The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	核融合炉複雑環境を模擬した炉壁材料における水素同位体蓄積挙動の研究
Author(s)	濵地, 志憲
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52150
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

博士学位論文

核融合炉複雑環境を模擬した炉壁材料における水素同位体蓄積挙動の研究

濵　地　志　憲

2015 年 1 月

大阪大学工学研究科

論文要旨

本論文は、筆者が大阪大学工学研究科の博士課程に在籍中に行った、核融合炉複雑環境を模擬した炉壁材料における水素同位体蓄積挙動に関する研究の成果をまとめたものである。

水素の放射性同位元素であるトリチウムを燃料として用いる核融合炉において、炉壁材料へのトリチウム吸蔵はその安全面や燃料の生産と損失のバランスの観点から重要な研究課題となっている。核融合炉内でのトリチウム挙動を評価するためには、炉壁材料の欠陥やイオン衝突によって損耗した材料の再堆積層に吸蔵されるトリチウムの吸蔵量や特性を理解することが必要である。この分野ではこれまでも多くの研究が行われているものの、核融合炉の内部構造や使用する炉壁材料の多様さのため、これまで得られた知見で炉内環境が網羅されているとは言えないのが現状である。また、核融合炉壁材料への水素同位体吸蔵研究の分野においては、多くの研究が大型装置で得られた炉壁材料の分析研究である。大型装置での実験はより実機環境に近いというメリットが有る一方、温度やイオンの入射条件といった炉壁や再堆積層の経験する条件の測定が難しく、かつその履歴が複雑になるために、特定の条件の影響を系統的に調べるような研究が難しい。そのため、実験炉やそれ以降の炉においてどのように炉壁材料への水素同位体蓄積が進行するかを評価するためには、炉環境を模擬しつつ制御された環境で行われる系統だった実験的研究が必要である。これを踏まえ、本論文の第五章、第六章、第八章では炭素材料の再堆積層の構造や水素同位体吸蔵について、第七章では、イオン照射を受けたタングステン材料への水素同位体吸蔵を主眼とした実験を行い、その結果を各章でまとめている。

第五章では、炭素材料がスパッタリングによって損耗し、その粒子が再堆積した再堆積層の結晶構造と水素同位体吸蔵に堆積条件が与える影響を調べるため、マグネトロンスパッタリング法や炭素・重水素混合イオンビーム照射によって作成した堆積層や、いくつかの実機環境（LHD・TEXTOR）で形成された堆積層の結晶構造と水素吸蔵特性を比較した。その結果、特定の条件において堆積温度が堆積層の結晶構造に対して支配的に影響を与えることを示し、一方で実機環境でも特にイオン入射の大きな環境ではイオン入射条件が影響を与えることが示唆された。また、各種の堆積層の結晶構造と水素吸蔵量を比較することで、堆積層内部での六員環構造の成長によって水素同位体吸蔵が阻害されている可能性があることがわかった。

第六章では、先行研究において炭素堆積を促進する効果が示唆されていた、タングステン材料に He イオンが照射された場合に表面に形成されるナノ構造と呼ばれるナノスケールの繊維状構造が、炭素の堆積に与える影響と、ナノ構造上に形成された堆積層の結晶構造や水素同位体吸蔵特性について調べた。その結果、エネルギーを持った炭素イオンの入射によって堆積が進むような条件においてのみ炭素堆積が促進されることが明らかとなり、入射イオンの反射や再スパッタリングの実効的な抑制によって堆積が促進されていることを示した。加えて、ナノ構造上に堆積層が形成された場合には、平板上に堆積する場合と比較して特有の島状の成長が起きることを明

らかにし、特に島状の成長が顕著な堆積初期において平板上に比べてグラファイト様の構造の成長した結晶構造を持った堆積層が形成される事を明らかにした。このようなナノ構造上の堆積層の特徴は水素同位体吸蔵特性にも影響が見られ、堆積層を加熱した場合の堆積層からの水素同位体の放出特性や吸蔵量がナノ構造上の堆積層と平板上の堆積層の場合で異なることが明らかとなった。

第七章では、重水素、He、N、Ar のプラズマに曝露してイオンを照射したタングステン材料について、ガスへの曝露によって吸蔵される水素同位体の特性を調べるために、これらの照射試料を重水素とトリチウムの混合ガスに曝露し、吸蔵したトリチウムの分布を調べた。この際、既存の研究で用いられる高温での曝露だけでなく、液体窒素温度でのガス曝露を行うことで材料の最表面とそれより深い領域の吸蔵の特性の切り分けを行い、照射による影響の評価を行った。その結果、照射された材料はどの試料でも未照射のものと比較してトリチウムの吸蔵量の増加が見られ、また液体窒素温度と高温での曝露の結果の比較から、D や Ar を照射したタングステン材料に形成されるトラップサイトは特に最表面に集中しており、N や He においては最表面だけでなくより深いサブ μm オーダーの深さまでトラップサイトの形成が進行していることを明らかにした。また、エッチング法によるより深い領域でのトリチウム吸蔵評価の結果では、どの照射材料でも 20 μm 以上の深さにおいてトリチウムの吸蔵量は未照射材料と同等であることがわかった。

第八章では、炭素堆積層へのガスによる水素同位体の吸蔵特性を調べるために、炭素・重水素混合イオンビーム照射によって作成した炭素堆積層を重水素・トリチウム混合ガスに曝露し、トリチウムの追加的な吸蔵特性を調べた。その結果、トリチウムの追加的な吸蔵は、堆積層の膜厚に比例するように進行していた。炭素堆積層内部の拡散速度を考えると堆積層全域にトリチウムが拡散している事が考えにくく、この結果から、炭素の堆積層には、クラックやポアのような水素同位体の早い拡散パスが存在することが示唆された。また、このように追加的に吸蔵したトリチウムは、ガス曝露の温度やより高い温度でも大部分が脱離せず残留することが明らかとなった。

本論文にまとめられた上記のような研究は、どの結果もこれまで研究が十分に行われていなかった条件や手法を用いて行われており、核融合炉での炉壁材料への水素同位体蓄積の評価を行う上で重要な知見、データが得られた。

Ⅰ. 目次

Ⅱ. 図目次 v
Ⅲ. 表目次 viii
1 序論 1
1.1 水素同位体挙動研究の重要性 1
1.2 炉壁材料への水素同位体吸蔵の複雑性 2
1.3 本研究の目的 3
1.4 本論文の構成 5
2 核融合炉複雑環境での壁材料挙動 6
2.1 材料の損耗と再堆積 6
2.1.1 物理スパッタリング 6
2.1.2 化学スパッタリング 10
2.1.3 材料の移動（Migration）と再堆積層の形成過程 13
2.1.4 He イオン入射による材料表面変化 15
2.2 材料中での水素同位体挙動 17
2.2.1 金属材料中での水素同位体拡散 17
2.2.2 炭素堆積層中での水素同位体挙動 17
3 ラマン分光法による炭素系再堆積層の構造評価 19
3.1 ラマン散乱 19
3.1.1 炭素材料におけるラマン散乱 19
3.1.2 炭素材料の構造解析に用いられるパラメータ 20
3.1.3 ラマン分光測定で観察されるフォトルミネッセンス信号 22
3.1.4 ラマン分光スペクトルの解析手順 23
4 実験手法 24
4.1 マグネトロンスパッタリング 24
4.2 イオンビーム照射 25
4.3 プラズマ曝露装置 27
4.4 昇温脱離法（TDS） 28
4.5 核反応法（NRA） 29
4.6 トリチウムを用いた手法 30
4.6.1 イメージングプレート法(IP 法) 30

4.6.2 エッチング法 31
5 炭素堆積層の結晶構造特性と水素同位体吸蔵特性 33
5.1 緒言 33
5.2 種々の装置による炭素堆積層形成実験 33
5.2.1 炭素・重水素混合イオンビーム照射による炭素堆積層作成 33
5.2.2 マグネトロンスパッタリング法による炭素堆積層作成と、イオンビームによる重水素注入 34
5.2.3 大型装置で形成された堆積層 34
5.3 炭素堆積温度が結晶構造に与える影響 39
5.4 各種の環境で形成された炭素堆積層の比較 42
5.5 堆積温度と水素同位体吸蔵特性の関連性 44
5.6 結晶構造と水素同位体吸蔵特性の関連性 47
5.7 本章の総括 48
6 ナノ構造が炭素堆積とその構造・水素吸蔵特性に与える影響 50
6.1 緒言 50
6.2 実験 51
6.2.1 He プラズマ照射によるナノ構造の作成 51
6.2.2 マグネトロンスパッタリング 52
6.2.3 炭素・重水素混合イオンビーム照射 53
6.3 ナノ構造による炭素堆積促進効果 53
6.4 ナノ構造による炭素堆積促進のメカニズム 56
6.5 ラマン分光法によるナノ構造上堆積層の結晶構造解析 56
6.6 ナノ構造上炭素堆積層の水素同位体吸蔵特性 58
6.7 本章の総括 59
7 トリチウムを用いた水素同位体吸蔵の深さ評価 61
7.1 緒言 61
7.2 タングステン表面への D, Ar, He, N プラズマ照射 62
7.2.1 試料へのプラズマ照射 62
7.2.2 ガス曝露実験 63
7.2.3 プラズマ照射試料の表面変化 64
7.3 プラズマ照射試料のトリチウム吸蔵特性 65
7.4 本章の総括 68

8　炭素・重水素混合イオン照射が形成する炭素堆積・混合層の水素吸蔵特性 69
8.1　緒言 69
8.2　実験 70
8.2.1　炭素・重水素混合イオンビーム照射による炭素堆積層の作成 70
8.2.2　重水素・トリチウム混合ガスへの曝露と真空中でのアニール実験 70
8.3　結果と考察 71
8.3.1　NRA 測定による堆積層の水素同位体吸蔵特性評価 71
8.3.2　トリチウムガス曝露した堆積試料のトリチウム吸蔵特性 72
8.3.3　吸蔵したトリチウム脱離特性 73
8.4　本章の総括 74
9　総括 76
10　謝辞 78
11　参考文献 80
12　研究業績 87

Ⅱ. 図目次

図 1 ITER のダイバータとそのモノブロック構造[69] 2
図 2 実験炉 ITER のプラズマ対向機器概要（図中左[2]）とプラズマ縁部の概要（図中右[3]） 3
図 3 入射・ターゲット粒子種とエネルギーによる反射係数の違い 6
図 4 物理スパッタリング素過程 7
図 5 炭素のスパッタリング率　実験値（□：D^+、■：H^+）とモデル計算値（実線）との比較 [10] 8
図 6 ITER における中性粒子のフラックスと実効入射エネルギー（左上段）とイオン入射フラックス(左下段)[8] 9
図 7 炭素材料での熱的脱離プロセスのモデル式 [10] 10
図 8 壁材料の Migration と再堆積層の形成プロセスの模式図 12
図 9 軽水素・重水素イオンを炭素材料に照射した場合のスパッタリング率のエネルギー依存性[10][13] 12

図 10 JET ダイバータ部の概略図(左)と、各部の堆積層の厚さ(右) 13

図 11 堆積プロセスにおける代表的な三つの成長モード 14

図 12 タングステン上に形成されたナノ構造の断面図（左）と正面図（右） 15

図 13 He イオン照射による表面改質の温度・イオン入射エネルギー依存性 [18] 16

図 14 S.Kajita らが提案するナノ構造の 形成プロセス[20] 16

図 15 金属材料中での水素同位体のエネルギーダイヤグラム 17

図 16 kanashenko らが提案したグラファイト中での水素同位体のトラップと脱離モデル [21]図は[22] 18

図 17 粉末化されたグラファイト材料の TDS スペクトル例 18

図 18 ラマン散乱のエネルギー遷移概要 19

図 19 典型的な炭素材料のラマンスペクトル 20

図 20 D,G ピークに対応する振動モードの一例の模式図[22] 20

図 21 典型的なラマンスペクトル 21

図 22 A.Ferrari らの提唱する three-stage-model とそのヒステリシス [26] 22

図 23 フォトルミネッセンスのエネルギー準位の遷移 23

図 24 マグネトロンスパッタリング装置概要（左）とターゲット付近の概念図(右) 24

図 25 イオンビーム照射装置概要 26

図 26 温度勾配をもたせた長尺試料の試料ホルダの概要と、典型的な照射試料の試料写真 26

図 27 プラズマ照射装置概要図 27

図 28 TDS 測定装置での試料加熱部の概要図 28

図 29 核反応法（NRA 法）で得られた典型的な放出陽子のエネルギースペクトル 29

図 30 イメージングプレート法の原理概要図 30

図 31 エッチング法の概念図 31

図 32 TEXTOR テストリミッター[39]と、挿入概要([40]を元に筆者が作成) 35

図 33 LHD に設置された堆積層評価のための多面体ホルダ概要 36

図 34　Tore Supra の内部写真（左）[49]と取り出し後のトロイダルポンプリミッター（左）[48] 37

図 35 JET ダイバータ部のラマン分光測定点 38

図 36 ラマンパラメータの温度に対する応答 39

図 37 イオンビーム照射、TEXTOR 実験でのラマンパラメータ 41

図 38 各種の堆積層での $FWHM_G$ と posG の関係 42

図 39 各堆積層の posG と I(D)/I(G)の関係 43

図 40 各堆積層の質量数 4(主に重水素分子）の校正した TDS スペクトル 44

図 41 各温度でアニールした堆積層(a)と各温度で堆積した堆積層(b)の質量数 20（主に CD_4）の TDS スペクトル 45

図 42 各堆積層の重水素・炭素原子数比(D/C) 46

図 43 堆積層中の重水素と炭素の原子数比 D/C をラマンパラメータ I(D)/I(G)を横軸にプロットしたもの 47

図 44 プラズマ照射装置の概要（上面図）と照射試料ホルダ概要 51

図 45 作成したナノ構造の SEM 観察像　左: 上面図　右: 断面図 51

図 46 横軸を炭素・重水素混合イオンビーム中の炭素イオン濃度とし、縦軸を炭素堆積質量とした場合の 53

図 47 ナノ構造上に形成された炭素堆積層の SEM 画像 54

図 48 平板上・ナノ構造上の炭素堆積層の SEM 画像（上段は断面図、下段は上面図）... 55

図 49 堆積時間に対する堆積厚さ（a）、堆積質量の（b）の変化 55

図 50 ナノ構造による炭素堆積促進効果 56

図 51 ナノ構造上の炭素堆積層のラマンパラメータ 57

図 52 各堆積層の重水素・炭素原子数比 58

図 53 3 時間堆積させた堆積層の(a)質量数 4(主として D_2)の TDS スペクトル 59

図 54 ガス曝露装置概要 63

図 55 プラズマ照射試料のレーザー顕微鏡像と AFM 像 64

図 56 573 K(上段)と 77 K(下段)でトリチウムガス曝露したプラズマ照射試料の IP 像 65

図 57 (a): 各試料の PSL 値 (b): 未照射試料の PSL 値で規格化した各照射試料の PSL 値の比 65

図 58 照射を行った試料のエッチング法によるトリチウムの深さ分布 66

図 59 He 照射試料の PSL 値の He フルエンス依存性 67

図 60 照射時の温度でプロットした 71

図 61 トリチウムガスに曝露したイオンビーム照射試料の PSL 値 72

図 62 W 基板の寄与を減算した PSL 値 73

図 63 真空中での加熱後の PSL 値の変化 74

Ⅲ. 表目次

表 1 各種の炭素堆積層の堆積条件一覧 38

表 2 D, He, N, Ar プラズマ照射条件 62

表 3 He フルエンス依存性評価実験の照射条件 62

第一章　序論

1.1. 水素同位体挙動研究の重要性

現在、商用核融合炉での利用が予定されている核融合反応は、反応断面積が大きく、反応によって出力されるエネルギーを担うのが高速中性子であるため熱の取り出しに有利な DT（重水素・トリチウム）反応であり、その反応式は式 (1)のように表される。

$$\mathrm{D} + \mathrm{T} = \mathrm{He}\ (3.5\ \mathrm{MeV}) + \mathrm{n}\ (14.1\ \mathrm{MeV}) \tag{1}$$

DT 反応で燃料として用いられる重水素とトリチウムであるが、重水素が天然に豊富に存在する一方、トリチウムは天然には宇宙線と空気原子との核反応によって生成されるが、天然にはごく低濃度にしか自然界に存在せず全球のトリチウム保持量は約 3 kg 程度[1]と、自然界からの分離・濃縮等によって、年間数十 kg のトリチウムを消費する商用核融合炉の定常運転に必要な量を確保することは不可能である。現在フランス、カダラッシュに建設中の国際熱核融合実験炉 ITER や、各種の研究などでは CANDU（CANada Deuterium Uranium）炉と呼ばれる重水炉で生成されたトリチウムが利用されるが、将来的な商用核融合炉はトリチウムの炉内での自己充足を満足する必要がある。これは言い換えると、商用核融合炉が実現するためには、炉材料への吸蔵・透過や核融合反応による核変換によって減じたトリチウム量以上のトリチウムを炉内で生産する必要があるということである。また、炉の運転開始時には相応の量のトリチウム備蓄も必要であり、商用核融合炉の継続的な運転と新設には生産効率の向上とともに炉材料へのトリチウム吸蔵特性の軽減が重要である。

また、トリチウムは放射性物質であるため、炉の安全性やメンテナンスを含めた運用を考える際にも炉材料中でのトリチウム挙動を考慮する必要がある。これは燃料の自己充足を目指さないがトリチウムを用いる実験装置や実験炉においても同様に課題となる。各実験装置や実験炉は、立地国や地域による安全基準を満足し、法令や規制を遵守した上で運転をする事が必要となるが、その際炉内に蓄積するトリチウムの総量の限界値が規定されることが予想される。このような規制は、建設中の実験炉 ITER においても存在し、炉内の蓄積トリチウムの総量の限界値は 1000 g [2]とされている。このような場合、炉内に蓄積するトリチウムの量の把握と軽減は運転上重要なの課題となる。また、新規の炉の設計や、新規にトリチウムを使用した実験を行う際には、その場合の内部のトリチウム吸蔵量を事前にシミュレーションなどを用いて見積り、炉設計や運転シナリオを決定しなければならない。炉内複雑環境における水素同位体吸蔵特性について、実践的かつ学術的な理解とデータベースの積み重ねが重要である。

1.2. 炉壁材料への水素同位体吸蔵の複雑性

図 2 に ITER のプラズマ対向機器の概要を示す[3], [4]。ITER においてプラズマに対向するのはブランケットや TBM（Test Blanket Module: テストブランケットモジュール）、ダイバータと呼ばれる機器であり、その材料はベリリウムがブランケットと TBM のアーマー材に、タングステンがダイバータ材に利用される[3]。また JT-60SA ではそのプラズマ対向材料全域に炭素材料の利用が予定されている[5]。プラズマ対向材料は高エネルギー粒子の入射や中性子の入射を受け続けるため、その運転状況に従って炉壁材料はその内部に欠陥を発生させ、加えて表面が損耗し、移動した材料粒子は別平面に再堆積する（詳細は第二章で述べる）。この際、材料同士が混合し、組成の複雑な再堆積層が形成され、炉壁表面は純物質とは呼べなくなる。これらの材料やその再堆積層に水素同位体が吸蔵されるが、ここで重要なのが、プラズマ対向面形状の複雑性である。図 2 を見ても分かる通り、炉壁材料は細かく細分化されており、さらに詳細に見ると、縦横数 cm 程度のモノブロックと呼ばれる小さな構造となっている（図 1(b)）。

また、プラズマ第一壁呼ばれる部位（図 2　Blanket 部と TBM の総称）は磁力線が鎖交してはいないものの磁場による閉じ込めから離脱した一部の粒子は第一壁に入射する。またダイバータはプラズマ粒子、特に He 灰の排気のための中性化を担う部位であり、磁力線に沿って輸送されるプラズマが直接流入するため、大きな粒子的・熱的負荷を受ける。　また、ダイバータ部の拡大図を見ると分かる通り、ダイバータ部にはプラズマに直接面しない部位や排気部に通じる空間が大きくある。

上記のように、プラズマ対向機器の形状の複雑性と各機器の役割の違いによる負荷の違いによって粒子負荷や熱負荷には各部で大きな違いが生じる。また、モノブロックの間隙やダイバータ部の排気へつながる部位など、プラズマに直接面しない部分（Shadowed Area と呼ばれる）があることで炉壁材料への水素同位体吸蔵はより複雑になる。具体的には比較的低フラックスながら数百 eV 以上のエネルギーのイオンの入射を受ける第一壁や、高フラックスで数 eV から数十 eV のエネルギーのイオン入射を受けるダイバータ部、そして Shadowed Area においては、プラズマの流入は少ないが、運動が磁場に影響されない中性粒子が主に材料表面に流入し、堆積層が形成され水素同位体の吸蔵が進行していく。

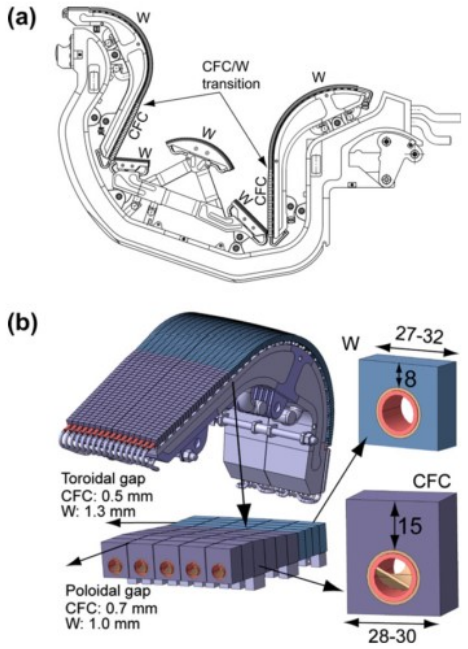

図 1 ITER のダイバータとそのモノブロック構造[69]
ただし、これは過去の図のため現在は CFC モノブロックの利用は計画されていない。

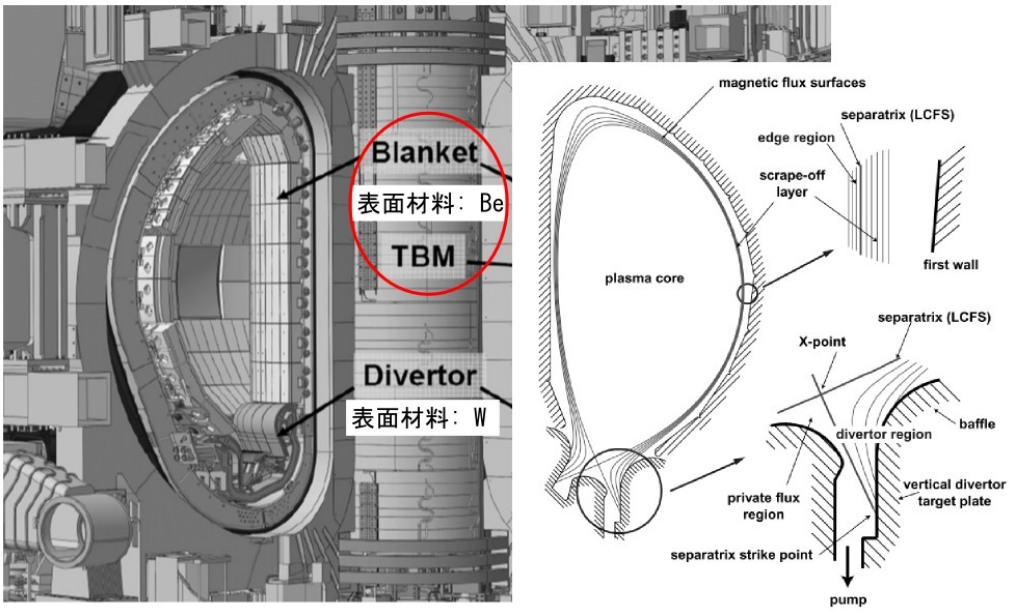

図 2 実験炉 ITER のプラズマ対向機器概要（図中左[2]）とプラズマ縁部の概要（図中右[3]）

また、粒子負荷や再堆積によって表面状態が変化した場合に、その表面での堆積や水素同位体吸蔵が影響を受ける事も知られているが、この時の表面現象の詳細については、十分な理解が得られていない。

1.3. 研究目的

前項までに述べたように、核融合炉内の複雑環境における炉壁材料中の水素同位体挙動研究は商用核融合炉の実現に向けて重要な研究課題であり、現在までも、多くの研究がこの分野で行われてきた。一方で、それらの先行研究の多くは実験の行い易い環境、つまり純物質やその堆積層、平滑な表面、イオンの入射での実験研究が主であった。しかし、前項で見た通り、核融合炉の炉内環境はそのイオン入射条件や複数の炉壁材料などが相互に影響しあった複雑環境である。そして、実験炉 ITER の建設が進み、その先の原型炉、商用炉の設計活動計画が進む現在、新炉におけるトリチウム蓄積の進行の予見やその軽減を目指すためには、より実機環境に近い条件での材料中の水素同位体挙動の基礎的なデータと学術的理解が必要である。しかし、トカマクやステラレータ装置のような大型装置を用いた実機実験は、種々の実験条件（炉壁温度やイオンの入射条件）履歴が一定でなく、また局所的なパラメータ測定が難しいことなどから、新たな炉の設計に必要な現象の理学的な理解が難しい。このため、複雑環境を模擬し、かつ系統だった実験的研究が必要である。

本研究では、上記を踏まえ、新たな炉の設計や、そこで起きる現象の理解に資する基礎的なデータを得ることを目的とし、現在までに十分な研究がなされていない領域や手法に関わる実験的研究を行った。下記に、本論文で主眼とする四つのテーマ（第五章から第八章）について述べる。

第五章　炭素堆積層の結晶構造と水素同位体吸蔵量の関連性

炭素堆積層の水素同位体吸蔵研究は多く行われているが、各研究において形成された堆積層での水素同位体吸蔵量には大きく幅があり、内部の状態を詳細に評価する手法が少ないためその理解は十分でなかった。これらの散発的な研究を堆積層の結晶構造から理解することを目指し、本研究では、炭素・重水素混合イオンビーム照射、マグネトロンスパッタリング法、TEXTOR（Toroidal Experiment for Technology Oriented Research）エッジプラズマへの曝露で作成した堆積層の結晶構造をラマン分光法を用いて調べ、その結果といくつかの先行研究との比較を行ってその結晶構造に影響を与える条件について考察し、さらに昇温脱離法や核反応法を用いて測定した水素同位体吸蔵量と結晶構造の関連性について調べた。

第六章　タングステンナノ構造が炭素堆積とその特性に与える影響

タングステンに高温（1000 K 以上）で He イオンを照射した場合に形成されるタングステンナノ構造は、その形成条件やメカニズムについての研究は多く行われているが、形成された場合に核融合炉の運転に与える影響についての研究は十分ではなく、特に炭素堆積やその特性に与える影響については、実機環境での研究が一つあるのみであった。本研究では炭素の再堆積とその再堆積層に与える影響について調べるため、炭素・重水素混合イオンビーム照射やマグネトロンスパッタリング法を用いてタングステンナノ構造上に堆積層を形成させ、その堆積条件や堆積した堆積層の結晶状態、重水素吸蔵特性を調べ、タングステンナノ構造がそれらに与える影響について調べた。

第七章　トリチウムを用いた水素同位体吸蔵の深さ評価

トリチウムはβ崩壊核種であり、取扱には細心の注意が必要であるが、そのβ線を検出することで、非放射性の水素同位体の吸蔵量評価と比較して数桁以上の高感度を得ることが可能である。また測定に加速器や試料全体の加熱が不要であり、化学的手法などを組み合わせることによって、10 μm 以上の深部のトリチウム分布や、材料表面での二次元分布を簡便に得ることが可能である。本研究では、イオン照射したタングステン材料の材料中のトラップサイトの分布を調べるため、エッチング法やイメージングプレート法を用いた測定を行い、さらに材料の表面積や最表面のト

ラップサイトの分布などを評価するため、これまで行われていなかった液体窒素温度でのトリチウムガスへの曝露を行った。

第八章　ガスへの曝露による炭素堆積層の水素同位体吸蔵研究

核融合炉研究における水素同位体吸蔵研究の多くは、イオンの入射によって材料中に打ち込まれた水素同位体か、再堆積層が堆積する際に内部に取り込まれる水素同位体を対象とすることが多かった。これは、実験時間や材料中の水素同位体の測定感度による制約に起因するものであった。しかし、核融合炉の、特に Shadowed Area においては水素同位体吸蔵はガスへの曝露によっても進むことが予想され、一旦形成された再堆積層のガスへの曝露による水素の追加的吸蔵の評価が必要である。本章では、炭素・重水素混合イオンビーム照射によって形成したすでに水素を含んだ炭素堆積層の追加的吸蔵・同位体交換特性を第七章と同様にトリチウムガスへの曝露を用いて調べた。

1.4. 本論文の構成

本論文は全九章で構成されており、第一章では核融合炉における水素同位体挙動研究の意義とその複雑性について解説し、本論文の目的と意義を述べる。第二章では本研究に関わる物理現象の詳細を述べ、第三章では本研究で用いられるラマン分光法とその解析について詳細を解説する。第四章では本研究で用いられた各種実験の概要をまとめた。第五、六、七、八章ではそれぞれ前項で述べたテーマでの実験結果と、議論をまとめ、第九章では、本研究で得られた知見を総括する。

第二章　核融合炉複雑環境での壁材料挙動

2.1. 材料の損耗と再堆積

核融合炉もしくは磁場閉じ込め実験装置では、コアプラズマは磁場によって閉じ込められるが、炉壁材料はエッジプラズマと呼ばれるコアプラズマの縁部のプラズマに接している。特に、リミッター、もしくはダイバータと呼ばれる炉壁部位はプラズマ立ち上げ時のプラズマ形状の維持（リミッター）やイオンを衝突させ中性化し、排気する（ダイバータ）役割を果たすため、高い熱負荷、イオン入射負荷にさらされる。

2.1.1. 物理スパッタリング

入射粒子の反射

物理スパッタリングは入射した粒子によって材料原子がはじき出される現象であるが、入射粒子の一部は反射してスパッタリングをおこさない。反射の際の反射係数は入射エネルギーと入射イオン種、ターゲット材料種に依存することが知られている。図 3 は入射・ターゲット粒子の質量比（横軸）に対する反射係数（縦軸）のグラフである[9]。幾つかの曲線は補正入射エネルギーε の場合の反射係数の曲線であり、ε は入射エネルギーE_0、入射、材料原子量 M_1、M_2、入射、材料原子番号 Z_1、Z_2 を用いて、下記のように表される。

$$\varepsilon = 0.3253 \cdot E_0 \frac{M_2}{(M_1 + M_2) Z_1 Z_2 \left(Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}} \right)^{\frac{1}{2}}}$$

本研究で行ったタングステンに対する炭素・重水素混合イオンビーム（加速電圧 150 V）の場合の入射炭素イオンのタングステン表面での反射率は、質量比、補正入射エネルギーより概算で 0.6 程度である。（図 3 赤線部）

また、数 eV 以下の低エネルギー領域では、表面での吸着が起きるようになり、反射率は表面での束縛エネルギーが大きな影響を与える。このため上記のモデルは適応せず、表面の吸着エネルギ

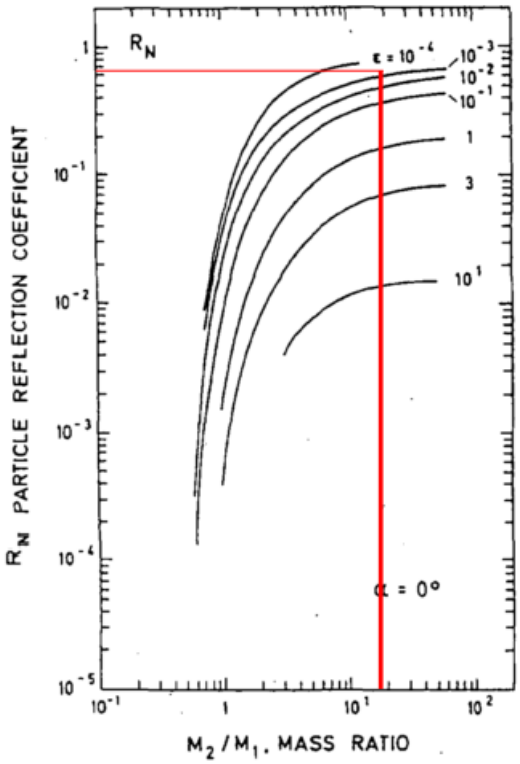

図 3 入射・ターゲット粒子種とエネルギーによる反射係数の違い
（[6]に筆者が赤線を加筆）

ーと入射エネルルギーによって反射率は変化するが、炭素への水素同位体の入射のような場合では、炭素の面密度などに依存するものの吸着率が大きく、マグネトロンスパッタリング実験などのようなエネルギー領域（~1 eV、ラジカル・中性粒子の入射が多い）では、その反射係数はイオンビーム照射の場合と比較して極端に低いと考えられる。

物理スパッタリング

材料にエネルギーを持った粒子が入射した場合に材料表面粒子を入射粒子がはじき出すのが物理スパッタリングである。表面粒子は入射粒子から直接、もしくは衝突カスケードを介してエネルギーを受け取り、そのエネルギーが表面束縛エネルギーを超える場合に表面からはじき出される。図 4 に物理スパッタリングの 3 つの素過程を示す。物理スパッタリングにおいて、一つの表面粒子をはじき出すために必要な入射エネルギーが最も低いのが単純ノックオン（図中(a)）である。単純ノックオンの場合、入射粒子は内部で一度材料粒子に衝突し、反射した後ターゲット粒子を弾きだす。この時内部での衝突を入射角 0 度、弾性衝突として簡単化し、二度目の衝突で表面粒子に与えられるエネルギーが表面束縛エネルギーを超えるための入射エネルギーを計算することで、表面粒子のはじき出し閾値エネルギーE_{th}を次のように求めることができる。[9]

$$E_{th} = \frac{(M_1 + M_2)^4}{4M_1M_2(M_1 - M_2)^2} E_s \qquad (2)$$

M_1: 入射粒子質量　M_2: ターゲット粒子質量　E_s: 表面束縛エネルギー

また、入射粒子 1 に対するはじき出し粒子の比をスパッタリング率と呼ぶが、スパッタリング率にはエネルギー依存性があることが知られている。スパッタリング率のエネルギー依存性は経験式として、トーマスフェルミポテンシャルを用いた核的阻止能断面積 $S_n(E)$とフィッティングパ

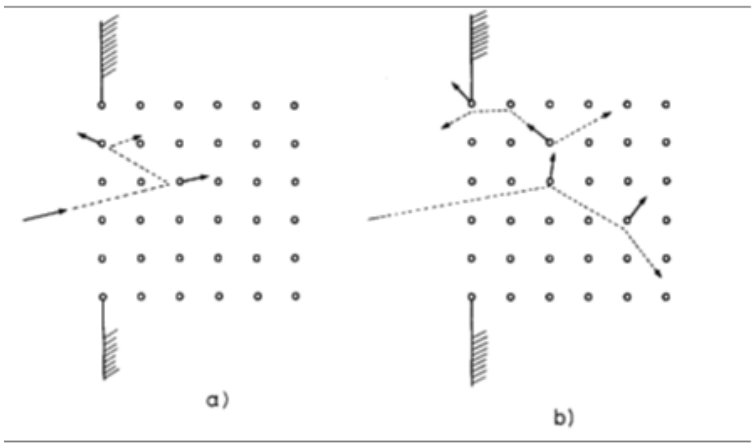

図 4 物理スパッタリング素過程

(a)単純ノックオン(b)線形カスケード(c)スパイクカスケード

ラメータ Q、先程求めた閾値エネルギーE_{th}を用いて、入射エネルギーE に対する次の式のように表される。[9]

$$Y = QS_n(E)\left(1-\frac{E_{th}}{E}\right)^2\left(1-\left(\frac{E_{th}}{E}\right)^{\frac{2}{3}}\right) \qquad (3)$$

