



Title	プラズマと相互作用する液体金属からの液滴放出メカニズムに関する研究
Author(s)	濱名, 優輝
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第15847号
Issue Date	2024-03-25
DOI	10.14943/doctoral.k15847
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/91972
Type	theses (doctoral)
File Information	Yuki_Hamana.pdf



[Instructions for use](#)

プラズマと相互作用する液体金属からの
液滴放出メカニズムに関する研究

濱名 優輝

北海道大学 大学院工学院

量子理工学専攻

令和5年度(2023年度)

第1章 本研究の背景及び目的

1.1 プラズマ応用の多様性	3
1.2 核融合研究における液体金属ダイバータ	5
1.3 低圧プラズマと相互作用する液体からの液滴放出	7
1.4 大気圧プラズマにおける液滴放出	8
1.5 液体金属と低圧及び大気圧プラズマの相互作用現象理解に対する現状	10
1.6 本研究の目的及び意義	11
1.7 本論文の構成	13

第2章 プラズマ・液体金属相互作用実験の方法

2.1 プラズマ発生装置	14
2.2 液滴放出の観測方法	16
2.3 液滴放出検知プログラム	19
2.4 液体金属の選択およびその取り扱い	20
2.5 イオンフラックス、イオンエネルギー、及び、液体金属温度制御	23
2.6 ラングミュアプローブ法によるプラズマ密度および電子温度の測定	26
2.7 四重極質量分析器を用いた溶解ガス及び気泡破裂時のガス検出	28

第3章 プラズマと相互作用する液体金属へのイオン照射に起因する液滴放出特性

3.1 液滴放出時のレーザーミー散乱光像	31
3.2 液滴が放出する際の液面形状の変化	34
3.3 液滴放出が停止するまでの時刻	36
3.4 水素プラズマ照射時における液滴放出頻度及び液滴放出閾値条件	37
3.5 水素プラズマ照射による液体ガリウムに溶解したガスの液滴放出への影響	42
3.6 プラズマ照射から液滴放出が開始するまでの時間	46
3.7 ヘリウムプラズマを用いた場合における液滴放出特性	48
3.8 窒素プラズマを用いた場合における液滴放出	50
3.9 スズを用いた場合における液滴放出特性	51
3.10 ガリウムに付着した不純物の液滴放出に対する影響	53
3.11 ガリウムに溶解した空気の液滴放出に対する影響	56

第4章 水素原子密度の測定方法

4.1 閾値イオン化質量分析法による水素原子密度の測定方法	58
4.2 アクチノメトリー法による水素原子密度測定方法	60
4.3 アクチノメトリー法における水素プラズマへのアルゴン添加量	64
4.4 キセノンランプを用いた絶対感度補正	66
4.5 水素分子 Fulcher- α 帯発光分光による水素原子密度測定方法	68
4.6 水素分子 Fulcher- α 帯発光分光による水素分子並進温度の測定方法	72
4.7 水素原子 Balmer 線発光分光による解離度および電子温度の測定方法	74

第5章 水素プラズマ中の水素原子密度測定および水素原子の液滴放出への寄与

5.1 Fulcher- α 発光帯分光による水素原子密度の推定	78
5.2 Balmer 系列分光による水素原子密度推定	81
5.3 閾値イオン化法による水素原子密度の推定	81
5.4 アクチノメトリー法による水素原子密度の推定	83
5.5 水素原子の液滴放出への影響性	84

第6章 液体金属とプラズマの相互作用による液滴放出のメカニズム

6.1 流体力学的不安定性や沸騰の可能性	86
6.2 溶解ガスの影響	87
6.2 液滴放出メカニズム	89

第7章 結言

7.1 本研究の成果及び結論	94
7.2 今後の展望	95

謝辞	97
----	----

参考文献	98
------	----

第1章 本研究の背景及び目的

1.1 プラズマ応用の多様性

近年、プラズマは様々な分野に応用され、その範囲は核融合から身近な携帯電話などに使われる半導体チップ製造と多岐にわたる。現在、さらなるプラズマの応用例が提案されているが、それら応用が実用化されるためには、プラズマプロセスの特異性を利用したものでなければ、より簡単で効率的な化学反応などにとって代わることは困難である。プラズマが他の化学反応プロセスと比べ有利な点は、プラズマが生み出す活性種の反応性の高さや反応種がイオンであれば反応エネルギーの制御性、原子レベルでの操作が可能な点などが挙げられる[1]。

プラズマの研究が熱心に取り組まれるようになったのは、宇宙間物質の99.9%以上がプラズマ状態であると認識され始め、オーロラ現象や宇宙線の起源に関する研究が取り組まれ始めた1930年代からである[2]。その後、プラズマの研究は電気通信技術に関する研究に付随して大きく発展した。地球の地表から60km–400km離れたところには、太陽の紫外線などの影響で電離した大気によって形成される薄いプラズマ層が存在する。この薄いプラズマ層は電波を反射し、この反射を利用して数万km離れた場所との間でも通信できることが知られていた[3]。しかし、このプラズマ層に関する詳しい性質や構造に関して十分な情報が存在しなかったため、電気通信技術の発展にはプラズマの研究が先決であった。

1950年代から現在にわたって取り組まれている核融合プラズマの開発もプラズマ研究へ大きな発展を及ぼした。核融合プラズマは 10^8K 以上で重水素及び三重水素を反応させ、恒常的なエネルギーを取り出す目的のため考案された。1955年に行われた第一回原子力平和利用国際会議において、当初の見込みでは核融合発電は20年以内に成功すると宣言された。しかし、そ

の 3 年後の国際会議では様々な困難が山積みとなっている状態が発覚し、20 年以内に成功する楽天的な見通しは否定され、世界的な協力の元で情報の公開が必要であると宣言された。核融合プラズマを実現する上で、母体となるプラズマは非常に不安定であり、プラズマの性質をより十分に研究把握しなければならず、一攫千金的な研究の進め方ではかえって研究を遅らせると認識された。これ以降プラズマの研究はより基礎的に行われるようになり、プラズマ研究はより発展し、MHD 発電やプラズマ推進などの応用が実現するようになった。

近年では、大気圧で容易に生成できる、大気圧非平衡プラズマの発展を皮切りに、様々な研究が取り組まれるようになり、プラズマ分野はさらなる発展を見せている。キノコや植物に大気圧プラズマを照射することで成長が促進する報告や[4]、金魚の飼育水に大気圧プラズマを照射することで金魚の成長が促された報告により[5]、大気圧プラズマの可能性を一躍世間に広めた。さらには「プラズマ」の名を冠した商品が社会に出回り始め、プラズマは我々にとって身近になりつつあるが、まるで魔法のような扱いすら受けている印象である。しかしプラズマを用いた反応は、決して魔法ではなく物理学に基づく現象にすぎない。キノコの成長促進の実例はプラズマ照射による電氣的刺激が影響している可能性があり[6]、物理的な刺激、つまり究極的にはキノコの生えている木をハンマーで叩くだけでも成長が促進される。植物や生物の成長を促進させたいならば、より安価な栄養剤を投入すればよいだけである。より高価で装置や設備が必要なプラズマを使う、回りくどい方法を使う必要はない。大気圧プラズマ照射によって、あらゆる可能性を秘めているような扱いを受けているのは、大気圧プラズマの基本的な理解が完全になされないまま、生成の容易さ故に多くの研究者や人々の身近なところに広まったことに起因する。

プラズマ研究分野にとっては、プラズマプロセスの多様化は目新しい研究材料をもたらす。しかし、今後プラズマが幅広く応用される、または今後のプラズマ分野発展のためには、反応母体となっているプラズマそのものに対する理解や、プラズマ-物質間の相互作用の反応理解を綿密に慎重に行っていかなければならないことは、これまで歩んできたプラズマ研究の道を辿れば一目瞭然である。

1.2 核融合研究における液体金属ダイバータ

核融合炉開発において最難関かつ最重要設計項目の一つにダイバータ部がある。ダイバータは炉心の真空排気や、排気されるガスがもつ熱を除去する役割を持つ。そのため、ダイバータ部では炉心プラズマで生まれたエネルギーの約2割のエネルギーが流入し、ITERではその定常熱負荷は 10MWm^{-2} であると想定される[7]。さらに、出力が3GWを想定しているヘリカル型核融合炉(FFHR-d1)や、ITER核融合炉におけるエッジ局在化モード(ELM)及びディスラプションによる熱緩和が行われなかった場合、ダイバータ部に掛かる熱負荷は、宇宙開発のロケットエンジンノズル部にも匹敵する約 20MWm^{-2} となる[8]。現在ITERの試験的運用においてダイバータ材料の候補としてタングステン又は銅合金を想定しているが、熱負荷 20MWm^{-2} を超えるとクラッキングによる熱除去能力の低下や機械特性の劣化、もしくは固体金属の溶融を引き起こす[9]。また、ダイバータ部には熱除去能力だけでなく、高い中性子負荷耐性や、ガスの排気性能、スパッタリング耐性、トリチウムに対して低い蓄積特性なども求められ、ダイバータ部の開発は核融合炉設計において最も困難な課題の一つである。

そこで、より大きな熱負荷に耐え得るダイバータ材料として、液体金属を用いる研究が行われている[10]。ダイバータ部が液体金属になることは、固

体ダイバータと比べ、溶融やクラッキング、スパッタリングによる材料損失、熱に対する耐性や中性子負荷耐性において大きな利点がある[11]。液体金属をプラズマ対向材料として用いる試みは1974年のUWMAK-1で初めて提案され[12]、現在でも慣性型核融合炉(HYLIFE-I、HYLIFE-II)やFFHR-d1で提案されている[13]。出力500MWを目指す次世代核融合炉 DEMO 機においては、液体金属ダイバータが有力候補となっている[14]。またアメリカのNSTX実験においては、液体リチウムを用いたダイバータの使用[15]や、APEXプログラムでは、液体リチウムを高速で流動させるダイバータ(CLiFF)が考案された[16]。液体金属ダイバータの方式は液体金属をシャワー状にする方法[17]や、液体金属をバックプレート上に高速で流す方法[18]など多岐にわたる。液体金属ダイバータが考案された当初は、その材料としてガリウム、スズ及びリチウムなどが候補として挙げられていた[19]。しかしながら、ガリウムは他の金属との反応性の高さ、リチウムは蒸気圧の高さから核融合炉運転環境における蒸発が問題視されるなど、近年ではこれら材料は適していないと判断されている[20]。DEMO核融合炉では、リチウムよりも蒸発の可能性が低く、トリチウム保持率の高いスズが液体金属ダイバータ材料として最も適しているとされている[21]。

ダイバータに液体金属を用いることにより高い熱負荷耐性および粒子負荷耐性を得られるだけでなく、ディスラプションの軽減や、炉のコンパクト化に繋がる可能性もある[22]。しかしながら、液体金属ダイバータの導入は、幾つもの物理的な問題を抱えており、固体金属ダイバータの開発に比べ遅れを取っている[23]。問題例として、液体金属は、他の固体金属と接触すると合金または化合物を形成するため、液体金属を保持するための固体金属を侵食及び腐食させる。この問題は、最近の研究において、接触する固体金属をあらかじめ酸化させておくことで侵食を妨げる解決策が報告されてい

る[24]。他の問題点として、液体金属ダイバータは安定性の観点から流動させる必要があるが、磁気流体力学に基づく液体の不安定流れが発生すること[25]、またプラズマと液体金属の相互作用による反応や、反応による材料の損失も問題となっている。ITERの開発目的の一つに、「核融合炉の安全性を実証すること」が掲げられている以上、これらすべての問題が解決されない限り、不安定で未知の反応を含む液体金属ダイバータを実現させることは難しい。

1.3 低圧プラズマと相互作用する液体からの液滴放出

核融合炉では、炉心プラズマに不純物が混入すると、プラズマが急激に冷却するため、不純物やヘリウムを炉外に排気してプラズマを安定的に閉じ込める必要があり、不純物を含んだプラズマを磁力線にそってダイバータ部へと導くことで排気を行う。そのため、液体金属ダイバータの開発においてプラズマと液体金属の相互作用は必ず考慮しなければならず、プラズマ液体金属相互作用の知識を得ることは、液体金属ダイバータの実現において必要不可欠である。プラズマと液体金属が相互作用した場合、微小サイズ(半径約 $10\mu\text{m}$)の液体金属液滴がプラズマ中へと放出される現象が観測される(図1.1)。トカマク型核融合炉 Alcator C-mod や、同じくトカマク型核融合炉 TEXTOR において、溶融したタングステンから液体のタングステン液滴がコアプラズマへと放出された[26]。また、熱負荷 50MWm^{-2} を実現可能としたリニアプラズマ生成装置(Pilot-PSI)を用いた実験において、液体のタングステン及びアルミニウムからの液滴放出[27]や、マグネトロンスパッタリングプラズマを用いた実験において液体スズから液滴が放出される[28]など液滴放出現象は、実験室プラズマにおいても広く観測されている。

質量数の大きい液体金属がコアプラズマに侵入することは、核融合炉にと

って炉心プラズマの冷却をもたらす[29]。液滴放出が一時的な突発的イベントではなく、準定常的に発生する現象であれば、液体金属ダイバータの実現は絶望的である。仮に液体金属のコアプラズマへの侵入を防げたとしても液体金属材料の恒常的な損失を招き、液体金属ダイバータのメリットを失う。しかしながら、液滴放出現象を妨げるための方法は未だ見出されていない。加えて、液滴が放出するために重要なパラメータや、液滴放出のメカニズムすら解明されていないのが現状である。液体金属のダイバータ導入にとって、液体金属プラズマ相互作用及び液滴放出に関する理解は重要な課題である。

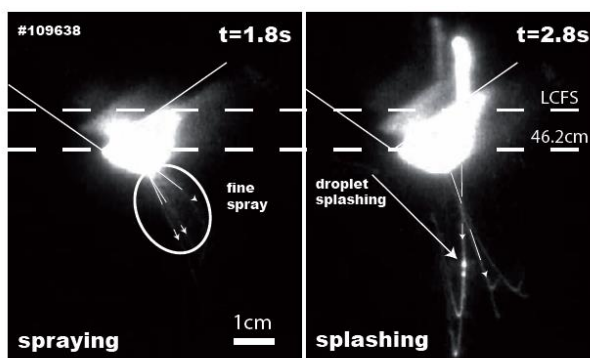


図 1.1 液体タングステンから液滴が放出する様子[26]

1.4 大気圧プラズマにおける液滴放出

近年、非熱平衡大気圧プラズマを生成する技術の発達により、プラズマ応用技術の幅が急速に広がってきた。大気圧プラズマは、その利便性から、医療、工業、農業分野で様々な応用が期待されている[30]。農業の分野においては農作物に大気圧プラズマを照射することで植物の成長が促進され、医療の分野においては、がん細胞に大気圧プラズマを照射することでがん細胞のアポトーシスを促進させる現象などが報告されている[31]。中でも特に注目を集めているのがプラズマと液体の相互作用により発生する現象を利用し

た技術である。低圧プラズマにおいては、液体の蒸気圧の問題から、液体とプラズマを相互作用させる研究は、イオン液体や液体金属などの蒸気圧の低い液体に限られてきた。大気圧プラズマ研究の進展により、あらゆる液体とプラズマを相互作用させることが出来るようになった。水処理の分野においては、大気圧プラズマと液体との相互作用により発生する OH ラジカルを殺菌に利用する研究が進められている [32]。プラズマと液体の気相-液相間における反応の理解は、応用を考える上で避けては通れず、現在までに多くの研究がなされているが、気液界面における反応過程には未解明の部分が多い。原因として、大気圧プラズマの診断技術が確立されていないことや、気液界面の反応層の薄さに起因する診断手段に対する制約、プラズマパラメータの制御性の悪さ、気液界面現象における反応プロセスが複雑であることが挙げられる。特に、気液界面付近ではイオン、電子、原子などの物質が降り注ぐため様々な反応が存在し、プラズマ液体相互作用による液体側のパラメータの変化なども加わり、気相-液相間反応はさらに複雑化すると予測される。

プラズマ気液界面現象の一つとして、図 1.2 に示すように、大気圧プラズマと NaCl などの水溶液が相互作用する場合の液滴放出が存在する [33]。この現象の一例として白井らの研究グループにおいて、NaCl 水溶液と大気圧プラズマの相互作用により Na の発光スペクトルが観測され、大気中に Na 原子が放出されていることが報告された。この現象において NaCl 水溶液からの液滴放出が関連していると考えられるが、そのメカニズムの解明には至っていない。液滴放出のメカニズムの解明は、大気圧プラズマと液体相互作用において、未解決の反応が多い気液界面現象の理解に対して一つの確かな情報を与え、気液界面プロセスの発展応用には避けては通れない。



図 1.2 大気圧ヘリウムプラズマと NaCl 水溶液の相互作用による NaCl 水溶液からの液滴放出

1.5 液体金属と低圧及び大気圧プラズマの相互作用現象理解に対する現状

プラズマと液体金属との相互作用による液滴の放出は、

- (1)プラズマが液体金属に照射され液体金属と相互作用する
- (2)相互作用の結果、液体金属から液滴が放出する

この 2 段階のプロセスを経て生じる。(2)の液体金属から液滴が放出する現象については、様々な研究が行われており、主に流体力学的不安定性に基づく説明が試みられている。例を挙げると、Kelvin-Helmholz 不安定性、Rayleigh-Taylor 不安定性、Rayleigh-Plateau 不安定性など様々な不安定性によって液滴が放出される[34,35,36]。また、Allen らは、流体力学的不安定性と電磁気学を組み合わせた電磁流体不安定性による液滴放出の可能性を示唆した[37]。これらの不安定性において、流体の物理パラメータ（粘性、表面張力、流速、圧力など）が一定の値を超えた時に流体が不安定になり、流体液面が波打ち、最終的に波の先端がちぎれて液滴として放出される。液体とプラズマが相互作用しているとき、流体不安定性を引き起こされるための条件はある程度予測でき、それらの条件で発生する不安定性の種類はある程度限られる。しかし、現状では各研究者がシミュレーションで様々な不安定性が起こる可能性があるとし唆する段階で止まっており、実際のプラズマ液

体相互作用現象の結果と結びついておらず、どの流体不安定性に起因して液滴が放出されているかは明確になっていない[38]。この現状は、上で述べたプロセス(1)のプラズマと液体の相互作用に関して明確な実験事実が少ないことに起因している。

低圧プラズマにおいては、低圧で扱える液体に限られ、蒸気圧の小さいイオン液体を用いた場合でも、加熱や電気分解によってイオン液体が変質してしまう[39]。また、液体金属の場合は、その融点の高さから実験室装置において制御できる温度に限りがあることが問題となる。Hassanein らは、溶融したタングステンからの液滴放出を観測し、液滴放出のメカニズムをタングステンの沸騰としたが[40]、タングステンの沸点は低圧環境下(10Pa)で3773Kであるため、沸点に達するとは考えにくいという矛盾を抱えている。また、Zielinski らは、液体アルミニウムからの液滴放出において、 $J \times B$ 力が液滴放出に起因すると報告したが[35]、この力の大きさが液滴放出を引き起こすに足りるものであるとは確かめられていない。大気圧プラズマにおいては、前述の通り、気液界面現象における診断の困難性が挙げられる。白井らが行った研究によって、プラズマと液体の界面に形成されるシース電場の影響によって液体がテイラーコーンを形成し、液滴放出に繋がるということが報告されている[33]。しかしながら、大気圧プラズマにおけるシース電場の計測の困難さ、電子温度及び電子密度の独立制御の困難さから、液滴放出がシース電場に起因すると示されたとは言えない。どちらのプラズマにおいても気液界面現象における情報が不足しており、液滴放出現象のメカニズム解明のためには気液界面現象に関するより多くの情報を得ることが先決である。

1.6 本研究の目的及び意義

プラズマと液体の相互作用による液滴放出は、大気圧プラズマ及び低気圧

プラズマどちらを用いた場合でも、実験的に確認された事実である。大気圧プラズマと低気圧プラズマは、電子密度、電子温度や粒子間の衝突周波数の違いが存在するが、プラズマに関する物理は共通である。そこで本研究では、低圧プラズマと相互作用する液体金属からの液滴放出という現象に着目し、この現象の解明を糸口として、未解明の反応が多いプラズマ液体相互作用に対して、新たな理解を与えることを目的とした。本研究では、低圧プラズマと液体金属の相互作用における実験のみを行ったが、先にも述べたように、大気圧プラズマと低圧プラズマにも共通する物理が介在すると考えられるため、今後の大気圧プラズマ液体相互作用の反応においても、本研究で示した新たな理解が適用される可能性は十分にあると考えられる。

先行研究では、マグネトロンスパッタリングプラズマを用いた実験において、液体状態のスズから液滴が放出される現象が見出された。この実験においては、マグネトロンスパッタリングプラズマを用いたため、液体スズに照射するイオンのフラックスとエネルギーを独立に制御できていなかった。そのため、液滴放出という現象を確認することができたが、イオンフラックス、イオンエネルギー、および、試料温度のうちの、どのパラメータが液滴の放出に主要な影響を及ぼしているかを調べることはできなかった。また、プラズマ生成用に用いたガスはアルゴンのみであり、プラズマと相互作用する試料は液体スズのみであったため、ガス種やターゲット材料の違いによる液滴放出特性の違いを調べることもできなかった。

そこで本研究では、誘導結合プラズマを用いることで、イオンフラックスと、イオンエネルギー、および液体金属温度をすべて独立に制御できる装置を構築することで、液滴放出に重要なパラメータを明らかにすることを第一の目的とした。液滴放出時の液面形状の変化、液滴放出の角度分布、及び液滴放出に必要なパラメータを基に、本研究における液滴放出が、既に報告さ

れている液滴放出メカニズムによって説明できるかを調べることを第二の目的とした。加えて、実験結果に基づいて提案した液滴放出メカニズムに関して、そのメカニズムを特徴づける代表的なパラメータを変化させ、そのメカニズムが広範な実験条件に適合するかどうかを調べた。これらの結果より、プラズマと相互作用する液体金属からの液滴放出現象のメカニズムを明らかにし、液体金属ダイバータの開発はもとより、広くプラズマ・液体相互作用における液滴の放出という現象に共通するモデルを提案することにより、液体が関与するプラズマ現象に関する新しい視点を与えることが本研究の意義である。

1.7 本論文の構成

本研究は、低気圧プラズマである誘導結合プラズマと液体金属の相互作用における液滴放出メカニズムに関しての結果を報告する。第2章において、プラズマ液体金属相互作用において、プラズマから照射されるイオンの影響を調べるための実験方法を述べる。第3章では、第2章で述べた装置を用い、イオンフラックス、イオンエネルギー及び液体金属温度を変化させた際の、液滴放出頻度を測定し、液滴放出に重要なパラメータを示す。また、液滴放出時の特徴的な液面の挙動及び、液滴放出に関連すると思われる液体金属中のガス溶解量に関する結果を示す。第4章において、液滴放出に関与する可能性のあるイオン以外の粒子として水素原子に着目し、その密度を測定するための方法について説明する。第5章では、第4章で述べた方法を用いて推定した水素原子密度の液滴放出に対する影響を述べる。第6章では、プラズマと相互作用する液体金属からの液滴放出のメカニズムに対して考察し、液滴放出の物理モデルを提案する。第7章では、本研究で得られた成果を総括し、今後の課題をまとめる。

