

2004年 3月17-19 日

第7回若手科学者によるプラズマ研究会

日本原子力研究所那珂研究所

# TRIAM-1M におけるプラズマ対向材料の 表面変質と水素リサイクリング過程への影響

九大院 総理工 宮本光貴, 時谷政行

九大応力研 徳永和俊, 吉田直亮, 坂本瑞樹, 関子秀樹, TRIAMグループ

1. 背景および目的

2. 再堆積層の材料物性

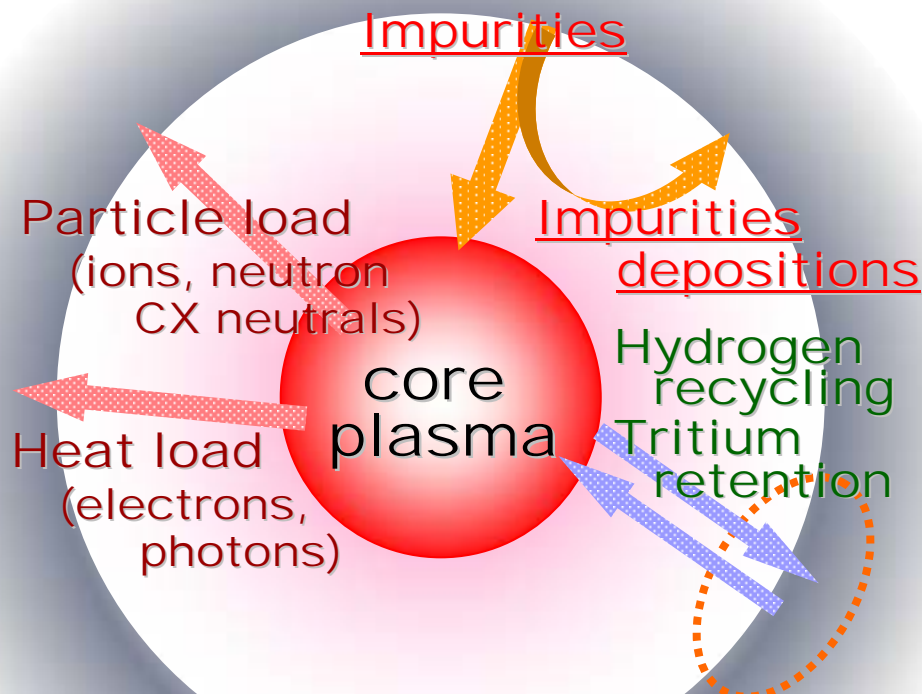
- 再堆積層の形成環境・・・微細組織・化学状態
- 再堆積層の水素保持特性・・・TDS実験
- 水素リサイクリング過程への影響

3. まとめ

# 背景: プラズマと材料表面との相互作用(PSI)

## ■ プラズマ閉じこめ装置におけるPSI

Plasma Facing  
Materials (PFM)



PSIは高度に複合的な現象

実機プラズマを用いた  
系統的な実験が不可欠

PSIにより材料からの

不純物原子の放出

↓  
粒子の一部は、材料表面に再付着  
再堆積層の形成

↓  
表面変質

>水素吸蔵特性の変化

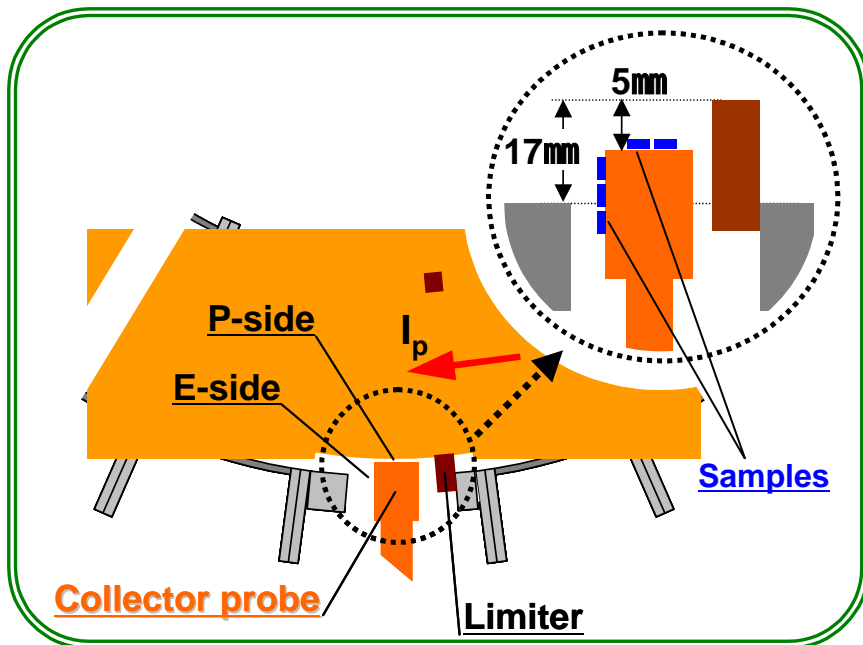
### ◆ 目的

- 再堆積層の微細組織とその形成環境について知見を得る。
- 再堆積層形成による水素吸蔵量の変化を定量的に評価する。
- TRIAM-1Mにおける水素リサイクリングへの寄与を見積もる。

# TRIAM-1M表面プローブ実験

## ■ 試料

- SUS304薄膜試料(TEM), Si,Wバルク試料
- 試料位置:スクレイブ・オフ層(SOL)内  
P-side, E-side
- 試料温度: 室温 (24 )
- 総放電時間: 31 min.
- プラズマパラメータ (水素プラズマ)  
 $I_p=25\sim 28\text{kA}$ ,  $n_e\sim 1\times 10^{19}\text{m}^{-3}$ ,  $T_i=1.5\sim 2.1\text{keV}$



