

ヘリウム・プラズマ照射によってタングステン表面に形成される 繊維状ナノ構造の結晶性

Crystallinity of fiber-formed nanostructure on tungsten surface with the exposure of helium plasma

高村 秀一^{1), 3)}, 岩田 博之²⁾, 青田 達也³⁾, 上杉 喜彦⁴⁾, 前中 志郎³⁾, 藤田 和宣³⁾
Shuichi TAKAMURA^{1), 3)}, Hiroyuki IWATA²⁾, Tatsuya AOTA³⁾, Yoshihiko UESUGI⁴⁾,
Shiro MAENAKA³⁾, Kazunobu FUJITA³⁾

Abstract Physical mechanisms of fuzzy nanostructure formation on tungsten material surface irradiated by helium plasma have been extensively studied from both experiments, and modeling and numerical simulation since its finding in 2006. However, the growth mechanism of nano-fibers from the atomistic and crystal points of views is not well understood. In this article, the diffraction techniques of X-ray as well as electron beam are employed for the above mentioned physical mechanism clarification. A new technique of slicing off fuzzy structure from the base tungsten plate provides a clear crystallinity investigation using dark-field scanning transmission electron microscope and diffraction capabilities. In addition, a small angle incident X-ray diffraction technique gives information on intensity distribution among contributions of different crystal orientation families and a difference between surface fuzz layer and the basing tungsten bulk surface with helium defects. Temporal fearless conclusion is that the crystallinity of nano-fibers would be the same as that of bulk α -tungsten although the grain size of nano-fibers is much smaller than those in bulk materials.

1. はじめに

磁場閉じ込め核融合炉において、ダイバータと呼ばれるプラズマ熱・粒子制御のためのプラズマ対向機器の材料として、その健全性のために、高融点であるタングステン (W) 材料が有望であり、国際熱核融合実験炉計画 (ITER: International Tokamak Engineering Reactor) においてもタングステン材料が考えられている¹⁾。一方、重水素 (D) - 三重水素 (T) 核融合反応においては反応生成物としてのヘリウム (He) は α -粒子として、反応で生まれた巨大なエネルギーでプラズマを加熱し燃焼を維持する。熱化した He は前述のダイバータ領域にも去来し、

その結果 He と W の相互作用は必須である。

He は高融点金属の中に入り込むと特異な効果をもたらすことが知られている。材料表面近くに形成される He バブルの形成である。更に、表面温度が概略 1000~2000 K の間では入射 He イオン・エネルギーが 20 eV 程度以上の場合には、十分な He イオン粒子束とフルーエンスの照射があると、繊維状あるいは樹枝状の fuzz と通称される、断面の寸法が数十 nm の複雑な綿毛状のナノ構造が形成されることが最近新たに見いだされた²⁾。その特異な表面形態と核融合炉への影響に関する関心から多くの研究者に興味を持たれ、産業応用を含め多様な研究が展開されてきている。ここではレビュー的な論文を挙げるにとどめる^{3~6)}。

その形成物理機構については、実験はもちろん、数値シミュレーションやモデリングからも挑戦が続いている^{7~9)}。原子レベルからのアプローチは繊維状の形態形成の初期段階がせいぜいで、fuzz の全体的結晶性や He バブ

-
- 1) 愛知工業大学 総合技術研究所 (豊田市)
 - 2) 愛知工業大学 工学部 電気学科 (豊田市)
 - 3) (株) ユメックス (姫路市)
 - 4) 金沢大学 理工学域 電子情報学系 (金沢市)

ルとの関係にまで到達していないのが現状である。一方、実験的には結晶性に関する観察が透過電顕 (TEM: Transmission Electron Microscope) を用いて調べられ始めている^{10,11)}。また、W バルク材表面の結晶粒塊の面方位による He 損傷の違いに関する研究も見られる¹²⁾。

このような背景の下、fuzz 部のみを TEM 用に準備する新しい手法を用いて、W fuzz の結晶面方位の観察、そして微小角斜入射 X 線回折 (XRD: X-Ray Diffraction) による複数の面方位間の回折線強度比の観点から fuzz の面方位について、本稿では大胆な推論を行った。