第2章 プラズマ・液体金属相互作用実験の方法

2.1 プラズマ発生装置

本研究では図 2.1 で示した外部アンテナ型誘導結合プラズマ源を使用した。液体ガリウムを内部に設置したプラズマ生成のための真空容器は、直径 300mm 高さ 250mm のステンレス製容器である。真空容器上部には直径 260mm 厚さ 18mm の石英板が設置され、石英板の上に 1/4 インチ径の銅管でできたアンテナを設置してある。アンテナは高電圧側が内側、接地側が外側になっており、外径 180mm 内径 120mm の 2 巻きの平板状コイルとした。アンテナの内側と外側の銅管の間には 10mm ほどの間隔を持たせた。この 2 巻きアンテナはマッチングボックスを介して 13.56MHz の高周波を出力させる RF 電源に接続されている。RF 電力を調整することでプラズマの密度を変化させることが出来る。マッチングボックスは RF 電源から供給された電力が反射をせずにアンテナに供給させるために設置された。RF 電源に表示される反射電力を確認することで、反射率が 1%未満になるようにマッチングボックスを調整した。プラズマ生成中にはアンテナが高温となるため、銅のアンテナ及びマッチングボックスを水冷し、真空容器の中で試料の液体金属表面全体と十分に相互作用できるだけの大容量のプラズマが形成されたことを確認した。真空容器の圧力を測るため、電離真空計(Pfeiffer Vacuum 社 PKR 251)及びバラトロン(MKS 社 TYPE127)を設置し、真空容器が高圧時(1mTorr-1Torr)にはバラトロンで圧力を測定し、低圧時及び背圧(1mTorr 以下)を測定するときは電離真空計を使用した。

プラズマ生成用ガスは真空容器底面に接続された 1/4 インチ径のステンレス管を通して導入しており、その流量はマスフローコントローラで調整されている。ガス種によって排気速度が異なり、同流量で異なるガスを流しても同じ圧力にはならないため、バラトロンで表示される圧力によって、任意

の圧力となるようにガス流量を調整した。本実験で使用するガスとプラズマ生成時のガス圧及びその時のガス流量を表 2.1 に示す。

外部アンテナ型誘導結合プラズマは、低い高周波電力で放電させた場合、アンテナと真空容器の間にある石英板を介し、アンテナの静電的電位によってプラズマが生成されることがあり、これは容量結合モード(CCPモード)と呼ばれている。容量結合モードのプラズマは誘導結合モードのプラズマに比べてプラズマ密度が低い。高周波電力を増加させると、ある高周波電力において誘導結合モードに遷移し、プラズマの密度が不連続に増加する。そのため、モード間遷移の前後で RF 電力の出力に対してプラズマ密度が線形とならないことが分かっている。この遷移は本研究においても確認されたが、両者プラズマのプラズマ密度及びプラズマ電位は、2.6 節で述べる方法で測定できる。本研究では両者のプラズマの違いによって、液体金属とプラズマの相互作用において本質的な影響を及ぼさないとした。プラズマの密度はラングミュアプローブ法で測定した。ラングミュアプローブの先端は直径 0.75mm 長さ 7mm のタングステン円筒電極であり、それをプラズマに挿入し、プローブの電位とそれに流れる電流の関係をメモリーハイコーダー(HIOKI 8808)を用いて測定した。プラズマの主なパラメータに関しては 2.5 節にて後述する。

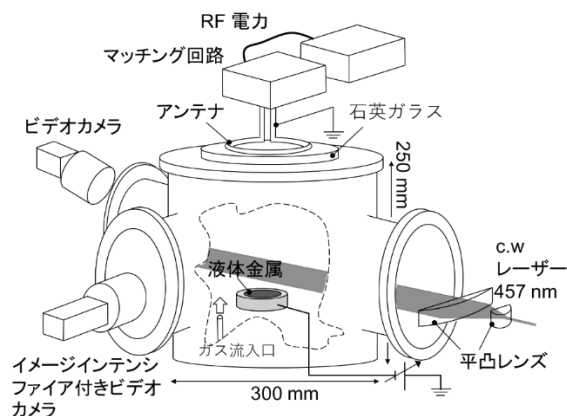


図 2.1 本研究における真空容器装置の全体図

表 2.1 本実験におけるガス流量(ccm)とガス圧の関係

mTorr	H ₂	He	N ₂
10	183	-	
20	231	-	
30	260	232	286
40	284	-	
50	302		
60	318		

2.2 液滴放出の観測方法

液体金属から放出される微小な液滴を観測するために、液滴が存在している領域にレーザーを照射し、レーザーミー散乱光を発生させ、散乱光像を撮影した。レーザーミー散乱光は、入射レーザー光の波長よりも液滴の直径が大きい場合と同程度の場合に観測され、その強度 I は以下の式で表される。

$$I = \frac{I_0 \lambda^2 (i_1 + i_2)}{4\pi^2 r^2} \quad (2.1)$$

I_0 は入射光強度、 λ は入射光の波長、 r は液滴の半径であり、 i_1 および i_2 はそれぞれ、散乱平面に垂直な成分と平行な成分の散乱関数で、無次元である。本研究における液滴の直径のサイズは、Coenenらが報告したタングステンから放出する液滴の直径 10–100 μm と同程度であると推測され[26]、457nmのレーザーを用いることにより、その検出は容易であった。

レーザー光は、真空容器の内壁での反射光などがミー散乱光撮影用のカメラに直接入射されないように、パイレックスガラスを設置した内径 20cm のポートから入射させ、反対側にある同ガラスを設置した内径 20cm のポートへ通過させた。出力 0.28W、波長 457nm、レーザー光直径 5mm の連続発振

固体レーザーを使用し、焦点距離 300mm と 15mm のシリンドリカルレンズを組み合わせることで、ビーム形状を 50mm×5mm のシート状に整形し、水平方向に広げたシート状レーザービームが、プラズマと相互作用する液体金属上部の空間を照らすように入射した。また、レーザー光の入射方向に対して垂直な方向からイメージインテンシファイア付きビデオカメラでミー散乱光像を撮影した。ビデオは 30frame/second で撮影され、カメラのゲインやカメラの前に設置したカメラ用レンズに内蔵された絞りを調整することで散乱光の強度を適度に調整した。シート状レーザーは水平方向に広げているため、液体金属の表面とレーザー光が照らしている領域の間には 30mm ほどの空間がある。そのため、レーザー光が照らしている領域に液滴が到達しなかった場合、散乱光が発生しない。シート状レーザーを液面に対して垂直に入射させ、液滴の液面からの到達距離を測定したところ、到達距離が 30mm 未満の液滴の数は全体の 35% 程であった。よって、レーザー水平に入射させた際に、レーザー領域と液面の間に 30mm の間隔を持たせたとしても、全体の半数以上の液滴が観測できている。今回の研究では、レーザーミー散乱光が観測された場合、つまり液滴がレーザー光によって照らされた領域を通過した場合のみ液滴が放出したと認定することとし、液体金属液面からレーザー領域までの距離をすべての実験条件で一定とした。

1 フレーム(1/30second)において 1-20 個の散乱光の軌跡が観測された。図 2.2 に 1 フレーム間における観測された散乱光の分布を示す。この散乱光の数は、散乱光の強度がカメラの検出限界を下回るほどサイズが小さな液滴(直径約 0.5 μ m)を除けば、レーザー光で照らされた空間を通過した液滴の数と一致する。図 2.2 に示したように、1 フレームで観測される液滴の数は 1 であることが最も多いが、複数の液滴が観察されても液滴放出イベントは 1 回であり、複数の液滴が同じイベントから発生している。よって、液滴の数

を数えるのではなく、液滴が検出されたフレームの数を液滴放出回数として実験結果を整理した。つまり、1フレームにおいて1個液滴が放出した場合と、10個液滴が放出した場合を、同じ1回の液滴放出として扱うことで実験結果に正確性を持たせた。また、液滴の軌跡が2フレーム以上連続して撮影されている場合は、同一の液滴が撮影されていると見なし、2フレーム以降のフレームを液滴が放出したフレームとしてカウントを行わなかった。

液滴放出回数を観測する時間は、プラズマを液体金属に照射してから液滴が放出し始めるまでの時間に対して十分長い時間が必要である。液滴放出頻度の測定誤差を小さくするために、観察時間はプラズマ生成開始から30分間とし、液滴放出の頻度を実験条件に対して比較した。また、液体金属の表面の形状変化を観察するために、真空容器に取り付けた石英窓を介して、30fpsのビデオカメラ(Nikon D5300)で撮影を行った。

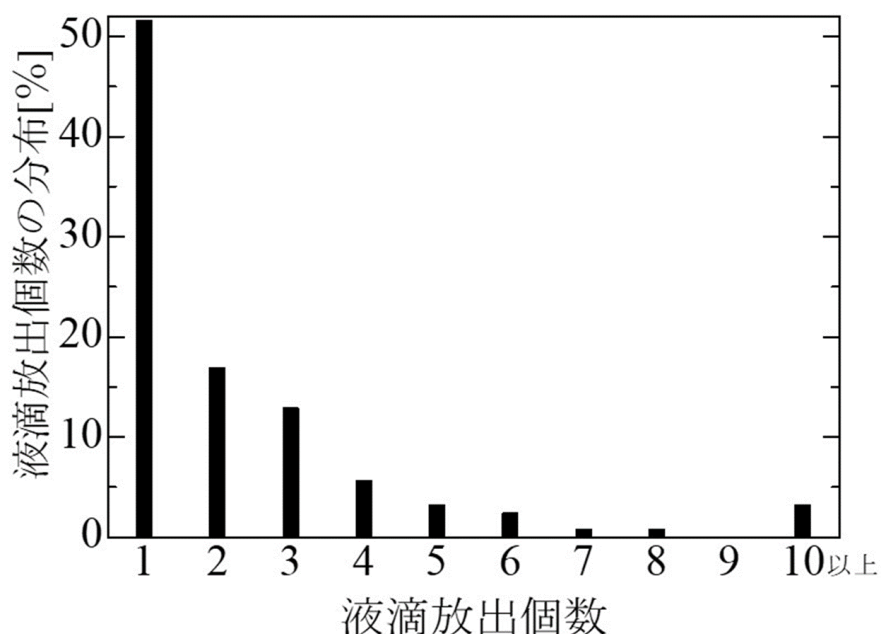


図 2.2 1フレーム(1/30second)間に観測された液滴放出個数の分布

2.3 液滴放出検知プログラム

本研究では、30 frame/second のビデオカメラを用いて液滴放出の観測を30 分間行い、液滴放出の頻度を求めなければならない。同じ液滴に起因する散乱光の軌跡は主に 1-3 フレームにわたって出現するため、30 分間の動画の全フレームを目視によって確認し、液滴放出の回数を数えるのは困難を極める。そこで、液滴放出時におけるミー散乱光像が撮影されたフレームを抽出するプログラムを python で作成した。用いたアルゴリズムはフレーム差分法として知られ[41]、監視カメラなどの動態検知用のプログラムなどに使用されている。本プログラムでは、動画を 1 フレームずつ抽出するライブラリを用い、抽出された画像にノイズフィルターをかけた後、二値化処理を行い、連続する任意の 3 フレーム I_n, I_{n+1}, I_{n+2} から、 $I_n - I_{n+1}, I_{n+1} - I_{n+2}$ を求めた。求めた $I_n - I_{n+1}$ 及び $I_{n+1} - I_{n+2}$ の論理積が、一定のピクセル以上になるときに液滴が放出したフレームとして出力される。このアルゴリズムをすべてのフレームに適用し、フレーム差論理積の閾値ピクセルを 8 ピクセルに設定することで、散乱光が含まれるフレームを効率よく検知できた。

レーザー光は水平方向にシート状となっているため、液滴がレーザー光の下側からレーザー光を通過するときの散乱光と、レーザー光の上側からレーザー光を通過するときの散乱光を明確に区別することが出来ない。シート状レーザー光の厚さが薄く、散乱光が 1 フレームに収まる場合がほとんどであり、液滴がレーザー光を通過する方向を散乱光の変位によって識別することも困難であった。そのため、一度散乱光が観測されてから 5 フレーム (0.167second) 以内に再度散乱光が観測された場合は同一の液滴がシート状レーザー光を 2 度通過したものと見なした。

以上の処理を行い、液滴放出回数を求めた。しかしながら、プラズマの発光や用いたレーザー強度の僅かな変化によっても、上記検知プログラムが作

動し、レーザーミュー散乱光像が撮影されない時でも、液滴の放出が生じたとの誤判断が生じることがあった。そのため、プログラムが液滴を検知したとするフレームをすべて目視で確認し、散乱光を含むフレームの数を液滴放出の回数とした。

2.4 液体金属の選択およびその取り扱い

液体金属ダイバータの材料の候補として挙げられているスズおよび、融点の低さから液体金属の温度を制御しやすいガリウムを本研究で扱う液体金属として選定した。ガリウム及びスズの蒸気圧は以下の式によって決まる[42,43]。

$$\log_e(p(\text{Pa})) = 17.03 - \frac{13798}{T(\text{K})} \quad (2.2)$$

$$\log_e(p(\text{Pa})) = 16.73 - \frac{14907}{T(\text{K})} \quad (2.3)$$

ここで、 p は蒸気圧、 T は液体金属の温度である。これら式により、実験条件の最大液体金属温度 520K における、液体ガリウム及びスズの蒸気圧はそれぞれ 7.4×10^{-5} および 6.5×10^{-6} Pa であり、実験条件のガス圧に対して十分無視できる値である。したがって、これら液体金属が沸騰することはないと考えられる。ガリウム及びスズの代表的な物性値を表 2.2 に示す。

ガリウムは、白金や金を含むほぼすべての金属に対して合金または固溶体を形成するため、その取り扱いには注意が必要である。液体ガリウムを保持する容器には石英を用いた。石英容器のサイズは内径 4.6cm 高さ 1.2cm の石英容器であり、それに純度 99.9999% のガリウムを 100g 納めたところ、液体ガリウムの高さは約 1cm となった。一方、スズは鉄に対する侵食速度が非常に遅く[44]、石英ガラスに比べ熱伝導性の良いステンレス容器を使うこ

とが出来た。内径 5cm 高さ 1cm のステンレス製容器に純度 99.99% のスズを 44g 納めた。

液体金属は、空気中の酸素と反応して非常に薄い酸化被膜を形成することが知られている。固体のガリウム又はスズを真空容器に入れ、真空容器を 10^{-6} Torr 以下に排気した後に、これらの金属を加熱して固体から液体状態にした場合でも、液体金属表面に酸化被膜と思われるものが形成された。この酸化被膜が存在している状態では、プラズマを照射しても液滴が放出されないことがわかった。そのため、真空容器に直線導入機を接続して、その先端に図 2.3 のようなアルミナでコーティングした板を取り付けた。アルミナは、長時間ガリウムと接触させてもガリウムと反応することが無かったため、コーティング材料としてアルミナを使用した。この板を回転させることで容器を真空状態に保ったまま液体金属表面の酸化膜を取り除けるようにした。この工程には、液体金属表面の酸化被膜を取り除く効果と同時に、液体金属に溶解したガスを除去する効果も期待できた。実験条件を変える際に、直前の実験によって液体金属に溶解したガスが次の実験条件での結果に影響することを避けるため、実験条件を変える毎にアルミナ板を 30 回回転させた。

液体ガリウムを石英容器に入れる際、大気圧下で液体状態にしてから石英容器に入れたところ、四重極質量分析器の結果から液体ガリウムに大気中の酸素及び窒素が多く溶解していることが分かった。液体金属に残留ガスが存在すると、プラズマ液体金属相互作用に起因する液滴放出現象を歪めることがわかったため、残留ガスを取り除く必要があった。3.11 節でその詳細を述べる。溶解している酸素及び窒素を取り除くために、真空容器を 3×10^{-5} Torr 以下に排気した後、液体金属を 520K まで加熱して約 10 時間のベーキング処理を行った。このベーキング処理は液体金属が大気に晒された場合は毎回

行った。ベーキング開始時の液体ガリウムが 520K に達した段階で電離真空計の圧力は 3×10^{-4} Torr を示しており、10 時間経過することで圧力は 4×10^{-6} Torr に減少した。この圧力は真空容器に液体金属を入れずに排気した場合の圧力と同等の値であるため、液体金属に溶解した大気成分は液体金属温度 520K において 10 時間保持することにより十分に除去されたと判断した。

表 2.2 液体ガリウム及び液体スズの融点付近における代表的な物性値[45]

	Ga(30°C)	Sn(231.9°C)
原子量	69.71	118.71
密度($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	6.09	6.99
表面張力($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	724	620
粘度($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	1.37	1.86

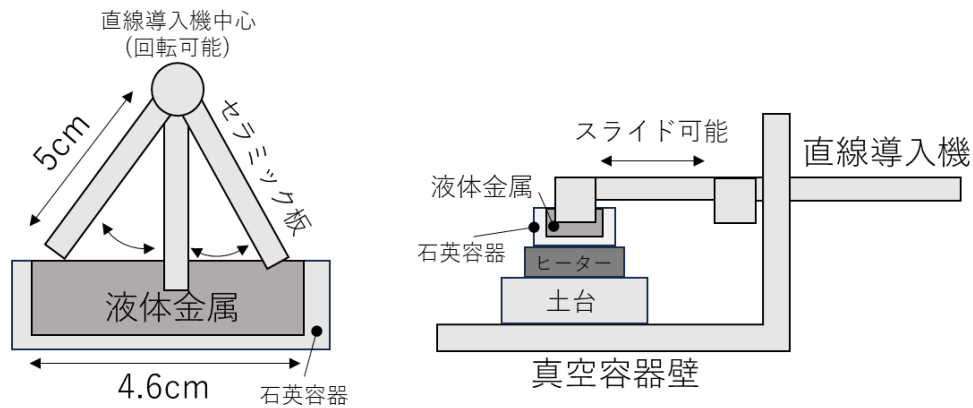


図 2.3 液体ガリウム表面に付着した不純物を取り除くための装置。セラミックプレートは $3\text{cm} \times 5\text{cm}$ の長方形の板であり、石英容器の内径よりも小さい幅となっている。セラミックプレートを回転させることで液体金属の表面についた不純物をすくい出すことが出来る。左図はセラミックプレートの回転軸方向から見た図である。右図は直線導入機を横から見た図であり、セラミックプレートを使わない時は液体金属から離れた場所に引き戻すことが出来る。

2.5 イオンフラックス、イオンエネルギー、及び、液体金属温度制御

本研究では、イオンフラックス、イオンエネルギー、および、液体金属温度をそれぞれ独立して制御した実験を行った。本節では上記 3 つのパラメータの制御方法に関して説明する。

誘導結合プラズマは RF 電力を増加させるとプラズマ密度を増加させることが出来るため、液体金属に照射されるイオンフラックスを制御できる。本研究で使用した誘導結合プラズマの直径は約 250mm であり、液体金属を入れた容器の内径は 46mm であるため、液体金属に照射されるイオンフラックスは径方向に対して一様に照射されていると判断した。また、液体金属をプラズマに対して負電圧にバイアスすることでプラズマから照射されるイオンのエネルギーを制御することが出来る。具体的には、液体金属にタングステンの電極を挿入し、タングステン電極に接続した直流電源装置で液体金属に照射されるイオンエネルギーを制御した。プラズマ電位と設置電位に対する印加電圧の和をイオンのエネルギーとし、直流電源装置と設置電位の間に挿入した 15Ω の抵抗の両端電圧を計測することにより、イオンフラックスを読み取った。図 2.4 に示すように、液体金属の温度を制御するために液体金属を入れた石英容器の下にヒーターを導入した。熱伝達率を向上させるために、石英またはステンレス容器と温度制御ユニットの間に真空用フッ素グリスを薄く塗った。プラズマから液体金属に流入する熱流束が大きく、温度制御ユニットにペルチェ素子を用いて液体金属の温度を室温以下に保つことは出来なかったが、温度制御ユニットにヒーターを用いて液体金属を高温に保つ実験では、液体金属温度を制御することができた。液体金属の温度は、K 型熱電対を使用して測定した。ただし、熱電対と液体金属の反応が起きないように、アルミナで覆った熱電対を液体金属に挿入した。イオンフラックスとイオンエネルギーを独立して制御することは比較的容易ではあつ

たが、これら二つのパラメータを増加させると、液体金属の温度は図 2.5 に示すように増加した。イオンフラックスおよびイオンエネルギーの増加により液体金属温度が増加した場合には、ヒーターによる加熱電力を低下させ、液体金属を一定の温度に保った。独立制御が可能であったパラメータの範囲を表 2.3 に示す。

以上の操作によって 3 つのパラメータの独立制御を試みたが、イオンエネルギーを増加させた際、イオンフラックスの増加が確認されたため、これら二つのパラメータは互いにある程度調整し合う必要があった。液体金属を深く負にバイアスすると、ラングミュアプローブを用いたプラズマパラメータ測定の場合と同様に、イオン電流がバイアス電圧に対して飽和しイオンエネルギーのみが変化すると予測される。しかし実際には、イオン飽和領域に到達してからさらに負に深くバイアス電圧を印加するとシース領域が膨張し、シース端に到達するイオンの総数が増加する。また、固体スズの二次電子放出係数は、一次電子が 30eV と 300eV の場合で比較すると 3 倍変わるため[46]、イオンエネルギーの増加に伴う二次電子放出による電流の増加も無視できないと考えられる。本研究では、イオンエネルギーが 30eV の時と 300eV の時で比較すると、直流電源装置と設置電位の間に挟んだ抵抗から読み取った電流は約 30%増加した。この電流の増加がシースの膨張に起因するものであると仮定し、イオン飽和領域に到達したと思われるバイアス電圧 -30V におけるイオン電流を読み取り、イオン電流がイオンエネルギーの増加に対して一定となるように RF 電力を調整し、プラズマのイオン密度を減少させることで液体金属に対するイオンフラックスを一定に保った。しかし実際には、先述した二次電子放出による電流増加も存在するため、イオンの密度を減少させずにイオンエネルギーのみを増加させる実験も行った。また、液体金属が接地されているときや浮遊電位にあるときは、イオン電流が電子

電流によって打ち消されている状態であるため、イオン電流は抵抗の両端電圧から求まる値と一致しない。そのため、液体金属の電位がイオン飽和電流領域から外れている場合は、あらかじめ測定したイオン飽和電流領域の外挿によって、イオン電流を推定した。