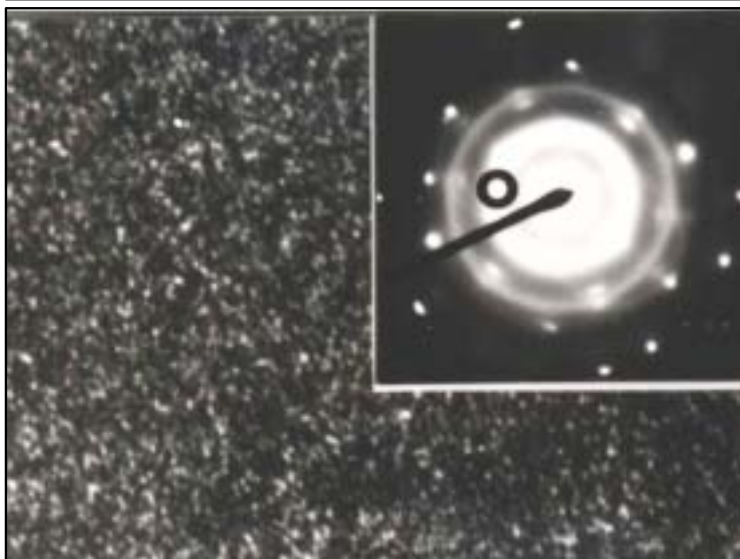
# 再堆積層の微細組織

再堆積層の微細組織観察(TEM)。(回折図形および暗視野像)

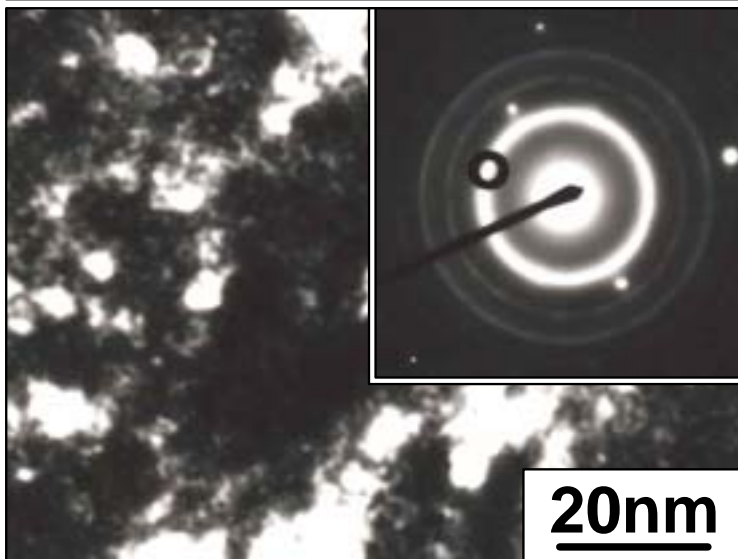
TRIAM-1MにおけるMo再堆積層  
**1-2nm fine grains, fcc.**

Moの真空蒸着膜(<math>10^{-4}</math>Pa)  
**~ 20nm-size grains, bcc.**

**TRIAM-1M depo.**



**Mo depo. in H.V.**



White contrast shows individual grain on Bragg condition

**TRIAM depo.**

微細組織・結晶構造の  
大きな相異

**Mo depo. in H.V.**

Mo堆積時に水素や、不純物として含まれる酸素が影響？

# 真空蒸着(PVD)実験

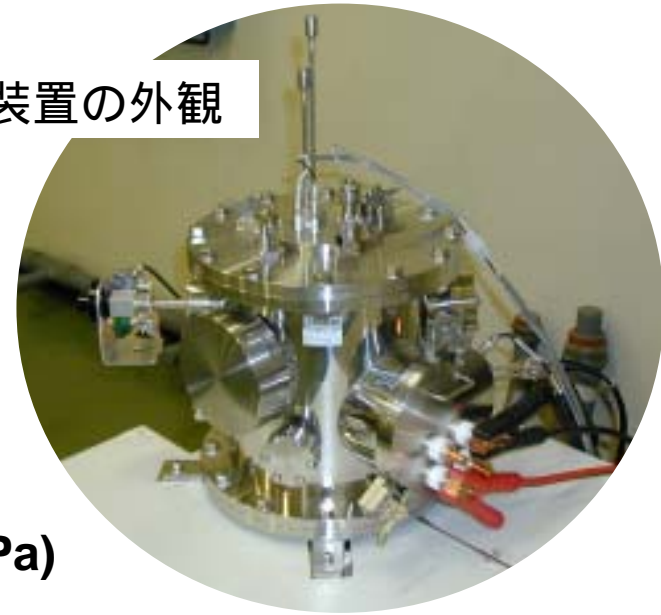
## 試料

蒸着源 ; Mo filament

導入ガス ; H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>

基盤試料 ; SUS304

蒸着装置の外観



## 蒸着条件

高真空( $P < 10^{-4}$ Pa)

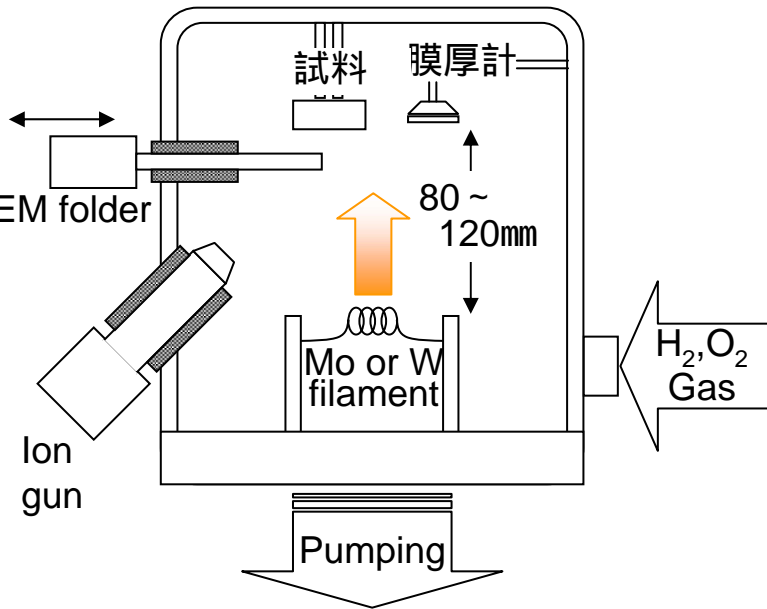
ガス導入

水素; プラズマ燃料

$P_{H_2} = 10^{-3}, 10^{-2}$ Pa ( $\Gamma_H/\Gamma_{Mo} = 1.8 \times 10^1, 1.8 \times 10^2$ )

