

令和元年6月10日現在

機関番号：63902

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H05563

研究課題名(和文) 金属種・希ガス種の比較による繊維状ナノ構造形成機構の理論的解明

研究課題名(英文) Theoretical Research in Formation Mechanisms of Fuzzy Nano-structures by Comparison among Noble Gases and Metals

研究代表者

伊藤 篤史 (Ito, Atsushi M.)

核融合科学研究所・ヘリカル研究部・准教授

研究者番号：10581051

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,900,000円

研究成果の概要(和文)：ヘリウムプラズマ照射によってタングステン表面に誘起される繊維状のナノ構造「ファズ」に関して、シミュレーションによる形成機構を解明に取り組んだ。本現象を扱う為に新しい手法開発に注力し、BCA-MD-KMC三連ハイブリッド法の開発、不純物原子の経路自動探索法の開発、分子動力学のポテンシャルコードを数式から自動生成するメタコンパイラの開発などを行った。これらを駆使し、ファズの成長をシミュレーションで再現する事に成功した。成長メカニズムとして、ヘリウムバブルの破裂の後に、スパッタリングと再堆積現象が繰り返されることがタングステン原子の輸送を引き起こしているという全く新しいメカニズムを発見した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究を通じて開発されたBCA-MD-KMCハイブリッド法は、原子レベルの計算のまま100秒までの照射現象をシミュレート可能にした画期的な手法であり、プラズマと固体物質の界面現象(プラズマ物質相互作用)に対して広く応用可能な手法である。産業界では半導体プロセスや薄膜コーティングに展開可能で、成功すれば飛躍的な製品開発の向上に繋がる可能性があり、現在は産学連携研究を展開中である。また、動的モンテカルロの経路探索法やメタコンパイラも、プラズマ・核融合分野以外での物質材料シミュレーションに広く展開可能なもので、今後の分野融合的発展が期待できる。

研究成果の概要(英文)：We investigated the formation mechanism for "fuzz" which is a fuzzy nanostructure induced on the tungsten surface by helium plasma irradiation. We developed the BCA-MD-KMC triple hybrid method, the method to find automatically path of the impurity atom in material, the meta-compiler to generation the simulation code for potential model in molecular dynamics from mathematical expressions. Using these, we succeeded in reproducing the growth of fuzz by simulation. As a growth mechanism, it has come to discover an unexpected mechanism in which repeated sputtering and re-deposition phenomena cause transport of tungsten atoms after burst of helium bubbles.

研究分野：プラズマ物質相互作用

キーワード：プラズマ壁相互作用、ヘリウムプラズマ、タングステン、分子動力学、ハイブリッドシミュレーション、動的モンテカルロ法、二体衝突近似、ナノ構造

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

地球上でプラズマ研究・核融合研究を行う際には、プラズマを発生させる真空容器が必須であり、プラズマと容器の内壁の固体が接触する「プラズマ壁相互作用」が起こる。プラズマは固体・液体・気体の物質の三態に続いて高温になると現れる第4の状態であるが、液体と気体を飛び越えてプラズマと固体が接触するので、不思議な現象が数多く起こる。このプラズマと固体の接触を積極的に利用して半導体や薄膜コーティング等のものづくりに役立てる場合も含まれ、より一般的な総称として「プラズマ物質相互作用」とも呼ばれる。

核融合研究においては、核融合プラズマを収める真空容器には、高温のプラズマに耐えられるよう、炭素材やタングステン材といった非常に丈夫な材料を用いる必要がある。特にダイバータと呼ばれる不純物の掃き出し口となる部分では、ITERを始めとしてタングステン材料をアーマー材として利用することが検討されている。ダイバータで受けとめるプラズマには、核融合燃料となる水素同位体イオンの他に、燃焼後の生成物であるヘリウムイオンが想定される。そこで、大型装置だけでなく直線型装置などの比較的小型の装置で、タングステン材料へのヘリウム照射実験が行われてきた。その過程で見つかったのが、本科研費研究で取り扱った繊維状ナノ構造の形成現象である。