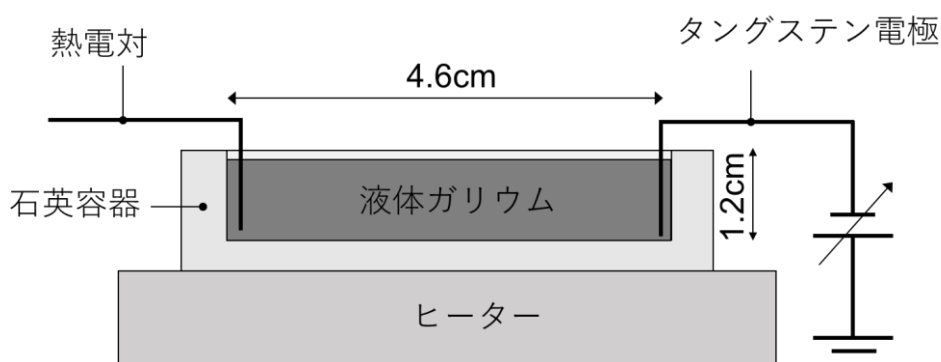


図 2.4 真空容器内部に設置した液体ガリウム、熱電対、タングステン電極、ヒーターの設置方法。直流電源は電流導入端子を介して真空容器外部にある。

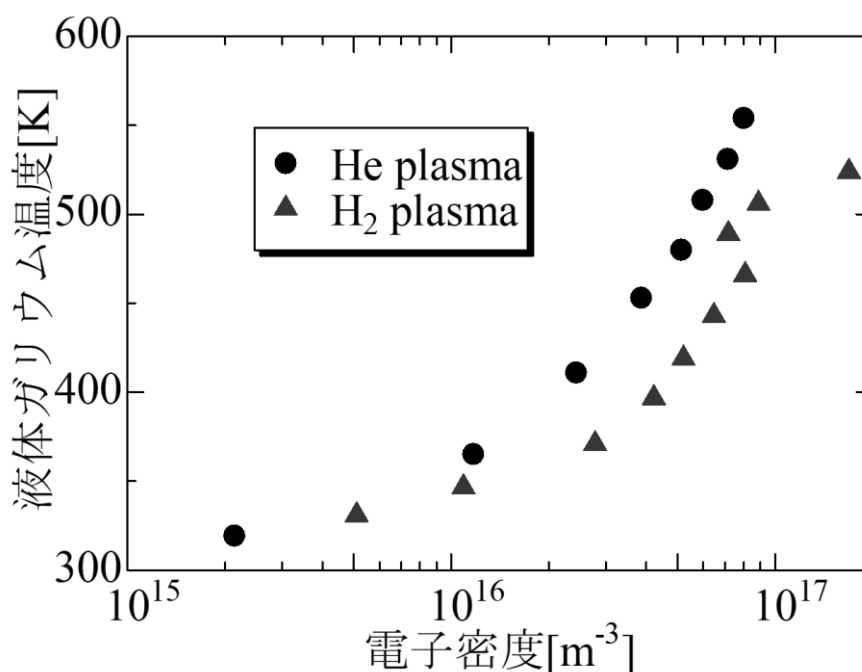


図 2.5 水素プラズマ及び、ヘリウムプラズマを液体ガリウムに照射した際の電子密度の増加に伴う液体ガリウム温度の増加傾向

表 2.3 本研究におけるプラズマの電子密度、液体ガリウム温度、及び、イオンエネルギーの制御範囲。液体スズは融点付近(510K)のみでの実験を行っている。

	H ₂	He	Ar	N ₂
電子密度(m ⁻³)	3.3×10 ¹⁴	4.3×10 ¹⁵	6.5×10 ¹⁶	3.1×10 ¹⁵
	-1.7×10 ¹⁶	-7.2×10 ¹⁶	-1.3×10 ¹⁸	-1.5×10 ¹⁶
液体ガリウム温度(K)	300-500		400-500	
イオンエネルギー(eV)	15-200	25-200	5-200	13-200

2.6 ラングミュアプローブ法によるプラズマ密度および電子温度の測定

ラングミュアプローブ法で得られる電流電圧特性から算出されたプラズマ密度及び電子温度を図 2.6 に示す。ラングミュアプローブ法では、プラズマに挿入した電極に印加する正の電位を徐々に増加すると、最初はプラズマから流入するイオン及び電子の量の収支によって電流の値が決まる。しかし、プラズマの空間電位を超えると、電極にはイオンが到達せず電子のみが到達するようになる。この領域を電子飽和領域と呼ぶ。また、電極の電位をプラズマに対して負とし、負電位を徐々に深くすると、今度は電子が反発され、イオンのみが電極に到達できるようになる。この領域はイオン飽和領域と呼ばれる。イオン及び電子が電極に到達しているとき、電極に流れる電流は電極電位に対して指数関数的に増加する。この電位領域(遷移領域と呼ばれる)の電流は以下の式で与えられ、この関係から電子温度 T_e は(2.4)式によって決まる。

$$I_e(V_p) = eN_e S_p \sqrt{\frac{k_B T_e}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{e(V_p - V_S)}{k_B T_e}\right) \quad (2.4)$$

ここで e は電子の電荷、 N_e は電子密度、 m は電子の質量、 k_B はボルツマン定数、 S_p はプローブ面積、 V_S はプラズマの電位、 V_p はプローブ電位である。電

位の基準は接地電位である。この式の両辺の常用対数を取った式は以下のようになる。

$$\log_{10} I_e = \log_{10}(eN_e S_p \sqrt{\frac{k_B T_e}{2\pi m}}) - \frac{e(V_p - V_S)}{k_B T_e} \log_{10} \epsilon \quad (2.5)$$

ここで ϵ は、自然対数の底であり、上式の電子反発領域におけるプローブ電流をプローブ電位の関数として片対数表示すると、その傾きから電子温度を求めることができる。

電子飽和領域と遷移領域のプローブ電位とプローブに流れる電流の関係をそれぞれ外挿し、それらの直線の交点におけるプローブ電位は、プラズマの空間電位である。プラズマが低ガス圧であり、無衝突シースを形成し、電子のエネルギーがマクスウェル分布であると仮定できる場合、プローブ電位がプラズマの空間電位の際のプローブ電流は、プローブによる電子の熱運動への擾乱が無視でき、プローブには熱運動による熱フラックスが流入するので、以下の式となる。

$$I_{es} = eN_e S_p \sqrt{\frac{k_B T_e}{2\pi m}} \quad (2.6)$$

(2.6)式に(2.5)式で得られた電子温度を代入することで、電子密度を求めることが出来る。プローブ電位が 60V より大きいとき、タングステン電極の周辺で直径 10mm ほどの誘導結合プラズマとは違う白い異常な放電が観察され、急激なプローブ電流の増加がみられたため、60V より低い電位領域における電位と電流の関係に対して外挿線を求めた。

本実験におけるプローブ電極は直径 0.75mm 長さ 7mm のタングステン棒であり、表面積は 16.5mm²である。このタングステン棒をチャンバー中心の石英容器の底面から 7cm 上に設置して測定した。タングステン棒は内径 1mm 外径 4mm のアルミナ円筒管に挿入し、アルミナ管は外径 1/4 インチのステンレス管に挿入された。アルミナ管とステンレス管の間をトルシール

で塞ぐことで真空をシールした。タングステン管は ICF70 フランジに 1/4 インチ管を接続できるウイルソンシール(ウルトラツール)を用いて挿入した。直流電源と接地電位の間には 15Ω の抵抗を直列に挿入し、抵抗の両端電圧を測定することによってプローブに流れる電流を求めた。

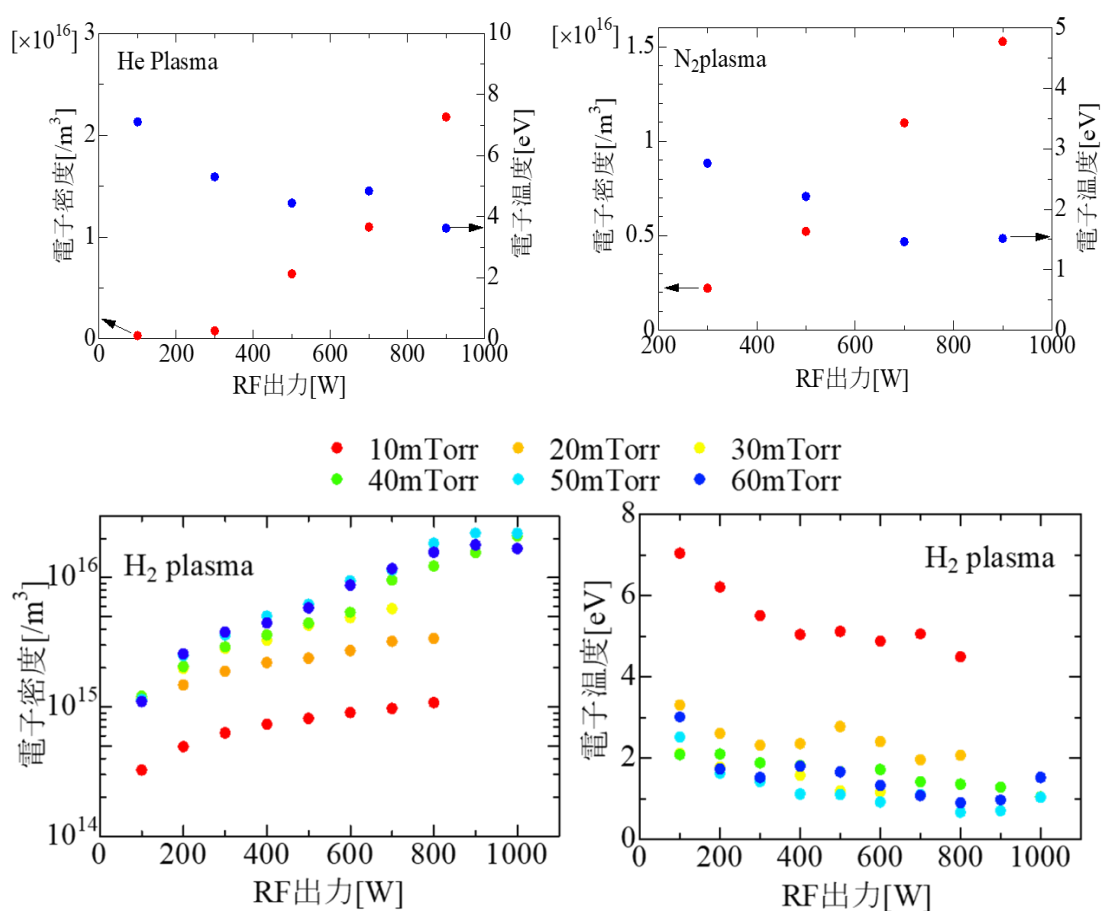


図 2.6 本研究における生成された水素、ヘリウム、窒素およびアルゴンプラズマの RF 投入電力に対する電子密度及び電子温度

2.7 四重極質量分析器を用いた溶解ガス及び気泡破裂時のガス検出

液体金属とプラズマが相互作用する際、イオンが液体金属に打ち込まれ、その一部が中性化後に液体金属に溶解し、溶解したガスによって液体金属中で気泡を形成することが、田村らの研究によって報告された[47]。液体金属

に溶解したガスによって液滴放出が引き起こされる可能性があるため、四重極質量分析器を用いて、液体金属に溶解したガス種の同定およびガス量の測定を行った。プラズマを生成している真空容器の ICF70 のポートに電磁スイッチで直ちに開閉できる圧空式ゲートバルブを設置し、その下流側に四重極質量分析器(PFEIFFER 社 QME250)を設置した。四重極質量分析器を設置した真空容器は、ターボポンプ及びロータリーポンプを用いて排気した。プラズマ生成中は、プラズマ生成用の真空容器と四重極質量分析器を設置した真空容器の間のゲートバルブを閉じておく。プラズマの生成及び、ガスの導入を停止した後、プラズマ容器のターボ分子ポンプによって 55 秒排気を行い、真空容器の圧力が質量分析器の動作圧力 10^{-5} Torr 以下になったことを確認した上で、質量分析側のゲートバルブを開き、ゲートバルブの開口から 5 秒後に四重極質量分析器を作動させた。質量分析器の作動中、質量分析側のポンプだけで排気を行うと溶解ガスの放出によって、質量分析器の動作圧力を上回るため、プラズマ容器のターボ分子ポンプでも真空容器の排気を行った。質量分析器のサンプリング時間は 1ms、サンプリング間隔を 30ms とし、質量電荷比 2、4、18、28、31、32、69、70 の信号を以上の方法で 10 分間測定した。

プラズマ容器と四重極質量分析器を設置した真空容器の間にオリフィスを設置し、四重極質量分析器を設置した真空容器を差動排気した状態で、液体金属に溶解したガスを検出する実験も試みたが、プラズマ生成のために導入したガスにマスクされ、液体金属に溶解したガスを検出することが出来なかった。液体ガリウムに溶解したガスは、プラズマ生成を停止した後に直ちにすべてが消失するのではなく、液体金属から徐々に放出される。そのため、オリフィスを介さずにプラズマ容器中のガスを直接四重極質量分析器で検出する方法により、プラズマ生成及びガスの導入を停止した後でも、液体金

属から徐々に放出されたガスを検出することが出来た。また、仮に、液体金属に溶解したガスが過飽和状態となって気泡が形成され、その気泡が崩壊するようなことがあれば、気泡内部のガスに対応する質量数において四重極質量分析器の信号がインパルス状に増加すると考えられる。このようにして、液滴放出の観察及び液体金属に形成される気泡の破裂を観察しながら、質量分析器によるガス分圧の時間変化を測定することにより、気泡中のガス同定を行うことが出来る。気泡が破裂するためには気泡内部の圧力を P_{in} 、気泡周囲の圧力を P_{out} 、気泡を形成する液体の表面張力を γ 、気泡の半径を r とすると以下の Young-Laplace 式によって書き表される。

$$P_{in} - P_{out} = \frac{2\gamma}{r} \quad (2.7)$$

ここで仮に、気泡が球形で直径が 13mm で、気泡内のガス温度を液体ガリウムの温度と同じ 500K と仮定すると、気泡内部の圧力は 1442Pa 程度であり、気泡の中に存在する気体分子量は 1.8×10^{-10} mol 程度である。この気体分子が体積 0.017m^3 の真空容器に放出されることで 5.2×10^{-5} Torr になるため、質量分析器の検出下限である 1×10^{-6} Torr を十分に超え、質量分析器で気泡内部のガスを検出できると考えられる。同様な計算方法によって質量分析器で検出できる最小の気泡サイズは、直径約 2mm となる。

第3章 プラズマと相互作用する液体金属へのイオン照射に起因する液滴放出特性

3.1 液滴放出時のレーザーミー散乱光像

水素プラズマを液体ガリウムに照射した際に、イメージインテンシファイア付きビデオカメラで撮影された液滴放出時におけるレーザーミー散乱光像を図 3.1(a)に示す。図 3.1(a)は、イオンフラックス $7.1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ 、液体金属温度 500K、イオンエネルギー15eV の時に撮影された。図 3.1(a)で示すフレームでは、液滴は4つ観測されたが、図 2.2 に示したように、同時に観測される液滴の数は1個の場合が一番多かった。

液滴放出速度を測定するために、シート状レーザー光を液面に対して垂直に入射させた際に撮影された、レーザーミー散乱光像を図 3.1(b)に示す。図 3.1(b)は、図 3.1(a)と同様の実験条件において撮影された。30fps のビデオカメラで撮影し、レーザーミー散乱光像が1フレームで最大 60mm 以上の軌跡を映していたことから、液滴の最大の放出速度は 1.8ms^{-1} 以上の速度であると推定される。また、20000fps の高速ビデオカメラを用いてレーザーミー散乱光像を撮影したところ、1フレームで最大 0.2mm 液滴が運動したことを示す軌跡が観察されたため、液滴放出速度は最大 4ms^{-1} であると推定される。推定された液滴放出速度は、ビデオカメラで記録された画像が液面に垂直に設定されたシート状レーザー光の面に沿う画像であるため、鉛直方向速度成分である。液滴の鉛直方向速度を等加速度運動とすると、図 3.1(b)で示すように、鉛直方向速度が 0ms^{-1} となる液面からの距離は 28mm であるため、液滴放出の鉛直方向の初速度は 0.74ms^{-1} であると推定される。以上の方法で求めた、液滴放出初速度の鉛直成分の分布を図 3.2 に示す。 1ms^{-1} 以上の速度を持つ液滴が最も多く存在しているが、カメラの撮影領域外で液滴の鉛直方向速度が 0ms^{-1} となる場合は、液滴放出速度を推定することが出来ず、そ

の場合の液滴放出初速度をすべて 1ms^{-1} 以上としてカウントしているため、実際には 0.78ms^{-1} 程の速度を持つ液滴が最も多くなる分布であると予測される。Pilot-PSI[27]の実験における、熔融タングステンからの液滴放出速度は 40ms^{-1} と比較すると、本実験の液滴放出速度は 50 倍ほど小さい値となっている。Pilot-PSI の実験においては、タングステンの沸騰によって生じた気泡が破裂することで液滴が放出していると報告した。液滴の初速度は気泡のサイズに逆比例し[40]、直径 $100\mu\text{m}$ の気泡であれば液滴放出の初速度は 40ms^{-1} に達すると報告している。本実験においても 3.2 節で示すように、直径 $1\text{--}13\text{mm}$ の気泡破裂によって液滴が放出している可能性が高く、Pilot-PSI 及び本実験で生じる気泡サイズの違いによって、両者の液滴放出速度の違いが生じたと考えられる。

液滴放出角度の分布をレーザーミー散乱光像から得るためには、図 3.3 で示すような、ビデオカメラの撮影方向に対する速度成分を持たない液滴を撮影する必要がある。しかし、図 3.3 で示すような液滴の軌跡が撮影される頻度は、30 分間に 1 回以下であったため、放出角度分布を得るために十分な数の液滴の軌跡を撮影することが出来なかった。図 3.1(a)で示すような撮影方法では、ビデオカメラの撮影方向に対する放出角度は反映されないが、レーザー光入射方向に対する角度を得ることが出来、液面の法線方向から約 30 度まで傾いた範囲である程度分布を持つことがわかった。

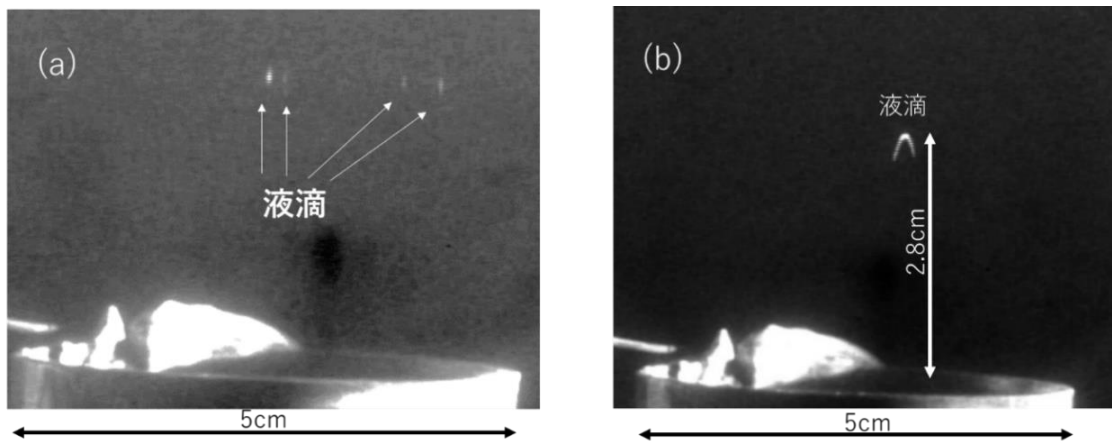


図 3.1 イオンフラックス $7.1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ 、液体金属温度 500K、イオンエネルギー 15eV の時に観測された液体ガリウムからの液滴放出

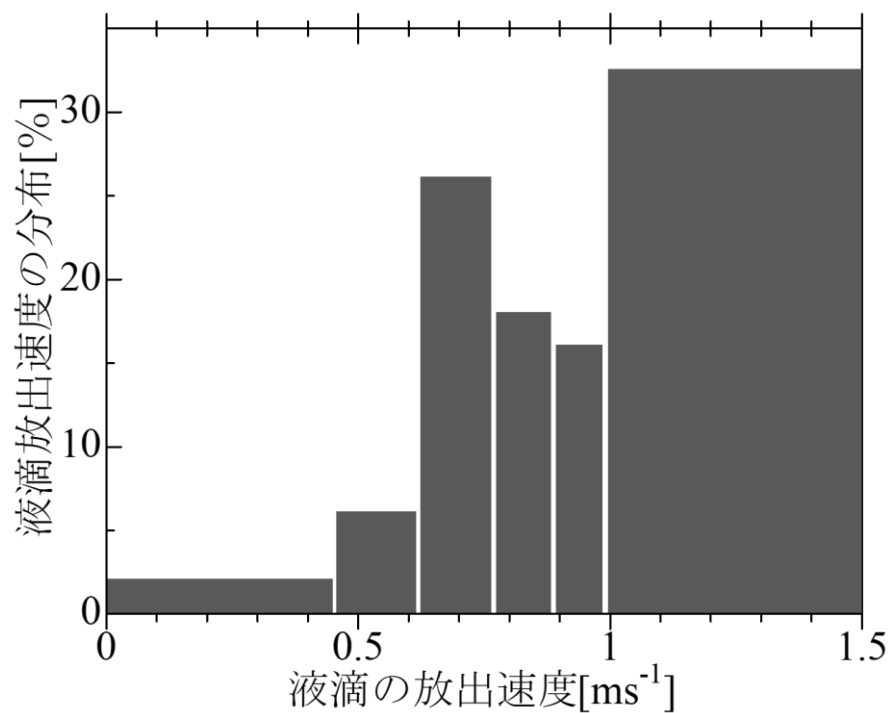


図 3.2 水素イオンフラックス $7.1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ 、イオンエネルギー 15eV、液体ガリウム温度 500K において観測された液滴の鉛直方向初速度分布を示す棒グラフである。横軸で示す範囲の速度を持つ液滴の割合を表している。

