

小特集

ヘリウムプラズマで誘起する金属表面の繊維状ナノ構造

Fuzzy Nano-Structures on Metal Surfaces Induced by Exposure to Helium Plasma

1. はじめに

1. Introduction

高村 秀一

TAKAMURA Shuichi

愛知工業大学総合技術研究所

(原稿受付：2018年1月18日)

今回、編集委員のご提案により金属表面の繊維状ナノ構造に関する小特集が組まれたことを大変喜ばしく思っています。2006年に繊維状ナノ構造を発見[1]して以来、世界的に多くの研究者が関心を持ち、核融合関連の実験や基礎的なモデリング・数値シミュレーション、更には産業や他科学分野への応用などへの展開が図られ、その広がりには驚いている。本章では我々がタングステン表面の繊維状ナノ構造に遭遇した経緯を紹介して、特に若い学生、院生、研究者の方々に研究と向き合う際の参考になればと願っている。

私は元々材料研究をめざしていたわけではなく、核融合開発研究の重要課題の一つとして、新しいプラズマ熱流と材料表面との相互作用が核融合発電成功の鍵を握ると1990年代初めころより考えていた。当時、プラズマ対向壁材料として黒鉛が主流であったが、炉を考えると高融点のタングステンが材料の要になるであろうことは当時認識されていた。壁材料物性が直接関わるプラズマ表面相互作用(PSI)研究としては熱分岐に関するモデリングと実験を行ったのが最初であった[2]。当時、名古屋大学で同じグループにいた、叶さん(現中国合肥科学技術大学)、大野先生、技官の高木さんそして学生・院生の諸君と共に研究を展開した。

核融合反応生成物であるヘリウムプラズマがタングステン表面に照射され、高温での熱電子放出を介して熱分岐現象が実験的に示された。中心温度は3000 Kを超える状況に置かれたタングステン表面は取り出してみると黒色化していた。薄黒くなっている領域ではミクロンサイズのホールが高密度に形成されていた。ヘリウム・バブル/ホールとの出会いであった[3]。動作ガスを重水素に変えて同様の実験を行ったが、更に高い温度でもこのような材料表面の

形態変化は全く見られなかったのが印象的であった。イオンビームでは実現が困難なヘリウム重照射により得られたタングステン表面と断面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図1に示す[4]。このようにバブル/ホールによって深い損傷を受けたタングステンの提示は当時初めてではなかったか。その頃の国際トカマク物理活動(ITPA)で紹介するものの、当時の認識では表面温度は高すぎて、そのような状況は現実的ではないと思われあまり注目されなかった。しかし昨今、炉を具体的に考え出すとダイバータ板への高い熱負荷による表面温度が定常でもバブル/ホールが

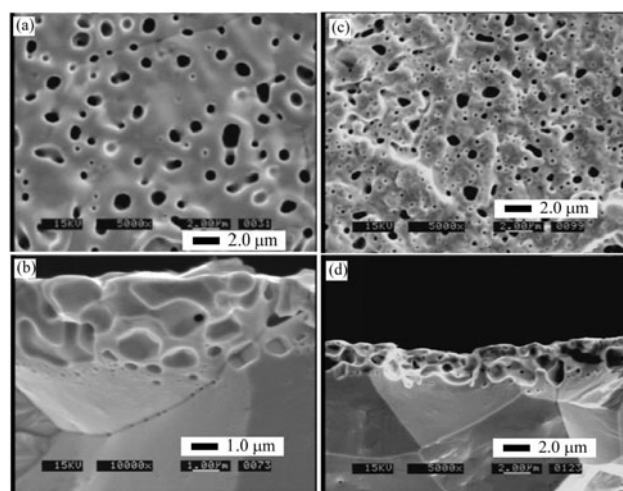


図1 ヘリウムプラズマ重照射により、PM-W表面に形成されたバブル/ホール。(a)と(b)： $T = 2100\text{ K}$, $E_{\text{He}} = 30\text{ eV}$, $\tau_{\text{He}} = 3.7 \times 10^{23}\text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$, $\Phi_{\text{He}} = 2.6 \times 10^{27}\text{ m}^{-2}$ 。(c)と(d)： $T = 2200\text{ K}$, $E_{\text{He}} = 15\text{ eV}$, $\tau_{\text{He}} = 8.3 \times 10^{22}\text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$, $\Phi_{\text{He}} = 6.2 \times 10^{27}\text{ m}^{-2}$ 。(a)と(c)SEM上面図, (b)と(d)断面図。

author's e-mail: takamura@aitech.ac.jp

生成されるくらいの領域となり、プリンストン大学プラズマ物理研究所元所長であった Goldston 博士が熱負荷の重要性を指摘する中でよく紹介してくれたのは救いであった。

ということで、タングステン表面温度2000 K以上程度の温度領域でヘリウム効果を模索していたのが2004年頃迄であった。しかし振り返って熱分岐実験において、同心状に黒くなった部分をもう少し丹念に調べておれば外周部に繊維状のタングステンが観察できたはずであった。現場で直に観察することの重要性を教訓として得た次第である。いずれにしろ、タングステンの表面温度を下げていく模索段階で得られた SEM 写真は、黒鉛表面に溶射で被覆したタングステンの塊が綿毛状の構造で覆われていることに気が付いた。手持ちの SEM ではその詳しい正体を見極めることができなかった。試料観察を外注に出し、FE-SEMにより高分解能の写真を得ることができ息を呑んだ次第であ

る。樹枝状のナノ構造タングステンの発見に至った次第である。発見当時は、電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) で観察された表面形態をこのように表現しました。「繊維状」という表現の方が良いかなとも思い、最近はそのように記述しています。分解能の低い通常の SEM では電子の乱反射で白く綿毛のように見えるので、「綿毛状」あるいは「ファズ (fuzz)」という表現が用いられるようです。

10年以上を経て、繊維状ナノ構造に関する多様な研究が展開される状況に驚きと尽きない魅力を感じている。

参考文献

- [1] S. Takamura *et al.*, Plasma Fusion Res. 1, 051 (2006).
- [2] M.Y. Ye *et al.*, J. Nucl. Mater. **241-243**, 1243 (1997).
- [3] 高村秀一：プラズマ・核融合学会誌 **81**, 25 (2005).
- [4] Dai Nishijima *et al.*, J. Nucl. Mater. **329-333**, 1029 (2004).

小特集 ヘリウムプラズマで誘起する金属表面の繊維状ナノ構造

2. タングステン繊維状ナノ構造の核融合炉環境への影響

2. Effects of Fuzzy Nanostructures on Fusion Reactors

梶田 信

KAJITA Shin

名古屋大学 未来材料・システム研究所

(原稿受付：2018年1月18日)

タングステンへのヘリウムプラズマ照射時に、材料の表面温度及び入射イオンエネルギーがある条件を満たすと、表面に繊維状ナノ構造が形成される。繊維状ナノ構造が形成されると、光学物性、熱物性を含む材料物性が著しく変化し、その結果、核融合炉におけるプラズマ材料相互作用に著しい変化を与える可能性がある。繊維状ナノ構造形成の形成条件、核融合炉において繊維状ナノ構造形成が起こるか否か、繊維状ナノ構造形成に伴い起こる物性変化、また起こった場合の影響、さらに最近発見されている巨大な繊維状ナノ構造を含めた新たな進展について本章では述べる。

Keywords:

tungsten, nanostructure, fuzz, helium plasma, plasma-material interaction

2.1 繊維状ナノ構造は核融合炉で形成されるか？

タングステン (W) へのヘリウム (He) プラズマ照射により繊維状ナノ構造の形成が発見されて以来[1]、直線型装置 NAGDIS-II (Nagoya Divertor Simulator-II) 及び PISCES-B の実験結果から、繊維状ナノ構造形成条件として、入射イオンエネルギーと表面温度が重要な条件であることが図1のように示された[2]。繊維状ナノ構造の形成条件として表面温度として1000–2000 K程度、入射イオンエネルギーとしては20–30 eV程度必要であることがわかる。必要なヘリウムのフルエンスはおおよそ 10^{25} m^{-2} 程度である。ナノ構造は図2[3]に示した透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission electron microscope) の画像を示すように、太さが20 nm程度でかつ内部に多くのHeバブルを内包している様子が見てとれる。ただし、太さは表面温度によって変化する。

核融合炉において、この繊維状ナノ構造が形成されるか否かは、著者が知る限り現在まだ結論がついていない。核反応が起こると、ダイバータ領域においては、Heの混合割合は10%程度に及ぶと考えられているが、純粋なHeプラズマではなくても、重水素とのHeの混合プラズマにおいてもナノ構造形成が確認されており、DT (deuterium-tritium) 反応が起こる条件では必要なフラックス/フルエンスを十分に満たす。熱粒束低減のために非接触プラズマが採用される予定であるが、非接触プラズマによる熱流を下げ、表面温度は1000 K以下にし、電子温度が1 eV以下であれば、入射イオンエネルギーはプラズマの温度の数倍程度と想定されるため、図1の条件が満たされず、繊維状ナノ構造は形成されない。しかし、核融合炉においては、

Edge localized mode (ELM) というプラズマの不安定性に伴う間歇的な熱負荷の影響の問題が残る。

ダイバータ材は、ELMに伴って高密度かつエネルギーも高いプラズマに、間歇的ではあるがさらされることになる。これまでに、Yuらによりレーザー照射による間歇的な材料温度上昇の模擬実験が行われ、間歇的であっても表面温度が形成条件に入る場合には、その瞬間での形成の促進が起こることが示されている[4]。さらに、入射イオンエネルギーに関してもパルス効果が検証されており、その結果間歇的な30 eV以上の高いエネルギーのヘリウムプラズ

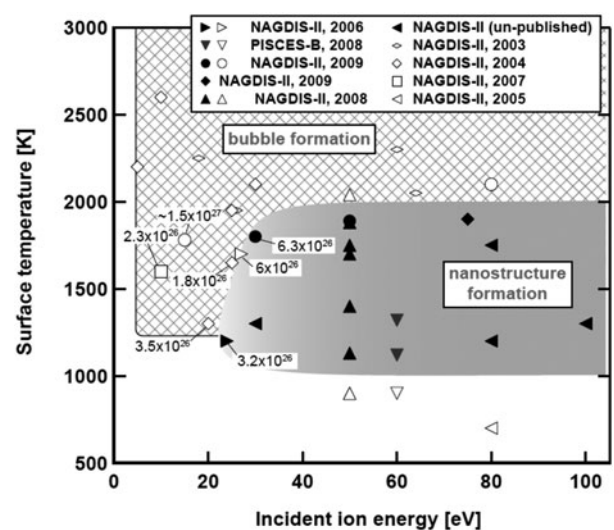


図1 ダイバータ模擬装置 NAGDIS-II 及び PISCES-B におけるヘリウム照射に伴う表面構造変化のまとめ。繊維状ナノ構造が形成された条件を塗りマーカーで示している[2]。

Institute of Materials and Systems for Sustainability (IMaSS), Nagoya University, Nagoya, AICHI 464-8603, Japan

author's e-mail: kajita.shin@nagoya-u.ac.jp

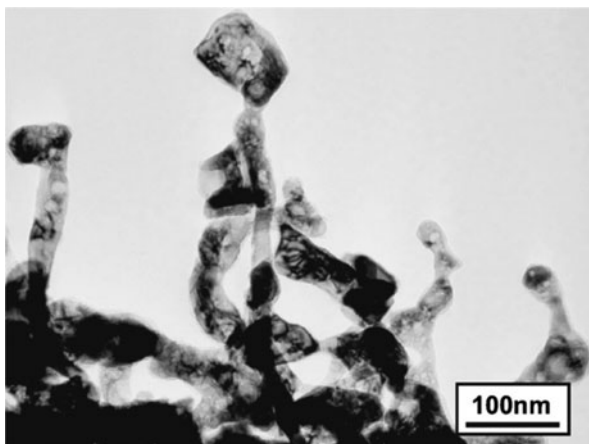


図2 真空プラズマ溶射 VPS (vacuum plasma spraying) 法で形成されたタングステン表面に形成された繊維状ナノ構造の透過型電子顕微鏡写真[3].

マ照射に加えて、20 eV 以下の低エネルギーのヘリウムプラズマ照射が繊維状ナノ構造の形成を促進することが示された[5]. このパルス効果はまだ十分調べられておらず、今後より実機に近い条件下での実験が必要と考えられる。

2.2 繊維状ナノ構造形成に伴う物性変化

繊維状ナノ構造が形成されると様々な物性が変化する。ポロシティ（多孔度）はヘリウムフルエンスが増加するとともに上昇し、繊維状ナノ構造層の厚みが3 μm 程度で平均95%程度になり[6]、さらにナノ構造層の先端部ではより高いポロシティになっている[7]. ナノ構造化に伴い、表面積は増加しナノ構造層の厚みが数 μm 程度でフラットな表面に比べて20–30倍にも至る[8].

粒子との相互作用という観点では、スパッタリング率は約1桁減少し[6]、粒子反射率は減少し、その結果パワー伝達係数は増加[9]. 2次電子放出(SEE)は減少し[10]、その減少量は約50%程度であり、電子の衝突の方向に無関係であることが報告されている[11]. さらに、電界電子放出は著しく増加することがわかっており、電気集中係数は ~ 1000 程度と未照射に比べて増加することが確かめられている[12].

熱との相互作用を決める熱伝導率は、サーモリフレクタンス法を用いた計測により、少なくとも2桁減少することが確かめられている[13]. また、仕事関数は0.5 eV 程度増加する[14]. その他には、光学反射率が紫外から近赤外までほぼすべて吸収するようになり(99%以上)[15]、材料の輻射率はその結果増加する[16, 17].

上記のように様々な物性変化が起こるわけだが、その中でも核融合炉において特に著しい影響を与える可能性があるのが熱伝導率の変化ではないかと考えられる。次節では、その結果起こりうる核融合炉への影響を議論する。

2.3 ナノ構造形成がされたら何が起こる？

繊維状ナノ構造はスパッタリング率を減少させ、さらに、間歇的な熱負荷に伴うクラック形成の抑制効果があることも見出されており[18]、核融合炉においてポジティブ

に働く面もある。

一方で、熱応答に関しては繊維状のナノ構造形成は著しく悪影響を及ぼす可能性もある。繊維状ナノ構造の厚みはせいぜい数 μm 程度であるので、定常的な熱負荷に対しては表面温度の上昇は起こらず、むしろ輻射で温度が決まる場合には、温度の冷却が起こる可能性がある[19]. しかし、間歇的な熱負荷に関しては、繊維状ナノ構造層が著しい変化をもたらす。

繊維状ナノ構造に対する真空中でのパルスレーザー照射実験（パルス幅は ~ 0.5 ms）の結果、通常の W では表面温度が500 K 程度上昇する熱量であるにも関わらず、表面に溶融の跡が見られた[3]. さらに、オランダの MAGNUM-PSI において繊維状ナノ構造へのプラズマパルス重畳時の温度変化（赤外高速カメラを用いて計測）を図3に示す[20]. 純 W 上では100 K 程度の温度上昇しか起こらないにも関わらず、繊維状ナノ構造 W 上では500 K 以上の温度変化が起こり、表面では溶融の跡が形成されていた。溶融に至るためには3桁程度の熱伝導率の変化が起こる必要があり、局所的に隔離された構造上で異常な温度上昇が起こっている可能性が指摘されている。

このような異常な温度上昇と溶融に加えて、繊維状ナノ構造に表面が覆われていると、アーキングの発生頻度が上昇する[21]. プラズマにさらされた材料上でのアーキングは、陰極と陽極間で発生する通常のアーキングとは異なり、材料（陰極）とプラズマとの間で発生するため単極アークと呼ばれる。局所的なアーキングが起こると、そこから大量の W が放出され、著しい材料への損傷を与えると同時に、不純物源となることが懸念される。

ナノ構造上ではアークの痕跡が極めて綺麗に残ることから、詳細なアークスポットの振る舞いの解析が行われ、フ

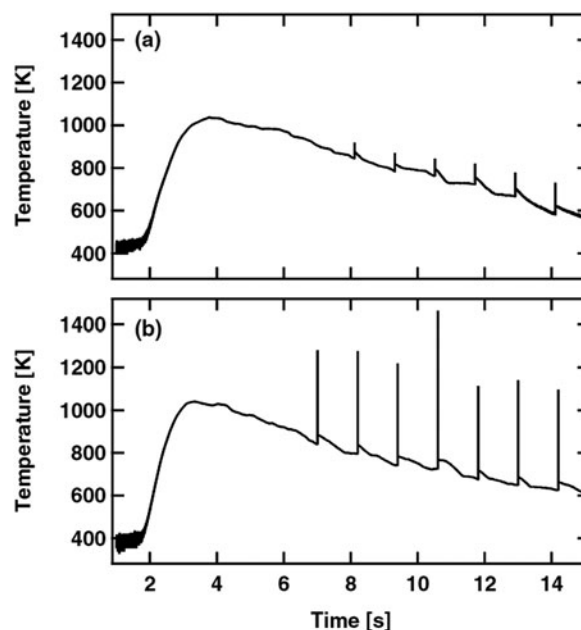


図3 MAGNUM-PSI における、タングステン表面の温度計測結果。定常プラズマに加えて、パルスプラズマが重畳されている。(a)純タングステン、(b)繊維状ナノ構造タングステン[20].

ラクト性、グルーピング性などの特性が明らかになってきた[22]。系統的な実験により単極アークの点弧条件が調べられ[23]、熱負荷としてパルス幅が ~ 0.5 ms程度のとき、 0.01 MJ/m²程度に閾値があること、また試料のポテンシャルがアーク点弧に重要なパラメータであることが示されている。アークスポットのパラメータ計測も分光法を使って実施されており、およそプラズマの温度は1 eV以下、密度は 10^{20} m⁻³程度と評価されている[24, 25]。レーザーによる点弧誘起だけではなく、パルスプラズマ照射に伴い繊維状ナノ構造 W 上でアークが点弧することも確認されており[17]、Pilot-PSI におけるパルスプラズマ重畳実験によるアーク実験からは改めて試料のポテンシャルが重要であることが示されている[26]。

さらに、パルス熱負荷ではなく定常プラズマ曝露においてもアークが点弧することが、繊維状ナノ構造を LHD (Large Helical Device) のダイバータプラズマに曝した実験で明らかになった[27]。図 4 (a1, b1) は LHD プラズマ曝露前、図 4 (a2, b2) は曝露後の繊維状ナノ構造試料の写真及び SEM 画像である。およそ 2 s の定常放電であったにも関わらず明るい発光を伴いアークが点弧し、繊維状ナノ構造層が著しく剥離が起こっている。繊維状ナノ構造上では極めてアークが点弧され易いことが改めて示された。

直線型装置 NAGDIS-II においても、入射イオンエネルギーを 500 V 程度まで上昇させると He プラズマ中でアークが点弧されることが分かっている[28]。真空アークにおいては、アーク点弧において電界電子放出が極めて重要な要因と考えられているが、材料表面の電場の計算などから、プラズマ中では電界電子放出以上に、イオン衝突が何らか重要な要因になっていることが指摘されている。

アーキングの定量的な影響に関しては、現状では十分に議論できないと言わざるを得ない。定量評価に必要な重要なパラメータとして、アークの発生頻度と、アークに伴う不純物の放出量であろう[29]。ナノ構造上での不純物放出

量に関しては、アーク電流と相関がありおよそ 1 mg/C 程度になることが分かっている[30]。今後、発生頻度やアーク電流、持続時間等も含めた理解が必要となる。

2.4 ナノ構造形成の新たな進展

近年、MIT のグループにより、ナノ構造バンドル (NTB: nano tendril bundle) と呼ばれる数十 μ m もある巨大な構造物がヘリウム照射によって形成されることが発見された[31]。メカニズムはよくわかっていないようだが、ターゲットの RF (radio frequency) バイアスやブロードなイオンエネルギーが関連している可能性がある。さらに、ヘリウムに少量の不純物を加えた場合にも、同様の NTB が形成されることが発見され、スパッタリングで放出されたタングステン再堆積が重要であることが示唆されている[32]。

さらに、近年若干の金属原子／イオンを堆積させた環境下において、ヘリウム照射実験の結果、繊維状ナノ構造が、通常の成長速度の 2-5 桁速い速度で成長し、目で確認できる 1 mm ほどの厚みの毛皮状の繊維状ナノ構造が約 30-60 分の照射で形成されることが発見された[33]。図 5 に巨大な繊維状ナノ構造の光学顕微鏡写真と SEM 画像を示した。細さの数十 nm の繊維状のナノ構造体が絡み合い、巨大な構造物を形成していることが分かる。この結果は、表面に堆積してくる金属原子が存在すると、これまで理解されてきた繊維状ナノ構造とは異なるプロセスや速度で巨大な繊維状ナノ構造が成長することを示している。

実際の核融合炉においては、放射冷却のために導入した不純物や、ELM に伴い高エネルギーのイオン入射によりスパッタリングが起こる可能性がある。スパッタリングが起こり、再堆積が起こるような環境下での繊維状ナノ構造成長は、今後核融合炉においても起こるか否かを検証する必要がある、また産業応用をする上では、高速プロセスを実現するために重要になる可能性がある。

参考文献

- [1] S. Takamura *et al.*, Plasma Fusion Res. 1, 051 (2006).

