

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560998

研究課題名(和文) プラズマ・壁相互作用研究ツールとしてのグロー放電発光分析の高度化

研究課題名(英文) Development of new measurement techniques for application of glow discharge optical emission spectroscopy to plasma-surface interaction studies

研究代表者

波多野 雄治 (Hatano, Yuji)

富山大学・水素同位体科学研究センター・教授

研究者番号：80218487

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：核融合実験装置のプラズマ対向壁表面に形成される堆積層中の水素同位体挙動と、それに及ぼすHeの影響を明らかにすることは、プラズマの安定制御とトリチウム滞留量低減の観点から重要である。グロー放電発光分析法(GDOES)は固体試料表面近傍の元素の深さ方向分布を高分解能で迅速に測定でき、大面積を有するプラズマ対向壁上の水素同位体挙動の調査に最適な手法である。本研究ではGDOESをプラズマ・壁相互作用研究に応用するため、(1)水素同位体の分離測定、(2)水素同位体の定量測定、(3)Heの測定に必要な技術の開発と、炭素-水素同位体共堆積層のスputタ速度の水素同位体濃度依存性の解明に取り組んだ。

研究成果の概要(英文)：Glow-discharge optical emission spectroscopy (GDOES) allows high resolution and rapid depth profiling of constituent elements in a solid specimen. These features are in principle suitable for the analysis of plasma-facing materials (PFMs) used in fusion devices. There are, however, special requirements for PFM analysis: (1) isotope analysis, (2) quantitative measurement of hydrogen isotopes, (3) helium detection, and (4) influence of hydrogen isotope content on sputtering rate of materials. This study has revealed that (1) resolution of diffraction grating in a commercial GDOES device is sufficiently high to separately detect H and D, (2) thin films of hydrogen absorbing materials are suitable as a standard sample for quantitative analysis of hydrogen isotopes, (3) helium detection is possible using high power, high pressure Ne plasma and (4) there is no significant influence of hydrogen isotope content on sputtering rate of carbon-hydrogen co-deposited films.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・核融合学

キーワード：プラズマ・壁相互作用 機器分析 薄膜 表面・界面 プラズマ応用

### 1. 研究開始当初の背景

グロー放電発光分析法 (GDOES) は数 nm の分解能で迅速に固体試料中の元素の深さ方向分布を測定でき、核融合実験装置のプラズマ対向壁表面に形成される堆積層の分析に有効である。大きな試料を受け入れ可能なので、プラズマ対向壁タイルを切断等の事前の加工を施すことなく測定できることも大きなメリットである。一方で、堆積層の分析に必須の水素同位体の分離測定や He の測定に関しては、全く報告例がなかった。

### 2. 研究の目的

核融合実験装置におけるプラズマとそれに対向する壁表面の相互作用は不均一であり、ある箇所ではスパッタリングによる壁材料の損耗が起こる一方で、他の箇所では損耗でプラズマ中に混入した物質の堆積が生じる。堆積層は大量の水素同位体を蓄積するため、放射性同位体であるトリチウム (T) の滞留量を増大させるうえ、燃料粒子のリサイクルにも大きな影響を与える可能性がある。すなわち、プラズマを安定に制御すると共に T 滞留量を低減するには、堆積層中の水素同位体挙動に関する詳細な知見が不可欠である。また、核融合反応で生成するヘリウム ( ${}^4\text{He}$ ) も堆積層中に取り込まれるため、水素同位体挙動に及ぼす He の影響を知ることも重要である。そのためには、堆積層中の水素同位体および He の分布を詳細に明らかにする必要がある。

これまでも昇温脱離法 (TDS) による水素同位体保持量の測定やイメージングプレート法による表面近傍のトリチウム濃度測定がなされてきたが、これらの手法では堆積層中の深さ方向分布に関する情報は得られない。また、核反応法 (NRA) や二次イオン質量分析法 (SIMS) による深さ方向分布測定もなされてはいるが、いずれも高真空を必要とする手法であり、測定に時間を要するため測定点数に限られるという問題がある。加えて、多くの装置ではタイルを事前に小片に切断するなどの前処理が求められる。さらに、NRA や SIMS では原子核の安定性やイオン化エネルギーの問題から  ${}^4\text{He}$  の測定が困難である。SIMS では質量数が等しい  $\text{H}_2^+$  と  $\text{D}^+$ 、 $\text{HD}^+$  と  $\text{T}^+$ 、 $\text{D}_2^+$  と  $\text{HT}^+$  の分離が難しく (D は重水素)、かつ二次イオン収率が堆積層の化学結合状態に敏感に依存するという問題もある。