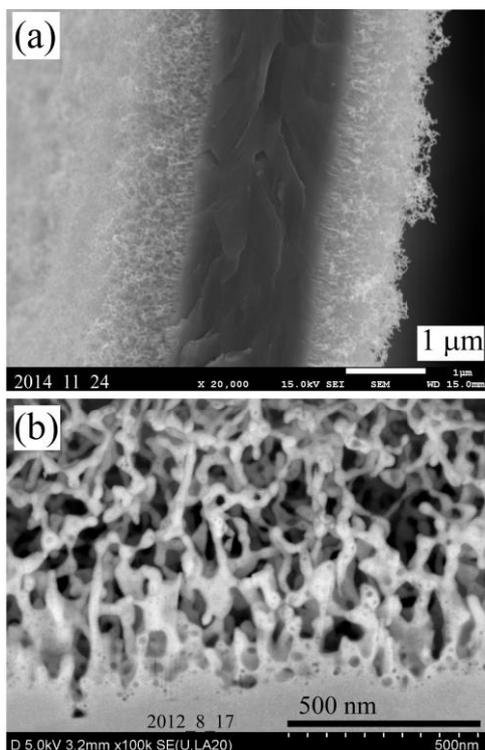


図 1. 粉末焼結タングステン表面に形成された繊維状ナノ構造の典型的な FE-SEM 画像⁵⁾。(a) 元の厚さ 3 μm のタングステン箔両表面に形成されたファズの破断面。He イオン粒子束密度: $\Gamma_{\text{He}} = 3.0 \times 10^{21} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, He イオン・フルーエンス: $\Phi_{\text{He}} = 2.2 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$, スタート時点での表面温度: $T_{\text{start}} = 1270 \text{ K}$, 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。He イオン粒子束密度: $\Gamma_{\text{He}} = 3.5 \times 10^{21} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, He イオン・フルーエンス: $\Phi_{\text{He}} = 2.5 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$, スタート時点での表面温度: $T_{\text{start}} = 1320 \text{ K}$, 入射 He イオン・エネルギー: $E_{\text{He}} = 105 \text{ eV}$ 。

2. 実験結果

まず典型的な fuzz 形成 W の FE-SEM 画像を示そう⁵⁾。図 1 はファクター 5 の違いの倍率の 2 例を示す。fuzz と

呼ばれるのは、図 1 (a) のような低倍率での表面形態に基づく。巨視的には fuzz 形成領域は真っ黒となり、Black tungsten と呼ばれたりする。200 ~ 2500 nm の波長域に互って全反射率が 5 % 以下となり、ほぼ完全黒体である¹³⁾。そのためその過程を「黒色化」と呼ぶこともある。図 1 (a) は元の厚さ 3 μm の W 箔の両面を同時に黒色化した後破断したもので、fuzz の成長により、全体の厚みが 4 μm と膨れ上がっていることがわかる。綿毛のような fuzz 構造が良く理解されよう。他方、更に観察倍率を 5 倍上げると、図 1 (b) に示すように、その繊維状というか樹枝状と呼ばれる構造が見えてくる。その繊維の中にナノバブルが含まれているのも見て取れる。ループ形状が散見され、折れ曲がり構造も存在する。このような断面は図 2 (a) に示すように、異なる粒塊に互って幅広く fuzz が形成されている。倍率を少し下げると図 2 (b) に示すように数 μm サイズの多くの粒塊の上に互って fuzz が形成されていることが良くわかるであろう。