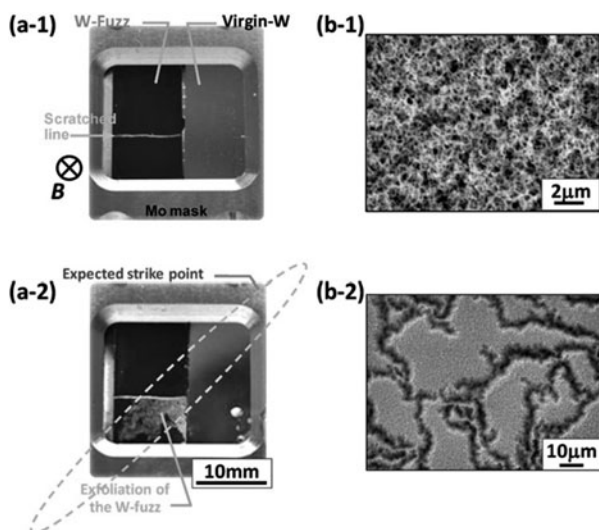


図 4 LHD に導入した繊維状ナノ構造タングステンサンプル。(a-1, b-1) は導入前、(a-2, b-2) は導入後のそれぞれ写真及び SEM 画像[27]。

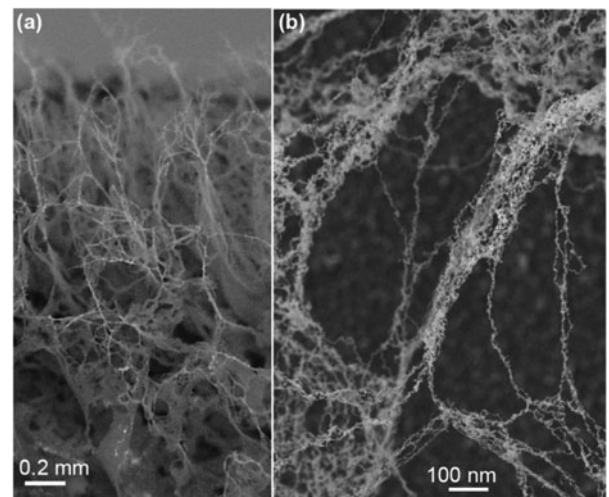


図 5 金属堆積環境下で形成された巨大なナノ構造体の (a) 光学顕微鏡写真及び (b) 電子顕微鏡像[33]。

- [2] S. Kajita *et al.*, Nucl. Fusion **49**, 095005 (2009).
- [3] S. Kajita *et al.*, Nucl. Fusion **47**, 1358 (2007).
- [4] J. Yu *et al.*, J. Nucl. Mater. **463**, 299 (2015).
- [5] S. Kajita *et al.*, Plasma Fusion Res. **13**, 1205001 (2018).
- [6] D. Nishijima *et al.*, J. Nucl. Mater. **415**, S96 (2011).
- [7] S. Kajita *et al.*, Phys. Lett. A **378**, 2533 (2014).
- [8] M. Yajima *et al.*, J. Nucl. Mater. **438**, S1142 (2013).
- [9] S. Takamura *et al.*, Fusion Sci. Technol. **63**, 225 (2013).
- [10] S. Takamura *et al.*, Plasma Fusion Res. **5**, 039 (2010).
- [11] M. Patino *et al.*, Appl. Phys. Lett. **109**, 201602 (2016).
- [12] D. Hwangbo *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **45**, 2080 (2017).
- [13] S. Kajita *et al.*, Results Phys. **6**, 877 (2016).
- [14] S. Kajita *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 126201 (2015).
- [15] S. Kajita *et al.*, Appl. Phys. Express **3**, 085204 (2010).
- [16] S. Kajita *et al.*, Plasma Phys. Control. Fusion **54**, 105015 (2012).
- [17] S. Takamura *et al.*, Nucl. Fusion **52**, 123001 (2012).
- [18] D. Nishijima *et al.*, Fusion Sci. Technol. **60**, 1447 (2011).
- [19] S. Takamura, J. Nucl. Mater. **466**, 239 (2015).
- [20] S. Kajita *et al.*, Nucl. Fusion **54**, 033005 (2014).
- [21] S. Kajita *et al.*, Nucl. Fusion **49**, 032002 (2009).
- [22] S. Kajita *et al.*, Phys. Lett. A **373**, 4273 (2009).
- [23] S. Kajita *et al.*, Plasma Phys. Control. Fusion **54**, 035009 (2012).
- [24] D. Hwangbo *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 11NC02 (2013).
- [25] D.U.B. Aussems *et al.*, J. Appl. Phys. **116**, 063301 (2014).
- [26] M. Yajima *et al.*, Fusion Eng. Des. **112**, 156 (2016).
- [27] M. Tokitani *et al.*, Nucl. Fusion **51**, 102001 (2011).
- [28] S. Kajita *et al.*, Physica Scr. **90**, 095604 (2015).
- [29] G. Federici *et al.*, Nucl. Fusion **41**, 1967 (2001).
- [30] D. Hwangbo *et al.*, Nucl. Mat. Energy **12**, 386 (2017).
- [31] K. Woller *et al.*, Nucl. Fusion **57**, 066005 (2017).
- [32] D. Hwangbo *et al.*, *submitted to* Nucl. Fusion.
- [33] S. Kajita *et al.*, Sci. Rep. **8**, 56 (2018).

小特集 ヘリウムプラズマで誘起する金属表面の繊維状ナノ構造

3. 繊維状ナノ構造形成過程に関する実験からの知見

3. Experimental Identification for Physical Mechanism of Fuzzy Nanostructure Growth on Material Surface

高村 秀一

TAKAMURA Shuichi

愛知工業大学 総合技術研究所

(原稿受付：2018年3月17日)

ヘリウム・イオン粒子束を試料表面にて勾配を持たせて照射する手法を用いて、繊維状ナノ構造発現から成長にかけて一つの試料面上で展開することを可能にした。これにより、ループ状構造がプリカーサーとしてタングステン、モリブデン等で認められ、種々の金属の比較からヘリウム原子、クラスター、ナノバブルを含んだ金属の剛性率の温度依存性が繊維状ナノ構造成長につながる鍵ではないかと Smirnov/Krashennnikov のモデリング・数値シミュレーションをベースに提案している。また、ナノ構造成長の上限温度近傍ではこのような成長と、一方表面自由エネルギーの低い方向への消滅緩和過程の競合が生じている。これらは高温での応用を展開する際考慮すべき基本的な現象である。以上についてできるだけ平易に解説する。

Keywords:

fuzzy nanostructure, fuzz, divertor, tungsten, helium bubble, shear modulus, annealing, flux gradient method, loop structure

3.1 はじめに

核融合エネルギー開発研究において、国際熱核融合実験炉 ITER の運転が視野に入中、ようやく原型炉を展望する段階に入ってきたが、原型炉を構想する中で多くの課題も顕在化してきた。熱・粒子制御はその中の一つである[1,2]。特にダイバータにおいては過酷なプラズマ熱・粒子負荷環境において、固体材料としては高融点金属、主としてタングステン (W) を採用せざるを得ない。また、タングステンへの中性子照射に伴う崩壊熱や副産物としてのレニウム (Re) の生成にも注意を払う必要がある。一方、第一壁、ブランケット・アーマーとしてはフェライト鋼が候補材料として挙げられ、鉄 (Fe) 化合物にも留意しなければならない。そもそも重水素と三重水素の核融合反応生成物であるヘリウム (He) 灰はダイバータ・プラズマ領域では10%程度の粒子組成を持つと考えられている。したがって上記の W を中心とする各種金属と He プラズマとの相互作用にも十分配慮する必要がある。持続する核融合反応で発電中の炉周辺プラズマにおいては、ダイバータへの熱負荷軽減のために、周辺部に不純物を投入し放射冷却が必須とも言われている。不純物としてはネオン等の希ガスや窒素ガス等が想定され、初期実験が行われる中、このような放射体と W との相互作用[3]にも配慮する必要がある。

すでに第1章において熱化した低エネルギーの He プラズマとタングステンの相互作用によりミクロン・サイズのバブル／ホール形成が1990年代後半に実験的に明らかに

され、ダイバータ表面温度は原型炉において十分 2000 K 程度を超えるため、重照射によって W 表面は大きな損傷を想定せざるを得ない。ITER の運転において、その端緒が実証されるであろう。我々の詳細な基礎実験において、入射 He イオンが W 内部に入り、He バブルが形成されるための表面障壁ポテンシャル・エネルギーは 6 eV 前後であることが同定された[4]。このあたりの事情に関しては本誌の小特集「核融合炉材料のヘリウム損傷」[5]にまとめられている。固体内結晶転移のループパンチングによるバブル形成は、1980年代より知られている[6]、最近、繊維状ナノ構造形成の絡みで分子動力学的 (MD) 数値シミュレーションにより再考されている[7]。表面のホール形成に関しては動的モンテカルロ・シミュレーション[8]により見事に実験が再現されているのではない。

国際トカマク物理活動 (ITPA) の議論の中では上記表面温度範囲が高過ぎるという、原型炉を認識していない批判の下に、実験的に W 表面温度を低下させていく中で遭遇した繊維状ナノ構造形成[9]は興味深く、2年後の UCSD グループの確認[10]後、驚くべき展開を見せた。しかし、発見の契機は1990年代後半に既に在ったことは第1章の「はじめに」に述べた[11]通りであるがここでもう一度強調しておきたい。その後梶田氏を中心とする名大グループが詳細な観察を行い、九大の吉田直亮教授と共に繊維状ナノ構造について経験的な成長過程を描いている[12,13]。一方、最近ではタングステン原子と He 原子について量子力学的に第一原理計算を用いて、He 原子が複数個入るこ

author's e-mail: takamura@aitech.ac.jp

とによるポテンシャル・エネルギーの低下が評価[14]されたり、W 原子のポテンシャル・エネルギーを MD 数値シミュレーションに組み込み、上位階層の運動論的動力学と連結して、ナノ構造をコンピュータ上で再現する野心的な取り組みが核融合研と名工大の共同研究として展開されている[15]。実験の立場からすると、実験的に明白になっている事実、例えば、繊維状ナノ構造に発展していくために必要な He イオンのエネルギーが前述の 6 eV ではなく、20~30 eV と相当に高い[16]、といった個別課題に的を絞った数値シミュレーションは成長の物理機構解明の観点から、学術的にも価値が高く、かつ全体構造の再現に至る本質を提供してくれるのではないだろうかと考えている。また、成長だけでなく、He 照射のない高温でのアニール過程にも目を向けてもらおうと興味深いのではないだろうか。

3.2 タングステン表面に形成される繊維状ナノ構造研究の急速な発展とモデリング

さて、本章では UCSD の Krashennnikov 教授や Smirnov 博士との議論や彼らの論文[17-19]の知見をベースに著者

の実験に基づく考え方を提示したい[20]。図 1 は W 表面に形成された典型的な繊維状ナノ構造である。図 1 (a) は元の厚みが 3 mm の W 箔の両面に形成されたナノ構造 SEM 画像である。低倍率の SEM では、この綿毛の構造故にファズ (fuzz) と略称されることも多い。ファズの厚みを含めると 4 μm 強に膨れ上がっている。また、まだ損傷を受けていないと思われる黒く映っているベース部分は 1.5 μm 程度に減少している。He プラズマ照射条件の詳細は図の説明を参照されたい。図 1 (b) は比較的高倍率 (10 万倍) で得られた断面斜め観察像である。ベース部分のみならず入り組んだ繊維の中にもナノバブルが連なっていることに注意しよう。ファズ層成長に伴う厚み変化は $\sqrt{t}$ の時間依存性があることが知られている[10, 21]。拡散律速過程と関連付けられ、拡散の活性化エネルギーが 0.7 eV と評価されている。この事実は成長過程を考えるヒントになっているが、どこまでも伸びつけて飽和がないということでのよいのか疑問が残る。一方でこの依存性が、提案されている理論や数値シミュレーションの妥当性の判定基準として採用されている例もある[15, 17]。

さて、成長過程を実験的に明らかにするには、照射時間を変えて多数の照射試料を調べるのが標準的な手法である[12, 13]が、我々は W の一部を W 薄板で覆うことによって、微視的に入射 He 粒子束を空間的に変化させることを利用して、一度の照射で、時間経過を空間的展開に変換する試みを行った[22]。イオン粒子束勾配法と名付けた。この手法によって特に初期段階の構造変化を図 2 に示すようにつぶさに観察することが可能となった。本手法に関しては、PIC シミュレーションによってその特性が調べられた[23]。もちろん断面のみならず上面観察による情報も多く、ホール形成が進展してナノ壁が作られて、その壁面に He バブルが貫通孔を通し、ループ状の構造が生み出され、

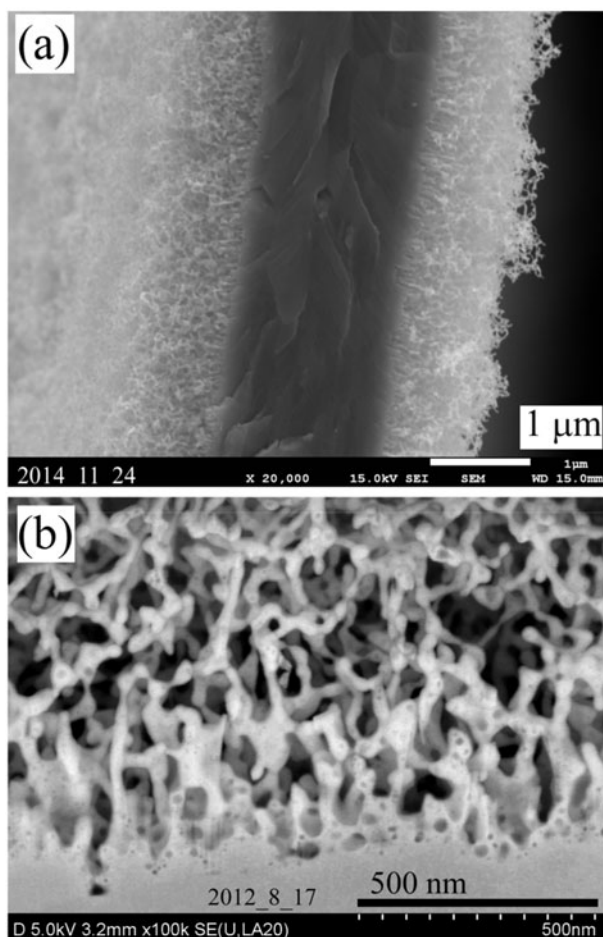


図 1 粉末焼結タングステン表面に形成された繊維状ナノ構造の典型的な FE-SEM 画像[20]。(a)元の厚さ 3 mm のタングステン箔両表面に形成されたファズの破断面。He イオン粒子束密度： $\Gamma_{\text{He}} = 3.0 \times 10^{21} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、He イオン・フルーエンス： $\Phi_{\text{He}} = 2.2 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$ 、スタート時点での表面温度： $T_{\text{start}} = 1270 \text{ K}$ 、入射 He イオン・エネルギー： $E_{\text{He}} = 105 \text{ eV}$ 。(b) CP (Cross-sectional Polisher) 法によって得られたナノ構造タングステン断面の斜め観察像。

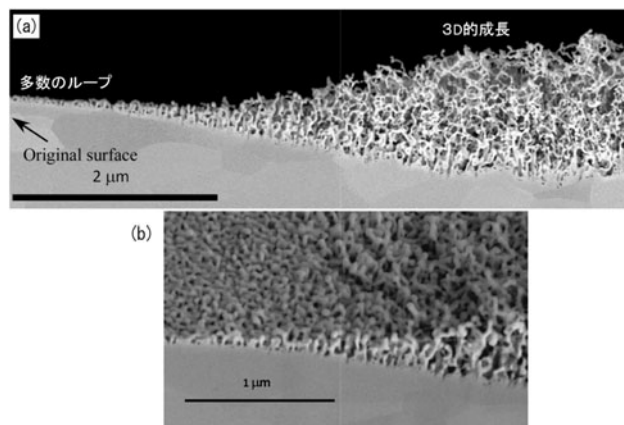


図 2 イオン粒子束勾配法によって得られた、ヘリウム・プラズマ照射・非照射境界付近のタングステン断面 FE-SEM 画像[20]。断面は CP 法で作成された。左側がヘリウム・プラズマ照射の無い元表面に相当する。左から右に向かってイオン粒子束が空間的に増加する。(a)ファズ成長に相当する断面像。照射量の少ない左の領域では多数のループ構造が見られる。右側へ行くほど成長が進み、三次元的に絡み合った構造に発展する。一方でタングステン・ベース近傍ではナノバブルが見られる。(b)境界付近のループの密集している領域から右に進むとループが切れてタングステン繊維が伸展し始めている。

ループが破裂・分岐して繊維状の複雑なネットワークになっていくことが明らかになった。図2はWの場合であるが、モリブデン (Mo) やニッケル (Ni) においても表面温度は違うものの同様の過程を経ることが確かめられた。更に損傷を受けたWは元表面より深部に迄及び、これらが繊維状に成長し、そのファズ層の先端レベルは元表面の高さを超えるものであることも明らかである。この事実は図1(a)のSEM観察と矛盾がない。実験的知見をまとめると図3に示す成長過程を描くことができる。詳細は図の右手に①～⑨の過程に分解して説明されている。

成長の一方で、He イオン照射を停止するとファズ形態はどのようなものか。通常、室温に戻して保管・観測するのであるが、室温ではその形態はほとんど変化しない。

試料温度を真空中で再結晶温度以上に昇温すると、図4(b)に示すように、水飴が縮こまるように、He が脱離して繊維は短くなり[24,25]、更に高温迄アニールすると同図(c)に示すように、表面に凹凸を残すものの表面上の繊維構造は消失し、表面下 100 nm 程度の深さにナノバブルを残すのみとなる[26]。同図(b)の表面形態はトカマク装置で初めて観測されたファズに類似しているのは示唆的で興味深い[27]。ファズ形成のための上限温度付近では、アニーリング実験で示されるようにファズの形成と消滅緩和の競合が生じていると考えられる。形成に関与する He イオン粒子束が少なくなれば、上限温度は下がることになる。逆もまた真なりである。W の場合、下限温度は 1000 K 程度であるが上限温度はイオン粒子束密度が大きい場合は

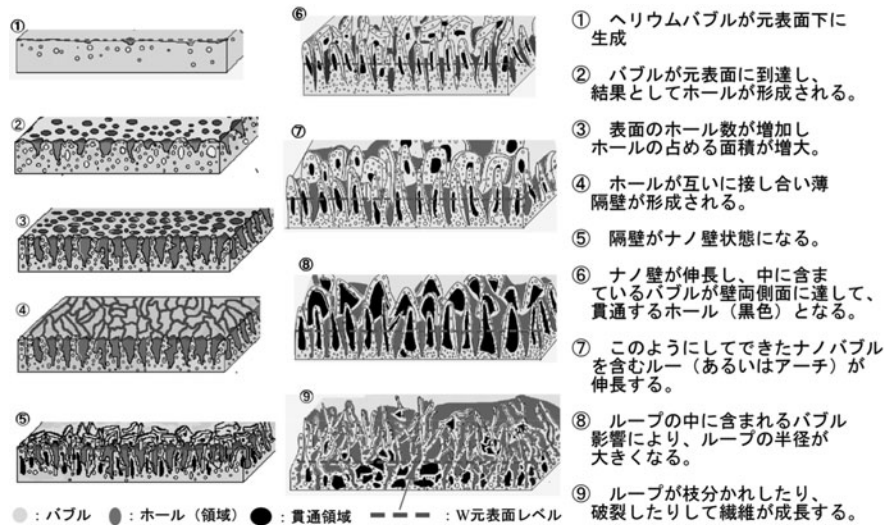


図3 イオン粒子束勾配法で得られた知見を基に、実験的に推定された、金属表面に形成される繊維状ナノ構造成長過程の概念図 [20]。ヘリウム・バブルの表面への輸送に伴って形成された多数のホールが、先駆体として位置づけられたループ状の構造を生み出し、立体的で複雑な繊維の交錯するネットワークに伸張していると考えられる。