タングステン材料にヘリウムプラズマを照射すると、ヘリウムが固体内で自己凝集してヘリウムバブルと呼ばれる無数の気泡が生成される。さらにヘリウムプラズマ照射を続けると、タングステン表面の凹凸が成長し、「ファズ」と呼ばれる繊維状の構造が伸びてくる[1,2]。ファズは数十ナノメートルの太さを持ち、長さになると0.1  $\mu\text{m}$  から数  $\mu\text{m}$  に及び、液中ではなく固体中にヘリウムの気泡が発生する事がすでに自然環境では見られない現象であるが、繊維状のナノ構造の成長は、全く未知の現象であった。プラズマの入射エネルギーは数十 eV 程度であり、プラズマでプロセッシング加工等をする場合と比べてかなり低く、ヘリウムがトリガーとなって金属が自発的にファズを形成していると予想されていたが、そのメカニズムは良く分かっていない状況であった。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究の目的は、理論・シミュレーションによる研究を展開し、ヘリウムバブルとファズ構造の形成メカニズムを解明することである。研究開始時点で既にファズに関する実験研究が多く展開されていたが、理論・シミュレーションによる研究は少ない。実験では、タングステン以外の金属においても、ヘリウムプラズマ照射によってヘリウムバブルと、表面ナノ構造が形成される例が報告されはじめた状況であった。また、ヘリウムプラズマ以外の希ガスプラズマを照射した場合には、我々の理論予測ではヘリウム同様にバブルが形成すると考えられたが、実験ではバブルや繊維状ナノ構造の形成の前に、スパッターリングによる表面損耗が起こってしまう状況であった。このようなタングステンとそれ以外の金属、ヘリウムとそれ以外の希ガスの比較をヒントに、繊維状ナノ構造の形成メカニズムを解明することを目指した。そして何よりも、単なる理論的なメカニズムの提唱だけではなく、それを取り入れたシミュレーションによって実際に繊維状ナノ構造の「生える」過程を再現して見せることを最終的な目的とした。

(2) 加えて、繊維状ナノ構造の発生機構は、プラズマ照射下における非平衡かつマルチスケールな物理機構の複合過程となっており、既存のシミュレーション手法で扱えるものではない。そこで、新しいシミュレーション手法の開発も積極的に行い、同時にプラズマ物質相互作用シミュレーションへ広く展開できるものを目指した。

## 3. 研究の方法

(1) プラズマ物質相互作用研究においては、ミクロな物理現象を扱う為に、原子レベルのシミュレーションを駆使するのが一般的である。分子動力学(MD)、二体衝突近似(BCA)、動的モンテカルロ法(MC)、密度汎関数理論(DFT)計算などの手法を使い分けて、各階層の現象を調べることになる。我々は、コードのほとんどを自前で開発している強みを生かし、複数のコードを連結したハイブリッド計算手法を開発し、プラズマ照射下の現象の再現性を向上させることとした。

まず、プラズマ照射下では、プラズマから材料へ入ってくる粒子の入射頻度(フラックス)と、材料内での粒子の拡散速度の競争が重要である。これを計算するシミュレーション手法として、プラズマ粒子の入射過程をBCAで扱い、材料内での粒子拡散をKMCで扱う、BCA-KMCハイブリッド法を開発し、水素を例に照射下の動的リテンションを調べた。ヘリウムではなく水素としたのは、ヘリウムバブル形成という別の過程が始まってしまうことを防ぎ、純粋に入射頻度と拡散速度の競争を議論するためである。

(2) 続いて、ヘリウムバブルの形成から、ファズ構造の形成までを想定した手法としてBCA-MD-KMC三連ハイブリッド法を開発した。これは研究開始段階までに行っていたMD-MCハイブリッド法と、先のBCA-KMCハイブリッド法を合わせたものである。

本手法では、プラズマからのHe粒子の入射過程をBCAで解き、材料中で一旦停止し不純物となった後のHeの拡散過程を格子KMCで解く。KMCにおいてHeは表面を介して真空中に放出されるかバブルにトラップされる。これを暫く繰り返したら、一定時間だけ系全体のMDシミュレーションを温度一定環境下で行う。温度制御にはLangevin熱浴を用いた。MDにより、バブル

の応力によるタングステン格子が歪みや表面破裂が模擬できる。その後、また BCA-KMC 過程に戻り、これを繰り返す。経過時間は主に BCA-KMC 過程での経過時間になる。時間の見積もりは KMC の理論に従って、全イベントの発生確率の逆数が、BCA-KMC 過程の 1 ステップあたりの経過時間の期待値となる。