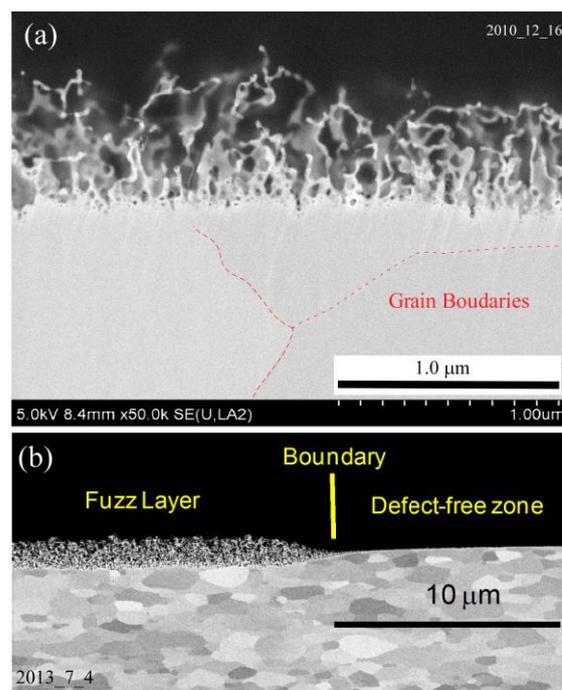


図 2. 粉末焼結タングステン表面に形成された繊維状ナノ構造の典型的な FE-SEM 断面画像。(a) 初期表面温度 $T_{\text{start}} = 1437 \text{ K}$, 浮遊電位 ($V_{\text{f0}} = -32.3 \text{ V}$) で 2 時間 He プラズマを照射。(b) He プラズマ照射条件は図 1. (b) と同じ。Defect-free zone から Fuzz Layer の入り口に互って W のカバーで覆った上で、He プラズマを照射。He イオン粒子束に空間的勾配が発生し、fuzz の成長を空間に変換して示すことができる^{5),14)}。

2・1 微小角入射 X 線回折

用いられた X 線回折装置は (株) リガク製の

SmartLab9kWであり、回折角 120° 迄測定可能である。これ迄述べてきたように黒色化した粉末冶金 W 試料 ($30 \times 30 \times 0.2 \text{ mm}$) 表面を微小角入射による X 線回折法で測定した結果の典型的な例を図 3 に示す。図では入射角が 0.50° と 0.02° の二例のみ示しているが、実際には 3° から 0.02° 迄七例の測定を行っている。

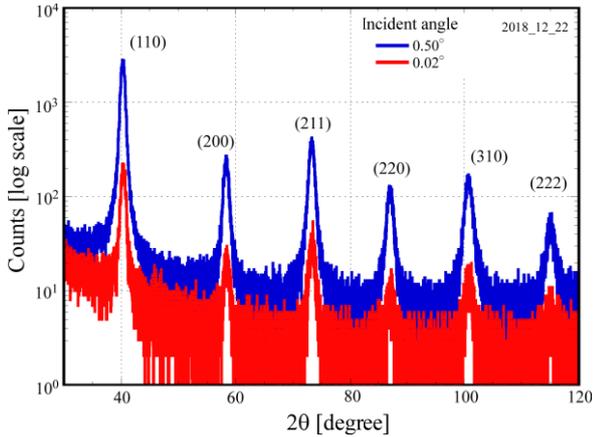


図 3. XRD 測定データ。CuK α (1.54 \AA), 試料の粉末冶金タングステン ($30 \times 30 \times 0.2 \text{ mm}$) への He プラズマ照射: He イオン粒子束密度: $\Gamma_{\text{He}} = 2.8 \times 10^{21} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, He イオン・フルーエンス: $\Phi_{\text{He}} = 3.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$, スタート時点での表面温度: $T_{\text{start}} = 1290 \text{ K}$, 入射 He イオン・エネルギー: $E_{\text{He}} = 85 \text{ eV}$ 。

表 1. 黒色化粉末焼結タングステン (PM-W) の X 線回折結果。面方位(110)を基準(100)として、他の面方位強度の相対値を示す。入射角 3.0° と 1.0° については他と別に測定された参考データ。

* 2 θ	* Miller index	* d	* Ref	* θ_{in} [degree]						
				3.0	1.0	0.5	0.2	0.1	0.05	0.02
40.26	110	2.238	100	100	100	100	100	100	100	100
58.25	200	1.583	15	21.8	16.7	9.7	11.3	12.3	11.2	12.4
73.18	211	1.292	23	21.0	20.2	14.9	18.1	18.7	19.6	24.3
87.00	220	1.119	8	5.3	5.1	4.5	5.7	5.9	7.2	7.5
100.6	310	1.001	11	-	-	6.1	6.8	8.3	9.3	8.4
114.9	222	0.914	4	-	-	2.3	2.9	3.3	4.0	4.9

* Erik Lassner & Wolf-Dietz Schubert: "Tungsten". 1999, Kluwer Academic / Plenum Publishing, New York

一連の回折スペクトルで、今回最も強度の大きい面方位(110)からの回折強度を基準に、(200)、(211)、(220)、(310)そして(222)の相対強度(スペクトルの積分強度ではなくピーク値)を求めた結果が表 1 に示されている。ここで Ref として示されている比率は α タングステンに対して知られている比率である¹⁵⁻¹⁷⁾。分布を見易くするため図 4 にプロットした。測定された七通りの入射角がパラメータになっている。入射角度によって、相対強度面方位に対する割合の分布が変化していることに注意しよう。此处には示していないが、表面に He 損傷を受けていない PM-W の場合には、この割合の分布が X 線入射角によ