室温のグラファイト材料に対する重水素、軽水素イオン照射実験での、質量損失から得られたスパッタリング率の値と計算値の比較を図 5 に示す[10]。グラフ中実線が計算値であるが、前述した閾値エネルギーが重水素、軽水素共に 30 ~ 40 eV の領域に見られる。実験値、計算値共に 1 keV 以上の高入射エネルギー領域でスパッタリング率の低下が見られるが、これは入射粒子の侵入深さが深く、衝突カスケードが内部で形成され、十分なエネルギーを得る表面粒子数が減少するためである。また、低エネルギー領域では実験値と計算値の差が大きいが、これは化学スパッタリングによるもので詳細は次項で述べる。

核融合炉実機における炉壁での物理スパッタリングについては種々のシミュレーションコードなどを用いた研究が現在も行われている。一例として、kukushkin らによる ITER のプラズマ対向面における入射イオン・中性粒子のフラックスの見積もり(ref. [8])の値を図 6 に示す（図は ref. [9]より引用）。これを見ると、ITER の第一壁では入射フラックスは 10^{21} $m^{-2}s^{-1}$以下、入射エネルギーはガス導入位置では 10 eV 前後と減少しているものの、その大部分で 300 ~ 600 eV となっている。一方でダイバータ部は、磁力線と鎖交するため、磁力線に沿って入射する粒子の負荷が第一壁と比較して高い。そのためダイバータ部では、ガス導入等によってプラズマを冷却し、粒子の入射エネルギーを減少させることが予定されている。その結果、この見積においては、入射

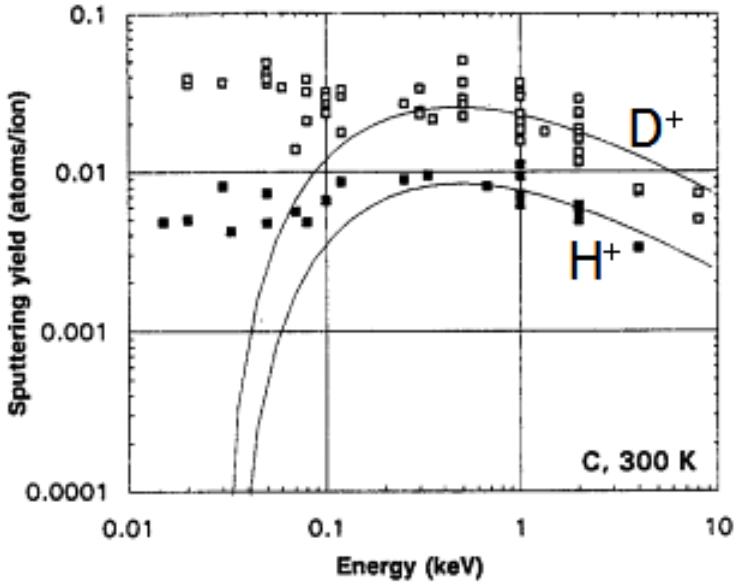

図 5 炭素のスパッタリング率 実験値(□:D⁺、■:H⁺)とモデル計算値(実線)との比較 [10]

イオンと中性粒子のフラックスの合計は最大 10^{24} $m^{-2}s^{-1}$ 程度であり、最もフラックスの高い領域では、入射エネルギーは約 2 ~ 4 eV 程度となる[8]。ただし、上記の値は特定のシミュレーション条件におけるものであり、運転条件や炉の条件により、炉壁材料の受ける粒子負荷は様々に変化するため、それぞれの場所の入射条件や温度条件を考慮して、トリチウムの蓄積量を評価する必要がある。

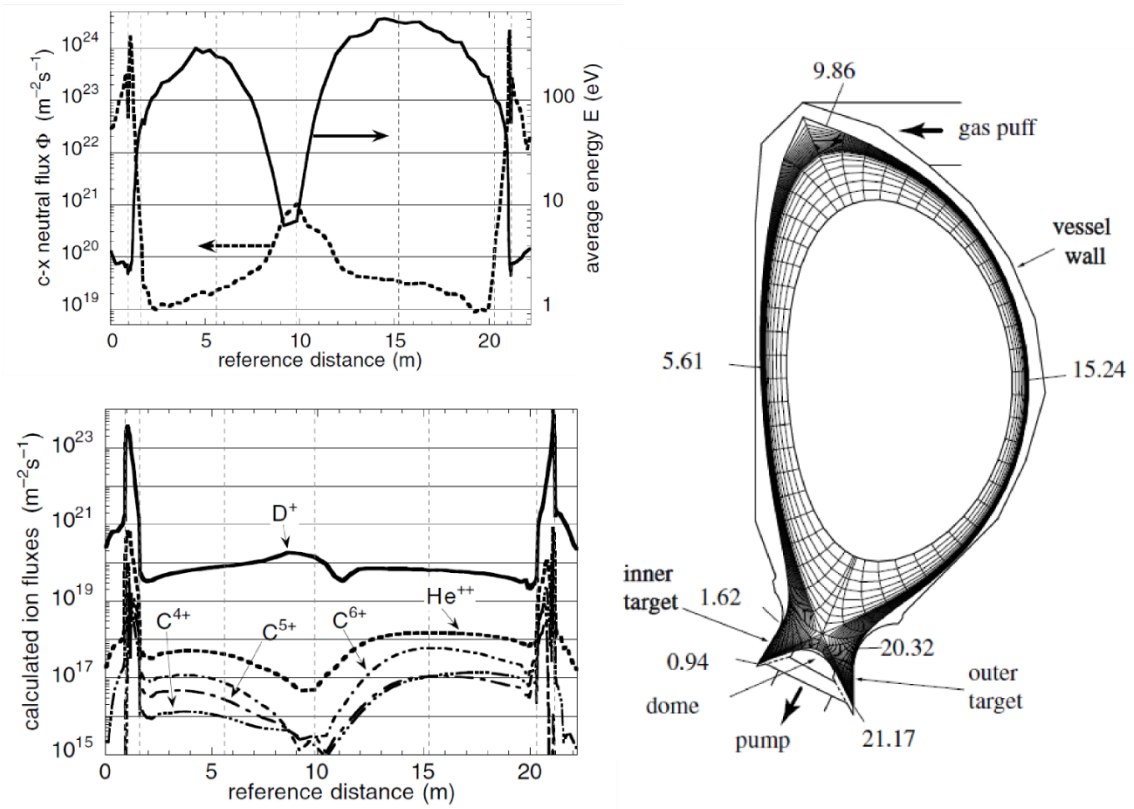

図 6 ITER における中性粒子のフラックスと実効入射エネルギー(左上段)とイオン入射フラックス(左下段)[8]
各グラフの横軸は炉内の位置を示しており、右図の各数値が左上下段の横軸の値と対応している(各図は ref. [9]より)

2.1.2. 化学スパッタリング

化学損耗では材料の損耗過程が化学反応を含んだ複雑なプロセスを持っていることが知られている。本項では化学損耗プロセスについて、エネルギーを持った粒子の入射を必要としない熱的損耗プロセスとイオン入射などによって発生する欠陥により増幅されるプロセス（化学スパッタリング）の 2 つにわけ、W. Jacob, J, Roth による review 論文[10]に従って解説していく。

熱的プロセス

本項では、水素同位体原子と炭素原子の化学反応による（イオン入射などを必要としない）脱離プロセスを「熱的プロセス」とし、解説を行う。図 7 に水素原子によるアモルファス水素化炭素（a-C:H）における熱的プロセスの概略を示す。図中 σ_d は a-C:H ネットワーク表面で結合している水素原子と飛来した水素原子が結合し、水素分子として脱離する断面積であり、σ_h が a-C:H ネットワーク表面で炭素―炭素二重結合を炭素―水素結合と炭素―炭素単結合に組み替える（飛来した水素が表面で炭素原子と結合する）断面積である。これらの反応は熱的活性ではなく、それぞれの反応が起きる際の運動論的断面積に依存し、低温での支配的プロセスである。

表面温度が上昇し、400 K 以上になると化学損耗が起こり始める。図中右側に示すような a-C:H ネットワーク上に炭化水素ラジカルが結合しているような場合、ある係数 k_x で炭化水素ラジカルが放出され、ネットワークはグラファイトの sp^2 結合に戻る。

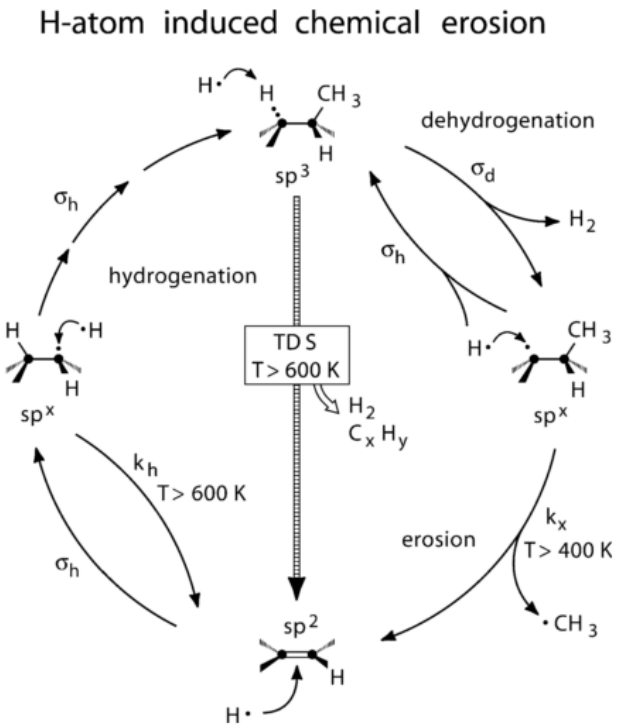

図 7 炭素材料での熱的脱離プロセスのモデル式 [10]

600K 以上の温度領域では、再結合係数 k_h で a-C:H ネットワーク表面の水素原子は飛来した水素原子と結合し、水素分子として脱離する（図中左下）。このプロセスにより炭化水素基の形成が抑制され、600K 以上において、熱的プロセスによる化学損耗は抑制される。ここで用いられた断面積や再結合係数は、理論的に求めることが難しく、モデルに依る計算値と、実験結果を比較して適当な値を決めている。この熱的プロセスによる損耗率（入射粒子 1 に対する脱離粒子数）を Y_{therm} とする。

照射損傷による熱的プロセスの促進

理想的なグラファイトでは表面上に水素が結合できる活性サイトは少ないが、イオン入射などによって炭素―炭素結合が切られ、結晶構造が乱れるとそこが活性サイトとして働く場合がある。このプロセスによって熱的プロセスが促進されるが、この効果が得られるためには表面の炭素原子の結合を切るエネルギーが必要であり、これは入射イオンによって供給される。また、一定以上の入射エネルギーでイオンが入射する場合は、イオンが表面からより深く侵入するため表面原子が得るエネルギーは減少し、このプロセスによって脱離する入射イオンあたりの表面の炭素原子数が減少する。言い換えれば、このプロセスはエネルギー依存性を持つ。

このプロセスは物理スパッタリングに似ているが、別のエネルギー閾値、つまり入射イオンによって炭素―炭素結合が切られる閾値エネルギー E_{dam} に依存する。前項で定義した熱的プロセスの損耗率 Y_{therm} に対する照射損傷による促進寄与を照射損傷の発生率 Y_{dam} を用いて加えると

$$Y_{\mathrm{therm}}^{\mathrm{damage}} = Y_{\mathrm{therm}}(1 + D \cdot Y_{\mathrm{dam}}) \qquad (4)$$

となる。ここで、D は水素同位体の質量に依存した定数である。

化学損耗の解析的モデル

ここまで述べた化学損耗の各プロセスについて、(4)に J. Roth らによって提唱されている炭素材料へイオン入射を行った場合の損耗について、物理スパッタリングも含めた解析的モデルを示す[11]。

$$Y_{\mathrm{tot}} = Y_{\mathrm{phys}} + Y_{\mathrm{therm}}(1 + DY_{\mathrm{dam}}) + Y_{\mathrm{surf}} \qquad (5)$$

このモデルでは、総損耗率 Y_{tot} を

1) Y_{phys}　物理スパッタリング
2) $Y_{\mathrm{therm}}(1+DY_{\mathrm{dam}})$　損傷による炭化水素基の形成の促進を含んだ熱的プロセス

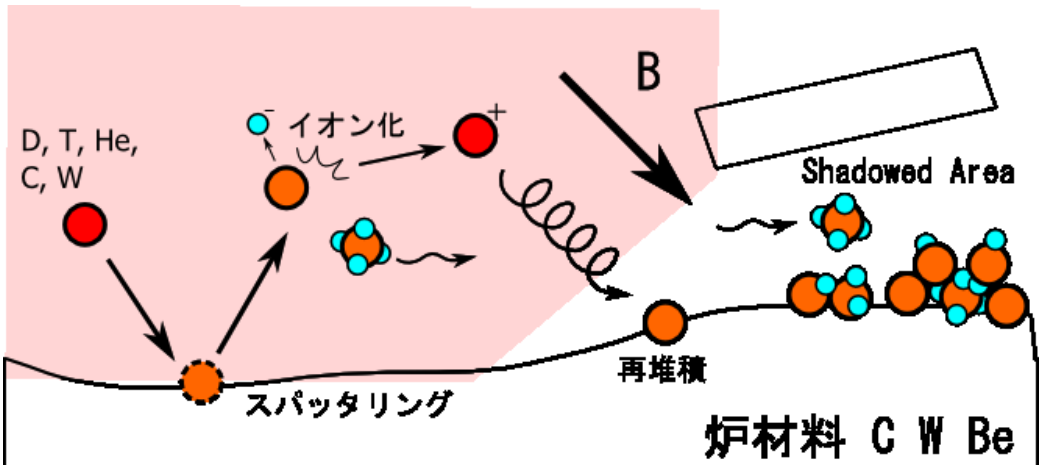

図 8 壁材料の Migration と再堆積層の形成プロセスの模式図

3) Y_{surf} 表面近傍で形成された炭化水素基が、イオン入射の影響に依る放出されるプロセス

の 3 つの作用の合計であるとしている。Y_{surf} のプロセスについてはまだ十分に解明されていると言えないが、実験結果との比較では入射エネルギーと表面温度両方に依存した性質を持っていることが示唆されている。[12]

実験的に得られた化学スパッタリング率

次に、実験によって得られた化学スパッタリング率について述べる。図 9 は軽水素(左)もしくは重水素(右)のイオンを各エネルギーで照射した際のスパッタリング率を示している[10][13]。図

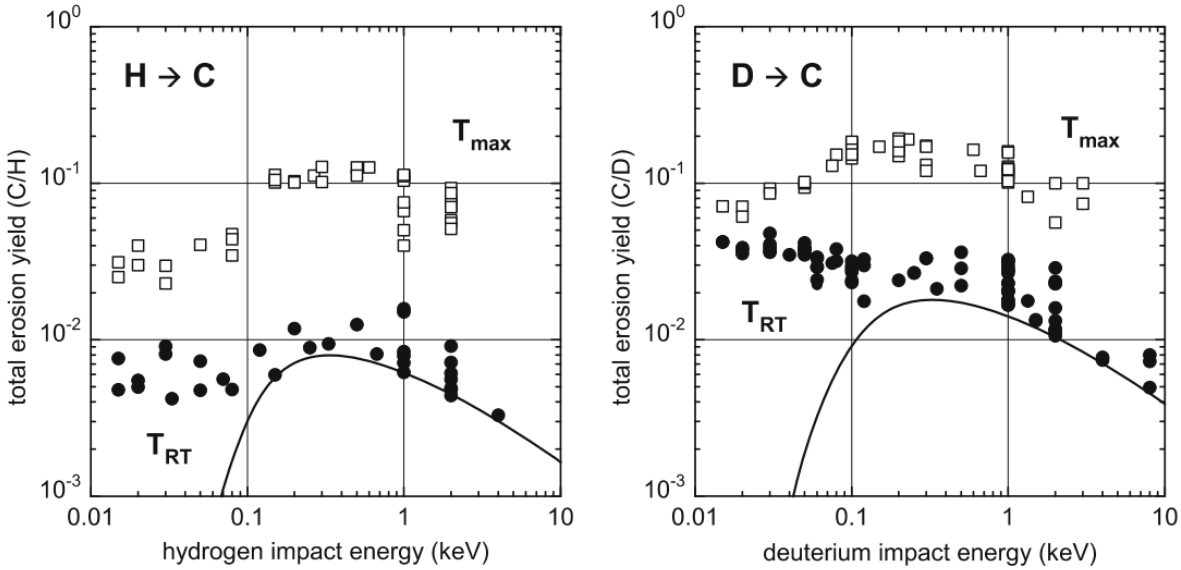

図 9 軽水素・重水素イオンを炭素材料に照射した場合のスパッタリング率のエネルギー依存性[10][13]

●: RT での照射、□: 各照射エネルギーで化学スパッタリングが最大となった温度での照射(570-920 K)

実線は物理スパッタリングの計算値(0 項参照)

中実線で示されているのは物理スパッタリングの計算値（2.1.1 項参照）である。化学スパッタリング率の大きくない室温（図中●）での照射の場合では、100 eV 以上の入射エネルギーでは物理スパッタリングのみの計算値とよく一致しており、化学スパッタリングがさほど大きくないことがわかる一方で物理スパッタリングのしきい値以下の 50 eV 以下の領域でもスパッタリングが起こっている事から化学スパッタリングが生じている事がわかる。これは、高エネルギーでは起きにくい水素イオンの炭素表面への吸着とそれによる炭化水素基の形成→脱離の式(5)における Y_{surf} の寄与による化学スパッタリングがこのエネルギー領域で存在を示唆している。一方、T_{max}（各エネルギーでスパッタリング率の最も大きくなった温度: 570-920 K）での照射では、室温では化学スパッタリングの見られなかった 100 eV 以上の入射エネルギーでも物理スパッタリングよりも一桁程度高いスパッタリング率が見られ、イオン照射によって構造の破壊された炭素のクラスタが炭化水素基を形成し、脱離する式(5)において $Y_{therm}(1+DY_{dam})$で表される熱的プロセスの寄与が増大していることを示している。

2.1.3. 材料の移動（Migration）と再堆積層の形成過程

壁材料表面（再堆積層を含む）の原子は、2.1.1、2.1.2 項で示されたような物理・化学スパッタリングによって材料表面から飛び出す。飛び出した材料原子はエッジプラズマ内部で電子やイオンの衝突（イオン衝突の場合は主に荷電交換衝突）によってイオン化し、磁場、プラズマの圧力、及び（イオン化距離が短い場合は）シース電圧の影響を受けて再度別の表面に入射する。またこの際反射や再入射した位置の材料原子をスパッタリングすることもある（図 8）。また化学スパッタリングで生成された炭化水素分子（ラジカルも含む）はイオンや電子との衝突で解離やイオン化して同様に炉内を移動するが、これらの粒子の場合は材料の単原子の場合とは違い、材

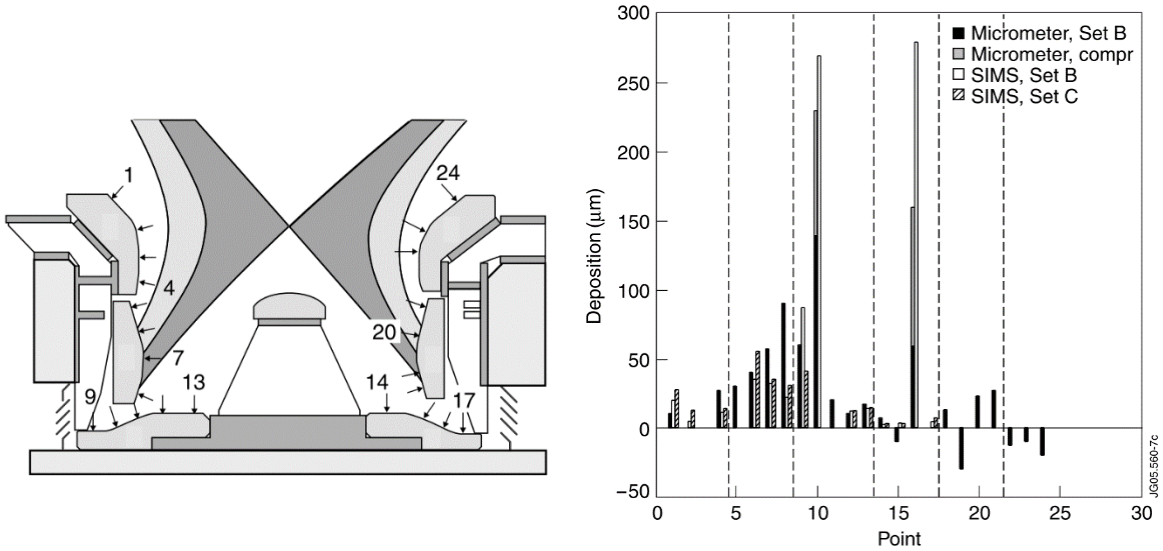

図 10 JET ダイバータ部の概略図(左)と、各部の堆積層の厚さ(右)

左図の数字は右グラフの横軸 Point の値と対応しており、右グラフで堆積層の厚い二点は左図の 9･17 番と対応している。[18]

料表面での吸着率が一般的に原子（希ガス原子を除く）より低く、壁との衝突を繰り返して遠隔位置に再堆積することが可能である。このためプラズマ対向面に炭素系材料を用いたトカマクでは、プラズマに接していない部分や、炉内のプラズマに直接面しない位置（Shadowed area/ region と呼ばれる）に炭素と水素を主な成分とした再堆積層を形成することが知られている[13]–[16]。一例として図 10 に、JET の 1998-2001 年の運転期間中にダイバータ部に形成された堆積層の厚さを示す[18]。図 10 右のグラフの横軸は図中左の概要図に記載された位置を示す数値と対応しており、プラズマに対向していない位置 9 や 17 で特に厚い堆積層が形成されていることがわかる。この部分は水で冷却され、温度が低くなっているため、炭化水素分子の吸着率が大きく、堆積層が成長していると考えられる。

堆積層の成長においては、基板・もしくは下層の堆積層との格子不整合やイオン入射による格子間原子の発生からから応力が生まれるが、この応力を緩和するため、転位の生成や島状の成長が起きる。転位形成エネルギーが十分低い場合の内部応力は転位の形成によって緩和されるが、転位形成エネルギーが一定以上（この値は温度や堆積粒子種、フラックスなどに依存する）の場合、応力は島状成長をすることで粒子の拡散や転位生成の起きやすい表面領域を増やすことで応力を緩和する。応力緩和のメカニズムによって緩和されない応力については残留応力として残存することになる。

図 11 に堆積層の代表的な 3 つの成長モードを示す。

(1) Frank-van der Merwe（FW）型成長: 堆積層は層状に成長する。この時、基板材料と堆積層の間に格子不整合がある場合、内部にミスフィット転位と呼ばれる転位が発生し、応力が緩和される。

(2) Stranski-Krastanov（SK）型成長: 成長初期には FW 型と同様の層状成長を示すが、

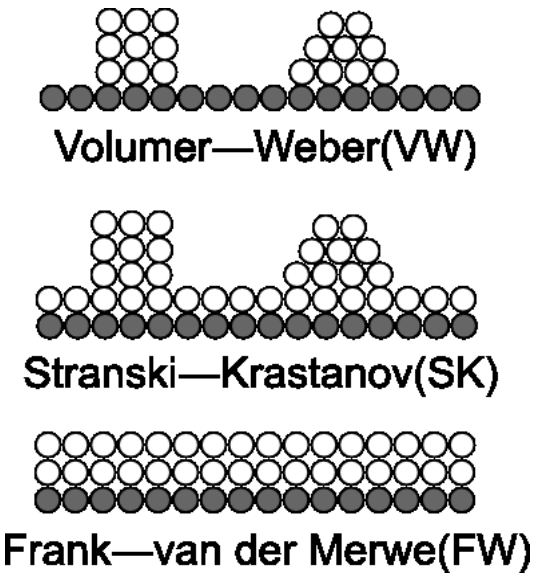

図 11 堆積プロセスにおける代表的な三つの成長モード

内部応力は成長と共に増加しており、ある厚さを超えた段階で、島状に成長を始める。

(3) Volumer-Weber（VW）型成長: 最初期から島状成長を始める。

本研究で扱われる炭素堆積層の形成において、堆積層はアモルファス状であり堆積は化学損耗との競合プロセスであるため、上述の議論はより複雑となり、単純なモデル化は難しい。しかし、表面積増加による応力緩和の促進メカニズムは炭素堆積層においても同様に起こると考えられる。

2.1.4. He イオン入射による材料表面変化

S. Takamura らはタングステンに対する He イオン照射によって、その表面にナノメートルスケールの繊維上の構造物が形成されることを発見した[19]。このナノ構造は、表面から上方へ伸びる繊維状の構造で各繊維は数 nm から数十 nm 程度の太さを持っている。本研究で作成したナノ構造の一例を図 12 に示す。タングステン表面に形成されるこの構造については様々な研究が行われている。S.Kajita らは、タングステンに対する He 照射の既存研究と独自の実験を総合し、He 照射による表面状態変化の温度・He 入射エネルギー依存性を検証し、図 13 のようにまとめた[20]。この結果を見ると、照射時の材料温度が 1000 K 前後から 2000 K 前後がナノ構造の形成に必要であり、それ以外の条件では表面付近にバブル（金属内部の泡状の構造）が形成されるか、変化が見られないかであった。

S. Kajita らはまた、NAGDIS- I を用いて、ナノ構造の成長を観察する実験を行い、ナノ構造の形成プロセスを次のようなものであるとした[20] （図 14）。

(a)表面付近に He バブルが形成され熱拡散により拡散結合する、表面ではピンホールになる。

(b)(c)ピンホールが He バブルの結合によって深さ方向に進展する。

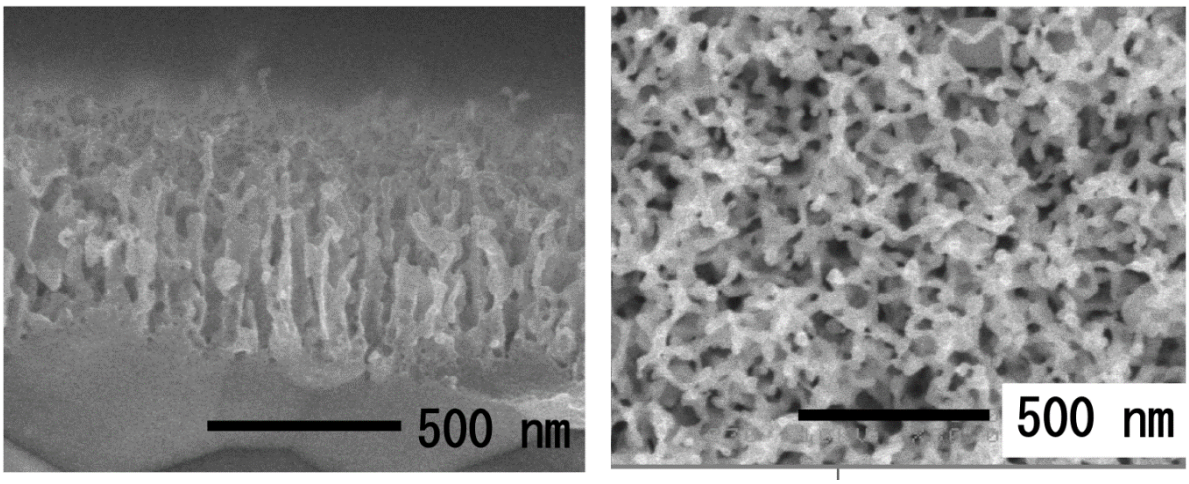

図 12 タングステン上に形成されたナノ構造の断面図（左）と正面図（右）

(d)ロッド状の構造が形成される。

しかしながら、ナノ構造の形成メカニズム・条件については未だ不明な部分も多く、現在も種々の実験やシミュレーション研究が進められている。

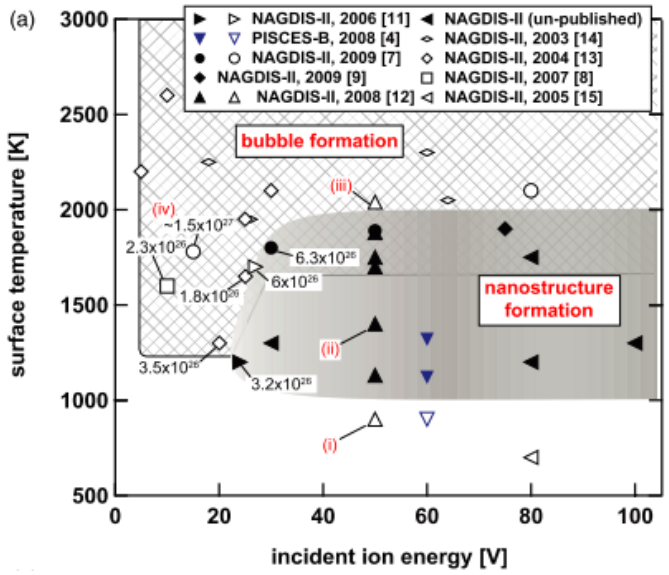

図 13 He イオン照射による表面改質の温度・イオン入射エネルギー依存性 [18]

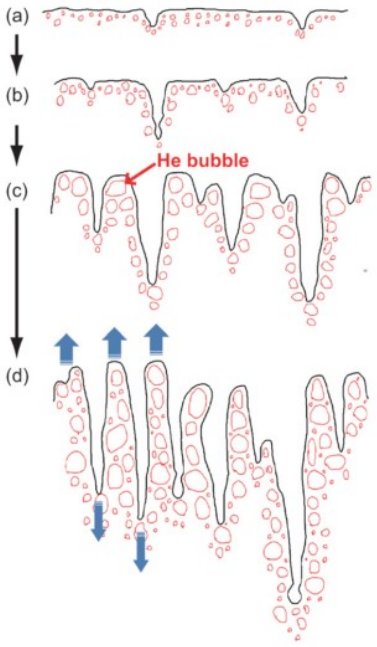

図 14 S.Kajita らが提案するナノ構造の形成プロセス[20]

2.2. 材料中での水素同位体挙動

2.2.1. 金属材料中での水素同位体拡散

図 15 に金属材料中における水素同位体のエネルギーダイアグラムを示す。表面に入射したイオンや中性粒子は最表面、もしくは一定の打ち込み深さに侵入し、その後拡散していく。この時水素同位体の拡散に必要なエネルギーが図 15 中 H^M である。また材料内部には結晶構造の各種の欠陥が存在し、そのような欠陥は水素同位体をトラップするトラップサイトとして働く。ここでは結晶中の単空孔から脱離（デトラップ）するためエネルギーを $H_{vacancy}$,ボイドと呼ばれる空孔集合体からの脱離に必要なエネルギーを H_{void} としている。タングステンの場合では昇温脱離法（TDS）や陽電子消滅法（PA）によって研究がなされており、A. Van. Veen らはそれぞれ $H_{vacancy}$ を 1.43 eV、H_{void} を 1.8 ～ 2.1 eV としているが、これらの値については現在も様々な研究がなされている途上である。

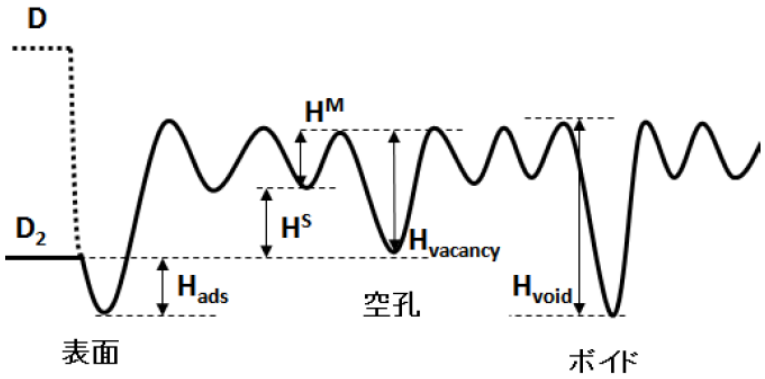

図 15 金属材料中での水素同位体のエネルギーダイヤグラム

2.2.2. 炭素堆積層中での水素同位体挙動

炭素材料中での水素同位体のトラップ・拡散は金属中のものとは違い、トラップサイトとして働くのは主に材料中の炭素のダングリングボンドである。ダングリングボンドは不飽和の炭素原子であり六員環構造の端部やグラファイト構造の欠陥部、アモルファス構造の場合は内部の各所や結晶粒の表面などに存在し、水素同位体を化学結合を伴って捕獲することができる。炭素材料や炭素の再堆積層における水素同位体は炭素原子とこのように化学結合を伴ったトラップを行うため、そのデトラップに必要なエネルギーは炭素との結合を切断し近傍の水素原子と結合し分子化するために必要なエネルギーとなる。Kanashenko らは、グラファイト材料中の水素同位体のトラップサイトについて二つのモデルを提案した[21]。図 16 は Kanasehnko らが提案したトラ

ップのモデルの概要図である（図は[22]より）。ここで Trap 1 とされているのは、グラファイト内部に存在する六員環構造の壊れた部位に存在するダングリングボンドをトラップサイトとし、水素同位体が十分なエネルギーを得ると水素同位体は脱離する。この Trap 1 の脱離エネルギーは、炭素のダングリングボンドからの重水素の脱離、つまり、重水素原子が炭素と結合した状態から自由空間に脱離するための活性エネルギーとみなすことができ、炭化水素分子の炭素と水素の結合の強度から 4.5 eV 程度だと見積られた。一方で Trap 2 は Trap1 と同様にグラファイトの結晶粒表面の六員環構造端部のダングリングボンドをトラップサイトとするが、重水素原子が脱離したあと、隣り合ったダングリングボンド同士が、緩和状態を作る事ができるため、脱離前と脱離後の総エネルギー差が小さくなる。このため Trap 2 の脱離に必要なエネルギーは 2.6 eV 程度と Trap 1 よりも小さいことが推定された。

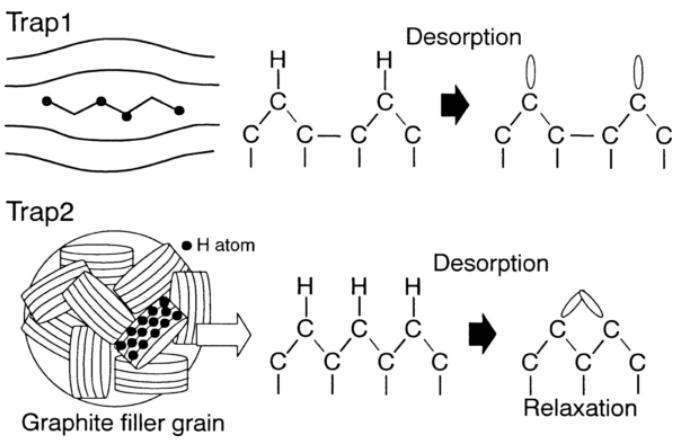

図 16 kanashenko らが提案したグラファイト中での水素同位体のトラップと脱離モデル[21]図は[22]

Atsumi らは上記に加えて、1.3 eV 程度の活性エネルギーで結晶粒や内部の小孔（ポア）の表面を拡散する D 原子の、表面での再結合による脱離を加えた。図 17 は Orimo らによる機械的に粉末化したグラファイト材料の TDS スペクトルと、このスペクトルを Kanashenko らのモデルに加えて脱離エネルギーが 1.3 eV の再結合に依る脱離を組み込んでピーク分解したものである[22]。上記のモデルはグラファイトからの脱離であることを留意する必要があり、アモルファス化した炭素堆積層においての挙動のモデル化は現在十分ではない。しかし、本研究では、その点に留意しつつもこれらのモデルを参照し、堆積層の TDS スペクトルを解析する。