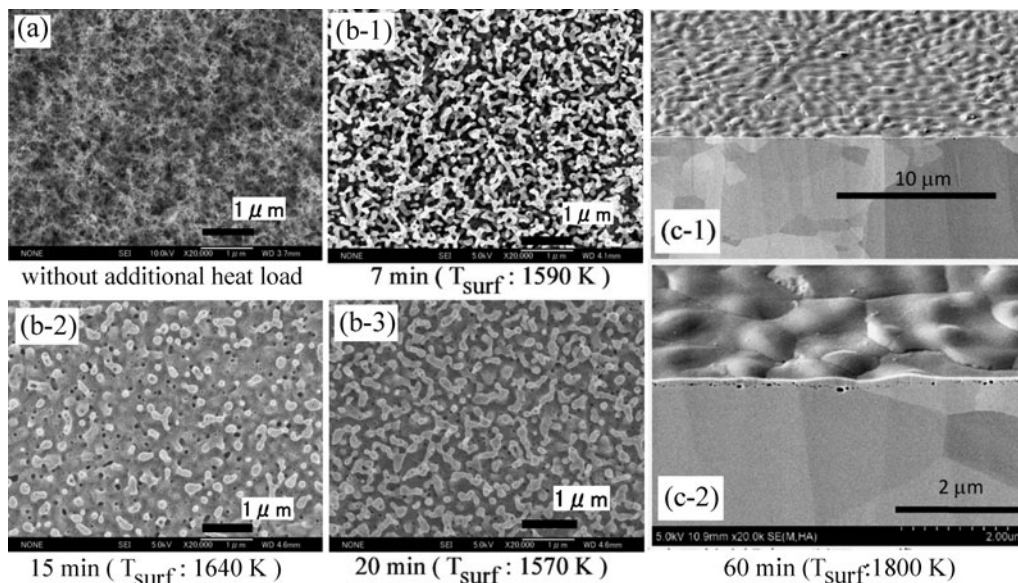


図4 粉末焼結タングステン表面に形成されたファズ(a)に 20 eV 以上のエネルギーを持つヘリウム・イオンが照射されない状況で、主としてプラズマ電子加熱により 1600 K 前後に昇温する(b)とタングステン繊維からヘリウムが脱離して繊維は縮減する[24]。更に高温 (1800 K 程度) で 1 時間アニールすると(c)に示すように繊維は完全に消失する [26]。ただ、表面近くのナノバブルはこの段階では残存している。

2000 K と言われているが、低い粒子束密度下では数百 K 程度低下する。Mo の場合には、この上限温度 (〜1050 K) 近くにおいて、空間的に成長して残っている領域とアニールで消滅しつつある島状の領域が混在している表面形態が観察されている [28]。ちなみに下限温度は 800 K 程度である。以上の成長と消滅過程を見てゆくと、ファズを作り上げている金属はあたかもバブルを含む粘弾性流体のような挙動を示す。UCSD の Krasheninnikov 教授は図 5 に示すような成長モデルを提案した [17]。基盤に作られた He バブルが W を押し上げて伸長する。一方繊維の先端部ではこれらの応力により歪んだ W 結晶が He バブルの形成を促進し、さらに押し上げてゆく。この場合に重要なのは剪断応力によるずれを特徴づける金属の剛性率 (shear modulus) であろう。表 1 には高融点金属を含む種々の金属の室温での剛性率等の物性値をまとめている [20]。剛性率の大きい W, Re, Mo では繊維状ナノ構造が容易に観測されていることに注意してほしい。

UCSD グループは更にモデルを発展させ、剪断応力により W がスリップし始める応力の温度依存性を W 中の He 含有割合をパラメーターにして MD シミュレーションを駆使して求めている [18]。図 6 に彼らの成果の一端を示す。また剪断応力場での He バブル形成促進をも彼らは MD で確認している [19]。

3.3 種々の金属に現れるナノ構造の特徴と形成物理機構の統一的理解に向けて

これらの知見を基礎として、我々がいくつかの金属について表面温度範囲と表面形態との関係をまとめたのが図 7 である [20]。縦軸は剛性率、横軸は温度である。Δ*G* は金

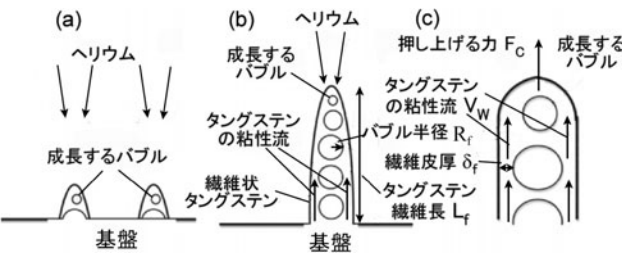


図5 タングステン表面に形成される繊維状ナノ構造の成長に関して提案された Krasheninnikov モデル [17]。

属の種類に依存し、繊維を形成するにふさわしい剛性率の範囲である。固過ぎて柔らか過ぎて成長は阻害されると考えられる。図 6 にあるように温度上昇と共に He 効果を含む剛性率は低下し、Δ*G* に入る温度範囲が金属ナノ遷移形成の温度下限から上限だと考える。図中の太い縦棒は金属中の He 原子、クラスター、バブルが金属中を移動できる温度の下限を示す。類似の形態を示す W と Mo は同図 (a) のような特性を持つのではないかと考える。一方、タンタル (Ta) は温度範囲が狭く、*G* (*T*) 特性曲線が Δ*G* のバンドを横切る角度が急峻と思われる [19, 20]。それらに加えて、もう一つのパラメーターとして成長速度があると思われるので、より正確には二次元的な図では不十分と思われる。表 1 では Ta のファズ成長が遅いとコメントしている。文献 20 ではファズになりかけた SEM 写真を示しているが、文献 29 では十分成長した SEM 画像が示されている。同図 (b) はチタン (Ti) の場合であり、He 原子の移動性限界の縦棒が Δ*T* の中間に位置し、低温側では円錐状の形態、高温側では繊維状に形態を示す事を説明できているのではないだろうか [30]。以上、やや大胆な提案であるが、正しい理解に向けての試金石になれば幸いである。その後、剛性率が大きな役割をはたしていそうであるとする別の報告もある [31]。

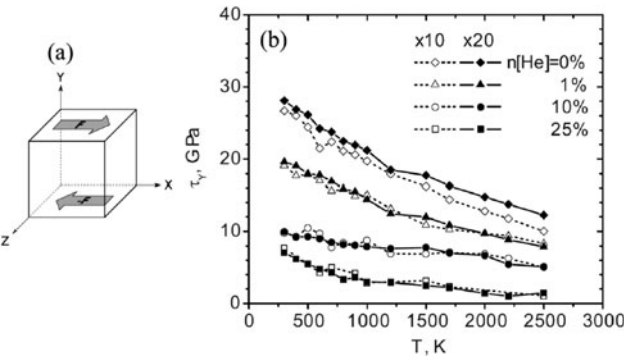


図6 Smirnov・Krasheninnikov が行った、ヘリウム原子を含むタングステンの剪断応力に関する分子動力学数値シミュレーション結果。(b)の縦軸は剪断力(a)によってスリップが開始する応力、横軸は温度。×10と×20は対象とするセルの大きさ。温度上昇のみならずヘリウム含有量の増加と共に剛性率が低下して柔らかくなることを示す (参考文献 [18]の図1と図4を引用)。

表1 種々金属の物性値とナノ構造成長との関係。

Z	Material	Crystal Structure	Melting Point [K]	Shear Modulus [Gpa]**	Nanostructure Growth*	Temperature Range Δ <i>T</i> / <i>T_m</i>
74	Tungsten (W)	bcc	3695	161	○	0.27–0.5
75	Rhenium (Re)	hcp	3459	178	○	0.36
42	Molybdenum (Mo)	bcc	2896	126	○	0.28–0.36
73	Tantalum (Ta)	bcc	3290	69	●	〜0.29
28	Nickel (Ni)	fcc	1728	76	○	〜0.37
26	Iron (Fe)	bcc, fcc	1811	82	○	0.44–0.50
22	Titanium (Ti)	hcp	1941	41–44	□	0.26–0.44

*○：十分成長した繊維状ナノ構造 ●：成長が相対的に遅く、十分なヘリウム・フルーエンスが必要
□：表面温度の違いによる、二種類のナノ構造
**ヘリウム原子・クラスターの含有を考慮しない室温での値
Δ*T*：ナノ構造形成のための温度範囲

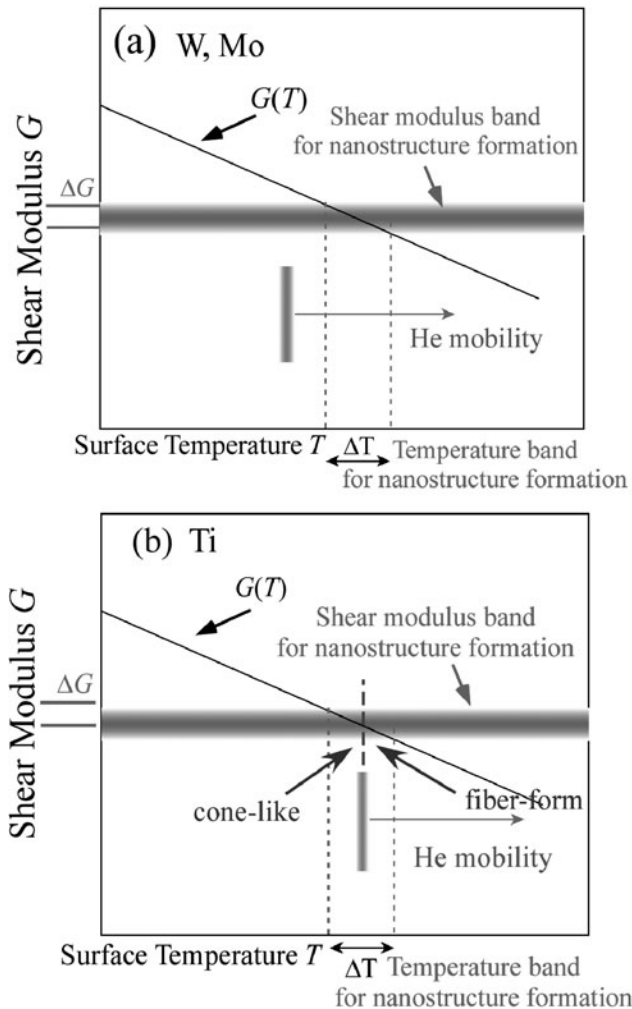


図7 金属の剛性率と表面温度の関係を示す概略図[20]。ΔGは各金属表面の繊維状ナノ構造形成に適切な剛性率の範囲を示す、ΔTはそれに相当する温度範囲を示す。太い縦棒はヘリウム原子、クラスター、バブルの移動を可能にする下限の温度を示す。(a)の型にはまるのはタングステン、モリブデンやレニウム等である。(b)はチタンの場合に相当し温度バンドの中でも高温と低温で表面形態が異なる。

さて、図5に示したKrashennikovモデルでは、WベースにまでHeが届くのかという疑問があった。何故なら図2(a)に示したように成長は主としてベースのWを押し上げる形で得られるからである。Klaverら[32]は繊維を紡錘型の楕円錐で模擬するというやや強引なモデリングながら、ファズ中のHeの運動軌道を追ってWベースに到達する割合を評価し、この量は無視できないとしている。また、FilfisらはMoベースにWの薄膜(100~500 nm)を被覆した後ファズ形成し、ベースからの押し上げによるファズ中のWとMoの材料混合が発生していることを示している[29]。

ファズを構成するW繊維の結晶方位に関する研究も進み、WangらはTEMのナノビーム回折から方位を同定すると共に方位の変わる境界、すなわち粒界をも同定し[33]三次元的な構造は粒界の繊維に対する角度と関係していることを示唆している。ある程度の長さ結晶方位を保って成長し、Heが存在するにも関わらずアモルファスにならない事実は興味深い。純粋Reの場合の表面形態はWの場合

とやや異なり、繊維の折れ曲がり少なく、直線的である。Wangの解釈によると粒界が少なく特定の方角を持って成長するのかもしれない。TEMを用いた、より詳細なナノビーム回折像の取得が望まれる。

最後に実験的に明確なファズ形成に必要なHeイオン・エネルギーの下限、20~30 eVが表面ポテンシャル障壁である6 eVよりかなり高い理由に関して考えてみよう。またHeイオン入射による物理スパッタリング閾値($E_s \sim 150$ eV)以下のエネルギーでは入射エネルギーの増加と共に成長速度が速い[16, 34]ことも実験的によく知られている。Martynenkoら[35]はad-atomsの表面拡散によるナノ繊維形成モデルの中で、 $E_s/3$ 程度がad-atomが生成される最低エネルギーとして、上記の疑問に答えようとしている。しかし彼らの考えの中では成長に深くかかわっていると考えられているバブル形成には言及がない。

6 eVにしる30 eVにしるいわゆる侵入深さ(レンジ)の考え方ではW数原子層に到達するのみである。バブル/ホールが形成される2000 K以上の高温では表面に戻るものも多いが強い拡散で内部に入っていくものも無視できないであろう。ファズ形成が行われる、より低温の1000~2000 K程度では拡散係数はバブル/ホール領域と比して格段に小さいであろう。しかしMartynenkoがad-atoms生成で示唆しているように、スパッタリングにまで及ばなくとも、レンジより広く、深く結晶の損傷領域が及ぶであろう。損傷領域を介してHeがレンジを大きく超えて深く輸送されバブル形成に至るのではないだろうか。運動論と熱効果の両プレイヤーが役割を果たしていそうである[35]。このような現象にも特化した数値シミュレーションが大きな役割を果たせるのではないだろうか。

3.4 まとめ

Heプラズマ照射によってW表面に成長するナノ繊維の三次元的に入り組んだいわゆるファズ構造の発見から10年以上を経過する中で、材料として高融点金属を含む多様な金属表面に多様な形態が見いだされてきた。その成長・消滅過程は材料科学の分野に尽きない話題を提供してきている。現代科学は現象を素過程に分解して解明する形で発展してきたが、本課題はそれだけでは不十分で素過程で得られた知見を総合化することで全体像が見えてくるのではないだろうか。いわゆる複雑系とまでいかななくとも、この課題はこれからの科学発展の試金石的な役割を担っていると考えられる。

素過程を明らかにするには、この多様な特性が多様な計測手法を駆使して明らかにされると共に、その成長・消滅緩和過程を斬新な切り口で実験を積み重ねる一方で、実験的に明らかな素過程を切り出し、その本質を理論モデリングと数値シミュレーションで切り込む努力を積み重ねる必要があろう。一方総合化に関しては多様な金属に出現するナノ構造の整理、時間的・空間的に工夫されたアプローチと共に、階層をまたいだ数値シミュレーションやモデリングで迫らないといけないであろう。

本章では、まだ十分解明されたとは言えず、現代科学の

一つの典型的な課題とも言える、ファズ構造の形成と消滅に関して、誤解を恐れず私見を展開した。本研究を支えてくれた多くの方々に感謝申し上げると共に、多くのご批判やご助言をいただければ幸いです。

参考文献

- [1] K. Tobita *et al.*, Nucl. Fusion **49**, 075029 (2009).
- [2] K. Hoshino *et al.*, Plasma Fusion Res. **12**, 1405023 (2017).
- [3] S. Takamura *et al.*, Nucl. Fusion **57**, 086043 (2017).
- [4] Dai Nishijima *et al.*, J. Nucl. Mater. **313-316**, 97 (2003), **329-333**, 1029 (2004).
- [5] 高村秀一：プラズマ・核融合学会誌 **81**, 25 (2005).
- [6] H. Ullmaier, Nucl. Fusion **24**, 1039 (1984).
- [7] R. Kobayashi *et al.*, J. Nucl. Mater. **463**, 1071 (2015).
- [8] S. Sharafat *et al.*, J. Nucl. Mater. **389**, 203 (2009).
- [9] S. Takamura *et al.*, Plasma Fusion Res. **1**, 051 (2006).
- [10] M.J. Baldwin and D.P. Doerner, Nucl. Fusion **48**, 035001 (2008).
- [11] M.Y. Ye *et al.*, J. Nucl. Mater. **241-243**, 1243 (1997).
- [12] S. Kajita *et al.*, J. Nucl. Mater. **418**, 152 (2011).
- [13] S. Kajita *et al.*, Nucl. Fusion **49**, 095005 (2009).
- [14] A. Takayama *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 01AL03 (2013).
- [15] A.M. Ito *et al.*, Nucl. Fusion **55**, 073013 (2015).
- [16] W. Sakaguchi *et al.*, J. Nucl. Mater. **390-391**, 1149 (2009).
- [17] S.I. Krashennnikov, Phys. Scr. **T145**, 014040 (2011).
- [18] R.D. Smirnov and S.I. Krashennnikov, Nucl. Fusion **53**, 082002 (2013).
- [19] R.D. Smirnov *et al.*, J. Nucl. Mater. **463**, 359 (2015).
- [20] S. Takamura and Y. Uesugi, Appl. Surface Sci. **356**, 888 (2015).
- [21] B.J. Baldwin *et al.*, J. Nucl. Mater. **390-391**, 886 (2009).
- [22] S. Takamura, Plasma Fusion Res. **9**, 1302007 (2014).
- [23] G. Kawamura *et al.*, Nucl. Mater. Energy **12**, 297 (2017).
- [24] S. Takamura *et al.*, J. Nucl. Mater. **415**, S100 (2011).
- [25] S. Takamura and T. Miyamoto, Plasma Fusion Res. **6**, 1202005 (2011).
- [26] T. Miyamoto *et al.*, Plasma Sci. Technol. **15**, 161 (2013).
- [27] G.M. Wright *et al.*, Nucl. Fusion **52**, 042003 (2012).
- [28] S. Takamura, Plasma Fusion Res. **9**, 1405131 (2014).
- [29] P. Filfis *et al.*, J. Nucl. Mater. **482**, 201 (2016).
- [30] S. Kajita *et al.*, J. Appl. Phys. **113**, 134301 (2013).
- [31] S. Kajita *et al.*, Sci. Rep. **6**, 30380 (2016).
- [32] T.P.C. Klaver *et al.*, Nucl. Fusion **56**, 126015 (2016).
- [33] K. Wang *et al.*, Sci. Rep. **7**, 42315 (2017).
- [34] S. Takamura *et al.*, J. Nucl. Mater. **438**, S814 (2013).
- [35] W.L. Chan and E. Chason, J. Appl. Phys. **101**, 121301 (2007).