てあまり変化しないことが確かめられている。割合の絶対値は必ずしも Ref の数値と合致するわけではない。Ref である α -W の分布に最も近いとみられるのは、 0.02° という最も微小な入射角の場合である。これは表層部、すなわち fuzz 構造部分からの寄与が主用と考えられる。一方、 0.5° に代表されるやや入射角の大きい場合には Ref の分布からのずれが大きいように見える。入射角 3.0° と 1.0° は回折角が 90° 迄で、他とは別に測定した例である。(310) と (222) の面方位に対する強度がなく、参考データである。

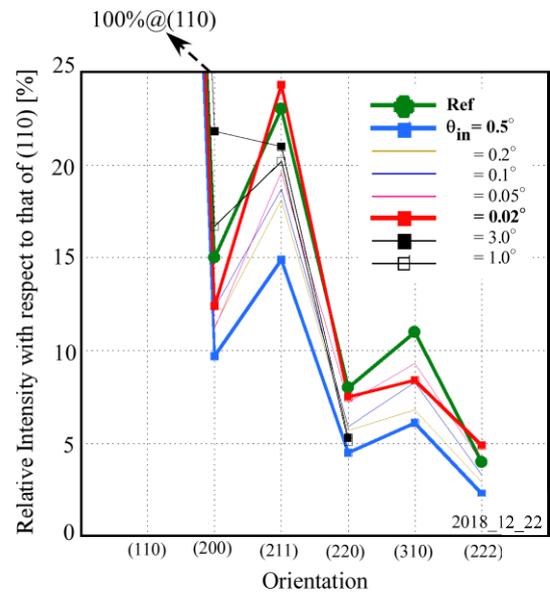


図 4. XRD プロファイルの中で、(110)面方位の強度を基準にして、それ以外の方位の強度の相対的強度。パラメータは X 線入射角。"Ref"は α -W に対する ICDD (International Centre for Diffraction Data) の PDF (International Centre for Diffraction Data) に相当する¹⁵⁻¹⁷⁾。入射角 3.0° と 1.0° については他と別に測定された参考データ。

本測定で用いられた X 線 CuK α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) の W 中の線吸収係数から侵入長を求めると 3.08 \mu m と評価されることを注意しておこう。下地の W パルク表面では He バブルの存在のため、実質の侵入長はこれより深くなると考えられるものの、かなり表層近くを見ていることがわかる。

主要な面方位である(110)のスペクトルの波長広がりを X 線入射角 0.5° と 0.02° について比較を行ったのが図 5 である。後者はノイズが多いものの、半値全幅 (FWHM) は 0.08° 程度で、両者には大きな差異は認められない。しかししいて言えば、入射角 0.02° の倍の方がわずかに小さい FWHM を示す。

入射角度が大きい場合には、fuzz 層ではなく He プラズマ照射を受けて He バブルを含む損傷 W の情報を多く持ち、入射が浅い場合には表層 1 \mu m 程度にある fuzz 層からの X 線を表していると診ている。

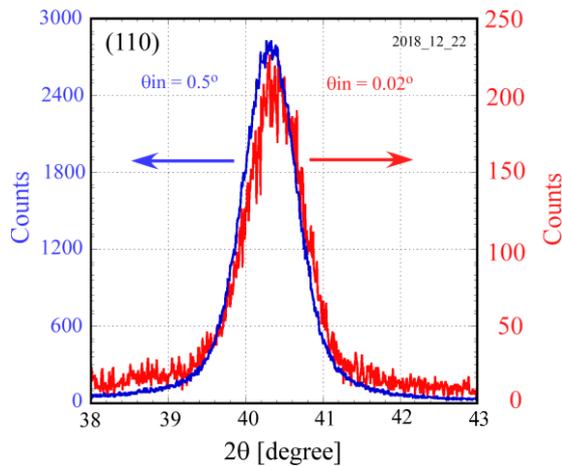


図 5. (110)面方位の XRD プロファイルの X 線入射角による違い。

2・2 fuzz のみに対する TEM 観察

W 表面に He プラズマ照射によって形成された fuzz 構造は機械的にも脆く、すぐに剥がれてしまう。言わば煤の如きである。この性質を逆にうまく利用して、fuzz のみの物性を調べるには下地のバルク W から切り離して観察する方法が考えられる。一方でこのような性質は、核融合炉の環境下では、下地の W 板から離れて、ダストとして炉心プラズマ中に混入して強い不純物放射によってプラズマの冷却をもたらす危険がある。