GDOES では試料を Ar などの不活性ガスプラズマでスパッタリングし、プラズマ中に混入したスパッタ粒子からの発光を測定することで深さ方向の元素分布を得る。高真空を必要としないため一回の測定を数分程度で完了でき、かつ深さ方向分解能が数 nm 程度と十分に高いため、大面積を有するプラズマ対向壁上に形成される堆積層中の元素分布の全体像を得るには最適な手法である。一方で、プラズマ・壁相互作用 (PWI) 研究に用いるには、以下に示すようにいくつかの課題があ

った。そこで本研究では、以下の課題を解決するための研究を進めた。

#### (1) 水素同位体の分離測定

市販されている GDOES 装置は H のみを検出するように光学系が設定されており、D および T の検出およびこれら同位体の分離測定に関する報告はなかった。そこで、水素化および重水素化チタン ( $\text{TiH}_x$  および  $\text{TiD}_x$ ) を標準試料として用い、H と D の分離測定を試みた。

#### (2) 水素同位体の定量測定

GDOES 法における発光強度は試料のスパッタ速度と、各元素のプラズマ中での発光効率によって決まる。これらの因子はプラズマパラメータ (圧力、投入エネルギー、スパッタ面積など) によって変化するため定量分析には標準試料が必要である。しかし、試料調製のノウハウが確立していないことから、水素同位体に関する標準試料は市販されていない。そこで、水素吸蔵材料の薄膜を標準試料として用いることを検討した。

#### (3) He の測定

これまで GDOES にて He を測定した例は見当たらなかった。その原因の一つとして、He の発光を誘起するのに他の元素と比べ高いエネルギーが必要であることが考えられた。そこで、He をイオン注入したタンゲステン (W) 試料を調製し、He が検出できる条件を探索した。

#### (4) 炭素 - 水素同位体共堆積層のスパッタ速度の水素同位体濃度依存性

炭素 - 水素同位体共堆積層中の水素同位体濃度は最大で  $[\text{H}]/[\text{C}] \sim 1.0\text{-}0.4$  であり、壁温度の上昇に伴い減少する。炭素の化学結合様式 ( $\text{sp}^2$  および  $\text{sp}^3$  結合) は水素同位体濃度に依存するので、水素同位体濃度が大きく違う堆積層ではスパッタ速度が異なり、互いの結果を直接比較できない懸念があった。そこで、水素同位体含有量が異なる共堆積層試料を調製し、スパッタ速度を調べた。

以上の研究を通して、GDOES 法にて堆積層中の水素同位体および He 濃度を定量測定することを目指した。

### 3. 研究の方法

測定は全て富山大学自然科学研究支援センター機器分析施設にある GD-Profilier2 (堀場製作所) を使用して行った。また、GDOES 測定で形成されるスパッタクレーターの形状測定には同施設に登録されている触針式表面粗さ計 (東京精密 SURFCOM 1500DX) を用いた。放射線管理区域外に設置された装置であるため、同位体分離測定は H と D についてのみ実施した。試料調製および測定の方法は後述する。なお、試料調製には吉田直亮 九州大学名誉教授、信太祐二 北海道大学助教、占 勤 中国原子能科学研究院研究員のご協力をいただいた。