小特集 ヘリウムプラズマで誘起する金属表面の繊維状ナノ構造

4. 繊維状ナノ構造形成過程に関するシミュレーションからの知見

4. Numerical Identification for Physical Mechanism of Fuzzy Nanostructure Growth on Material Surface

伊藤 篤史^{1,2)}

ITO Atsushi M.^{1,2)}

¹⁾自然科学研究機構核融合科学研究所, ²⁾総合研究大学院大学

(原稿受付: 2018年1月18日)

タングステンに照射されたヘリウムのミクロな挙動として、ヘリウムの凝集機構、ループパンチング、ヘリウムバブルの表面破裂、ヘリウム原子の速い拡散機構についてのメカニズムを、分子動力学、密度汎関数理論の計算結果に基づいて紹介する。さらに、それらのミクロな機構を基にして作られたハイブリッドシミュレーションを用いて、繊維状ナノ構造（ファズ構造）の成長過程の再現を試みた。最近の研究から、ヘリウムバブルの形成に加えてプラズマ照射による弾き出し効果がファズ構造の成長に影響することが示唆された。

Keywords:

fuzz, tungsten, helium plasma, molecular dynamics, density functional theory, hybrid simulation

4.1 シミュレーションの役割

ヘリウム (He) プラズマを照射することで誘起される繊維状ナノ構造 (以下: ファズ構造) の発生は、実験・理論・シミュレーションの研究者に関わらず、魅力的な現象である。その理由は、He プラズマ照射下だけで構造が形成されるにもかかわらず、スパッタリング閾値以下の入射エネルギーで現象が起こる点である。このため、従来のプラズマプロセッシング等の切削とは異なる、未知のメカニズムに基づいた現象だと考えられてきた。

プラズマ-物質/壁相互作用 (PMI/PWI) における材料研究を実験で行う場合には、基本的に照射前後での材料の比較をすることになる。シミュレーションの役割は、実験室実験では測定が難しい現象の起こっている最中の様子を、計算機上で再現することである。これによって、実験とはまた別の角度から現象解明のヒントを与えることが目的である。そのためには、第一原理的な観点に立ったシミュレーションが要求される。PMI 現象の場合には、原子レベルのシミュレーション手法である、分子動力学 (MD)、二体衝突近似 (BCA)、密度汎関数理論 (DFT)、動的モンテカルロ法 (KMC) がよく使われる。これらの手法は BCA を除いて元来プラズマ・核融合分野の研究手法ではなく、主に物性物理や化学の分野で培われた手法である。ファズ構造の未知な形成メカニズムはそれらの分野の研究者にとっても魅力的に映るようで、実際に研究者がプラズマ・核融合分野に流入する切掛けになったように感じる。複合的なメカニズムで成り立っているファズ構造形成は、複数の手法を駆使するマルチスケールシミュレーション解析の良い対象となっている。

一方で、これら原子レベルの計算手法は、扱える時間スケールが非常に短い。ファズ構造の発現には、 10^{24} m^{-2} の総照射量が必要と言われており [1]、長時間を再現できるシミュレーションが不可欠である。

本章では、最初に、各シミュレーション手法によって解明されたタングステンとヘリウムの織りなすミクロなメカニズムを列挙する。それらに基づいたモデル化から、長時間スケールを実現させるハイブリッド手法を構築し、ファズ構造の初期過程を再現させる。その結果から、成長に必要な不可欠な要素として、これまで軽視していたプラズマからの「照射」が重要な役割を担っている可能性を示す。

4.2 シミュレーションから導かれたミクロなメカニズム

これまでの多くの研究者のシミュレーション研究から、ミクロなメカニズムとして以下のことがわかっている。

4.2.1 ヘリウム原子のタングステン内での自己凝集

DFTを用いた電子状態計算によれば、タングステン中においては、ヘリウム原子が集まって凝集した方が、格子間にバラバラに点在するよりもエネルギー的に安定であることがわかっている [2-4]。このメカニズムとしては、電子的に閉殻構造である希ガスの場合は、金属内の自由電子から常に斥力を受けている状況であるため、自己凝集して金属内で隙間を作った方が電子密度が減って安定化すると理解されている [5]。凝集したヘリウム原子数が一つ増える度に得られる結合エネルギー (エネルギー利得) は、空孔での凝集か格子間での凝集かによって異なる (図1)。ただし、原子数が10以上程度になると、結合エネルギーはどち

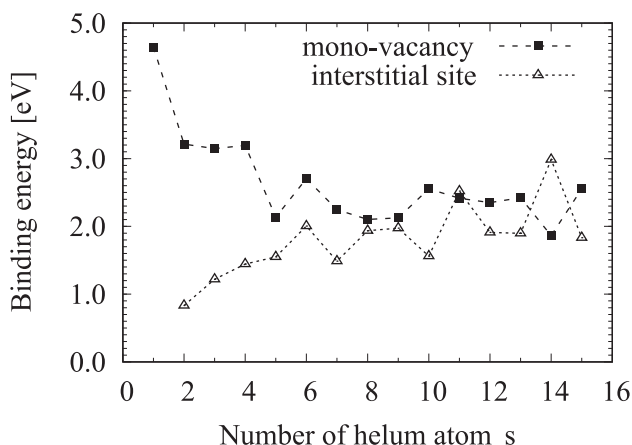


図1 タングステン中のHe原子の結合エネルギー。■と△はそれぞれ、単空孔における凝集と、バルク中の格子間における凝集での結合エネルギーを指す。ポテンシャルエネルギーと比べて符号を反転して表示することが一般的であり、値が大きいほど安定であることを意味する。

らの場所でも 2.0–2.5 eV 程度で落ち着く。これは、凝集した He がある程度大きくなり、W の配置が広げられ、初期の場所の違いによる影響が小さくなっていると解釈できる。He 凝集が進み、バブルと呼べる程度まで大きくなった場合にもこの程度の結合エネルギーであると考えてよいだろう。

この様な DFT による結合エネルギーの評価は、タングステン以外の金属でも有効であり、金属間の He 凝集性の違いを示す指針になる (第7章参照)。

4.2.2 ループパンチング

He 凝集が進みバブルを作るシミュレーションは MD を用いて行われている。計算結果によれば He の凝集が進み、数 nm 程度の大きさになったところで、バブル付近から転位ループが放出される [6, 7]。放出された転位ループは $\langle 111 \rangle$ 方向に非常に早く進行し、その時間スケールは数ピコ秒から数十ピコ秒である。環状の転移ループの移動とは、実際にはその環の中にあるタングステン原子が縦波の様に圧縮されて進行しているということである。つまり、He バブルが大きくなり高圧になると、実際にタングステン原子を押し出している。ただし、タングステン原子一つ一つがバラバラに弾き出されているのではなく、転位ループの通った円筒面で滑りを起こすことで、タングステン原子集団として平行移動しているのである。

4.2.3 表面の破裂 (bursting)

He バブルが表面付近で成長した場合には、転位ループが表面方向に放出され、結果として表面が盛り上がる。その際に、バブルの圧力が高ければ表面のどこかが破れ (bursting)、He 原子が放出される。ここで、破れるという表現は原子スケールでは曖昧な表現である。MD の示すところでは [6, 8, 9]、原子数個程度の隙間ができる程度で、He 原子がその隙間を通して次々に真空中に放出されていく (図2)。その時間スケールは数ピコ秒から数十ピコ秒程度である。MD において仮想的な初期配置として、より高圧な He バブルを作れば、もっと大きな穴の開く爆発も見られるが、He 原子数が徐々に増えながらバブルが大き

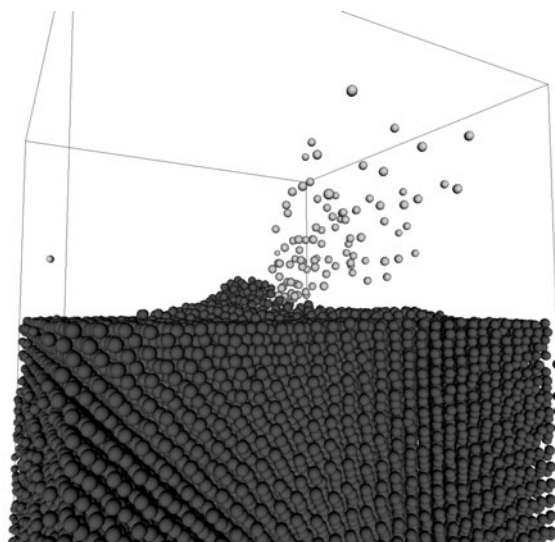


図2 MDにおけるHeの表面破裂。黒色および灰色の球はそれぞれタングステン原子及びヘリウム原子を示す。破裂によって穴が開く場所は、押し上げられた山の頂上部分ではなく、山の麓であることが多い。

くなっていく現実的な場合には、そこまで圧力が高まる以前にループパンチングを起こして終わりだろう。つまり、現状の MD から示唆されることとして、実験試料の顕微鏡画像で見られるような数十ミクロンの大きな穴は、バブルの表面破裂だけでは形成されない。これは MD のポテンシャルの精度に由来するものか、それとも別のメカニズムが必要なのか、後の説で議論する。

4.2.4 He の拡散速度

He の拡散は非常に速い。拡散係数を決める一つの要素は移動障壁エネルギー ΔE である。これは DFT によって良く調べられており、 $\Delta E = 0.04\text{--}0.06\text{ eV}$ 程度と報告されている [4, 10]。これは水素原子の感じる移動障壁エネルギーの 1/3 以下である。拡散係数の算出を行うには、MD を用いて実際に He が拡散する様子を長時間にわたってシミュレーションし、その軌跡から平均二乗変位もしくは速度自己相関関数を求めて算出する。ただし、MD において移動障壁エネルギーを精度良く再現できていなければならない。我々のポテンシャルモデルでは移動障壁エネルギー $\Delta E = 0.069\text{ eV}$ である。これを用いた MD で実際に拡散係数を算出すると、温度の関数として $D(T) = D_0 \exp(-\Delta E/k_B T)$ でフィッティングでき、 $D_0 = 3.36 \times 10^{-8}\text{ m}^2/\text{s}$ 、 $\Delta E = 0.0623\text{ eV}$ であった [11]。これは他のポテンシャルモデルを使った先行研究 [12] とほぼ一致しており、妥当な評価だろう。加えて重要な点として、He は格子間で凝集して二量体や三量体となっても優位に拡散可能であるという点である。特に、二量体では単原子の場合に比べて拡散速度が上がるということが MD [12] と DFT [13] の双方から示唆されている。

4.3 ハイブリッドシミュレーション

4.3.1 概要

さて、ここまで挙げてきた事実だけから、ファズ構造が成長する理由を説明するのは難しい。He の拡散速度が速い

ために、金属内で自己凝集するとしても、それがどの程度の頻度と分布で起こるのかは、He の金属内への供給を加味しなければならない。つまり、He プラズマの入射フラックスと金属内の拡散速度の競争が重要である。また、He がバブルを作ってループパンチングや表面破裂を起こした結果、表面の凹凸が作られるとしても、それらの連続的な発生によってファズまで成長できるかどうかは定かではない。

成長を見るためには、これらの過程を総合的に扱うシミュレーションが必要である。この問題に正面から取り組んだ研究として、現状で世界最高レベルのスパコンを使った大規模 MD が行われている[14]。それでも、再現できる時間が $1\mu\text{s}$ と短く、たとえフラックスを $10^{25}\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ 程度まで上げても、注入できた He 数 (フルーエンス) は 10^{19}m^{-2} 程度である。結果として、ループパンチングによる凸構造が表面にまばらにできたが、繊維状構造や顕微鏡で見られる程度の大きさの穴の発生には至っていない。

我々は、必要なフルーエンスへの到達を第一に考え、ただし入射頻度と拡散速度の競争は正しく再現できる手法として、ハイブリッドシミュレーションを推進している。ハイブリッドシミュレーションでは、He が金属内で拡散・凝集する過程を MC もしくは KMC によるランダムウォークで、凝集した He の圧力による母材金属の変形を MD で、He イオンの入射過程を BCA で解く。KMC, MD, BCA が頻繁に切り替わりながら系の時間発展を行う。

ここで MD と BCA は粒子シミュレーションだが、KMC はセルを使ったシミュレーションである。特に KMC では He の移動モデルをどのように与えるかが重要であるが、第2節に挙げた DFT や MD から明らかになったミクロな機構だけを使ってモデル化してある。モデルの詳細は紙面の都合上割愛するが、詳細は参考文献[15,17]を参照されたい。

折角の機会なので、ハイブリッドに拘るもう一つの理由に触れたい。それは、本小特集の執筆を分担してくださった先生方をはじめ多くの皆様と活発な議論の結果だと言える。実験現場にいらっしゃる方の感覚は、我々が複雑な過程の中から何をシミュレーションに取り入れるべきか決める際に非常に役立っている。また、ファズ構造を切っ掛けに、実際に物性分野からプラズマ核融合分野へ協力してくださっている先生方との議論の影響も大きい。特に、希ガスの W 内凝集の原理を DFT で解明された田村友幸博士 (名工大) [5]、ループパンチング機構を MD で解明された小林亮博士 (名工大) [7]、He や空孔の拡散モデルから表面の凹凸を模擬するモンテカルロモデルのノウハウを提供いただいた村島隆浩博士 (東北大) と小田泰丈博士 (元 NIFS) [18]、MD 用のポテンシャルモデル開発の技術協力をいただいた吉本芳英博士 (東京大学) [9]らによって、プラズマ核融合分野には無かった多くの技術と考え方を持ち込んでいただいた。ファズ構造は本当に分野を広げ、活性化させた。著者にとってハイブリッドシミュレーションはそのような方々との議論の集大成といえる。

4.3.2 二次元ハイブリッドシミュレーションの問題

繊維状ナノ構造に適用した我々の最初のハイブリッドシ

ミュレーションは、MD-MC ハイブリッド法[4,15]であった。つまり、He の内部拡散と、金属の変形だけを扱い、照射を陽に解いていない。それでも一見すると繊維状ナノ構造の初期成長過程を再現できたように見えたが、現在では二つの問題があったと考えている。

一つ目の問題は、He イオンの入射過程を解いていない点である。MD-MC 法では、設定した入射エネルギーにおける He 飛程を、あらかじめ BCA で計算した結果[16]を利用する。そして、He 粒子の入射過程を解く代わりに、飛程に対応する深さだけ表面から潜った位置に He を直接挿入するようにした。このようにした理由として、以下のものが挙げられる。まず、物理的な観点からは、100 eV 以下の入射エネルギーレンジはタングステンのパッターリング閾値以下であることが挙げられる。よって入射過程における W のスパッターリングは起こらず、最終的な深さの場所に He 粒子の直接的な挿入を行っても良いと考えられていた。また、計算機側の事情からも、入射過程を例えば MD で解こうとすると一般的な固体の MD をする場合に比べて時刻みを $1/10-1/100$ 程度小さくしなければならず、計算時間が掛かりすぎる問題があった。これは、MD-MC ハイブリッド法だけの話ではなく、先に述べた大規模 MD [14] においても入射過程を飛ばして直接挿入する同様の手続きが使われている。しかし、実はこの手続きは問題であり、入射過程を解く必要性を次節で述べる。

二つ目の問題は、バブルの表面破裂の挙動が、二次元系と三次元系で異なる点である。ここで二次元系とは、三次元の周期境界条件下のシミュレーションであるものの、表面に平行な x-y 軸方向のうち、y 軸方向の厚みが数 Å 程度しかない設定の計算を指す。図3はこの二次元系における MD-MC シミュレーションの結果である。表面にてバブルが破裂すると、二次元系ではその穴が大きく開く。タングステンのうち蓋となっていた部分が、バブルの破裂によってめくり上がり、そのまま立つように振る舞う。しかし、後述の三次元系の計算を行うと、この様に蓋の部分が大き

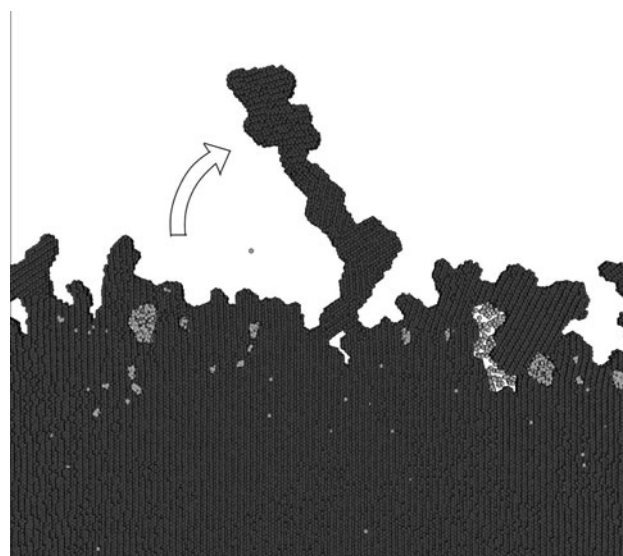


図3 MD-MC ハイブリッドシミュレーションによる二次元系の計算。紙面垂直方向の厚みは約7Åである。

くめくり上がることはない。これは、二次元系ではタングステンが非常に薄い物質になってしまっているために、構造変形に必要な実効的な応力が下がってしまっているのだと考えられる。よって、二次元系の計算から繊維状ナノ構造の正しい成長メカニズムを説明することは適わないと現在は理解できる。真に三次元系の計算が必要である。

4.3.3 三次元ハイブリッドシミュレーションと照射による弾き出し効果の重要性

上記の問題から、MD-MC ハイブリッド法は手法としての限界を迎えた。真に三次元系の計算を行うには、シミュレーション速度の更なる向上と、変化する表面構造に合わせた入射過程をリアルタイムに解くことが必要であった。そこで発展させた手法がBCA-MD-KMC ハイブリッド法[17]である。入射過程をBCAで解けるようになっただけでなく、MD-MC手法と比べるとHeの拡散を扱うMC部分がKMCへと進化したことで計算速度の向上に繋がっている。

BCA-MD-KMC 三連ハイブリッド法による計算結果を図4に示す。計算条件としては、入射エネルギー100 eV, 入射フラックス $1.4 \times 10^{22} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, 温度 1100 K である。

最初にかかる現象は図4(a)の様に、Heバブル形成と、そこからのループパンチングによる表面の押し上げである。その際に表面破裂によって原子数個分程度の穴が開く。ここまでは先のMD-MC時点の結果と同様である。

照射過程をBCAで取り入れたことで、図4(b)以降への成長が起こる。表面破裂によって空いた穴の周辺が徐々に拡大される。これは穴の周辺にいるW原子が、入射したHeイオンによって弾き出されることで起こっている。結果的に、表面破裂でできた元々小さな穴は、実験で観測されるようなピンホールへと成長できた。また、多少ではあるが凸部分の構造も成長している。

4.4 弾き出し効果と入射エネルギー閾値

さて、第3章で理論シミュレーションへ投げかけられた問いをシミュレーションの観点から考えてみよう。Heのタングステンの侵入に必要な入射エネルギーは6 eVであるのに対し、ファズの成長に必要な入射エネルギーは30 eV程度なのはなぜかという問いであった。

前者は理論的にもDFT計算から算出され溶解エネルギーと一致する[5]ことが知られている。要は、真空中よりも材料中の方がヘリウムの感じるポテンシャルエネルギーが6 eV 高いということである。

一方で後者に関しては、今回の示した弾き出しの観点から説明することができるのではないかと。入射エネルギー E_1 の粒子がターゲット粒子と衝突した際に与える最大のエネルギー $E_R^{\max}$ は、相互作用ポテンシャルに関わらずHeとWの質量 m_{He} , m_{W} だけで決まり、

$$E_R^{\max} = \frac{4m_{\text{He}}m_{\text{W}}}{(m_{\text{He}} + m_{\text{W}})^2} E_1 = 0.083E_1 \quad (1)$$

である。 $E_1 = 30 \text{ eV}$ の場合には、衝突されたタングステン

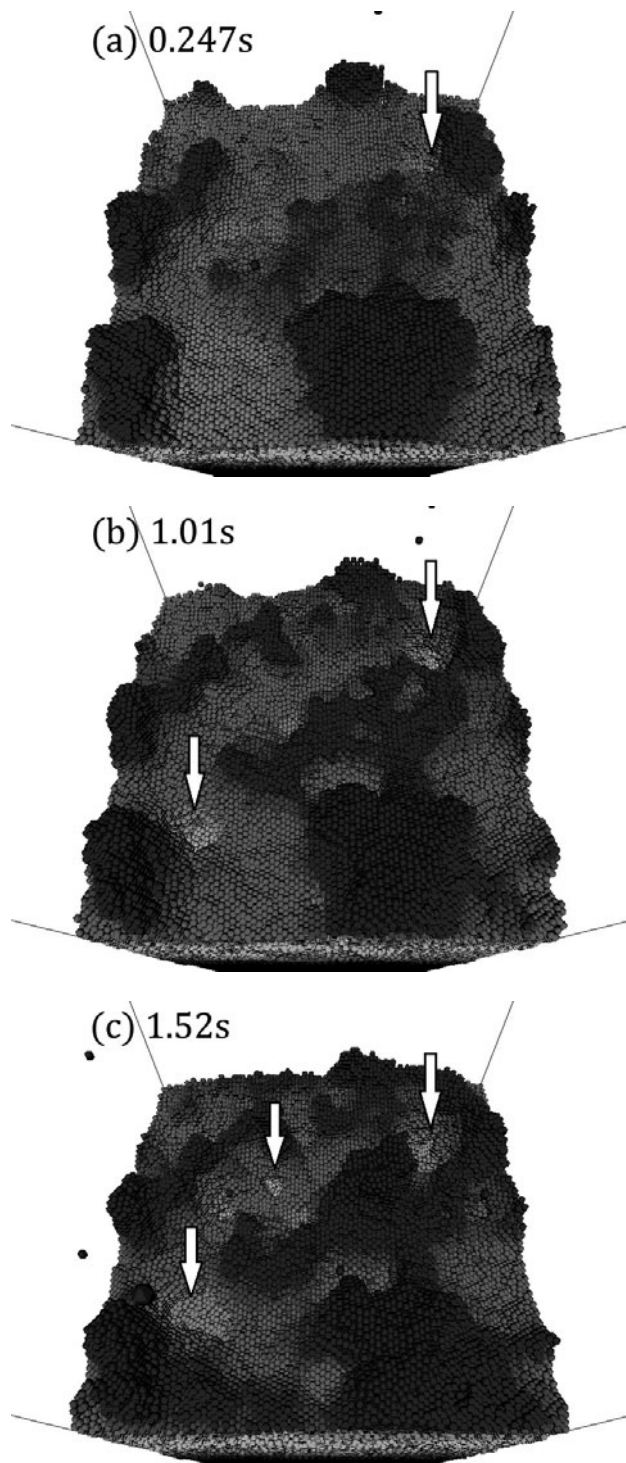


図4 BCA-MD-KMCハイブリッドシミュレーションによる三次元系の計算。原子の色はz軸座標値(高さ)に依存し、高い場所ほど暗く、低い場所ほど明るく表示される。矢印部分において穴の拡大が確認できる。

原子は最大で $E_R^{\max} = 2.5 \text{ eV}$ のエネルギーを受け取る。バブルによって凹凸のできた表面において、最も脆い部分のタングステンを弾き出すのに必要なエネルギーがこの2.5 eVであったとするとどうだろうか。ファズ構造の成長に最低限必要な入射エネルギーの30 eVを説明できるのではないだろうか。ヘリウムバブルで表面は脆くなっているため、所謂スパッタリング閾値エネルギーというバルクから算出されたものよりもっと低いエネルギーで弾き出しが起こるは

ずだ。この辺りはDFTレベルの詳細な弾き出しエネルギーの解析と、BCA-MD-KMC ハイブリッドによる実証が必要だろう。

4.5 今後の展望

このように照射による“弾き出し効果”が表面の凹凸を卓越させるために有効であることがわかった。示した結果の照射時間はまだ1.5秒程度、総照射量で $2.1 \times 10^{22} \text{ m}^{-2}$ 程度であることから、ファズの発現に必要な総照射量 (incubation fluence) には達していない。

本記事の執筆途中に、BCA-MD-KMC ハイブリッドシミュレーションにおける総照射量が $5 \times 10^{23} \text{ m}^{-2}$ を超え、ファズ構造と思しき形状が現れてきている。現時点でまだ解析が不十分な為に掲載を諦めたが、本章で触れた「弾き出し」が効果を発揮しているようだ。もちろん、弾き出しだけが必要なのではなく、He プラズマによって常にHe バブルが作られ続ける環境下で弾き出しが起ることが、ファズへと繋がるのだと考えている。近い将来、シミュレーションで再現したファズ構造をまた本学会誌面で紹介できる機会を楽しみにしている。

参考文献

- [1] T. Petty *et al.*, Nucl. Fusion **55**, 093033 (2015).
- [2] C.S. Becquart and C. Domain, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B **255**, 23 (2007).
- [3] A. Takayama *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 01AL03 (2013).
- [4] A.M. Ito *et al.*, J. Nucl. Mater. **463**, 109 (2015).
- [5] T. Tamura *et al.*, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **22**, 015002 (2014).
- [6] F. Sefta *et al.*, Nucl. Fusion **53**, 073015 (2013).
- [7] R. Kobayashi *et al.*, J. Nucl. Mater. **463**, 1071 (2015).
- [8] K.O.E. Henriksson *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **244**, 377 (2006).
- [9] A.M. Ito *et al.*, Phys. Scripta **T159**, 014062 (2014).
- [10] C.S. Becquart and C. Domain, Phys. Rev. Lett. **97**, 196402 (2006).
- [11] A.M. Ito *et al.*, Nucl. Mater. Energy **12**, 353 (2017).
- [12] Y.L. Zhou *et al.*, J. Nucl. Mater. **446**, 49 (2014).
- [13] T. Tamura, (*private communication*).
- [14] K.D. Hammond *et al.*, Acta Mater. **144**, 561 (2018).
- [15] A.M. Ito *et al.*, Nucl. Fusion **55**, 073013 (2015).
- [16] M. Yajima *et al.*, Plasma Sci. Technol. **15**, 282 (2013).
- [17] A.M. Ito *et al.*, Plasma Fusion Res. **13**, 340361 (2018).
- [18] Y. Oda *et al.*, Plasma Fusion Res. **9**, 3401117 (2014).