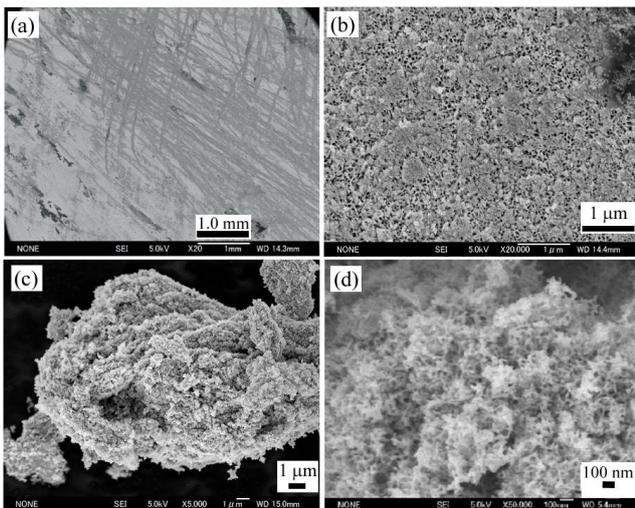


図 6. 黒色化粉末冶金タングステンから繊維状ナノ構造を削ぎ落した例の FE-SEM 画像。(a) fuzz を削ぎ落した試料表面の低倍率像。(b) 削ぎ落した後のタングステン試料表面多数のホールが見られる。(c) ダスト上の fuzz の集合体。(d) (c) の拡大像。

図 6 は下地 W 板から fuzz をカッターナイフで削ぎ落とす過程を示している^{18, 19)}。図 6 (a) は削ぎ落とした後の下地 W の表面を示し、ナイフで削ぎ取った痕跡が線状に見られる。これを 2 万倍程度の倍率で FE-SEM 観察すると図 6 (b) のように He 照射によって表面近傍に生成されたバブルが表面に至ってホールとして観測される様子が見て取れる。一方、削ぎ落として集められた fuzz は多量の場合には図 6 (c), (d) のように観測される。これを TEM 用にカーボングリッド (200 mesh, 材質 Cu, 膜厚 20 nm 純炭素支持膜) に固定して観察に供する。使用された電子顕微鏡は JEM-2100PLUS (日本電子 (株)) である。

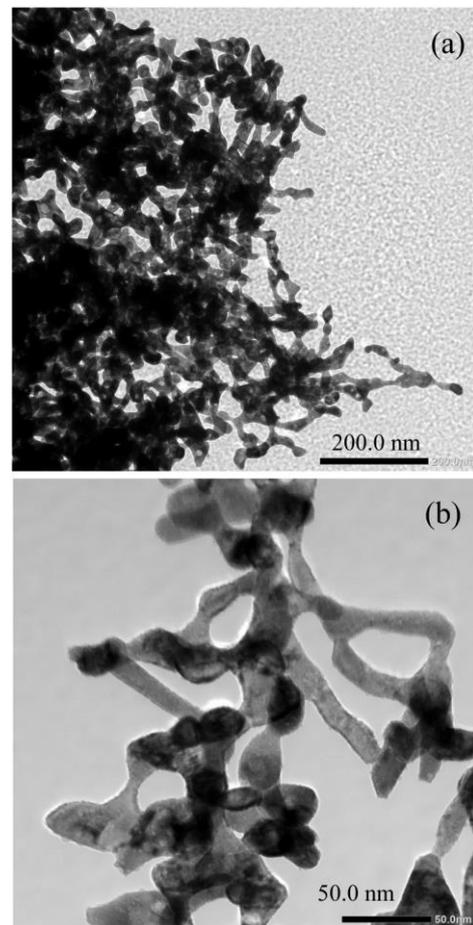


図 7. カーボングリッドに付着した fuzz の TEM 画像。(a) fuzz の塊。(b) 拡大明視野像。

典型的な TEM の明視野像を図 7 に示す。FE-SEM において更に倍率を上げて構造を見やすくしているようである。Loop 状の構造が多く認められるのが特徴的である。

fuzz 構造の結晶性を示す、電子線回折の最初の例を図 8 に示す。図 8 (a) は図 7 (b) の暗視野像である。この領域全体の回折パターンは図 8 (b) に示される。図 8 (a) はこれ

