

小特集 プラズマ対向材料表面のその場診断

2. レーザー誘起ブレイクダウン分光法(LIBS)による核融合炉プラズマ対向材料表面のその場診断

2. In-Situ Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Diagnostics of Plasma-Facing Material Surfaces in Fusion Devices

西島大輔

NISHIJIMA Daisuke

Center for Energy Research, University of California, San Diego

(原稿受付：2017年6月17日)

レーザー誘起ブレイクダウン分光法 (LIBS) は、リモートセンシングが可能で、組成分析を得意とする。これらの LIBS の長所は、核融合炉での複雑なプラズマ-壁相互作用を理解する上で非常に有効であると考えられる。本章では、将来の核融合炉でのプラズマ対向材料表面のその場診断に向けた LIBS の研究開発の現状について述べる。

Keywords:

laser-induced breakdown spectroscopy, plasma-facing material, plasma-material interaction

2.1 LIBS の概要

レーザー誘起ブレイクダウン分光法 (LIBS) は、レーザーを利用した分光手法の一つとして、1960年代には研究が始まり、1990年代中頃から特に活発に研究が行われてきている[1]。そのため、2000年代に入りいくつかの教科書的な本やレビュー論文が出版され、基礎から応用まで幅広く解説されている[1-5]。

核融合分野でのプラズマ対向材料表面分析を目的とした LIBS の研究開発は、10年ほど前からかなり活発になってきている。これは、国際熱核融合実験炉 ITER を含めて、将来の DEMO 炉や発電炉においては、プラズマ対向材料のタイルを容易に取り出して分析することがより困難になることから[6]、プラズマ対向材料のその場診断の重要性が認識されてきたことによるものと考えられる。さらに、核融合装置での複雑なプラズマ-壁相互作用を理解する上で、プラズマ対向材料のその場診断は現在運転中の閉じ込め装置においても非常に有効であると考えられる。

LIBS の基本原理は前述の参考文献[1-5]に詳しく解説されているので、ここでは簡単に説明する。図1に示されるように、測定対象(固体・液体・気体)に短パルスレーザー光(ナノ秒レーザーが広く使われているが、ピコ秒やフェムト秒レーザーも使われる)を照射し、プラズマを発生させる。そのプラズマの発光線(スペクトル線)から測定対象の粒子種を特定したり、さらに組成比を導くという比較的単純なものである。

本章では、これまでカリフォルニア大学サンディエゴ校(UCSD)で行ってきた LIBS の研究成果を中心に、信号増

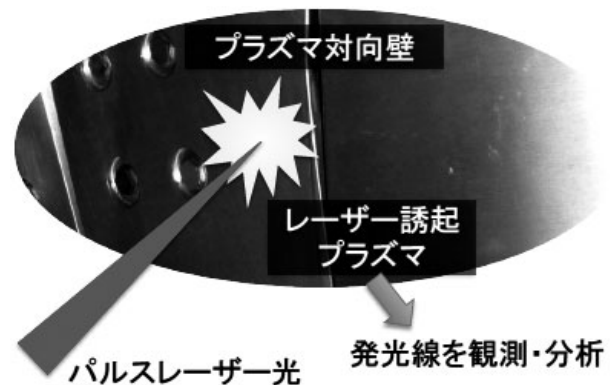


図1 LIBS の概略図。

幅、組成分析、そして材料中のガスリテンション計測に関して紹介する。

2.2 信号増幅

核融合炉では、遠隔操作のロボットアームが使えない場合、集光レンズをターゲット近くに配置することが難しいため、信号強度が弱くなることが予想される。また、信号強度を上げるために中性ガス圧を最適化することが困難であることも予想される。信号増幅の方法としては、ダブルパルス(DP)法が一般的に広く研究・使用されている。DP-LIBSにはいくつかの配位があるが[2]、collinear配位が核融合装置の幾何学的制約上、最も適していると考えられる。この配位では、2本のレーザー源から、ある時間差をもった2つのレーザーパルスが、最終的に同じ光路で