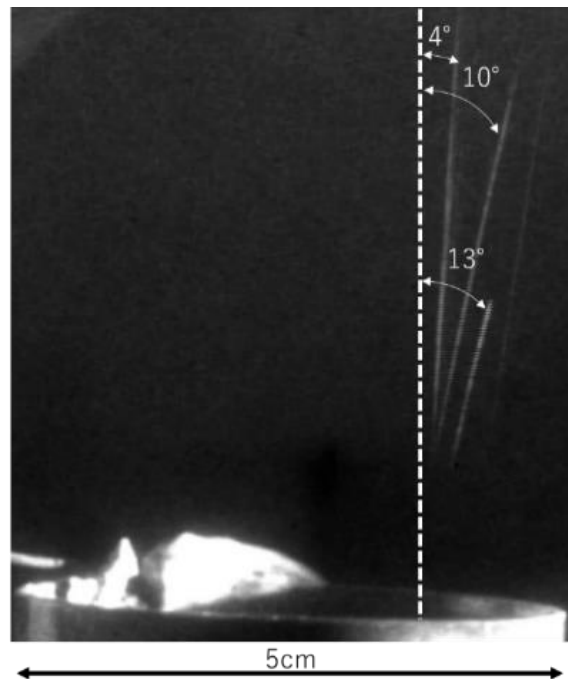


図 3.3 レーザーを液面に対して垂直なシート状に入射させたときにおける、散乱光による液滴の複数の軌跡

3.2 液滴が放出する際の液面形状の変化

水素プラズマを液体ガリウムに照射し、液滴が放出する際に、液面で直径 1mm 程の小さな気泡が破裂する様子が観測された。また、石英容器に液体ガリウムを入れているため、液体ガリウムと石英容器の内壁が接触している面を観察することが出来、液面から約 5mm 深い位置で気泡を観察することが出来た。その気泡は直径 1mm であり、液中の気泡が液面に向かって上昇した後、液面で破裂して液滴が放出する様子も観測された。イオンフラックス $7.1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 、イオンエネルギー 15eV、液体ガリウム温度 500K において、図 3.4 で示すように、通常よりも比較的大きい、直径 16mm の気泡が破裂する様子も観測された。これら気泡が破裂すると同時に液滴放出が観測されたため、液滴放出は、液体ガリウム表面での気泡の破裂が原因であると考えられる。

気泡の破裂によって、液滴が放出するメカニズムには、3つの原因が存在する。1つ目は、図 3.5(a)で示すように、気泡の気相側の液体膜が薄くなり、破裂する際に気泡中の内部圧力によって、薄い層が弾き飛ばされる現象である。2つ目は、図 3.5(b)で示すように、気泡が破裂した後に、液面に凹面が形成され、凹面は液体の表面張力によって平面に戻ろうとする。その復元力によって、凹面の中心部であった位置が凸面となり、その先端がちぎれて液滴として放出する現象である。これはレイリープラトー不安定によって引き起こされる、レイリージェットと呼ばれる現象である[36]。3つ目は、図 3.5(c)で示すように、気泡が破裂する瞬間、気泡と液面の境界線において、気泡内部の気体の流れによって淵がちぎれて液滴が放出する現象である。これは二層流体間で引き起こされるケルビンヘルムホルツ不安定性によるものである[34]。ここで、気泡破裂による液滴放出の原因を、液滴放出角度分布についてそれぞれ特徴を述べると、図 3.5 (a)の原因で液滴が放出されるならば、気泡上部では重力の影響によって周囲と比べて膜が薄くなり、気泡上部付近で破裂が生じる可能性が高くなるため、液滴の放出角度分布は液面に対して垂直な方向に偏る。図 3.5 (b)の場合では主に液面に対して垂直な方向に放出され、図 3.5 (c)の場合では液面に対して鋭角な液滴放出角度を持つ。また、図 3.5 (b)のメカニズムで液滴が放出する場合、気泡の破裂と液滴の放出は同時ではない。よって、3.1 節で述べたように、ほぼすべての液滴の放出角度は、液面に対する垂線から 0° – 30° の間で分布を持つ放出角度であったため、気泡破裂による液滴放出は図 3.5(a)で示した気泡の薄い膜が弾けて生じたものであると考えられる。

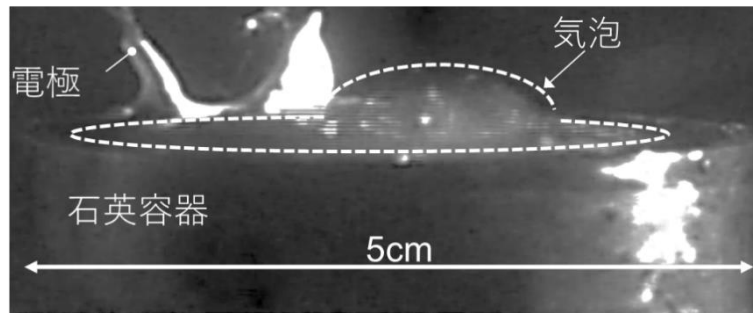


図 3.4 水素イオンフラックス $7.1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 、液体金属温度 500K、イオンエネルギー 15eV の時に観測された気泡

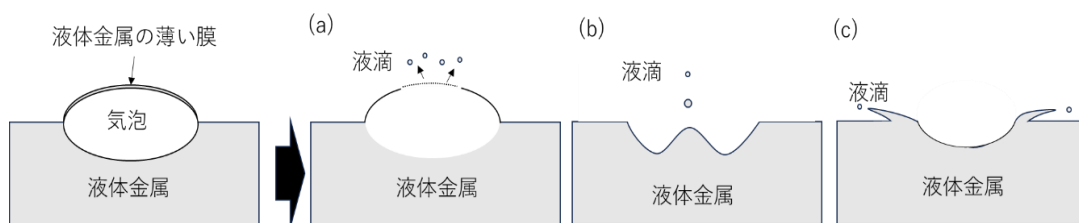


図 3.5 気泡が破裂し液滴が放出する際に想定されるメカニズム。(a)では気泡表面の薄い膜が破裂の衝撃によって弾ける。(b)では表面張力による復元力によって液滴が放出される。(c)では気泡から放出されたガスによって引きこされる不安定性によって液滴が放出される。

3.3 液滴放出が停止するまでの時刻

水素プラズマを液体ガリウムに照射し、液体ガリウムから液滴が放出している状態で、プラズマの生成を停止させ、真空容器の水素分圧を 30mTorr に保つと、液滴の放出はプラズマ生成停止から約 3 分間継続することが分かった。加えて、液滴が放出している状態で、プラズマの生成を停止および水素ガスの導入を停止し、真空容器内部の圧力が 10^{-5} Torr になった状態でも液滴放出は約 3 分間継続した。小山らによる研究においても、マグネトロンスパッタリングプラズマ停止後に、液体スズからの液滴放出が約 10 秒継続すると報告している [28]。これらの実験結果は、プラズマを液体金属に照射せ

ずとも液滴が放出することを意味しているが、液滴の放出が開始するためには、必ずプラズマと液体ガリウムを相互作用させる必要があった。プラズマを生成させずに、真空容器の水素分圧を 30mTorr、液体ガリウム温度を 500K に保ち、液滴放出の観測を行ったが、液滴が放出することはなかった。

プラズマ生成停止から、3 分間液滴放出が継続することを説明するためには、水素の溶解が液滴放出に関係していると考えるのが最も合理的である。真空容器に水素分子が存在しない状態でも液滴放出が継続しているため、1.5 節で述べた流体不安定性に基づく液滴放出メカニズムで説明することは難しい。一方で、液体ガリウムに溶解した水素はプラズマ生成停止から徐々に液体ガリウムから放出されるため、液体ガリウム中で気泡を形成し液滴を放出させることが可能である。プラズマ生成中において液体ガリウムの温度を 500K に保ち、その後プラズマ生成及びガスの導入を停止させると、約 500s かけて液体金属温度は 481K に減少し一定の温度となった。このとき、液体金属温度の時間変化を示す時定数は約 100s であったが、液体金属温度の減少量は 19K であり、10%未満の減少率であった。このことから、水素溶解度の温度依存性によって液滴が放出しなくなったのではなく、液体金属に溶解していたガスが減少したことによって液滴が放出しなくなったと考えられる。

3.4 水素プラズマ照射時における液滴放出頻度及び液滴放出閾値条件

水素プラズマ照射時における、液滴放出現象に影響を与えるパラメータを明らかにするために、液体ガリウムの温度および液体ガリウムに照射するイオンのフラックスとエネルギーを、それぞれ独立して制御させ、液滴放出頻度を求めた。液滴放出頻度は、30 分間で出現した液滴放出の回数に基づいて求めた。図 3.6(a)は、イオンエネルギーを 15eV に保ち、各イオンフラッ

クス条件において、液体ガリウムの温度を変化させた際の液滴放出頻度である。図 3.6(b)は各液体ガリウム温度において、イオンフラックスを変化させた際の液滴放出頻度である。図 3.6(c)は、2.5 節で述べた方法で、電流の増加分をイオン密度を減少させて、イオンフラックスを $4.3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ 、液体金属温度を 500K に保ち、イオンエネルギーを変化させた際の液滴放出頻度である。図 3.6(d)は液体金属温度を 400K に保ち、イオンエネルギー 15eV のときのイオンフラックスが $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ の状態、プラズマ密度を減少させずにイオンエネルギーを変化させた場合の液滴放出頻度である。

図 3.6(a)(b)で示すように、イオンフラックスおよび液体ガリウムの温度を増加させると液滴放出頻度が増加した。この実験結果は、田村らによる研究結果の傾向とよく一致する。田村らは液体金属合金と誘導結合水素プラズマを相互作用させ、液体金属合金のバブリング現象を観測し、イオンフラックスおよび液体金属合金の温度が増加すると、バブリングの周期が短くなる結果を報告している [47]。イオンフラックスが $4.3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ 、液体金属温度が 500K のとき液滴放出頻度は 0.12s^{-1} であるため、一度液滴が放出し再度液滴が放出するまでに打ち込まれたイオンの数は 3.6×10^{15} 個となる。また、気泡のサイズは観測できる範囲で 1–13mm であったため気泡の平均直径を 7mm とし、この気泡に含まれる水素分子の量は(2.7)式より 2.7×10^{15} 個であると見積もられる。よって、打ち込まれたイオンがすべて溶解するならば、液滴放出頻度と気泡サイズにある程度相関があることが分かった。

図 3.6(c)および(d)で示す結果は、2.5 節で述べたように、イオンのエネルギーを増加させると、読み取られる電流が増加したため、イオン密度を減少させて電流を一定に保った場合の結果、及び、イオン密度を調整しない液滴放出頻度の結果である。また、図 3.7 に示すように、水素イオンフラックスが $4.3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ のとき、ガリウムの電位を -50V から -150V に変化させる

と、電流は30%増加していることが分かった。図 3.6(c)および(d)において、イオンフラックス及び液体金属温度が異なる条件であるため、液滴放出頻度のスケールが異なっている。どちらの場合においてもイオンエネルギーの増加に伴い液滴放出頻度が減少したため、二次電子放出による電流増加が存在したとしても、イオンエネルギーの増加に伴う液滴放出頻度の減少の傾向は変わらないと考えられる。Pilot-PSIの研究において、水素プラズマと液体アルミニウムの相互作用における液滴放出頻度は、イオンエネルギーの増加に伴いプラズマから液体金属に流入する熱フラックスの増加を示し、液体金属の沸騰による気泡生成の周波数が増加するため、液滴放出頻度が増加する結果を報告している[27]。本実験では液体金属が沸騰する可能性は低く、イオンエネルギーの増加に対する液滴放出頻度の減少を説明するためには、液体金属の沸騰以外のメカニズムを考慮する必要がある。

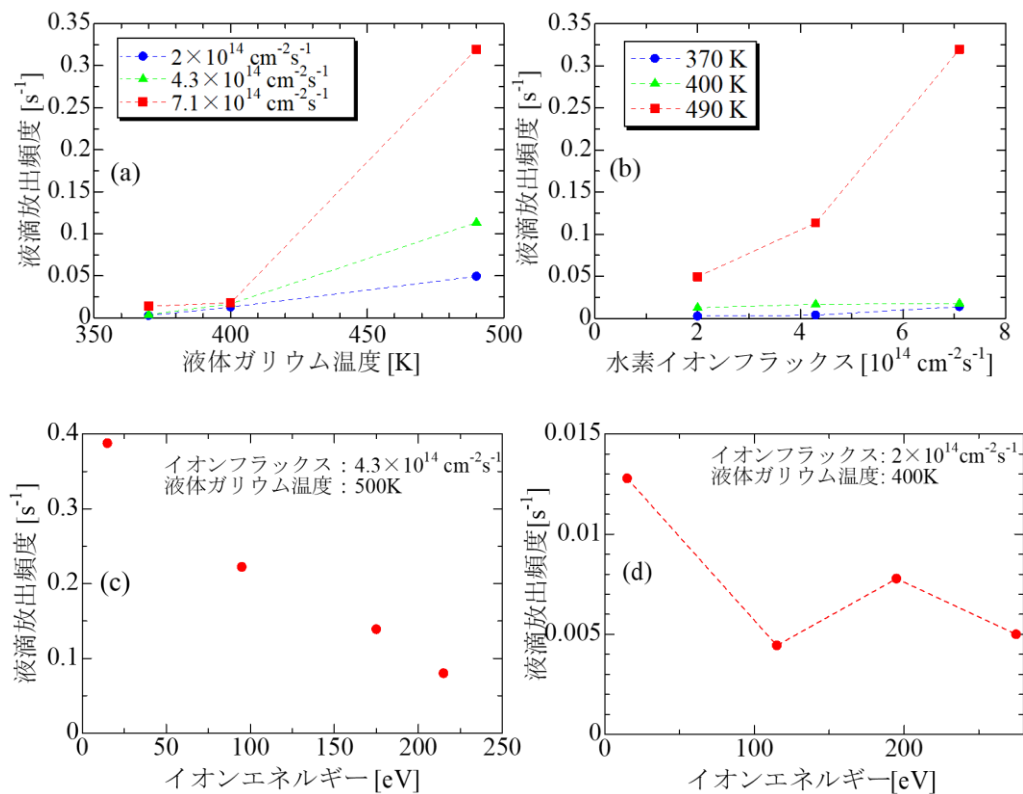


図 3.6 水素プラズマ照射時における液体ガリウムからの液滴放出頻度。(a)

及び(b)は、それぞれ液体ガリウム温度およびイオンフラックスのみを変化させ、イオンエネルギーを 15eV に保った場合の液滴放出頻度である。(c)はイオンフラックスをプラズマ密度を減少させることで $4.3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ 、液体金属温度を 500K に保ち、イオンエネルギーのみを変化させた場合の液滴放出頻度である。(d)はイオンエネルギーに対する電流の増加をプラズマ密度を減少させない時の液滴放出頻度である。イオンエネルギー15eV の時のイオンフラックスが $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ であり、液体金属温度を 400K に保ち、イオンエネルギーを変化させた場合の液滴放出頻度である。

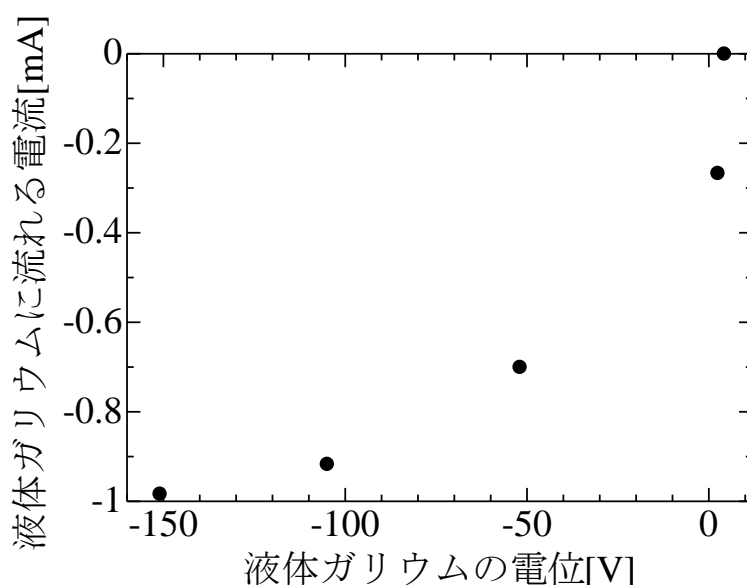


図 3.7 水素イオンフラックス $4.3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ における、ガリウムの電位に対するガリウムに流れる電流の変化

3.2 節および 3.3 節で述べたように、液滴放出はガスの溶解が原因であるならば、本実験結果は以下のように説明することが出来る。イオンフラックスの増加は水素原子が液体金属に溶解するレートの増加をもたらし、液体金属の温度増加は、水素原子の液体ガリウムに対する溶解限界の減少をもたらすため[48]、液滴が放出されやすくなったと考えられる。

図 3.8 に、イオンフラックス $4.3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ 、液体ガリウム温度 500K、イオンエネルギー15eV の時に観測された、3 分間ごとの液滴放出頻度の時間

変化を示す。図 3.8 で示す横軸はプラズマ生成開始からの遅れ時間である。図 3.8 の点線で示した 1400 秒において、図 3.4 で示した通常よりも直径が 10 倍ほど大きい気泡の破裂が見られ、この比較的大きい気泡の破裂後、液滴放出頻度は一時的に減少していた。大きな気泡が破裂するまでは、液滴放出頻度が徐々に増加する傾向を示した。また、大きな気泡の破裂直後の液体ガリウムの液面の底面からの距離は、破裂直前と比べ約 1mm 減少し、液体ガリウムの体積は 1.7cm^3 減少していることが分かった。液体ガリウムから一度に放出される液滴を、直径 0.1mm の球体で 20 個の液滴と仮定すると、放出された液滴の総体積は 0.01mm^3 と見積もられるため、液体ガリウム体積の減少は液滴放出によって失ったガリウムの体積と一致しない。この体積の減少は、液体ガリウム中に溶解した水素、または、気泡として存在していた水素が大量に放出されたことに起因すると考えられる。よって、大きな気泡の破裂によって、一時的に液滴放出頻度が減少したのは、ガリウムに溶解したガスが一時的に減少したためであると推測される。

イオンフラックスおよび液体ガリウムの温度に関して、液滴が放出するための閾値条件を見出すことは困難であった。液滴放出の原理が、水素の溶解に関係していると仮定すると、後の 3.5 節で述べる結果において、溶解する水素の量は水素プラズマ照射時間に対して飽和する傾向にあり、飽和した値が溶解限界を超えない値であれば、液滴が放出しないと予測される。しかしながら、本実験において可能な限りイオンフラックスを減少させても、プラズマ照射から長い時間をかけて液滴が放出し、液滴が放出しない条件を見出すことは出来なかった。

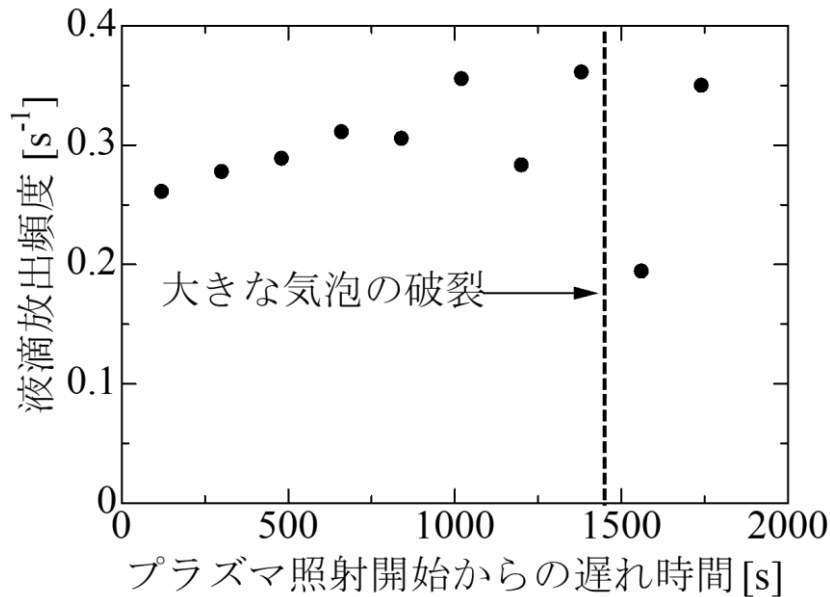


図 3.8 水素プラズマ照射時における液体ガリウムからの液滴放出頻度の時間変化

3.5 水素プラズマ照射による液体ガリウムに溶解したガスの液滴放出への影響

液滴放出が気泡の破裂によって引き起こされる現象であるならば、気泡の内部に存在する気体を特定する必要がある、その気体としてガリウムの蒸気または水素が考えられる。しかしながら、2.4節で述べたように液体ガリウムが沸騰することはない。そのため、水素の溶解が気泡の形成に関与していることを確かめるために、質量分析器を用いて、気泡が破裂するときの気体の同定および溶解した気体の量と液滴放出頻度の関係性を明らかにする実験を行った。

イオンフラックス $4.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、イオンエネルギー 15eV、液体ガリウム温度 500K で水素プラズマを液体ガリウムに照射し、2.7節で述べた方法によって測定された、プラズマ生成停止後における水素分圧の時間変化を図

3.9 に示す。窒素及び酸素の信号はノイズレベルであったため、これらの大気起源の分子は十分に除去され液体ガリウム中に溶解していないと考えられる。図 3.9 で示す水素分圧の減少は、液体金属に溶解した水素分子がプラズマ照射停止後から時間経過によって徐々に除去されていく様子である。また、3.3 節で述べたように、プラズマ生成を停止した後でも気泡破裂による液滴が観測され、気泡の破裂時において水素分圧のピークが検出された。プラズマ照射後に、液体ガリウムを攪拌させると、バラトロンで見られる圧力が 0.5mTorr ほど増加し、図 3.10 で示すように水素分圧が増加した。よって、図 3.9 で示す水素分圧は、真空容器に吸着した水素によるものではなく、液体ガリウムから放出されたものであると言える。以上のことから、液体ガリウムには水素が溶解し、水素の気泡が形成していたことが分かった。

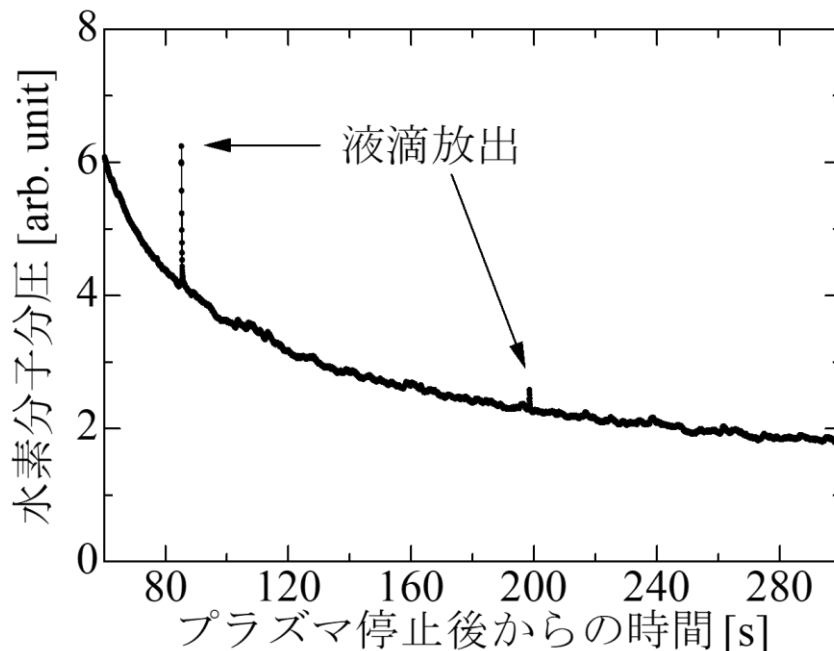


図 3.9 イオンフラックス $4.3 \times 10^{13} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ 、イオンエネルギー15eV、液体ガリウム温度 500K で水素プラズマを照射した後の水素分圧