小特集 ヘリウムプラズマで誘起する金属表面の繊維状ナノ構造

5. タングステン繊維状ナノ構造の光触媒への応用

5. Application of an Arborescens Nanostructured Tungsten for a Photocatalyst

吉田 朋子

YOSHIDA Tomoko

大阪市立大学複合先端研究機構

(原稿受付：2018年2月16日)

ヘリウムプラズマ照射によりタンゲステン板表面に生成した樹枝状ナノ構造を酸化処理することによって、比表面積の大きな酸化タンゲステンナノ材料を作製した。この材料の表面構造・組成や光学特性を調べ、光触媒としての活性を評価した結果、紫外～近赤外の広帯域光を吸収し、メチレンブルー脱色反応を進行させる光触媒として機能することを見出した。光触媒としての活性や耐久性は、試料表面の酸化割合に依存することも明らかになった。

Keywords:

He plasma, tungsten, WO_3 , nanostructure, photocatalyst, XPS, S K-edge XAFS

5.1 はじめに

酸化タンゲステン (WO_3) は、470 nm までの光吸収を有することから、太陽光や蛍光灯を利用できる光触媒としての開発が期待されている。しかし、市販の WO_3 粉末の比表面積は $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度であり、一般的に利用されている酸化チタン光触媒 ($100\sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度) に比べてかなり小さい。また WO_3 はバンドギャップが低く、酸化還元力が弱いことから、有機物を分解しにくいという問題点がある[1]。

一方、プラズマ工学分野では、ダイバータ候補材であるタンゲステン (W) に特定の条件でヘリウム (He) プラズマを照射すると、W 表面にナノメートルサイズの樹枝状構造が発現することが最近見出された[2-4]。樹枝状構造化した W はプラズマ中に混入しやすいため、ダイバータ材としては深刻な問題となるが、樹枝状表面は、通常の W と比べて高表面積であり、触媒として利用価値のある材料になり得る。さらに、光触媒のナノ構造化はバンドギャップの広がりにより材料の酸化・還元電位を変えるため、有機物分解活性を向上させることも期待できる。

本研究では、プラズマ照射をタンゲステン表面ナノ構造化の新しい手法として捉え、この樹枝状タンゲステンを酸化して得られる WO_3 を使って高活性且つ新奇な太陽光応答型光触媒を開発しようと考えた。具体的には、He プラズマ照射を行った W 板表面を酸化処理することによって比表面積の大きな WO_3 ナノ材料を作製し、この材料の表面構造や光学特性を調べ、光触媒としての活性を評価した。

5.2 実験

5.2.1 He プラズマ照射

定常で高密度プラズマの生成が可能である直線型ダイ

バータプラズマ模擬試験装置 NAGDIS-II を用いて W 板に対して He プラズマ照射を行った。8 mm × 8 mm に切断した単結晶 W 板に He プラズマを入射エネルギー $65\sim 80 \text{ eV}$ で $5 \times 10^{25} \sim 2.5 \times 10^{26} / \text{m}^2$ 照射し、樹枝状ナノ構造を形成させた。照射時の試料表面温度は $1300\sim 1700 \text{ K}$ であった。プラズマ照射後の試料を大気中で酸化または加熱処理し、表面酸化割合の異なる試料を作製した。各試料の酸化割合は以下に示す W の X 線光電子 (XPS) スペクトルの測定から求めた。

5.2.2 メチレンブルー (MB) 脱色実験

各試料について、光照射下での MB 水溶液 ($10 \mu\text{mol/L}$, 2.0 mL) 脱色実験による光触媒活性評価を行った。今回のように表面積の小さな光触媒の活性を評価する際には、反応分子の濃度変化を高精度で分析するため、MB の脱色実験を選択した。照射光波長は 300 W の Xe ランプの光をミラーモジュールとカットフィルターを用いて 1.55 eV 以下に限定した。その際の光量は $30 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ であった。また試料を MB 水溶液に入れ、光照射を行わずに MB 分子を試料に吸着させる吸着実験も参照実験として行った。

5.2.3 キャラクターゼーション

MB 脱色反応前後及び MB 吸着実験前後における試料表面の元素組成比・酸化状態・構造の変化を調べるために、以下に示す条件で拡散反射スペクトル、XPS、X 線吸収端近傍微細構造 (XANES) 測定および SEM 観察を行った。

拡散反射スペクトルは光吸収分光光度計 (V-610, JASCO) を用いて室温で測定した。XPS スペクトルの測定は光電子分光装置 (ESCA-3300, SHIMADZU) を用いて行った。励起 X 線として $\text{AlK}\alpha$ 線 (1486.6 eV) を用い、

C1s 領域 (1s 軌道の電子励起), O1s 領域 (1s 軌道の電子励起), W4f 領域 (4f 軌道の電子励起) のスペクトルを測定した. スペクトルのエネルギー補正は, 各試料について C1s 領域のスペクトルに現れる不純物炭素由来のピーク (284.6 eV) を基準として行った. 走査電子顕微鏡 (SEM) 像は, 電界放出型走査電子顕微鏡 (S-4300, HITACHI) を用いて真空下 (10^{-5} Pa 以下) 室温で撮影した. MB 分子中の S 原子を対象とした X 線吸収端近傍構造 (S K-edge XANES) スペクトルの測定をあいしシンクロトロン光センター BL6N1 にて二結晶分光器 InSb (111) を用いて行った. MB の脱色反応前後と MB 吸着反応前後の計四つの MB 水溶液を He ガス雰囲気下に置き, これら試料の SK-edge XANES スペクトルを SDD 検出器を用いて部分蛍光収量法により測定した[5].

5.3 結果及び考察

5.3.1 樹枝状ナノ構造化タングステンの生成

図 1 に He プラズマ照射前後における W 板の拡散反射スペクトルを示す. 照射後には W 板表面が黒色化し, 拡散反射スペクトルにおいても, 照射後には紫外から赤外にわたる広波長領域の吸光度が顕著に増加している.

He プラズマ照射後の W 表面は前章までで取り上げた繊維状ナノ構造と同様の構造が生成しており, 樹枝の幅は数十 nm 程度であった. ナノ構造生成によって表面積も増加

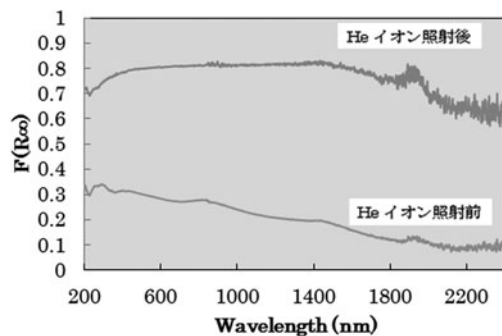


図 1 He イオン照射前後におけるタングステン板の拡散反射スペクトル.

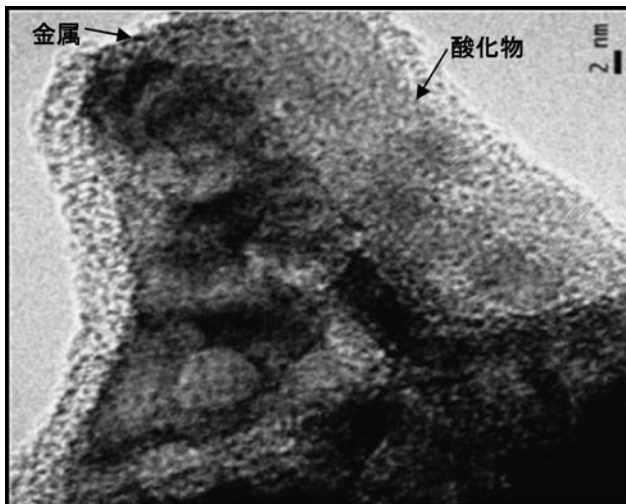


図 2 樹枝状ナノ構造化タングステンの TEM 像.

しており, Kr ガスを用いた B.E.T. 測定から, He プラズマ照射後の試料の比表面積は照射前に比べて 13~27 倍に増加することが明らかになった[6].

図 2 に樹枝先端を拡大した TEM 像を示す. W 表面に数 nm の酸化膜が覆っている部分と金属がむき出しになっている部分があり, 照射後に大気に曝された結果一部表面が酸化されたことを示している. またナノ構造体内部には He バブルが存在していることも確認できた.

He プラズマ照射による W 表面の局所的な構造変化についても W L₃-edge EXAFS 測定から調べたが, 照射後試料の広域 X 線吸収端微細構造 (EXAFS) スペクトルはタングステンバルクのものとほぼ同じであった. 樹枝状ナノ構造を構成する W 原子は殆どが 0 価の金属原子であり, また W 原子周辺の局所構造は維持されると言える.

5.3.2 樹枝状ナノ構造化タングステンをを用いた MB 脱色反応

He プラズマ照射後の試料を大気中で酸化または加熱処理し, 表面酸化割合 20%, 35%, 60%, 100% の試料を作製した. 図 3 に表面酸化割合の異なる各試料について近赤外光照射下で MB 脱色実験を行い, その活性を比較した結果を示す. 表面酸化割合が 60% までは酸化割合が増加するにつれて反応速度も増加したが, 酸化割合が 100% では反応速度が低下した. ここで, 表面酸化 100% の試料が反応速度は小さいものの活性を示したことから, 少なくとも WO₃ は活性サイトの一つと言える. 表面酸化 60% の試料が最も反応速度が大きかったことから, W (0) - WO₃ 界面がもう一つの活性サイトであり, WO₃ に比べて高活性であると予想される[7, 8].

この反応メカニズムについて以下のように考察した. WO₃ のバンドギャップは 2.5 eV であり, ナノ構造化による量子サイズ効果でさらに拡大することや, この He プラズマ処理した試料では 1.55 eV 以下という低エネルギーの光照射下で触媒活性を示したことを考慮すると, WO₃ のバンド間で電子励起による反応は進行していないと考えられる. すなわち, TiO₂ 等の半導体光触媒で提案されているものとは異なるメカニズムで反応が進行したと言える. 金属をナノサイズ化すると局在表面プラズモン共鳴が起こり可

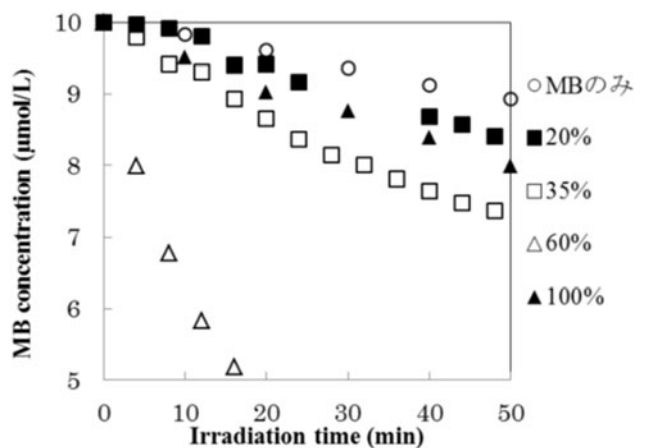


図 3 表面酸化割合の異なる試料を用いたメチレンブルー脱色反応結果.

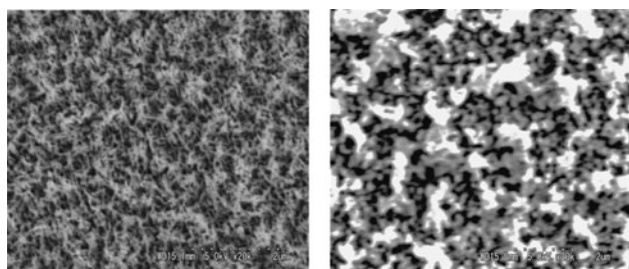


図4 (a) 表面酸化60%試料の(左)反応前、及び(右)反応後のSEM像 (参考文献[7]の図8を引用)。

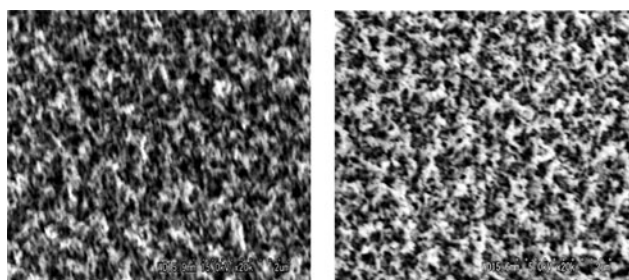


図4 (b) 表面酸化100%試料の(左)反応前、及び(右)反応後のSEM像 (参考文献[7]の図8を引用)。

視・近赤外光を吸収するという報告を考慮すると[9], ナノ構造化したW(0)サイトが光を吸収し, 生じた励起電子がナノ構造化WO₃の伝導帯に注入されることによって反応が進行したと推測した. ゆえに, 励起電子の移動が効率的に起こるW-WO₃界面での活性が高く, W(0)サイトから離れたWO₃サイトでは反応効率が低いと考えた.

5.3.3 MB 脱色反応前後における樹枝状ナノ構造化タングステンの変化

次にMBの脱色反応を繰り返し行い, 試料の耐久性を評価したところ, 表面酸化20%, 60%の部分酸化試料は2回目の反応では反応速度が著しく低下することが判明した. 一方, 表面酸化100%の試料は1回目と2回目の反応で大きな差は見られず, 劣化は認められなかった. この試料劣化の原因について調べるために, MB脱色反応前後の各試料についてW4f, C1s, O1s領域のXPSスペクトルを測定し試料表面の組成比を算出した. その結果, 表面酸化20%, 60%試料は, 反応後で表面の炭素割合が増えていることから, MB分子の吸着が起きていると推測した. またどちらの試料でも, W(0)に対するW(6⁺)の量は反応後で増加したことから, 表面に存在していたW(0)が反応中に酸化されていることが明らかとなった. 一方, 表面酸化100%試料では, 反応後に炭素割合が減少しており, MB分子が殆ど吸着していないこと, 表面不純物が主に光触媒の浄化作用により除去されたことが考えられる.

図4にMB脱色反応前後に測定した表面酸化60%, 100%試料のSEM像を示す. 表面酸化60%の試料は, 反応前では試料表面における樹枝状構造の幅は40 nm程度であったが, 反応後はこの幅が増大していることがわかった. 表面酸化100%の試料では, 加熱処理したことによって樹枝状構造の幅は75 nm程度に多少増大しているが, MB反応前後での樹枝状構造の変化は認められなかった. これらの結

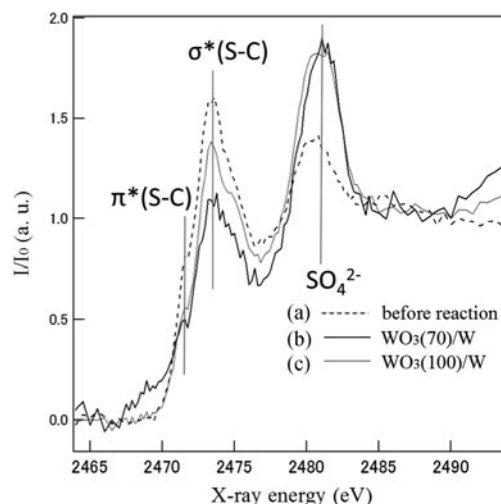


図5 MB水溶液(反応前)及びWO₃(70)/WまたはWO₃(100)/W存在下における光照射後のMB水溶液のSK-edge XANESスペクトル (参考文献[15]の図4(a)を引用)。

果から, MB分子のW(0)-WO₃界面への化学吸着やW(0)サイトの酸化によるW(0)-WO₃界面の面積の減少が劣化の原因であると推察される. 以上からW(0)-WO₃界面では反応が速やかに進行するが劣化が起こりやすいことがわかった. 一方WO₃サイトではMBの吸着や活性サイトの劣化が認められなかった. このことからWO₃サイトは低活性ではあるものの安定なサイトであることが示唆された.

5.3.4 MB水溶液及び試料表面吸着種のSK-edge XANES 測定

MB脱色実験は簡便で反応が速やかに進行する利点がある一方で, MB分子の試料への吸着によってもMB水溶液の脱色が起こることからMB分子の分解が進行しているかどうかは単純に判断できない[10]. そのため, 光触媒反応が実際に進行しているかを確認するには, MB脱色反応後におけるMB分子の状態を明らかにする必要がある. また上述したように, 一部の試料は反応中に劣化しているので反応後の試料表面に吸着したMB分子の状態も観察することにした. 具体的には, 反応前後のMB水溶液と反応後の試料表面吸着種に対して, MB分子中に含まれる硫黄を対象としたXANES測定を行った.