また、BCA 部分に関しては、BDOG コードを新規に開発することで、MD や KMC コードといった C++コードとの連結を可能にした。また、BDOG コードは Ziegler[3]および Eckstein[4]の BCA 理論を基に作られており、パラメータは ACAT コード[5,6]と互換、ターゲット材料は任意の原子配置を対象とできるように AC T コード同様[7]の作りとなっている。また、MD と粒子情報に関するリソースを計算中に共有できるよう、領域分割法にも対応した計算が可能となっている[1]。さらに、バブルの破裂等で凹凸のできた表面での原子の弾き出し閾値の変化をより現実的に再現できるよう、結合エネルギーと同様に原子の弾き出し閾値もタングステン原子の結合数の平方根に比例するように改良した。

(3) タングステン以外の金属中での凝集過程を調べる方法として、密度汎関数理論によるエネルギーの算出を行った。格子間、および、単空孔におけるヘリウム結合エネルギーを比較し、バブルの出来やすい金属について調べた。

続いて、算出した結合エネルギーからヘリウム配置を変数としたエネルギーモデルを構築し、動的モンテカルロコードを開発した。これを用いてヘリウム照射環境中でのヘリウムバブルの形成とフラックスの関係を調べた。

(4) 不純物拡散動的モンテカルロシミュレーションの移動経路自動探索法の開発

材料中に入射したプラズマ粒子は、前述のように材料内部を拡散して移動する。一般的にプラズマ粒子は水素やヘリウムといった軽元素であり、材料を構成する金属や炭素・シリコンと比べて軽いので、拡散は速いと考えられる。しかし、現実の拡散は母材原子の間隙を通ることによる原子の移動であり、母材原子の配置（位置関係）によって、拡散経路は異なる。タングステンのような金属原子においても、プラズマ照射の対象になるものは粒界を多く持つ多結晶材料である。粒界付近では母材原子の並びがバルクのように配列していないので、拡散経路が異なる。そのような場合の拡散経路は複雑であり決して既知ではない。

そこで、任意の母材原子構造に対して、拡散経路を自動で探索する手法の開発を行った。本手法では、広い空間に配置された母材原子に対して、半径 1.0~2.0nm 程度の球状の局所領域を切り出す。切り出された局所領域の中心部に不純物原子を配置し、構造緩和を行う。この時の構造緩和は、MD を利用する。そして緩和後の不純物原子の位置を、拡散における局所安泰サイトとみなす。中心点を 0.1nm 程度ずらして再び局所領域を切り出し、次の局所安定サイトを見つめる。この操作を全空間を隙間なく覆い隠すように繰り返せば、おおよそ全ての局所安定サイトを見つめることができる。続いて、隣り合う局所安定サイト二つが入るような局所領域を再び切り出し、その局所領域内で、安定サイト間を結ぶ経路に対して Nudged Elastic Band (NEB) 法を適用し、移動障壁エネルギーとする。ただし、ここでの NEB は DFT ではなく MD のポテンシャル上で行う。さらに同様の操作を全ての局所領域間で行う。このようにすれば、全空間における移動経路と移動障壁エネルギーを割り出すことができる。

さらに、本手法において切り出すべき局所領域の数、ならびに付随する構造緩和は NEB の回数は、母材原子数に比例して増加する。ただし、それぞれ独立に実行することができる。この特徴を生かし、Multi-Program-Multi-Data (MPMD) 型の並列化を施して、マルチ CPU 環境下で、各局所領域の計算を、各 CPU で並行して行うコードを開発した(図 1)。核融合科学研究所のスーパーコンピュータ Plasma Simulator 上では、約 70000 コアの CPU が存在し、7 万力所の局所領域の計算を 0.1 秒程度で終了させることが可能である。

(4) メタコンパイラ DAMA とポテンシャル開発

また、MD 用の相互作用ポテンシャルの開発に関して、想定以上の成果がメタコンパイラ DAMA の提唱・開発である。メタコンパイラ DAMA は、原子間相互作用を表現する関数数式を TEX 様のテキスト形式で入力すれば、それを解析して MD 用のコードを自動生成するものである。この際、数式の微分も自動的に行って原子に働く力や応力も計算できるコードになるため、そのまま MD シミュレーションが可能となる。さらに関数内のパラメータの微分値も計算できるため、ポテンシャルモデル開発におけるパラメータの最適化が容易になる。本手