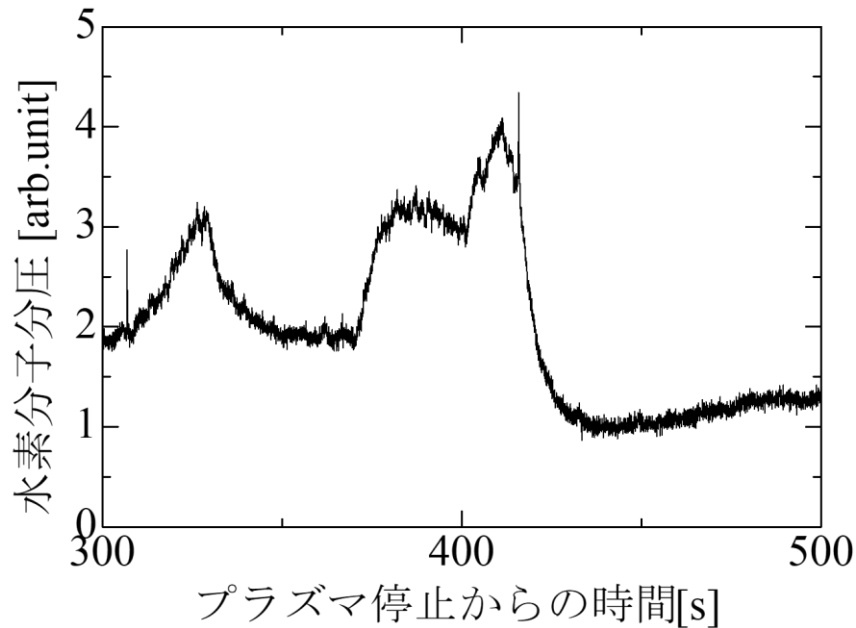


図 3.10 ガリウムを攪拌させた際の水素分圧の時間変化

プラズマ照射後から質量分析器を作動させるまでの時間を 60 秒で一定とすると、図 3.9 で示す質量分析器で得られる最初の水素分圧の値は、各実験条件で比較することが出来る。図 3.11 にイオンフラックスおよび液体ガリウム温度を変化させた際の、水素分圧の値を示す。ガリウムの温度を増加させると水素分圧は減少し、イオンフラックスを増加させると水素分圧は増加した。これに対して、イオンエネルギーを変化させても水素分圧に変化はなかった。図 3.11 で示した水素分圧は、液体ガリウムに溶解した水素の量に比例した値であるため、水素イオンフラックスの増加および液体ガリウム温度の減少によって、溶解した水素の量が増加したと考えられる。

プラズマ照射時間を変化させた際の、プラズマ照射後の水素分圧の時間変化を図 3.12 に示す。照射時間を増加させることで水素分圧が増加した。図 3.12 の点線は以下の式を表している。

$$P = P_0 + \Delta P(1 - \exp(-\frac{t}{\tau})) \quad (3.1)$$

上式において τ は 350s 程であり、 P_0 はバックグラウンドレベル、 ΔP は液体ガリウムに溶解した水素の量に比例した値である。この式及び図 3.12 の傾向より、単位時間当たりに液体ガリウムに溶解する水素の量と、単位時間当たりに液体ガリウムから放出する水素の量は、平衡状態に達すると推測される。気泡が形成されるためには、液体ガリウム中のガス密度が飽和溶解度を超えてなければならないため、(3.1)式において、定常状態となる液体ガリウム中の水素密度は、プラズマが存在しない状態における水素の飽和溶解度ではない。気相が中性水素分子のみで構成される場合では、水素分子は液体金属表面で解離をした後に液相へ溶解するため、気相液相間での平衡状態および溶解度はジーベルツの法則によって決まる。この場合、気相から液相への輸送フラックスは気相水素分子の圧力に比例し、液相から気相への輸送フラックスは、液相における水素原子溶解度の 2 乗と水素の再結合係数の積である。しかしながら、水素イオンがシース電場の加速によって強制的に液体ガリウム内に打ち込まれる場合は、水素原子が液体金属に溶解するフラックスは増え、水素原子の再結合係数は変わらないため、ジーベルツの法則に基づく平衡状態よりも大きい水素の溶解度において、新たな平衡状態が形成されると考えられる。アーク放電を液体金属へ照射した場合、気相が中性水素分子のみで構成される場合と比べ、水素イオンや水素原子の照射が起因して水素溶解度が増加し、液体金属を入れた容器の壁面と液体金属の境界において水素の気泡が形成することが報告されている[49]。本研究においても、水素原子の溶解度がプラズマ照射によって増加していると考えられ、水素の気泡が形成した原因は、過剰に溶解した水素原子が対流によって液中へ輸送されることによって、気液界面だけでなく液体ガリウム中や壁面においても水素原子が再結合しやすくなったためであると考えられる。

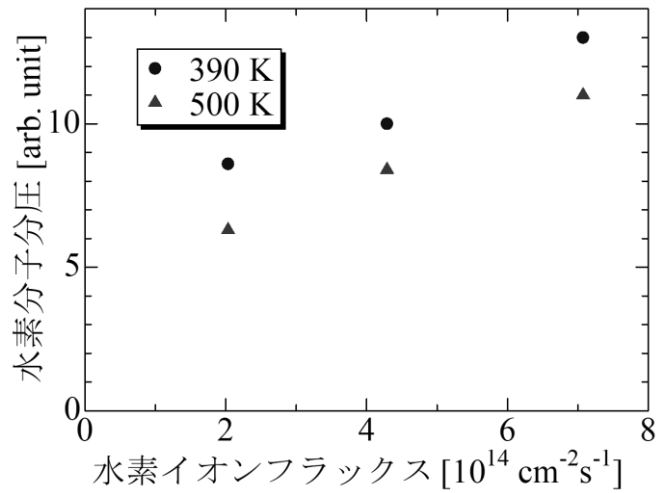


図 3.11 様々なプラズマ条件におけるプラズマ照射後の水素分圧

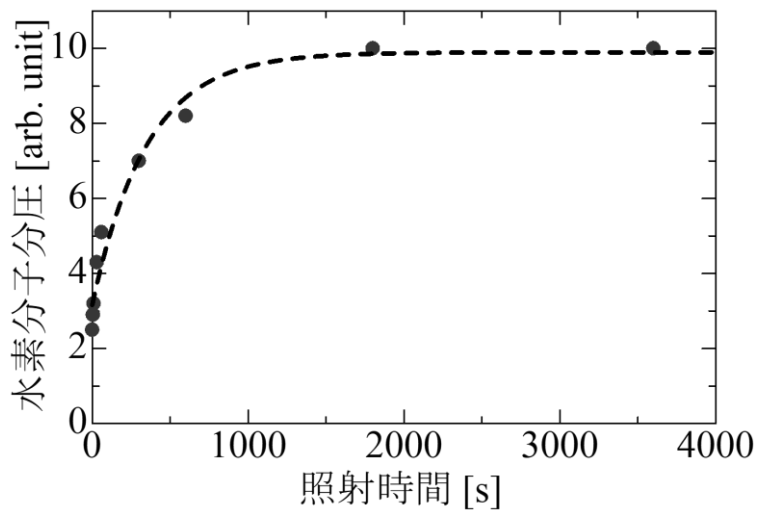


図 3.12 プラズマ照射後における水素分圧のプラズマ照射時間依存性

3.6 プラズマ照射から液滴放出が開始するまでの時間

水素プラズマを液体ガリウムに照射すると、直ちに液滴放出が開始するのではなく、すべての条件においてプラズマ照射開始から遅れて液滴が放出していた。Pilot-PSI における実験においても、プラズマ照射開始から、液滴が放出するまでには遅れが生じることを報告している[27]。液滴が放出するま

での時刻は実験条件によって変化しており、液体ガリウム温度 500K イオンエネルギー15eV において、水素イオンフラックスを変化させたときの液滴放出開始時刻を図 3.13 に示す。図 3.13 で示すように、イオンフラックスを増加させると、液滴が放出するまでの時間は減少することが読み取れ、液体ガリウム中のガス密度が、過飽和状態に達するまでの時間が減少したと考えられる。この実験において、実験毎にプラズマ及びガスの導入を停止した状態で 30 分間ベーキング処理を行った後、液体ガリウムの攪拌を行っているため、各実験では直前の実験で溶解したガスは、およそすべて放出されているとみなした。図 3.13 の結果を、液体ガリウムに照射されたイオンのフルエンスで整理すると図 3.14 になり、点線示した値は Mazayev らの報告による、水素プラズマ照射時における水素原子の溶解限界である[48]。溶解した水素は表面近傍に留まらず、対流によって液体ガリウム中へ輸送され、液体ガリウム全体に均一に溶解していると仮定すると、イオンフルエンスが水素原子の溶解限界を十分に超えた後で液滴が放出していることが分かった。

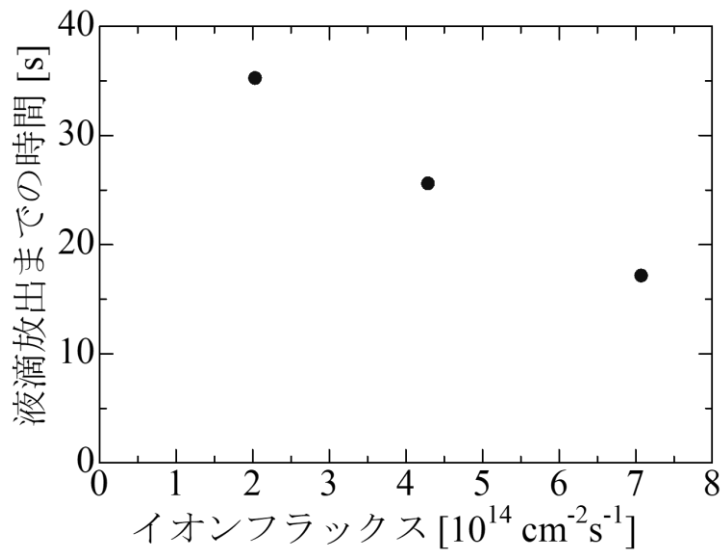


図 3.13 水素プラズマ照射における液体ガリウムからの液滴放出開始時刻のイオンフラックス依存性。3回の測定における平均値をプロットしている。

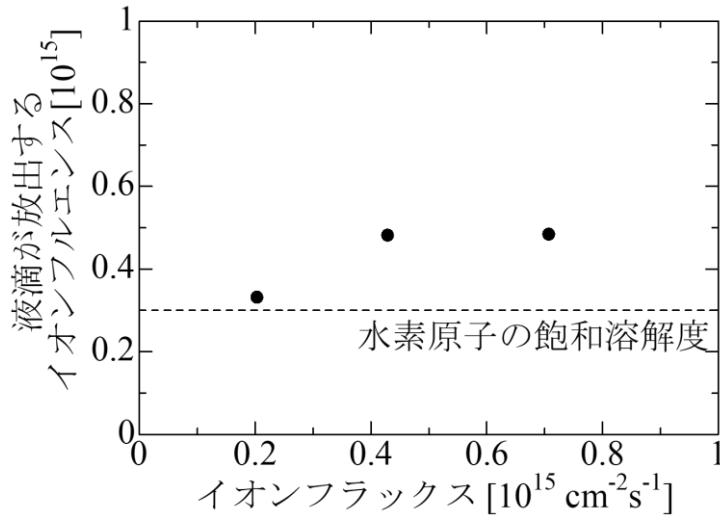


図 3.14 液滴放出開始時刻のイオンフルエンス依存性

3.7 ヘリウムプラズマを用いた場合における液滴放出特性

誘導結合ヘリウムプラズマを液体ガリウムに照射し、液滴放出頻度を求め、水素プラズマと比較する実験を行った。両者のプラズマの大きな違いは、液体への溶解度である。ヘリウム原子は希ガスであるため、液体金属表面に吸着することが出来ず、溶解するためには直接金属中に打ち込まれる必要がある。そのため、ヘリウム原子は水素分子と比べ、液体金属への溶解度はとても小さい[50]。ヘリウムが固体金属中に打ち込まれる場合では、金属原子配列中に空孔が存在し、その空孔にヘリウム原子が入ることでヘリウムが溶解する。本研究では液体金属を使用しているため、空孔は存在せず、ヘリウムが溶解することは困難であると推測される。よって液滴放出のメカニズムがガスの溶解に依存しているならば、ヘリウムプラズマでは水素プラズマと比べ、液滴放出頻度が極めて低いと考えられる。逆に、水素プラズマ照射の場合と同様な液滴放出頻度が観察されれば、液滴放出のメカニズムはガスの溶解では無く、流体不安定性などの他のメカニズムである可能性が出てくる。

ヘリウムのイオンエネルギーを 20eV で保ち、イオンフラックス及び液体

ガリウム温度を変化させた際の、液滴放出頻度を図 3.15 に示す。水素プラズマと同様に、イオンフラックスの増加及び液体ガリウム温度の増加によって液滴放出頻度が増加した。水素プラズマ使用時において、イオンフラックスが $7.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の時、液滴放出頻度 0.32 s^{-1} であったのに対して、ヘリウムプラズマの場合、イオンフラックスが $7.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の時、液滴放出頻度が 0.004 s^{-1} であり、イオンフラックスが 1 桁多いにもかかわらず液滴放出頻度は 2 桁少ないことが分かった。

2.7 節で説明した方法で、質量分析器を用いてプラズマ照射後の溶解ガス放出によるヘリウム分圧の測定を行ったところ、図 3.16 で示すように、水素プラズマ使用時と同様な傾向が得られ、イオンフラックスの増加および液体ガリウム温度の減少によってヘリウム分圧が増加した。ヘリウム分圧は水素分圧よりも 1 桁小さかったことから、ヘリウムは水素に比べ液体ガリウムに溶解しにくいと言える。以上のことから、ヘリウムプラズマ照射時において、液滴放出頻度が水素プラズマ照射時と比べ非常に低い結果は、ヘリウムの溶解度の低さに起因していると考えられる。

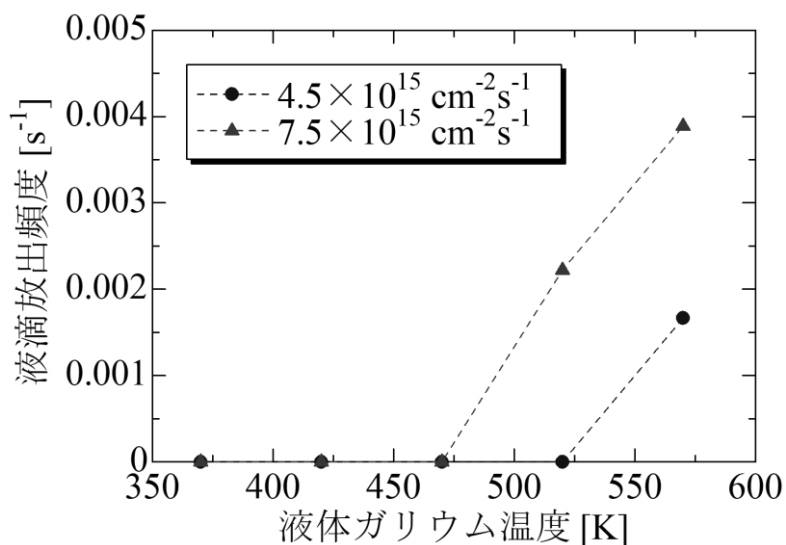


図 3.15 ヘリウムプラズマ照射における液滴放出頻度

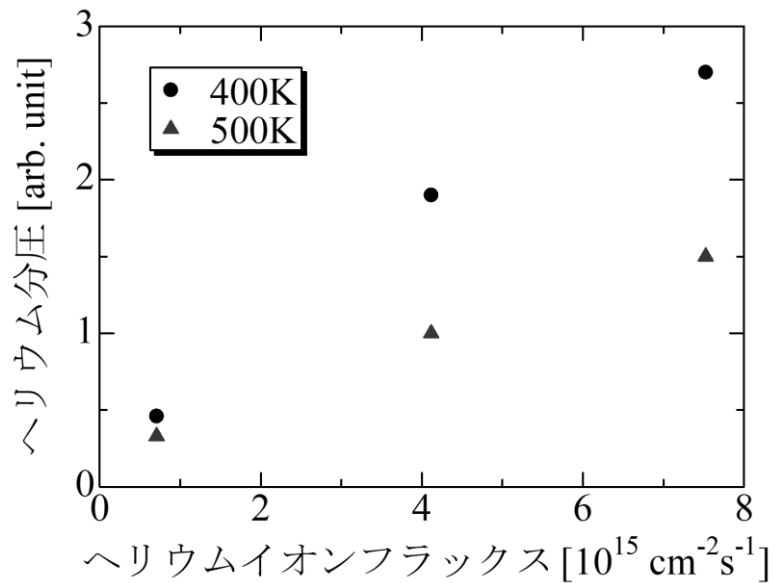


図 3.16 ヘリウムプラズマ照射後におけるヘリウム分圧

3.8 窒素プラズマを用いた場合における液滴放出

窒素は液体金属に溶解することが可能である。液体ガリウムに対する窒素の溶解度は報告されていないが、液体鉄への窒素の溶解度は水素に比べ大きい傾向にある[51]。仮に液体ガリウムへの溶解度が液体鉄と同様な傾向ならば、窒素プラズマを用いた場合は水素と同じイオンフラックス条件において液滴放出頻度が減少すると考えられる。また、窒素は水素と比べ質量が大きいため、同じイオンフラックスで液体ガリウムに照射すると、液体ガリウムにかかるイオンの圧力が質量の二乗根に比例して大きくなり、流体不安定性への寄与が大きくなると考えられる。よって、両者の液滴放出頻度の違いから、流体不安定性に基づく液滴放出メカニズムに対する影響を考慮することが出来ると考えられる。

窒素プラズマを液体ガリウムに照射したところ、表 2.3 で示した実験条件において、液体ガリウムから液滴が放出することはなかった。本実験中において、窒素プラズマ照射前は液体金属ガリウムの表面は図 3.17(左)のように

金属光沢が見られるが、窒素プラズマを液体ガリウムに照射すると、液体ガリウム表面に図 3.17(右)のような白い不純物が直ちに堆積する様子が観測された。この堆積物は窒素プラズマを照射した場合のみ出現し、窒素プラズマ照射中にこの堆積物を取り除いたとしても、直ちに再び形成されたため、ガリウムの窒化物であると考えられる。窒素プラズマ照射による堆積物がある状態において、図 3.6 における液滴放出頻度が最も大きい条件で水素プラズマを照射しても、液滴が放出することはなかった。また、窒素プラズマ照射による堆積物を取り除いた後、同様の条件で水素プラズマを照射したところ、液滴が放出した。この結果により、窒素プラズマ照射による堆積物が原因で液滴が放出しなくなることが分かった。堆積物によって液滴が放出しなくなる原因は 3.10 節で述べる。

窒素プラズマ照射前



窒素プラズマ照射後



図 3.17 窒素プラズマ照射時における液体ガリウム表面に付着した白い堆積物

3.9 スズを用いた場合における液滴放出特性

現在、液体金属ダイバータの材料の候補として最も可能性のある金属は液体スズであるため、液体スズにプラズマを照射してスズからの液滴放出に関する実験を行った。スズの融点は 502K であり、固体の状態では真空容器にスズを設置した後、真空容器を排気してからスズを融解させたため、空気は液体スズに溶解していない。液体スズに水素プラズマを照射した際の、液滴放

出頻度を図 3.18 に示す。本実験では、ヒーターの出力が足りないため温度を変化させることが出来ず、液体スズの温度は 530K で一定である。図 3.18 に示すように、イオンフラックスを増加させると液滴放出頻度が増加した。ガリウムの場合と比べると、より少ないイオンフラックスでも、液滴が多く放出することが確認された。また、液体ガリウムを用いた場合に観測された、プラズマ生成を停止した後でも液滴の放出が継続された現象も、液体スズにおいても同様に観測された。また、ヘリウムプラズマを液体スズに照射したところ、表 2.3 で示すイオンフラックスの範囲では、液滴が放出することはなかった。図 3.19 で示すように、液体スズに照射する水素イオンのフラックスを増加させると、液滴が放出するまでの時間は減少した。同イオンフラックスで液体ガリウムの場合と比較すると、液体スズの方が液滴放出までの時間が短いことが分かった。これらの実験結果は、表 2.2 で示すように、液体スズの表面張力がガリウムに比べ小さく、気泡が破裂しやすいためであること、及び水素の溶解限界が液体ガリウムに比べ小さい可能性などが考えられる。