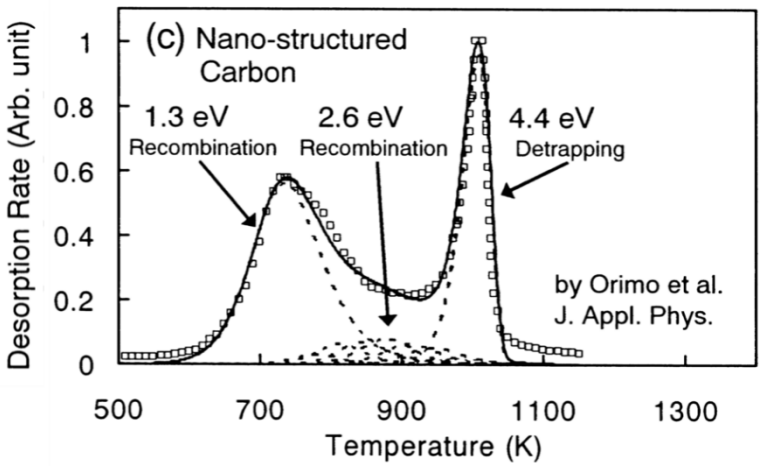

図 17 粉末化されたグラファイト材料の TDS スペクトル例（質量数 4)[22]

第三章　ラマン分光法による炭素系再堆積層の構造評価

3.1. ラマン散乱

物質中に入射した光が散乱するさい、大部分の入射光はその波長を変化させず散乱する（レイリー散乱）が、一部の散乱光は、入射光とは違った波長を持って放出されることがある。これは、入射光がそのエネルギーの一部を物質のエネルギー準位（電子のエネルギー準位・格子振動のエネルギー準位など）を励起する（ストークス散乱）、もしくは励起準位から基底準位に遷移する（アンチストークス散乱）ことで波長が変化して散乱することによる（図 18）。このような散乱過程をラマン散乱と呼び、その周波数変化幅は物質の特性に依存するため、対象物質の同定や化学状態の解析に用いられる。本研究で扱うラマン散乱は固体の原子同士の結合振動のエネルギー準位を遷移させることによるラマン散乱であるが、この際ラマン散乱するためには振動モードが特定の対称性と振動に伴う分極率の変化を持つ事が条件となる。炭素材料解析において用いられるラマン散乱源となる振動モードについては次項で述べる。

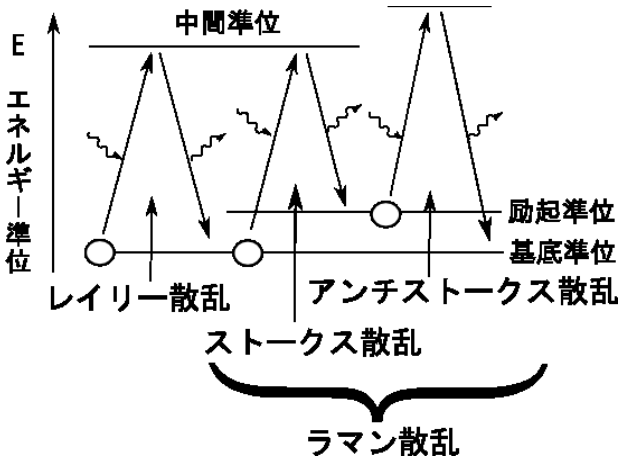

図 18 ラマン散乱のエネルギー遷移概要

3.1.1. 炭素材料におけるラマン散乱

本研究では炭素材料や炭素堆積層に対してラマン分光測定を行うが、この時観察するのは、格子振動準位の遷移によって生じる約 1350cm^{-1} と約 1550 cm^{-1} の 2 つのそれぞれ一般的に D ピーク、G ピークと呼ばれるものである。図 19 に各種炭素系材料へのラマン分光測定で得られた典型的なラマンスペクトルを示す[22]（ここではフォトルミネッセンス信号（後述）は減算してある）。

ダイアモンドの場合に見られる 1334cm^{-1} のピークはダイアモンドピークとも呼ばれ、sp3 軌道を持った結合の割合が 90 %以上を超えるようなダイアモンドや DLC（ダイアモンドライクカーボン）で見られる信号である。ダイアモンドピークが成長する場合は G ピークの減衰が見られ、D ピークとの峻別は容易である。本研究の実験や、核融合実験装置においては sp3 結合割合がダイアモンドピークを出力するほどに成長した例はなく、本研究においてもこのピークが成長したス

ペクトルは得られていない。そのため本研究ではこの波数領域のピークはダイアモンドピークとは考えない。

図 20 に D,G ピークそれぞれのピークに対応する振動モードの模式図を示す。G ピークは炭素―炭素の sp2 結合に由来するピークで、試料の結晶構造に関わらず（グラファイトからアモルファスまで）ほぼ一定の信号量を示すため、ラマン信号強度の規格化に利用される。D ピークの信号強度は試料の厚さ、誘電率（光の透過率）、表面粗さなどの条件によって変化してしまうため、個別の試料を比較することが難しくなるが、規格化を行うことで D ピークの強度の比較を行うことができる。

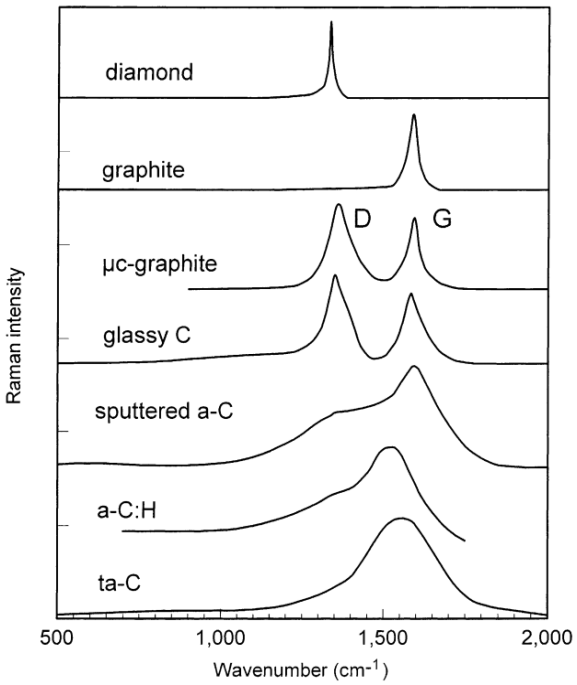

図 19 典型的な炭素材料のラマンスペクトル

材料詳細は上から ダイアモンド、グラファイト、微結晶グラファイト、グラッシーカーボン、スパッタ成膜されたアモルファス炭素、水素化アモルファス炭素、テトラヘドラル（Sp3 結合を含んだ）アモルファスカーボン[22]

D ピークは炭素六員環構造に由来するピークであるが、このモードによる分極率の変化は隣接する六員環構造のものと相殺するため、理想的なグラフェンやグラファイトでのラマン測定では D ピークは観測されない。D ピークが見られるのは、アモルファス化した炭素試料内部に六員環構造を持ったクラスタが存在し、そのクラスタが入射光スポットに対して十分に小さい場合か、入射光スポットよりも十分小さな微結晶構造を持つグラファイト、もしくはイオン照射等によって内部に欠陥を形成したグラファイト等の場合である。[24]

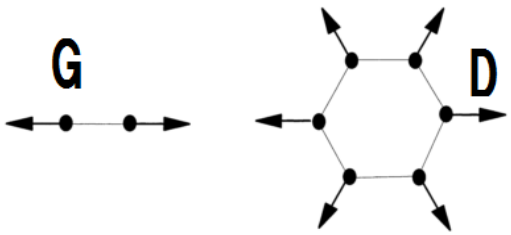

図 20 D,G ピークに対応する振動モードの一例の模式図[22]

3.1.2. 炭素材料の構造解析に用いられるパラメータ

図 21 に本研究で得られた典型的なラマンスペクトルを示す。図 19 で示したグラファイトのスペクトルなどとは違い G・D ピークの広がりが大きく、重なりあったピーク構造をしている。これは、各ピークの元である振動モードにばらつきがある（結合状態にばらつきがある）ためで、

結晶性が低いことを示している。このようなピーク構造は堆積層がアモルファスな構造を持っている事を示している。

構造解析を行うために図中の G、D ピークをガウシアンピークとしてフィッティングし、各ピークについて次のようなラマンパラメータを算出し、その結晶構造を評価する。

I(D)/I(G): D、G ピークの強度比、六員環構造クラスタの増加と共に増加。アモルファスからナノ結晶炭素に遷移すると共に増加するが、以降結晶粒の成長とともに減少。理想的なグラファイトでは信号は検出されない。sp^3 結合割合が 20%程度まで増加するとやはり信号はゼロへと減少していく。[24]

posG: G ピークの位置、アモルファスからナノ結晶炭素に遷移するとともに低波数側にシフトする。Sp^3 結合割合が 20%以上になる領域では増加とともに高端数側にシフトする。内部応力の緩和と共に増加するという報告もある。[25]

$FWHM_G$：G ピークの半値全幅。結合角や結合距離などの堆積層の三次元構造の乱雑さや、六員環構造を持ったクラスタの面間距離の増加とともに増加することが知られている。

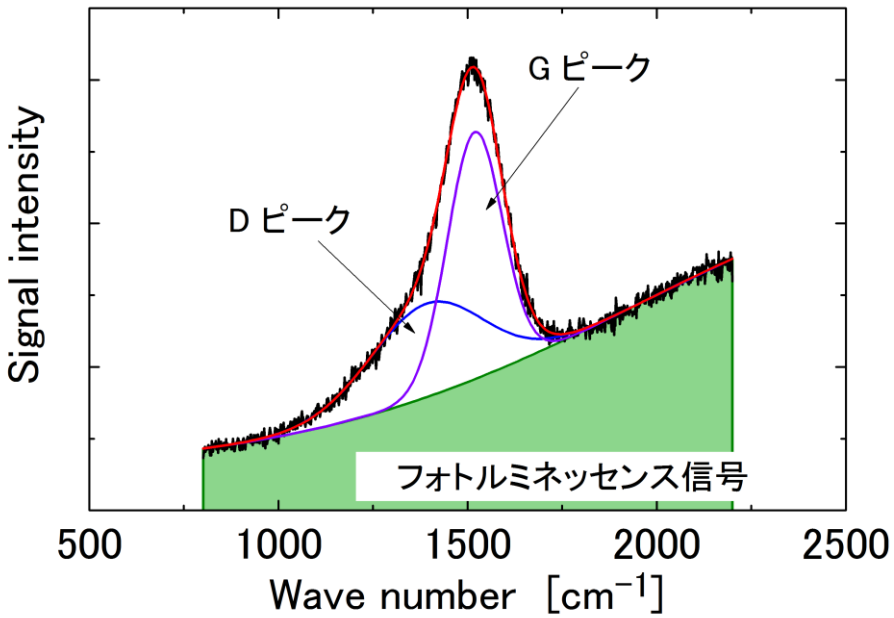

図 21 典型的なラマンスペクトル

黒線は生データ、青・紫の線がガウシアンフィッティングした各ピーク、赤線がフィット結果の合算グリーンの部分はフォトルミネッセンス信号

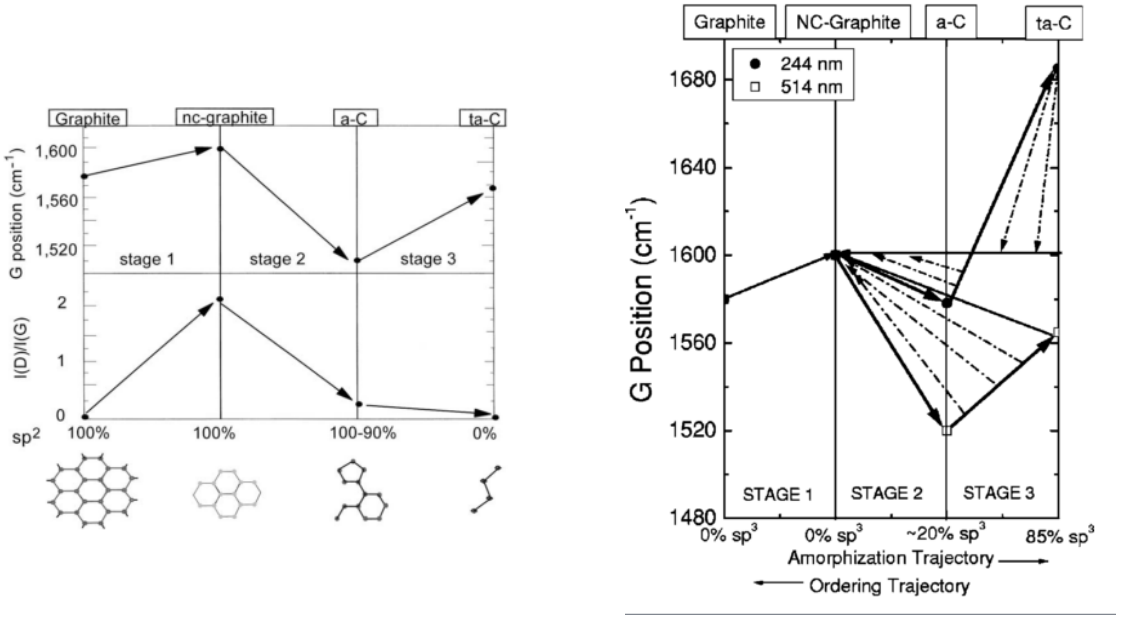

図 22 A.Ferrari らの提唱する three-stage-model とそのヒステリシス [26]

A.Ferrari らは、各種の炭素材料や炭素系薄膜のラマン分光測定やその他の測定結果から、炭素材料の結晶構造の変化によるラマンパラメータの変化をまとめた three-stage-model を提唱した[26]。図 22 はグラッシーカーボン材料へのイオン照射や加熱と同時のイオン照射による効果を検証したもの[27]を用いた three stage model の遷移グラフである。また、このラマンパラメータの遷移にはヒステリシスの効果があることが知られており[28]、[27]の場合とは逆にアモルファス炭素薄膜へのアニール処理による結晶化を行った場合では図右のように同一の傾向ではあるが、異なった posG 値が見られる。

3.1.3. ラマン分光測定で観察されるフォトルミネッセンス信号

図 21 のグリーン塗りつぶし部分に見られるように、水素化炭素のラマンスペクトルではラマン散乱による信号の他にフォトルミネッセンス信号が観察される。フォトルミネッセンスは入射した光によって励起された電子が、励起準位から基底準位に遷移する際に発光する現象である。本研究で扱う炭素再堆積層においては、純炭素材料における試料中の電子が入射光によって結晶内の水素由来の欠陥準位に励起され、基底状態に戻る際に放出される蛍光である[30], [31]（図 23）。フォトルミネッセンス信号の波数領域は欠陥準位のエネルギー状態に依存するが、5000 cm^{-1} 前後を中心として幅の広いピーク構造を持ち、炭素の各ピークの存在領域ではスロープ状に見られる。

Casiraghi らは、[28]でこのフォトルミネッセンス信号と G ピークの振動強度比から堆積層中の水素同位体吸蔵量を見積もる手法について述べている。しかし、この手法で見積りは水素同位体の atomic %で 30 %以上の場合に限られており、広い範囲では利用できない。また加えて、タ

ングステン材料を基板とした場合、酸化皮膜が表面に形成されるとフォトルミネッセンス信号が、炭素堆積層から得られる信号と重複して観察される[25]。特にナノ構造試料の場合その表面積の増加などの影響により、同程度の期間大気曝露していた場合でもバルク材料と比較してより大きなフォトルミネッセンス信号が観察される。このため、タングステン上に堆積した炭素堆積層については、そのフォトルミネッセンス信号に酸化タングステンの寄与があるものと考えられる。その寄与の大きさは炭素堆積層の光学厚さに依存するため、フォトルミネッセンス信号中の炭素堆積層由来の部分とタングステン材料由来の部分の切り分けは難しい。以上の理由から本研究では水素含有量をフォトルミネッセンス信号から見積もる手法[28]は採用していない。

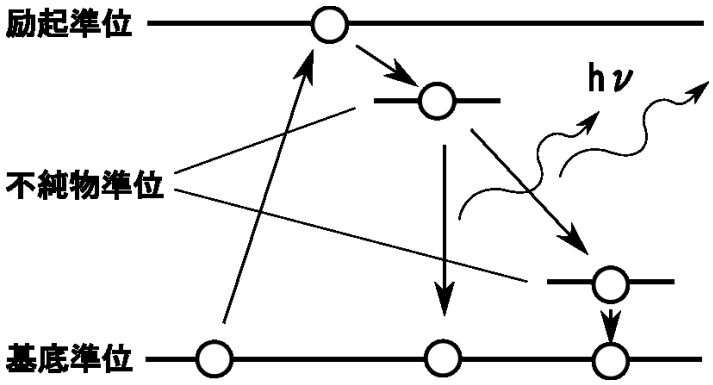

図 23 フォトルミネッセンスのエネルギー準位の遷移

図中○は電子を示す

3.1.4. ラマン分光スペクトルの解析手順

ラマン分光法で得られたスペクトルの解析には、明確なルールや広く知られた手順と言ったものが存在しない。そのため、各ピークのフィッティング関数やそのフィッティング手順、フォトルミネッセンス信号の減算手法など、実験者の裁量によってその手順、手法にある程度のばらつきがある。これらのばらつきはデータの比較の際に影響をあたえる。本研究では、測定を 800-2200 cm^{-1} の範囲で行っており、まず、波数範囲 1000～1800 cm^{-1} の範囲の D,G ピーク部分以外の部分をガウシアンに従うと仮定してフィッティングを行いフォトルミネッセンス信号のベースラインを取得する（図 21 緑線）。次に得られたベースラインを元信号から減算して D,G ピークをガウシアンピークと仮定してでフィッティングした（図 21 青・紫線）。ほとんどのラマンスペクトルはこの方法でフィッティングすることでよく再現できる。

第四章　実験手法

本章では、本論文で用いられた、成膜方法、水素イオン注入方法、水素同位体・炭素密度分析方法などの実験手法の詳細について述べる。

4.1. マグネトロンスパッタリング

本研究では炭素堆積層の作成手法の一つとしてマグネトロンスパッタリング装置を用いている。マグネトロンスパッタリング法では炭素のターゲット材料をプラズマイオンでスパッタリングし、そのスパッタリング原子をターゲットに対向した基板に堆積させて堆積膜を形成する。概要図を図 24 に示す。炭素ターゲット材料は株式会社東洋炭素社製等方性黒鉛 IG-110 を用いた。図 24 右図にマグネトロンスパッタリング実験におけるターゲット付近でのプラズマ生成とスパッタリング現象模式図を示す。プラズマ生成中には次に示すようなプロセスでプラズマ生成、ターゲット材料のスパッタリングが起きる。

(1) ターゲット材料は電源の負極と接続され、カソードとして電子を放出する。

(2) 放出された電子はターゲット材料裏面部分の永久磁石の磁場により、磁力線に沿ったサイクロトロン運動を行う。

(3) 電子は気相の分子、原子と衝突し、それらを解離もしくは電離させる。

(4) (3) によって生じたイオンは別原子の電離や電子との再結合を行う。一部はエネルギーを持ったままターゲット材料表面に入射する。

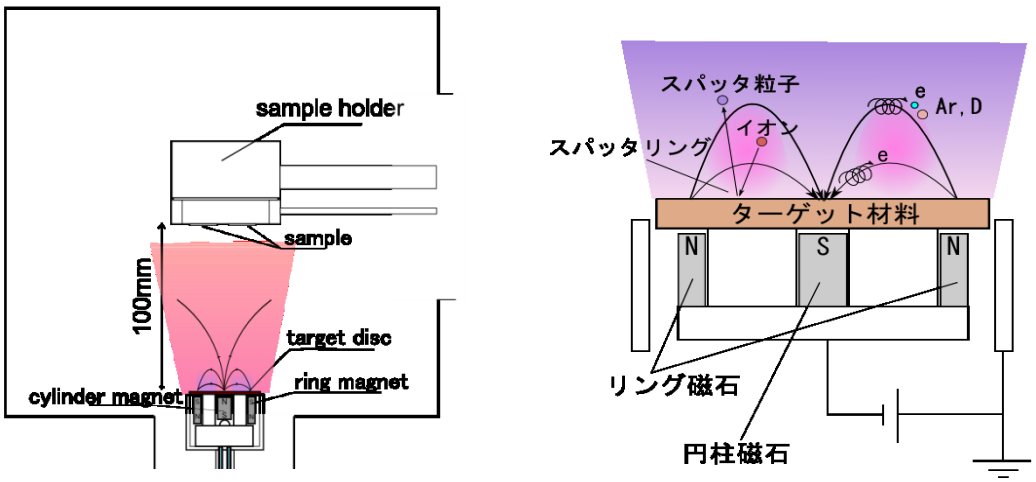

図 24 マグネトロンスパッタリング装置概要(左)とターゲット付近の概念図(右)

(5) 入射イオンによってターゲット粒子がスパッタリングされ、ターゲット材料表面から放出される。

実験は、チャンバー圧力をターボ分子ポンプとロータリーポンプにより 6.6 × 10^{-4} Pa 以下まで排気した後、Ar と D_2 ガスをマスフローコントローラを通して導入し、隔膜真空計を用いて 2.7 Pa のガス圧を維持した状態で行う。それぞれのガス流量はどちらも 5 sccm とし、ガス圧の調整はターボ分子ポンプ前のゲートバルブの開閉度の調整によって排気量を調整し行う。放電電流は 200 mA となるよう定電流電源を用いて制御しており、放電電圧は 430 ~ 470 V の範囲であった。試料ホルダーは 10 mm × 10 mm × 1 mm の平板材料が 4 枚同時に取り付け可能になっている。試料固定部の内部にはジュール加熱ヒーターが組み込まれ、最大 873 K での定常運転が可能となっている。試料固定部はヒーター部とは電気的に接触しておらず、任意のバイアス電圧を印加することが可能である。本研究では、実験は全て試料電位を接地電位として行っている。

スパッタリングソースは US inc.社製 MAK2”スパッタガンと Kurt J. Lesker 社製 TORUS TM2 スパッタガンである。どちらのスパッタガンもターゲット材料として用いる IG-110 は直径約 50 mm、厚さ 3 mm の円盤であり。第 6 章でのマグネトロンスパッタリング法による炭素堆積実験では US inc.社製 MAK2”スパッタガンを使用しターゲット円盤から堆積層の形成される基板までの距離を 70 mm、第 5・8 章では Kurt J. Lesker 社製 TORUS TM2 スパッタガンを用いてターゲット - 基板間距離を 100 mm として実験を行った。どちらの実験でも上記のガス圧と放電電流値の条件は同じになるよう調整した。

4.2. イオンビーム照射

図 25 に本研究で用いた炭素・重水素混合イオンビーム照射装置 HiFIT（High Flux Ion beam Test device：定常高粒子束混合イオンビーム照射装置）の概要図を示す。マイクロ波 (2.45 GHz) 駆動の ECR 放電プラズマから、静電場によってイオンを引き出す。引き出し電極には三枚の球面電極を用いており、引き出されたイオンは幾何学的に照射面に収束するよう設計されている。装置の詳細は Ref. [32]–[34]に詳しい。

イオンビームの組成（炭素・重水素の混合比など）は試料後方の質量分析器（図中紙面に垂直方向に磁場を印加する電磁石と電磁石によって選別されたイオン電流を測定するファラデーカップからなる）によって測定する。照射フラックスは上記で測定したイオン組成と実験前後に試料照射位置でのカロリーメータを用いた測定から算出される。これらの測定手法については特に[34]に詳しい。炭素・重水素混合イオンビームを照射する実験では、炭素濃度はプラズマ生成部分に設置する炭素板の大きさによって変化させることが可能である。

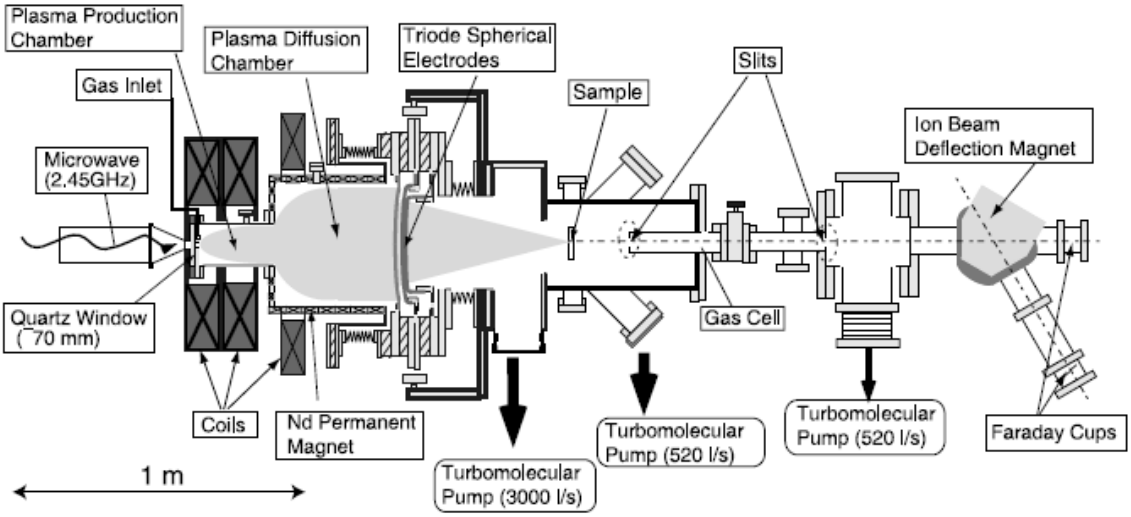

図 25 イオンビーム照射装置概要

試料は試料ホルダの裏面からの赤外線ヒーターによる加熱、もしくは試料ホルダに組み込まれたジュール加熱ヒーターによって加熱が可能である。第 5・8 章での温度勾配を持った長尺試料への照射では試料ホルダの一旦にジュール加熱ヒーターを設置した試料ホルダを用いて一つの試料内に温度勾配を形成させている（図 26）。第 6 章のナノ構造を持った試料への照射と、第 5 章のマグネトロンスパッタリング法によって作成した炭素堆積層に純重水素ビームを照射する実験においては、試料ホルダの裏面からの赤外線ヒーターでの加熱によって温度を変化させている。

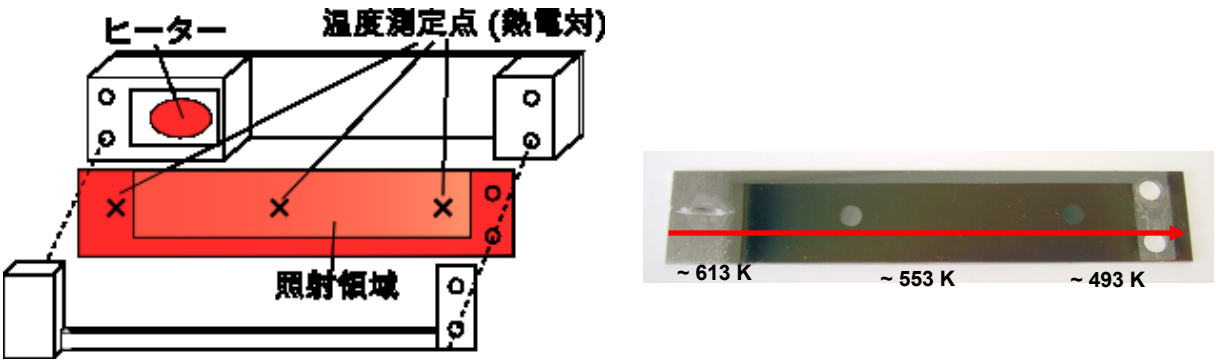

図 26 温度勾配をもたせた長尺試料の試料ホルダの概要と、典型的な照射試料の試料写真

試料写真中の円形の非堆積部分は XPS 測定痕

4.3. プラズマ曝露装置

タングステンナノ構造試料を作成するための各種のイオン照射を行うために用いたプラズマ曝露装置を図 27 に示す。この装置は、2.45 GHz マイクロ波を用いた ECR 放電プラズマ装置で、上部から試料ホルダーを挿入し、試料のプラズマへの曝露を行う装置である。マイクロ波導入窓近くに設置された二つのコイルによってプラズマ生成に適した磁場を発生させ、照射部（試料の設置位置）付近の二つのコイルで発生させた磁場により、高密度プラズマを試料へとガイドしている。試料温度は Chino 社製二色放射温度計 IR-CAQ（測定温度範囲 700 - 1300 K）を用いて測定を行う。試料ホルダは上部の電気的に絶縁されたポートから導入可能で、内部に組み込まれたヒーターで加熱可能な試料ホルダや加熱を行わないホルダなどの選択が可能である。

第 6 章での He 照射によるナノ構造形成は、内部に加熱ヒーターを有しない試料ホルダで行われた。この際試料温度は上記の放射温度計で測定されており、照射時の温度は 1300 K 以上であった。第 7 章の W 試料へのプラズマへの曝露実験では、試料は加熱と熱電対による温度測定が可能な試料ホルダに設置され、照射温度は 973 K となるようにヒーター出力を調整して行った。照射フラックス・フルエンスの測定は、第 6 章では、試料ホルダと同じポートから 20 × 20 mm の Mo 板ラングミュアプローブを用いて、実験と同じ条件でプラズマ点火を行って入射フラックスを算出した。この際、試料への実照射とプラズマ測定は大気開放を挟んで同日中に別個に行われている。第 7 章での実験では 15 × 15 mm の Mo 板材を試料導入ポートとは別のポートから挿入、回転導入器を用いて実験前後にプラズマ点火を維持したままラングミュアプローブによる測定を行っている。

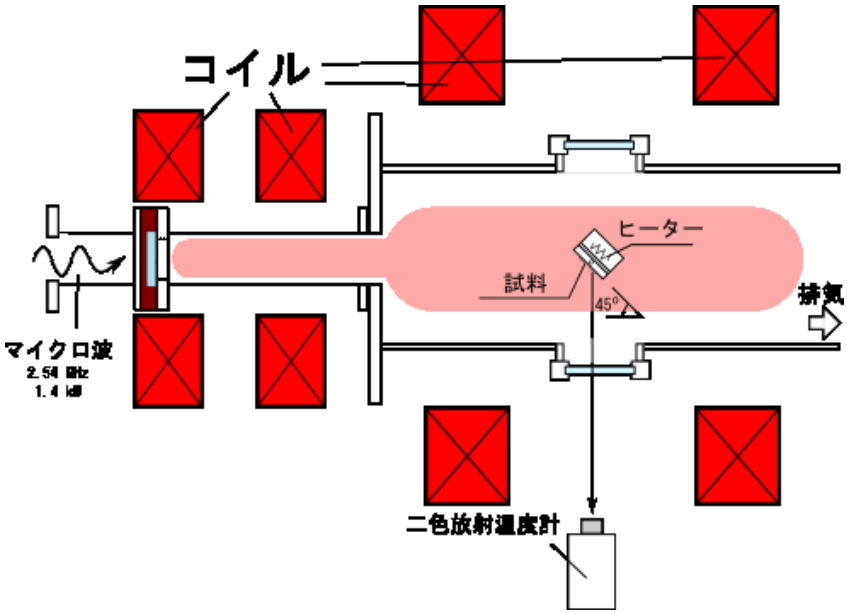

図 27 プラズマ照射装置概要図

4.4. 昇温脱離法（TDS）

試料中に吸蔵した気体成分を加熱によって脱離させ、脱離したものを四重極質量分析器を用いて測定し、その脱離量や脱離の温度特性を測定するのが昇温脱離法（Thermal Desorption Spectroscopy）である。本研究では特に試料内部の重水素を加熱によって脱離させて測定を行う。四重極質量分析器は MKS 社製 MicroVision 2 を用い、試料は円筒型の石英チャンバー中に試料台（ガラス製、もしくは Mo ワイヤー製）に乗った状態で、石英管の外側の赤外線加熱ヒーターによって加熱される。試料加熱部の概要図を図 28 に示す。ヒーター出力は石英管とヒーター線の間に固定されたシース熱電対によって測定された温度を入力として PID 制御装置で制御されており、全ての測定の昇温速度 0.05 Ks^{-1} としている。ヒーターの性能上の最高到達温度は 1273 K であるが、1173 K 以上ではヒーターの損耗が懸念されるため、一部の実験では、1173 K を最高温度として測定を行った。

本研究においては、放出フラックスが既知のキャリブレーションリーク（Vacuum Technology inc.社)の放出重水素ガスの信号を加熱前後に測定し、加熱中に脱離した重水素ガスの信号とキャリブレーションリークの信号と比較して、重水素の放出フラックスの算出を行った。炭素堆積層からは重水素ガス（D_2）以外に重水素化メタン（CD_4）の放出があるが、この放出フラックスについては、MKS 社が公開している各ガス種のイオン化係数[35]と、NIST（National Institute of Standards and Technology）が公開する各ガスのクラッキングパターン（電子衝突によるイオン化プロセスでの破砕された分子の検出割合）のデータ[36]から算出している。

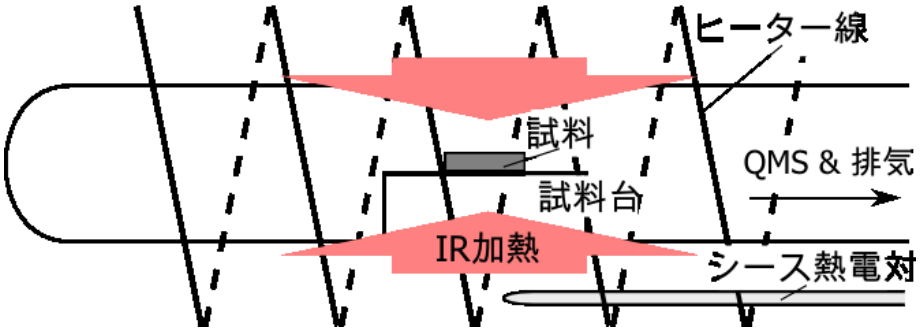

図 28 TDS 測定装置での試料加熱部の概要図

4.5. 核反応法（NRA）

核反応法（NRA）とは、加速器を用いて加速した軽イオンを試料に照射し、入射イオンと材料中の元素との核反応によって放出された陽子などの粒子線を検出し、材料中の元素量を測定する手法である。本研究では、2.5 MeV の $^{3}He^{+}$イオンを入射イオンとし、2 種の反応によって放出される陽子の放出量から堆積層などの内部での重水素と炭素の原子数比を算出している。各反応の反応式は次式のように表される。

$$^{12}C + {}^{3}He \rightarrow {}^{14}N + p \qquad \text{Q 値: 4.8 MeV} \qquad (6)$$

$$D + {}^{3}He \rightarrow {}^{4}He + p \qquad \text{Q 値: 18.4 MeV} \qquad (7)$$

ここで Q 値とは、反応による発熱量の値で、核反応で放出される陽子と ^{14}N、^{4}He のエネルギーは入射する ^{3}He のエネルギーとこの Q 値によって決まる。また、(6)の ^{14}N を生成する反応では、エネルギーの一部が放出される ^{14}N の励起に使われるため、放出される ^{14}N の励起レベルによって放出される陽子のエネルギーが変化する。図 29 に本研究の測定条件で炭素堆積層を測定した場合に得られる典型的な放出陽子のエネルギースペクトルを示す。炭素（^{12}C）と ^{3}He の核反応では、窒素（^{14}N）の生成と同時に 3 種類の異なったエネルギーを持つ陽子が発生する。一方で、D と ^{3}He の核反応では 1 種類のエネルギーの陽子が発生する。図中、^{12}C と ^{3}He の反応によって生じる陽子のうち、P_0 は ^{14}N の励起のないもので、P_1、P_2 はそれぞれ ^{14}N の励起レベルが 1 のも