らの回折リングのスポットに対応する。図7(b)と図8(a)からわかるようにfuzz繊維を多く含む領域であるため、7種類の結晶面方位群を表すリングが同定され、結晶性の高い多結晶であることがわかる。

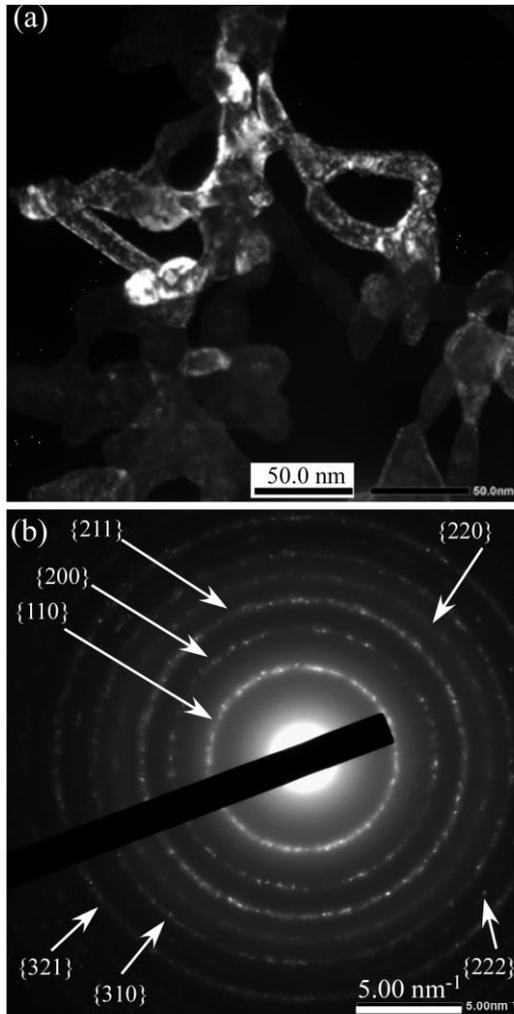


図8. 大きく折れ曲がった構造を持つ領域の電子線回折。(a) 暗視野像。微細で複雑な発光領域を持つ結晶領域。(b) リング状の多結晶的電子線回折パターン。

fuzz繊維の比較的少ない図9(a)のような場合には配向面が点状に現れ少ない数の単結晶の集まりであると同定できる。図9(a)で特筆すべきはナノレベルのバブルが散見されることである。結晶性の高い別の例を図10に示す。図10(a)に示すように明瞭なバブルは見られず高倍率では結晶格子縞が識別される。この場合にも電子線回折は少ない数のスポットとして現れる。