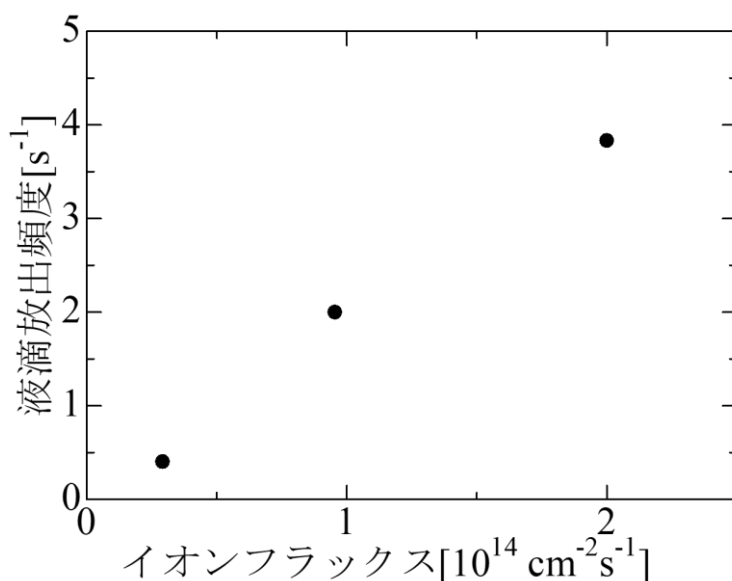


図 3.18 水素プラズマ照射における液体スズからの液滴放出頻度

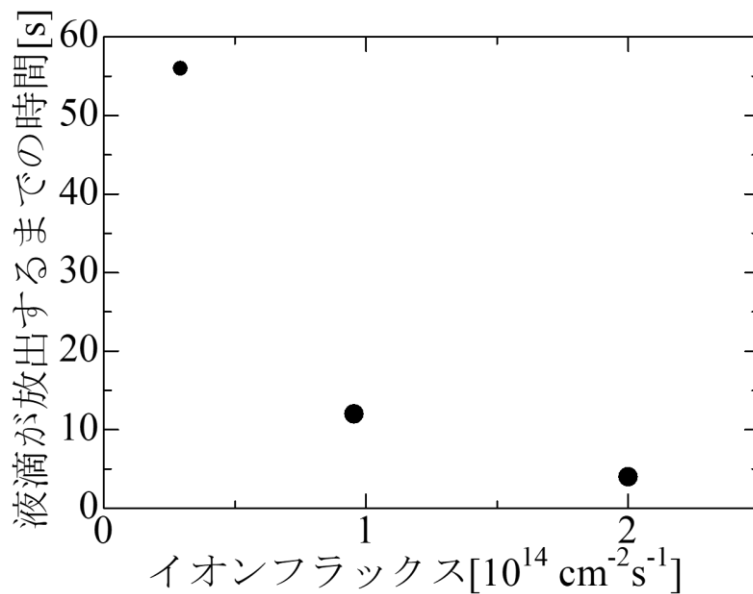


図 3.19 水素プラズマ照射におけるスズからの液滴放出にかかる時間

3.10 ガリウムに付着した不純物の液滴放出に対する影響

3.8 節でも述べたように、窒素プラズマを液体ガリウムに照射すると窒化物が形成され、窒化物が存在する状態で水素プラズマを照射すると図 3.6 で示した液滴が放出している条件でも、液滴が放出しなくなる結果が得られた。

加えて、液体ガリウム表面の酸化被膜によっても液滴放出が停止した。真空容器を排気した後、液体ガリウム中の空気の排気が不十分なままプラズマを生成すると、液体ガリウム表面に灰色の不純物が徐々に堆積することが観測された。この不純物はガリウムの酸化物であると考えられる。この酸化被膜が存在している状態で、図 3.6 で示した液滴が放出する条件でプラズマを照射しても、液滴が放出しないことが分かった。田村らによる研究においても、液体金属合金表面に酸化膜が付着しているとバブリングが生じなくなることを報告している[47]。

さらに、ガリウム表面に堆積したガリウム合金によっても液滴の放出が妨げられた。ガリウムの容器を石英ではなく銅容器及び真鍮容器にした際、液体

ガリウム表面に容器金属と反応したガリウム合金が堆積した。ガリウム銅合金は容易に形成され、本実験においては数パーセントの銅がガリウムに溶けだしたと考えられる。図 3.20 の赤色の丸で示した場所において、銅容器が侵食された形跡が見られた。この液体ガリウムに堆積した合金によっても液滴が放出しなくなることが分かった。真鍮容器を用いた場合において、液体ガリウムの一部を XRF(X-ray Fluorescence Spectroscopy)分析器によって解析した結果、図 3.21 で示すように銅やスズの成分がガリウムに溶けだしていることが分かり、堆積した合金によって液滴の放出が停止した。

液滴放出が気泡の破裂によって生じるものであるならば、表面に付着した不純物によって液滴放出が停止する理由は、ガスの溶解が難しくなり気泡の形成が妨げられた、もしくは気泡の破裂が妨げられたことが原因であると考えられる。液滴放出が停止する原因を明らかにするために、質量分析器を用いて窒化物膜付着の有無による、溶解ガス量の比較する実験を行った。図 3.22 は、窒化膜が無い状態での水素プラズマ照射、窒素プラズマ照射、および、窒化膜が存在している状態での水素プラズマ照射において、液体ガリウムから放出されるガス圧の結果を示している。窒化膜がある状態で水素プラズマを照射すると、窒化膜が無い状態と比べ水素分圧が増加した。この結果より、液体ガリウム表面に膜が形成されると、水素は窒化膜を透過して液体ガリウムに溶解しより多くの水素を溶解するようになるが、膜の形成により気泡が破裂することが出来なくなった、または気泡の形成が妨げられたため、液滴が放出しなくなったと考えられる。

一方、液体ガリウム表面に銅合金が付着した状態においては、図 3.20 の黄色の丸で示した領域において、気泡が破裂したと思われる痕跡が見られた。この痕跡により銅合金が付着している場合は、気泡は破裂するが、合金の付着により液体金属の表面張力が増加し、液滴を放出するために必要な運動エ

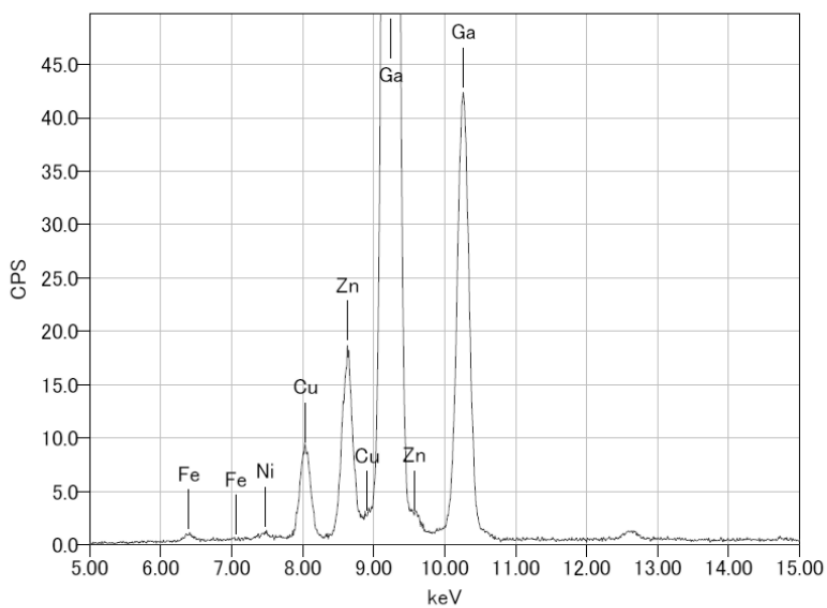
エネルギーが増加したため、液滴が放出されなくなったと推測される。

液体ガリウムにより
銅の浸食が見られた領域



気泡が破裂したような痕跡

図 3.20 銅容器を用いた場合に観測されたガリウム表面に形成されたガリウム合金



定量結果 化学式	質量%	モル%	σ	積分強度	Kレシオ	ライン	タイプ
26 Fe	0.1517	0.1885	0.0418	685	0.0010148	K	
28 Ni	ND	ND	0.0298	557	0.0006764	K	
29 Cu	1.3551	1.4796	0.0274	10830	0.0119482	K	
30 Zn	4.5374	4.8134	0.0477	21760	0.0225938	K	
31 Ga	93.8765	93.4247	0.0621	375880	0.3664572	K	
45 Rh				4302	0.0113105	K	

図 3.21 XRF 分析装置による、Zn および Cu が Ga に溶けだしたことを示すスペクトル(上)および、スペクトルから算出された各金属の Ga 中の組成(下)

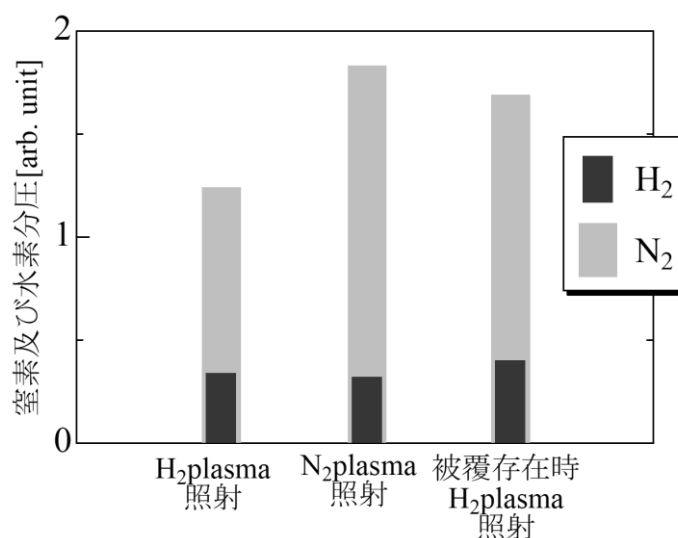


図 3.22 液体ガリウム表面に存在する窒化物の有無による、水素プラズマ照射後における水素分圧及び窒素分圧

3.11 ガリウムに溶解した空気の液滴放出に対する影響

空気に晒した液体ガリウムを真空容器に入れ、液体ガリウムのベーキング処理を行わずに、真空容器を排気すると液滴が放出することが分かった。これは、液体ガリウムに溶解した酸素及び窒素が、真空容器の圧力が減少したために、気泡となり破裂して、液滴が放出されたためであると考えられる。液体ガリウムに大気が溶解している状態で、水素プラズマを照射した場合の液滴放出頻度の結果を図 3.23 (a)に示す。図 3.23 (a)で示す結果からは、イオンフラックスの増加や液体ガリウム温度の増加に対する、液滴放出頻度の依存性を見出すことが出来ず、図 3.6 のベーキング処理した後の結果の傾向とは大いに異なることが分かる。この結果は、実験順序ごとに液滴放出頻度を並べると図 3.23 (b)のようになり、実験回数を重ねることで液滴放出頻度が減少していることが分かる。真空容器内に放出された酸素又は窒素はポンプによって排気され、再びガリウムに溶解しないため、実験を重ねるごとに液滴放出頻度が減少したと考えられる。図 3.24 はベーキング処理を行わ

なかった場合の、プラズマ照射後の窒素及び酸素の分圧である。図 3.24 で示すように、酸素及び窒素が十分に排気されていないことが分かり、空気を溶解した液体ガリウムは、酸素や窒素が液体ガリウム中で気泡となったと考えられる。また、実験回数を重ねるにつれ、液体ガリウムの表面は徐々に酸化膜が形成されていく様子が観察された。図 3.23 (b)で示す結果は、液体ガリウムに溶解した酸素及び窒素が除去されることに加えて、酸化膜が形成されることで液滴放出頻度が減少したことを示している。

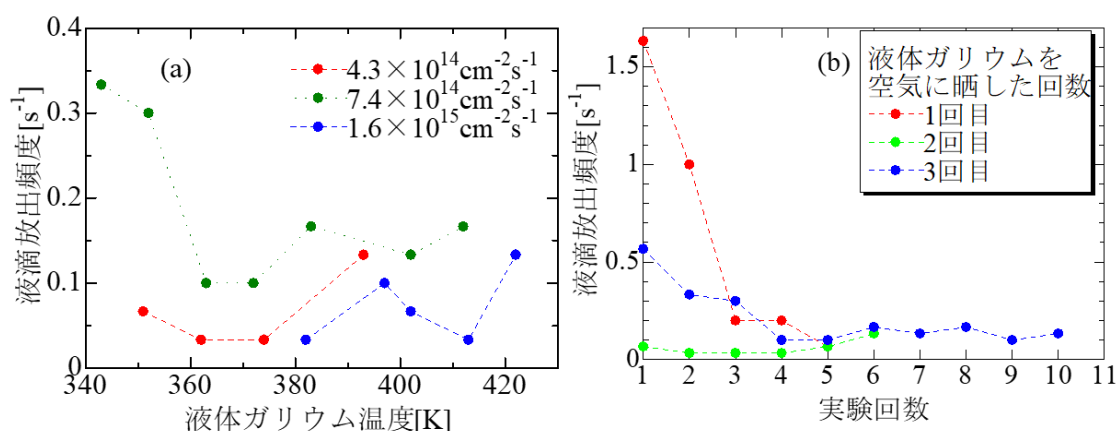


図 3.23 (a)は、ベーキング処理を行わなかった際の水素プラズマ照射時における液体ガリウムからの液滴放出頻度を示す。(b)は、(a)にイオンエネルギーを変化させた場合の結果、及び(a)で示すイオンフラックス条件以外の結果を加え、実験順序で整理した際の液滴放出頻度を示す。(b)において、液体ガリウムが空気に晒された毎に、色分けを行ってプロットをしている。

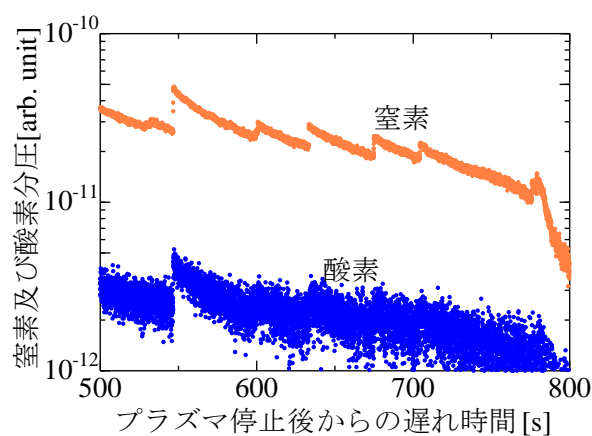


図 3.24 ベーキング処理を行わなかった際のプラズマ停止後における窒素及び酸素分圧。横軸で示す時間はプラズマを停止してからの遅れ時刻である。

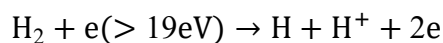
第4章 水素原子密度の測定方法

本研究で扱うプラズマ生成用のガスは水素、ヘリウム、窒素であり、プラズマ中では水素および窒素の解離により原子が生成される。水素原子と液体状態のスズとの反応において、水素原子が過剰に溶解することでスピittingと呼ばれる液滴放出現象が発生するため[52]、本研究においても水素原子の溶解が、液滴放出に及ぼす影響を考慮する必要がある。水素プラズマでは電子密度の増加に対して水素分子の解離度が増加し、水素原子密度が増加すると考えられる。本研究で生成する水素プラズマ密度の範囲では、水素イオン H_3^+ が主に生成され[53]、一つの水素イオン H_3^+ が液体金属に照射されると、解離して三つの水素原子となって溶解するため、中性の水素原子と比較すると水素イオンの寄与度は大きい。しかし、水素分子温度 600K で水素プラズマの解離度を 10%と仮定すると、水素原子の液体金属に照射されるフラックスは $2.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ であり、水素イオンのフラックス $2.0 - 7.1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ と比べて3桁大きい。したがって、液滴放出に対する水素原子フラックス依存性を調べる必要があり、そのためには、プラズマ中の水素原子の密度を測定する必要がある。

4.1 閾値イオン化質量分析法による水素原子密度の測定方法

水素原子密度を推定する方法の一つとして、四重極質量分析器を用いた閾値イオン化法がある[54]。この測定方法は、主に窒素原子密度を測定する方法として知られている。四重極質量分析器は、電子を中性のガスに衝突させることにより電離し、生成したイオンを四重極によって質量分離して、検出器に任意の質量電荷比のガスを到達させることが出来る装置である。ガスをイオン化するためには、ガスに衝突する電子のエネルギーがイオン化するための閾値エネルギーを超える必要がある。ここで同じ質量電荷比を持つ2種

類のガスがあった場合、電子エネルギーが二種類のガスの電離閾値エネルギーを越えると両者の区別をすることが出来ないが、電子エネルギーを一方のガスが電離し他方のガスが電離しないエネルギーに設定すれば、一方のガスのみを選択的に検出することができる。水素分子のプラズマ中での電子衝突電離によって生成された水素原子を質量分析器で検出する際、質量電荷比 1 の信号は水素原子の電離によって生成される水素イオンと水素分子の解離性電離に寄って生成される水素イオンから成る。



ただし、これら二つの電離反応にはイオン化エネルギーの差があるため、電子エネルギーを 13.6 eV と 19 eV の間に設定すれば、水素原子由来の信号のみを検出することができる

プラズマを生成している真空容器にオリフィスを介して、質量分析器を取り付けた真空容器を設置した。真空容器壁にオリフィスを取り付けると、プラズマがオリフィスまで到達しないことが予想されたため、オリフィスをプラズマ中に挿入するために図 4.1 のようなオリフィスを用いた。

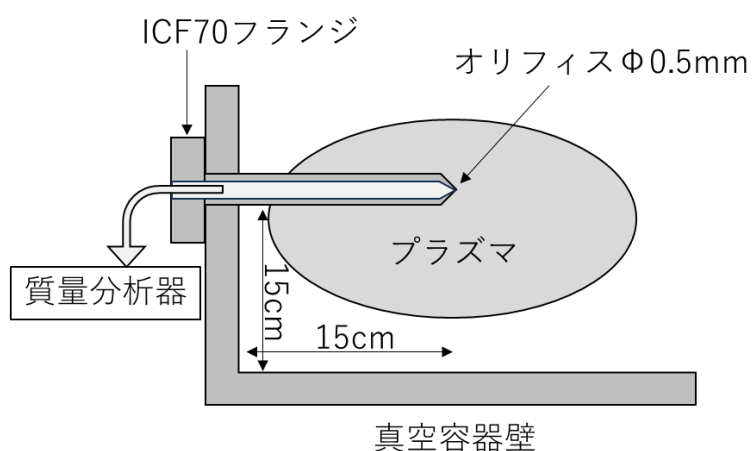


図 4.1 閾値イオン化測定で使用したオリフィスの設置図

4.2 アクチノメトリー法による水素原子密度測定方法

水素原子密度を推定する方法として真空紫外吸収分光法や 2 光子吸収レーザー誘起蛍光法などの方法があるが[55,56]、これらの方法を本研究で用いた装置に適用するためには装置の大幅な改造が必要であり、液滴放出現象の観察との併用は困難であった。本研究では、液体ガリウムからの液滴放出を観測しながら水素原子密度を測定できる方法が適しており、プラズマの発光分光によって水素原子密度を求めるアクチノメトリー法[57]を試みた。アクチノメトリー法では、プラズマの発光分光によって、プラズマ中に存在する原子の密度を測定できることから、計測法の容易さ故に多くの研究において使用されている[58]。

低ガス圧プラズマから光子が放射される過程は、電子の衝突による励起・脱励起過程と、励起状態の自然放出による脱励起過程によって支配されるが、励起状態と電子の衝突が無視できる低ガス圧プラズマでは、コロナ平衡と呼ばれる平衡状態を仮定することにより、プラズマからの線スペクトル発光の強度をレート方程式を用いてモデル化できる。本研究でも、コロナ平衡状態を仮定した。コロナ平衡状態では、水素原子の主量子数 $p=3$ の励起状態の密度 n_3 は、水素原子の主量子数 $p=1$ （基底状態）からの電子衝突励起により生成され、 $p=3$ の自然放出によって失われるので、 n_3 は以下のレート方程式によって支配される。

$$\frac{dn_3}{dt} = k_{\text{ex}}^{13}n_1n_e - (A_{31} + A_{32})n_3 \quad (4.1)$$

ここで n_e および n_1 はそれぞれ電子密度および主量子数 $p=1$ の密度、 k_{ex}^{13} は基底状態から $p=3$ の励起状態への電子衝突励起の速度定数、 A_{31} および A_{32} は主量子数 $3 \rightarrow 1$ 及び $3 \rightarrow 2$ への遷移確率である。したがって、定常状態における n_3 は以下の式により決まる。

$$k_{\text{ex}}^{13} n_e n_1 = (A_{31} + A_{32}) n_3 \quad (4.2)$$

この式において反応速度定数が分かれば、電子密度及び遷移確率は既知であるため、 n_1 と n_3 の比を求めることが出来る。反応速度定数は以下の式で求められる。

$$k_{\text{ex}}^{13} = \int_0^{\infty} \sigma(E) v \exp\left(-\frac{E}{kT_e}\right) dv \quad (4.3)$$

$\sigma(E)$ は $p=1$ から $p=3$ の状態への電子衝突励起の断面積、 T_e は電子温度、 v は電子の速度である。衝突断面積は、4.7節で述べる(4.27)式によって求めた。また、(4.3)式によって電子衝突励起の速度係数を求めるには、プラズマの電子温度が必要である。電子温度を2 eV から4 eV の範囲で仮定して速度係数を計算してみると、その大きさは1桁変化する事がわかった。本研究では、ラングミュアプローブを用いて電子温度を測定したが、ラングミュアプローブで測定された電子温度には1 eV 程度の曖昧さがあることが知られており[59]、ラングミュアプローブを用いて測定した電子温度に基づいて反応速度定数を算出することは、結果に大きな誤差を生じる可能性がある。

ここで、水素プラズマに、プラズマを乱さないほどの少量(数%)のアルゴンを追加する。添加されたアルゴンも電子衝突によって励起され、励起状態にあるアルゴン原子密度 $n_{\text{Ar}'}$ は以下のレート方程式によって支配される。

$$\frac{dn_{\text{Ar}'}}{dt} = k_{\text{Ar}} n_e n_{\text{Ar}} - A_{\text{Ar}'} n_{\text{Ar}'} \quad (4.4)$$

n_{Ar} は基底状態のアルゴンの密度、 $A_{\text{Ar}'}$ は励起状態のアルゴンの遷移確率である。(4.2)式と(4.4)式の時間変化を0とした式の比を取ると以下のようになり、

$$\frac{k_{\text{ex}}^{13}}{k_{\text{Ar}}} = \frac{(A_{31} + A_{32}) n_3 n_{\text{Ar}}}{A_{\text{Ar}'} n_{\text{Ar}'} n_1} \quad (4.5)$$

励起状態にあるアルゴン密度 $n_{\text{Ar}'}$ と水素原子密度の比は電子衝突励起の速

度係数の比によって求まる。ここで、アルゴンの発光線の中で励起上準位のエネルギーが水素原子の $p=3$ 状態のエネルギーにできるだけ近い発光線を観察することにより、励起速度定数の比を電子温度にできるだけ依存しないようにして、それを定数と見なすと、(4.5)式は以下のように書き直される。

$$\frac{n_1}{n_{Ar}} = k_{\text{const}} \frac{(A_{31} + A_{32})n_3}{A_{Ar}n_{Ar'}} \quad (4.6)$$

この仮定の範囲においては、発光強度から求まる励起状態密度を比を用いて基底状態の水素原子密度の相対値を推定することが出来る。また、(4.6)式において、アルゴンを添加する密度はガス圧計で測定できるため、アルゴン及び水素原子発光強度の比を計測することで、水素原子基底状態の密度を絶対値として求めることも出来る。このような、励起速度係数の電子温度に対する依存性を希ガスの発光強度によって相殺し、基底状態の原子密度を推定する方法をアクチノメトリー法と呼ぶ。しかし、アクチノメトリー法を使うときには、コロナ平衡モデルの正しさに注意しなければならない。(4.1)式において、 $p=3$ 状態水素原子の生成過程として基底状態の水素原子からの電子衝突励起のみを考慮したが、実際には水素分子の解離性励起過程も存在する[60]。さらに、実際のプラズマはアルゴンの励起状態の生成には、準安定状態からの電子衝突励起も寄与する。そのため、プラズマの平衡状態はコロナ平衡モデルから逸脱し、アクチノメトリー法によって水素原子密度を正確に推定できない可能性がある。加えて、添加ガス密度はガス温度に対して変化するため、ガス温度が変化している場合は補正を加えなければならない。実際には解離性励起の影響が最も大きく、(4.1)式で仮定したコロナモデルから逸脱する可能性が非常に高い。しかし、高密度のプラズマを生成し水素分子の解離度が大きい状態においては、水素分子の解離性励起の影響が小さくなると考えられ、本研究においてアクチノメトリー法を使用できる可能性がある。