Center for Energy Research, University of California, San Diego, La Jolla, CA 92093-0417, USA

author's e-mail: dnishijima@eng.ucsd.edu

ターゲットに入射する（ダブルパルスレーザーを使用する場合は、2つのレーザーパルスと同じ光路にする調整が不要になる）。これまで、DP-LIBSはバルク材[1, 2]や数 μm 程度の厚い膜[7]に対して適用され、シングルパルス（SP）と比較して信号増幅が得られているが、より薄い膜（数百nm以下）に対する有効性は最近まで調べられてこなかった。しかしながら、核融合炉においては、そのような薄膜がプラズマ-壁相互作用によりタイル上などに再堆積層として形成されるので、LIBSの重要な計測対象である。

そこで、モリブデン（Mo）基板上に作成された膜厚約60 nm（アブレーションレート $\sim 250\text{ nm/shot}$ よりも薄い）のタングステン（W）薄膜を用いて、SP-LIBSとDP-LIBSの比較を行った[8]。使用したレーザーは、2台のQスイッチNd:YAGレーザーで、レーザーの波長（ λ_L ）は1064 nm、パルス幅（ Δt_L ）は約5 nsである。レーザーエネルギー E_L は、SP-LIBSでは $E_{L1} = 115\text{ mJ}$ と230 mJ、DP-LIBSでは1発目と2発目で同じ $E_{L1} = E_{L2} = 115\text{ mJ}$ を用いた。また、1発目と2発目の時間差 Δt_{12} は5.32 μs とした。真空容器へのガス入射は行わず、周辺中性ガス圧（ P ）は5 mTorrである（ロータリーポンプのみのため）。図2にWI 429.4 nm 発光線スペクトルの比較を示すが、DP-LIBSでは、SP-LIBSに対して信号増幅を得ることができなかった。これは、DPの1発目でW薄膜がアブレーションされなくなり、2発目はMo基板を照射するためである。

このような薄膜計測におけるDP-LIBSの致命的な欠点を克服するために、空間オフセットダブルパルス（SODP: spatially-offset double pulse）LIBS法を新たに開発した[8]。この手法は、試料上で1発目と2発目のレーザー照射位置にずれ（ ΔL_{12} ）を数mm程度もたせることを除いてDP-LIBSと同じであるが、この照射位置のわずかなずれにより、図2に示されているように、SODP-LIBSを用いると

信号が増幅され、さらにS/B（signal to background）比も改善される。図2では、 $\Delta t_{12} = 5.32\text{ }\mu\text{s}$ でSP-LIBS（ $E = 115\text{ mJ}$ ）と比較して2倍程度の信号増幅を得たが、 $\Delta t_{12} = 1.32\text{ }\mu\text{s}$ では約5倍の増幅が得られている。SODP-LIBSによる信号増幅の物理機構の詳細に関しては、参考文献[8]を参照されたい。

上記のW薄膜の深さ方向分布計測では、DP-LIBSでは観測されないWとMo基板の遷移が、SODP-LIBSを用いると明確に観測される。また、 $\Delta L_{12} = 1\text{--}4\text{ mm}$ の範囲において、信号強度は ΔL_{12} に対して非常に弱い依存性を示すので、核融合炉での実際の使用に際して、レーザー照射位置の正確な調整が要求されないという利点もある。

2.3 組成分析

LIBSによる組成分析では、校正曲線を用いる calibration 法と校正曲線を用いない calibration-free (CF) 法[9, 10]がある。calibration 法では、組成の異なる reference 試料をいくつか用意し、発光強度比を組成比などに対してプロットし校正曲線を作成する必要がある。一方、CF 法では、校正曲線を作成する必要がないため、核融合炉における計測においては大きな利点となる。以下では、CF 法の基本原理と実際の計測例に関して述べる。