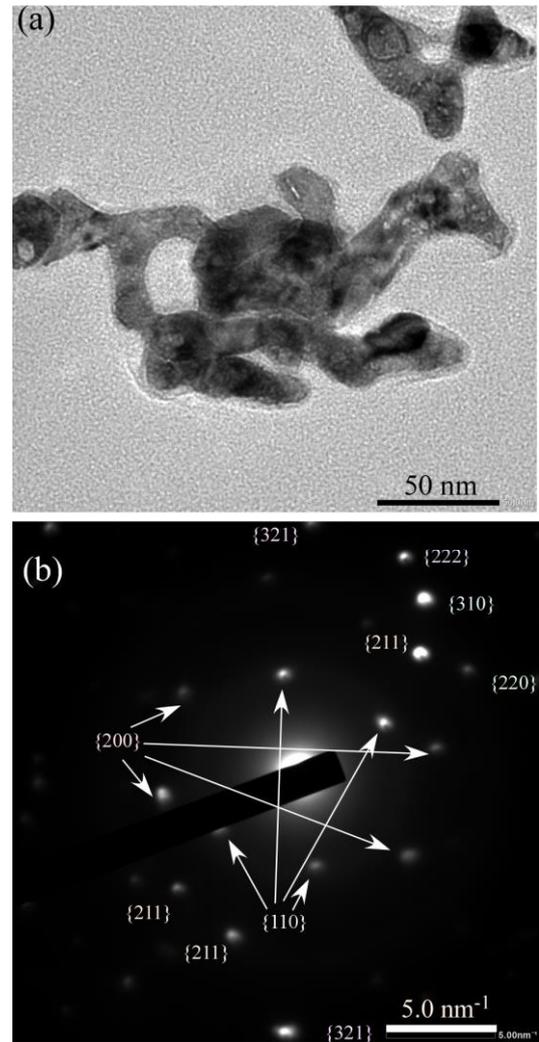


図9. ナノバブルが散見される、結晶面の比較的そろった領域TEM解析。(a) 明視野像。(b) 配向面が比較的均一な回折スポット群。

3. 議論とまとめ

本稿においては、W板表面にHeプラズマ照射によって誘起される綿毛のように見える繊維状・樹枝状ナノ構造(fuzz)の形成機構を考える上で重要なfuzz組織の結晶性について、X線と電子線それぞれの回折からその構造を論じた。

参考文献10)においては異なる結晶面方位を持つ粒塊の界でfuzz繊維の折れ曲がりがあることを論じている。我々のX線回折スペクトル強度分布はもう少しグローバルな情報を提示していると考えられる。そもそもX線回折スペクトル強度は結晶構造因子の大きさの二乗に比例し、またその面方位を持つ単位胞の数の二乗にも比例する。本研究においては α -Wと称されるバルクとして自然に存在する状態での面方位に対するX線スペクトル強度

分布を基準に置いた。He 損傷を受けた fuzz 構造 W 下地表面において標準強度分布からずれる傾向にあることが分かった。一方、一方微小角入射 X 線回折の極限では標準強度比に近くなり、fuzz 繊維群はパルクの熱平衡状態と同様に「自由」に成長して種々の結晶面方位を持ち、ごく少数の面方位のみということはない。Fuzz 削ぎ落とし量が多くなれば、粉末 X 線回折のような純粹に fuzz のみの X 線回折を試みるのは有意義であると考えられる。

TEM 観察に有効で簡便な fuzz 削ぎ落としという新しい手法は、FIB 等で得られる限られた領域にとどまらず幅広い領域の結晶情報を調べるのに有効であることが分かった。また、fuzz はアモルファスではなく、粒塊はナノレベルであるものの、結晶性が高いことも強調されるべきことである。

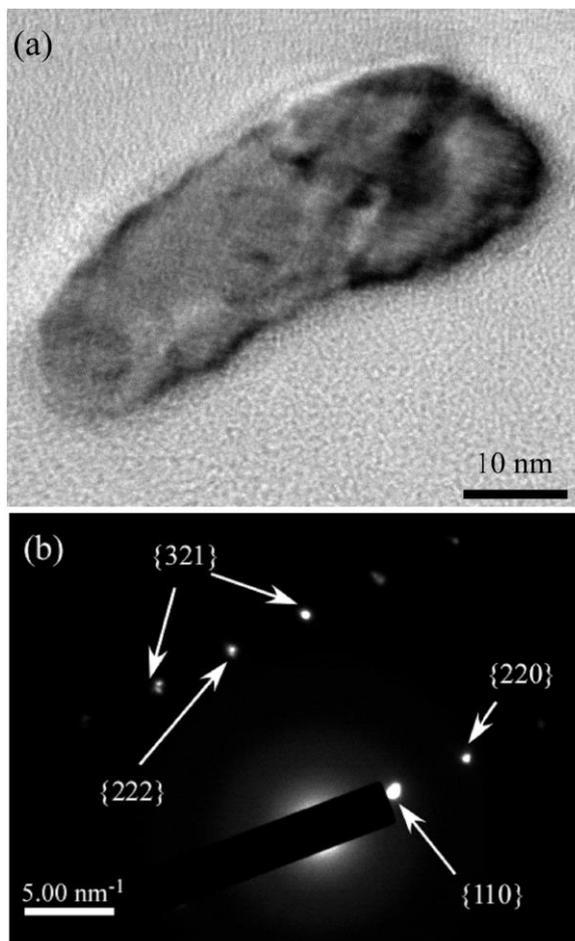


図 10. 単結晶が集合した fuzz 破片。(a) 高倍率の明視野像。結晶格子縞が確認できる。(b) 配向面が比較的均一な回折スポット群。

謝辞

本研究を展開するにあたって、兵庫県工業技術センターの表面解析機器 (FE-SEM, XRD) を利用して行われた。特に X 線回折においては同センターの山下 満氏に感謝いたします。また、兵庫県立大学 菊池祐介准教授には関連の議論について謝意を表します。なお、本研究の一部は科学研究費補助金基盤研究 (C) (課題番号:17K06996) の支援を受けた。