る。仮に、高密度プラズマにおいても解離性励起の影響が無視できないならば、アクチノメトリー法を使用することが出来ず、4.7節で述べるような解離性励起の影響も考慮したコロナ平衡モデルによって水素原子密度を求める必要がある。

本実験で使用した発光分光計測装置と集光光学系を図 4.2 に示した。プラズマ中心から 45cm の位置に焦点距離 10cm の平凸レンズを設置し、レンズから 3cm の距離に光ファイバー(プリンストンインスツルメンツ社 LG-455-020-3)を設置した。光ファイバーには有効径 200 μm のファイバーが 19 本束ねられたバンドル型を使用した。19 本の光ファイバーは分光器側で分光器の入射側スリットの直近に並んでいる。図 4.2 の集光光学系において、視線方向に積分された発光強度が測定される。分光器にはプリンストンインスツルメンツ社 HRS-300S-NI-SSKSP を使用した。

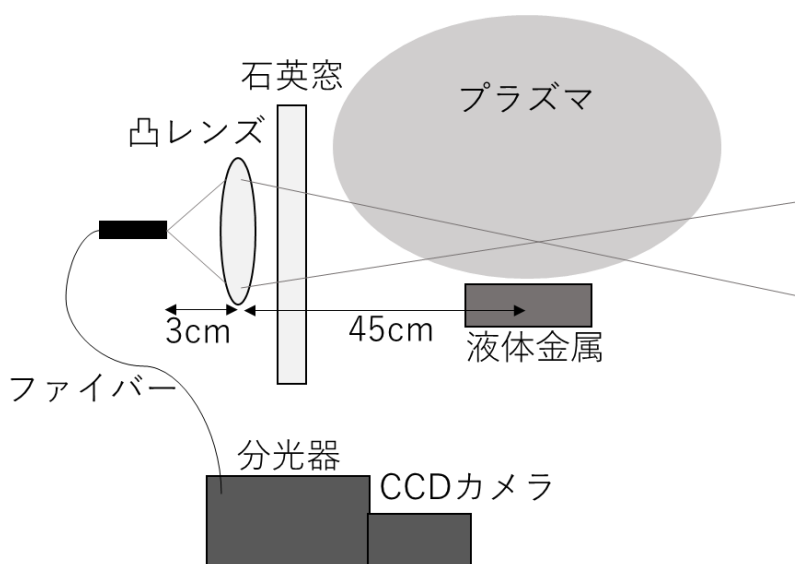


図 4.2 プラズマ発光分光における分光系図

4.3 アクチノメトリー法における水素プラズマへのアルゴン添加量

アクチノメトリー法では、水素プラズマ中に少量のアルゴンガスを添加しなければならない。アクチノメトリー法の性質から、添加量は母ガスに対してプラズマの電子密度や電子温度を乱さない程度の数%の量を添加すべきである。真空容器に混合ガスを流入させる際には、ガスの性質を示すクヌーセン数に注意しなければならない。クヌーセン数は気体の流れが分子流であるか粘性流であるかを評価する無次元数である。流体が分子流から逸脱していると、流体は粘性流及び、その中間である中間流と呼ばれる流体として扱われる。本研究の実験圧力下におけるクヌーセン数は中間流を示していた。そのため、母ガスである水素に少量のアルゴンを添加させると、水素ガスは分子流としての排気に加えて、アルゴンガスとの衝突によって共に排気されるため、水素分圧が減少する傾向が見られた。通常、ガスを混合させる際は、混合させる前にガス流量に対する真空容器のガス分圧をそれぞれ測定し、そのガス流量で共に真空容器に流入させれば、ガス分圧に対応した添加量を達成できる。(例、混合前の水素流量 260.4ccm で水素分圧 30mTorr、及びアルゴン流量 4.17ccm でアルゴン分圧 1mTorr のとき、同流量で混合させた場合、混合後の全圧は 31mTorr となる。) しかし、前述の通り、本研究では分子流としての性質は失われつつあるので、上記のような混合の仕方では正しい添加比を実現できない。そこで、混合前に水素及びアルゴンの分圧を質量分析器で測定し、混合後においても混合前と同じ分圧となるように、アルゴンと水素の流量を質量分析器を用いて調整した。表 4.1(上)に、混合前の水素及びアルゴンの各分圧における質量分析器の値とガス流量を示した。また、表 4.1(下)に、水素およびアルゴンの混合時における、それぞれの質量分析器値、各流量およびバラトロンで表示されている全圧を示す。表 4.1 のように、水素ガスにアルゴンを流入させると、同じ水素ガス分圧を達成させるた

めには、より多くの水素ガス流量が必要であり、対してアルゴンガス流量はより少ない流量にする必要があった。

表 4.1 アクチノメトリー法における、水素アルゴン混合時の各流量

H ₂ のみ			Ar のみ		
圧力 (mTorr)	流量 (ccm)	QMS 信号 (10 ⁻⁸) m/e=2	圧力 (mTorr)	流量 (ccm)	QMS 信号 (10 ⁻⁹) m/e=46
10	182.7	1.86	0.50	1.77	1.45
20	231.0	3.17	1.0	4.17	2.86
30	260.4	4.15			
40	283.5	4.89			
50	301.7	5.55			
60	317.8	6.02			

H ₂ -Ar 混合時				
H ₂ 分圧 (mTorr)	Ar 分圧 (mTorr)	全圧 (mTorr)	H ₂ 流量 (ccm)	Ar 流量 (ccm)
10	0.5	11.3	192.5	2.02
20	1.0	24.5	253.4	3.14
30	1.0	36.3	283.5	2.47
40	1.0	47.2	304.5	2.17
50	1.0	59.2	324.8	1.90

4.4 キセノンランプを用いた絶対感度補正

通常、分光器で測定される発光強度の値は、発光強度の相対値であり、その感度は波長に対して一定ではない。これは、検出器の量子効率、鏡面の反射率などが波長によって異なるためである。発光分光計測から励起状態の密度を求めるためには、単位時間単位体積あたりにプラズマから放射される光子の数（放射率）の絶対値が必要になる。絶対値を求めるためには、分光放射輝度が既知である標準光源を用いて分光計測装置の感度を較正する。今回は標準光源として、キセノンランプを用いて、分光計測装置の絶対感度校正を行った。キセノンランプの放射照度は製造元によって値付けされている。ここで、分光計測装置を用いて測定される発光強度の相対値 S_r （カウント単位）は以下の式によってあらわされる。

$$S_r = \varepsilon L S \frac{\Omega}{4\pi} T \eta G \Delta t \quad (4.7)$$

ε は放射率、 L はプラズマ長、 η は検出器の量子効率、 S はファイバー入口面積、 Ω は立体角、 T は分光光学系の透過率、 Δt は露光時間、 G は検出器の感度をあらわす。本実験の集光系では視線方向の奥行き L を考慮しなければならず、発光が等方的であり、奥行き方向の分布が無いとしてプラズマ直径の20cmとした。また、同じ分光計測装置を用いて測定されるキセノンランプの発光強度の相対値 S_{Xe} （カウント単位）は以下のように表される。

$$S_{Xe} = \frac{I_{Xe}}{h\nu} S' \Omega' \Delta \lambda T' \eta' G' \Delta t' \quad (4.8)$$

h はプランク定数、 ν は周波数、 $\Delta \lambda$ は波長分解能であり、上付き添え字のプライムはキセノンランプの発光強度を測定した場合の量であることをあらわす。キセノンランプは連続光であるため、観測される発光強度は分光器の波長分解能に依存する。 I_{Xe} は分光放射輝度であり、単位は $Wm^{-3}sr^{-1}$ である。分

光器の波長分解能は、2400grooves/mm の回折格子使用時は 0.016nm 及び 1200grooves/mm 回折格子使用時は 0.32nm であった。(4.8)式を整理した以下の式が、分光計測装置の感度となる。

$$S'\Omega'T\eta'G' = \frac{S_{Xe}}{I_{Xe}\Delta\lambda\Delta t'} h\nu \quad (4.9)$$

キセノンランプと分光計測装置の位置関係をプラズマの発光強度を測定する場合と同じ位置関係（測定波長帯、焦点距離、透過物質、立体角）に設置してキセノンランプの発光強度を測定することにより、プラズマからの線スペクトル発光の放射率は以下のように求まる。

$$\varepsilon = \frac{4\pi\Delta\lambda I_{Xe} S_r \Delta t'}{DLh\nu S_{Xe} \Delta t} \quad (4.10)$$

図 4.3 に、本実験で使用した分光計測装置の感度の波長に対する依存性を示す。図 4.3(a)及び(b)は 4.5 節で述べる水素分子の発光分光で使用する感度および 4.7 節で述べる水素原子の発光分光で使用する感度である。

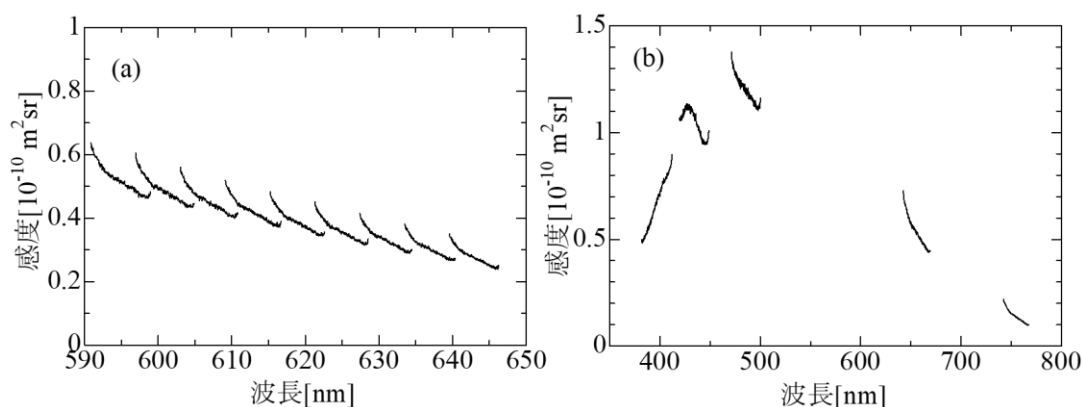


図 4.3 本研究で使用した分光器の波長に対する感度依存性。(a)は 2400grooves/mm の回折格子で Fulcher- α 発光帯を測定する際の感度であり、(b)は 1200grooves/mm の回折格子で Ar および水素原子バルマー系列の発光を測定する際の感度である。

4.5 水素分子 Fulcher- α 帯発光分光による水素原子密度測定方法

本節では、水素分子の発光から水素分子密度を求め、水素原子密度を推定する方法について説明する。水素分子密度が求めれば、解離度および水素原子密度を求めることが出来る。

基底状態にある水素分子は、電子との衝突によって、様々な電子状態に励起される。本研究では基底状態から電子励起状態 $d^3\Pi_u^-$ に励起し、 $a^3\Sigma_g^+$ に脱励起する際に放出される発光スペクトルを観測した。この遷移は、遷移前後の振動回転準位の組み合わせによって、表 4.2 で示すようにそれぞれ異なる波長の光子を放出する[61]。この遷移は Fulcher- α 帯と呼ばれ、可視光であるため計測が容易である。本論文では基底電子状態 X 、Fulcher- α 上準位 d 、下準位 a における振動、回転量子数 v, J をそれぞれ $(X, v, J), (d, v', J'), (a, v'', J'')$ と表す。 $d^3\Pi_u^-$ から $a^3\Sigma_g^+$ の遷移においては選択則 $\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1$ ($0 \rightarrow 0$ は禁則)が存在し、 $J' - J'' = 0$ のとき Q 枝と呼ばれる。また、 $J' - J'' = 1, -1$ の場合はそれぞれ P 枝 R 枝と呼ばれる。 $d^3\Pi_u^-$ 軌道のポテンシャル曲線において、 $H(1s)$ と $H(2s)$ への解離極限が $v' = 3$ よりエネルギーが高く、それ以上の振動準位では寿命が短く発光強度が弱くなるので、 $v' < 4$ が主に解析に用いられる[62]。 $J' \leq 5$ の遷移は観測が容易で、これ以上の準位からの発光強度は本実験ではほぼノイズレベルの値であり、解析に適さなかった。 $d^3\Pi_u^-$ から $a^3\Sigma_g^+$ における振動回転状態の遷移確率 $A_{n''v''J''}^{n'v'J'}$ は、 $d^3\Pi_u^-$ から $a^3\Sigma_g^+$ 遷移へのトータルの遷移確率からフランクコンドン因子 $q_{vv''}$ およびヘンロンドン因子 $S_{J'J''}^P, S_{J'J''}^Q, S_{J'J''}^R$ によって振り分けられ、以下の式のように表される[63]。各上準位における遷移確率は表 4.3 のようになる。

$$A_{n''v''J''}^{n'v'J'} = \text{const} \cdot \nu_{n''v''J''}^{n'v'J'} R_e^{-2} q_{vv''} \frac{S_{J'J''}}{2J' + 1} \quad (4.11)$$

$$S_{J'J''}^P = \frac{J'}{2}, \quad S_{J'J''}^Q = \frac{2J' + 1}{2}, \quad S_{J'J''}^R = \frac{J' + 1}{s} \quad (4.12)$$

$v' \neq v''$ の遷移確率は $v' = v''$ における遷移確率に比べ約 1%ほどであるため [64]、 $v' \neq v''$ となる遷移による発光強度は $v' = v''$ となる遷移に比べ、とても小さい。上式により Fulcher- α 上準位における遷移確率が求まるため、Fulcher- α 帯の放射率を各遷移確率で割ることで上準位 $d^3\Pi_u^-$ の振動回転準位の占有密度分布を求めることが出来る。

上準位 $d^3\Pi_u^-$ の密度は、基底電子状態 X における振動回転準位からの電子衝突励起レート係数 $R_{XvJ}^{dv'J'}$ と下準位への遷移確率 $A_{dv''J''}^{dv'J'}$ によってほぼ決定される。厳密には準安定状態である $c^3\Pi_u$ 軌道からの励起や、 $a^3\Sigma_g^+$ からの励起、よりエネルギーの高い準位からの脱励起も存在するが[65]、本実験におけるプラズマ密度はこれらを考慮しなくてもよいほどの低密度である。そのため、この電子状態 $d^3\Pi_u^-$ においてコロナ平衡モデルを仮定してレート方程式を書くと、

$$\frac{dN_{dv'J'}}{dt} = n_e \sum_{v,J} N_{XvJ} R_{XvJ}^{dv'J'} - N_{dv'J'} \sum_{v'',J''} A_{dv''J''}^{dv'J'} \quad (4.13)$$

となる。 $R_{XvJ}^{dv'J'}$ は (X, v, J) から (d, v', J') への電子衝突励起の速度係数であり、ボルンオッペンハイマー近似およびフランクコンドン係数によって以下の式で表される。詳細は参考文献[66]を参照されたい。

$$R_{XvJ}^{dv'J'} = q_{Xv}^{dv'} \langle Q_{v' \leftarrow v} v_e \rangle a_{0J}^{1J'} \delta_{g_{as}}^{g'_{as}} \quad (4.14)$$

$$\sum_{K'} a_{\Lambda K}^{\Lambda' K'} = \sum_{K'} \sum_r \bar{Q}_r' (2K' + 1) \begin{pmatrix} K' & r & K \\ \Lambda' & \Lambda - \Lambda' & -\Lambda \end{pmatrix}^2 = 1 \quad (4.15)$$

今、発光スペクトルから d 状態の振動回転準位の占有密度分布が求まっているため、上式によって基底状態の水素分子の振動回転準位の占有密度分布を推定することが出来る。基底状態の水素分子密度を求めることが出来れば水素分子の解離度および水素原子密度を推定することが出来る。

今回の実験においては信州大学の澤田教授の協力の下、Fulcher- α 発光スペクトルから基底水素分子の密度を算出する衝突輻射モデルのプログラムを使用した。このプログラムでは、プラズマの電子密度及び電子温度、基底

状態水素分子の回転温度及び振動温度を入力することで Fulcher- α のスペクトルを計算によって求めることができる。基底状態の回転温度や振動温度が増加すると、励起状態の回転温度や振動温度も伴って大きくなる。加えて、 $d^3\Pi_u^-$ 軌道への励起はそれぞれ振動量子数と回転量子数の組み合わせによって、その励起閾値エネルギーが変わる[67]。そのため、電子温度が変化すると、励起状態の回転振動準位の占有密度分布が変化し、Fulcher- α スペクトルの相対強度が変化するため、電子温度の値はラングミュアプローブ法によって算出された値を使用した。このプログラムによって得られた Fulcher- α スペクトル分布と、実験で得られた Fulcher- α スペクトル分布がよく一致するように、基底状態水素分子の回転振動温度の値を入力することで、本実験における基底状態の水素分子密度を推定し、水素原子密度を推定した。

表 4.2 Fulcher- α 発光帯の空気中における波長

Q 枝			Q 枝			R 枝			P 枝		
波長(nm)	J'	v'	波長(nm)	J'	v'	波長(nm)	J'	v'	波長(nm)	J'	v'
601.8299	1	0	622.4815	1	2	593.0653	7	0	606.6631	2	0
602.3757	2	0	623.0258	2	2	592.9516	6	0	609.5955	3	0
603.1909	3	0	623.8391	3	2	593.2036	5	0	612.7648	4	0
604.2716	4	0	624.915	4	2	593.8022	4	0	616.1604	5	0
605.6091	5	0	626.2495	5	2	594.7414	3	0	619.7721	6	0
607.1996	6	0	627.8369	6	2	595.9825	2	0	623.592	7	0
609.0374	7	0	629.6622	7	2	597.5445	1	0	627.6161	8	0
610.903	8	0	631.7233	8	2	599.4072	0	0	616.9639	2	1
613.4077	9	0	634.0085	9	2	606.2625	4	1	619.9397	3	1
615.9269	10	0	635.5051	10	2	606.3283	3	1	623.3004	4	1

618.53	11	0	639.1882	11	2	606.7736	2	1	626.9419	5	1
621.579	12	0	642.0767	12	2	608.0783	1	1	627.9891	6	1
624.6952	13	0	632.706	1	3	609.8235	0	1	627.1311	2	2
627.9891	14	0	633.2482	2	3	614.0954	6	2	629.9423	3	2
612.1787	1	1	634.0575	3	3	614.1787	5	2	632.9816	4	2
612.7246	2	1	635.1282	4	3	614.6901	4	2	636.2479	5	2
613.5395	3	1	636.4618	5	3	615.5629	3	2	639.7445	6	2
614.6186	4	1	638.0317	6	3	616.7732	2	2	637.2212	2	3
615.9565	5	1	639.8452	7	3	618.299	1	2	639.9468	3	3
617.5462	6	1	641.8908	8	3	620.1185	0	2	642.931	4	3
619.3812	7	1	644.1498	9	3	625.8453	3	3	646.0981	5	3
621.4507	8	1				627.054	2	3			
623.7457	9	1				628.5384	1	3			
626.2495	10	1				630.3479	0	3			
628.9709	11	1									
631.889	12	1									

表 4.3 Fulcher- α の各振動回転準位及び各枝における下準位への遷移確率 (10^6s^{-1})

		Q 枝 ($J'' = 0$)						
v'	v''	1	2	3	4	5	6	7
0	0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
1	1	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3
2	2	8.69	8.69	8.69	8.69	8.69	8.69	8.69
3	3	7.16	7.16	7.16	7.16	7.16	7.16	7.16

		P 枝($J'' = 1$)						
v'	v''	1	2	3	4	5	6	7
0	0	4.01	4.82	5.16	5.35	5.47	5.56	5.62
1	1	3.44	4.13	4.43	4.59	4.69	4.77	4.82
2	2	2.90	3.48	3.72	3.86	3.95	4.01	4.05
3	3	2.39	2.86	3.07	3.18	3.25	3.30	3.34

		R 枝($J'' = 1$)						
v'	v''	1	2	3	4	5	6	7
0	0	8.03	7.22	6.88	6.69	6.57	6.48	6.42
1	1	1.29	2.14	3.00	3.86	4.72	5.58	6.43
2	2	4.86	4.93	4.96	4.98	5.00	5.00	5.01
3	3	1.47	2.18	2.89	3.59	4.30	5.01	5.71

4.6 水素分子 Fulcher- α 帯発光分光による水素分子並進温度の測定方法

Fulcher- α のスペクトル分布から水素分子密度を求めるプログラムを使用する際や、アクチノメトリー法における添加希ガス密度や水素分子密度を求める際に、各放電条件における水素分子並進温度を求めなければならない。本研究では、ガリウムの温度を液体ガリウムの内部に挿入した熱電対によって測定することが出来るが、ガリウム温度と水素分子並進温度を等しいと仮定することは正確ではない。そこで、測定された Fulcher- α のスペクトル分布によって、水素分子並進温度を求めた。基底状態 $X\Sigma_g^+$ のガス温度（並進温度） T_{gas} は回転温度 $T_{\text{rot}}(X\Sigma_g^+, v=0)$ と熱平衡状態であると仮定し、 $d^3\Pi_u^-$ 状態の回転温度を T_{rot} とすると、以下の式のように表される [68]。

$$T_{\text{gas}} = T_{\text{rot}}(X\Sigma_g^+, v=0) = \frac{B_v(X\Sigma_g^+, v=0)}{B_v(d^3\Pi_u^-, v')} T_{\text{rot}}(d^3\Pi_u^-, v') \quad (4.16)$$

$B_v(X\Sigma_g^+, v=0)$ 、 $B_v(d^3\Pi_u^-, v')$ はそれぞれの電子軌道における基底状態の基底振動状態の回転定数であり、その値はそれぞれ 60.853cm^{-1} 、 30.364cm^{-1} である。

電子軌道 $d^3\Pi_u^-$ 状態における回転準位の占有密度分布がボルツマン分布であると仮定すると、回転準位に対してボルツマンプロットを行うことで $d^3\Pi_u^-$ 状態の回転温度を求めることが出来る。その際、P枝やR枝は $e^3\Sigma_u^+$ 準位による非断熱的摂動が大きく、ボルツマン分布から逸脱していることが多いため[69]、Q枝に対してのみボルツマンプロットを行った。 $d^3\Pi_u^-$ 状態の占有密度分布は以下のように表される。

$$n^{v'J'} = \frac{n^{v'}}{C_{dv'}} g_{\text{as}}(2J' + 1) \exp\left(-\frac{E(d, v', J')}{kT}\right) \quad (4.17)$$

g_{as} は核交換に対する対称性であり、回転量子数 J' が偶数の場合3、奇数の場合1である。上式の両辺に自然対数を取り、

$$\ln\left(\frac{n^{v'J'}}{g_{\text{as}}S^{J'}}\right) = \ln\left(2\frac{n^{v'}}{C_{dv'}}\right) - \frac{E(d, v', J')}{kT} \quad (4.18)$$