まず、前提として、(1)レーザー誘起プラズマの組成がアブレーション前の試料の組成とほぼ同じで、(2)プラズマが局所熱平衡（LTE: local thermodynamic equilibrium）にあり、(3)光学的に薄い（吸収が無視できる）、などがある。(1)は通常LIBSで用いられるレーザーエネルギーではよく成り立つ。(2)に関しては、ポピュレーション分布がボルツマンプロットに従う場合、プラズマがLTE状態にあるということが言える。(3)は組成比の小さい不純物の発光線や、組成比が大きいても振動子強度が大きくない発光線では成り立つであろう。

発光線（上準位 k から下準位 i への遷移）の発光強度 $I_{ki} = A_{ki}N_k$ は、LTE 状態において、

$$\frac{N_k}{N_s} = \frac{g_k}{Z_s(T)} \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right) \quad (1)$$

であることから、

$$I_{ki} = A_{ki}N_s \frac{g_k}{Z_s(T)} \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right) \quad (2)$$

と書ける。ここで、 A_{ki} は自然放出係数、 N_k は k 準位のポピュレーション密度、 N_s は粒子 s の密度、 g_k は k 準位の統計重率、 $Z_s(T)$ は粒子 s の状態和（温度 T の関数）、 E_k は k 準位のエネルギー、 k_B はボルツマン定数である。 A_{ki} 、 g_k 、 $Z_s(T)$ 、 E_k などの必要な原子分光データは、ほとんどの原子の場合、NIST のデータベース[11]で入手することができる。

式(2)において、密度 N_s の代わりに粒子 s の組成比 $c_s = N_s/N_t$ (N_t は全粒子種の密度)を用いると、実際に計測される発光強度 I_{ki}^m は式(2)より、

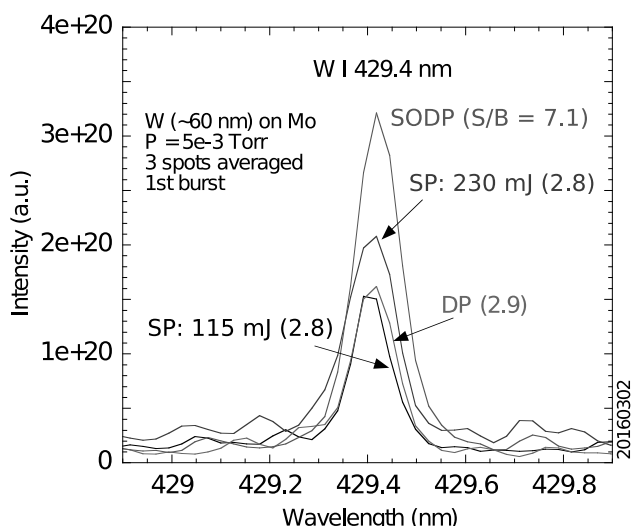


図2 Mo上に堆積したW薄膜（厚さ約60 nm）のSP-LIBS（ $E_L = 115\text{ mJ}$, 230 mJ）、DP-LIBS（ $E_{L1} = E_{L2} = 115\text{ mJ}$, $\Delta t_{12} = 5.32\text{ }\mu\text{s}$ ）、SODP-LIBS（ $E_{L1} = E_{L2} = 115\text{ mJ}$, $\Delta t_{12} = 5.32\text{ }\mu\text{s}$, $\Delta L_{12} \sim 1.5\text{ mm}$ ）によるWI 429.4 nm 発光線スペクトルの比較（参考文献[8]の図2を引用）。 $P = 5\text{ mTorr}$ 。SODP-LIBSが発光強度、S/B比ともに一番高い。

$$I_{ki}^m = F c_s A_{ki} \frac{g_k}{Z_s(T)} \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right) \quad (3)$$

