関がみられ、2 つの水素原子が同位相で変位する場合 $(x, x)(y, y)$ の方が、逆位相の場合 $(x, -x)(y, -y)$ より振動エネルギーが明ら

かに小さい結果となった。

③ 3個の水素原子が結合したクラスタの場合には、水素原子同士の相互作用によって、面に垂直方向に変位する3つの振動モード $(0,0,x)$ $(z,z,0)$ $(z,-z,0)$ の振動エネルギーに分裂が生じる。また、面に平行方向の振動モードにも、 $(-x,x,z)$ を除いて、相互作用の影響によって振動エネルギーの増加がみられた。

表 1 タングステン単原子空孔（立方体）と結合した水素原子（●）クラスタの基準座標とゼロ点振動エネルギー（meV）。

	Q_μ	$h\nu_\mu$
	x	15
	y	21
	z	172
	(x,x)	4
	$(x,-x)$	17
	(y,y)	5
	$(y,-y)$	26
	(z,z)	173
	$(z,-z)$	175
	$(0,0,x)$	192
	$(x,x,0)$	76
	$(0,0,y)$	37
	$(y,y,0)$	85
	$(y,-y,0)$	87
	$(z,z,0)$	161
	$(z,-z,0)$	162
	$(x,-x,z)$	82
	$(-x,x,z)$	15

(4) 固溶した不純物粒子の拡散に対する周辺水素濃度効果の定量的評価

水素イオンまたはプラズマ照射時に混入する不純物との混合層は、タングステン中とは異なる水素輸送係数と水素吸蔵量を与える。実際のダイバータ壁表面でも不純物との混合層が形成されていると考えられる。実験的に不純物の影響を制御することは難しいため、その効果の理論的評価が大変重要である。本研究では、タングステン表面の炭素原子との混合層の深さ分布を知る上で重要な炭素原子の拡散係数に対して、周辺の水素濃

度の上昇がどのような影響を与えるかについて理論的な評価を行った。その結果、以下のような新たな知見を得ることができた。

① タングステンに固溶した炭素原子と水素原子との相互作用エネルギーの第一原理計算を行い、近接した場合には斥力型の相互作用（負の結合エネルギー）を示すことを明らかにした（図 3）。Bader 法を用いて周囲のタングステンからの電荷移行を計算した結果、炭素原子と水素原子は共に負に帯電していることが分かり、これが近接した時の斥力相互作用の原因であると考えられる。

② 遷移状態理論によって炭素原子の拡散係数を評価した。周辺の水素原子との相互作用効果は平均場近似を用いて考慮し、近接斥力相互作用によるサイトブロッキング効果も統計的に取り入れた。その結果、水素原子との斥力相互作用により炭素原子の移動の活性化エネルギーが大きく低下し、周辺水素濃度の上昇に伴って炭素原子の格子間拡散係数は大きく増加することが示された（図 4）。これは、高エネルギーイオン照射によるいわゆる照射誘起拡散とは異なり、高濃度水素との相互作用に起因する水素誘起拡散とでも呼ぶべきもので、低エネルギー高粒子束イオン照射に曝されるダイバータ表面で予測される不純物拡散促進の新しい機構を提案した。

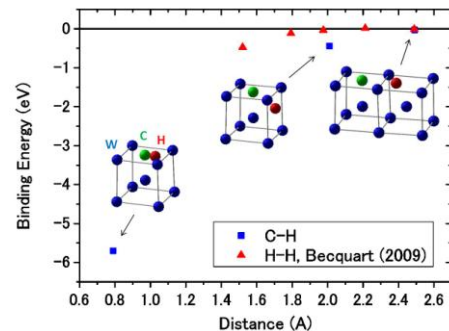


図 3 タングステン格子間の炭素原子と水素原子の結合エネルギーの第一原理計算結果。

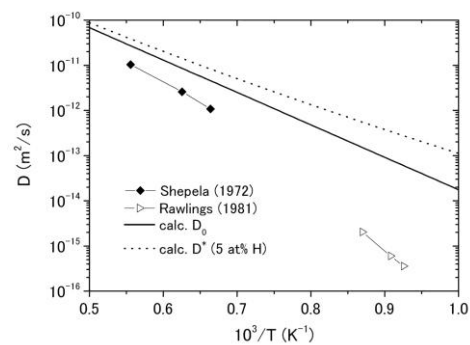


図 4 タングステン中に固溶した炭素原子の格子間拡散係数。実線が炭素原子固有の拡散係数、点線は水素濃度 5% の効果を含めた場合の理論予測。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計9件)

- ① D. Kato, H. Iwakiri, K. Morishita, Formation of vacancy clusters in tungsten crystals under hydrogen-rich condition, Journal of Nuclear Materials, 査読有, Vol.417, 2011, 1115-1118
DOI:10.1016/j.jnucmat.2010.12.211
- ② D. Kato, H. Iwakiri, K. Morishita, T. Muroga, Interstitial diffusion of C interacting with ambient H in tungsten crystals, Plasma and Fusion Research, 査読有, Vol.6, 2011, 2405062 (4pp)
DOI:10.1585/pfr.6.2405062

[学会発表] (計11件)

- ① 加藤太治, 磁場核融合炉プラズマ対向壁と水素相互作用の原子過程とシミュレーション, 第8回核融合エネルギー連合講演会, 2010年6月11日, 高山市民文化会館
- ② D. Kato, First-principle Calculations of Hydrogen Interaction with Vacancies and Dissolved Atoms in Tungsten, Joint International Conference on Supercomputing in Nuclear Applications and Monte Carlo 2010, 2010年10月19日, 一ツ橋記念ホール
- ③ 加藤太治, タングステン中に固溶した不純物原子と水素相互作用の第一原理計算, プラズマ・核融合学会第27回年会, 2010年11月30日, 北海道大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 太治 (KATO DAIJI)

核融合科学研究所・ヘリカル研究部・准教授

研究者番号：60370136

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：