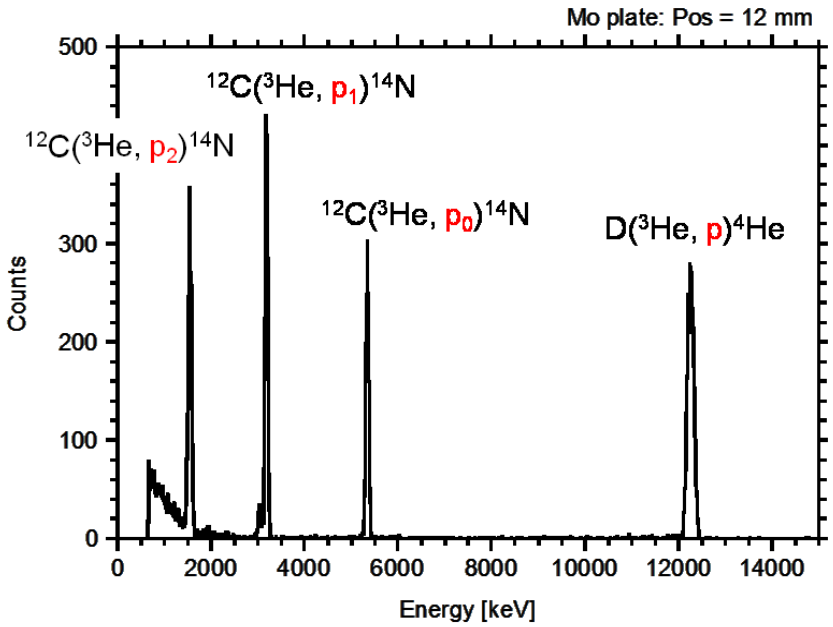

図 29 核反応法(NRA 法)で得られた典型的な放出陽子のエネルギースペクトル

各ピーク近傍に対応する核反応を示している

のと 2 のものであり、各励起に必要なエネルギーは 2.3 MeV、3.95MeV である。

本研究では、4.2 で解説した、温度勾配を持った長尺試料への炭素・重水素混合イオンビーム照射実験の試料に対して NRA 測定を行い、炭素の堆積量とその中に含まれる重水素の蓄積量を同時に測定している。各試料は照射部分を 2 mm 刻みで測定しており、測定場所の一例を図 26 に赤線として示している。

4.6. トリチウムを用いた手法

トリチウムは水素の放射性同位元素であり、β崩壊をして ^{3}He に変化する。このさい放出されるβ線は最大エネルギー18.6 keV、実効エネルギー5.69 eV のエネルギーを持つ。このβ線を検出することで非放射性核種を用いた TDS や NRA と比較して一桁以上高い感度でその存在量を測定することが可能である。

4.6.1. イメージングプレート法(IP 法)

図 30 にイメージングプレート法による測定の概念図を示す。イメージングプレート法は、輝尽性発光（PhotoStimulated Luminescence：PSL）と呼ばれる現象を利用した特性手法である。輝尽性発光とは次のようなプロセスによる発光を言う、

1. 放射線などによって蛍光体（本研究では BaFBr(I):Eu^{2+}）の電子が伝導帯に励起される

2. その一部が不純物（本研究では F）準位にトラップされる

3. トラップされた電子を可視光などで刺激することで再度電子が励起される

4. 1.で形成された正孔と電子が再結合して特定波長で発光する

上記の輝尽性発光の 3.での二度目の励起を集光したレーザーで行うことで微小スポット毎の PSL の値を測定することが可能で、走査によってプレートに入射した放射線の二次元分布を得る

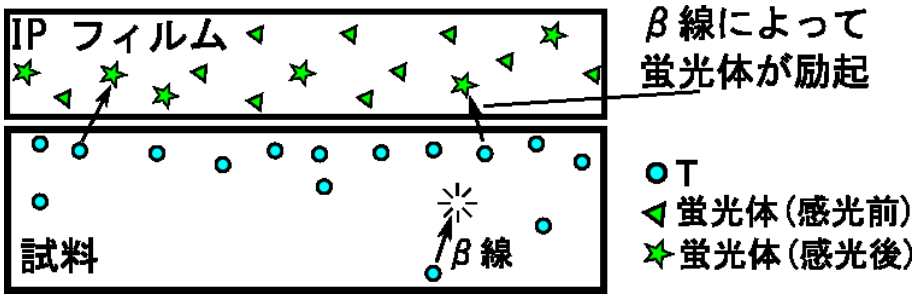

図 30 イメージングプレート法の原理概要図

ことができる。PSL 値は入射した励起源（本研究ではトリチウム崩壊時のβ線）に比例した量として扱うことができるが、これは必ずしも直接トリチウムの存在量に比例しないことに注意が必要である。また、上述したようにトリチウムのβ線は最大 18.6 keV、実効エネルギーは 5.69 keV の非常に弱いβ線であり。材料中での減衰を無視できない。このβ線のグラファイト・タングステン中での脱出深さはそれぞれ 0.3、0.1μm であり、IP 法から得られる PSL 値には材料中のトリチウムの深さ分布が反映されている[32]。そのため、この PSL 値から表面近傍のトリチウム濃度を算出するためには、別途較正が必要である。

本研究では、トリチウム分布測定用の富士フィルム社製イメージングプレート: BAS-TR と読み取り装置 富士フィルム社製 FLA-7000 を用いて実験をした。

4.6.2. エッチング法

図 31 にエッチング法の概念図を示す。エッチング法は酸、もしくはアルカリ性の溶液によって試料を内部に取り込まれたトリチウムごと溶解させ、溶解した領域に含まれていたトリチウム量を液体シンチレーションカウンターによって測定する手法である。この測定手法では、溶解操作を繰り返す事で理論的には検出限界深さを持たないことである。ただし、実際の測定では材料内部のトリチウム吸蔵が低密度である場合で、材料を溶解させた溶液に含まれるトリチウム量が液体シンチレーションカウンターの検出限界下限を下回る場合には、有意な結果を得ることが出来ない。従って、液体シンチレーションカウンターでの測定が可能な量のトリチウムが材料中に吸蔵されていることが測定の必要条件となる。溶液中へのトリチウムの溶解量は、材料の特性に加え材料に吸蔵させたトリチウムが非放射性の水素同位体との混合物であった場合にはその割合が影響する。

本研究のエッチング法では、試料にはタングステンを用いており、溶液には水酸化ナトリウム水溶液（NaOH 10 g / H_2O 100 g もしくは NaOH 10 g / H_2O 50 g）1 ml に過酸化水素水（H_2O_2）1 ml を加えたものを用いた。過酸化水素水はタングステンの溶解速度を増加させ、効率的に実

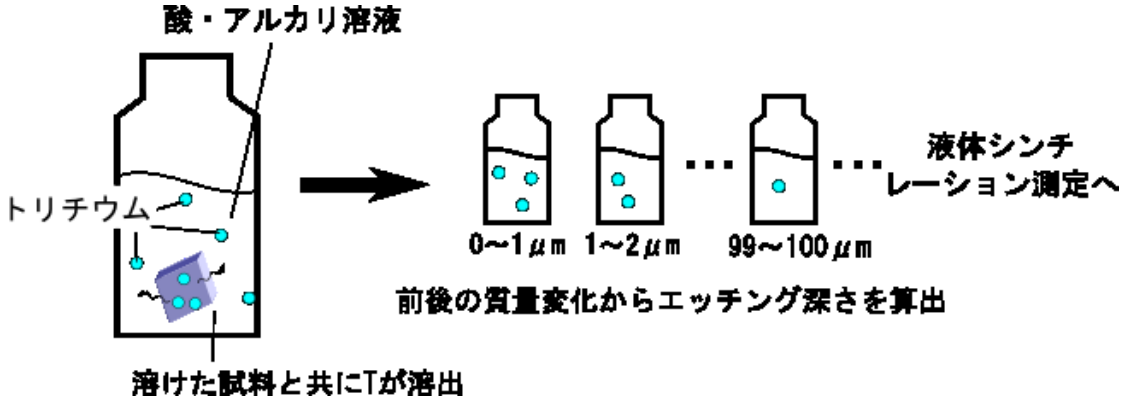

図 31 エッチング法の概念図

験を行うための酸化剤として加えている。水酸化ナトリウム濃度の違う溶液は、実験上溶解速度を増減させるために適宜変化させている。この際水酸化ナトリウム水溶液の濃度は溶解速度にのみ影響していると考えられるため、溶解質量（溶解深さ）と溶解したトリチウム量の関係には影響を与えていないと考えられる。また、溶解操作中は過酸化水素水による酸素ガスの気泡が発生し、溶解中にこの気泡が材料表面に付着したままであると溶解ムラが起きる事が予想されるため、溶解中は溶液を入れたバイアル（耐薬品性の高いプラスチック小瓶）ごと超音波洗浄機にかけることで気泡の滞留を防ぎ、溶解ムラの生成を防いでいる。

第五章　炭素堆積層の結晶構造特性と水素同位体吸蔵特性

5.1. 緒言

炭素系材料が炉内で損耗されると、化学結合を伴って水素同位体を内部に吸蔵した再堆積層が形成されることを 2.1.3 項で述べた。この再堆積層の吸蔵する水素同位体の量は、堆積条件（温度やプラズマへの対向条件など）によって炭素に対する原子数比で 10^{-3} 程度から 1 前後までと大きく変動する[16], [18], [38]。これまでも堆積条件が水素同位体吸蔵に与える影響についての研究や、トカマク実機で形成された堆積層の水素同位体吸蔵研究が行われているが[16], [33], [39]–[41]、トカマク実機での堆積層研究は、堆積層の経験する各種条件が一定でないことや、各条件の測定が厳密には行われていないこと、そして実機では、特定のパラメータ（堆積温度やイオンのフラックス・フルエンス・入射エネルギーなど）について系統だった実験を行うことができないことから、横断的な理解が不十分である。また、各装置で作成された堆積層の内部構造や結晶性は議論されないことも多く、各々の実験の結果形成された堆積層の構造や結晶性を比較することは難しい。ラマン分光法は炭素再堆積層の結晶構造の情報を格子振動から得ることができる手法であり、結晶構造と水素同位体吸蔵の間の関係性についての研究もなされているが、やはり系統だった研究は行われていない[14], [34]–[37]。

本章では、これまで横断的な比較が行われていなかった、堆積層の結晶構造と水素同位体吸蔵特性の関連姓を調べることを目的とし、実験室での制御された環境での系統だった条件で堆積層形成を行い、それらの堆積層とトカマク実機で形成された堆積層での水素同位体吸蔵特性と内部構造の比較研究を行った。

5.2. 種々の装置による炭素堆積層形成実験

5.2.1. 炭素・重水素混合イオンビーム照射による炭素堆積層作成

本実験でのイオンビーム照射実験は、4.2 項で詳細を解説したように、イオンビーム照射装置（HiFIT）で行った。長尺試料の一旦に加熱ヒーターを組み込んだ試料ホルダーを用いて、その表面に温度勾配を作っている。本実験の詳細は Ref. [33]に詳しい。基板材料はタングステン（ニラコ社製、純度 99.95%）の鏡面加工試料を用いている。照射中の温度は三箇所の熱電対によって測定されている。混合イオンビーム中の炭素イオン濃度は質量分析によって計測され、各実験で 5.4～7.2 %程度であった。ラマン測定・解析は Renishaw System 1000 を用い、800～2200cm^{-1} の測定範囲で行った。

5.2.2. マグネトロンスパッタリング法による炭素堆積層作成と、イオンビームによる重水素注入

本実験でのマグネトロンスパッタリング法を用いた炭素堆積実験は 4.1 項で述べた直流マグネトロンスパッタリング装置を用いて行った。この際のスパッタガンは Kurt J. Lesker 社製 TORUS TM2 スパッタガンである。利用ガスは Ar、D_2 を用い、マスフローコントローラで流入比を 1 対 1 に制御し、その全圧は 2.7 Pa、放電電圧、放電電流はそれぞれ約 450 V、200 mA であった。試料ホルダの電位は実験チャンバーと同じ接地電位とした。試料には SuS316 製の 10 mm × 10 mm × 1 mm の鏡面加工された試料を用い、マスクで φ 6 mm の円形の堆積層を作成している。

堆積層を作成する際の温度は試料ホルダに組み付けられた加熱ヒーターで変化させることが可能で、本研究では、加熱なし、473 K、573 K、873 K の 4 つの温度で堆積層の作成を行った。加熱なしの場合の試料温度は室温から最大 320 K 程度である。ここで 573 K から 873 K の間の温度領域では化学スパッタリングが支配的になるために堆積層が形成されなかったため、実験データは存在しない。作成した炭素堆積層は、アニールによる結晶構造の変化と調べるため試料ホルダにセットした状態でガス導入、プラズマ点火を行わずに真空中でのアニールを行った。アニールは 473、673、873 K の三つの温度で行った。

マグネトロンスパッタリング法で形成された炭素堆積層に水素同位体イオンが入射した場合の水素同位体の追加的な吸蔵を調べるため、前項と同様の条件で作成した重水素を吸蔵した炭素堆積層にイオンビーム照射装置（HiFIT）を用いて純重水素イオンビーム照射を行い、その重水素吸蔵量を調べた。イオン照射の際は φ5 mm のマスクを用い、イオンビームが基板材料に直接到達しないように行っている。照射フラックスは約 3.0×10^{19} $m^{-2}s^{-1}$ でフルエンスが約 1×10^{23} m^{-2} となるよう照射した。

5.2.3. 大型装置で形成された堆積層

より広い条件で形成された炭素堆積層を比較するため、本研究では上記の 2 種の堆積層に加えて、大型磁場閉じ込め装置内部で形成された炭素堆積層のラマン分光測定もおこなった。この際には、各試料のラマンスペクトルを正確に比較するため、同じ波数範囲について、全く同じ手順でフィッティングし、解析している。また本研究では論文データと今回得られた結果の比較を行うが、この際も同等の解析方法を用いているデータを用いるようにしている。これは、先に述べたように異なった装置のデータでは異なった解析方法（フィッティングは数領域やフィッティング関数）を使用する場合があり、ラマンスペクトルから求めたパラメータを比較するだけでは正確な比較ができないことがあるためである。本研究では、このように同じ解析手法を用いて多くのデータを比較した事により、多くの異なる条件下で形成された炭素堆積層の構造を総合的に理解することができた。

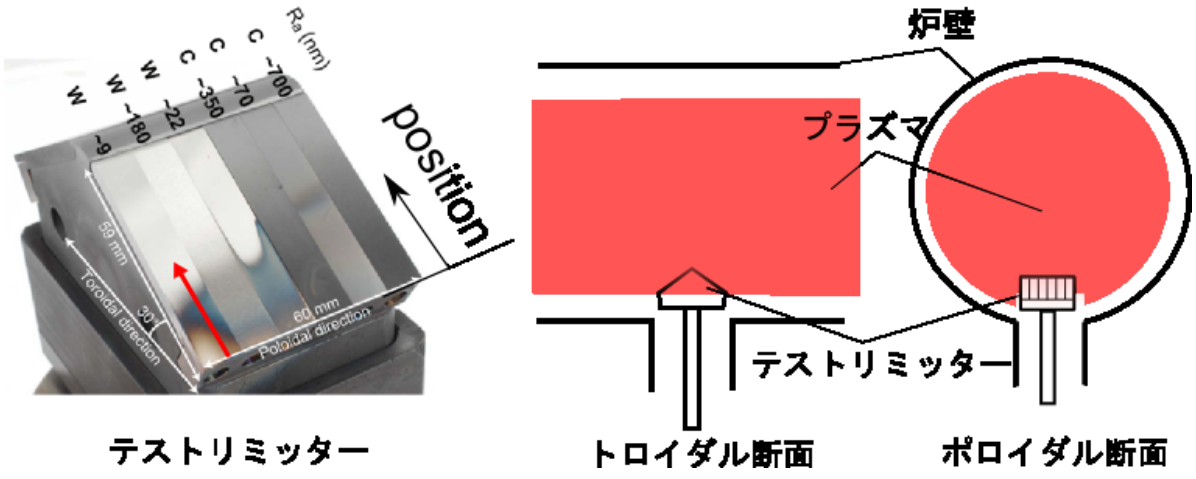

図 32 TEXTOR テストリミッター[39]と、挿入概要([40]を元に筆者が作成)

(1) TEXTOR テスト-リミッター上の炭素堆積層

実機環境でトカマクのエッジプラズマに材料が晒された場合に形成される炭素堆積層の結晶構造を調べるため、図 32 に示したようなテストリミッターを TEXTOR トカマクのプラズマに挿入し、堆積層を作成した。TEXTOR は主半径 1.75 m、従半径 0.46 m の円形断面リミッター型トカマク装置である。本実験はオーミックプラズマ放電条件（プラズマ電流 360 kA で Bt = 2.25 T の標準放電）で行った。テストリミッターはグラファイト製で、TEXTOR テストリミッターシステムと呼ばれる専用ポートからプラズマ中心に向かって連続的に挿入することができる。テストリミッターシステムの詳細は[45]や[39]に詳しい。本実験では、図のようなリミッターを、リミッターの頂点部が中心から 46 cm の位置まで挿入し、37 ショットのオーミック放電を行った。中心から 46 cm というのは、この放電における LCFS（Last Closed Flux Surface）の位置であり、試料は LCFS より中心から離れた SOL（Scrape Off Layer）のプラズマに晒されたことになる。この時のリミッターへの熱的・粒子的負荷はテストリミッターの位置によって決まる。プラズマから入射するイオンのエネルギーは、プラズマの温度、入射イオンの価数によって決まる。本実験での場合、プラズマ中の電子温度やイオン温度は炭素堆積がおおよそ始まる試料の最下部から 3 cm 程度の位置で、その放電の中頃に約 40 eV 程度であり、イオンの入射エネルギーは、この領域で多い 4 価の炭素イオンの場合で $4 \times 3T_e + 2T_i \sim 560$ eV、一価の重水素イオンの場合で同様に 200 eV 前後であったと推定される（Ref. [46]）。

本研究では、表面粗さの違う 3 つの W 試料の内、堆積層が均一に近く堆積していた図中左から三番目の試料の測定を行った。測定した炭素堆積層については NRA 測定などで炭素・重水素の面密度の測定などがおこなわれており、炭素と重水素の堆積層中での原子数比は NRA 測定によって求められており D/C ＝ 0.1 ~ 0.15 程度であった。詳細は[40]を参照のこと。ラマン分光測定は図 32 左の赤線にそって 2 mm 毎に各二点づつ測定を行った。プラズマ曝露中の温度は 623K

からプラズマ中央に向かって上昇している。ラマン分光測定、解析は 5.2.1、5.2.2 項の場合と同じく、大阪大学の Renishaw System 1000 を用い、800~2200cm^{-1} の範囲で行っている。

(2) LHD で形成された炭素堆積層

螺旋状のコイルを用いた大型の磁場閉じ込め装置である LHD（Large Helical Device）の内部に試料ホルダを設置し、形成した堆積層のラマン分光測定を行った。LHD はトロイダルプラズマ半径が約 8 m、プラズマ半径が 1.0 ~ 1.2 m のヘリカル型装置である。本実験は LHD 第 13 サイクル中に行われ、主な放電は軽水素、He、Ne を用いて行われ、その合計ショット数は 6200 ショットであった。LHD 第 13 サイクルとこの試料ホルダと試料の詳細は[47]に詳しい。

図 33 は LHD に設置された堆積層の評価用多面体試料ホルダの概要図である。堆積層はこの資料ホルダに設置された SUS316 製の試料に堆積し、それを大阪大学のラマン分光装置（3.1 項参照）で測定した。LHD では、プラズマ対向材料に SUS316 を多く用いているため、形成された堆積層は鉄が多く含まれている。また、加えて運転前の炉壁コンディショングとしてボロニゼーション（ボロンを含んだジボランガスを用いて放電し、壁面にボロン薄膜を形成、ボロン薄膜のゲッタ作用によって真空容器内の酸素などの不純物を減少させる）を行うためにボロンが多く堆積層に含有している。オージェ分光法によって測定した典型的な LHD の堆積層の組成は C:Fe:B:H = 1.1：1.4：5.1：6.1 であった。ラマン分光測定は設置された#S1 から#S4 の四枚のそれぞれで 10 点ずつ行っている。スペクトルの解析は 5.2.1、5.2.2 項の場合と同じく、大阪大学の Renishaw System 1000 を用い、800~2200cm^{-1} の範囲で行っている。

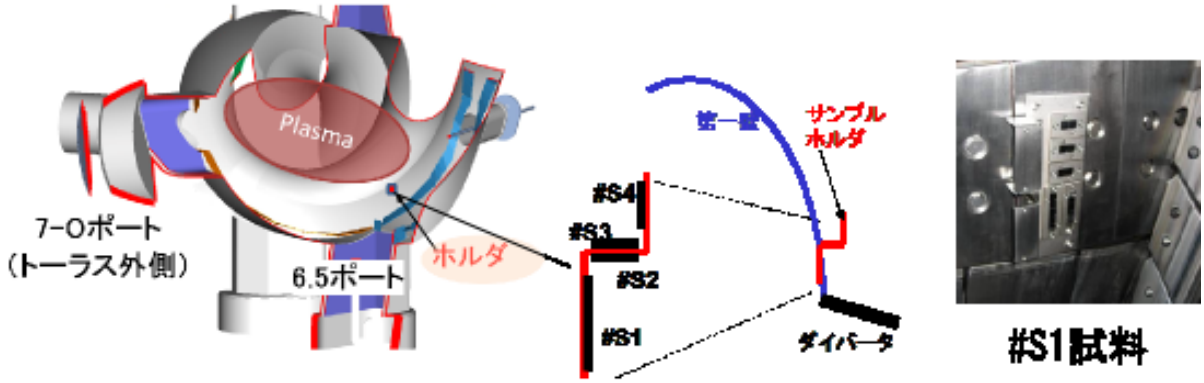

図 33 LHD に設置された堆積層評価のための多面体ホルダ概要

(3) JET、Tore Supra で形成された堆積層（先行研究からの引用）

ここまでは我々がラマン分光測定を行ったものについて述べてきたが、さらに比較対象を増やすため、ラマンスペクトルの解析手順が明示されており、かつ本研究で行われている解析手法と大きく変わらない二つの先行研究のラマンパラメータを引用し、本研究で得られたデータとの比較を行った。ラマン分光法は核融合炉材料研究分野においてはまだ広く普及した手法とは言いがたく、今回は二つのデータを引用している。一つは JET（Joint European Torus）のダイバータ周辺で形成された炭素堆積層[14], [33]で、一つは Tore Supra のトロイダルポンプリミッター上に形成された堆積層である[34], [41], [49]。実験や堆積層の堆積条件については各論文に詳しい。これらの研究では、我々が用いるものと同じ波長のレーザーを用い、同程度の波数領域を解析し、ピークフィッティングには同じ関数（ガウシアン）を用いている。第三章ですでに述べているようにラマン分光法は計測・解析手法によって各ラマンパラメータの数値が大きく影響を受けるが、これらの研究についてはその影響は小さいと考えられる。

Tore Supra は、主半径 2.4 m、従半径 0.72 m のリミッター型の円形断面トカマク装置である。でのラマン分光測定は、そのトロイダルポンプリミッターの主に堆積層が形成された部位の結果である。Tore Supra の内部写真と取り出したトロイダルポンプリミッターの写真を図 34 に示す。トロイダルポンプリミッターはトーラスの床側の面に配置された平板リミッターであり、CFC（Carbon Fiber composite: 炭素繊維複合材料）のブロックを配列した構造になっている。Tore Supra はプラズマ対向材料として主に CFC を用いており、その堆積層は主に炭素と重水素、コンディショニングに用いられたボロンとなっている。放電は、D Wall-loading 実験として、160 ショットの 1 分以上の重水素放電を行っている。各堆積層の堆積温度はラマン測定位置でも 400 K 程度 800 K 程度まで広く分布している。

JET は、主半径 2.96 m、従半径 0.96 m のダイバータ型トカマク装置である。本研究で用いられている炭素堆積層は、JET での炭素壁での重水素実験の際に形成されたもので、主たる堆積層の成分は炭素・重水素・ベリリウムである。図 35 で示したのは、JET での堆積層の測定点であ

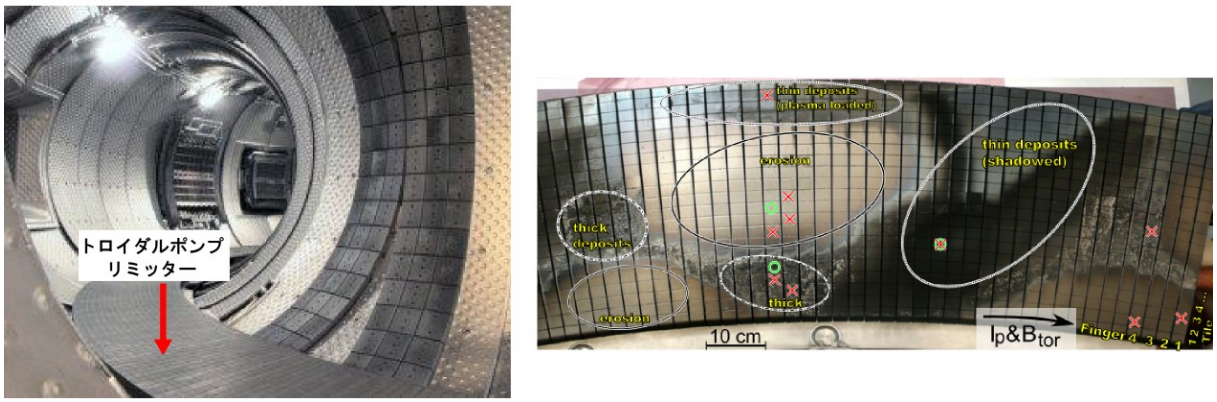

図 34 Tore Supra の内部写真（左）[49]と取り出し後のトロイダルポンプリミッター（左）[48]
左図の緑丸印はラマン分光測定を行った部位

り、この際、JET のダイバータ部は MK-Ⅱ Gas Box divertor と呼ばれる世代のダイバータが使用されている。放電条件は多岐にわたっており一定ではなかった。JET の第一壁部では CFC 材にベリリウムのコーティングがなされており、ダイバータ部にも損耗したベリリウム粒子が移動することでベリリウムの混合した堆積層が形成されている。堆積層の堆積時の温度は 400 K 程度から 1300 K 程度まで広く分布していた。

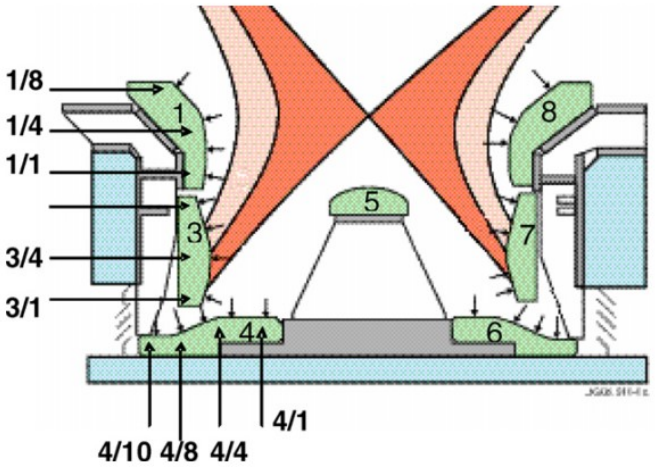

図 35 JET ダイバータ部のラマン分光測定点

ラマン分光測定は図左側の内側領域の堆積層にたいして行われ、1/8 から 4/1 が測定点となっている

表 1 各種の炭素堆積層の堆積条件一覧

	Ion beam	TEXTOR [40]	LHD	Magnetron sputtering	Tore Supra[34]	JET[14]
Temperature (K)	493 ~ 613	623 ~	-	~ 323	773 ~	773 ~
Incident energy (eV)	150	160	-	~ 1	-	-
Ion flux($m^{-2}s^{-1}$)	7 x 10^{19}	3 x 10^{21}	-	-	-	~1.5 x10^{22}
Composition	C, D, D/C ~ 0.3	C, D D/C ~0.15	C: Fe: B: H =1.1:1.4:5.1:6.1	C,D D/C ~0.5	C,D D/C ~0.2	C, D, Be D/C ~0.4
Substrate	W	W	SUS304	SUS316	CFC	CFC
Thickness (μm)	~1	~ 0.3	~ 2	0.6	10 ~ 15	10 ~

5.3. 炭素堆積温度が結晶構造に与える影響

まず、堆積温度が堆積層の結晶構造に与える影響を調べるため、イオンビーム照射とマグネトロンスパッタリング法で堆積させた堆積層のラマンスペクトルの比較を行う。図 36 は、5.2.1 項で述べた長尺試料への炭素・重水素混合イオンビーム照射によって作成した堆積層と、マグネトロンスパッタリング法を用いて各温度で堆積させた堆積層、加熱なしでの堆積後（堆積温度は最大約 350 K）、各温度でアニールした堆積層の各ラマンパラメータの比較である。長尺試料の各測定点での堆積温度は、設置した三つの熱電対の測定温度を線形に補完して算出したものである。

各温度で堆積した堆積層のラマンパラメータの温度上昇に対する変化（図中◇）を見ると、特に明確な温度との相関関係が見られたのが posG で、加熱なしで堆積させた試料から堆積温度の増加に対して増加している。$FWHM_G$ では加熱なしから 473K にかけて顕著に減少しその後は横ばい、I(D)/I(G)では加熱なし堆積から 473 K にかけて一度増加し、473 K と 573 K は横ばい、873 K では増加している。これと比較すると、加熱なしで堆積させた後各温度でアニールさせた堆積層（図中□）では、各温度の堆積の場合と違った変化をしている。posG では 873 K では堆積中に同じ温度に加熱した場合と同等であるものの、加熱なし堆積から 473 K 堆積にかけての変化は小さく、I(D)/I(G)では加熱なしから 473 K アニールに明確な増加がなく、673 から 873 K アニールでは増加するもののその値は 873 K で堆積させた場合よりも小さい。特に各温度堆積実験との傾向が違ったのが $FWHM_G$ で、ここでは加熱なし堆積したものを 473 K アニールすると増加し、その後 873 K アニールまで順に減少している。

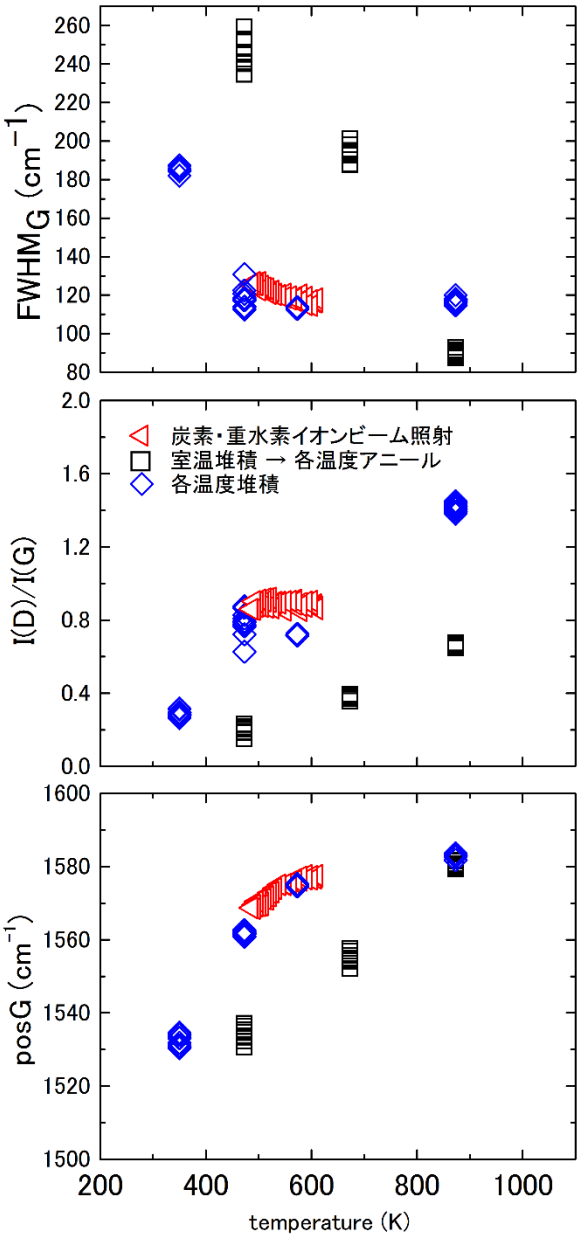

図 36 ラマンパラメータの温度に対する応答

温度の上昇によってアニール効果が働く場合、堆積層の結晶構造に一般的に次のような変化が見られる。アモルファス性の高い乱雑な構造を持っていた堆積層が、より

六員環構造を持った二次元的な構造を成長させ、二次元構造を持った二つの結晶面を横断するsp3 結合が減少して面同士の配置や距離がより規則的な配置に変化していくと、$FWHM_G$ が減少し、posG が高波数側にシフト、I(D)/I(G)が増加する方向にスペクトルが変化する。これらの構造の変化の方向はアモルファス性の高い構造からのグラファイト様の構造が成長している方向であると言える[23]。各温度で堆積を行ったものでは、473 K から 573 K にかけて I(D)/I(G)の増加が顕著でない以外は、上記のグラファイト様の構造の成長を示しており、473 から 573 K にかけて I(D)/I(G)が横ばいであるのは、六員環構造をもったクラスタの成長にはより高い温度が必要であったためであると考えられる。

加熱なしでの堆積の後各温度でアニールしたものを見ると（図中◇）、473 K でアニールした場合のみ、アニールによって $FWHM_G$ が増大している。$FWHM_G$ は六員環構造を持ったクラスタの三次元的な乱雑さに加えて面間距離の増大によって増加することが知られており[23]、他のパラメータの変化が限定的であることから、この温度領域では炭素同士の結合の特性は大きく変化していないものの、473 K アニールによって内部応力が緩和し、クラスタの面間距離が広がることで $FWHM_G$ が増大している可能性が考えられる。また、473 K から 873 K でアニールした堆積層は、堆積時に加熱した場合よりも小さいものの、上述したグラファイト様の構造の成長の傾向が見られ、873 K アニールの場合には I(D)/I(G)以外のパラメータで、堆積時に加熱した場合と同等の値が得られていた。873 K では三次元的乱雑さや sp^3 結合の緩和がアニールによって堆積時の加熱と同等になされたものの、六員環構造の成長にはより高い温度、もしくは長いアニール時間が必要であることを示していると考えられる。これは、堆積中の加熱と堆積後の加熱が同等でないことを示しており、堆積中に高い温度である場合には堆積層表面での原子のマイグレーションによるグラファイト化が促進され（原子がより安定な位置に移動する）、この効果が堆積層が形成された後にアニールした場合に内部で起こるアニールによるグラファイト化と比較して大きな効果を持っている事を示唆している。

各温度で堆積した堆積層とイオンビーム照射によって堆積した試料を比較すると、どのパラメータにおいてもその値がよく一致している。これらの結果は、イオン照射実験のような高いエネルギーでのイオン入射のある場合と、マグネトロンスパッタリング実験のような中性粒子の付着が主として堆積を進める場合に違いが無いことを示している。これはイオン入射によって発生すると考えられる内部構造の擾乱の影響が、温度によるアニール効果に対して大きくない事を示唆している。このことは、炭素堆積膜の評価において非常に重要な成果であり、シミュレーション等で炭素堆積膜を評価する際のモデルを簡略化できる可能性を示している。

次に、実験室実験で得られた堆積層と実機実験で得られた堆積層の比較をするため、図 37(a)に、TEXTOR テストリミッター実験で形成された炭素堆積層と炭素・重水素混合イオンビーム照射で形成された炭素堆積層の三つのラマンパラメータを比較している。各グラフは横軸を試料中

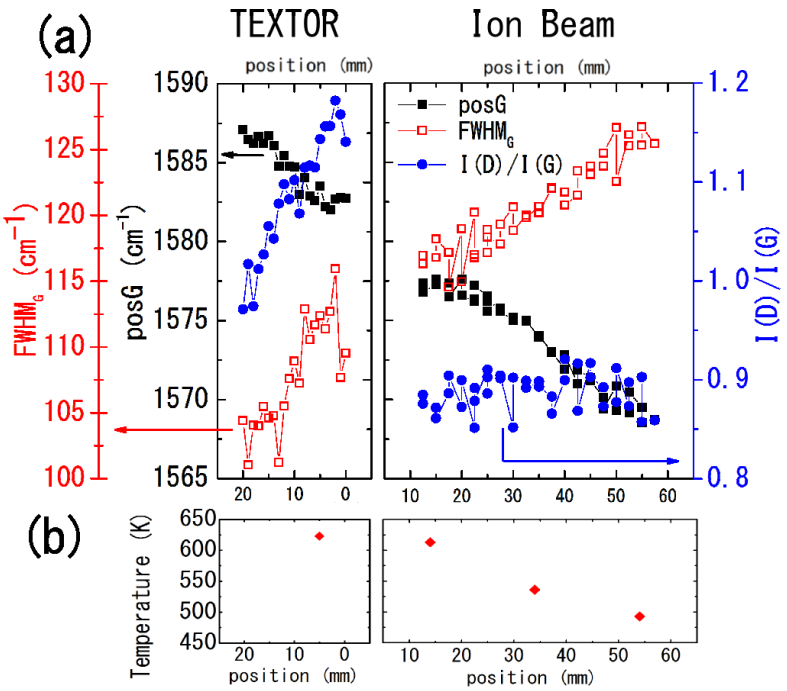

図 37 イオンビーム照射、TEXTOR 実験でのラマンパラメータ

での位置(図 26、図 32 を参照のこと)とし、縦軸を各ラマンパラメータ(FWHM$_G$、posG、I(D)/I(G))としてプロットしている。各実験での位置毎の照射温度は図 37(b)に示している。