#### 4. 研究成果

##### (1) 水素同位体の分離測定

本研究で用いた GDOES 装置では、回折格子を用いて分光を行う。回折光強度の測定用に、予め 46 元素からの発光の回折角に光検出器が設置されたポリクロメータ 1 台と、自由に角度を調整できるモノクロメータ 1 台とが設けられている。水素に関しては、通常はポリクロメータを利用して H ライマン (Ly)  $\alpha$  光 (真空中での波長 121.567 nm) の強度を測定する。これは、他の元素からの発光による干渉が比較的少ないためである。また、モノクロメータの位置合わせを行えばバルマー系列の H $\alpha$  (同 656.47 nm) および H $\beta$  (同 486.27 nm) 光等の測定も可能である。モノクロメータは短波長領域の測定には対応していないので、D Ly  $\alpha$  光 (同 121.543 nm) をモノクロメータで測定することはできない。そこで本研究では、入口スリットの位置を故意にずらすことで、D Ly  $\alpha$  光をポリクロメータに入射させた。また、D $\alpha$  (同 656.27 nm) および D $\beta$  (同 486.13 nm) はモノクロメータで計測した。

ポリクロメータの分解能測定およびモノクロメータの位置合わせには、Ti 水素化物および重水素化物試料 (TiH $_x$  および TiD $_x$ ) を用いた。これは Ti 板に H $_2$  ガスあるいは D $_2$  ガスを吸収させることで調製した。また、アークプラズマガン (アルバック) を用いてニッケル (Ni) 基板の上に 0.5 Pa の D $_2$  雰囲気下で Ti 膜を、さらにその上に H $_2$  ガス雰囲気下でタンタル (Ta) 膜を形成することで、Ta(H)/Ti(D)/Ni 積層試料を作製し、H と D を分離した深さ方向分析が可能であることを確認した。

図 1 にポリクロメータをスキャンして得たライマン  $\alpha$  およびバルマー  $\alpha$  光のスペクトルを示す。同位体効果が小さいライマン  $\alpha$  光でも H と D のピークが明確に分離されている。バルマー  $\alpha$  光のスペクトルには T からの発光位置も点線で示した。この程度の分解能があれば、D と T の分離も可能と考えられる。積層試料の GDOES 測定の結果を図 2 に示す。図中の「 $\times 10$ 」等の記載は、見やすさのため Ta、Ti、H、D のプロファイルの縦軸を拡大していることを示している。この測定では、水素同位体についてはライマン  $\alpha$  光を検出した。Ti 水素化物の方が Ta 水素化物より熱力学的に安定なため、H の Ta 側から Ti 側への浸入が見られるが、D については明確な分離が得られている。以上の結果から、GDOES 法による水素の同位体分離測定が可能であると結論した。

##### (2) 水素同位体の定量測定

定量分析のための水素同位体の標準試料を作製することを試みた。すなわち、モリブデン基板上に厚さ 3.5  $\mu\text{m}$  の Ti 膜を成膜し、 $[D]/[Ti] = 0.01 \sim 0.1$  となるように容量法で