酸素; プラズマ不純物

$P_{O_2} = 5 \times 10^{-4}, 5 \times 10^{-3}$ Pa ( $\Gamma_O/\Gamma_{Mo} = 2.3, 2.3 \times 10^1$ )



蒸着装置模式図

## TRIAM-1Mの再堆積環境

Moの堆積速度  $\Gamma_{Mo} = 4.2 \times 10^{18}$  [atoms/m<sup>2</sup>s]

Hイオン線速  $\Gamma_H = 6 \times 10^{21}$  [ions/m<sup>2</sup>s]

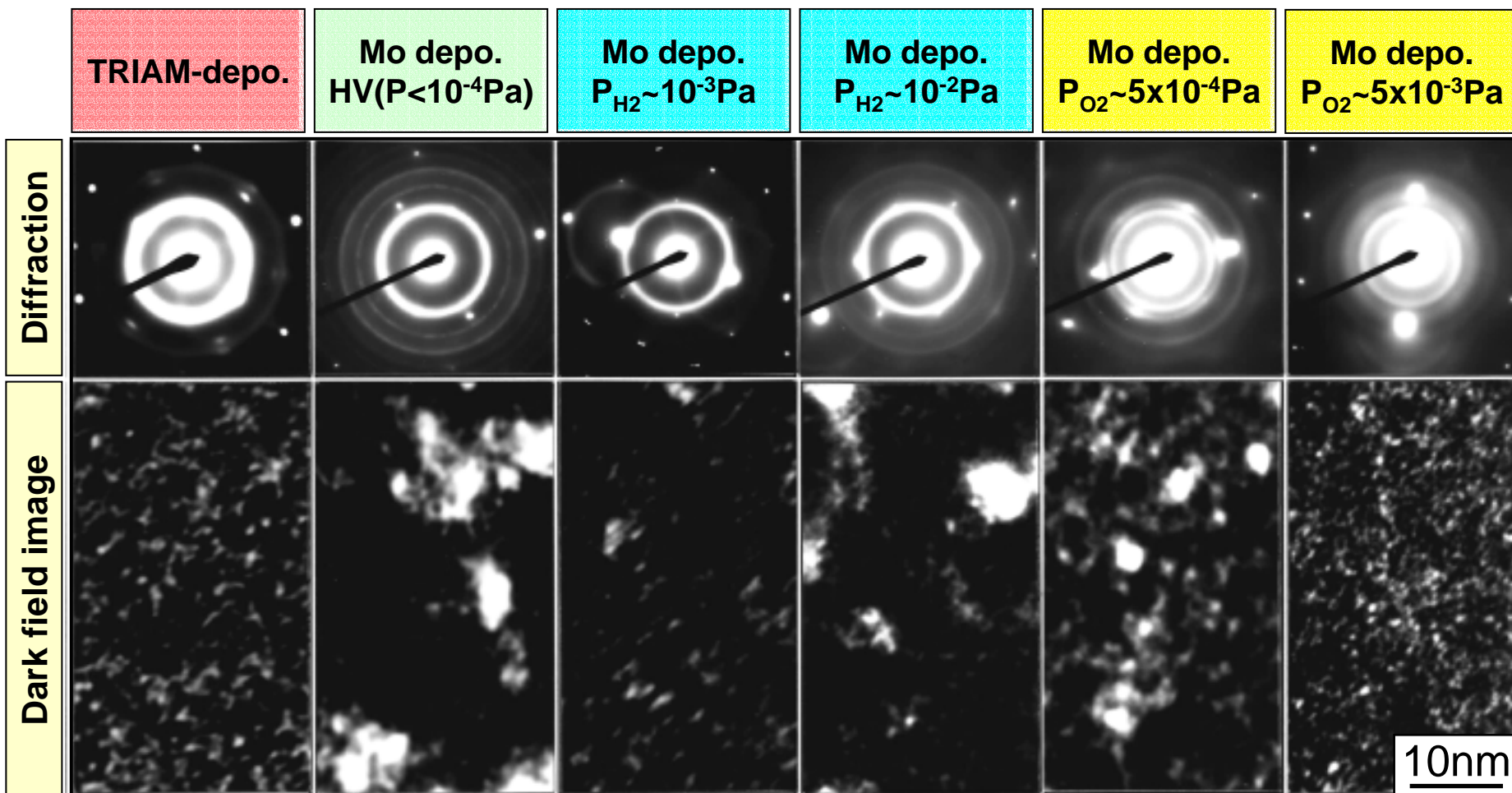
→  $\Gamma_H/\Gamma_{Mo} = 1.4 \times 10^3$

プラズマ不純物としてわずかに含まれる酸素・・・ **蒸着膜作製時の環境に匹敵**



# Moデポジションの微細組織

微細組織観察(TEM). (回折図形および暗視野像)



- ◆ Mo depo. in  $O_2$  TRIAM-1M depo. (組織・構造・熱安定性)  
プラズマ中にわずかに含まれる酸素が大きく影響  
TRIAM-1M実機環境下に於いて酸素とMoのコデポジションの形成

# 再堆積層の化学状態(XPS:実験方法)

## ■試料

- TRIAM-1Mで形成したSi基板上の再堆積層: **TR-depo.**
- 酸素雰囲気下で作製したMo蒸着膜(膜厚 ~ 40nm): **Mo(O)/SS**

## ■XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 測定

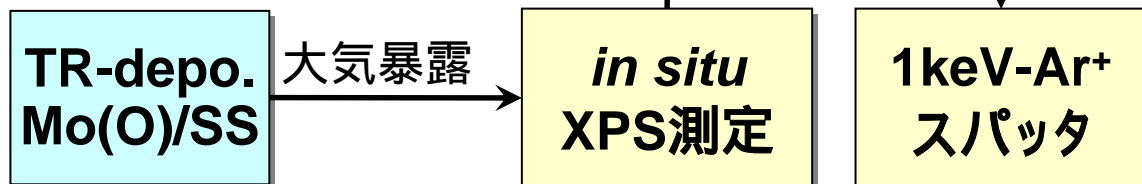
### XPS system

ESCA1600 (ULVAC-PHI INC.)