イオンビーム照射実験においては照射温度は試料での位置座標が大きくなるにつれて（図中右に向かって）照射温度が減少しており、他のパラメータ（入射エネルギー・イオンビームの組成）はほぼ一定である。一方で、TEXTOR テストリミッター実験では、各位置での温度やイオン照射条件の詳細な測定は行っていないものの、よりプラズマの中心から遠ざかる方向、つまり試料での位置座標が小さくなる（図中右に向かって）温度が減少していると考えられる。加えて、試料への入射エネルギーやフラックスも試料位置が減少する（よりプラズマの中心から遠ざかる）ことによって減少していると考えられる。

図 37(a)のラマンパラメータを見ると、イオンビーム照射試料と TEXTOR 実験の結果が FWHM$_G$ と posG の 2 つのパラメータの場合滑らかに接続しており、さらに二つの実験での温度条件が近いことから、これらのパラメータについては温度が支配的であることが示唆されている。一方で、イオンビーム照射実験試料の I(D)/I(G)はほぼ一定であり、アニール効果による六員環構造の成長がこの温度領域ではまだ顕著でないためであると考えられる。これは、マグネトロンスパッタリング実験でも 473 K、573 K での I(D)/I(G)の値が変化していない事や、アモルファスな炭素堆積層についての先行研究において 673 K でのアニールでも I(D)/I(G)が大きく成長していない事（Ref. [23][50]）と矛盾しない。しかし、TEXTOR 実験試料での I(D)/I(G)ではアニールによる方向とは逆に、温度が上昇していると考えられる（試料位置座標が増加している）にも関わらず連続的に減少している。イオンビーム実験では前述のようにイオン入射の有無が I(D)/I(G)に影

響を与えていないことが示唆されており、この結果はそれと矛盾する。これは TEXTOR 実験において入射するイオンのフラックスがイオンビーム実験と比較して高いために破壊された六員環構造の回復が間に合わないことや、入射イオンの入射角が異なることによって I(D)/I(G)が位置の上昇にしたがって減少している可能性を示唆している。このことから、実機環境でのイオン入射の影響についてはさらなる研究が必要であると考えられる。

5.4. 各種の環境で形成された炭素堆積層の比較

前項では堆積温度が堆積層の結晶構造に与える影響を主にを議論したが、次に、堆積温度以外の堆積条件が与える影響とその大きさについて、実機研究の結果との比較をすることで調べる。

図 38 にイオンビーム照射・TEXTOR テストリミッター、マグネトロンスパッタリング、LHD の堆積層に加え、JET[14]、Tore Supra[34]のデータを加えて、横軸に $FWHM_G$、縦軸に posG をプロットしたものを示す。また、マグネトロンスパッタリングのデータとして、平板上の堆積層のデータも加えている（第 6 章）。この堆積層の堆積は US inc.社製 MAK2”スパッタガンを用いて加熱なしで成膜を行ったものである（堆積温度は 300 K 前後）。

TEXTOR リミッター、イオンビーム照射実験で見られたのと同様に、posG と $FWHM_G$ の連動した変化が Tore Supra でのデータでも見られる。図中左上から右下に向かうこの変化は、グラファイト様の構造の成長が進んだ状態から、アモルファス性の高い堆積層に向かう変化であり、図 37 で示したようなアニールによる影響と同様の傾向がより広い範囲に存在することを示して

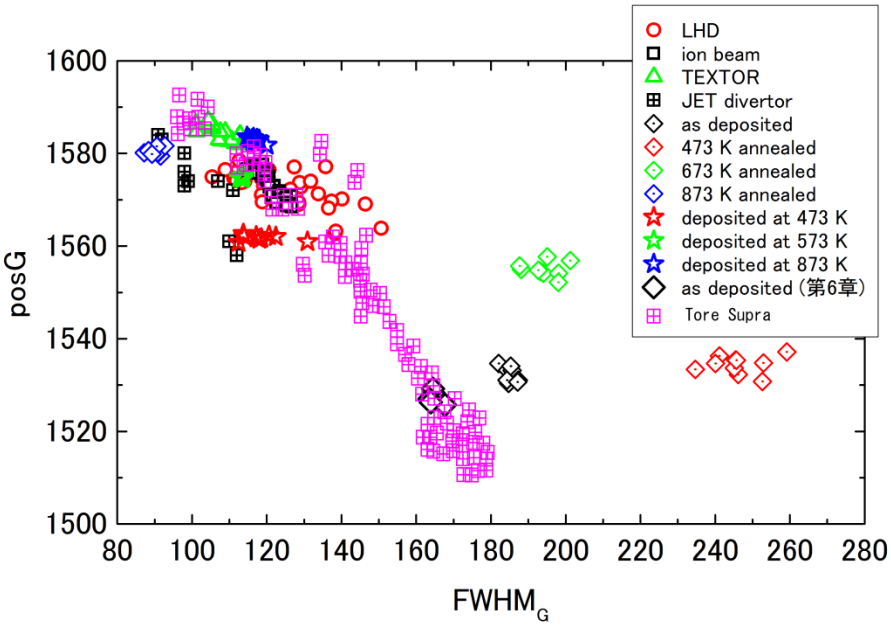

図 38 各種の堆積層での $FWHM_G$ と posG の関係

いる。また、$FWHM_G$ が 140 cm^{-1} よりも小さい領域では、posG と $FWHM_G$ の値はどの実験でも近い値であった(ある posG の値で $FWHM_G$ は一定の値となる)。これは、posG と $FWHM_G$ が連動して変化することを示唆しており、内部で、sp^3 結合の割合の減少に伴って面間距離が減少、三次元的な乱雑さが減少すると言った結晶の均質化が連動していることを示唆している。また、実験室実験での堆積層や実機実験での堆積層の結果は比較的同じ領域に集中しており、堆積層の持つ結晶構造が条件の違いによって大きく異なってはいないことがわかった。

一方で、加熱なしでの堆積後各温度でアニールした実験や、異なるスパッタガンを用いた堆積層の形成では、堆積層の持つ $FWHM_G$ の値に 100 cm^{-1} 近い広がりが見られた。これは、堆積層における三次元的構造の乱雑さや六員環構造を持ったクラスタの面間距離と言った $FWHM_G$ に影響を与える特性が、ある程度以上アモルファス化した堆積層では posG の示す sp^3 結合の割合と連動しなくなる事を示唆している。Tore Supra の堆積層やマグネトロンスパッタリングで作成した堆積層をアニールした堆積層は、イオンの入射条件や入射粒子種（炭素原子が多いのか炭化水素分子やラジカルが多いのか、水素同位体は原子として入射するのか分子として入射するのか）など堆積温度以外にも堆積条件が違っており、特に炭化水素分子やラジカルの入射量の影響について、詳細な研究が必要であると考えられる。

図 38 では、主に堆積層のクラスタの面間距離や sp^3 結合のような三次元的構造に関わる二つのパラメータの関係について議論したが、次に、三次元的な構造と六員環構造を持ったクラスタの成長の関係を議論する。図 39 は各種の堆積層の posG と六員環構造を持ったクラスタの成長と連動することが知られている I(D)/I(G)の関係をプロットしたものである。Ref.[34]には I(D)/I(G)の

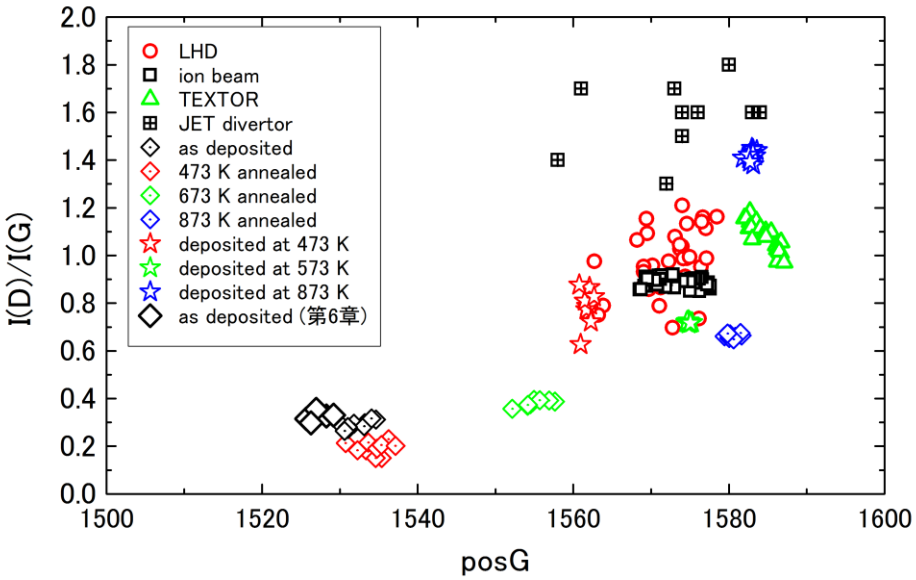

図 39 各堆積層の posG と I(D)/I(G)の関係

データが未掲載であったため Tore Supra の堆積層のデータはない。TEXTOR とイオンビーム実験の比較の際にも述べたように、I(D)/I(G)の値については、より高い堆積温度でより大きくなる（より六員環構造を持ったクラスタが成長する）傾向はあるものの、TEXTOR 実験では温度が上がるほど減少する、JET のデータは他と比較して有意に高いなど、少なくとも温度のみによって説明することはできない。特に JET での極端に高い値などについては、JET での温度条件が Be_2C 化合物の形成に十分である[42]ことなどから、Be 不純物の影響も考慮する必要があるだろうと考えられる。前述のように I(D)/I(G)の値は六員環構造クラスタの成長に従って増大することが知られており、六員環構造クラスタのイオンの入射による破壊や不純物による成長の阻害などの諸条件が影響をあたえるために各実験で違った傾向を見せているものと考えられる。イオン入射エネルギー、堆積速度とイオン入射フラックスの比、不純物の影響について理解するためには、さらなる詳細な研究が必要であると思われる。

5.5. 堆積温度と水素同位体吸蔵特性の関連性

前項までは、堆積層の堆積条件と結晶構造の間の関係について議論してきたが、次に、堆積条件と水素同位体吸蔵特性の間の関連性について述べる。

図 40 は、加熱なし（最大温度 350 K） で堆積させた堆積層を、各温度でアニールしたのち測定した TDS スペクトル(a)と、各温度で堆積した堆積層の TDS スペクトル(b)である。ここで、各堆積層は堆積量が同じでなく、この違いが信号の大きさを変えてしまうため、各スペクトルは各堆積層の堆積質量で規格化したのち、加熱なし堆積の試料の堆積質量のを基準として、その体積質量に合わせた値をプロットした。また、873 K 堆積ではその重水素吸蔵量が極端に小さかったため、さらに信号を 10 倍して示している。

図 40(a)を見ると、873 K でのアニールでのみ、アニール中の脱離によるものであると考えら

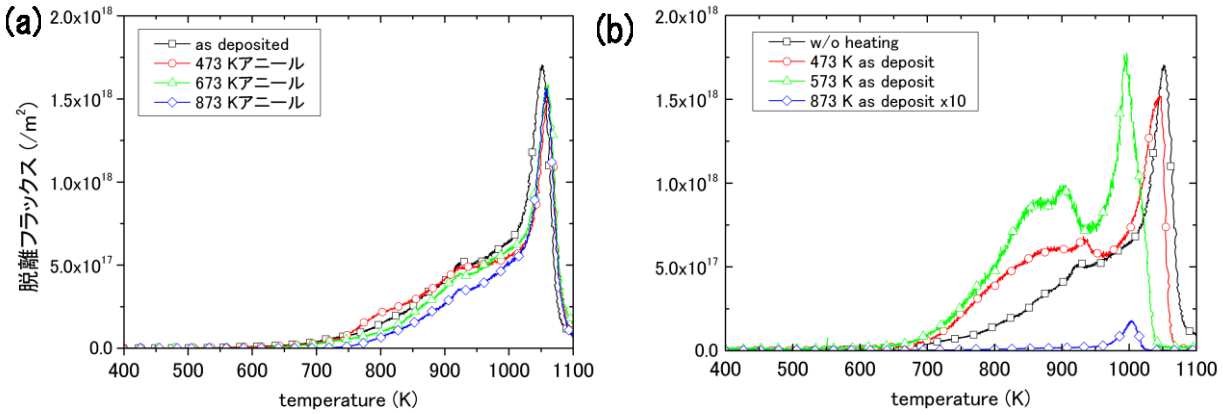

図 40 各堆積層の質量数 4(主に重水素分子）の校正した TDS スペクトル

(a): アニール温度毎 (b):堆積温度毎

ただし、(b)の 873 K 堆積層については信号量を 10 倍している

れる 700 - 1000 K での脱離がある程度減少している事が見られるものの、それを除くと全ての堆積層で重水素分子の放出特性に大きな影響がなく、約 700 K からゆるやかなピーク構造を持った放出が始まり、1050 K 前後で鋭い放出が起こっている事がわかる。この 1050 K 付近の鋭い放出ピークはしばしば炭素系材料の TDS スペクトルに現れるものであり[20], [21], [43]–[46]、Kanashenko らは[20]において、このピークは、孤立したダングリングボンドに結合した重水素が炭素との結合を切断し脱離することに対応すると指摘している。一方で、図 40(b)で示したように、各温度堆積での堆積層の TDS スペクトルを見ると、1000 - 1100 K に鋭い放出ピークが堆積温度によってシフトしており、加熱なし（最大 350 K）と 473 K 堆積では 1050 K 前後にあるが、堆積温度が 573 K、873 K の場合は 1000 K までその放出温度を下げている。放出温度が低温側に変化することは、放出に必要なエネルギーが減少していることを示しており、結合状態の変化によって重水素の束縛エネルギー変化している、もしくは脱離後に炭素原子がなんらかの中間状態を経由することによって見かけ上の束縛エネルギーが減少している可能性が考えられる。また、各温度での堆積では 700 K 前後からの緩やかなピーク構造を持った放出もやはり低温側にシフトしている。700 から 1000 K までの広い範囲で脱離している放出は、Kanashenko らのモデルでの、六員環構造をもったクラスタの端部において隣り合ったダングリングボンドが分子化し、放出されたものであると考えられる。このシフトは加熱なしの堆積層から 573 K までの温度上昇に従って少しずつ変化しており、前項で同様の温度変化をしていた sp^3 結合割合によって変化する posG の傾向を考え合わせると（図 36）、ダングリングボンドでの炭素と重水素の結合の中で、三次元的な sp^3 結合が減少し、二次元的な sp^2 結合が増加した事によってこの変化が起こっている可能性が考えられる。また、873 K 堆積では 700 - 1000 K での放出はほぼ見られないが、これは堆積中に重水素分子が脱離し、脱離した重水素の結合していた炭素原子に別の炭素原子が結合し、グラファイト様の構造が成長していくことで内部の水素同位体のトラップサイトが減少したためであると考えられる。

堆積層からの水素同位体の脱離はその分子による脱離のみではなく、結合した炭素原子と、炭

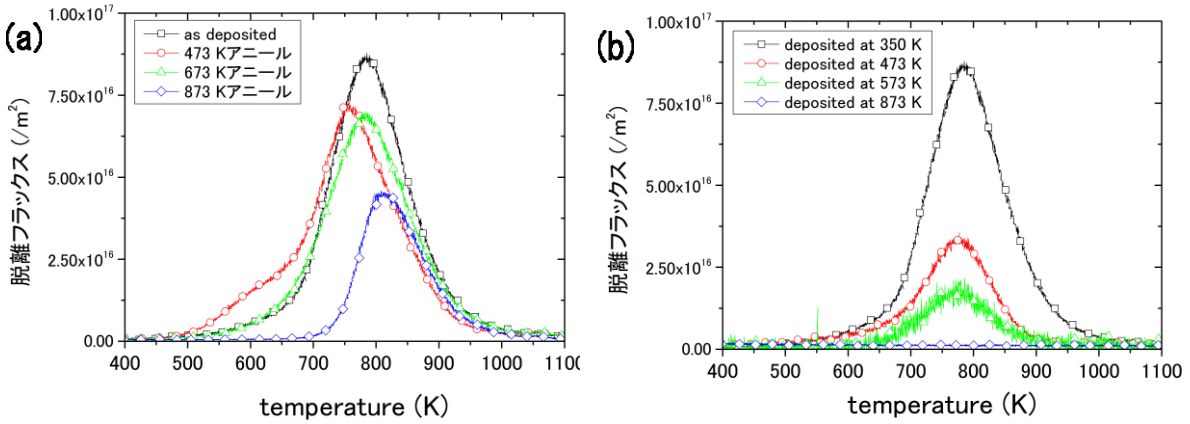

図 41 各温度でアニールした堆積層(a)と各温度で堆積した堆積層(b)の質量数 20(主に CD_4)の TDS スペクトル

ただし、各スペクトルは加熱なし堆積層の堆積質量で規格化している

化水素分子や炭化水素ラジカルとして脱離するものも存在する。図 41 にマグネトロンスパッタリング法で加熱なし堆積後に各温度でアニールした堆積層と、各温度で堆積させた堆積層の、質量数 20（主に CD_4）の TDS スペクトルを示す。これらのスペクトルは図 40 での場合と同様に、各試料での堆積質量での規格化を行っており、873 K で堆積させた堆積層のスペクトルの信号を大きくする処理は行っていない。図 41(a)を見ると、アニールによって 473 K アニール堆積層では 500 K から 650 K での CD_4 脱離の増加と、780 K 前後での CD_4 脱離の減少が見られた。673・873 K では 780 K 付近の脱離の減少のみが見られ、特に 873 K での CD_4 脱離の減少が顕著であった。これは、堆積中に吸蔵された重水素の一部が CD_4 としてアニール中に脱離していることを示唆している。また、873 K アニールの場合でも 700 K から CD_4 の脱離が見られるのは、873 K 一時間でのアニールで脱離しきらなかった一部が TDS 加熱中に脱離したのではないかと考えられる。一方、図 41(b)の堆積時に加熱した場合の堆積層では、全ての堆積層で CD_4 の脱離の減少が見て取れ、特に 873 K で堆積した堆積層からは CD_4 の脱離がほとんど見られなかった。これは、2.1.2 項でも述べたような表面での熱的プロセスによって、堆積中の温度が高い場合には、堆積が進行する表面の炭素原子に結合した重水素原子同士の再結合と脱離が促進され、結果として結合した状態の重水素原子の減少のために炭化水素基の形成が少なくなっていると考えられる。また、堆積後アニールした堆積層の場合には、堆積時に形成された炭化水素基アニール中に一部が脱離するものの一部は残留していると考えられる。

ここまでは、重水素の加熱による脱離特性について示してきた。次に、堆積層全体での重水素原子の蓄積量について述べる。図 42 に、各試料での炭素原子と重水素原子の原子数比をまとめたものを示す。ここでは、各温度堆積、加熱なし堆積の後各温度でアニールした試料に加えて、各温度でアニールした試料にさらに重水素イオンビームを照射フラックス、約 3.0×10^{19} $m^{-2}s^{-1}$、フルエンス、約 1×10^{23} m^{-2} の条件で照射した試料での結果を示している。脱離した総重水素原子

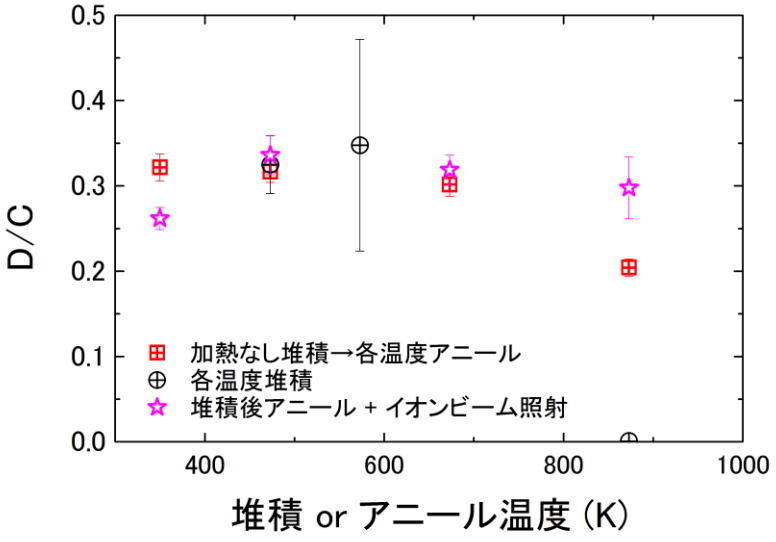

図 42 各堆積層の重水素・炭素原子数比(D/C)

エラーバーは質量測定時の測定誤差分

数は TDS スペクトルの積分値から、炭素原子数は堆積質量から重水素の寄与分を減算したものから算出している。図中のエラーバーは、質量測定天秤の誤差を示しており、堆積量の違いによってエラーバーの大きさが異なっている。573 K 堆積の場合は堆積中の化学スパッタリングのため堆積速度が小さく、堆積量が小さいためエラーバーが大きくなっている。実験結果を見ると、ほとんど全ての堆積層の D/C が 0.25 ~ 0.35 の範囲に入っていた（873 K アニール、873 K 堆積の場合を除く）。ラマンスペクトルで見られたように試料の堆積温度の違いやアニール処理によって堆積層の結晶構造が変わり、上述のように脱離特性が変化しても、内部に吸蔵される重水素原子の炭素原子に対する比が大きく変化していない事がわかる。また、イオンビーム照射によって重水素吸蔵割合が顕著に増加したのは 873 K アニールの場合でのみであった。これは、873 K アニール以外では、堆積層は堆積時、アニール時に追加的な重水素を吸蔵できない飽和した状態であることを示唆している。また 873 K アニールの結果を見ると、アニールによって一部の重水素が脱離した場合も、イオン照射によって同等の飽和状態まで追加的な吸蔵が起きることが分かった。

5.6. 結晶構造と水素同位体吸蔵特性の関連性

図 43 に堆積層中の重水素と炭素の原子数比 D/C と I(D)/I(G)の関係を示す。これを見ると、I(D)/I(G)が 1.0 以下の堆積層では D/C で 0.25 ～0.35 程度の重水素が堆積層に吸蔵されている。I(D)/I(G)が 1 以上の場合（超えたマグネトロンスパッタリング法を用いて 873 K で堆積させた堆積層と TEXTOR でエッジプラズマに曝露して吸蔵させた堆積層）でのみ D/C が低くなっている。

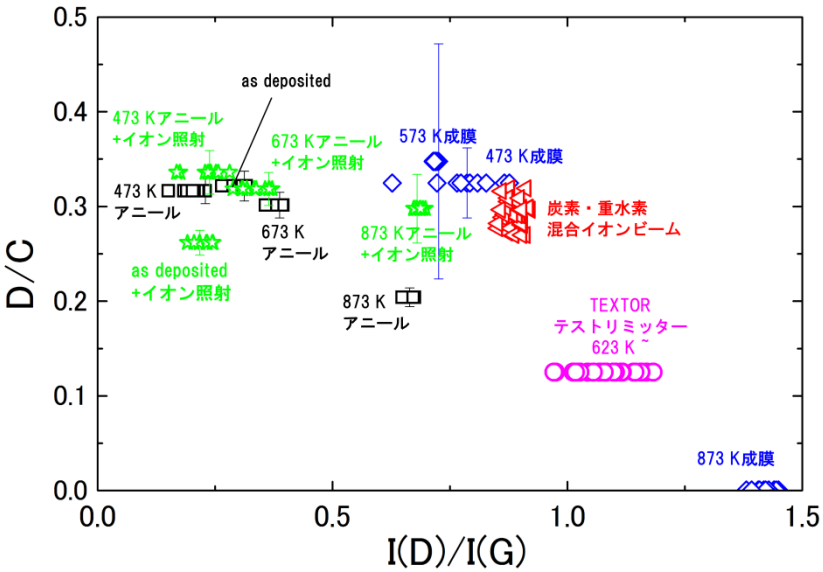

図 43 堆積層中の重水素と炭素の原子数比 D/C をラマンパラメータ I(D)/I(G)を横軸にプロットしたもの

このことから、堆積層中の六員環構造の成長と（I(D)/I(G)が増加）堆積層の炭素原子に対する重水素の吸蔵量の間に、明確な関係が存在することが示唆されている。これは、六員環構造が成長すると同時に堆積層中で水素をトラップすることのできるトラップサイトが減少しているためであると考えられる。また、873 K でアニールした堆積層を見ると、アニールによる脱離によって内部の重水素が減少しても、I(D)/I(G)の値が十分に増加していない（六員環構造が十分に成長していない）場合には飽和状態になるまで追加的な重水素の吸蔵が可能であることがわかる。

5.7. 本章の総括

本章では、炭素系材料の再堆積層の水素同位体蓄積挙動と、堆積条件、そして堆積層の結晶構造の関連性を明らかにするため、炉内第一壁環境を模擬した炭素・重水素混合イオンビーム照射、プラズマに直接面しない Shadowed area と呼ばれる部位を模擬したマグネトロンスパッタリング法の二つの手法で炭素・重水素堆積層の堆積実験を行い、その結晶構造をラマン分光法で、重水素吸蔵量を昇温脱離法と核反応法によって調べた。その結果次のような事が明らかになった。

マグネトロンスパッタリング法で加熱なし、473K、573K、873 K の各温度で作成された炭素堆積層では、ラマンスペクトルに 473K から 873 K へと連続的な sp^3 結合や三次元的乱雑さの緩和が見られたが、六員環構造を持ったクラスタの成長は 873 K でのみ顕著であった。これは、六員環構造の成長のために 673 K よりも高い温度が必要であることを示している。一方で、加熱なしで堆積した後 473、673、873 K での真空中アニール処理をした試料のラマンスペクトルでは、堆積後アニール処理した堆積層の場合は堆積時に加熱した場合と比較して、グラファイト化の進み方が小さかった。しかし、アニール温度が 873 K まで上がった場合、3 次元乱雑さや sp^3 結合の緩和度合いにおいて加熱して堆積させた堆積層と堆積後アニールした堆積層で同程度のグラファイト化が見られた。一方で、六員環の成長については 873 K の場合も含めて一貫して堆積後アニールの場合でより成長が小さく。炭素・水素共堆積下での温度効果と、堆積後の真空アニールでの温度影響が異なることを示している。

また、マグネトロンスパッタリング法で堆積温度を変えて堆積させた試料と、炭素・重水素イオンビーム照射によって堆積した試料のラマンスペクトルを比較したところ、同程度の堆積温度での 2 つの実験で得られた堆積層のラマンスペクトルはよく似たパラメータ、増加/減少傾向を持っており、この二つの実験での条件ではイオン入射エネルギーの大小が堆積層の結晶構造に大きな影響を与えておらず、堆積時の温度が堆積層の構造に大きな影響を与えていることが示唆された。一方で TEXTOR エッヂプラズマへの曝露実験の結果を見ると、温度が上昇している領域でも六員環構造が成長せず、逆に破壊されている事が示唆されており、実機環境のような高いフラックスや入射角の違いのような要素が六員環構造の成長に寄与している事が示唆れている。

マグネトロンスパッタリング法を用いて各温度で堆積した試料の TDS スペクトルを詳細に見ると、堆積温度が高い場合では CD_4 の放出量が減少することや、1050 K 前後に存在した鋭い放出ピークが成膜温度の上昇と共に減少するなど、スペクトルに変化が生じており、結晶構造の変化が放出特性に変化を与えていることが示唆されている。しかし、スペクトルを積分し重水素吸蔵量から炭素と重水素の原子数比 D/C を算出すると、ほとんどの堆積層で D/C が 0.25 ～ 0.35 の範囲に入っており、顕著な変化は見られなかった。また、室温で堆積した試料とそれを各温度でアニールした試料に加えて重水素イオンビームを照射した所、D/C の値は大きく変化せず、これらの堆積層が追加的に重水素を吸蔵できない飽和状態にあることがわかった。ラマンスペクトルに見られた結晶構造の変化は一部を除き D/C の値に大きな影響を与えていなかったが、顕著な六員環構造の成長が見られた場合（I(D)/I(G)の値で 1 以上の場合）のみ、D/C が顕著に減少しており、六員環構造の成長によって重水素をトラップするトラップサイトが減少した事が考えられる。

本章で得られた結果から、炭素の再堆積層の結晶構造に影響する堆積条件への理解が向上し、堆積層の水素同位体蓄積量と関係する結晶構造のパラメータが明らかとなった。これらの成果は、トリチウム蓄積評価の信頼性向上や、シミュレーションを行う際の総吸蔵量の見積もりの精度向上に資するものである。

第六章　ナノ構造が炭素堆積とその構造・水素吸蔵特性に与える影響

6.1. 緒言

高温（～1000 K 以上）条件でタングステン材料に He イオンが照射された場合に形成される繊維状のタングステンナノ構造（2.1.4 項参照）は、重水素とトリチウムの核融合反応によって He が生成される核融合炉においても、He イオンの壁材料への入射が見込まれるため、形成される可能性がある。ナノ構造表面を持った試料を TEXTOR エッジプラズマに曝露した実験では、鏡面表面には炭素堆積が見られなかった条件でもナノ構造上には炭素堆積が見られるという炭素堆積の促進効果が報告されている[48]。これはナノ構造の立体構造によるものであると考えられているが、そのメカニズムについて十分な理解はなされていない。また、ナノ構造上に炭素堆積層が形成された場合、平板上に形成された堆積層とどのような差異があるのかについての研究は未だ行われていない。

本研究では、ナノ構造が炭素堆積を促進するメカニズムの解明を目指し、ナノ構造を作成したタングステン試料に粒子の入射エネルギーの違う、炭素・重水素混合イオンビーム照射とマグネトロンスパッタリング法によって炭素堆積層を作成した。また、ナノ構造上の堆積層の構造と水素吸蔵特性を平板試料上に作成した堆積層のものと比較し、ナノ構造上に形成された堆積層の特性を、水素吸蔵特性は TDS で、結晶構造をラマン分光法を用いて調べた。

6.2. 実験

6.2.1. He プラズマ照射によるナノ構造の作成

本研究で使用したタングステンナノ構造は、タングステン試料への He 照射によって作成しており、その照射装置、条件を以下にまとめる。ナノ構造照射は純 He ガスを用い、ガス圧力 4.7 Pa、マイクロ波入力 2.0 kW、フラックスは 1.3 x 10^{21} $m^{-2}s^{-1}$、フルエンスは 4.7 x 10^{24} m^{-2} で行った。照射フラックスは平板ラングミュアプローブによって測定した。プローブには 20 mm x 20 mm x 0.2 mm のモリブデン板を用い、同じくモリブデン性の幅 5 mm の板で照射時の試料の位置に吊り下げた。プローブへのバイアス電圧は-200 V から+25 V まで走査し、イオン飽和電流の値から算出した。この測定ではプローブと試料ホルダは同じポートを利用するため、フラックス測定と試料への照射は一度装置を大気開放し、再度同様のパラメータでプラズマ生成を行っている。使用した W 試料はアライドマテリアル社製、純度 99.99%のものである。

図 45 に作成された上記の条件で形成されたナノ構造の SEM 観察像を示す。これは He 照射によって得られる典型的なナノ構造であると考えられる。複数箇所の断面観察から、本研究で作成されたナノ構造は約 500 nm 程度の厚さを持っていた。

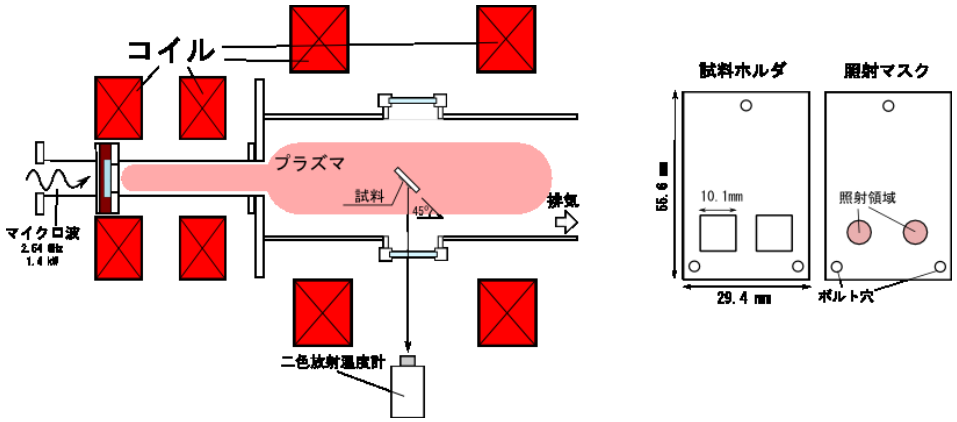

図 44 プラズマ照射装置の概要(上面図)と照射試料ホルダ概要

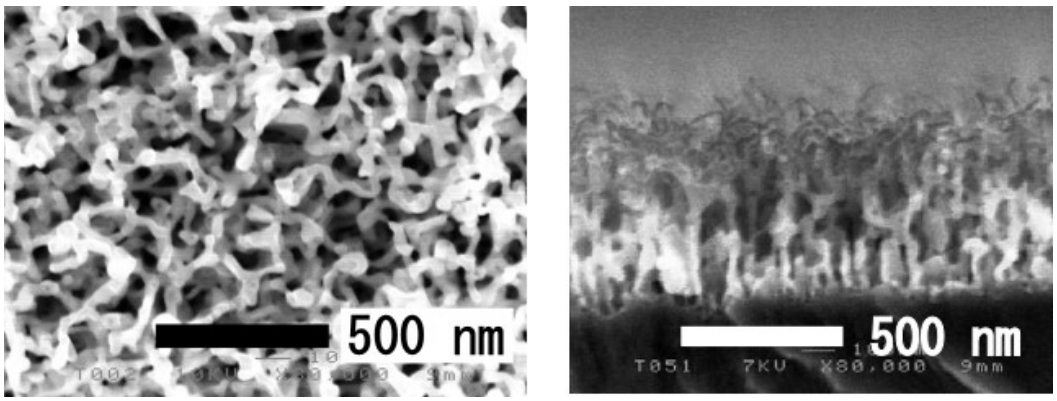

図 45 作成したナノ構造の SEM 観察像　　左: 上面図　右: 断面図

6.2.2. マグネトロンスパッタリング

本実験で用いたマグネトロンスパッタリング装置は 4.1 項で述べた装置で行った。スパッタリングソースは US inc.社製 MAK2”スパッタガン、炭素ターゲット材料は株式会社東洋炭素社製等方性黒鉛 IG-110 であった。Ar と D_2 ガスはマスフローコントローラで同量（5 sccm）流入させ、2.7 Pa のガス圧を維持した状態で行った。試料には 10 mm × 10 mm × 1 mm 鏡面試料とタングステンナノ構造試料を同時にセットし堆積させた。このため本実験では、同一時間炭素堆積を行ったタングステンナノ構造上の炭素堆積層と鏡面上の炭素堆積層を直接比較することが可能である。

本研究における実験では雰囲気ガス圧は 2.7 Pa であるが、このガス圧においては、スパッタリング粒子、イオンの平均自由行程はターゲットー基板間距離と比較して十分に小さく（Ar 2.7 Pa 雰囲気での Ar 原子の平均自由行程は約 2.55 mm[49].ターゲットー基板間距離は 100 mm）スパッタリングされた粒子は気相中の粒子との衝突を繰り返しながら最終的にターゲット表面に入射する。このため、入射する粒子のエネルギーは十分に低く、表面での反射係数はイオンビーム実験の場合と比較して十分に低いと考えられる。入射する炭素は主に中性粒子、炭化水素分子、ラジカルの状態であると考えられる。