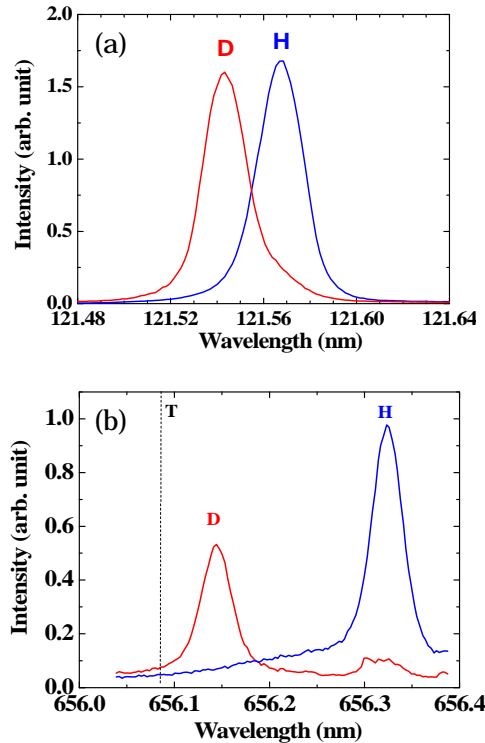


図 1 ポリクロメータで測定したライマン (a) およびバルマー  $\alpha$  光のスペクトル。

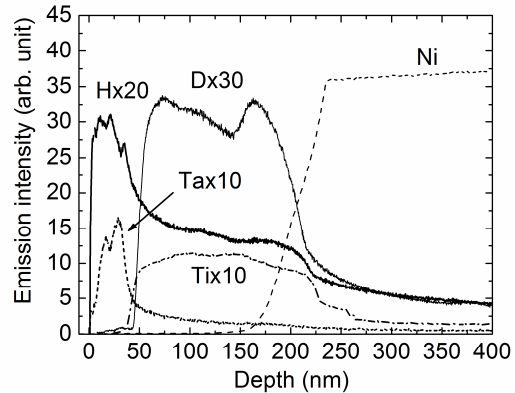


図 2 Ta(H)/Ti(D)/Ni 積層試料の深さ方向分析の結果。

定量した D $_2$  ガスを吸収させた。GDOES で測定したところ、D と Ti の発光強度比  $I_D/I_{Ti}$  と  $[D]/[Ti]$  の間には良好な直線関係が見られた。他の元素についても、Ti との発光効率比を既知組成の合金試料等を用いて調べることができ、間接的に D との発光効率比を評価することができる。また、上述のようにアークプラズマガンを用いて水素同位体ガス雰囲気下で薄膜を生成し、そののち水素同位体濃度を TDS で評価することでも標準試料を作製することができた。これらの結果より、水素吸蔵材料薄膜試料を用いることで水素同位体の定量分析が可能であると結論した。

### (3) He の測定

核融合炉プラズマ対向壁には、燃料であるDやTと共に核融合反応生成物であるHeが入射する。Heは材料中へほとんど溶解せず、バブル形成等を通して表面近傍の微細組織を大きく変化させるため、プラズマ対向壁および堆積層の特性に及ぼすHeの影響を明らかにすることは重要な課題である。しかし先述の様に、Heはイオン化しにくく、かつ $^4\text{He}$ については原子核も安定であり、SIMSやNRAでの計測は困難である。そこで本研究では、GDOESの適用を試みた。

プラズマ対向材料として有望視されているWに室温で5keVのHeイオンを注入し、まず一般的に用いられるアルゴン (Ar) プラズマで測定したが、Heを検出することはできなかった。Heの発光励起には20eV以上のエネルギーが必要であるが、この値に比べてArのイオン化エネルギー (15.759 eV) が小さく、Arでは十分にHeを励起できないと考えた。そこで、よりイオン化エネルギーが高いネオン (Ne) プラズマを用いて条件を探索した。その結果、大口径アノード (10 mm) を用いて高圧・高パワー放電(1200Pa, 80 W) を行うことで、研究代表者が知る限り世界で初めてGDOESにより固体試料中のHeを検出することに成功した。

図3に室温で5 keVのHeイオンを照射したW試料の断面透過電子顕微鏡像と、対応するHeの深さ方向分布を示す。He照射量は $3 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$ であり、(a)は照射したままの試料、(b)は真空中で1273 Kにおいて3.6 ks加熱した試料についての結果である。照射したままの状態においては、He濃度は照射損傷が導入される表面近傍 (~20 nm) で高い値を示しており、亀裂が生成している30 nm付近で一旦減少したのち、バルク中で再び増大している。1273 Kで加熱したのちは、キャビティが成長し表面に達することでHeが脱離し、それに伴い表面近傍のHe濃度が低下している。すなわち、Heの深さ方向分布を微細組織と対応づけられる精度で測定できた。W中へのHe注入量とHe発光強度の関係を調べたところ、数原子%程度以上の濃度であれば検出できることがわかった。

### (4) 炭素 - 水素同位体共堆積層のスパッタ速度の水素同位体濃度依存性

鏡面研磨・脱ガス処理したステンレス鋼基板上に、スパッタ法およびイオンプレーティング法で炭素 - 水素共堆積層を形成させた。昇温脱離法で求めた水素濃度は、前者で $[\text{H}]/[\text{C}] \sim 0.1$ 、後者では $[\text{H}]/[\text{C}] \sim 0.01$ であった。また、両者は大きく異なるラムスペクトルを示した。これら共堆積層をGDOES装置内で種々の時間スパッタしたのち、触針式表面粗さ計でクレータの深さを測定した。バルク黒鉛 (ISO-880U) についても同様の測定を行った。共堆積層のスパッタ速度はバルク黒鉛に比べて明らかに大きかったが、水素濃度による差異は見られなかった。すなわち、 $[\text{H}]/[\text{C}] \sim 0.01$  以上であれば、GDOES