ここでは, 表面酸化割合70%試料(WO₃(70)/W:部分酸化試料)と表面酸化割合100%試料(WO₃(100)/W:完全酸化試料)を用いてMB脱色実験とMB吸着実験を行った. 図5, 6にMB脱色反応前後とMB吸着実験前後におけるMB水溶液のSK-edge XANESスペクトルを示す. 反応前のMB水溶液のスペクトル(a)では, 2471.6 eVと2473.4 eVにMB分子に含まれるS-C結合に由来する π^* と σ^* の吸収ピークが観察されている[11, 12]. 反応前(a)と比べて光触媒反応後のMB水溶液のスペクトル(b, c)では, $\pi^*(S-C)$ と $\sigma^*(S-C)$ のピークが減少し, 2475 eV付近の $\sigma^*(S-O)$ のshoulderピークが明確になっている. また, 試料表面のSK-edge XANESスペクトル(図7)にも $\sigma^*(S-O)$ のピークが存在することから, MB分子の試料への吸着は, 分子中の硫黄が水もしくはWO₃由来の酸素と結合するこ

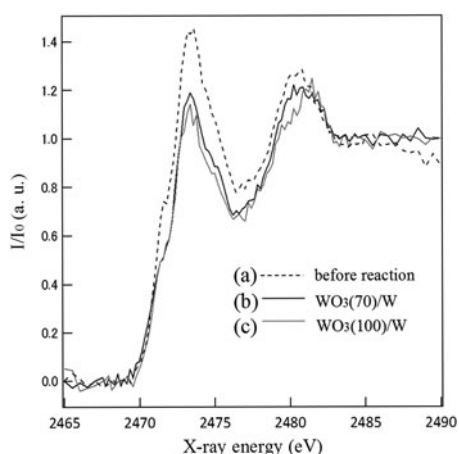


図6 MB水溶液(反応前)及びWO₃(70)/WまたはWO₃(100)/Wとの吸着反応後のMB水溶液のSK-edge XANESスペクトル(参考文献[15]の図4(b)を引用)。

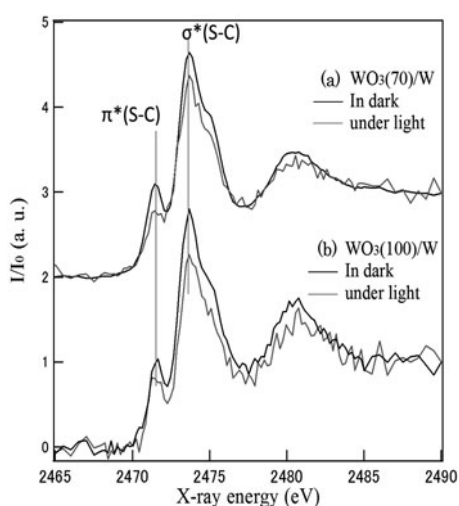


図7 光照射後と吸着反応後におけるWO₃(70)/WとWO₃(100)/W表面のMB吸着種のSK-edge XANESスペクトル(参考文献[15]の図5を引用)。

とで起こり、その後分子中のS-C結合が切れ、S-O結合を保ったまま脱離していることが示唆される。さらにスペクトル(b, c)中で2481.4 eVにSO₄²⁻に帰属されるピークが観測されていることから[13], 光触媒反応により分解されたMB分子中の硫黄の化学状態は最終的にSO₄²⁻になると考えられる。

これに対して、図6に示されるように暗室に静置し吸着反応を促したMB水溶液のSK-edge XANESスペクトルにはSO₄²⁻由来のピークが観測されていない。すなわち、MB分子は試料に吸着した後光照射をすることで、MB分子中の硫黄がSO₄²⁻になることがわかる。スペクトル(c)に比べ、スペクトル(b)の方は σ^* (S-C)由来のピークが減少していることから、部分酸化試料(WO₃-W界面が多い試料)の方が完全酸化試料よりもMB分子の分解が速いと理解できる。

一方、暗室下で吸着反応を促した試料表面のXANESスペクトルはMB水溶液のスペクトルと比較して π^* (S-C)由来のピークが鋭くなっている(図7)。この特徴的なピークはMB粉末のスペクトルと似ていたことから、吸着反応中にMB分子はお互いに π - π 相互作用によって凝集しスタッキング構造を形成していることが予想される[14]。また反応前のMB水溶液のスペクトルと比較すると、2475 eVの σ^* (S-O)に帰属されるピークが吸着反応後に増加していることから、いくつかのMB分子はS-O-Wの結合を形成し試料表面に固定されている可能性がある。

吸着反応後と光反応後のスペクトルを比較すると(図7)光反応後の方が π^* (S-C)と σ^* (S-C)のピークが減少している。すなわち光照射により試料表面に吸着したMB分子のS-C結合が切断されていると考えられる。以上のように、樹枝状ナノ構造化タングステンを用いて近赤外光照射を行うとMB分子の分解が進行することを確認できた。

5.4 まとめ

Heプラズマ照射により樹枝状ナノ構造を形成させたタングステンを酸化させることで得られる樹枝状構造WO₃を光触媒として応用し、実際に近赤外光照射下でメチレンブルー(MB)の脱色反応進行させることに成功した。表面酸化割合を様々に変えた試料を作製し、反応速度を比較した結果、この試料には高活性であるがMB分子の吸着によって劣化しやすいW-WO₃界面サイトと低活性であるが安定なWO₃サイトが存在することが明らかになった。

またMB分子内のS原子を対象としたSK-edge XANESスペクトルの測定を行うことによって、MB分子は反応中に分解し最終的にはSO₄²⁻となっていることを確認した。現段階では、この反応はナノ構造化したW(0)サイトが近赤外光を吸収し、生じた励起電子がナノ構造化WO₃の伝導帯に注入されることによって進行すると推測しているが、今後は反応メカニズムについての詳細な理解と試料劣化の抑制が重要な研究課題となろう。

参考文献

- [1] R. Abe *et al.*, J. Amer. Chem. Soc. **130**, 7780 (2008).
- [2] S. Kajita *et al.*, Nucl. Fusion. **49**, 032002 (2009).
- [3] S. Takamura *et al.*, J. Plasma Fusion Res. **1**, 051 (2006).
- [4] S. Takamura *et al.*, J. Nucl. Mater. **415**, 100 (2011).
- [5] S. Yagi *et al.*, Surf. Interface Anal. **36**, 1064 (2004).
- [6] M. Yajima *et al.*, J. Nucl. Mater. **438**, S1142 (2013).
- [7] K. Komori *et al.*, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **12**, 343 (2014).
- [8] S. Kajita *et al.*, Phys. Lett. A **378**, 2533 (2014).
- [9] S. Linic *et al.*, Nature Mater. **10**, 911 (2011).
- [10] X. Yan *et al.*, Chem. Phys. Lett. **429**, 606 (2006).
- [11] G.N. George *et al.*, J. Phys. Chem. A **118**, 7796 (2014).
- [12] B. Flemmig *et al.*, Chem. Phys. **270**, 405 (2001).
- [13] H. Sekiyama *et al.*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **59**, 575 (1986).
- [14] H.E. Marr and J.M. Stewart, Acta Cryst. B **29**, 847 (1973).

小特集 ヘリウムプラズマで誘起する金属表面の繊維状ナノ構造

6. タングステン繊維状ナノ構造を用いたミュオニウム生成

6. Muonium Production Using a Tungsten Fuzzy Structure

藪内 敦, 大野哲靖¹⁾, 三宅康博²⁾, 池戸 豊²⁾, 下村浩一郎²⁾, 西山樟生²⁾,
小嶋健児²⁾, 河村成肇²⁾, STRASSER Patrick²⁾, 藤森 寛²⁾, 牧村俊助²⁾,
中村惇平²⁾, 齊藤直人³⁾, 三部 勉³⁾, 大谷将士³⁾, 神田聡太郎⁴⁾,
西村昇一郎⁵⁾, 北村 遼⁵⁾, 長嶋泰之⁶⁾, 鈴木卓爾⁶⁾, 長友 傑⁴⁾
YABUUCHI Atsushi, OHNO Noriyasu¹⁾, MIYAKE Yasuhiro²⁾, IKEDO Yutaka²⁾,
SHIMOMURA Koichiro²⁾, NISHIYAMA Kusuo²⁾, KOJIMA Kenji²⁾, KAWAMURA Naritoshi²⁾,
STRASSER Patrick²⁾, FUJIMORI Hiroshi²⁾, MAKIMURA Shunsuke²⁾, NAKAMURA Jumpei²⁾,
SAITO Naoto³⁾, MIBE Tsuyoshi³⁾, OTANI Masashi³⁾, KANDA Sohtaro⁴⁾, NISHIMURA Shoichiro⁵⁾,
KITAMURA Ryo⁵⁾, NAGASHIMA Yasuyuki⁶⁾, SUZUKI Takuji⁶⁾ and NAGATOMO Takashi⁴⁾

京都大学複合原子力科学研究所, ¹⁾名古屋大学大学院工学研究科,

²⁾高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所, ³⁾高エネルギー加速器研究機構素粒子原子核研究所,

⁴⁾理化学研究所仁科加速器研究センター, ⁵⁾東京大学大学院理学系研究科, ⁶⁾東京理科大学理学部

(原稿受付: 2018年2月20日)

大強度陽子加速器施設J-PARC ミュオン科学実験施設ではエネルギー可変 (0.05–60 keV) の超低速ミュオンビームを得るために, 4 MeV ミュオンを加熱タングステン箔に打ち込み停止させ, タングステン表面から放出される熱ミュオニウムを利用している. ミュオニウムを生成する他の物質で近年, 表面積増大加工を施すことでミュオニウム放出量がおおよそ10倍になることが見出された. 本章では, 繊維状ナノ構造を形成し表面積を増大させたタングステン箔をミュオニウム生成標的として利用した際のミュオニウム放出量を調べた実験について紹介する.

Keywords:

muon, thermal muonium, ultra-slow muon beam, tungsten fuzzy structure, large surface area

6.1 はじめに

ミュオンは陽子の約 1/9, 電子の約200倍の質量を持つ素粒子であり, 平均 2.2 μ s の寿命で崩壊する. 電荷が正のミュオン (μ^+) は, 崩壊時のスピンの向きに平均 30 MeV の高エネルギー陽電子を放出する. そのため, スピン偏極したミュオンビームを物質に打ち込み, 放出される陽電子の方向の時間変化を観測することで, μ^+ が物質中で感じる内部磁場を捉えることができる (ミュオンスピン回転 (μ SR) 法[1]). また, 電荷が負のミュオン (μ^-) は物質中に打ち込まれると原子に捕獲され, μ^- が基底状態へ遷移する過程で特性 X 線を放出する. このミュオン捕獲特性 X 線は電子の場合と比べ200倍の高エネルギーのものが放出され透過力が高いことから, 試料深部の元素分析や試料が容器に覆われたままの状態での元素分析を可能にする[2].

大強度陽子加速器施設 J-PARC のミュオン科学実験施設 MUSE には現在建設中のビームラインを含め4つのミュオンビームラインが整備され, 上記のような物質科学研究や素粒子原子核物理学研究のために供されている[3-5]. そのうちの1つである超低速ミュオンビームラインでは

ビームラインの途中に高温に加熱したタングステン (W) 箔を設置し, 熱エネルギーのミュオニウム Mu (μ^+ と e^- の束縛状態) を生成することで超低速ミュオンを得ている.

熱 Mu は, 一旦 W 箔に打ち込まれ停止した μ^+ のうち固体内を拡散し W 表面まで到達した一部の μ^+ が表面で電子を1つ受け取り, Mu となり熱エネルギーで真空中に放出される現象を利用して生成している. そのため W 箔の表面積の拡大が, 真空中に放出される熱 Mu 量の増大につながることを期待される. 本章では大表面積を有する繊維状ナノ構造 W からの熱 Mu 放出について調べた実験について紹介する.

6.2 J-PARC 超低速ミュオンビームライン

はじめに超低速ミュオンビームを作る意義と, J-PARC MUSE における超低速ミュオンビームの形成方法, そこでの W 箔の役割について簡単に説明したい. J-PARC MUSE では加速器から供給される, エネルギー 3 GeV, 電流 333 μ A (目標値), 繰り返し周期 25 Hz のパルス陽子ビームを厚さ 20 mm のグラファイト標的に衝突させ, 核反応に

Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University, Kumatori, OSAKA 590-0494, Japan

Corresponding author's e-mail: yabuuchi@rri.kyoto-u.ac.jp

よりパイオンと呼ばれる粒子を生成する[6]。パイオンは平均寿命 26 ns で崩壊しミュオンを放出する。グラファイト標の内では停止した正パイオンが放出するおよそ 4 MeV の μ^+ をビームとして取り出し、実験エリアまで輸送することで物質科学研究等に利用している。このようなミュオンは比較的エネルギーが低いことから低速ミュオンと呼ばれている。しかし低速ミュオンといえども、試料への打ち込み深さは 0.1–1 mm 程度に達するため測定対象はバルク試料となり、薄膜試料や試料表面近傍、試料内部の深さ分布に着目した研究に利用することはできない。そのため低速ミュオンビームよりも更に低エネルギーで、エネルギー分散も小さなビームが求められ[7]、J-PARC MUSE に超低速ミュオンビームラインが建設された[8-12]。

J-PARC MUSE における超低速ミュオン生成プロセスの概念図を図 1 に示す。J-PARC MUSE の超低速ミュオンビームラインでは、エネルギー 4 MeV の低速ミュオンを通電加熱により 2000℃ 程度に加熱した W 箔へ入射させ停止させる。 μ^+ は W 箔中で厚さ方向に分布を持って停止するが、入射面の反対側の表面近傍で停止する μ^+ の数が最大になるように（言い換えると、入射 μ^+ の約半数が W 箔で停止するように）箔の厚さ、入射ミュオンのエネルギーを調整すると、箔で停止した μ^+ の 4 % 程度が W 箔表面で電子を受け取り、熱エネルギー (0.2 eV) で Mu として真空中に放出されることが知られている[13-15]。繰り返し周期 25 Hz のパルス陽子ビームから生み出された低速ミュオンビームもパルスビームであり、この熱 Mu もパルス状に放出される。そこで、熱 Mu 放出に同期させたパルスレーザーを照射することで Mu をイオン化し、熱エネルギーの μ^+ (超低速ミュオン) を得る[16-18]。生成した超低速ミュオンは 30 keV 程度まで加速され、実験エリアまで静電輸送される[19]。最後に試料・測定系を含めた実験エリア全体に ± 30 keV の加速・減速電圧を印加することで μ^+ の試料への入射エネルギーを 0.05–60 keV の範囲で制御することを可能にしている。また、このエネルギー分散の小さい高品質な超低速ミュオンビームを最大 10 MeV まで再加速することで、電子の 200 倍の質量を持つミュオンの透

過能を生かした透過型ミュオン顕微鏡を開発する計画も始まっている[20]。

J-PARC MUSE 超低速ミュオンビームラインでは加熱 W 箔を用いて Mu を生成しているが、更にエネルギー分散の小さなミュオンビームが得られるシリカエアロゲルも Mu 生成標的の候補材料として注目されている[21-24]。シリカエアロゲルは室温でも Mu を放出するため、更に低エネルギーの μ^+ (0.025 eV) を得ることが可能になる。シリカエアロゲル標的からの Mu 放出量は加熱 W 箔標的の場合と比べると 1 桁小さいことが弱点であったが、レーザーアブレーション加工によりシリカエアロゲル表面に微細な穴（直径 270 μm 、深さ 4.5–5 mm、ピッチ 300 μm ）を多数開け表面積を増大させることで、Mu 放出量を表面未加工のシリカエアロゲルと比べて 10 倍近い 3 % まで増強できることが近年見出された[23, 24]。そのため、もとよりシリカエアロゲルよりも Mu 放出効率の高い W 箔の表面積を増大させることで、より一層高効率な Mu 生成標的となることが期待される。

図 2 に通常のフラットな表面を持つ W 箔および繊維状ナノ構造層を有する W 箔へ 3.6 MeV の低速ミュオンを入射させた際のミュオン停止プロファイル計算例を示す。仮に W 表面から深さ 300 nm の領域内で停止した μ^+ が表面まで到達し Mu として放出され得ると考えると、繊維状ナノ構造内で停止した μ^+ はすべて Mu として放出され得る μ^+ となる。そのため、Mu として放出され得る μ^+ の総数は、この計算例では繊維状ナノ構造層を形成することにより 8 倍に増大することになる。そこで本研究では、ヘリウムプラズマ照射により表面に繊維状ナノ構造層を形成した W 箔からの Mu 放出について調べた。

6.3 実験方法

W 箔表面への繊維状ナノ構造層の形成は、NAGDIS-I [25-27]を用いて行った。厚さ 50 μm の W 箔（純度 99.95%）に -100 V のバイアスを印加し、ヘリウムプラズマ中に 12 時間暴露した。ヘリウムプラズマ照射中の W 箔の温度は 1200 K であった。ヘリウムプラズマ照射後 W 箔の表面および断面 SEM 像を図 3 に示す。W 箔表面に厚さ 3 μm 程度の繊維状ナノ構造層が形成されていることが確認された。

Mu 生成実験は J-PARC MUSE D ラインの D2 実験エリアで行った。ビームライン末端に図 4 に示すような真空チャンバーを接続した。この Mu 生成チャンバー内部に繊維状ナノ構造形成 W 箔を、ナノ構造形成面がビームライン下流側（低速ミュオンビーム入射面と反対側）に来るように設置した。入射させる低速ミュオンビームは、約半数の μ^+ が W 箔で停止するよう（Mu 放出面近傍で停止する μ^+ 数が最大となるよう）エネルギーを調整し 3.4 MeV とした。熱エネルギーで真空中に放出された Mu 中の μ^+ は、W 箔から数十 mm 下流に漂った後に崩壊し高エネルギー陽電子を放出する。チャンバー側面に複数のシンチレーションファイバーと Multi-Pixel Photon Counter (MPPC) から構成されるホドスコープ[28]を設置し、陽電子がチャンバー内のどの位置から放出されたかを観測した。この実験にお



図 1 超低速ミュオン生成プロセスの概念図。

いてはビーム軸方向に z 軸を取り, Mu 生成標的位置を $z=0$ としている. チャンバー側面には崩壊陽電子の軌跡に影響を与えないよう, 直径 200 mm, 厚さ 300 μm の Al ウィンドウを備えている. チャンバー内の W 箔はビームパルス周期 25 Hz に同期させたパルス電源により通電加熱ができるようになっており, 通電による磁場の影響を避けるためビームパルス到来時には通電がオフとなるパルス電流で加熱した. 以上のようなセットアップにより, 繊維状ナノ構造 W 箔の温度を室温, 1200 K および 2300 K にした際のミュオン崩壊陽電子の放出数, 放出時刻, 放出位置をホドスコープを用いて測定した. ただし, 2300 K では繊維状ナ

ノ構造は失われ通常のフラットな表面の W 箔を用いた場合と同等となっていることに注意する必要がある.

6.4 結果および考察

図 5 (a) に Mu 生成標的 ($z=0$ mm) を含む全 z 領域 ($-250 \leq z < 250$ mm) から放出された陽電子検出イベントを用いて作成したミュオン崩壊スペクトル (陽電子検出イベント数の時間変化) を示す. 別に行った室温 μSR 実験より, 室温では繊維状ナノ構造 W で Mu は生成しないことを確認しており (これは通常のフラットな W 箔の場合も同様である), 室温で検出される陽電子は真空中を飛行中に崩壊した μ^+ , もしくは Mu 生成標的内で停止して崩壊した μ^+ に由来する. 1200 K および 2300 K で検出される陽電子にはそれらに加え, Mu 生成標的から熱エネルギーで真空中に放出された Mu 中の μ^+ 由来のものを含んでいる. これらのスペクトルはそれぞれ全 z 領域から得た陽電子検出イベントの総数で規格化しているため, 室温, 1200 K, 2300 K の条件で得た 3 つのスペクトルは重なる.

次に, Mu 生成標的より下流の真空領域である $20 \leq z < 50$ mm の空間領域から放出された陽電子検出イベントを用いて作成したミュオン崩壊スペクトルを図 5 (a)

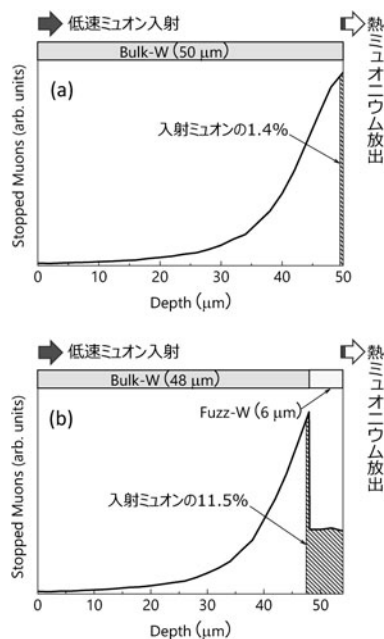


図 2 通常のフラットな表面を持つ W 箔および表面に厚さ 6 μm の繊維状ナノ構造層を有する W 箔へ 3.6 MeV の低速ミュオンを入射させた際のミュオン停止プロファイル計算例. 本実験のセットアップ (図 4 参照) と同等となるよう, 真空分離 SUS 箔 (50 μm), 熱遮蔽 W 箔 (50 μm) を透過後に Mu 生成 W 箔へ入射する条件で計算している. また, 繊維状ナノ構造層のかさ密度は W バルクの 1/3 として計算した. W 表面から深さ 300 nm の領域で停止する μ^+ を斜線部で示している.

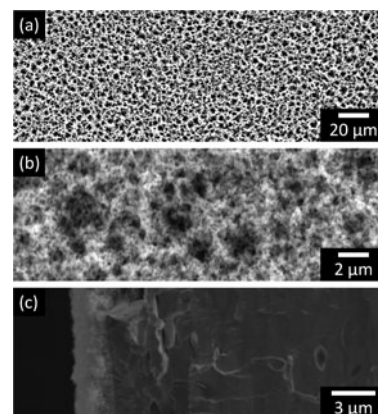


図 3 本実験で用いた繊維状ナノ構造層形成 W 箔の (a), (b) 表面 SEM 像, (c) 断面 SEM 像.

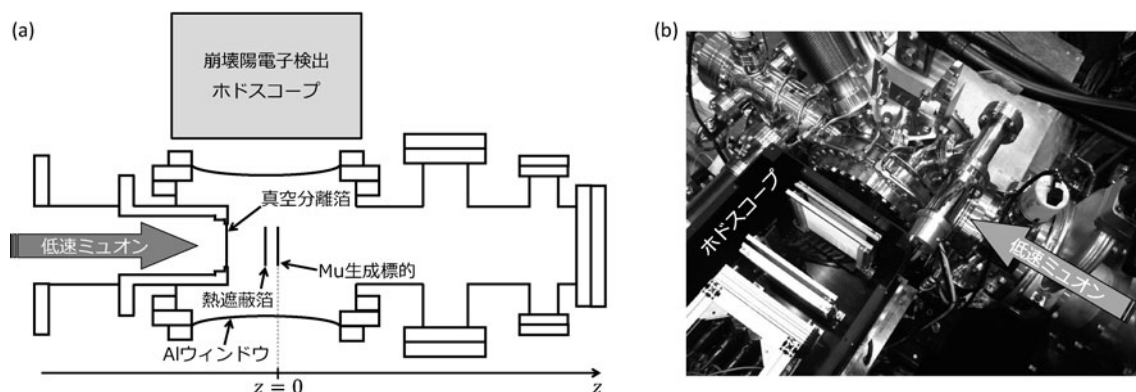


図 4 本実験で使用した Mu 生成チャンバーの (a) 概略図および (b) チャンバーを上から見た写真. Mu 生成標的 (繊維状ナノ構造層形成 W 箔) の手前には, 熱遮蔽のための W 箔 (50 μm) およびビームライン上流側との真空分離のための SUS 箔 (50 μm) を設置しており, 低速ミュオンビームはこれらの箔を透過後に Mu 生成標的に入射する.