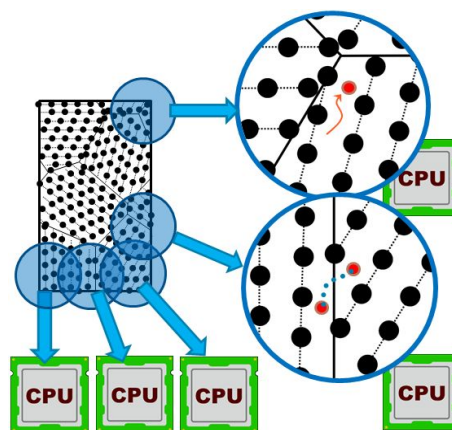


図 1 : MD を用いた KMC 移動経路の自動探索の概念図。対象となる母材原子配置から、局所領域を切り出して構造緩和や NEB を行い、移動経路と移動障壁エネルギーを洗い出す。局所領域の計算は各 CPU で並行して行う。

法は MD の普及のネックになっているポテンシャルモデルのコード化の障害を取り除き、分野を問わず産学での MD 利用を促すことができると期待される。本手法は特許出願中である。

本研究にて開発した手法はプラズマ物質相互作用だけでなく材料物質研究一般に応用可能で将来の展開が期待できる。

#### 4. 研究成果

(1) BCA-KMC ハイブリッド法を用いて、水素プラズマ照射下における動的リテンションのフラックス依存性について調べた。照射下の材料中にはプラズマから水素原子が次々に供給されるが、拡散速度が速ければ水素は表面に辿り着き真空へ抜ける。その供給と放出の競争によって、タングステン材料内部のリテンション量が時々刻々変化すること過程を調べた。フラックスと拡散係数を 2 つの変化パラメータとして、パラメータを変えながらシミュレーションを行った。当然、フラックスの上昇と共にリテンション量の増加速度が大きくなり、拡散係数  $D$  の増加と共にリテンション量の増加速度は小さくなる。照射を続けると、リテンション量は飽和するが、フラックスの増加ならびに拡散係数の増加とともに飽和時のリテンション量も増加および減少する。その際に、フラックスと拡散係数の比  $1/D$  が同じならば、リテンション量も一致するスケール則を発見した。このスケール則は核融合炉のダイバータや第一壁での動的リテンション予測の算出に利用できると期待できる。

(2) 前項の事項から、繊維状ナノ構造の形成においても、プラズマの入射頻度(フラックス)と、材料中の He の拡散・凝集現象の競争が重要であると推測した。そのためには、実験と同等の入射フラックスをシミュレーションで実現する必要があった。

その為に、BCA-MD-KMC 三連ハイブリッドシミュレーション手法を完成させ、実験同様のフラックスの再現を可能とした。実験におけるフラックスは  $10^{20} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  -  $10^{24} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  であるが、これはシミュレーションで対象とする  $10\text{nm} \times 10\text{nm}$  程度の表面積に対しては、 $10 \text{ ns}$  から  $100 \mu\text{s}$  に一度の間隔で粒子が飛来することに相当する。一方で、典型的な MD シミュレーションを例に取れば、シミュレーションで扱える時間スケールは精々  $\mu\text{s}$  程度であり、成長に十分な量のヘリウム入射を模擬できない。対策としてフラックスを 6 桁程度上げる計算がよく行われているが、非現実的に高いフラックス環境下であり、現実の模擬にはなっていないと考えられる。我々が開発した BCA-MD-KMC では、実験と同じ  $10^{22} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  のフラックスを採用しながらも、たった 40 日間の計算で、100 秒相当の照射時間の模擬を行うことができた。これはひとえに、照射過程と拡散過程を BCA と KMC で簡略化かつ高速化したことによる恩恵である。