となる。\$F\$ は \$N_t\$ と観測体積などを含むパラメータで、個々の要素を個別に決定する必要はなく、後述のように \$F\$ とし値が決定される。

式(3)を変形し、対数をとると、

$$\ln\left(\frac{I_{ki}^m}{g_k A_{ki}}\right) = \ln\left(\frac{F c_s}{Z_s(T)}\right) + \left(-\frac{E_k}{k_B T}\right) \quad (4)$$

となり、\$y = a_s + bE_k\$ の形で表すことができ、各粒子のボルツマンプロットから \$T\$ (傾き \$b\$ の逆数) と切片 \$a_s\$ が決定される。定義から、

$$c_s = \frac{Z_s(T)}{F} \exp(a_s) \quad (5)$$

であり、全粒子種の組成比の和は1であるから、

$$\sum_s c_s = \frac{1}{F} \sum_s Z_s(T) \exp(a_s) = 1 \quad (6)$$

となり、\$Z_s(T)\$ と \$a_s\$ は既知であるので \$F\$ が求められる。\$F\$ が決定されれば、式(5)から \$c_s\$ を導出することができる。

参考文献[9, 10]などでは、中性原子と一価のイオンを別の粒子と考え、その和をある元素の割合としているが、筆者の経験上、中性原子のみを考慮して導出した組成比でも、他の手法で得られた組成比と良い一致を示す。

次に、CF-LIBSを用いた実際の計測例[12]を紹介する。使用したレーザーは、QスイッチNd:YAGレーザーで、\$\lambda_L = 1064\$ nm, \$\Delta t_L \sim 5\$ ns, \$E_L = 115\$ mJ である。試料はW-Reの合金で、レニウム(Re)の割合(\$c_{Re}\$)はEDX(エネルギー分散型X線分析)による分析から \$c_{Re} \sim 3.3\$ at% である。Reは中性子照射によるWの核変換の主要な生成物であり

[13], W中のReの割合をその場計測することが可能になれば、中性子照射によるWの損傷程度や中性子照射量を見積もることができると期待される。

図3に周辺アルゴンガス圧 \$P_{Ar} = 0.3\$ Torrでのレーザー誘起W-3.3%Reプラズマから得られたWIとReIのボルツマンプロットを示す。純Reプラズマでは、波長350 nmから1000 nmの範囲で21個の発光線を同定しボルツマンプロットを作成することができたが、W-3.3%Reプラズマの場合には、上記の波長範囲で最も発光強度の強いReI 488.9 nm線のみが利用可能であることがわかった[12]。そのため、温度はWIのボルツマンプロット(使用された発光線は参考文献[14]を参照)から得た値をReIに適用した。また、ReIの原子分光データはNIST[11]には掲載されていないので、別のデータベース[15]を使用した。CF-LIBSで得られた \$c_{Re}\$ の \$P_{Ar}\$ 依存性を図4に示す。\$P_{Ar} < 10\$ TorrではEDX分析と良い一致を得ることができたが、\$P_{Ar} \ge 10\$ Torrでは、ReI 488.9 nmと同じ波長のArII 488.9 nm発光線の影響が無視できなくなり、\$c_{Re}\$ が正確に計測できなくなっているため注意が必要である。

2.4 ガスリテンション計測

核融合炉内のトリチウム(T)リテンション量の正確な評価は安全性の観点から非常に重要であり、LIBSを用いた材料中の水素同位体リテンション計測に関する研究が行われているので紹介する。

オランダのDIFFERでは、直線型のPilot-PSI装置にLIBSシステムを設置している。Mo基板の厚さ2 \$\mu\$mのW層及びWとイットリウム(Y)の混合層に、ネオン(Ne)を含む重水素(D)プラズマを照射した後、Nd:YAGレーザーを使って試料のその場計測を行っている[16]。充分な \$D_\alpha\$ の信号強度を得るために、\$P_{Ar} = 0.9\$ Torrで計測を行い、定性的に二次イオン質量分析法(SIMS: secondary ion mass spectrometry)と一致する結果を得ている。