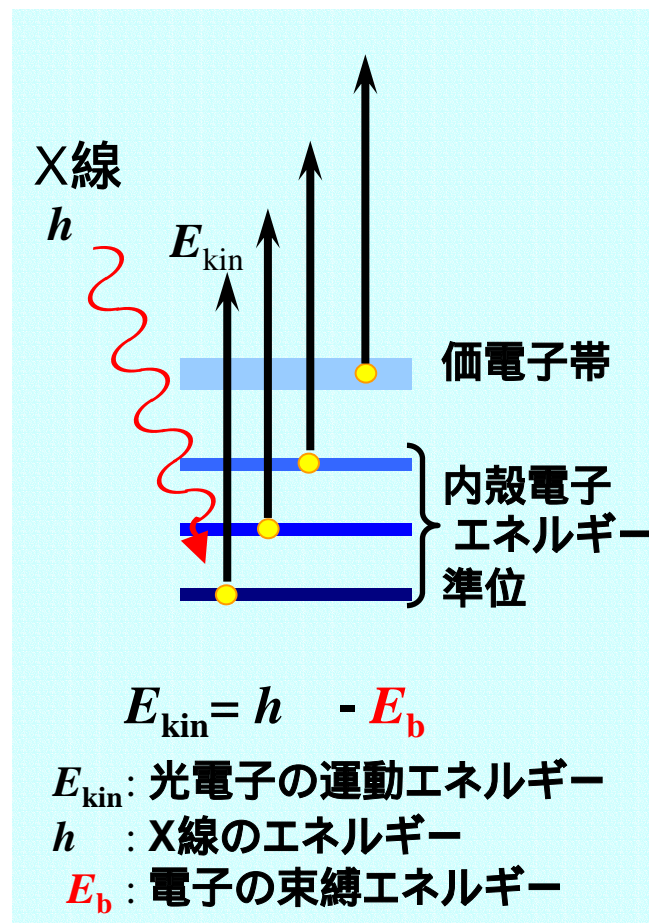
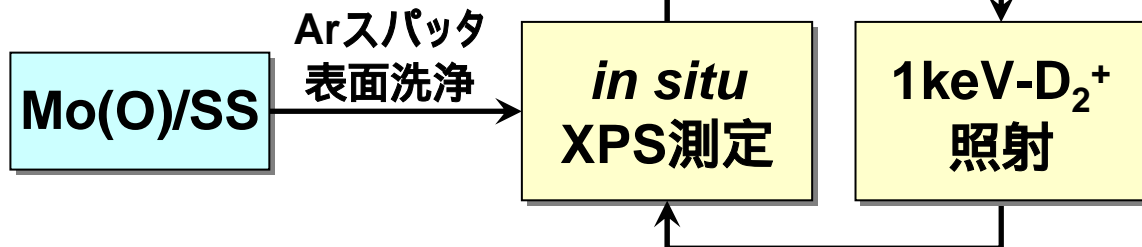
静岡大学理学部放射科学研究施設

X線源: Mg K 線 1253.6eV

### 深さ分布測定

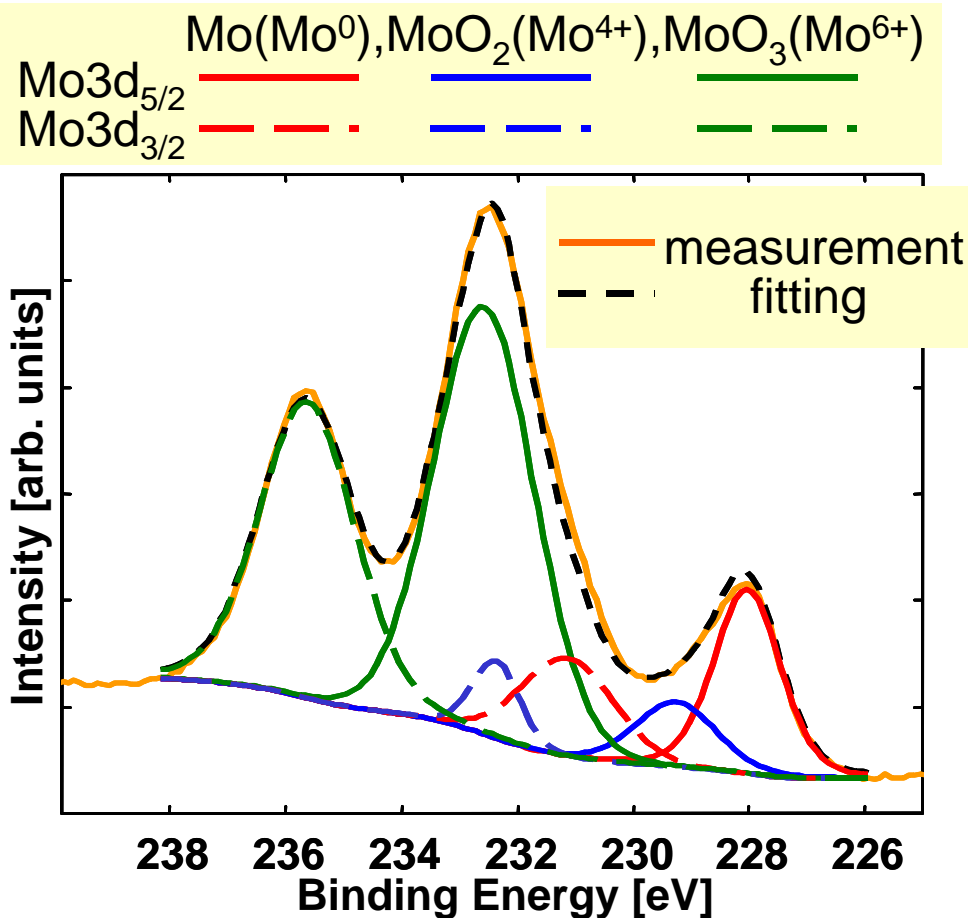


### 水素照射効果



# 再堆積層の化学状態(測定例)

## 例) Mo3d電子の束縛エネルギー(TR-depo.)



堆積層中のMoを

**金属(Mo), 4価(MoO<sub>2</sub>), 6価(MoO<sub>3</sub>)**

の状態が混在すると仮定すると, 測定結果をうまく再現できた.