と同じ値で規格化したものを図 5 (b) に示す。標的溫度が室温の場合と比べ、標的溫度 1200 K, 2300 K のときには陽電子検出イベント数が増大していることがわかる。標的溫度が室温のときに検出される陽電子は、Mu 生成標的を透過し $20 \leq z < 50$ mm の空間を飛行中に崩壊した μ^+ に由来する。一方、標的溫度 1200 K, 2300 K で検出される陽電子には上述のような μ^+ に加え、Mu 生成標的から放出され $20 \leq z < 50$ mm の空間を漂う Mu 中の μ^+ に由来するものも含まれている。図 5 (b) の結果は $20 \leq z < 50$ mm の空間を漂う Mu 中の μ^+ からの崩壊陽電子の分だけ、Mu を放出しない室温標的よりも陽電子検出イベント数が増大していることを示している。

真空中を漂う Mu 由来の陽電子検出イベントのみを取り出すために、図 5 (b) の 1200 K, 2300 K でのスペクトルから室温でのスペクトルを引いた差分スペクトルを図 5 (c) に示す。W 箔から放出される Mu の z 軸方向の速度分布 $f(v)$ は 1 次元マクスウェル分布

$$f(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \frac{1}{2} m v^2\right) \quad (1)$$

(m , k_B , T はそれぞれ Mu 原子の質量, ボルツマン定数, W 標的溫度) であるとする [13-15], 時刻 t において $z_1 \leq z < z_2$ の空間に存在する Mu の数 $N(t)$ は,

$$N(t) = N_0 \left(\int_{z_1/t}^{z_2/t} f(v) dv \right) \exp(-\lambda t) \quad (2)$$

と表される。ここで N_0 と λ はそれぞれ、時刻 $t=0$ (低速ミュオン入射直後) に $z=0$ (W 標的) において生成した Mu の数, およびミュオン崩壊速度 ($1/2.197 \mu\text{s}^{-1}$) である。式 (2) を図 3 (c) の差分スペクトルにフィッティングさせ、低速ミュオン入射直後に W 箔から放出された Mu の数 N_0 を求め、低速 μ^+ から熱 Mu への変換効率を算出した。その結果、標的溫度 1200 K および 2300 K においてそれぞれ、W 箔で停止した μ^+ の 1.7% および 5.5% が Mu として放出されていることがわかった。

通常のフラットな W 箔を用いて、Mu 放出量の標的溫度依存性を調べた過去の研究 [13] では、Mu 放出量が最大となる 2300 K の場合と比べ 1200 K での Mu 放出量は 10% まで減少することが示されている。一方、本研究で調べた繊維状ナノ構造を有する W 箔では 2300 K (この溫度ではナノ構造は失われ Mu 放出量は通常の W 箔と同等) の場合と比べて 1200 K でも 30% の Mu が放出されることが見出された。大表面積を有する繊維状ナノ構造形成 W 箔を Mu 生成標的として用いたことが、この標的溫度を 2300 K から 1200 K へ変化させた際の Mu 放出量減少率の違いをもたらしたことが示唆される。

6.5 まとめ

本章では表面に繊維状ナノ構造を形成した W 箔からの Mu 放出を J-PARC MUSE の低速ミュオンビームを用いて調べた実験について紹介した。限られたビームタイムの中での筆者の不手際もあり、繊維状ナノ構造の有無による

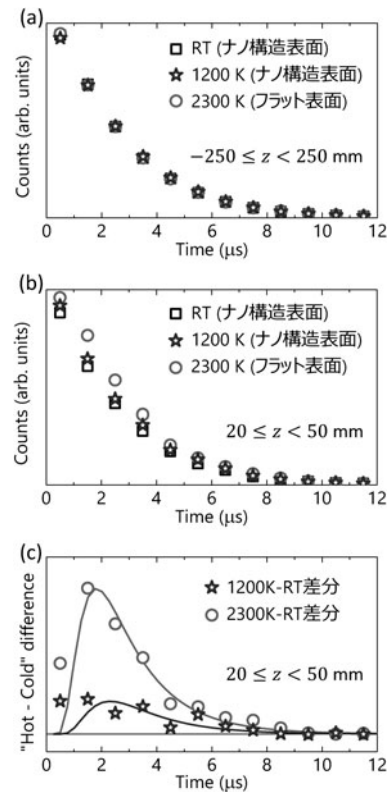


図 5 (a) 全 z 領域 ($-250 \leq z < 250$ mm) から放出された陽電子検出イベントを用いて作成したミュオン崩壊スペクトル。(b) $20 \leq z < 50$ mm の空間領域から放出された陽電子検出イベントを用いて作成したミュオン崩壊スペクトル。(c) $20 \leq z < 50$ mm の空間領域から放出された陽電子検出イベントを用いて作成した、1200 K, 2300 K でのミュオン崩壊スペクトルと、室温でのそれとの差分スペクトル (Mu 由来の陽電子に対応)。実線は式 (2) を用いてフィッティングした。

Mu 放出量の違いを直接比較したデータ (通常のフラットな W 箔からの 1200 K での Mu 放出量との比較) を得るまでには至っていないが、繊維状ナノ構造層の存在が Mu 放出量を増大させていることを示唆する結果が得られた。

一方で W 箔からの Mu 放出量は 2300 K で最大となることが知られており [13], ヘリウムプラズマ照射により表面加工を施した W 箔でも 2300 K まで加熱して使用できることが望ましい。しかし本研究で作製した繊維状ナノ構造では 2300 K まで加熱すると失われてしまう。Mu 生成標的として用いるという観点からは、表面積を増大させつつ、2300 K の高温でも保持される構造が望まれる。

謝 辞

本研究は共著者の他にも J-PARC 物質生命科学ディビジョン・ミュオンセクションの多くの方々にご指導・ご協力をいただきました。また、W 箔の SEM 観察に関しては、直江崇博士 (日本原子力研究開発機構) のご協力をいただきました。ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] S.J. Blundell, Contemp. Phys. **40**, 175 (1999).
- [2] M. Tampo *et al.*, JPS Conf. Proc. **8**, 036016 (2015).

- [3] Y. Miyake *et al.*, Physica B **404**, 957 (2009).
- [4] Y. Miyake *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **225**, 012036 (2010).
- [5] W. Higemoto *et al.*, Quantum Beam Sci. **1**, 11 (2017).
- [6] S. Makimura *et al.*, JPS Conf. Proc. **8**, 051002 (2015).
- [7] P. Bakule *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **266**, 335 (2008).
- [8] K. Nakahara *et al.*, AIP Conf. Proc. **981**, 312 (2008).
- [9] Y. Miyake *et al.*, JPS Conf. Proc. **2**, 010101 (2014).
- [10] T. Nagatomo *et al.*, JPS Conf. Proc. **2**, 010102 (2014).
- [11] Y. Ikedo *et al.*, JPS Conf. Proc. **2**, 010103 (2014).
- [12] P. Strasser *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **551**, 012065 (2014).
- [13] A.P. Mills, Jr. *et al.*, Phys. Rev. Lett. **56**, 1463 (1986).
- [14] A. Matsushita and K. Nagamine, Surf. Sci. **357-358**, 961 (1996).
- [15] A. Matsushita and K. Nagamine, Chem. Phys. Lett. **253**, 407 (1996).
- [16] K. Nagamine *et al.*, Phys. Rev. Lett. **74**, 4811 (1995).
- [17] Y. Miyake *et al.*, Hyperfine Interact. **216**, 79 (2013).
- [18] J. Nakamura *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **502**, 012042 (2014).
- [19] T. Adachi *et al.*, JPS Conf. Proc. **8**, 036017 (2015).
- [20] 三宅康博 他：日本物理学会2017年秋季大会講演概要, 24aB11-2.
- [21] P. Bakule *et al.*, Prog. Theor. Exp. Phys. 103C01 (2013).
- [22] T. Mibe *et al.*, JPS Conf. Proc. **2**, 010402 (2014).
- [23] G.A. Beer *et al.*, Prog. Theor. Exp. Phys. 091C01 (2014).
- [24] R. Kitamura *et al.*, JPS Conf. Proc. **8**, 025016 (2015).
- [25] S. Masuzaki and S. Takamura, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 2835 (1990).
- [26] 増崎 貴 他：電気学会論文誌 A **112**, 913 (1992).
- [27] S. Masuzaki *et al.*, J. Nucl. Mater. **223**, 286 (1995).
- [28] S. Kanda *et al.*, JPS Conf. Proc. **2**, 010404 (2014).



小特集 ヘリウムプラズマで誘起する金属表面の繊維状ナノ構造

7. 第6周期と第5周期の遷移金属における ヘリウム誘起ナノ構造の発生

7. Formation of He Induced Nano-Structure of Period 6 & 5 Transition Metals Research

上田 良夫, 大森 晃平, 伊庭野 健造, 伊藤 篤史¹⁾

UEDA Yoshio, OMORI Kohei, IBANO Kenzo and ITO Atsushi M.¹⁾

大阪大学大学院工学研究科, ¹⁾核融合科学研究所

(原稿受付: 2018年3月22日)

He 誘起ナノ繊維構造の形成を, 第5周期遷移金属 (Nb, Mo) と第6周期遷移金属 (Ta, W, Re, Ir, Pt) について同様のプラズマ照射条件 (フラックス, フルエンス, 規格化温度) で比較した. その結果, 剛性の高い (ヤング率の高い) 元素についてはナノ繊維構造が形成されることがわかった. また, 密度汎関数理論 (DFT) により He クラスターへの He 原子の結合エネルギーを評価し, ナノ繊維構造が形成される元素では, 結合エネルギーが高いことがわかった.

Keywords:

He induced nano-structure, Period 6 & 5 transition metals, DFT calculation, He bubbles

7.1 はじめに

これまではタングステンを対象として, He 誘起ナノ構造についての研究成果を紹介してきたが, 本章ではタングステン以外の遷移金属への He 照射影響について述べる. 特に実験結果については, ナノ構造の中でも Fuzz と呼ばれる数ミクロン以上の長さに成長する繊維構造に注目する. この構造の形成メカニズムについては, 2-4 章で現在までの研究成果が詳しく述べられているが, 未だにその理解は十分ではない. 特に, He バブルが形成された後のナノ構造の成長メカニズムについては, 今後さらに研究が必要であり, W 以外の金属の研究により新たな知見が得られる可能性がある.

さて, これまで様々な遷移金属において, He 誘起ナノ構造の研究は行われているが[1], He プラズマ照射条件をそろえた系統的な実験結果は少ない. そこで本研究では, フラックスやフルエンスなどの基礎的な実験条件をそろえて, このような異なった物性を持つ金属に形成されるナノ構造を系統的に比較することを試みた. これにより, 形成メカニズムのさらなる理解が進むことが期待される. また, この繊維状構造は, 複雑な3次元構造を有し, 大きな表面積を持っていることから, 触媒等の応用分野でも期待されており (5 章), 様々な金属, あるいは合金でナノ構造の制御方法が見いだせば, さらに応用研究が広がることが期待される. したがって, 異なった元素における He 誘起ナノ構造の系統的な研究を行うことは, 大きな意義があると考えられる.

このような現状を鑑みて, 第5周期と第6周期の遷移金属において, He プラズマ照射実験を行い, He 誘起ナノ構造について系統的な比較を行い, 特に第6周期の遷移金属 (Ta から Ir まで) の比較, および同じ属の金属の比較 (第5属, Ta と Nb, 第6属, W と Mo) を行った. さらにこれらの金属について, DFT 計算による金属中の He 凝集傾向について評価を行い, ナノ構造との対応性を調べた.

7.2 実験方法

本研究では ECR プラズマ装置を用いて He プラズマ照射を行った. He イオンフラックスは, $(1-2) \times 10^{21} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であり, 多くの実験で使用されている高密度プラズマ放電 (フラックス: $10^{22}-10^{23} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) に比べるとフラックスは低い. また, He フルエンスは, 約 $2 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$ ではほぼ同じ値にそろえている. He プラズマ誘起構造は, フラックスが低い場合, エネルギーが高い方が形成されやすいことがわかっており, そのため本実験ではやや高め of イオンエネルギーに設定している. 5 属金属 (Nb, Mo) では $\sim 80 \text{ eV}$, 6 属金属では $\sim 220 \text{ eV}$ である. これらのエネルギー条件は, スパッタリングの閾値以上であり, スパッタリングが完全には無視できない条件である. 具体的には, 2 体衝突コード (Tridyn) [2] (2 体衝突近似をベースとしたコード) で計算した平らな表面に対するスパッタリング率と実験 (質量損失から評価) から得られた値は表 1 のようになる.

実験で得られたスパッタリングは, ナノ繊維構造の損耗

表1 スパッタリング率[2].

元素名	Ta	W	Re	Ir	Nb	Mo
スパッタリング率 (Tridyn)	4×10^{-3}	3×10^{-3}	4×10^{-3}	9×10^{-3}	6×10^{-4}	2×10^{-3}
スパッタリング率 (実験)	9×10^{-4}	4×10^{-4}	2×10^{-4}	4×10^{-4}	—	—

や、再堆積によるナノ繊維構造の形成促進という両面の効果があるが、実際に測定したスパッタリング率は、シミュレーション計算値よりも1桁程度低く、本実験においてはスパッタされた粒子は表面形状変化によりほとんど再堆積していると考えられる。したがって、本研究の実験条件では、ナノ繊維構造はバルクから成長したもの（スパッタリングである程度成長が制限される）と再堆積原子により生じたものがあり、厳密に分けることはできない。ただ、ある程度ナノ繊維構造が基板から成長しないと再堆積の効果は見られないと考えられるので、本実験条件においてもナノ繊維構造の成長やその形状特性に関する一般的な結果は得られると考えられる。

7.3 実験結果

実験では、試料の規格化温度 T_N (T/T_m : ここで、 T は試料温度 (K) で、 T_m は融点 (K)) を変化させ、規格化温度が約 0.3 の近傍で、W, Re, Ir, および Mo については、ナノ繊維構造が形成することを確認した。また、Ta および Nb については、規格化温度を、0.20 から 0.35 までの間で変化させ、ナノ繊維構造が形成されないことを確認している。これらの金属元素について、規格化温度が 0.3 付近での、表面構造を図1と図2に示す。

図1より、Mo, W, Re, Ir については、太さ数 10 nm の繊維状構造が形成されているのが確認できる。一方で、図2より Nb と Ta については、ナノ繊維構造が形成されおらず、スパッタリングと He バブルに起因すると思われる、太く短い棒状の構造が見られる。さらに本実験条件下では、Mo と W についてはナノ繊維状構造層の厚みが、0.5~1 μm 程度と成長速度が遅いが、Re や Ir はこれらに比べて成長速度が速く、Re の場合には 100 μm 程度、Ir では

20 μm 程度の厚みを持つナノ繊維構造層が形成されている。

これまでに Ir 以外の He プラズマ照射影響については、報告があるが[2]、ほぼ同じ He フラックスと He フルエンス、および規格化温度で比較した実験例は本実験が初めてである。これらから、He プラズマ誘起ナノ構造は、原子番号が近い遷移元素であっても大きく異なることがわかる。なお、先行研究で、より高い He フラックスで実験した結果によると、Ta でもナノ繊維状構造が得られたという結果があるが[3]、極めて限定的な温度条件であり、ある程度広い温度範囲で総合的に見た場合は、ナノ繊維構造ができにくい元素と考えてよいと思われる。図1より、W と Mo についてはどちらも同じような形状のナノ繊維構造であることがわかる。なお、W の繊維構造の詳細については、先行研究で詳しく調べられている[4]。どちらの繊維も太さは、20 nm~50 nm 程度であり、途中で折れ曲がりまた太さも均一ではない。内部には He バブルの存在が確認されている[5, 6]。一方で、Re の場合(図3)、個々の繊維の太さが細く (10~20 nm)、また直線的であり W に比べて長い (数 100 nm 程度)。このように同じナノ繊維構造であっても、詳細な構造は異なっている。Ir についても、W のような折れ曲がった繊維状構造の中に、直線的な長いナノ繊維構造が存在するという点では、Re に近い構造を持っている。すでに述べたように、Re や Ir は W に比べてそのナノ繊維状構造の成長が非常に早いという特徴もあり、W や Mo と同じような構造ではあるが、成長のメカニズムが異なっている可能性があり、今後の研究課題である。

なお、Pt についても実験を行っているが、スパッタリング率が大きく再堆積の効果と思われる、やや複雑な構造を持っている。一例を図4に示す。

シミュレーションによる Pt のスパッタリング率は、 1.0×10^{-2} と Ir の値 (6×10^{-3}) と大きな違いはない。Pt の場合も質量変化から評価した実際のスパッタリング率は一桁以上小さく、スパッタされた多くの原子が再堆積して

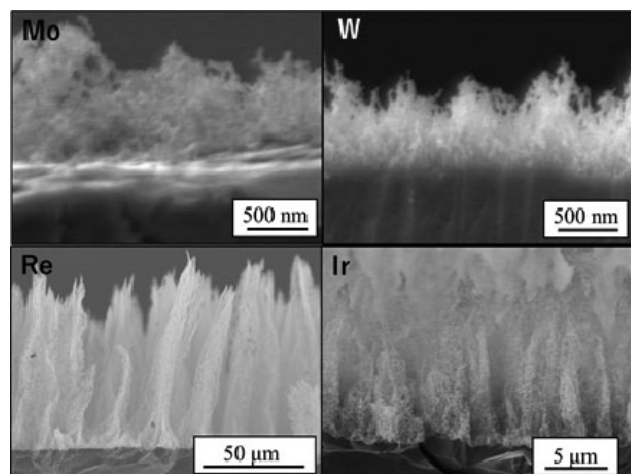


図1 Mo,W,Re,Ir のナノ繊維構造の断面。

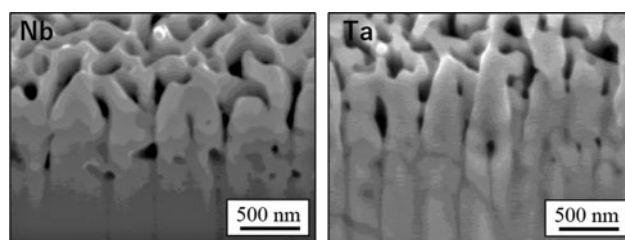


図2 Nb,Ta のナノ繊維構造の断面。

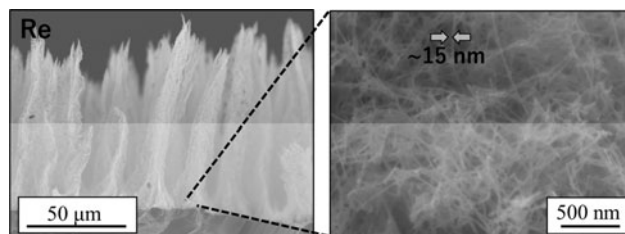


図3 Re のナノ繊維構造の拡大図。

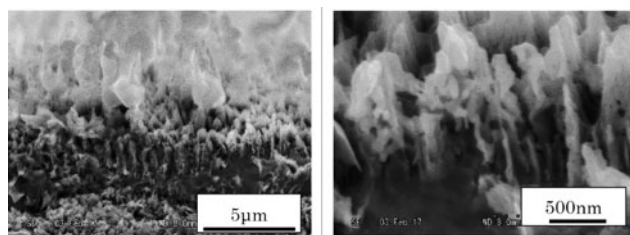


図4 PtのHeプラズマ誘起表面構造。

いることが示唆される。特にPtの場合にのみ、表面に薄膜上の花卉の様な構造が見られ(図4)、ナノ繊維状構造のみが大きく成長しているIrとは大きく異なった構造である。なお、Ptには繊維状の構造も見られるが、表面からほぼ垂直に成長しており、スパッタリングにより方向性をもったものと推察される。このように、スパッタリング率が大きく違う場合(IrとPt)でも、表面の形状は大きく異なり、Irの方がPtに比べてナノ繊維構造がより高い成長速度を持って形成されることは明らかである。

ナノ繊維状構造の形成に対して、元素のどのような特性が関係しているのかについては、すでに高村[7]の研究で重要な結果が示唆されている。それは、剛性率(Shear Modulus)が高く、スパッタリング率が低い元素ほどナノ繊維構造が形成されやすいというものである。これは大変に重要な発見であり、TaとWのナノ繊維構造の形成傾向とよく合っている。本章では、剛性率と同様の傾向を持つヤング率(Young's Modulus)の元素ごとの違いをまとめた図を示す(図5)。