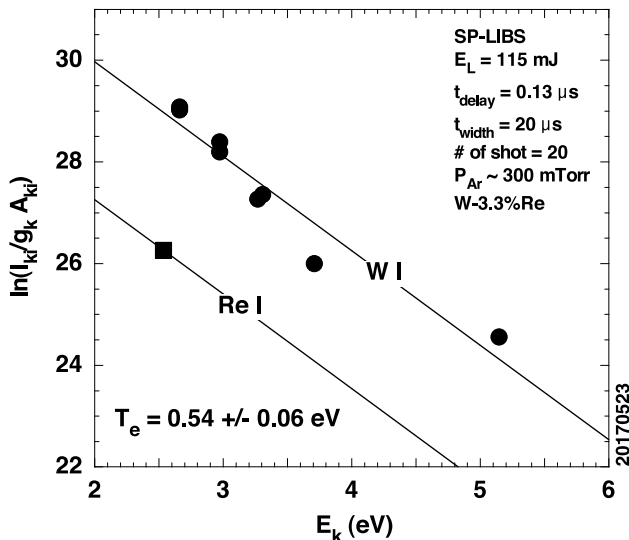


図3 レーザー誘起W-3.3%Reプラズマから得られたWIとReIのボルツマンプロット(参考文献[12]の図6を引用)。\$P_{Ar} = 0.3\$ Torr。

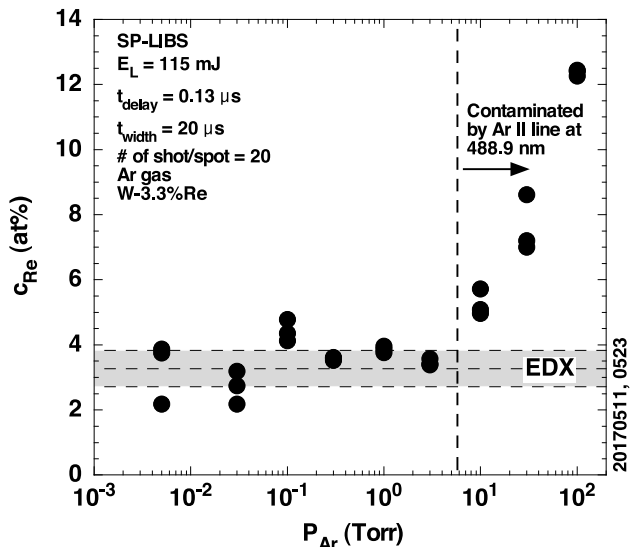


図4 W-3.3%Re合金のCF-LIBS解析結果(参考文献[12]の図7を引用)。\$c_{Re}\$ が \$P_{Ar}\$ に対してプロットされ、\$P_{Ar} < 10\$ TorrでEDX分析と良い一致を示す。

イタリアの ENEA では、Mo 基板上に厚さ 1.5-1.8 μm の 79%W-19%Al-2%D の混合堆積層（アルミニウム Al はベリリウム Be の代わり）を作成し、Nd:YAG レーザーを使った DP-LIBS により解析を行っている [17]。ここでは、アルゴンガス等を入射することなく、 $P \sim 4 \times 10^{-5}$ Torr の低ガス圧下で実験を行っている。そのため、信号強度は弱くなっている。それでも、SP-LIBS と比較して、DP-LIBS でより高い信号強度が得られている。さらに、CF-LIBS により約 1.5% という D の割合を導出しており、SIMS で得られた値（約 2%）と良く一致する。

次に、ヘリウム (He) の計測に関して述べる。He は D-T 核融合反応により生成され、核融合反応が起きているプラズマには常に存在する不純物である。そして W を He 含有プラズマに照射すると、表面近傍に高密度の He バブル層（厚さ 20-30 nm 程度）が形成され、W 中の水素同位体リテンションが大きく低減されることがわかっている [18]。このように、He はプラズマ-壁相互作用に大きな影響を与える。