**面積比から存在状態比が求められる.**

### ピークフィッティングの条件\*

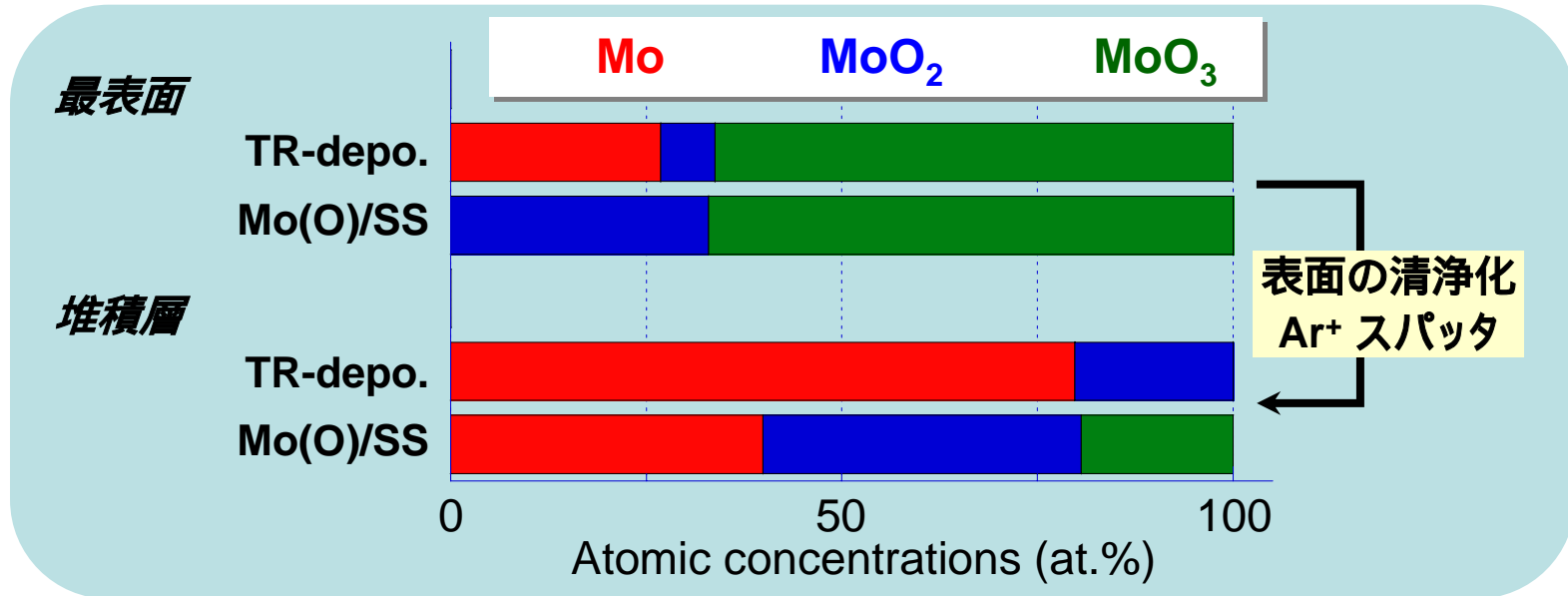
- ピーク: Gaussian/Lorenzoan型
- Mo3d<sub>5/2</sub> 光電子ピークのエネルギー  
金属 Mo (Mo<sup>0</sup>) ~ 227.7 eV  
MoO<sub>2</sub> (Mo<sup>4+</sup>) ~ 229.2 eV  
MoO<sub>3</sub> (Mo<sup>6+</sup>) ~ 232.4 eV
- Mo3d<sub>5/2</sub>, Mo3d<sub>3/2</sub>  
ピーク強度比: ~ 1.45 eV  
エネルギー差: ~ 3.1 eV

\*John WILLEY & SONS. Vol. 1, second edition 1993



# 再堆積層の化学状態

## ◆ TRIAM-1Mで形成した再堆積層と模擬試料の比較



### ➤ 最表面 (大気暴露の影響)

同様の化学状態；ほとんどのMoが最も安定な酸化物(MoO<sub>3</sub>)を形成．

✓ 微結晶粒で構成された乱れた表面の大きな吸着力に起因．

(このような堆積層での特徴的な現象)

### ➤ 堆積層内部

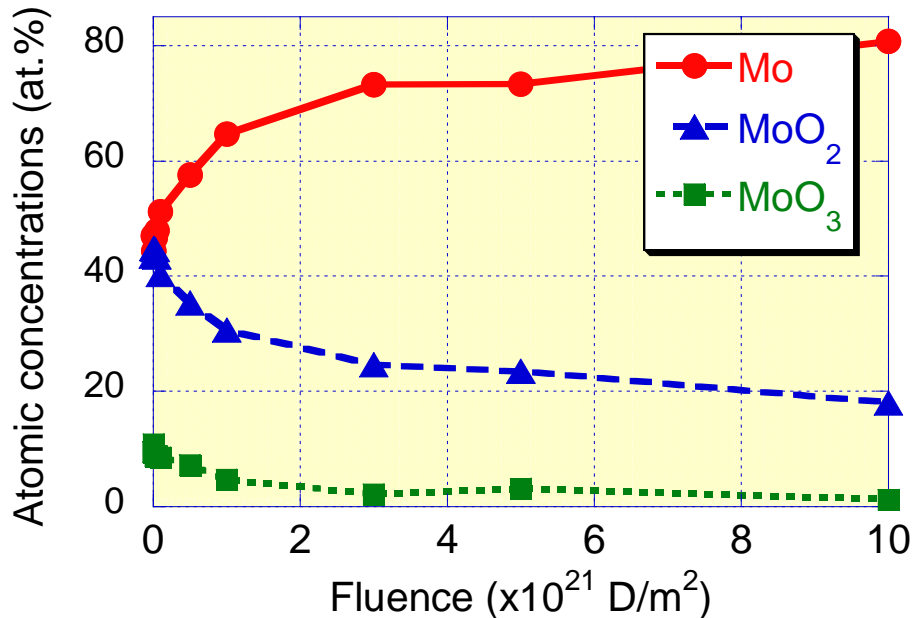
(金属Mo)/(Mo酸化物)の比；TR-depo. > Mo(O)/SS

✓ 共堆積する水素の影響？

# 化学状態の水素照射量依存性

## ◆ 模擬試料(Mo(O)/SS)中のMo化学状態の重水素照射量依存

1keV D<sub>2</sub><sup>+</sup> > Mo(O)/SS (after Ar<sup>+</sup> sputtering)