参考文献

- 1) ITER: <https://www.iter.org/>
- 2) S. Takamura, N. Ohno, Dai Nishijima, S. Kajita, "Formation of Nanostructured Tungsten with Arborescent Shape due to Helium Plasma Irradiation", *Plasma Fusion Res.* **1**, 051 (2006).
- 3) 高村秀一 他、「ヘリウムプラズマ照射により高融点金属表面に形成されたナノ構造」、*日本物理学会誌*, **68**, 602 (2013).
- 4) 菊池祐介 他、「2. ダイバータにおける熱流制御とプラズマ材料相互作用」、*プラズマ・核融合学会誌*, **90**, 480 (2014).
- 5) S. Takamura and Y. Uesugi, "Experimental identification for physical mechanism of fiber-form nanostructure growth on metal surfaces with helium plasma irradiation", *Appl. Surf. Sci.* **356**, 888 (2015).
- 6) 高村秀一、「3. 繊維状ナノ構造形成過程に関する実験からの知見」、*プラズマ・核融合学会誌* **94**, 300 (2018).
- 7) R.D. Smirnov and S.I. Krasheninnikov, "On the shear strength of tungsten nano-structures with embedded helium", *Nucl. Fusion* **53**, 082002 (2013).
- 8) R.D. Smirnov, S.I. Krasheninnikov and J. Guterl, "Atomistic modeling of growth and coalescence of helium nano-bubbles in tungsten", *J. Nucl. Mater.* **463**, 359 (2015).
- 9) 伊藤篤史、「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」、*プラズマ・核融合学会誌* **94**, 306 (2018)
- 10) K. Wang, R.P. Doerner, M.J. Baldwin, F.W. Meyer, M.E. Bannister et al., "Morphologies of tungsten nanotendrils grown under helium exposure", *Sci. Rep.* **7**, 42315 (2017).
- 11) S. Kajita, T. Yoshida, D. Kitaoka, R. Etoh, M. Yajima, N. Ohno et al., "Helium plasma implantation on metals: Nanostructure formation and visible-light photocatalytic response", *J. Appl. Phys.* **113**, 134301 (2013).
- 12) N. Ohno, Y. Hirahara and M. Yamagiwa, "Influence of

- critical orientation on damages of tungsten exposed to helium plasma”, *J. Nucl. Mater.* **438**, S879 (2013).
- 13) S. Takamura, T. Miyamoto and N. Ohno, “Thermal radiation characteristics and direct evidence of tungsten cooling on the way to nanostructure formation on its surface”, *J. Nucl. Mater.* **438**, S814 (2013).
- 14) G. Kawamura, N. Ohno, S. Takamura and Y. Tomita, “A Particle-In-Cell approach to particle flux shaping with a surface mask”, *Nucl. Mater. Energy* **12**, 297 (2017).
- 15) E. Lassner and W.-D. Schubert, “Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloy, and Chemical Compounds”, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.
- 16) A.J.C. Wilson, ed., “International Tables for Crystallography”, Vol.C, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht / Boston / London, 1995.
- 17) PDF (Powder Diffraction File) provided by ICDD (International Centre for Diffraction Data), <http://www.icdd.com/>
- 18) S. Takamura, T. Miyamoto and N. Ohno, “Cooling Characteristics and mitigation of He-Defected Tungsten with Nanostructured Surface”, 24th IAEA Fusion Energy Conference, October 8-13, 2012, SanDiego, USA, EX/P5-06, <http://www-naweb.iaea.org/napc/physics/FEC?FEC2012/html/fec12.htm>
- 19) S. Takamura, T. Miyamoto and N. Ohno, “Cooling Characteristics and mitigation of He-Defected Tungsten with Nanostructured Surface”, 愛知工業大学研究報告、第48号、平成25年3月、pp.163-171, <http://hdl.handle.net/11133/2167>

(受理 平成 31 年 3 月 9 日)