上記のような堆積条件は、核融合炉真空容器内でもコアプラズマに直接面しない影になった部分（shadowed area）の条件に近いものであるが、今回の実験の主目的は核融合炉内で起きる現象の模擬ではなく、堆積物の成長の観察と低エネルギーの場合に形成される堆積層の観察を通じたタングステンナノ構造が炭素堆積に与える影響に対する知見の向上であり、核融合炉内における shadowed area でタングステンナノ構造が形成されることは考えにくいことを注記しておく。

堆積実験は、放電電圧 450 V、放電電流 200 mA、堆積時間は 3 時間から 24 時間まで変化させた。堆積時の温度は室温から 320 K 以下であった。鏡面試料での堆積速度は約 0.11 μm/h であった。

6.2.3. 炭素・重水素混合イオンビーム照射

本実験での炭素・重水素混合イオンビーム照射は 5.2.1 項で述べた、定常高粒子束混合イオンビーム照射装置（HiFIT）を用いて行った。本実験では、10 mm × 10 mm × 1 mm の鏡面、もしくはナノ構造を形成した表面を持つ W 試料に Φ 8 mm の照射マスクを用いて、照射面積を制限した状態で照射を行った。 本実験では重水素プラズマ生成部に炭素板を挿入し、スパッタリング後電離した炭素イオンを重水素イオンと同時に引き出し、混合ビームとしている。ビーム中の炭素濃度は、照射部後方の質量分析部で測定し、プラズマ生成部に導入する炭素板の大きさや量を変化させて、混合イオンビーム中の炭素濃度を 0 %から約 7 %まで上昇させ、その堆積特性を調べた。本実験では、照射フラックスは約 1.0 × 10^{20} $m^{-2}s^{-1}$ フルエンス 約 1.5 × 10^{24} m^{-2} であった。球面電極でのイオンの引き出し電圧は 150 V としている。これは、TEXTOR での先行研究での、エッジプラズマからのイオンの入射エネルギー（約 160 eV～）と同等の入射エネルギーを得ることを目的としている。

6.3. ナノ構造による炭素堆積促進効果

すでに述べたように、先行研究（Ref. [56]）においてナノ構造による炭素堆積の促進促進が報告されている。この促進効果へのイオンや粒子の入射エネルギーが影響の有無を調べるため、入射エネルギーの高い炭素・重水素混合イオンビーム照射と、入射粒子のエネルギーが低く、中性粒子の入射によって堆積が進むマグネトロンスパッタリング法による堆積実験を行った。

炭素・重水素混合イオンビーム照射による炭素堆積量をイオンビーム中の炭素イオン濃度でプロットしたものが図 46 である。平板試料への照射では、573、673 K でそれぞれ 5、7 %前後で

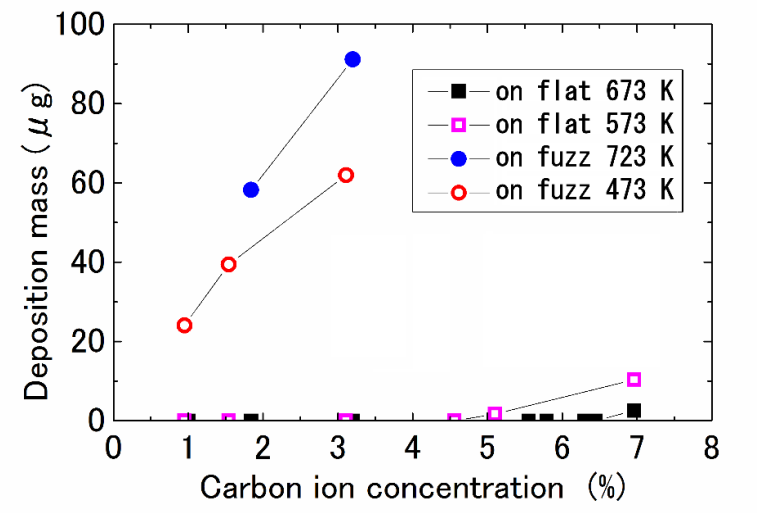

図 46 横軸を炭素・重水素混合イオンビーム中の炭素イオン濃度とし、縦軸を炭素堆積質量とした場合の平板・ナノ構造上の炭素堆積特性

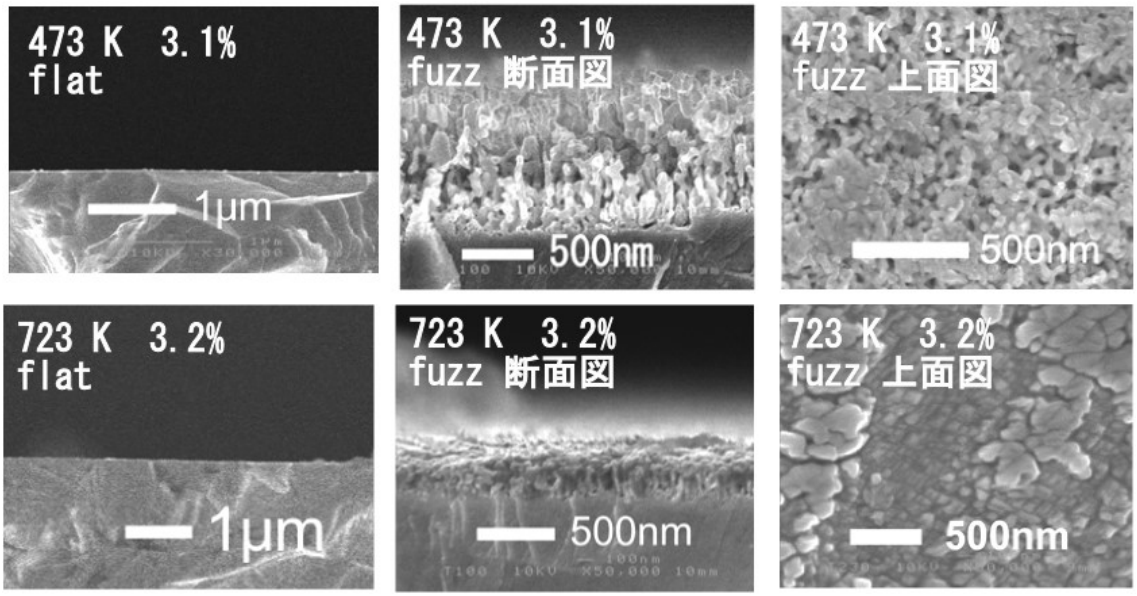

図 47 ナノ構造上に形成された炭素堆積層の SEM 画像

上段: 473 K、炭素イオン濃度 3.1 % 下段: 723 K、炭素イオン濃度 3.2 %

炭素堆積が進行している一方で、ナノ構造上では炭素イオン濃度が 1～2 %ですでに炭素堆積が発生している。これは今回のイオンビーム照射実験でも TEXTOR での先行研究と（Ref. [48]）同様に、ナノ構造が存在することによって炭素の堆積が促進されている事を示している。

図 47 にナノ構造上に堆積した炭素堆積層の SEM 画像を示す。平板上には SEM 観察でも目視可能な堆積層は見られなかったが、ナノ構造上では層状でなく凹凸の大きな堆積層が形成されている。473 K 照射（図中上段）では特に高さ方向への顕著な成長が見て取れ、上面図では堆積層のクラスタの間にナノ構造らしい構造も見て取れる。また、照射前のナノ構造の高さが 500 nm 程度であったことからナノ構造の一部がイオン照射によって損耗していることもわかる。一方で 723 K 照射（図中下段）では高さ方向への堆積層の成長は 423 K の場合と比較して小さく、上面図でもナノ構造が見られない。この違いは照射温度が違うことによって、炭素化学スパッタリング率が異なるために起きていると考えられる。つまり、化学スパッタリング率がより高い 723 K 照射では、炭素堆積層の凹凸の多い部分では層状の堆積層に比べて表面積が増大し、化学スパッタリングが促進され、より凹凸の少ない形状に成長していると考えられる。

次に、入射粒子のエネルギーの小さいマグネトロンスパッタリング法で平板上・ナノ構造上に形成された炭素堆積層の SEM 画像を図 48 に示す。平板上には層状の炭素堆積層が形成されている一方で、ナノ構造上の堆積層には島状の堆積物が見られる。3 時間堆積のナノ構造上堆積層の上面図（下段）を見ると、堆積物と堆積物の間隙にナノ構造を確認することができる。これが堆積時間 7 時間のナノ構造上堆積層になると、堆積物同士が接触し、上面図でも完全にナノ構造が堆積物で覆われていることがわかる。図 49 に、マグネトロンスパッタリング実験での堆積厚さと堆積質量の堆積時間に対する推移を示したグラフを示す。堆積厚さは平板上のものは接触式探

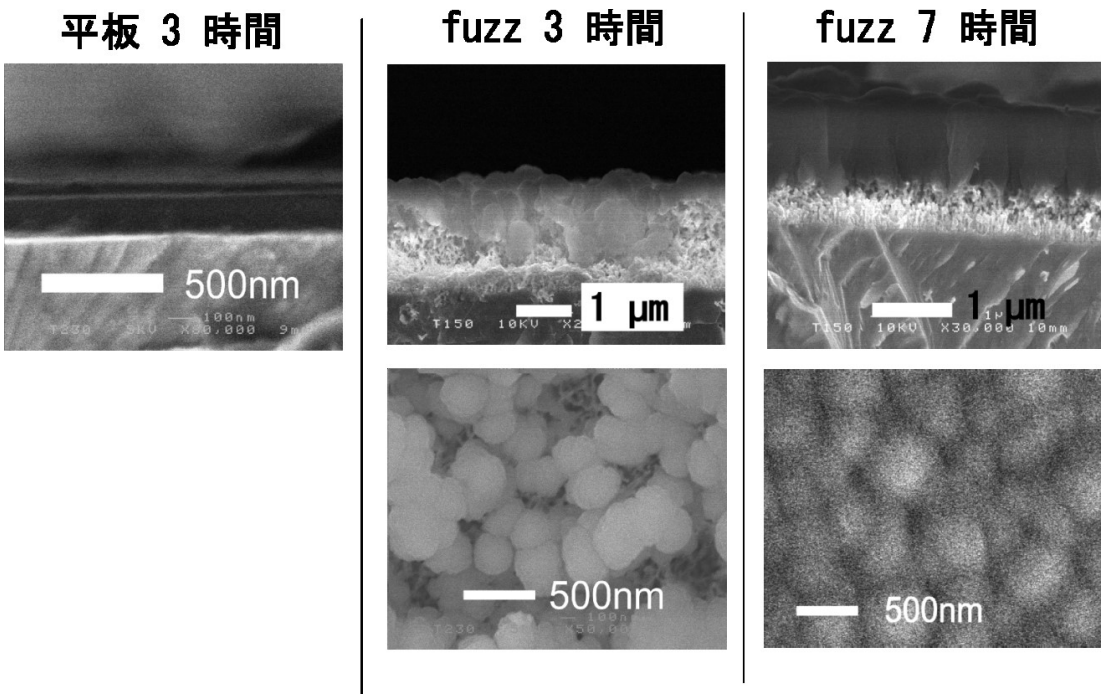

図 48 平板上･ナノ構造上の炭素堆積層の SEM 画像(上段は断面図、下段は上面図)

左: 平板上堆積層(3 時間) 中: ナノ構造上堆積層(3 時間) 右: ナノ構造上堆積層(7 時間)

針法を用いた測定の結果から、ナノ構造上の堆積層については SEM 観察像から目視で読み取ったものを厚さとしている。

これを見ると、ナノ構造上の堆積層が初期の 3 時間程度で急峻に成長している一方で、堆積質量は堆積時間に対して比例して成長している。これは、ナノ構造上の堆積層が平板上の密に詰まった堆積層と違い多孔質であることを示しており、これは SEM 観察で得られた像とも矛盾しない。図 49(b)で堆積時間に対しての堆積質量がナノ構造上、平板上で大きな相違がないことから、炭素堆積速度の増加が入射粒子のエネルギーの低いマグネトロンスパッタリング実験ではないことがわかった

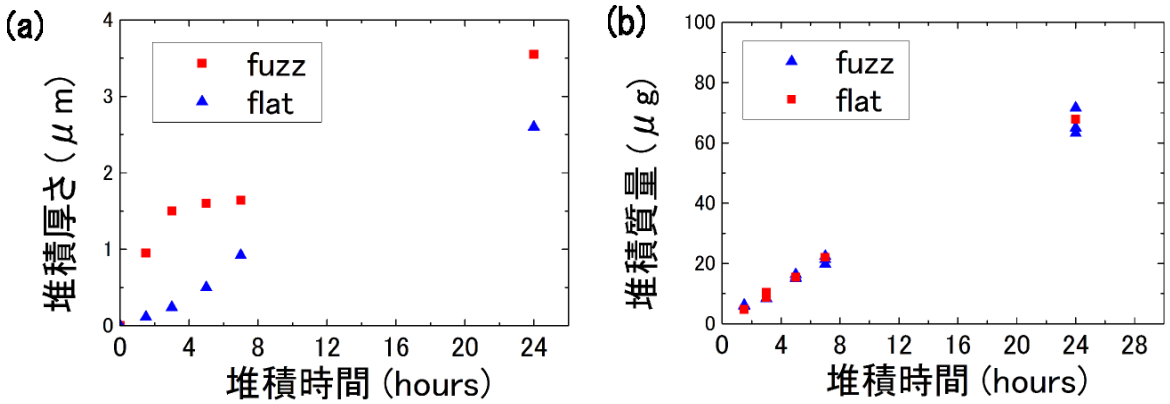

図 49 堆積時間に対する堆積厚さ(a)、堆積質量の(b)の変化

6.4. ナノ構造による炭素堆積促進のメカニズム

2.1.3 項で述べたように、炭素イオンの入射によって炭素堆積が進行する場合、入射した炭素イオンの一部は反射し、一部は表面に堆積する。また、堆積中は別のイオンによる再スパッタリングが並行して発生しており、スパッタリングと堆積のバランスによって、ある位置での堆積、もしくは損耗が決定される。また、物理スパッタリング率（2.1.1 項）は入射粒子種、入射エネルギーとスパッタされる粒子種によって決定し、化学スパッタリングは主に温度に依存する（2.1.2 項）。

上記のような現象が競合した状態で材料表面における堆積もしくは損耗は進行するが、ナノ構造が表面に形成された場合、その複雑な立体的構造のため、反射した粒子や再スパッタリングされた粒子の別平面への入射・堆積が促進され、実効的なスパッタリング率・反射率の低下が生じると考えられる（図 50）。このようなプロセスによってナノ構造上での炭素堆積の促進が起きていると考えられるが、マグネトロンスパッタリング実験のような入射粒子のエネルギーが小さいために反射率や物理スパッタリング率が小さく、中性粒子やラジカルの吸着によって堆積が進行する場合では、このような堆積の促進が起きないと考えられる。

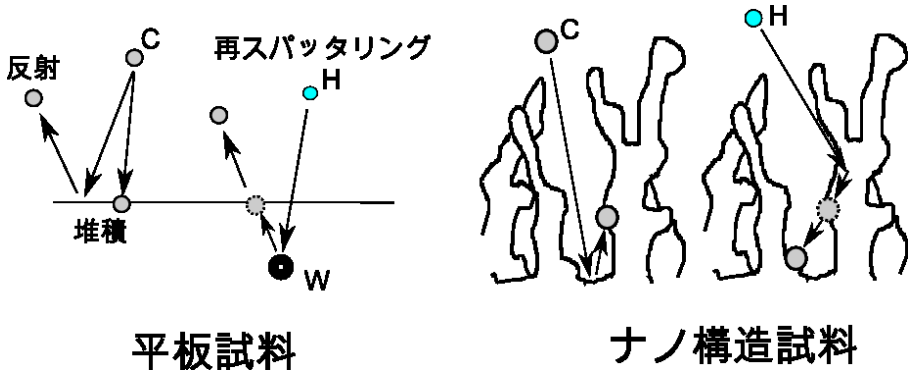

図 50 ナノ構造による炭素堆積促進効果

6.5. ラマン分光法によるナノ構造上堆積層の結晶構造解析

ここまで、ナノ構造上での堆積の促進効果の堆積条件依存性やそのメカニズムについて述べてきたが、次に、ナノ構造上に形成された堆積層の結晶構造をラマン分光法を用いて調べた。図 51 にナノ構造上と平板上に堆積した炭素堆積層のラマンパラメータ（posG、$FWHM_G$、I(D)/I(G)）を示す。マグネトロンスパッタリング法のグラフでは横軸を堆積時間、イオンビーム照射実験のグラフでは横軸を照射温度としている。

マグネトロンスパッタリング法を用いてナノ構造上に堆積させた炭素堆積層（図中 □）では、最も顕著にナノ構造の効果が見られたのは 3 時間堆積の試料であった。ナノ構造上の堆積層では、

posG の高波数側へのシフト、$FWHM_G$ の減少、I(D)/I(G)の減少が見られた。これらの特性は、より sp^3 結合の少ない二次元的構造（posG）、三次元的乱雑さの減少（$FWHM_G$）、六員環構造を持ったクラスタの成長（I(D)/I(G)）を示している（3.1.2 項）。ナノ構造上の堆積層で見られたような構造の変化は、sp^3 結合が緩和して三次元的乱雑さが減少し、二次元的な六員環構造が成長していること、つまり、グラファイト様の構造の成長を示している。このような構造がナノ構造上の堆積層、特に初期のナノ構造にのみ見られることから、このようなスペクトルの変化の原因として、ナノ構造上の堆積初期の堆積層が層状に成長せず、島状に成長するために表面での粒子のマイグレーションが促進され、より安定なグラファイト様の構造を多く持つようになっていることが考えられる。このような構造は加熱によるグラファイト化や内部応力の緩和のなされた炭素堆積層において見られるものである[25]。また、このような特有のラマンスペクトルがより長い堆積時間では平板上の堆積層と変わらないものに変化するのは、図 48 でも示したように、より堆積層の成長に従って独立して島状に成長していた堆積物が互いに結合し、成長が層状に近い形で進むことでグラファイト化の促進が失われ、平板上の堆積層と同様の構造に変化したものであ

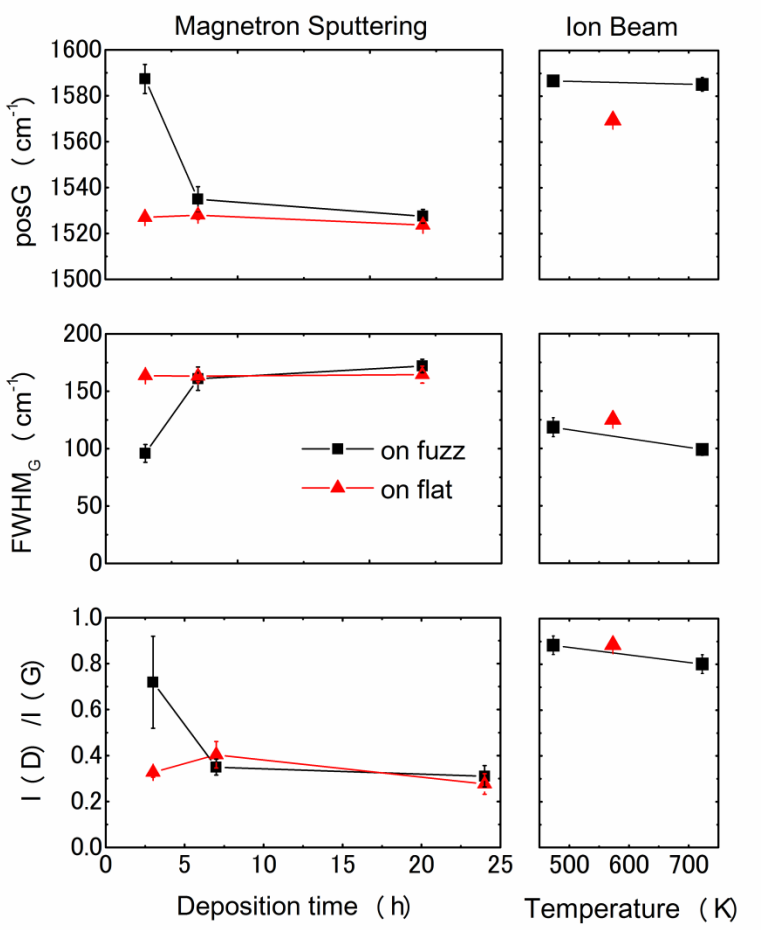

図 51 ナノ構造上の炭素堆積層のラマンパラメータ

各パラメータのエラーバーは各試料 10 点の測定点の標準偏差

ると考えられる。

イオンビーム照射によって堆積した炭素堆積層でも、マグネトロンスパッタリング法による炭素堆積層と同様の傾向が posG や $FWHM_G$ では見られたが、その傾向は小さく、I(D)/I(G)では見られなかった。これは、イオンビーム照射実験では照射中の加熱によるアニール効果によって平板上の堆積層でもある程度その内部応力が緩和されているために、ナノ構造による効果が顕著でないのだと考えられる。

6.6. ナノ構造上炭素堆積層の水素同位体吸蔵特性

次に、ナノ構造上に形成された炭素堆積層の水素同位体吸蔵特性について、TDS 法で調べた。図 52 に各堆積層の重水素・炭素原子数比（D/C）を示す。ここでエラーバーは、堆積質量の測定誤差によるものを示している。また、この D/C の算出の際、ナノ構造内部から放出される He ガスの寄与分は、堆積層のないナノ構造試料の TDS 測定から算出し、減算している。

これを見ると、D/C はナノ構造上の堆積層（図中 □）では平板上と比較して一貫してその値が小さくなっている。これは、前項で述べたような結晶構造のグラファイト様の構造の成長に従って、内部のトラップサイトの数が減少したことによるものであると考えられる。

また、加熱による重水素の放出特性として図 53(a)と(b)に質量数 4 と 20 の TDS スペクトルを示す。質量数 4 のスペクトルのナノ構造上堆積層のスペクトル（図中 △）は堆積層のないナノ構造試料の寄与を減算してあり、主として重水素ガス（D_2）の放出フラックスを示しており、質量数 20 は主に重水素化メタン（CD_4）の放出を示している。図 53(a)のスペクトルを見ると、ナノ構造上の堆積層では顕著に重水素分子の脱離が減少しており、かつ 1250 K 付近にスパイク状の放出が見られる。2.2.2 項で述べたように、1250 K のスパイク状の放出は、その鋭さと位置から重水素が炭素原子との結合を切断して脱離する放出であると考えられる[21]。このピークは 7・24 時間堆積では見られなかったため、前項のラマン分光でも見られたようなナノ構造上で 3 時間堆積させた堆積層に特有のグラファイト様の構造の成長のために内部のダングリングボンドの密度が減少、それによって近傍のダングリングボンド間での重水素原子の再結合が減少し、脱離に高いエネルギーが必要な孤立した重水素

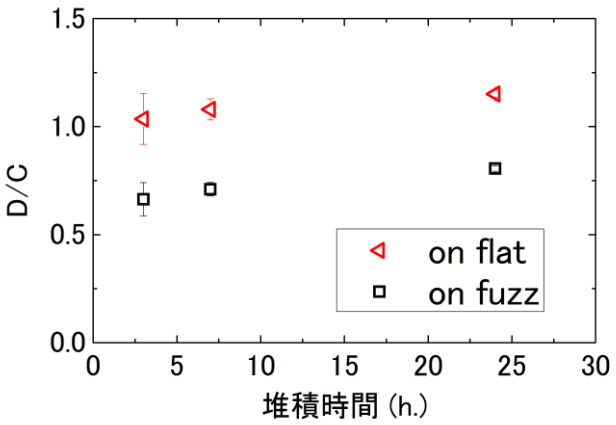

図 52 各堆積層の重水素･炭素原子数比

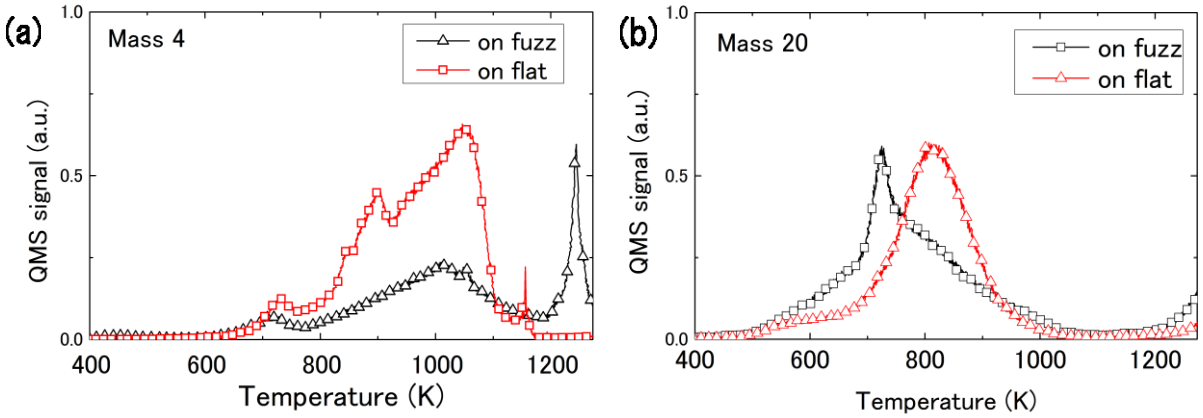

図 53 3 時間堆積させた堆積層の(a)質量数 4(主として D_2)の TDS スペクトル

(b)質量数 20(主として CD_4)の TDS スペクトル

原子が増加したものであると考えられる。一方で、600 - 1100 K の範囲での脱離は、平板上の堆積層と比較してナノ構造上の堆積層からの脱離量は小さい。この傾向は堆積時間の長い場合でも同様であり、ナノ構造上の堆積層の成長様式、もしくは構造が平板状の堆積層とは異なっており、その差異は堆積時間を長くしても残る事を示している。一方、前項で述べたようにラマンスペクトルでは、より 7・24 時間堆積の堆積層では平板状とナノ構造上の間に明確な差異が見られなかった。このことから、重水素の脱離特性に影響を与える構造の変化は堆積層、もしくは結晶粒の表面近傍でのみ起こっており、結晶粒内部の結晶構造は同等である可能性が考えられる。しかし、結晶構造と重水素の脱離特性の関連性について明らかにするためにはさらなる研究が必要であると考えられる。

6.7. 本章の総括

本章では、タングステンナノ構造が炭素堆積を促進するメカニズムの解明と、ナノ構造上に炭素堆積層が形成された場合に炭素堆積とその堆積層の結晶構造・水素同位体吸蔵特性に与える影響を調べた。その方法として、まず堆積時の粒子の入射エネルギーの影響を調べるため、ECR プラズマ照射装置で作成されたナノ構造上に、150 eV のエネルギーを持った炭素・重水素イオンビームの照射、中性粒子・ラジカルの付着によって堆積が進むマグネトロンスパッタリング法の二種類の方法で炭素を堆積させた。その後、ラマン分光法で堆積層の結晶構造を、TDS によって重水素吸蔵特性を調べ、比較を行った。

イオンビーム照射による炭素堆積実験では、平板試料上では炭素堆積層が形成されない条件であってもナノ構造上では炭素堆積が進むことが示された。一方で、マグネトロンスパッタリング法による堆積実験ではナノ構造上・平板上でその堆積速度に違いは見られなかった。これは、入射炭素が高いエネルギーで入射する場合に、平板上では再スパッタリングや反射により入射イオ

ンのうち堆積しないものが存在する一方、ナノ構造の場合においてはその立体構造のため実効的な堆積層の再スパッタリング率・反射率が低くなり、入射イオンが実効的に高い効率で堆積するためであると考えられる。この炭素堆積の促進効果は、実際の核融合炉や実験装置で形成された場合にその炭素堆積、ひいては水素同位体蓄積量を増加させる要因となると考えられる。

SEM を用いた堆積層の観察から、ナノ構造上に形成された堆積層の外見的特徴として、多くは島状、もしくは表面凹凸の激しい層状の成長を示しており、平板上の堆積層で見られる平滑な層状の堆積層とは違った特徴を持っていることがわかった。ナノ構造上の堆積層の結晶構造をラマン分光法によって調べると、堆積層の成長の初期（堆積時間 3 時間）の場合でのみ平板上の堆積層と比較してグラファイト様の構造が成長した結晶構造が見られた。この構造が現れた要因として、島状の堆積層構造によって表面積が増大し、グラファイト様の構造が成長しやすく、また内部の応力が層状の成長の場合と比較して緩和されやすい事が考えられる。

ナノ構造上の水素同位体蓄積量は、平板上の場合と比較して堆積層の厚さにかかわらず一貫して小かった。また、ナノ構造上の堆積層の場合、吸蔵された重水素が重水素分子で放出される割合が平板上のものよりも小さく、逆に炭化水素（CD_4 など）での放出の増加が見られた。これはナノ構造上で堆積膜が島状に成長することで、堆積層の表面積の増大によって、最表面でダングリングボンドに水素が結合した炭化水素基が形成されやすくなり、炭化水素での放出増加につながったものであると考えられる。

本章の結果から、ナノ構造が形成された場合に炭素堆積が促進される効果について、より詳細な理解が得られ、加えてナノ構造上の堆積層の結晶構造や水素同位体吸蔵特性についての基礎的なデータが得られた。これらを踏まえると、ナノ構造が核融合炉で形成された場合、ナノ構造が形成されるような He イオンが入射する部位では、ナノ構造による炭素堆積の促進効果が見込まれるため、炉全体として炭素堆積層の増大が起きる可能性がある。これは、形成された堆積層のダスト化や剥離した堆積層のプラズマ中への混入など、炉の運転に予期せぬ影響を与える可能性がある。また、ナノ構造が形成されるような高い温度（1000 K 以上）では、堆積層の水素同位体吸蔵量も減少すると考えられるため、炉全体での水素同位体吸蔵量への影響を評価するためには、平板上で再スパッタリングや反射した粒子の行き先も含めたより大きな規模でのモデル化が必要であると考えられる。

第七章　トリチウムを用いた水素同位体吸蔵の深さ評価

7.1. 緒言

ダイバータを採用した核融合炉や磁場閉じ込め型プラズマ装置において、ダイバータ部への熱的負荷は他の部位に比べて大きく、プラズマ対向材料の溶融を防ぐため、ダイバータ部に Ar や N ガスなどの冷却ガスを導入し、それらの元素のプラズマでの放射冷却でプラズマ対向材料への熱負荷を軽減することが必要とされている。そのため、ダイバータに主に用いられるタングステン材料には水素同位体や He のみでなく、Ar や N のイオンが入射することが予想される。

炉壁材料にイオン照射によって形成される水素同位体のトラップサイトの特性研究はこれまで数多く行われてきたが、多くの研究は材料にイオン照射を行うことによって材料中に水素同位体を吸蔵させ、それを測定するという手法で行われてきた。しかし、核融合炉内での水素同位体吸蔵はイオン照射によってのみ進むものではなく、ガス状水素同位体に材料や再堆積層が晒される事によって進むことも考えられる。また、材料をガスへ曝露する手法を用いた水素同位体挙動研究は、一般的に行われるイオン照射によって水素同位体を試料に導入する手法と違い、水素同位体の導入プロセスによって新たなトラップサイトの生成が起こらないというメリットがある一方で、材料の総吸蔵量が少ない（低温では深部まで水素が拡散しない）ため、既存の手法では吸蔵量の評価が難しかった。

トリチウムは崩壊時に β 線を放出する水素の放射性同位元素であるが、その β 線を計測することである場所に存在するトリチウムの量を測定することができる。このため、材料中のトリチウムの吸蔵量を調べる事は非放射性の水素同位体の場合と比較して容易であり、かつ高感度で測定が可能となる。また、化学的な手法を組み合わせることで、非放射性の水素同位体を用いた場合不可能な深部（数十 μm～）のトリチウム分布を得ることも可能である。しかし、その特性を活かすのに十分な量のトリチウムの取扱いが可能な施設は世界的にも少なく、トリチウムを用いた核融合炉材料の水素同位体吸蔵研究は少ない。

本研究では、トリチウム崩壊時に放出される β 線を検出する手法を用いた材料内部の水素同位体吸蔵量評価手法を確立し、その手法を、イオン照射したタングステン材料の水素同位体吸蔵の進行特性を調べた。この際、トリチウムガスへの曝露を液体窒素温度で行うことを初めて行い、材料の表面積の変化や再表面近傍のトラップサイトの生成の評価を行った。

7.2. タングステン表面への D, Ar, He, N プラズマ照射

7.2.1. 試料へのプラズマ照射

試料のプラズマへの曝露によるイオン照射は、4.3 項のプラズマ曝露装置を用いた。マイクロ波入力は 1.4 kW とし、照射温度をどの照射でも約 973 K になるよう試料ホルダに組み込まれたジュール加熱ヒーターで温度を調整、照射を行った。照射フラックスはイオン種によって違うが、フルエンスは全て 3.0 $\times 10^{24}$ m^{-2} とした。照射条件を一覧にまとめたものを表 2 に示す。

また、He 照射のフルエンスによる吸蔵量の依存性を調べるため、He 照射フルエンスを 10^{22} m^{-2} から 10^{25} m^{-2} 台まで変化させ、水素同位体ガス吸蔵特性の変化を調べた。この実験の照射温度は上記の各種イオン照射実験と同様に 973 K であるが、より高いフルエンスの実現のため、10^{25} m^{-2} での実験の場合ではバイアス電圧、フラックスが変更されている。実験条件を表 3 に示す。

プラズマ曝露温度である 973 K は、He 照射の際にナノ構造が形成されないであろう温度領域として選択されている。

表 2 D, He, N, Ar プラズマ照射条件

	D	He	N	Ar
Flux ($m^{-2}s^{-1}$)	8.2×10^{20}	3.0×10^{20}	2.6×10^{20}	1.8×10^{21}
Fluenc e (m^{-2})	3.0×10^{24}			
Bias voltage (V)	- 50			
Temperature	~ 973 K			

表 3 He フルエンス依存性評価実験の照射条件

	He-10^{22}	He-10^{23}	He-10^{24}	He-10^{25}
Flux ($m^{-2}s^{-1}$)	4.1×10^{20}			8.0×10^{21}
Fluenc e (m^{-2})	2.1×10^{22}	2.1×10^{23}	2.1×10^{24}	2.1×10^{25}
Bias voltage (V)	- 80			
Temperature	~ 973 K			

7.2.2. ガス曝露実験

トリチウムを含むガスへの試料の曝露は、富山大学水素同位体科学研究センターの管理区域内の曝露装置で行った。本研究では、タングステン材料内部にトリチウムが十分拡散する 573 K（R. Frauenfelder の拡散速度を元に計算すると約 2.6 mm[58]）と内部への拡散のない 77 K での曝露を行っている。ガスの混合比はトリチウム 7.2 %、重水素 92.8 %であった。ガス曝露装置の概要を図 54 に示す。ガスへの曝露手順は次のような手順で行った。

1. 装置内を 10^{-6} Pa 台まで真空引きする
2. 試料チャンバーを外部ヒーターで加熱もしくは冷却し、曝露実験温度に維持する。
3. 水素吸蔵合金に吸蔵されたトリチウム・重水素混合ガスを水素吸蔵合金の加熱によって放出させ、必要なガス圧が得られた後試料チャンバー直上のバルブを締め、試料チャンバー内のガス圧を保つ
4. 規定の曝露時間が経過後、外部ヒーターを取り外し、試料チャンバーを一旦常温の水に浸して冷却した後、水を液体窒素と入れ替えて冷却を行う。

573 K でのガス曝露実験での試料取り出し時の冷却は、冷却中の高温状態でのトリチウムの脱離を出来る限り抑えることを目的としている。試料は数十秒程度で室温以下に冷却されており、冷却中のトリチウム脱離量は十分小さいと考えられるため、本研究では、異なる曝露温度での実験での冷却中のトリチウム脱離の影響は無視する。77 K での曝露では、4.の冷却プロセスを行わず常温の大気に晒すことで試料温度を室温まで変化させている。この際規定の曝露時間経過後、77 K を維持したままトリチウムガスの回収・排気を行った。77 K でのトリチウムガスの内部への拡散は極端に小さく、Frauenfelder の拡散係数[51]を用いて計算すると、その拡散距離 10^{-14} m となり、拡散現象に基づく内部へのトリチウムの侵入は無視できるとかんがえられるため、トリ