➤ (金属Mo)/(Mo酸化物)の割合

重水素照射量の増加

*Mo酸化物の還元*

Mo, MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>の密度比  
(1x10<sup>22</sup> D/m<sup>2</sup>)

Mo~81, MoO<sub>2</sub>~18, MoO<sub>3</sub>~1 at.%  
*TRIAM-1Mで形成した再堆積層と  
ほぼ同様の値。*

## ◆ 堆積層形成環境

TRIAM-1MのMo再堆積層は酸素に加え水素も同時に共堆積して形成.

堆積するMoとHの線束比は

$$\Gamma_H/\Gamma_{Mo} \sim 1.6 \times 10^1$$

# 再堆積層の水素保持特性(TDS実験)

## ◆ 試料

- Mo+O<sub>2</sub>蒸着膜( $P_{O_2}=5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ )・・・膜厚~50nm
- Mo真空蒸着膜
- Mo Bulk
- SUS304 Bulk

## ◆ 重水素注入

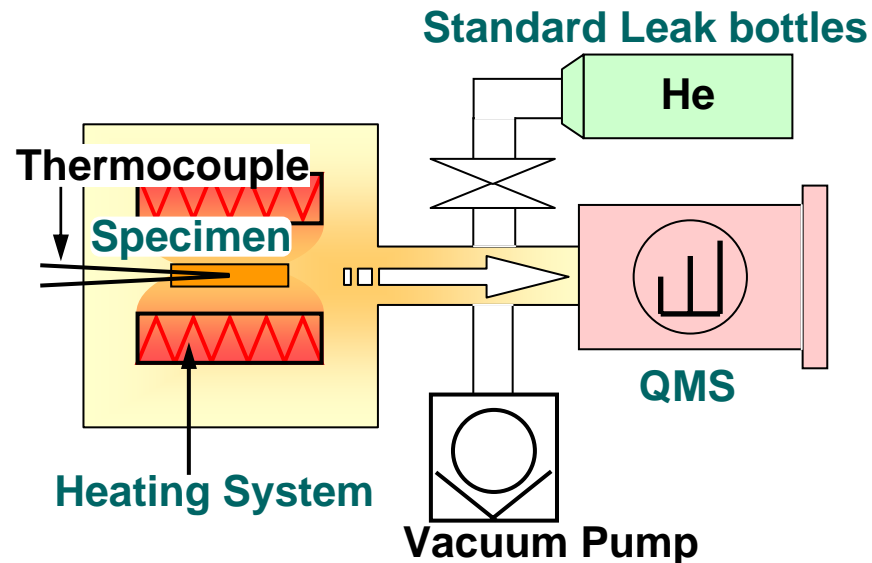
本来は蒸着と同時にイオン注入することが望ましい。

- 注入イオン: 6keV-D<sub>3</sub><sup>+</sup> (2keV-D)・・・飛程<30nm
- 重水素注入量:  $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{22} [\text{D}/\text{m}^2]$
- 注入温度: R.T.