ここで、ヤング率の値は室温の値を示している。ヤング率は温度の上昇とともに緩やかに減少する傾向にあり、ナノ繊維構造が形成される温度(規格化温度が約0.3)では、室温の値より低い、その減少率は最大20%であり、室温のデータ(データがよく整備されている)で示しても全体の傾向は変わらない。

これらより、ナノ繊維構造が形成されやすいW, Re, Ir, およびMoについては、ヤング率が高く(概ね300 GPa以上、室温値)、ナノ繊維構造が形成されにくいTa, Nb, およびPtはヤング率が低いことがわかる。このように金属の

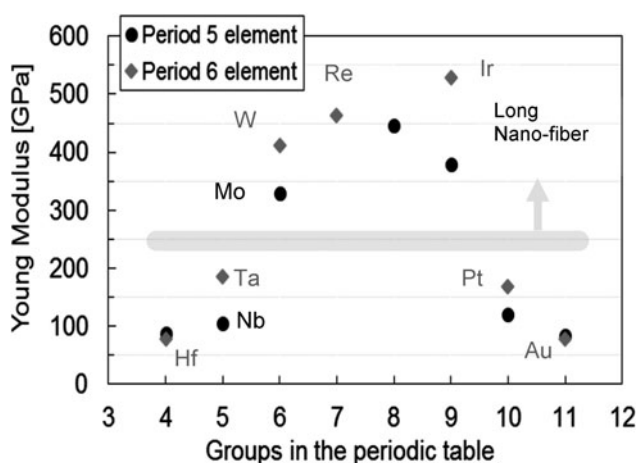


図5 第5周期、第6周期の遷移元素のヤング率(室温)。

機械的特性とナノ繊維構造の関係について、高村らの指摘[7]を本研究でも確認することができた。また、同じ結晶構造(例: TaとWはBCC)を持ってもナノ繊維構造の形成の観点からは大きく異なっていることから、結晶構造は直接的にはナノ繊維構造の形成に関係がないことがわかる。一方で、図5よりわかるように剛性については、第5周期と第6周期について、属(Group)で分類すると同じような傾向が見られ、このことが同属元素(WとMo, およびTaとNb)では同様のナノ繊維構造が形成される理由と考えられる。

金属の機械的特性、特にその剛性がナノ繊維構造形成にどのように関わっているのかは大変に興味深い。考えられる影響としては、(1)ナノ繊維構造の安定性、(2)大きな内部応力の発生による原子や欠陥の移動性の促進、(3)高い圧力のHeバブルの形成、などが考えられる。ナノ繊維構造は細く長いため、その構造が安定であることが形成に必要なであるが、剛性が高い材料は基本的にこのような構造の安定性が高いと考えられる。また、高い剛性を有することで、内部に高い応力場を生じ、この応力場が原子や欠陥の移動を促進することで、ナノ繊維構造の形成につながる可能性がある。さらに、高い圧力のHeガスをバブル内に保持できるため、バブル破裂等の大きな表面形状変化を伴う現象を誘発できる可能性がある。

7.4 密度汎関数理論(DFT)によるHe原子の結合エネルギーの評価

ナノ繊維構造の形成メカニズムは、本小特集でも議論されているが、特にナノ繊維構造の成長メカニズム、特に本研究で示された100 μm以上の長さのReにおけるナノ繊維構造の形成メカニズムなどについては、十分に理解されてはいない。ただ、これまでの章の説明からも明らかのように、Heバブルの形成がナノ繊維構造の形成メカニズムと深く関わっていることは明らかである。そこで、本節ではHeバブルの形成に強い影響を与えるHe原子とHe集合体の結合エネルギーを密度汎関数理論(DFT)で計算し、ナノ繊維構造の形成との関連性を調べた結果を示す。

DFT計算では格子間あるいは単空孔におけるHe凝集エネルギーを調べた。ここで、He原子がn個集まっているクラスターへのHe原子の凝集エネルギーは、He原子がクラスターとは相互作用のない格子間に存在する場合と、(n+1)のHeクラスターのみが存在する場合の全系のエネルギーの差をもって定義する。シミュレーションでは、金属内でのHe凝集エネルギーを調べるためにオープンソースであるOpen source package for Material eXplorer(OpenMX)[8]を利用した。OpenMXはDFT[9,10]に基づく第一原理計算を使用するためのソフトウェアであり、主にこれを核融合科学研究所にあるスーパーコンピュータであるプラズマシミュレータに導入してシミュレーションを行っている。

本シミュレーションで得られた単空孔におけるHeクラスターへのHe原子の結合エネルギーを図6に示す[11,12]。

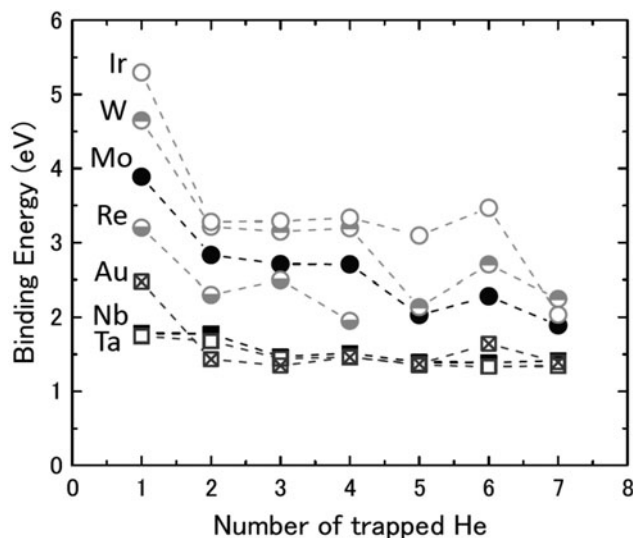


図6 He原子の空孔Heクラスターへの捕獲エネルギー．横軸はHeクラスターのHe原子捕獲数．

全ての金属でHe結合エネルギーが正なので、単空孔でHeはクラスターになっていく傾向があることがわかる。また、He数が増えていくと結合エネルギーは減少していき、一定の値に漸近していく傾向がある。He数が増えるとエネルギーが減少していく理由は、Heは閉殻原子なので周りに他の原子が無い状態が一番安定であり、単空孔内で広く分布していたHeが他のHeが来ることによって不安定になるからである。結合エネルギーの大きさは金属毎に異なっているが、同族間では比較的近い値となっており、また全体的に繊維状ナノ構造が形成された金属で高い傾向となった。繊維状構造が形成されなかったNb、Taでは、揃って低い結果となった。なお、最も成長速度が速く厚いナノ繊維構造が形成されるReについては、He結合エネルギーは比較的高いものの、他のナノ繊維構造が形成される元素に比べるとやや低い。したがって、ナノ繊維構造が形成・成長するメカニズムについては、単純にHe結合エネルギーとの関連性のみで理解できるわけではなく、さらなる元素ごとの特性評価が必要であることを示唆している。

格子間におけるHeクラスターへのHe原子の結合エネルギーを図7に示す。全ての金属でHe結合エネルギーが正なので、単空孔の場合と同様にHeは格子間で凝集していく傾向にあることがわかる。ただし、Nb、Taではその値がかなり小さいので、実際の照射環境である高温状態では熱エネルギーで結合が切れ、クラスターが成長できない可能性が考えられる。また、同族元素では比較的近い値となった。

He数が6個までは結晶構造毎にその増減の傾向が似ている。BCC構造であるNb、Mo、Ta、Wでは緩やかに増加していき、FCC構造であるIr、Auでは不規則な値を取っている。これらのクラスター構造を見てみると、He数6個までは結晶構造毎に同様のクラスター構造をしており、He数7個のときに同じ結晶系でも異なる構造を取っている様子が確認できた。また、空孔では結合エネルギーが小さかったAuが、格子間では比較的高い結果となった。

格子間における凝集傾向はHeの数が増えていくと単空孔におけるものに近づいていく傾向があるが、これはHe数が増えていくと格子の配列が乱れ、隙間(空孔など)が生まれることにより微細構造に大差が無くなるからだと思われる。Auの場合は、剛性が低く、低いHeバブル圧力で原子位置が変位するため、格子間への凝集であっても実質的には空孔に近い状態に少ないHe原子数で近づくことが他の元素とは異なっている。

次にHeクラスター周辺に生じる内部応力(法線応力)を計算した結果を図8に示す[11]。ここでも、ナノ繊維構造の形成とよい対応が見られる。ナノ繊維構造が形成され、剛性の高いWとMoについては、高い応力が発生しておりまたそのHe捕獲数の依存性も同じである。一方、ナノ繊維構造が形成されないTaとNbについては応力は低い。現在までの研究では内部応力がどのようにナノ繊維構造の形成に影響するかについての理解は進んでいないが、一般的に応力は原子や欠陥の拡散や捕獲に対して影響があり、さらなる研究の進展が望まれる。

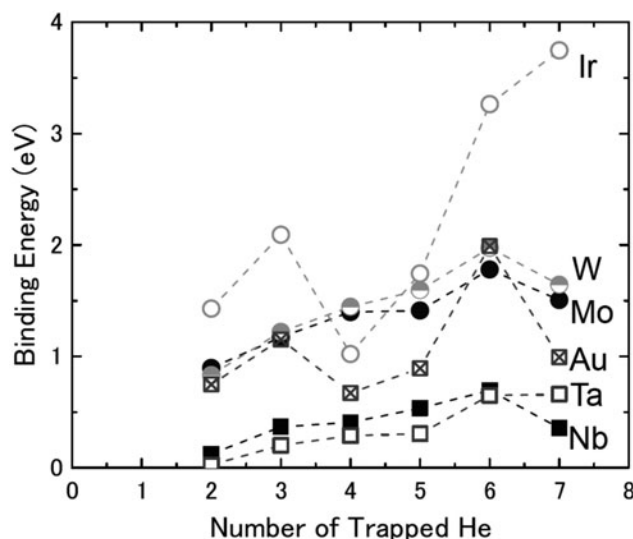


図7 He原子の格子間Heクラスターへの捕獲エネルギー．横軸はHeクラスターのHe原子捕獲数．

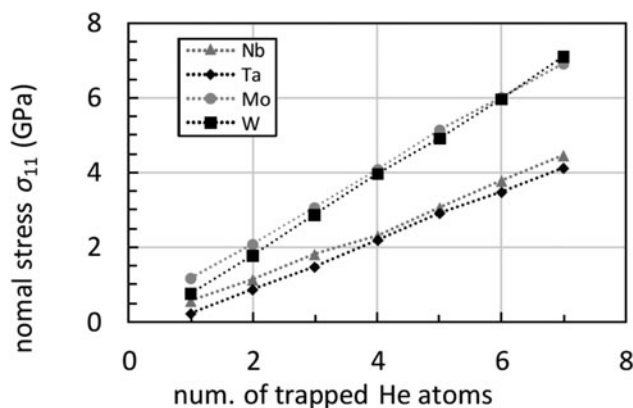


図8 Heクラスター周辺に生じる圧縮応力。

7.5 まとめ

He 誘起ナノ繊維構造の形成メカニズムを調べるため、その物性が周期的に変化し、またスパッタリング率が比較的小さい第5周期と第6周期の遷移金属元素について、特に同属元素の比較を行うことを目的として、He プラズマ照射による表面形状変化を調べた。

その結果、W, Re, Ir, Mo については、規格化温度（試料温度／融点）0.3付近でナノ繊維構造が形成され、特にRe や Ir については、W に比べて成長が早いことがわかった。また第5周期と第6周期遷移金属について、ヤング率の値を調べるとナノ繊維構造が形成される物質については、概ね 300 GPa 以上（室温値）の値を持つことがわかった。このことにより、高村らがすでに示唆していた剛性率とナノ繊維構造の対応性を系統的な実験で確認できた。また、このような遷移金属における剛性に関する特性は同属元素では同様であり、このことが W と Mo（ナノ繊維構造形成）、および Ta と Nb（ナノ繊維構造形成せず）の類似性の原因になっていると思われる。

さらに、密度汎関数理論（DFT）による単空孔や格子間への He の凝集エネルギーの評価から、ナノ繊維構造の形成が見られた元素については、He 凝集エネルギーが大きいことがわかり、He 凝集のしやすさとナノ繊維構造の形成に関係があることが示唆された。また、ナノ繊維構造を

形成する元素では、大きな内部応力が発生することもわかり、このことも構造の形成に関係する可能性がある。

W で最初にナノ繊維構造が発見されてから十数年が経過し、He 誘起ナノ繊維構造の形成メカニズムやその元素ごとの特性に関する理解が大きく進んできた。今後はさらに研究を進め、形成メカニズムの理解を深めるとともに、ナノ繊維構造の制御性を高め、広く応用分野を開拓することが期待される。

参考文献

- [1] K.D. Hammond, Mater. Res. Express 4, 104002 (2017).
- [2] R. Behrish and W. Eckstein, *Sputtering by Particle Bombardment, Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies* (Springer New York, 2007).
- [3] S. Kajita *et al.*, Sci. Rep. 6, 30380 (2016).
- [4] S. Kajita *et al.*, Nucl. Fusion 49, 095005 (2009).
- [5] S. Kajita *et al.*, J. Nucl. Mater. 418, 152 (2011).
- [6] S. Takamura, Plasma Fusion Res 9, 1405131 (2014).
- [7] S. Takamura and Y. Uesugi, Appl. Surf. Sci. 356, 888 (2015).
- [8] OpenMX, www.openmx-square.org.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [10] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
- [11] K. Omori *et al.*, J. Appl. Phys. 121, 155301 (2017).
- [12] K. Omori *et al.*, *submitted to Nucl. Mater. Energy* (2017).



小特集 ヘリウムプラズマで誘起する金属表面の繊維状ナノ構造

8. おわりに

梶田 信

KAJITA Shin

名古屋大学 未来材料・システム研究所, IMaSS Nagoya University

(原稿受付: 2018年3月25日)

金属上でのヘリウムプラズマ照射による繊維状ナノ構造形成が発見されてから10年と少しの年月が経った。思い返すと、15年ほど前、大学院生の時の研究テーマは、「静電プローブ支援レーザー光脱離法」という手法を使った、ダイバート模擬装置内でのプラズマ中での水素負イオンの密度の計測だった。この手法では静電プローブのタングステン電極がプラズマとパルスレーザーに曝される。高密度プラズマが生成しやすかったヘリウムプラズマ中に水素を入れて計測を行っていたが、「異常な信号」が出続けて[1]、計測が思うようにいかず修士課程、そして博士課程の前半悩み続けた。辛かったが、プラズマの研究だけでなく、材料研究にも関与していくきっかけになった。結局、博士論文ではこのアブレーションを避けるための手法の開発が中心的なテーマになった。

博士号を取得して、日本学術振興会の特別研究員として名古屋大学の高村秀一先生の研究室で研究を始めると、研究室ではヘリウムと金属の相互作用が研究されており、繊維状ナノ構造の発見にも立ち会うことができたのは幸運だった。そして、学生の時に悩んでいた「異常信号」は、ヘリウムプラズマ照射により形成されたナノ構造やバブルがアブレーションの閾値を著しく落としていた[2]という事実を知り驚いた。その後、九州大学の吉田直亮先生や核融合研の時谷正行先生をはじめとした材料の専門家の方々の助力を頂きながら、ヘリウム照射による繊維状ナノ構造形成という面白い現象に魅了されてきた。また、繊維状ナノ構造上で単極アーキングという興味深い現象が起こることがわかり、高村先生や大野哲靖先生に指導いただきながら研究を進めていくことができたことはとても恵まれていた。15年前「異常信号」に悩んでいた当初の自分を振り返ると、この10年間の繊維状ナノ構造形成という現象とのセレンディピティ的な巡り合わせの不思議を思う。

現在では、日本、アメリカ、欧州、中国などで、繊維状ナノ構造の形成メカニズムや核融合炉への影響も含めて、実験、シミュレーションの両面から盛んに研究が進められている。この10年間では、2章で示したように核融合炉への影響が徐々に明らかになってきた。しかし、まだ核融合炉内で形成が進むかどうか決着がついておらず、特にEdge Localized Modes (ELMs)に伴う、温度上昇、エネルギー上昇、再堆積効果などを含めて更なる研究が必要で

あろう。3, 4章で詳述されているように形成のメカニズムも徐々にわかってきた。ただし、実験で観察されるような数 μm の構造と、シミュレーションとのギャップはまだ大きく溝があることも認めざるを得ない。2章で述べたように、数十 μm にもなるNano Tendril Bundle (NTB)や、厚みがmmにもなる巨大繊維状ナノ構造という現象が近年見出されており、これらの形成過程の検証やモデリングは重要であり、これまで理解されてきた繊維状ナノ構造の新たな理解につながる可能性がある。

核融合炉内での問題に加えて、5章での光触媒材料等の産業応用への発展に加えて、6章で詳述されたミュオニウムの放出の増大など高い付加価値がつく材料応用も今後期待したい。光触媒においては、可視光そして近赤外光においてもメチレンブルーの脱色反応が進行することは興味深い。さらに、産業応用を考える上では、7章で述べられているように様々な金属においても同様な現象が起こることは極めて応用範囲を広くする。光触媒材料に関しては、タングステン、タンタル、ニオブ、バナジウムなど様々な金属酸化物、窒化物、硫化物が TiO_2 に代わる可視光応答性を持つ光触媒になることが期待されており、分野を超えた領域横断的な研究がさらに進められていくことは重要だと考えられる。

産業応用研究が進められていくためには、プロセス上で1つハードルがある。現在ナノ構造化が起こるには $10^{25}-10^{26}\text{ m}^{-2}$ というヘリウムフルエンスがナノ構造化に必要とされており、ナノ構造化の実験はダイバート模擬装置のような高密度のプラズマを生成できる環境に限られている。マグネトロンスパッタ装置でも形成できることが報告されている[3]が、10時間程度の時間を要する。簡易に短時間で繊維状ナノ構造の形成ができれば、応用研究の可能性が広がる。最適なプラズマ源の選択や開発、また2章で述べた堆積による加速的なナノ構造形成等が利用などを駆使した量産に耐える装置の開発は今後の課題である。

参考文献

- [1] S. Kajita *et al.*, Contrib. Plasma Phys. 44, 607 (2014).
- [2] S. Kajita *et al.*, Appl. Phys. Lett. 91, 261501 (2007).
- [3] T. J. Petty *et al.*, J. Nucl. Mater. 453, 320 (2014).

小特集執筆者紹介



たか むら しゅう いち
高村 秀一

1971年、名古屋大学大学院工学研究科博士課程単位取得退学。1973年工学博士。専門はプラズマ理工学ならびに核融合プラズマの基礎。2007年3月名古屋大学定年退職、同名誉教授。愛知工業大学に7年勤務した後、現在は同大学客員教授。最近では金沢の実家に泊まって、金沢大学の上杉先生と共同研究を行ったり、姫路のベンチャー企業で大気圧プラズマを楽しんだりしていますが、家庭菜園もやっています。



かじ た しん
梶田 信

名古屋大学未来材料・システム研究所准教授。プラズマ材料（金属）相互作用。特にヘリウムプラズマと金属の相互作用の研究。レーザーを使ったプラズマ計測や分光、アーキング、さらにナノ構造金属の光触媒応用等に興味がある。また光線追跡計算によりITERでの分光計測での迷光問題などにも携わってきた。



い と う あつ し
伊藤 篤史

核融合科学研究所・准教授。専門はプラズマ・物質相互作用シミュレーション。理論・手法の開発と共にそれを具現化するコード開発の楽しみも若い人に知って貰いたく、ベアプログラミングを推進中。ここ数年は、一般向け講演中に息子と一緒に歌うことが自分の中の楽しみになっているが、そんなことでも核融合に親近感を覚える人が増えると信じている。



よし だ とも こ
吉田 朋子

大阪市立大学複合先端研究機構・教授。人工光合成研究センター・副所長。1996年京都大学大学院工学研究科分子工学専攻修了。工学博士。名古屋大学工学部助手・助教授を経て2015年より現職。専門は触媒化学・放射光分光学。様々なエネルギーの量子線と固体との相互作用によって発現する新しい機能や化学反応に関する研究を続けている。



やぶ うち あつし
藪内 敦

京都大学複合原子力科学研究所助教。2009年大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻修了。日本原子力研究開発機構博士研究員、大阪府立大学非常勤研究員、産業技術総合研究所特別研究員、高エネルギー加速器研究機構研究員を経て2015年より現職。現在は原子炉で発生させた陽電子ビームを用いて材料中の原子空孔を調べる研究を行う。趣味は関西空港まで30分の地の利を生かした週末海外食歩き（主に台湾）。



うえ だ よし お
上田 良夫

大阪大学工学研究科。プラズマ・壁材料（特にタングステン）相互作用の研究を行ってきたが、最近では核融合の中で培った知見や技術を他の方面に生かすことにも積極的に取り組んでおり、このヘリウム誘起ナノ繊維構造についても、新たな応用分野を模索中。