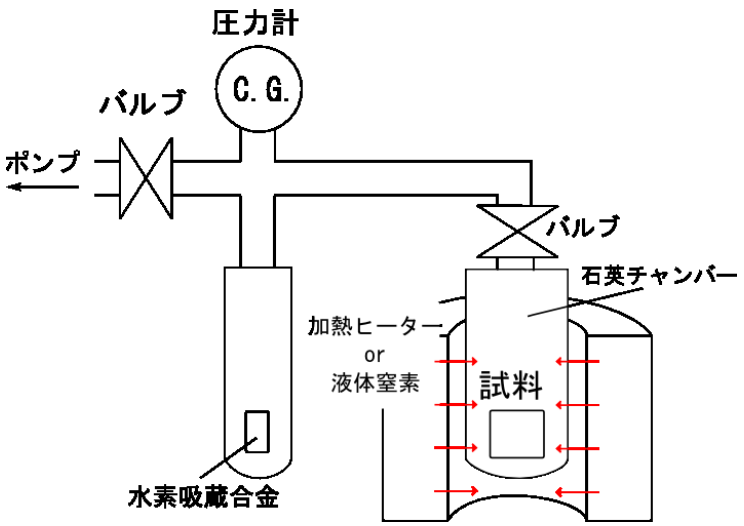

図 54 ガス曝露装置概要

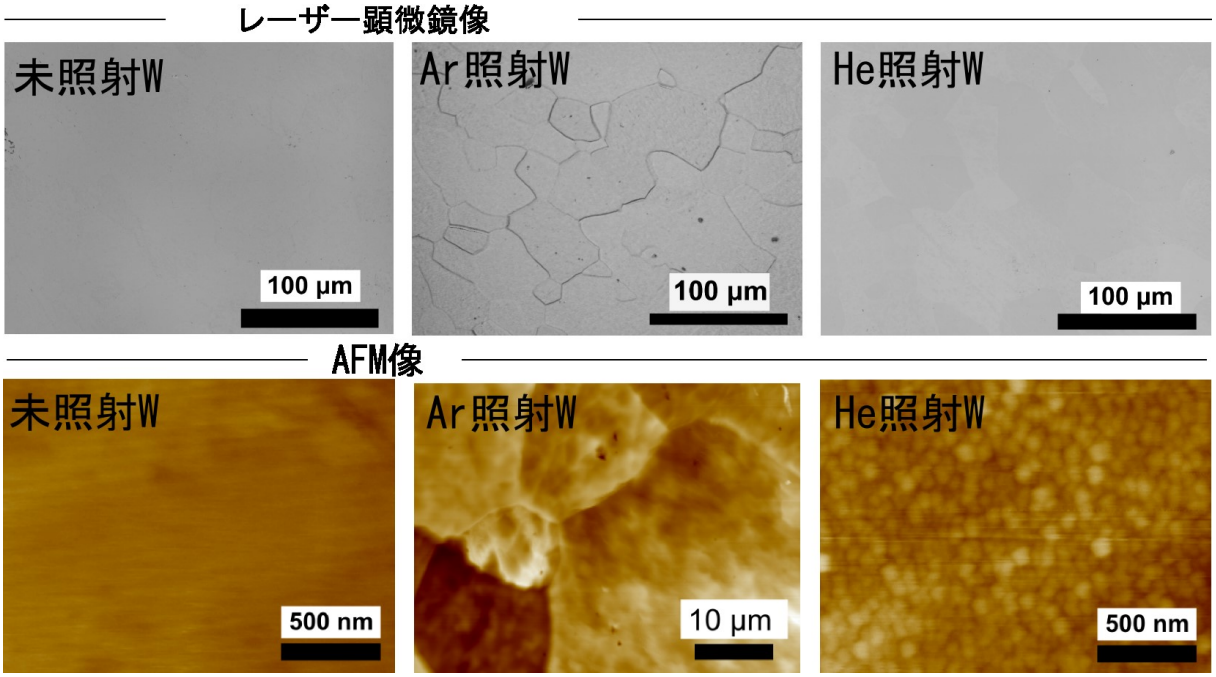

図 55 プラズマ照射試料のレーザー顕微鏡像と AFM 像

チウムの内部への拡散は量子力学的な侵入程度（原子スケール）であると考えられる。本研究で用いたトリチウムガス曝露装置は、Ref. [59]にも詳細がある。

7.2.3. プラズマ照射試料の表面変化

プラズマへの曝露を行った各試料は、トリチウムガスへの曝露を行う前に、プラズマ曝露による表面状態の変化をレーザー顕微鏡や AFM（原子間力顕微鏡）によって観察している。図 55 は表 2 の条件で試料にプラズマ照射を行った試料のレーザー顕微鏡での観察図と AFM での観察図である。N 照射試料ではレーザー顕微鏡・AFM のどちらの観察の場合も未照射の W 試料と比較して明確な変化は見られなかった。Ar 照射（図 55 中央）では、Ar による W 原子のスパッタリングによって結晶粒の露出が見られた。これは結晶粒の結晶方位によってスパッタリング率に差があるために結晶粒毎に表面高さに差が生じているためであると考えられる。He 照射試料では、レーザー顕微鏡での観察では明確な表面変化は見られなかったが、AFM での観察では特有の凹凸構造が見られた。この凹凸構造は径が数十 nm 程度で、高さが数 nm 程度であった。このような凹凸構造の形成は先行研究でも見られているものであり、TEM による内部観察で内部に He バブルと呼ばれる He の凝集した泡のような構造が報告されている[52]。AFM で見られた凹凸構造は本研究の試料でも同様の He バブルが内部で形成されていることを示唆している。

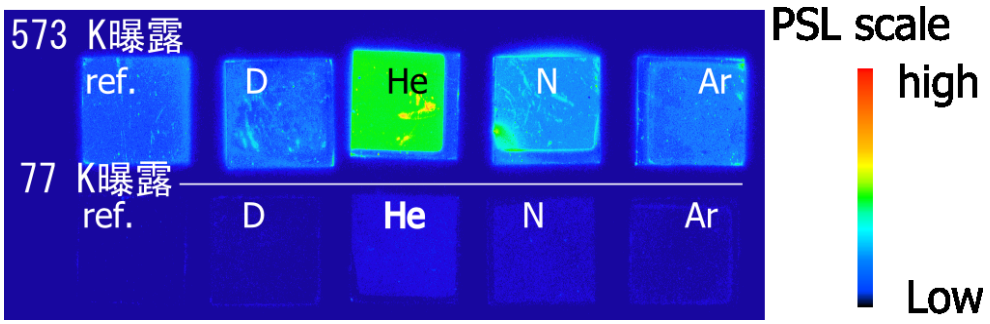

図 56 573 K(上段)と 77 K(下段)でトリチウムガス曝露したプラズマ照射試料の IP 像

7.3. プラズマ照射試料のトリチウム吸蔵特性

イオンを照射した各試料は、7.2.2 項で述べたガス曝露装置で重水素・トリチウム混合ガスに曝露された。曝露温度は 573 K と 77 K で、曝露時間は 3 時間であった。曝露装置からの取り出し後、IP 法で表面のトリチウム分布を測定した。図 56 に 573 K と 77 K でトリチウムガス曝露したプラズマ照射試料の IP 画像を示す。これを見ると、573 K 曝露の試料では 77 K 曝露の試料と比較して大きな PSL 値が見て取れる。各試料の照射領域の PSL 値の平均値をグラフにまとめたのが図 57(a)である。この平均値の算出の際、N 照射した試料を 573 K でガス曝露した試料のプラズマ照射部の縁の部分に高 PSL 値の領域（図中 573 K、N 照射試料の左下）は、堆積物の影響であると考えられたため除外している。IP 測定による測定では 4.6.1 項で解説したように、PSL 値に反映されるのは材料に吸蔵されたトリチウムのうち、表面近傍から β 線の脱出深さ程度に存在するものであることを留意する必要がある。

図 57(a)を見ると、すべての 573 K 照射試料は 77 K 試料の照射試料と比較して 40 倍程度高い PSL 値を示しており、液体窒素による冷却によって試料内部へのトリチウムガス拡散が制限されていることがわかる。また、どちらの曝露温度の場合でも、照射を行った試料は未照射の試料よりも大きな PSL 値を示していた。これは、照射によって W 材料表面のイオン飛程近傍に形成さ

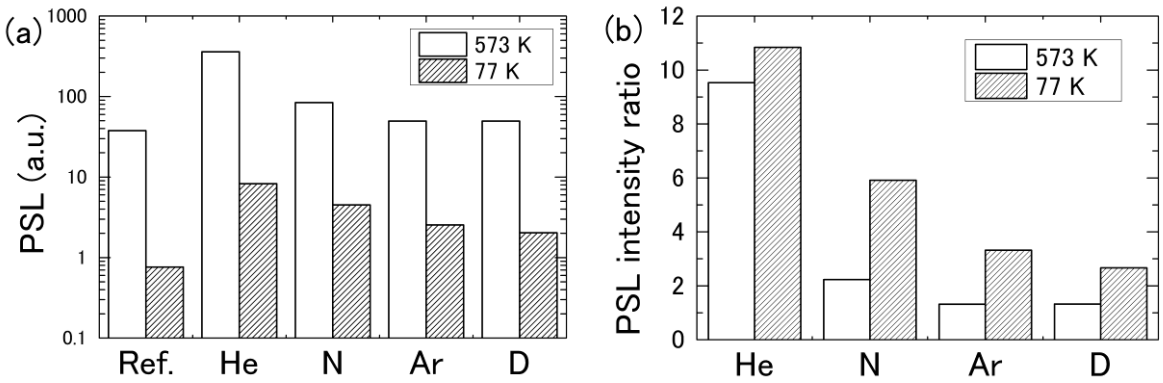

図 57 (a): 各試料の PSL 値 (b): 未照射試料の PSL 値で規格化した各照射試料の PSL 値の比

れるはじき出し欠陥や転位ループ、He 照射の場合は形成された He バブルやその形成によって生じる応力によって形成される転位ループなどの欠陥が、トリチウムを捕獲するトラップサイトとして働いていることを示唆している。照射イオン種毎で比較すると、573 K 曝露した D、Ar 照射試料での PSL 値の増大は He や N の照射の場合と比較して小さかった。一方で、77 K で曝露した試料では、どの試料でも未照射試料と比較して顕著な PSL 値の増加があった。

77 K 曝露と 573 K 曝露でのトリチウム吸蔵特性の大きな違いは、トリチウムの到達深さである。トリチウムが内部まで十分に拡散している 573 K と比較して、トリチウムが最表面付近にしか存在しない 77 K 曝露では、表面積や最表面のトラップサイトを反映していると考えられる。図 57(b)では、各照射試料の PSL 値を未照射試料の PSL 値で規格化することで、照射によって増加した PSL 値の相対的な大きさを示している。D や Ar 照射した試料の 77 K 曝露による PSL 値が 573 K 曝露した場合の PSL 値と比較して顕著であるのは、照射によって形成されたトラップサイトが最表面に集中していることを示していると考えられる。一方で He や N 照射の場合では、573 K、77 K どちらの曝露温度の場合でも未照射試料と比較して顕著な PSL 値の増大が見られており、特に He 照射試料では 573 K、77 K の両曝露温度での PSL 値の未照射試料との比が同程度となっていた。これは、He 照射によって形成されたトラップサイトがより深い領域に広がっていることを示していると考えられる。先行研究における He 照射によって形成された He バブル構造の TEM 観察でも、イオン飛程の数 nm よりも深い領域までバブル構造が形成されている事が報告されており[53]、本研究においてもタングステン材料中での β 線の脱出深さ（0.1 μm）までバブルやバブルの形成によって生成したトラップサイトが分布している可能性を示唆している。

より深い領域でのトリチウムの分布を調べるため、Ar、N、He 照射した各試料と未照射のタングステンを 573 K で重水素・トリチウム混合ガスに曝露したものの、内部のトリチウム分布をエ

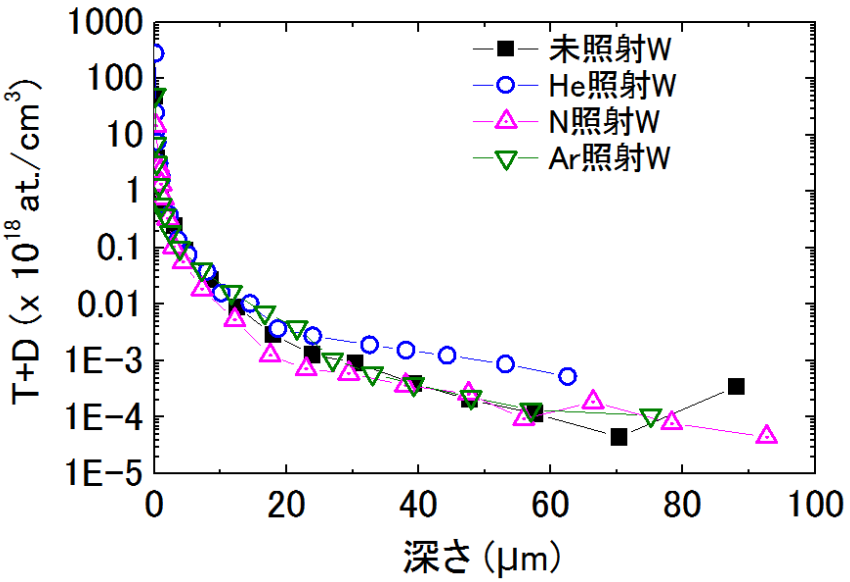

図 58 照射を行った試料のエッチング法によるトリチウムの深さ分布

ッチング法を用いて調べた。図 58 は各試料のトリチウム深さ分布である。ここでの縦軸は、吸蔵された重水素とトリチウムの比が、重水素・トリチウム混合ガスの比（92.8：7.2）であることを仮定し、測定されたトリチウムの総量から重水素とトリチウムの総吸蔵量を算出したものである。この仮定は、言い換えると、重水素とトリチウムの間に、拡散やトラップに関わる同位体効果が無いことを仮定していることとなる。これを見ると、数 μm 以上の深部においては、未照射と各種の照射を受けた試料の間に大きな違いはない。このことから、照射によって生成されるトラップサイトは表面から 数 μm より浅い領域に集中しており、それよりも深い領域のトラップサイトは照射によって変化しないことがわかった。この数 μm よりも深い領域のトラップサイトは、材料製造時に形成された転位ループや点欠陥、もしくは微小に存在する不純物由来のものであると考えられる。

He 照射タングステンの PSL 値の He フルエンス依存性

次に、He 照射フルエンスを変化させた場合の結果を示す。図 59 は、He 照射試料の照射フルエンスを変化させた場合の PSL 値の変化である。どちらの曝露温度でも He フルエンスの増加に対して PSL 値が増大している。似た条件での He 照射を行った先行研究での試料の TEM 観察（Ref. [52]）でも見られるように、フルエンスが 10^{22} m^{-2} 程度の場合ですでに内部には密なバブル構造が形成されている。しかし、本研究ではその点から更にフルエンスを増大させるとトリチウムのトラップが増大（PSL 値が増大）している。この結果からフルエンスの増大に対してバブル構造が内部で変化し、内部のバブルの肥大化や相互の結合によってトリチウムの捕獲能が増大してい

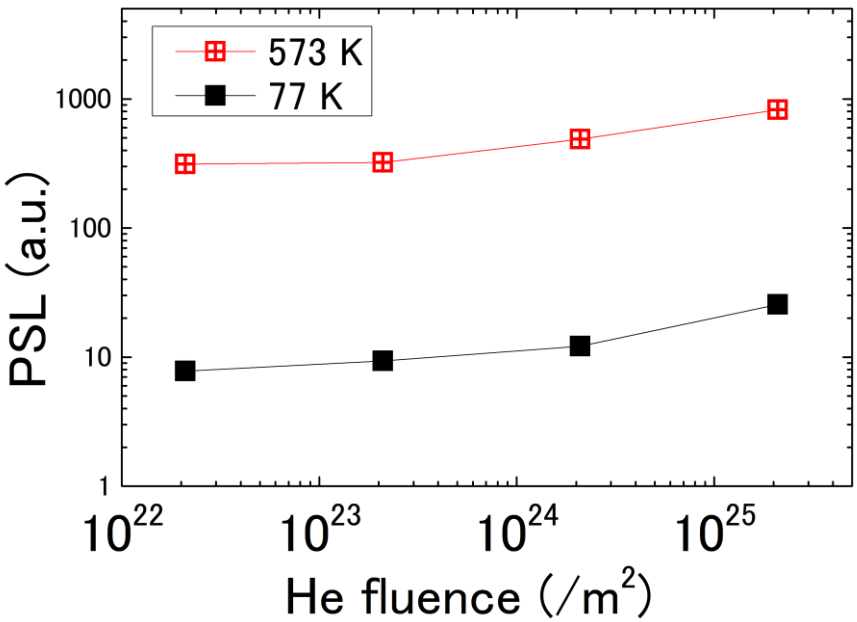

図 59 He 照射試料の PSL 値の He フルエンス依存性

る可能性が考えられる。しかし、内部のバブル構造の詳細な変化についてはさらなる研究が必要である。

7.4. 本章の総括

本章では、材料中の内部のトラップサイトの構造をトリチウムガスへの曝露と、曝露後のトリチウム分布を調べることによって調べた。

実験では、イオン照射したタングステン試料に重水素・トリチウム混合ガスによってトリチウムを導入し、その試料中のトリチウム量をエッチング法と IP 法（イメージングプレート法）によってそのトリチウム分布を調べ、各々違った深さのトリチウム分布の情報を調べた。ガス曝露は材料内部までトリチウムが拡散する高い温度（573 K）と、トリチウムの拡散が強く制限される液体窒素温度（77 K）で行った。この液体窒素温度でのトリチウムガスへの曝露はこれまで行われたことのない実験であった。曝露後、エッチング法を使ってタングステン表面から 10 μm以上の、従来の手法では測定できない深部のトリチウム分布まで測定を行った。加えて、IP 測定を行うことで、試料へのトリチウム曝露温度を変えて（573 K、~77 K）、サブ μm の深さ領域、もしくは表面積や最表面付近のみのトリチウム吸蔵特性を調べた。

エッチング法による測定により、イオン照射によるトラップサイトに捕獲されたトリチウムは表面から 1 μm 前後の深さにとどまっており、より深い領域ではイオン照射によるトラップサイトの形成は確認されなかった。IP 測定結果からは、Ar、D を照射した試料では、トラップサイトの形成が最表面付近に集中しており、一方で He 照射を行った試料ではサブ μm 程度の深さまで最表面と同程度のトラップサイトの形成があることがわかった。これは、He 照射によって形成された He バブルや、それによる結晶内の転位ループのような欠陥構造がイオンの侵入深さ（数 nm）を超えてより深い領域まで進行していることを示唆していると考えられる。

上記のようなトリチウムガスを用いた材料の水素同位体吸蔵研究は、トリチウム取扱の可能な施設の少なさから世界的にも少ない。本研究で得られた、イオン照射の影響が深部まで及んでいないという結果や、液体窒素温度での曝露による最表面のトリチウム吸蔵特性の評価手法は、トリチウムを用いた水素同位体蓄積研究の発展に資するものであると考えられる。

第八章　炭素・重水素混合イオン照射が形成する炭素堆積・混合層の水素吸蔵特性

8.1. 緒言

第 1 章でも述べたように、核融合炉内でのプラズマ対向部での炉壁材料への水素同位体吸蔵は主に水素同位体イオンの入射によって進むが、プラズマ非対向部においては、材料や再堆積層がガス状の水素同位体に晒される事によっても吸蔵が進む。大型磁場閉じ込め装置や実験炉、発電炉では、ダイバータ部や各種のポート部などに存在するプラズマに対向しない部位に堆積層が堆積し、その堆積層が長期に渡ってトリチウムを含むガスに曝露され続ける。また、実験炉 ITER での場合のようにトリチウムを用いない放電（軽水素や He など）実験を行う期間の後にトリチウムを用いた実験を行う場合では、トリチウムガスを用いない運転期間中に形成された堆積層が後にトリチウムガスに曝露されることが考えられる。この様なガスによって進行する水素同位体吸蔵の進行については、現在十分な検討がなされていないのが現状である。これは、ガスによる水素同位体吸蔵では、水素同位体は分子の表面吸着や解離といったプロセスを経て内部へ侵入するため、イオン入射と比較して進行が遅く特に炭素再堆積層では、一例として 453　K で 10^{-21} $m^{-2}s^{-1}$ 以下 [50]であり、吸蔵量も小さくなりやすいため実験室研究が不十分であることによる。しかし、大型装置での非対向面の面積は大きく、2.1.3 項で JET の例を示したように、堆積層が非対向面に選択的に堆積して厚くなる傾向があることも鑑みると、ITER やより先の炉での正確な炉壁材料への水素同位体蓄積の評価のためには、ガスによるプラズマ非対向面での再堆積層の吸蔵を模擬した制御された研究が必要である。

本研究では、堆積時に水素同位体を吸蔵した炭素堆積層を用意し、これをトリチウム・重水素混合ガスに曝露し、水素同位体がすでに含まれている炭素堆積層において、ガスによって進む追加的な水素同位体吸蔵の特性を評価する。曝露にトリチウムガスを用い、トリチウム崩壊時に放出される β 線を検出する手法を用いる事によって、非放射性の水素同位体では不可能な高感度でのトリチウム吸蔵量測定が可能である。

8.2. 実験

8.2.1. 炭素・重水素混合イオンビーム照射による炭素堆積層の作成

本実験では、5.2.1 項での実験で作成した試料を用いた。この試料の炭素堆積層は、温度勾配をもった長尺の試料に炭素・重水素混合イオンビーム照射して炭素堆積層を作成ている。イオンビーム照射時には試料の一端をヒーターで加熱し、一つの試料の中で連続的に温度が変化させ、温度に対する化学スパッタリング率の変化によって炭素堆積層の厚さを連続的に変化させた試料を作成している。基板材料はタングステン（ニラコ社製、純度 99.95%）の鏡面加工試料を用いている。照射中の温度は三箇所の熱電対によって測定されている。

試料は温度範囲の違う試料を二つ用意し、試料 1 は 480 - 630 K、試料 2 は 580 - 740 K の温度範囲にイオンビームを照射している。混合イオンビームの加速電圧は 150 V、フラックスは約 1 × 10^{20} $m^{-2}s^{-1}$、フルエンスは約 1 × 10^{23} m^{-2} であった。混合イオンビーム中の炭素イオン濃度は質量分析によって計測され、試料 1 で約 7.2 %、試料 2 で約 6.4 %であった。

8.2.2. 重水素・トリチウム混合ガスへの曝露と真空中でのアニール実験

重水素・トリチウム混合ガスへの曝露は 7.2.2 項での場合と同じ装置を用いている。ガスの混合比はトリチウム 7.2 %、重水素 92.8 %で、曝露温度は 423 K、573 K の二つの温度で行った。曝露や曝露後の手順についても 7.2.2 項と同様である。

トリチウムを吸蔵した試料からの加熱によるトリチウムの脱離特性を調べるために、同じ装置で、試料を真空中で加熱のみ行い、その脱離特性を調べた。試料は、ガス曝露後大気中に取り出され、イメージングプレート（IP）測定を行った後、曝露を行った装置に再度導入され、真空中でアニールされた。アニールは同じ試料を 573 K と 673 K で行った。573 K でのアニールと 673 K アニールの間と、673 K でのアニール後にも IP 測定を行い、表面のトリチウム濃度の変化を調べた。なお、アニール中のトリチウムの脱離については測定を行っていない。

8.3. 結果と考察

8.3.1. NRA 測定による堆積層の水素同位体吸蔵特性評価

炭素・重水素混合イオンビーム照射で作成した堆積層は、トリチウムガスへの曝露の前に、形成された炭素堆積層の組成と、その分布についての測定を NRA 測定で行った。NRA 測定は 4.5 項で述べたような条件で行い、各試料の照射領域を 2 mm 刻みで走査測定した。図 60 (a)は、炭素・重水素混合イオンビーム照射した試料の写真と NRA 測定で得られた炭素・重水素面密度をイオンビーム照射温度を横軸としてプロットしたものである。写真中の赤い矢印は NRA 測定の経路を示している。黒四角シンボルは重水素を、赤三角シンボルは炭素の面密度を示し、試料 1 と試料 2 はそれぞれ塗りつぶしと白抜きのシンボルで示している。図中の写真を見ても分かる通り、照射温度が 650 K 以下の領域では目視できる炭素堆積層の形成が見られた。照射温度が 700 K 以上の領域では炭素堆積層の形成は見られておらず、これは化学スパッタリングが堆積に対して優位になっていることを示している。ただし、この領域でも打ち込まれた炭素イオンがタングステン基板中に不純物として存在していると考えられる。

NRA 測定した重水素（D）原子面密度と炭素（C）原子面密度の原子数比を図 60 (b)に示す。堆積層の形成のあった領域では D/C の値は約 0.3 程度であった。また、堆積層の照射温度が 650 K 以下の堆積領域では、照射温度の上昇にたいしてゆるやかに D/C が減少していた。これは、照射中に一部の重水素が熱によって脱離していることが原因であると考えられる。炭素堆積層に吸蔵された水素同位体は 600 K 前後から脱離を始めることは、第五章の昇温脱離法（TDS）を用いた実験（図 40）でも見られており、また昇温脱離法を用いた先行研究でもしばしば見られている。これは今回の結果とも整合していると言える。[46], [54], [55]

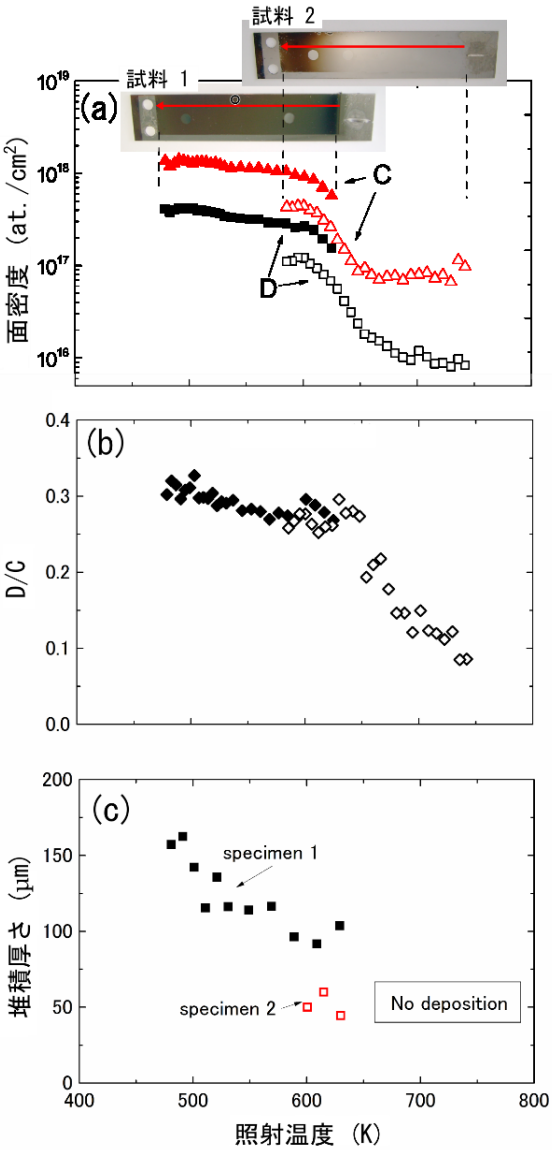

図 60 照射時の温度でプロットした
(a): NRA 測定した炭素・重水素原子面密度分布
(b): 重水素と炭素の原子数比(D/C)
(c): 接触式探針法で測定した堆積厚さ

590 – 630 K の照射温度領域には試料 1 と試料 2 の両方で堆積層が形成されており、D/C の値は同程度であるが、炭素・重水素共にその面密度が 2 倍程度になっている。これは、各照射イオンビーム中の炭素濃度が試料 1 と試料 2 でそれぞれ 7.2 %と 6.4 %であり、この違いによるものであると考えられる。この 2 倍程度の差は接触式探針法で測定した堆積層の厚さ（図 60 (c)）の差と良く一致しており、堆積密度や重水素吸蔵量が同程度の堆積層が試料 1 では試料 2 の 2 倍厚く堆積していることがわかる。

8.3.2 トリチウムガス曝露した堆積試料のトリチウム吸蔵特性

前項のように形成されている炭素堆積層に対し、8.2.2 項の条件で重水素・トリチウム混合ガスに曝露した。曝露後試料は IP 法を用いてそのトリチウムの面分布を測定した。図 61 に IP 即手によって得られた炭素・重水素イオン照射試料の PSL 値を、照射温度でプロットしたものを示す。これを見ると、トリチウムガスへの曝露温度が高い（573 K）試料では曝露温度の低い（423 K）試料と比較して、堆積領域では 10 倍程度、堆積のない領域では 100 倍程度の PSL 値が見られた。これは、より高い曝露温度での曝露では、トラップされた水素同位体がより多く脱離したためであると考えられる。また、堆積のない領域でより曝露温度による PSL 値の差が大きいのは、タングステン基板に形成されたトラップサイトの寄与がより大きいためであると考えられる。タングステン基板のトラップサイトにトラップされた水素同位体の一部は炭素堆積層にトラップされた水素同位体と比較して低い温度でも脱離することが知られており[56]–[58]、ガス曝露中に脱離するものが多く、脱離したトラップサイトへのトリチウムの吸蔵量が増大したものであると考えられる。

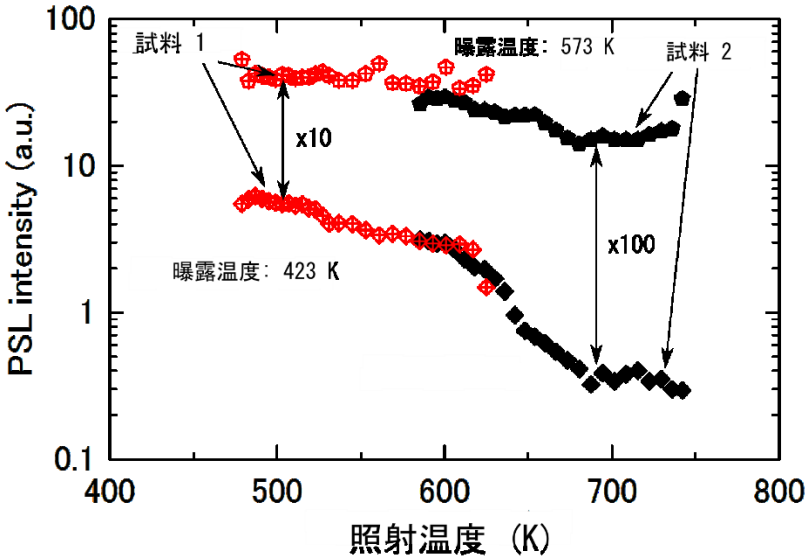

図 61 トリチウムガスに曝露したイオンビーム照射試料の PSL 値

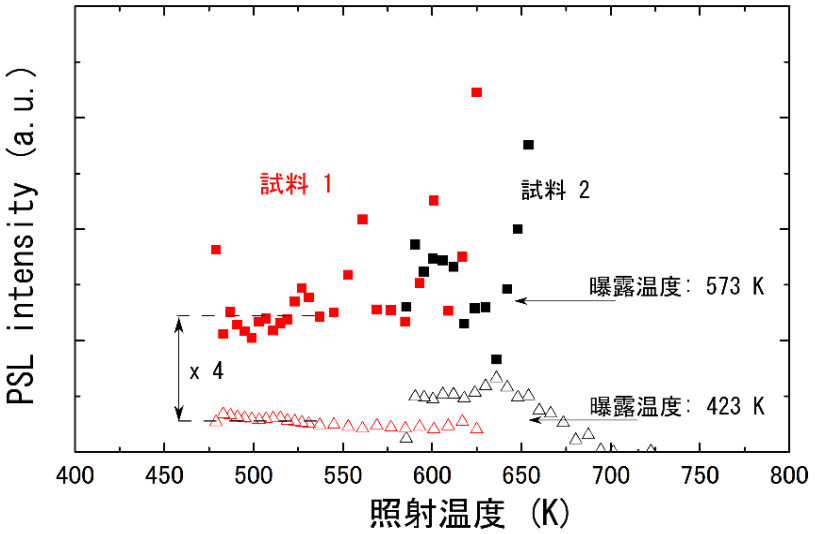

図 62 PSL 値を表面の炭素面密度で規格化し、W 基板の寄与を減算した PSL 値

図 61 に示される PSL 値は、タングステン基板に吸蔵されたトリチウムの寄与も含むと考えられる。これはトリチウム崩壊による β 線の炭素中の脱出深さがその実効エネルギー（5.69 keV）で 0.3 μm 程度であり、本実験での炭素堆積層の厚さ（最大約 0.15 μm）に対して十分に大きいためである。そこで、タングステン基板にトラップされたトリチウムの寄与を減算するため、堆積層のない領域の PSL 値を堆積領域から減算したものをプロットしたのが図 62 である。この減算のさい、堆積層のある領域でのタングステン基板の寄与は堆積のない領域の場合と同等であることを仮定している。ここで、信号は NRA 測定結果から得られた炭素の面密度で規格化しており、その結果、この図での縦軸は、堆積層全体での炭素と吸蔵したトリチウムの比を示している。図 62 を見ると、573 K と 423 K でトリチウムガスに曝露した場合の堆積層へのトリチウム吸蔵は 4 倍程度であることがわかる。曝露温度 423 K での 580 K から 630 K の領域では、試料 1 と試料 2 で吸蔵量に二倍程度の差があるが、これは試料 1 の試料厚さ 1.0 mm と比較して試料 2 の厚さが 0.5mm であるため、423 K での裏面から拡散したトリチウムの寄与が試料 2 の場合の方が大きく（トリチウムの拡散距離は 423 K で約 0.6 mm[51]）、試料 1 の堆積層のトリチウム吸蔵量が見かけ上小さくなったものと考えられる。

8.3.3. 吸蔵したトリチウム脱離特性

トリチウムガスへの曝露によって吸蔵されたトリチウムが、曝露温度程度で脱離するものであるのかを調べるため、試料を真空中で 573 K で 3 時間加熱した後、IP 測定を挟んでさらに 673 K で 3 時間加熱してもう一度 IP 測定を行った。図 63 は、堆積領域の代表点の PSL 値の真空中加熱前後の変化を示しており、各 PSL 値は加熱前の PSL 値で規格化している。堆積領域の代表点は試料 1 の高温側の端面から 40 mm の位置とした。この代表点は図 60 の試料写真に黒丸で囲った部分として示している。これを見ると、ガス曝露温度と同じ 573 K、もしくは 100 K 高い 673 K

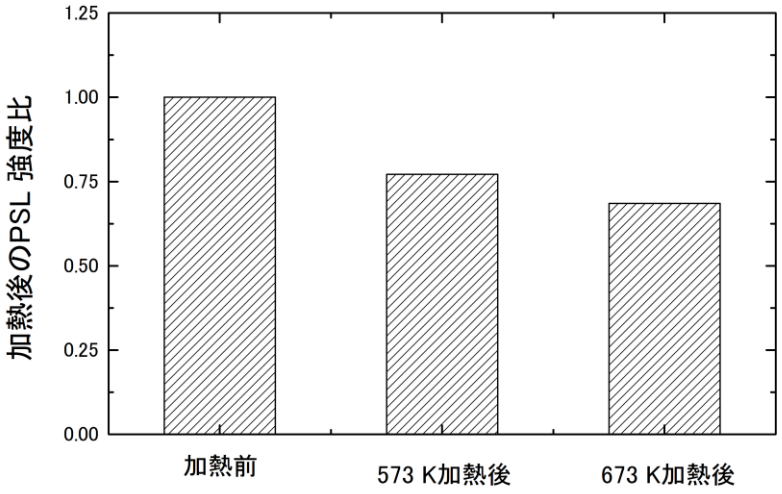

図 63 真空中での加熱後の PSL 値の変化

各 PSL 値は加熱前の PSL 値で規格化している。

でも 70 %近い PSL 値を示しており、相当量のトリチウムが加熱によって脱離せず残留していることがわかる。これは、573 K で脱離したトラップサイトにトラップされたトリチウムが、より高いエネルギーでトラップされていることを示唆している。