## ◆ 昇温脱離(TDS)実験

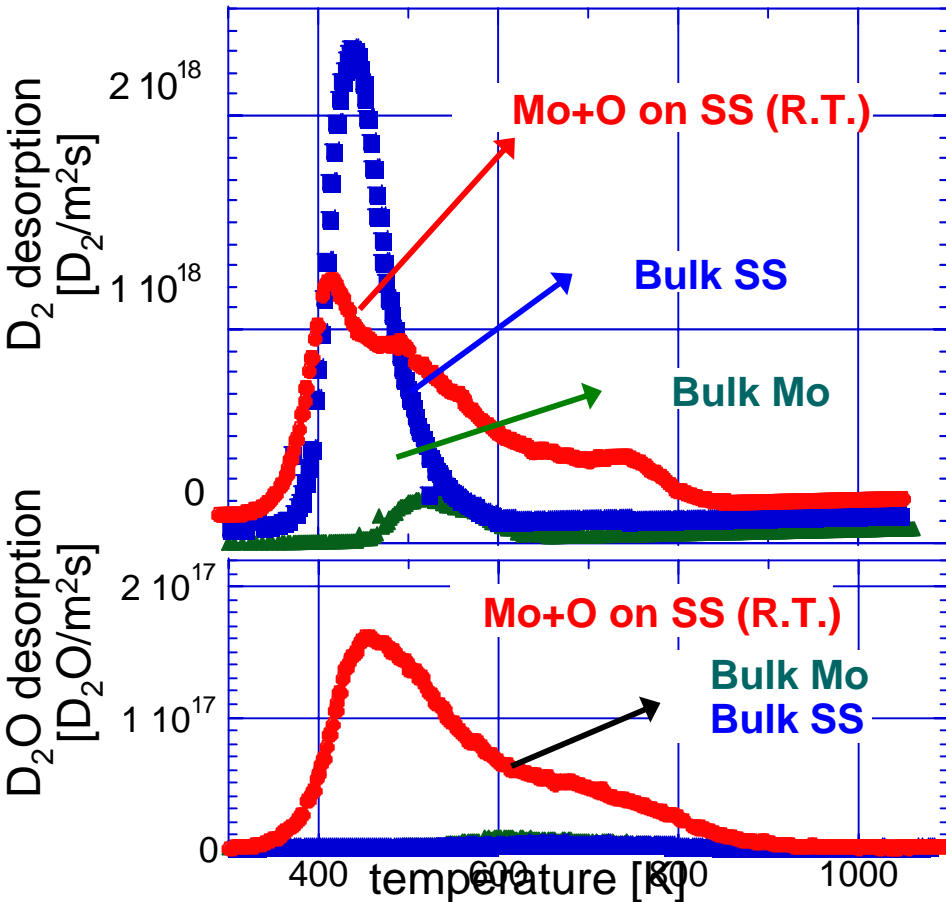
**TDS; 昇温中に放出される  
ガス成分を検出する分析手法**

- 温度範囲: R.T. ~ 1080K
- 昇温速度: 1 [K/sec]
- 検出シグナル (m/e):  
3(DH), 4(D<sub>2</sub>), 19(DHO), 20(D<sub>2</sub>O)  
重水素に関連したガス
- He標準リークで定量化



# 再堆積層の水素保持特性(スペクトル)

D<sub>2</sub>およびD<sub>2</sub>Oの脱離スペクトル(@ $3 \times 10^{21}$  [D/m<sup>2</sup>])



## Mo+O膜からの重水素脱離挙動

基板のSUSおよびMoバルクとは異なる脱離スペクトル

■ D<sub>2</sub>

少なくとも3つの脱離ステージ

(440K, 520K, 760K)

脱離ステージは高温側にも出現

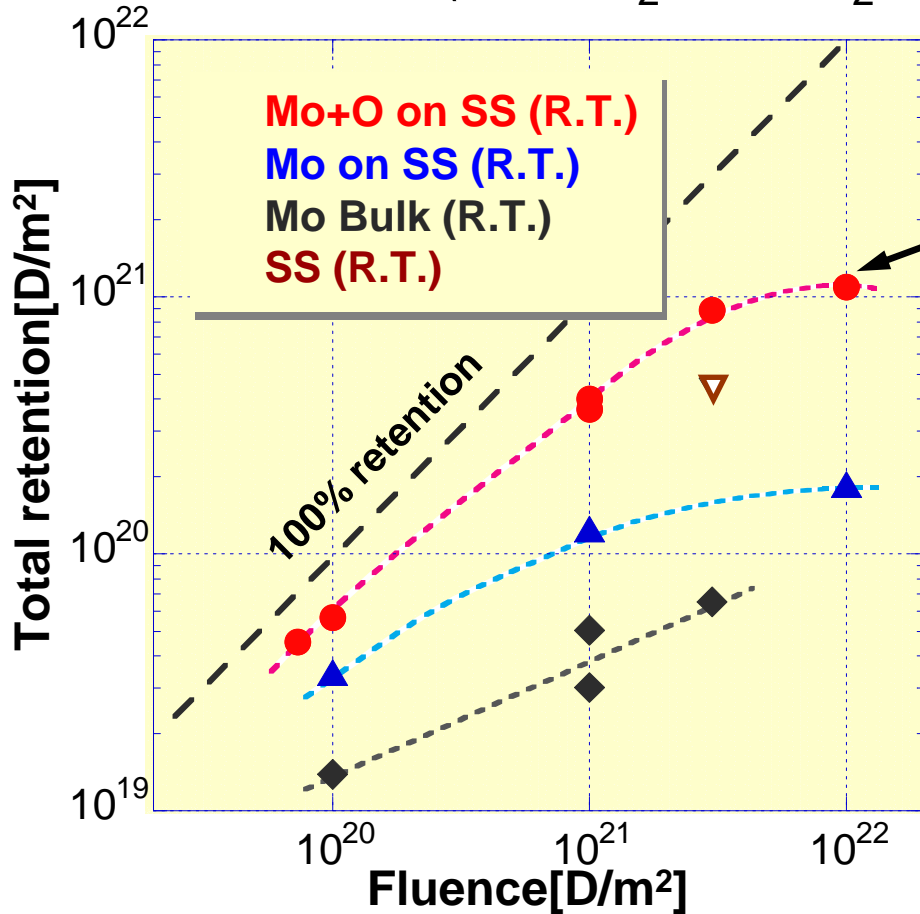
■ D<sub>2</sub>O

大きな重水の脱離ステージが存在

- 堆積層が形成すると、PFMにおける水素リサイクリングは大きく変化。
- 水素の強い捕捉

# 再堆積層の水素保持特性(リテンション)

重水素保持量(D as D<sub>2</sub>, DH, D<sub>2</sub>O, DHO)



Mo+O膜への室温照射においては飽和傾向が見られる。

ここでの重水素濃度

$$D/Mo = 0.35$$

仮定

1. D原子が蒸着膜中に均一に分布.
2. すべてのガス原子がTDSにより脱離
3. 膜中の酸素の重さは無視できる

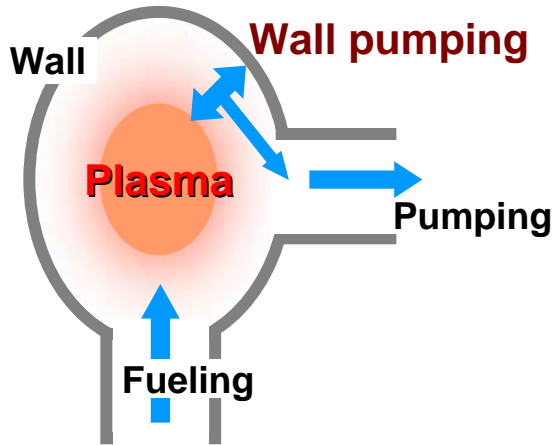
●放電中は新しい層が連続的に形成 保持量は増加し続ける。

➡ 水素保持量の少ないことが利点とされる金属製のプラズマ対向材料でもコデポジションの形成により、その利点が損なわれる



# TRIAM-1Mの壁排気との関連

TRIAM-1Mにおける壁排気 . M. Sakamoto et al., Nucl.Fusion, 42 (2002) 165



$$[\text{真空容器内での粒子密度変化}] = \Gamma_{\text{fuel}} - \Gamma_{\text{pump}} - \Gamma_{\text{wall}}$$