我々のグループでは、Q スイッチ Nd:YAG レーザー ($\lambda_L = 1064$ nm, $\Delta t_L \sim 5$ ns, $E_L = 230$ mJ) を用いて、He プラズマに照射された W 試料の SP-LIBS 分析 ($P_{Ar} = 1$ Torr) を行い、He I 587.5 nm 発光線の検出に成功した [19]。深さ分布計測を行うと、W や Ar の発光線の強度は 1 ショット目から 3 ショット目まで変化はなかったが、He I 発光線は 1 ショット目のみで観測された。これは、前述のように He バブル層が表面近傍 (20-30 nm) に局在していることと対応する。また、CF-LIBS により W 中の He の割合の導出を試みたが、上手くいかなかった。これは、観測した He 発光線の励起エネルギー（約 23.1 eV）が高く、LTE 状態にないためであると推測される。その後、W 中の He リテンション量に対する校正曲線が作成可能であることを実験的に明らかにしている。

2.5 まとめ

以上、簡単ではあるが、核融合炉でのプラズマ対向材料表面のその場計測に向けた LIBS の研究開発の現状を述べた。この分野では、特にヨーロッパと中国において研究が活発に行われており、実験室だけでなく、イタリアの FTU トカマク [20] や中国の EAST トカマク [21] において実際に LIBS 計測が行われている。日本においても、将来の核融合炉での LIBS の使用を見据え、またプラズマ-壁相互作用研究をさらに進展させるためにも、既存の閉じ込め装置

への LIBS システムの早期の導入が期待される。

謝 辞

ここで紹介した研究の一部は、U.S. Department of Energy Grant No. DE-FG02-07ER54912 及び核融合科学研究所 LHD 計画共同研究 NIFS14K0BF027 の支援により行われた。

参 考 文 献

- [1] A.W. Miziolek *et al.*, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)* (Cambridge University Press, Cambridge, 2006).
- [2] R. Noll, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2012).
- [3] D.A. Cremers and L.J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Second Edition* (John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, 2013).
- [4] D.W. Hahn and N. Omenetto, *Appl. Spectroscopy* **64**, 335 A (2010).
- [5] D.W. Hahn and N. Omenetto, *Appl. Spectroscopy* **66**, 347 (2012).
- [6] V. Philipps *et al.*, *Nucl. Fusion* **53**, 093002 (2013).
- [7] S. Almaviva *et al.*, *Fus. Eng. Des.* **96-97**, 848 (2015).
- [8] D. Nishijima *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B* **124**, 82 (2016).
- [9] A. Ciucci *et al.*, *Applied Spectroscopy* **53**, 960 (1999).
- [10] E. Tognoni *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B* **65**, 1 (2010).
- [11] A. Kramida *et al.*, and NIST ASD Team (2016). NIST Atomic Spectra Database (version 5.4), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd> [Wed Jun 14 2017]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [12] D. Nishijima *et al.*, *submitted to Spectrochimica Acta Part B* (2017).
- [13] M.R. Gilbert and J.-Ch. Sublet, *Nucl. Fusion* **51**, 043005 (2011).
- [14] D. Nishijima and R.P. Doerner, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48**, 325201 (2015).
- [15] 1995 Atomic Line Data (R.L. Kurucz and B. Bell) Kurucz CD-ROM No. 23. Cambridge, Mass.: Smithsonian Astrophysical Observatory. <https://www.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html>
- [16] K. Piip *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **489**, 129 (2017).
- [17] S. Almaviva *et al.*, *Phys. Scr.* **T167**, 014043 (2016).
- [18] M. Miyamoto *et al.*, *Nucl. Fusion* **49**, 065035 (2009).
- [19] D. Nishijima *et al.*, *Phys. Scr.* **T167**, 014032 (2016).
- [20] G. Pucella *et al.*, *Nucl. Fusion* **55**, 104005 (2015).
- [21] P. Liu *et al.*, *Fus. Eng. Des.* **118**, 98 (2017).