タングステンなどの金属材料へのトラップの場合は、ある温度でデトラップしたトラップサイトに水素同位体が吸蔵された場合、真空中で同じ温度に加熱すればそのトラップサイトの脱離温度前後で脱離する。しかし、今回の場合は吸蔵されたトリチウムの大部分が脱離しておらず、単純なデトラップでは説明できない。この現象の解釈として、二つの可能性が考えられる、一つはガス曝露中に、その温度では通常脱離しない高いトラップエネルギーを持ったトラップサイトにトリチウムが吸蔵する、同位体交換反応と呼ばれる現象が起こっている可能性。もう一つはトリチウムを吸蔵したトラップサイトが加熱による結晶状態の変化にともなってより高いトラップエネルギーを持つトラップサイトに変化した可能性である。アニールでの炭素と水素の結合状態を反映した赤外吸収スペクトルの変化を調べた先行研究では、本研究と同程度の水素を含んだ炭素堆積層において、不飽和炭化水素に見られる結合が六員環構造に水素が付与した結合に変化していることなどが報告されており[59]、本研究でも同様の変化により重水素のトラップエネルギーが変化した可能性が考えられる。

8.4. 本章の総括

炭素・重水素共堆積層への水素同位体ガス曝露による吸蔵を評価するため、堆積状態が連続的に変化する（イオン照射時に温度勾配を持つ）堆積層をトリチウムガスに曝露し、IP 測定によっ

てそのトリチウム吸蔵量を調べた。IP 測定より、堆積層の厚さに比例してトリチウム吸蔵量が増大している事がわかった。先行研究で報告されている低い拡散速度では本研究の炭素堆積層全域にトリチウムが拡散するとは考えにくく、また吸蔵されたトリチウムの絶対量も小さいことから、堆積層に形成された小孔やクラックが相互に接続し、一般的な拡散速度よりも早く拡散するパスが存在することが示唆された。このようなパスの存在は、軽水素や He 運転時に形成された堆積層に追加的にトリチウムが吸蔵される場合に拡散速度から予想されるよりも早く深部までトリチウムが堆積層に吸蔵される可能性を示している。

また、トリチウム吸蔵した炭素堆積層をさらに真空中で加熱したところ、573 K でのガス曝露によって吸蔵したトリチウムであるにも関わらず 573 K、673 K での加熱でも 70 %近いトリチウムが脱離せず残留していた。これは、吸蔵されたトリチウムが、デトラップした重水素と置換するだけでなく、曝露温度では脱離しない高いトラップエネルギーを持ったトラップサイトで重水素と交換する同位体交換が起きている、もしくは、加熱中の炭素堆積層の結晶構造の変化によって吸蔵されたトリチウムのトラップ特性が変化し、より高いエネルギーでトラップされるようになっていることを示唆している。

これまで述べてきたようにガス曝露を用いた材料の水素同位体吸蔵研究は少ないが、特に炭素の再堆積層で行われた例は少ない。本研究では再堆積層でのガス曝露による水素同位体の追加的な吸蔵の基礎的なデータを得ることができた。

第九章　総括

核融合炉内における水素同位体蓄積挙動研究はその安全面やトリチウムの自己充足の観点から、商用核融合炉実現を目指す上で重要度が高い研究課題である。そのためこれまでも数多くの研究が行われているが、多くの場合は純物質や単一粒子の入射などを使った一種の理想的環境での実験か、もしくは大型装置での水素同位体蓄積の報告であった。実際の核融合炉や磁場閉じ込め型の大型プラズマ閉じ込め装置の内部は、多様な粒子的・熱的負荷、複数の材料の併用のような種々の条件による影響が複合した複雑環境であり、このような複雑環境における水素同位体蓄積挙動の理解はいまだ十分とは言えないのが現状である。

本研究では、現実の核融合炉において想定される複雑環境での、特に炭素材料の再堆積層やイオン入射を受けた金属材料における水素同位体蓄積挙動を明らかにすることを目的とし、これまで研究が十分でなかった条件での水素同位体蓄積挙動と、それに影響を与える事が予想される炭素再堆積層の結晶構造や堆積時の表面状態の影響を、制御された実験室実験によって模擬してその詳細を調べた。以下に本研究で得られた複雑環境における水素同位体蓄積挙動に関する知見を総括する。

第 5 章では、これまで散発的にしか行われていなかった炭素再堆積層の結晶構造を、イオンビーム照射、マグネトロンスパッタリング、TEXTOR エッジプラズマへの曝露、LHD 内部の堆積層と、多岐にわたる堆積層を横断的に比較することで、結晶構造に影響を与える堆積条件と、その影響をラマン分光法を用いて総括的に調べた。その結果、堆積温度が大きな影響を持つ一方で、イオン入射エネルギーや鉄や組成などの影響が小さいことを示し、一方で、イオンフラックスやベリリウム不純物が堆積層の結晶構造に影響を与えている可能性を示唆した。また、結晶構造と水素吸蔵特性の関連性について調べ、様々な再堆積層の結晶構造パラメータの中でも六員環構造の成長が水素同位体吸蔵に大きな影響を与えている事を示した。これらの結果は、核融合炉におけるトリチウム蓄積評価の信頼性の向上や、シミュレーションでの吸蔵量の見積の精度向上に資するものであると考えられる。

第 6 章では、TEXTOR 実機での実験で、炭素堆積を促進する効果を持っていることが報告されたタングステンナノ構造について、炭素堆積の促進メカニズムの解明と、ナノ構造が堆積層の結晶構造や水素吸蔵に与える影響を、イオンビーム照射やマグネトロンスパッタリング法を用いた堆積実験と、形成された堆積層のラマン分光法、昇温脱離法を用いて評価した。その結果、イオンビーム照射とマグネトロンスパッタリングでの堆積での堆積の違いから、ナノ構造の立体的構造が炭素堆積の主因であることが強く示唆された。また、ナノ構造が形成されることによって堆積層の構造が成長の初期に特有の結晶構造を持つことや、ナノ構造上の堆積層では平板上と比較して小さな水素同位体吸蔵量が見られた。これらの結果から、ナノ構造が炉内で形成された場合

に、炉の水素同位体吸蔵量に与える影響の見積や、シミュレーションでの炉内の水素同位体吸蔵量の見積のための基礎データが得られた。

第 7 章では、イオンの照射によるタングステン材料の表面での水素同位体蓄積の特性を、トリチウムガスを用いた高感度な手法によって評価した。本研究では、イオン照射材料について、これまで非放射性の水素では測定が難しかったため行われてこなかった深部のトリチウム吸蔵をエッチング法によって評価し、表面積や最表面近傍のトラップサイトの情報を得るために、初めて液体窒素温度でのトリチウムガス曝露を行い、その後のトリチウム分布をイメージングプレート法を用いて調べた。得られた結果から、イオン照射を受けたタングステン材料において、数 μm より深部では水素のトラップサイトの分布は未照射の場合と比較して変化しておらず、イオン照射の影響がそれ以下の浅い領域に限定されていることを示した。また、液体窒素温度でのガス曝露の結果と 573 K でのガス曝露の結果を比較することで、Ar や D 照射によって形成されたトラップサイトが最表面近傍に集中している一方で、N 照射と、特に He 照射によって形成されたトラップサイトは最表面からサブ μm の領域に広がっていることを示した。これらの結果は炉材料での水素同位体蓄積を評価する際に必要な深さ分布についての新たな知見であり、さらに本研究で確立された液体窒素温度でのトリチウムガス曝露手法、材料のトリチウム分布評価手法は、今後のトリチウムを用いた水素同位体吸蔵研究に資するものであると考えられる。

第 8 章では、重水素を含んだ炭素堆積層への、ガス曝露による追加的な水素同位体吸蔵を評価した。イオンビーム照射によって形成された堆積層は NRA 測定でガス曝露前の組成を詳細に調べられており、それとトリチウムガス曝露によって追加的に吸蔵されたトリチウム量を比較することで、ガス曝露によるトリチウムの吸蔵特性を調べた。イメージングプレートによる測定では、堆積層の厚さに比例してトリチウムの吸蔵量が増加していることが明らかとなり、これは、形成された堆積層にクラックやポアのような拡散の早いパスが存在することを示唆している。また、ガス曝露によって追加的にトリチウムを吸蔵した堆積層をさらに真空中で加熱し、ガス曝露によって吸蔵したトリチウムの大部分が、ガス曝露温度やそれより 100 K 高い温度でも脱離せず残留していることを示した。これらの結果は、これまで研究の行われていなかった、プラズマ非対向面の再堆積層への水素同位体吸蔵を評価するための基礎データであり、かつ、加熱による炉内除染の効率などを見積もる上で重要な知見である。

上述のように、本研究によって、核融合炉複雑環境での水素同位体蓄積を評価する上で必要だが、これまで十分な研究の行われてこなかった条件での炉材料や、その再堆積層での水素同位体吸蔵に関わる種々の重要な知見とデータが得られた。

謝辞

本研究は、大阪大学大学院 工学研究科 電気電子情報工学専攻 先進電磁エネルギー工学コース プラズマ生成制御工学領域において、上田 良夫教授の御指導の下に行った研究の成果をまとめたものである。本研究を行うにあたっては同教授の有形無形の多大なる御指導と御助力を頂きました、深く御礼申し上げます。

本論文の執筆にあたり、細部までご検討いただき、有益かつ貴重な御指摘をくださいました飯田敏行教授、田中和夫教授に深く御礼申し上げます。

本研究全般にわたりまして、実験の進行や装置の取扱や運用手法など、様々な御指導と御援助をくださいました大塚 裕介助教に深く御礼申し上げます。

研究に関わる知識だけでなく研究への姿勢や考え方など、多大なる御指導と言外の示唆を頂きました Heun Tae Lee 助教に深く御礼申し上げます。

研究に関わるご指導に加え、博士論文の作成や研究者としてのあり方など、適切な御助言と御援助くださいました伊庭野建造助教に深く御礼申し上げます。

共同研究を通して様々な御指導と御助言を頂き、さらに実験遂行にあたっては多大なる御助力を頂きました、富山大学水素同位体科学研究センター鳥養祐二准教授に深く御礼申し上げます。

大学院在学中、講義などでご指導を頂きました、大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学先行先進電磁エネルギー工学コースの、兒玉了祐教授、中井光男教授、村上匡且教授、羽原英明准教授、村田勲准教授、加藤裕史准教授、河仲準二准教授、中村浩隆助教、薮内俊毅助教、尾崎典雅助教、佐藤文信助教、佐野孝好助教、有川安信助教に御礼申し上げます。

同分野の先達として実験装置の操作など御指導をいただきました和田隆明氏に深く御礼申し上げます。

研究室の先達として多くの興味深いお話や御指導頂きました宮田功一氏、塚谷康輔氏に深く御礼申し上げます。

同研究室の学生として共に学び励ましあった上北一博氏、大森雅典氏、奥田啓之氏、嶋田高信氏、三谷在利氏、遠藤博史氏、狩川拓也氏、河合俊昇氏、本庄優太氏、PENG HANYEE 氏、大宅諒氏、阪本雄祐氏、佐藤大起氏、首藤健志氏、石田真人氏、神田圭祐氏、菊繁洋貴氏、遠藤晃

氏、勝間洋行氏、田中泰史氏、上畑和樹氏、添田剛広氏、早川雅貴氏、吉川悟氏、井上大輔氏、上西克尚氏、金海浩太氏、藤本賢介氏、薬師寺高輝氏、大森晃平氏に深く御礼申し上げます。

会計・事務業務において多大なるご助力頂きました本学大学院工学研究科　プラズマ生成制御工学領域　三和三希子氏に深く御礼申し上げます。

最後に、本学大学院への進学に理解を頂き、研究に集中できる生活を支えていただきました家族に深く感謝いたします。

参考文献

[1] "Exposures from natural radiation sources(ANNEX B)," *UNSCEAR 2000 Rep.*, vol. 1, 2000.

[2] Iter_organization, "ITER final design report," *Plant Descr. Doc.*, 2001.

[3] M. Merola, D. Loesser, a. Martin, P. Chappuis, R. Mitteau, V. Komarov, R. a. Pitts, S. Gicquel, V. Barabash, and L. Giancarli, "ITER plasma-facing components," *Fusion Eng. Des.*, vol. 85, no. 10–12, pp. 2312–2322, Dec. 2010.

[4] G. Federici, C. H. Skinner, J. N. Brooks, J. P. Coad, C. Grisolia, A. A. Haasz, A. Hassanein, V. Philipps, C. S. Pitcher, J. Roth, and others, "Plasma-material interactions in current tokamaks and their implications for next step fusion reactors," *Nucl. Fusion*, vol. 41, p. 1967, 2001.

[5] Y. Kamada, P. Barabaschi, and S. Ishida, "Progress of the JT-60SA project," *Nucl. Fusion*, vol. 53, no. 10, p. 104010, Oct. 2013.

[6] IAEA, "Atomic and Plasma-material Interaction Data for Fusion," *Suppl. to J. Nucl. Fusion*, vol. 1, 1991.

[7] J. Roth, "Analytic description of the chemical erosion of graphite by hydrogen ions," *Nucl. Fusion*, vol. 1647, 1996.

[8] A. S. Kukushkin, H. D. Pacher, V. Kotov, D. Reiter, D. Coster, and G. W. Pacher, "Effect of neutral transport on ITER divertor performance," *Nucl. Fusion*, vol. 45, no. 7, pp. 608–616, Jul. 2005.

[9] R. Behrisch, G. Federici, A. Kukushkin, and D. Reiter, "Material erosion at the vessel walls of future fusion devices," *J. Nucl. Mater.*, vol. 313–316, pp. 388–392, 2003.

[10] J. Wolfgang and J. Roth, "Chemical sputtering," in *TOPICS IN APPLIED PHYSICS*, vol. 23, no. 2, Splinger, 2007, pp. 329–401.

[11] J. Roth, "Chemical erosion of carbon based materials in fusion devices," *J. Nucl. Mater.*, vol. 266–269, pp. 51–57, Mar. 1999.

[12] M. Schlüter, C. Hopf, T. Schwarz-Selinger, and W. Jacob, "Temperature dependence of the chemical sputtering of amorphous hydrogenated carbon films by hydrogen," *J. Nucl. Mater.*, vol. 376, no. 1, pp. 33–37, May 2008.

[13] M. Balden and J. Roth, "New weight-loss measurements of the chemical erosion yields of carbon materials under hydrogen ion bombardment," *J. Nucl. Mater.*, vol. 280, no. 1, pp. 39–44, Jun. 2000.

[14] H. G. Esser, V. Philipps, M. Freisinger, G. F. Matthews, J. P. Coad, and G. F. Neill, "Effect of plasma configuration on carbon migration measured in the inner divertor of JET using quartz microbalance," *J. Nucl. Mater.*, vol. 337–339, pp. 84–88, Mar. 2005.

[15] J. Likonen, E. Vainonenahlgren, L. Khriachtchev, J. Coad, M. Rubel, T. Renvall, K. Arstila, and D. Hole, "Structural investigation of re-deposited layers in JET," *J. Nucl. Mater.*, vol. 377, no. 3, pp. 486–491, Jul. 2008.

[16] K. Masaki, T. Tanabe, Y. Hirohata, Y. Oya, T. Shibahara, T. Hayashi, K. Sugiyama, T. Arai, K. Okuno, and N. Miya, "Hydrogen retention and carbon deposition in plasma facing components and the shadowed area of JT-60U," *Nucl. Fusion*, vol. 47, no. 11, pp. 1577–1582, Nov. 2007.

[17] E. Tsitrone, C. Brosset, B. Pégourié, E. Gauthier, J. Bouvet, J. Bucalossi, S. Carpentier, Y. Corre, E. Delchambre, L. Desgranges, T. Dittmar, D. Douai, a. Ekedahl, a. Escarguel, P. Ghendrih, C. Grisolia, a. Grosman, J. Gunn, S. H. Hong, W. Jacob, F. Kazarian, M. Kocan, H. Khodja, F. Linez, T. Loarer, Y. Marandet, a. Martinez, M. Mayer, O. Meyer, P. Monier Garbet, P. Moreau, J. Y. Pascal, B. Pasquet, F. Rimini, H. Roche, I. Roure, S. Rosanvallon, P. Roubin, J. Roth, F. Saint-Laurent, F. Samaille, and S. Vartanian, "Deuterium inventory in Tore Supra: reconciling particle balance and post-mortem analysis," *Nucl. Fusion*, vol. 49, no. 7, p. 075011, Jul. 2009.

[18] J. P. Coad, J. Likonen, M. Rubel, E. Vainonen-Ahlgren, D. . Hole, T. Sajavaara, T. Renvall, G. . Matthews, and J. E. Contributors, "Overview of material re-deposition and fuel retention studies at JET with the Gas Box divertor," *Nucl. Fusion*, vol. 46, no. 2, pp. 350–366, Feb. 2006.

[19] S. Takamura, N. Ohno, D. Nishijima, and S. Kajita, "Formation of nanostructured tungsten with arborescent shape due to helium plasma irradiation," *Plasma fusion Res.*, vol. 1, pp. 051–051, 2006.

[20] S. Kajita, W. Sakaguchi, N. Ohno, N. Yoshida, and T. Saeki, "Formation process of tungsten nanostructure by the exposure to helium plasma under fusion relevant plasma conditions," *Nucl. Fusion*, vol. 49, no. 9, p. 095005, Sep. 2009.

[21] S. L. Kanashenko, A. E. Gorodetsky, V. N. Chernikov, A. V. Markin, A. P. Zakharov, B. L. Doyle, and W. R. Wampler, "Hydrogen adsorption on and solubility in graphites," *J. Nucl. Mater.*, vol. 233–237, pp. 1207–1212, Oct. 1996.

[22] H. Atsumi and K. Tauchi, "Hydrogen absorption and transport in graphite materials," *J. Alloys Compd.*, vol. 356–357, pp. 705–709, Aug. 2003.

[23] J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 37, no. 4–6, pp. 129–281, May 2002.

[24] F. Tuinstra and J. L. Koenig, "Raman Spectrum of Graphite," *J. Chem. Phys.*, vol. 53, no. 3, p. 1126, 1970.

[25] A. Ferrari and J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon," *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 20, pp. 14095–14107, May 2000.

[26] J.-K. Shin, C. S. Lee, K.-R. Lee, and K. Y. Eun, "Effect of residual stress on the Raman-spectrum analysis of tetrahedral amorphous carbon films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 5, p. 631, 2001.

[27] A. Ferrari and J. Robertson, "Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon," *Phys. Rev. B*, vol. 64, no. 7, pp. 1–13, Jul. 2001.

[28] D. G. McCulloch and S. Prawer, "The effect of annealing and implantation temperature on the structure of C ion-beam-irradiated glassy carbon," *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 5, p. 3040, 1995.

[29] C. Casiraghi, A. Ferrari, and J. Robertson, "Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons," *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 8, pp. 1–14, Aug. 2005.

[30] B. Marchon, J. Gui, K. Grannen, G. C. Rauch, J. W. Ager III, S. Silva, and J. Robertson, "Photoluminescence and Raman spectroscopy in hydrogenated carbon films," *Magn. IEEE Trans.*, vol. 33, no. 5, pp. 3148–3150, 1997.

[31] J. Robertson, “Recombination and photoluminescence mechanism in hydrogenated amorphous carbon.,” *Phys. Rev. B. Condens. Matter*, vol. 53, no. 24, pp. 16302–16305, Jun. 1996.

[32] Y. Ueda, “Production of high-flux mixed ion beam for study of plasma material interaction,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 61–62, pp. 255–261, Nov. 2002.

[33] A. Yamawaki, M. Fukumoto, Y. Soga, Y. Ohtsuka, Y. Ueda, and K. Ohya, “Temperature dependence of carbon deposition on Tungsten,” *Fusion Sci. Technol.*, vol. 56, no. 2, pp. 1038–1042, 2009.

[34] 福本正勝, “高エネルギー水素イオンで損傷を与えた タングステン中の水素同位体挙動に関する研究,” 博士論文, 大阪大学, 2009.

[35] http://www.mksinst.com/docs/R/SpectraBulletin208.pdf, “Application Note RGA Application Bulletin # 208 Spectra Reference.” [Online]. Available: http://www.mksinst.com/docs/R/SpectraBulletin208.pdf. [Accessed: 18-Jan-2014].

[36] National Institute of Standards and Technology, “NIST Chemistry WebBook.” [Online]. Available: http://webbook.nist.gov/chemistry/. [Accessed: 26-Dec-2014].

[37] K. Kanaya and S. Okayama, “Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, 1972.

[38] C. Pardanaud, G. Giacometti, C. Martin, R. Ruffe, T. Angot, E. Aréou, B. Pégourié, E. Tsitrone, T. Dittmar, and C. Hopf, “Raman study of CFC tiles extracted from the toroidal pump limiter of Tore Supra,” *J. Nucl. Mater.*, pp. 8–11, Oct. 2010.

[39] C. Brosset, H. Khodja, and Tore Supra team, “Deuterium concentration in deposited carbon layers in Tore Supra,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 337–339, pp. 664–668, Mar. 2005.

[40] T. Tanabe, K. Sugiyama, P. Coad, N. Bekris, M. Glugla, and N. Miya, “Comparison of tritium retention and carbon deposition in JET and JT-60U,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 345, no. 2–3, pp. 89–95, Oct. 2005.

[41] M. Mayer, V. Philipps, P. Wienhold, H. Esser, J. Vonseggern, and M. Rubel, “Hydrogen inventories in nuclear fusion devices,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 290–293, pp. 381–388, Mar. 2001.

[42] T. Hirai, J. Compan, and K. Niwase, "Micro-Raman Study on Structure Evolution of Graphite Exposed to Intense Thermal Shock Load," *Adv. Mater. Res.*, vol. 59, pp. 66–70, 2009.

[43] M. Yoshida, T. Tanabe, N. Ohno, M. Yoshimi, and S. Takamura, "High temperature irradiation damage of carbon materials studies by laser Raman spectroscopy," *J. Nucl. Mater.*, vol. 386–388, pp. 841–843, Apr. 2009.

[44] T. Hirai, J. Compan, K. Niwase, and J. Linke, "Laser Raman microprobe analysis of graphite exposed to edge plasma in the TEXTOR tokamak," *J. Nucl. Mater.*, vol. 373, no. 1–3, pp. 119–122, Feb. 2008.

[45] V. Philipps, T. Tanabe, Y. Ueda, A. Pospieszczyk, M. Z. Tokar, B. Unterberg, L. Konen, B. Schweer, U. Samm, P. Wienhold, J. Winter, M. Rubel, B. Emmoth, and N. C. Hawkes, "Molybdenum test limiter experiments in TEXTOR," *Nucl. Fusion*, vol. 1417, 1994.

[46] Y. Ueda, M. Fukumoto, A. Yamawaki, Y. Soga, Y. Ohtsuka, S. Brezinsek, T. Hirai, A. Kirschner, A. Kreter, A. Litnovsky, V. Philipps, A. Pospieszczyk, B. Schweer, G. Sergienko, T. Tanabe, K. Sugiyama, K. Ohya, N. Ohno, and TEXTOR_team, "Effects of tungsten surface conditions on carbon deposition," *J. Nucl. Mater.*, vol. 390–391, pp. 44–48, Jun. 2009.

[47] Y. Nobuta, K. Fukayama, N. Ashikawa, Y. Yamauchi, T. Hino, and a. Sagara, "Hydrogen concentration of co-deposited carbon film produced in the vicinity of LHD divertor tiles," *J. Nucl. Mater.*, vol. 438, pp. S1040–S1043, Jul. 2013.

[48] T. Dittmar, P. Roubin, E. Tsitrone, E. Gauthier, A. Hakola, J. Likonen, F. Linez, C. Martin, M. Mayer, C. Pardanaud, and others, "Deuterium Inventory in Tore Supra: status of post-mortem analyses," *Phys. Scr.*, vol. 2009, p. 014027, 2009.

[49] B. Pégourié, C. Brosset, E. Tsitrone, a. Beauté, S. Brémond, J. Bucalossi, S. Carpentier, Y. Corre, E. Delchambre, C. Desgranges, P. Devynck, D. Douai, G. Dunand, a. Ekedahl, a. Escarguel, E. Gauthier, J. P. Gunn, P. Hertout, S.-H. Hong, F. Kazarian, M. Kočan, F. Linez, Y. Marandet, a. Martinez, M. Mayer, O. Meyer, P. Monier-Garbet, P. Moreau, P. Oddon, J.-Y. Pascal, F. Rimini, J. Roth, F. Saint-Laurent, F. Samaille, S. Vartanian, C. Arnas, E. Aréou, C. Gil, J. Lasalle, L. Manenc, C. Martin, M. Richou, P. Roubin, and R. Sabot, "Overview of the deuterium inventory campaign in Tore Supra: Operational conditions and particle balance," *J. Nucl. Mater.*, vol. 390–391, pp. 550–555, Jun. 2009.

[50] R. Dillon, J. Woollam, and V. Katkanant, "Use of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films," *Phys. Rev. B*, vol. 29, no. 6, 1984.

[51] K. Ashida and K. Watanabe, "Chemical compound formation and its analysis in the beryllium-carbon binary system at elevated temperatures," *Fusion Eng. Des.*, vol. 37, no. 2, pp. 307–315, Sep. 1997.

[52] C. Wild and P. Koidl, "Thermal gas effusion from hydrogenated amorphous carbon films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 19, p. 1506, 1987.

[53] S. Orimo, T. Matsushima, H. Fujii, T. Fukunaga, and G. Majer, "Hydrogen desorption property of mechanically prepared nanostructured graphite," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 3, p. 1545, 2001.

[54] N. Svechnikov, V. Stankevich, L. Sukhanov, K. Menshikov, A. Lebedev, B. Kolbasov, Y. Zubavichus, and D. Rajarathnam, "Investigations of adsorption states of protium and deuterium in redeposited carbon flakes formed in tokamak T-10," *J. Nucl. Mater.*, vol. 376, no. 2, pp. 152–159, May 2008.

[55] Y. Hirohata, T. Shibahara, T. Tanabe, T. Arai, Y. Gotoh, Y. Oya, H. Yoshida, Y. Morimoto, J. Yagyu, and K. Masaki, "Hydrogen retention in divertor tiles used in JT-60 for hydrogen discharge period," *J. Nucl. Mater.*, vol. 337–339, pp. 609–613, Mar. 2005.

[56] Y. Ueda, K. Miyata, Y. Ohtsuka, H. T. Lee, M. Fukumoto, S. Brezinsek, J. W. Coenen, a. Kreter, a. Litnovsky, and V. Philipps, "Exposure of tungsten nano-structure to TEXTOR edge plasma," *J. Nucl. Mater.*, pp. 8–11, Aug. 2010.

[57] 日本真空技術株式会社, 真空ハンドブック, 2nd ed. オーム社, 2000.

[58] R. Frauenfelder, "Solution and Diffusion of Hydrogen in Tungsten," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 3, p. 388, May 1969.

[59] Y. Torikai, A. Taguchi, M. Saito, R.-D. Penzhorn, Y. Ueda, H. Kurishita, K. Sugiyama, V. Philipps, A. Kreter, M. Zlobinski, and TEXTOR_team, "Tritium loading study of tungsten pre-exposed to TEXTOR plasmas," *J. Nucl. Mater.*, pp. 1–4, Jan. 2013.

[60] N. Yoshida, H. Iwakiri, K. Tokunaga, and T. Baba, "Impact of low energy helium irradiation on plasma facing metals," *J. Nucl. Mater.*, vol. 337–339, pp. 946–950, Mar. 2005.

[61] M. Miyamoto, D. Nishijima, M. J. Baldwin, R. P. Doerner, Y. Ueda, K. Yasunaga, N. Yoshida, and K. Ono, "Microscopic damage of tungsten exposed to deuterium–helium mixture plasma in PISCES and its impacts on retention property," *J. Nucl. Mater.*, vol. 415, no. 1, pp. S657–S660, Aug. 2011.

[62] K. Besocke, G. Flentje, U. Littmark, H. G. Esser, P. Wienhold, and J. Winter, "Characterization of films deposited by in-situ wall carbonization in TEXTOR," *J. Nucl. Mater.*, vol. 145–147, pp. 651–654, 1987.

[63] Y. Nobuta, Y. Yamauchi, T. Hino, S. Akamaru, Y. Hatano, M. Matsuyama, S. Suzuki, and M. Akiba, "Tritium absorption of co-deposited carbon films," *Fusion Eng. Des.*, vol. 87, no. 7–8, pp. 1070–1073, Aug. 2012.

[64] L. Begrambekov and O. Buzhinsky, "TDS investigation of hydrogen retention in graphites and carbon based materials," *Phys. Scr.*, vol. T108, pp. 72–75, 2004.

[65] Y. Oya, M. Shimada, M. Kobayashi, T. Oda, M. Hara, H. Watanabe, Y. Hatano, P. Calderoni, and K. Okuno, "Comparison of deuterium retention for ion-irradiated and neutron-irradiated tungsten," *Phys. Scr.*, vol. T145, p. 014050, Dec. 2011.

[66] O. V. Ogorodnikova, J. Roth, and M. Mayer, "Ion-driven deuterium retention in tungsten," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 3, p. 034902, 2008.

[67] V. K. Alimov and B. M. U. Scherzer, "Deuterium retention and re-emission from tungsten materials," *J. Nucl. Mater.*, vol. 240, no. 1, pp. 75–80, Dec. 1996.

[68] Y. Bounouh, M. L. Theye, A. Dehbi-Alaoui, A. Matthews, and J. P. Stoquert, "Influence of annealing on the hydrogen bonding and the microstructure of diamondlike and polymerlike hydrogenated amorphous carbon films," *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 15, p. 9597, 1995.

[69] R. A. Pitts, S. Carpentier, F. Escourbiac, T. Hirai, V. Komarov, A. S. Kukushkin, S. Lisgo, A. Loarte, M. Merola, and R. Mitteau, "Physics basis and design of the ITER plasma-facing components," *J. Nucl. Mater.*, pp. 1–8, Feb. 2011.

研究業績

原著論文(査読あり)

[1] Y. Hamaji, K. Miyata, T. Wada, Y. Ohtsuka and Y. Ueda, ”Properties of carbon deposits on tungsten nano-structure” Journal Nuclear Materials 438 (2013) S949.

[2] Y. Hamaji, T. Wada, H. Lee, Y. Ohtsuka and Y Ueda, “Structure of C deposition layers under various deposition conditions”, Fusion Science and technology, 63 (2013) 371.

[3] Y. Hamaji, Y. Torikai, H. Lee, Y. Otsuka and Y. Ueda, “Tritium trapping behavior in tungsten pre-irradiated with D, He, Ar and N plasmas”, Physica Scripta, T159 (2014) 014151.

[4] Y. Hamaji, H. T Lee, Y. Torikai, K. Sugiyama and Y. Ueda, “ Gaseous Tritium uptake by C deposition layer on tungsten”, Journal of Nuclear Materials. article in press.

共著論文（査読あり）

[1] Y. Ueda, M. Oya, Y. Hamaji, H T Lee, H. Kurishita, Y. Torikai, N. Yoshida, A. Kreter, J W Coenen, A. Litnovsky and V. Philipps, “Surface erosion and modification of toughened, fine-grained, recrystallized tungsten exposed to TEXTOR edge plasma”, Physica. Scripta. T159 (2014) 014038 (4pp).

国際会議報告（筆頭発表者）

[1] Y. Hamaji, K.Miyata, T. Wada, Y. Ohtsuka, and Y. Ueda, “Characteristics of co-deposited carbon layers on tungsten nano-structure”, 13th International Workshop on Plasma-Facing Materials and Components for Fusion Applications, Rosenheim, Germany, May, 2011.

[2] Y. Hamaji, K.Miyata, T. Wada, Y. Ohtsuka, and Y. Ueda, “Properties of Carbon Deposits on Tungsten Nano-Structure”, 20th International Conference on Plasma Surface Interactions 2012, Aachen, Germany, May, 2012.

[3] Y. Hamaji, T. Wada, Y. Ohtsuka, Y. Ueda, A. Kreter, V. Philipps, Y. Yamauchi, N. Ashikawa and LHD experimental Group, “Structure of C deposition layers under various deposition conditions”, Joint conference of The International Conference on Open Magnetic Systems for Plasma Confinement and the International Workshop on Plasma Material Interaction Facilities for Fusion, Tsukuba, Japan, 2012.

[4] Y. Hamaji, Y. Torikai, H. T. Lee, Y. Ohtsuka, and Y. Ueda, “Tritium trapping behavior in tungsten pre-irradiated with D, He, Ar and N plasma”, 14th International Workshop on Plasma-Facing Materials and Components for Fusion Applications, Aachen, Germany, 2013.

[5] Y. Hamaji, Y. Torikai, K. Sugiyama, H. T. Lee, and Y. Ueda, ”Tritium uptake of carbon deposition and mixing layer on tungsten”, 21th International Conference on Plasma Surface Interactions 2012, Kanazawa, Japan, May, 2014.

国内会議報告（筆頭発表者）

[1] 濵地 志憲, 和田 隆明, 大塚 裕介, 上田 良夫, “ラマン分光法によるタングステンナノ構造上の炭素共堆積層の研究”, 日本原子力学会 2011 年 秋の年会, 北九州国際会議場, 9 月, 2011 年

[2] Y. Hamaji, T. Wada, Y. Ohtsuka and Y Ueda, “A Study of Carbon Deposition Layers on Tungsten Nano-Structure”, Plasma Conference 2011 (プラズマ・核融合学会第 28 回年会/応用物理学会第 29 回プラズマプロセシング研究会/日本物理学会(領域 2)2011 年秋季大会), 石川県立音楽堂, 11 月, 2011 年

[3] 濵地 志憲, 鳥養 祐二, 和田 隆明, 大塚 裕介, 上田 良夫, “金属表面の炭素混合層・堆積層のガス状水素吸蔵特性”, 日本原子力学会 2012 年 春の年会, 福井大学文京キャンパス, 3 月, 2012 年

[4] 濵地 志憲, 鳥養 祐二, 和田 隆明, 大塚 裕介, 上田 良夫, ”金属表面に形成された炭素堆積・混合層のトリチウムガスを用いた水素吸蔵特性評価”, 第 9 回核融合エネルギー連合講演会, 神戸国際会議場, 6 月, 2012 年

[5] 濵地 志憲, 和田 隆明, 大塚 裕介, 上田 良夫, A. Kreter, V. Phillipps, 山内 有二, 芦川 直子, LHD 実験グループ, “ラマン分光法による炭素堆積層の結晶構造解析”, プラズマ・核融合学会第 29 回年会, 福岡県春日市クローバープラザ, 11 月, 2012 年

[6] 濵地 志憲, 鳥養 祐二, H T Lee, 大塚 裕介, 上田 良夫, “He 照射によるタングステン表面改質層の水素吸蔵・吸着特性”, 日本原子力学会 2013 年 春の年会, 近畿大学 東大阪キャンパス, 3 月, 2013 年

[7] 濵地 志憲, 鳥養 祐二, H T Lee, 大塚 裕介, 上田 良夫, “プラズマ照射タングステン材料のガス状トリチウム吸蔵特性”, 日本原子力学会 2013 年 秋の年会, 八戸工業大学, 9 月, 2013 年

[8] 濵地 志憲, 鳥養 祐二, 杉山 一慶, H T Lee, 上田 良夫, “イメージングプレート法を用いたタングステン上の炭素堆積/混合層の水素同位体吸蔵分布測定”, 第 10 回核融合エネルギー連合講演会, 茨城県 エポカルつくば, 6 月, 2014 年

表彰受賞

[1] 若手学会発表賞, Plasma conference 2011(プラズマ・核融合学会第 28 回年会/応用物理学会第 29 回プラズマプロセシング研究会/日本物理学会(領域 2)2011 年秋季大会), 石川県立音楽堂, 11 月, 2011 年