完成した BCA-MD-KMC ハイブリッド手法を利用してシミュレーションを実施した。系の設定は、入射フラックスを  $1.4 \times 10^{22} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  と名古屋大学 NAGDIS-II と同様にした。ターゲットはタングステン(111)表面を持ち表面積は  $20.4 \text{ nm} \times 20.4 \text{ nm}$ 、深さ方向に  $33.3\text{nm}$  の厚みを持ち、表面平行方向は周期境界条件を課した。入射方向は表面に垂直で、入射エネルギーは  $100\text{eV}$  とした。材料の温度は  $1100\text{K}$  で Langevin 熱浴で温度コントロールを行い、抵抗パラメータは  $\gamma = 0.952 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$  とした。ただし、MD 時に材料下層の原子は固定されている。MD 部分の時間ステップは  $1.05 \times 10^{-15} \text{ s}$  である。BCA-KMC パートと MD パートの繰り返しに関し、前者が 108 ステップ経過したら後者に切り替わり、後者が 103 ステップ経過したら再び前者に切り替わる。本計算の結果、40 日間相当の計算時間で、100 秒間の照射実験に相当するシミュレーションが達成できた。この間に  $5.6 \times 10^8$  回の入射が行われている。図 2 は 16 秒経過時点の表面の様子である。原子の色は原子位置(高さ)を示しており、元の表面より高いところにいる原子は赤く、それより低いところに位置する原子は黄色・緑・青で描かれている。この図から表面から生えていることが見て取れる。

成長過程のうち、実験と比較可能な点として、繊維状ナノ構造の高さの時間変化が挙げられる。繊維状ナノ構造の高さが照射時間の平方根に比例する点が実験と本計算で一致している。本計算では 100 秒の照射で  $25\text{nm}$  の高さに達したが、これも実験とオーダーで一致する。また、実験で報告のある、ある照射量(incubation fluence)に達してからしか成長が始まらない点も再現できた。ただし、実験の incubation fluence が  $1024 \text{ m}^{-2}$  であるのに対し、本計算は 1桁少ない  $1023 \text{ m}^{-2}$  であった。この点は一度バブルにトラップされた He のデトラップ過程が入っていないなど、既存の KMC モデルに原因があると考えられ、今後の改善が必要である。しかしながら、今のところ本計算は incubation fluence の存在を再現できた唯一の手法である。

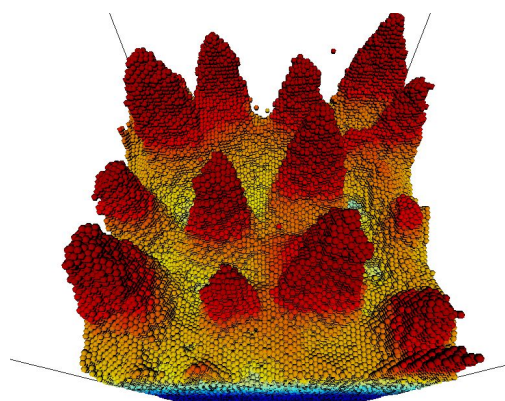


図 2 : BCA-MD-KMC シミュレーション結果。照射時間で 16 秒経過時点。赤い色は元の平坦な表面よりも高く成長した部分、色がオレンジから青に移るにつれ、元の高さより低くなった部分である。

さらに、シミュレーションの結果から、繊維状ナノ構造の成長過程には、プラズマによる He の過飽和注入とそれによるバブルの形成だけでなく、バブルの表面破裂で凹凸のできた表面においてタングステン原子がスパッタリングと再堆積を繰り返すことが必要であることが発見できた。これはこれまで想定されていなかった新しい成長メカニズムである。

(3) さらに、金属間の違いを明らかにするため、ヘリウム照射中のバブル形成量を金属種ごとに調べた。その為に、DFT による He 凝集や拡散に関する各種物性値を利用して、タングステン以外の金属における He の拡散・凝集に関する KMC モデルを構築した。入射フラックスと温度を変数として He バブル形成するか否かを調べたところ、バブル形成が可能なのは限られた変数領域 (ウィンドウ) だけであり、それは金属中の He の拡散係数と He 同士の結合エネルギーで決まることが分かった。

また、メタコンパイラ DAMA を利用してタンタルのポテンシャルモデルを開発し、ヘリウムバブル形成に関するタングステンとタンタルの比較を、分子動力学によって行い、上記の KMC の計算結果をサポートするデータを得た。

#### < 引用文献 >

- S. Takamura, N. Ohno, D. Nishijima and S. Kajita, Plasma, Fusion Res. 1, 051 (2006).  
S. Kajita, W. Sakaguchi, N. Ohno, N. Yoshida and T. Saeki, Nucl. Fusion 49, 095005 (2009).  
J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, "The Stopping and Range of Ions in Matter", Vol. 1, edited by J.F. Ziegler, pp 24-49, PERGAMON PRESS, INC. 1985.  
W. Eckstein, "Computer Simulation of Ion-Solid Interactions", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1991.  
Y. Yamamura and Y. Mizuno, Inst. Plasma Phys. Nagoya, University, IPPJ-AM-40 (1985).  
Y. Yamamura and W. Takeuchi, Nucl. Instrum. Methods B29, 461 (1987).  
A. Takayama, S. Saito, A. M. Ito, T. Kenmotsu, and H. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 01AB03.