高密度 ( $\sim 10^{19} \text{m}^3$ ) LHCD放電において

$$\Gamma_{\text{wall}} = 4 \times 10^{17} \text{ (H/m}^2\text{s)}$$

再堆積層が壁排気を賄うと仮定した場合

堆積層が飽和レベルまで水素を保持している時 :  $\Gamma_{\text{Mo}} \times 0.35 = \Gamma_{\text{wall}}$

$$\Gamma_{\text{Mo}} = 1.1 \times 10^{18} \text{ (Mo/m}^2\text{s)}$$

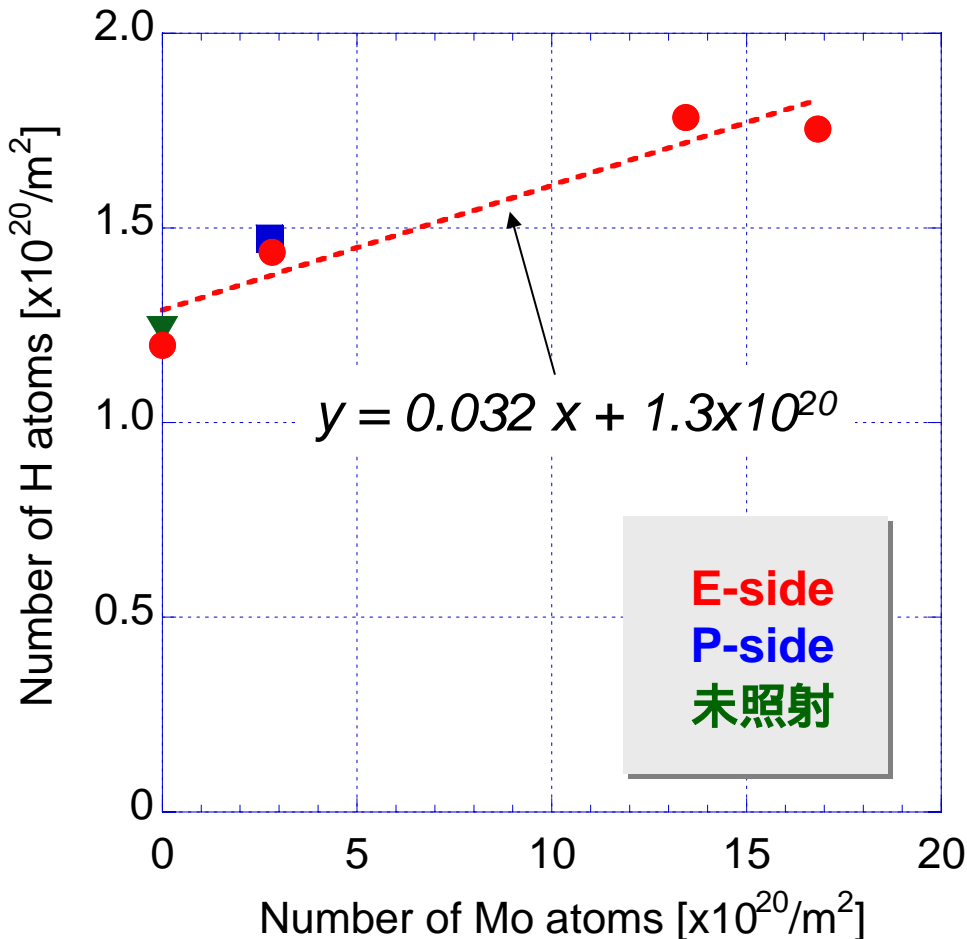
一方, E-sideのSi試料上のMo堆積速度は ;  $\text{Depo}_{\text{Mo}} \sim 1.0 \times 10^{18} \text{ (Mo/m}^2\text{s)}$

- [実験から得たMo堆積速度] [壁排気速度から算出したMoの堆積速度]

TRIAM-1Mにおける壁排気には堆積層の大きな水素保持量が寄与  
\* 特に超長時間放電に置いては壁排気は重要

# Mo堆積量と水素保持量の相関

- ◆ E-side: プローブ試料(W)表面上のMo堆積量と水素保持量  
(TRIAM超長時間放電~72min.)



$$H/Mo=0.032$$

**E-side:** リミターより7mm

Moの堆積速度  $3.9 \times 10^{17} [\text{Mo}/\text{m}^2]$   
壁排気への寄与  $1.2 \times 10^{16} [\text{H}/\text{m}^2]$

**P-side:** リミターより5mm

Moの堆積速度  $1.4 \times 10^{17} [\text{Mo}/\text{m}^2]$   
壁排気への寄与  $4.4 \times 10^{15} [\text{H}/\text{m}^2]$

**TRIAM-1Mにおける壁排気**

**$\sim 1.5 \times 10^{16} [\text{H}/\text{m}^2]$**

@低密度( $\sim 10^{18} [\text{m}^{-2}]$ ) LHCD放電, 70min.

M. Sakamoto et al.,

Nucl. Fusion, 42 (2002) 165

# まとめ

■ TRIAM-1Mで形成された再堆積層と様々な環境下での蒸着膜との比較、および再堆積層を模擬した蒸着膜における、重水素注入後の昇温脱離実験、組織観察より以下の知見を得た。

- TRIAM-1Mの実機環境下において、水素とプラズマ中に不純物としてわずかに含まれる酸素がMoとコデポジションを形成することが明らかになった。
- 酸素とMoとのコデポジションの形成により、重水素保持量の大幅な増加が明らかになり、膜中の重水素の飽和濃度(@ $1 \times 10^{22} \text{D/m}^2$ )がD/Mo 0.35の非常に高い値を持つ事が明らかになった。
- TRIAM-1Mにおける壁排気は、再堆積層の水素保持に起因していると仮定すると、TRIAM-1Mで観察されている壁排気を定量的に再現できる事を示した。
- 実際のプローブ試料のイオンビーム分析(RBS, ERD)から、試料表面のMo堆積量と水素保持量に相関があることが明らかになり、再堆積層が水素保持に寄与していると考えられた。