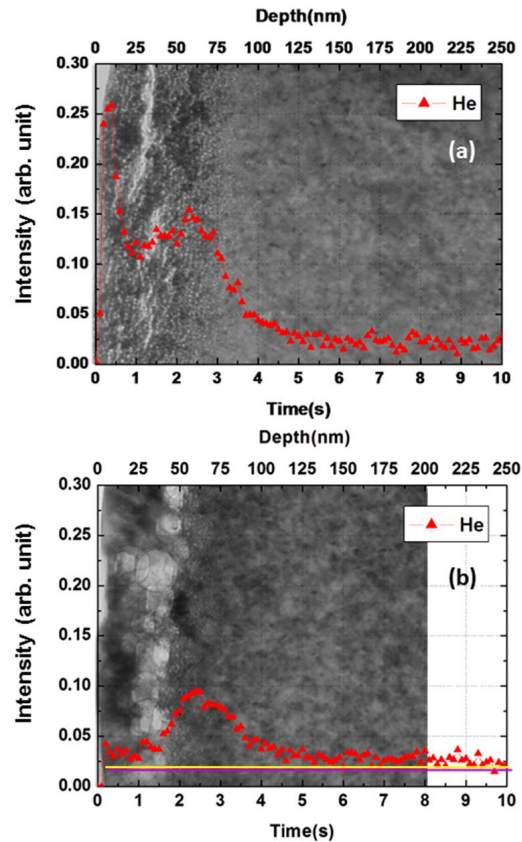


図3 室温でHeイオン照射したW試料の断面透過電子顕微鏡像およびGDOESで測定したHeの深さ方向プロファイル。He照射量は $3 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$ 。(a)は照射したままの試料、(b)は真空中で1273 Kにおいて3.6 ks加熱した試料についての結果を示している。

測定時の共堆積層スパッタ速度に及ぼす水素濃度および欠陥構造の影響は小さく、異なる条件で形成された共堆積層の測定結果を直接比較できることがわかった。また、共堆積層のスパッタ速度は下地金属と比べ小さく、界面近傍ではスパッタ速度が深さと共に連続的に変化することから、界面近傍の元素プロファイルの解釈には注意が必要であることも明らかとなった。

### 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 1 件)

Yuji Hatano, Jie Shi, Naoki Yoshida, Naoki Futagami, Yasuhisa Oya, Hirofumi Nakamura, Measurement of Deuterium and Helium by Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy for Plasma-Surface Interaction Studies, Fusion Engineering and Design, 査読有, Vol. 87, 2012, pp. 1091-1094, 10.1016/j.fusengdes.2012.02.078.

〔学会発表〕(計 2 件)

Yuji Hatano and Vladimir Alimov,  
Analysis of Hydrogen and Deuterium by  
Using Glow Discharge Optical Emission  
Spectroscopy (GDOES), 23rd  
International Toki Conference,  
November 18-21, Toki, Japan.

Yuji Hatano, Jie Shi, Naoaki Yoshida,  
Hironori Harada Tomonori Tokunaga,  
Yasuhisa Oya, Hirofumi Nakamura,  
Measurements of H, D and He in  
Plasma-Facing Materials by  
Glow-Discharge Optical Emission  
Spectroscopy, 10th International  
Symposium on Fusion Nuclear Technology,  
September 11-16, 2011, Portland, Oregon,  
USA.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.hrc.u-toyama.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

波多野 雄治 (HATANO, Yuji)  
富山大学・水素同位体科学研究センター・  
教授  
研究者番号：80218487

### (2) 研究分担者

赤丸 悟士 (AKAMARU, Satoshi)  
富山大学・水素同位体科学研究センター・  
助教  
研究者番号：10420324