#### 5 . 主な発表論文等

##### [ 雑誌論文 ] ( 計 1 2 件 )

- A. M. Ito, A. Takayama, and H. Nakamura, "Triple Hybrid Simulation Method for Tungsten Fuzzy Nanostructure Formation", Plasma Fusion Res., 13 (2018) 3403061, 査読有, DOI: 10.1585/pfr.13.3403061  
A. M. Ito, S. Kato, A. Takayama, and H. Nakamura, "Automatic Kinetic Monte-Carlo Modeling for Impurity Atom Diffusion in Grain Boundary Structure of Tungsten Material", Nuclear Materials And Energy, 12 (2017) 353-360, 査読有, DOI: 10.1016/j.nme.2017.04.010  
K. Omori, A. M. Ito, 他 5 名, "First principle calculations of energy of agglomerated helium in the period 6 elements", Nucl. Mater. Energy 16 (2018) 226-229, 査読有, DOI:10.1016/j.nme.2018.07.003  
K. Omori, A. M. Ito, 他 5 名, "Comparison between helium plasma induced surface structures in group 5(Nb, Ta) and group 6 elements (Mo, W)", J. Appl. Phys. 121 (2017) 155301, 査読有, DOI: 10.1063/1.4981128  
A. M. Ito, 他 16 名, "Hybrid simulation research on formation mechanism of tungsten nanostructure induced by helium plasma irradiation", J. Nucl. Mater. 463 (2015) 109-115, 査読有, DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.01.018

##### [ 学会発表 ] ( 計 3 7 件 )

- A. M. Ito, A. Takayama, H. Nakamura, "The growth of tungsten fuzzy nanostructure by BCA-MD-KMC multi-hybrid simulation", 2nd Asia-Pacific Conference on Plasma Physics, Kanazawa, Japan, Nov. 12-17 (2018), 招待講演.  
A. M. Ito, A. Takayama, H. Nakamura, "Development of BCA-MD-KMC multi-hybrid simulation method for fuzzy nanostructure formation", The 23th International Conference on Plasma-Surface Interaction, Princeton, U.S., Jun. 18-22 (2018).  
A. M. Ito, S. Kato and H. Nakamura, "BCA-KMC Hybrid Simulation with Meta-Modeling for Hydrogen Dynamic Retention in Tungsten Material", IAEA Fusion Energy Conference, Kyoto, Japan, October 17-22 (2016), MPT/P5-23.  
伊藤篤史, "分子動力学に向けた多体ポテンシャル関の自動コード生成を行うメタコンパイラ DAMA の開発" 第 30 回分子シミュレーション討論会, 2016 年 11 月 30 日 - 12 月 2 日, 大阪大学豊中キャンパス

〔図書〕（計 1件）

プラズマ・核融合学会編、共著：伊藤篤史、"プラズマシミュレーション"、京都大学学術出版会、2018、404、（7.4.1節,pp378-390）

〔産業財産権〕

出願状況（計 1件）

名称：数式処理方法

発明者：伊藤 篤史

権利者：伊藤 篤史

種類：特許

番号：特願 2016-180966

出願年：2016年

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www-fps.nifs.ac.jp/ito/>

より一般向けの解説資料（和文、オープンアクセス）として

高村秀一，梶田信，伊藤篤史，吉田朋子，藪内敦，上田良夫，プラズマ・核融合学会誌、小特集"ヘリウムプラズマで誘起する金属表面の繊維状ナノ構造"，Vol.94.6，J. Plasma Fusion Res. Vol.94，No.6（2018）294-326.

[http://www.jspf.or.jp/Journal/PDF\\_JSPF/jspf2018\\_06/9406SPa11.pdf](http://www.jspf.or.jp/Journal/PDF_JSPF/jspf2018_06/9406SPa11.pdf)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。