$C_{dv'}$ (分配関数)

となる。 S はヘンロンドン因子である。左辺の値をプロットすることで、グラフの傾きから回転温度を求めることが出来る。ここで横軸にプロットすべき値は各回転及び振動準位における軌道エネルギー $E(d, v', J')$ であり、以下の式で表される。

$$E(d, v', J') = T_e(d^3\Pi_u^-) + G(v') + F(v', J') \quad (4.19)$$

$$\begin{aligned} T_e(d^3\Pi_u^-) &= 112700.3\text{cm}^{-1} \\ F(J') &= BJ'(J' + 1) \end{aligned} \quad (4.20)$$

$$G(v') = \omega_e\left(v' + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e\left(v' + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (4.21)$$

回転準位の増加に伴い、分子自身の回転によって核間距離が広がるため、回転エネルギー項 $BJ'(J'+1)$ に補正が必要になる。

$$F(v', J') = (B_e - \alpha_e \left(v' + \frac{1}{2}\right)) J'(J'+1) - (D_e + \beta_e \left(v' + \frac{1}{2}\right)) J'^2 (J'+1)^2 \quad (4.22)$$

$$\alpha_e = 1.545 \text{cm}^{-1}, \beta_e = 0 \text{cm}^{-1}, D_e = 0.0191 \text{cm}^{-1}$$

これらの補正を行った上で $d^3\Pi_u^-$ 軌道状態の振動回転準位の軌道エネルギーは以下の表 4.4 のように表される。

表 4.4 $d^3\Pi_u^-$ 軌道の各回転量子数、振動量子数における軌道エネルギー (cm^{-1})

v'	J'						
	1	2	3	4	5	6	7
0	113985	114034	114212	114449	114745	115100	115514
1	116225	116269	116437	116661	116942	117278	117671
2	118340	118377	118536	118748	119013	119331	119702
3	120333	120364	120514	120713	120963	121262	121612

4.7 水素原子 Balmer 線発光分光による解離度および電子温度の測定方法

プラズマ中の反応は電子による衝突が大半を占めるにも関わらず、電子温度及び、電子エネルギー分布関数の正確な測定が容易でないため、電子衝突反応の反応速度定数を正確に推定することは難しいのが現状である [70]。低ガスプラズマでは、ラングミュアプローブ法を用いて電子温度を測定することが出来るが、その測定は 1 eV 程度の誤差を含む。本節では、ラングミュアプローブによって測定された電子温度を採用せず、プラズマ発光分光によって、より正確な電子温度と水素分子の解離度を求める計測方法を試みた。

水素原子バルマー系列の発光は、主量子数 $p=3$ 以上の準位から $p=2$ 準位に

脱励起する際に放出される発光の総称である。バルマー系列は主に可視光であるため、分光器による計測が容易である。プラズマがコロナ平衡状態にあると仮定すると、各励起状態のレート方程式は(4.1)式のように表される。しかし、水素原子の基底状態からの励起だけでなく、水素分子の解離性励起によっても主量子数 $p=3$ の状態に励起される[71]。本実験の条件における水素分子の解離度が低い状態では、水素分子の解離性励起がバルマー系列の発光強度に影響すると推測されるため、コロナ平衡モデルからの逸脱が無視できない。ここで、(4.1)式を解離性励起を考慮して書き直し、主量子数 $p=4$ の励起状態にある密度 n_4 についても表すと、

$$\frac{dn_3}{dt} = k_{\text{dir}}^{13}n_1n_e + k_{\text{dis}}^{13}n_{\text{H}_2}n_e - (A_{32} + A_{31})n_3 = 0 \quad (4.23)$$

$$\frac{dn_4}{dt} = k_{\text{dir}}^{14}n_1n_e + k_{\text{dis}}^{14}n_{\text{H}_2}n_e - (A_{43} + A_{42} + A_{41})n_4 = 0 \quad (4.24)$$

となる。 k_{dir}^{13} は基底状態から $p=3$ の励起状態への電子衝突励起の速度定数、 k_{dis}^{13} は水素分子の電子衝突による解離性励起の速度定数、 n_{H_2} は水素分子密度、 A は添え字で示す主量子数の準位間における遷移確率である。(4.23)、(4.24)式の比を取ると、

$$\frac{n_4}{n_3} = \frac{A_{43} + A_{42} + A_{41}}{A_{32} + A_{31}} \cdot \frac{k_{\text{dir}}^{14} \frac{n_1}{n_{\text{H}_2}} + k_{\text{dis}}^{14}}{k_{\text{dir}}^{13} \frac{n_1}{n_{\text{H}_2}} + k_{\text{dis}}^{13}} \quad (4.25)$$

となる。ここで、励起状態の密度は発光強度と遷移確率から求めることが出来るため、電子温度が定まれば水素分子の密度に対する主量子数 $p=1$ の密度、すなわち解離を求めることが出来る。同様に主量子数 $p=5$ 、 $p=3$ の密度比は以下のようになり、

$$\frac{n_5}{n_3} = \frac{A_{54} + A_{53} + A_{52} + A_{51}}{A_{32} + A_{31}} \cdot \frac{k_{\text{dir}}^{15} \frac{n_1}{n_{\text{H}_2}} + k_{\text{dis}}^{15}}{k_{\text{dir}}^{13} \frac{n_1}{n_{\text{H}_2}} + k_{\text{dis}}^{13}} \quad (4.26)$$

(4.25)と(4.26)から等しい電子温度が求まらなければ、電子温度は誤差を含んだ値として推定される。

水素原子バルマー α 、 β 、 γ の発光スペクトルにはそれぞれ7本の微細構造が存在する。これは上準位と下準位の方位量子数と全角運動量の組み合わせによって生じるものである[72]。しかし、上準位の方位量子数による s 、 p 、 d 軌道はそれぞれのエネルギー準位間の差のエネルギーがとても小さく、微細構造スペクトルを分解して計測することは本実験に用いた分光器では不可能である。しかしながら、上準位の微細構造準位の占有密度は統計重率の比で分布することが知られており、微細構造遷移の分光計測は必ずしも必要ない。微細構造線を分解しない場合の遷移確率は、それぞれの微細構造の遷移確率を統計重率の重みづけをし、平均をとることで求まる。

水素原子の電子衝突励起における励起断面積は以下の式を使用し[73]、解離性励起の励起断面積は Lxcat のデータベースを用いた。電子温度分布がマクスウェル分布であると仮定して、それぞれの励起速度係数を求め、図 4.4 で示す速度係数を得た。

$$e + H^*(n) \rightarrow e + H^*(m), \quad (m > n, \quad m \neq 2)$$

$$\sigma_{\text{exc}}^{\text{se}} = \frac{2.394 \times 10^{-15}}{E + \gamma_{nm}} \left(A_{nm} \ln \left(\frac{E}{2Ry} + \delta_{nm} \right) + B_{nm} \right) \quad (\text{cm}^{-2}) \quad (4.27)$$

$$A_{nm} = \frac{2Ry}{\Delta E_{nm}} f_{nm}$$

$$B_{nm} = \frac{4Ry^2}{m^3} \left(\frac{1}{\Delta E_{nm}^2} + \frac{4E_{n,\text{ion}}}{\Delta E_{nm}^3} + b_n \frac{E_{n,\text{ion}}^2}{\Delta E_{nm}^4} \right)$$

$$b_n = \frac{1.4 \ln(n)}{n} - \frac{0.7}{n} - \frac{0.51}{n^2} - \frac{1.16}{n^3} - \frac{0.55}{n^4}$$

$$\delta_{nm} = \exp \left(-\frac{B_{nm}}{A_{nm}} \right) - 0.4 \frac{\Delta E_{nm}}{Ry}$$

$$\gamma_{nm} = Ry \left(8 + 23 \left(\frac{s}{n} \right)^2 \right) \left(8 + 1.1ms + \frac{0.8}{s^2} + 0.4m \left(\frac{m}{s} \right)^{\frac{1}{2}} |s - 1| \right)^{-1}$$

$$E_{th} = \Delta E_{nm} = Ry \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad s = |m - n|, \quad E_{n,ion} = \frac{Ry}{n^2}$$

$$f_{nm}: f_{13} = 0.00791, f_{14} = 0.02899, f_{15} = 0.01394$$

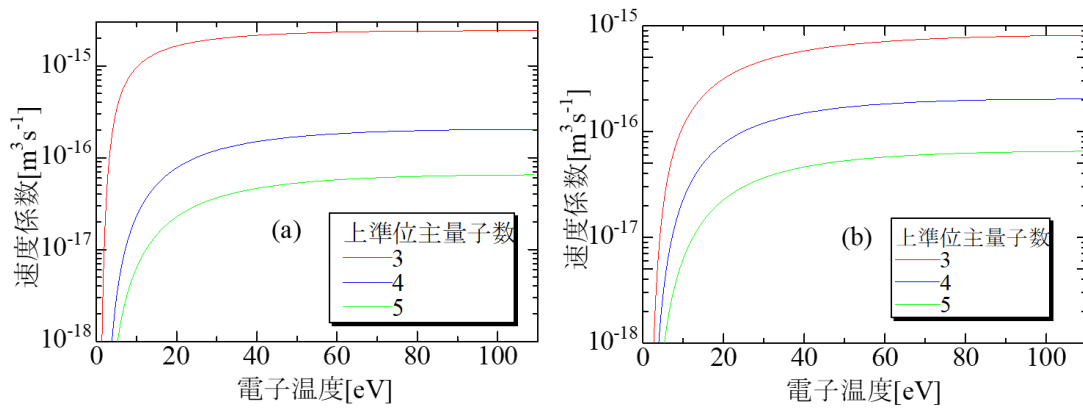


図 4.4 電子衝突励起(a)と解離性励起(b)の速度係数

第5章 水素プラズマ中の水素原子密度測定および水素原子の液滴放出への寄与

5.1 Fulcher- α 発光帯分光による水素原子密度の推定

本研究でアサインメント可能であった Fulcher- α の発光スペクトル分布を図 5.1 に示す。図 5.1(a)は、602nm におけるスペクトル強度に対する相対強度を示し、図 5.1(b)は水素分圧 50mTorr、電子密度 $2.2 \times 10^{16} \text{m}^{-3}$ の時の Fulcher- α 発光スペクトルの絶対強度である。回折格子は 2400grooves/mm のホログラフィック回折格子を使用し、測定誤差を低減するために 20 回の測定の平均値をプロットしている。分光器の分解能が 0.08nm ほどであったため、それぞれのラインのアサインメントは観測されたピークの波長と表 4.2 における各遷移の波長の差が 0nm \rightarrow +0.08nm 以下になるときとした。

水素分子の密度を求めるために、水素分子の並進温度を求めなければならない。図 5.2 に、Fulcher- α 発光スペクトルから得られた、 $d^3\Pi_u^-$ 軌道の回転準位に対するボルツマンプロットの例を示す。回転準位 $J=5$ までの準位でボルツマンプロットを得ることが出来た。振動準位毎の $d^3\Pi_u^-$ 状態の回転温度を図 5.3(a)に示す。電子密度を増加させると、 $d^3\Pi_u^-$ 状態の回転温度は増加する傾向にあった。基底状態水素分子の並進温度は(4.16)式で表され、電子密度に対する並進温度の変化を図 5.3(b)に示す。 $d^3\Pi_u^-$ 軌道の回転温度から求めた水素分子の並進温度は、液体ガリウムに挿入した熱電対で測定された温度とは一致しなかった。これはガスとガリウムの熱伝達効率が低いためであると考えられる。

測定されたスペクトル分布と、4.5 節で述べた衝突輻射モデルのプログラムで得られる Fulcher- α のスペクトル分布がなるべく同程度の分布となるように水素分子の回転温度及び振動温度を代入した。プログラムに代入する各プラズマ生成条件における電子温度及び電子密度は、図 2.6 で示すラング

ミュアプローブ測定で得られた値を使用した。表 5.1 で示すようにイオンフラックスが同程度で、水素分子の解離度から求めた水素原子フラックスの差ができるだけ大きく異なる条件を探索することによって、液滴放出頻度との相関を調べた。

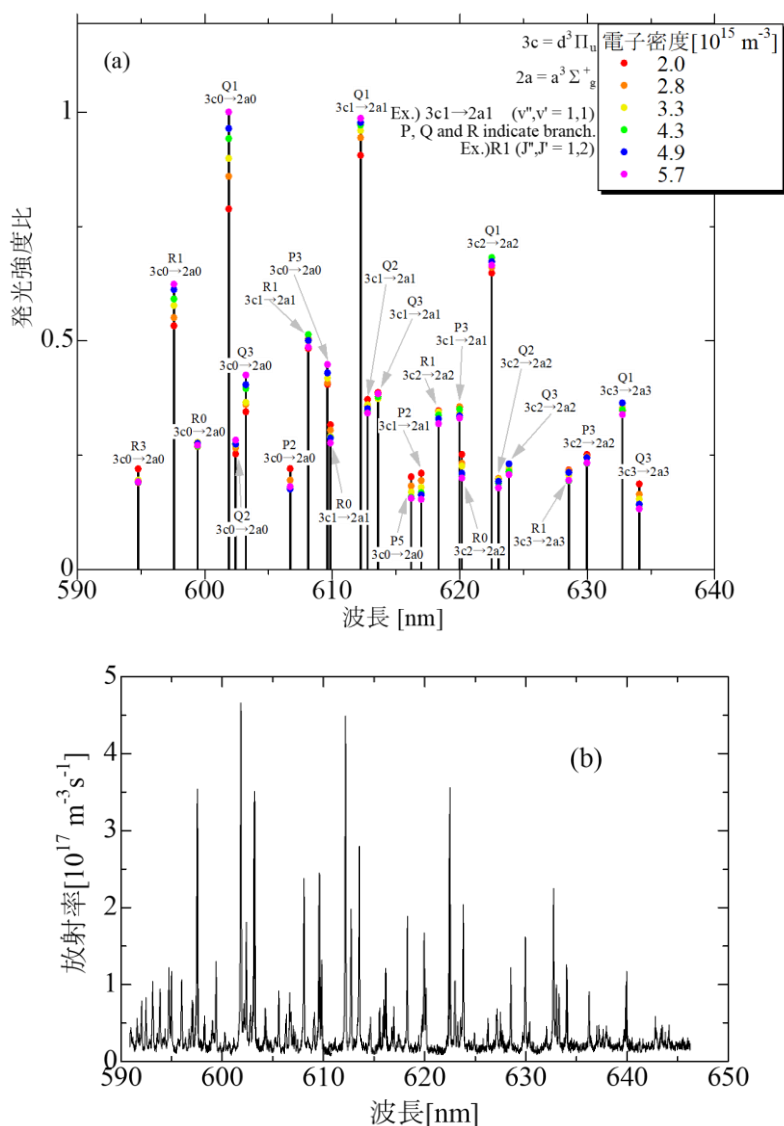


図 5.1 本研究で観測された典型的な Fulcher- α の発光スペクトル分布。(a)は Q1 $3c_0 \rightarrow 2a_0$ の遷移における発光強度で規格化したスペクトル分布であり、(b)は水素分圧 50mTorr、電子密度 $2.2 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ の時の Fulcher- α 発光スペクトルの絶対強度である。

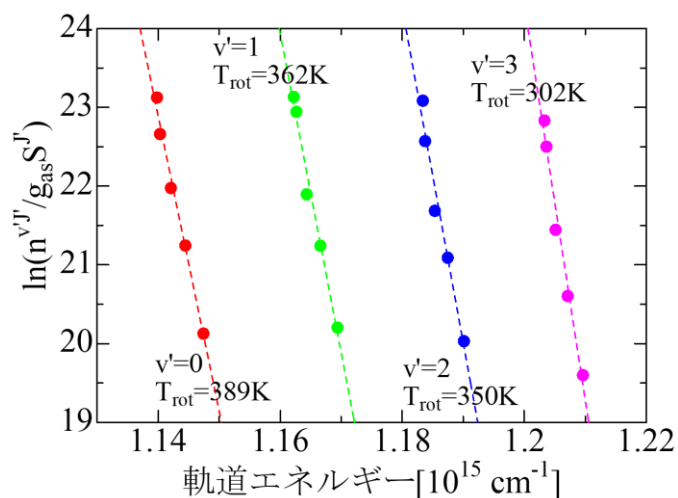


図 5.2 水素プラズマ 50mTorr、電子密度 $2.19 \times 10^{16} \text{m}^{-3}$ における水素分子 $d^3\Pi_u$ 軌道の回転準位エネルギーに対する占有密度分布の Q 枝のボルツマンプロット

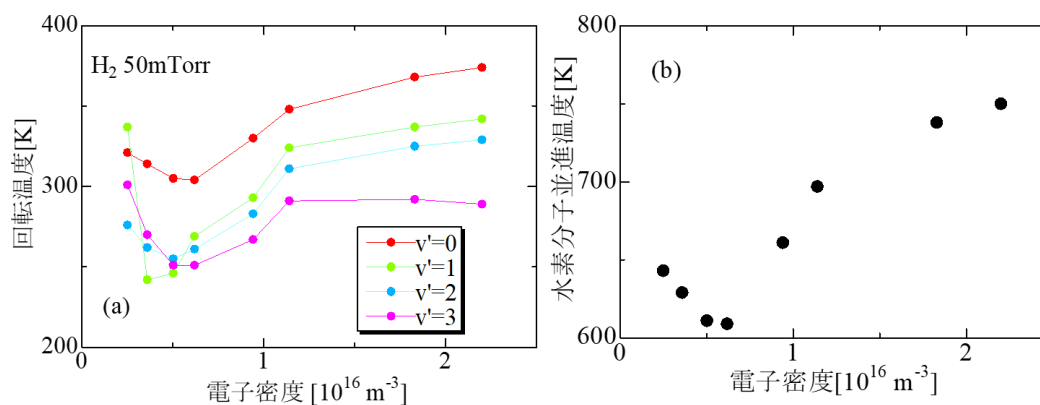


図 5.3 (a)は振動準位毎の $d^3\Pi_u$ 状態における回転温度の電子密度依存性である。(b)は水素分圧 50mTorr における水素プラズマ生成時のガス温度の電子密度依存性である。

表 5.1 イオンフラックスが同程度で水素原子フラックスが違う条件

圧力(mTorr)	イオンフラックス($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)	水素原子フラックス ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)
30	7.1×10^{14}	1.7×10^{17}
50	6.0×10^{14}	2.4×10^{18}

5.2 Balmer 系列分光による水素原子密度推定

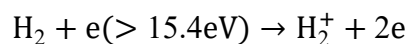
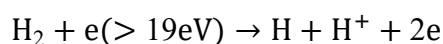
Fulcher- α 発光分光による水素原子密度推定では、衝突輻射モデルを使用する際に用いた電子温度がプローブ測定によって求められた値である。プローブ測定による電子温度はおよそ 1eV 程度の誤差を含み、励起の速度係数は電子温度が 2–4eV の僅かな変化で一桁変化する。電子温度の誤差に起因する励起速度係数の誤差を避けるため、電子温度の影響が低減された測定方法によって水素原子密度の推定を試みた。(4.25)、(4.26)式のように水素分子の解離性励起も考慮して Balmer 系列のそれぞれの比から水素分子の解離度を推定した。

しかしながら、(4.25)、(4.26)式から求まる電子温度は 10eV–20eV となり、プローブ法を用いて測定した電子温度とはかけ離れていた。また、解離度の推定値は 0.01–10 の範囲で大きくばらつき、水素原子 Balmer 系列の発光から水素分子の解離度及び電子温度を求めることは出来なかった。この測定方法で、解離度が求まらない理由として、4.7 節で述べた解離性励起を含んだレート方程式のモデルが正しくないためであると考えられる。Balmer 系列の発光過程には、水素分子の解離励起や、準安定状態水素分子からの解離励起なども存在する。これらの過程は、水素原子の直接励起や水素分子の解離励起の断面積と比較すると小さいが、完全に無視してしまうことはモデルの正確性に影響をおよぼす可能性がある。また、電子エネルギー分布関数がマクスウェル分布から逸脱している可能性や、電子衝突断面積の不確かさのため、占有密度の誤差を生じていると考えられる。

5.3 閾値イオン化法による水素原子密度の推定

閾値イオン化法における、質量分析器で得られた質量電荷比 1 の信号強度

を図 5.4 に示す。横軸に質量分析器の電子エネルギー、縦軸に質量分析器で得られた信号強度をプロットしている。水素原子のイオン化エネルギーは 13.6eV であり、水素分子の解離イオン化の閾値エネルギーは約 19eV である。しかしながら、図 5.5 で示すように、信号が出現し始める電子エネルギーは 16eV であり、両者の閾値と一致しない。この 16eV 付近の値は、水素分子のイオン化エネルギーである 15.4eV に近い。



また、電子エネルギーを 16eV に固定した場合の質量スペクトルは図 5.5 のようになっており、質量電荷比 2 の信号が 1 の信号に大きく重なっていることが分かる。つまり、質量分析器側で質量電荷比 1 及び 2 の区別をするための分解能が足りず、本実験方法では水素原子密度を推定することが出来ないことがわかった。

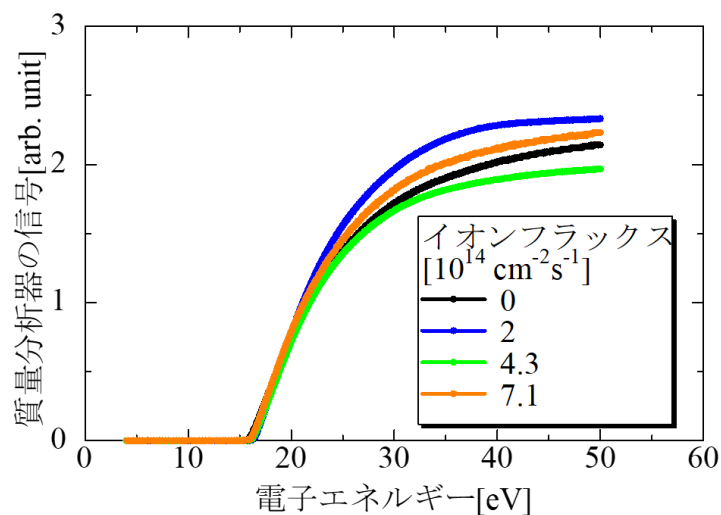


図 5.4 電子エネルギーに対する質量電荷比 1 の信号依存性

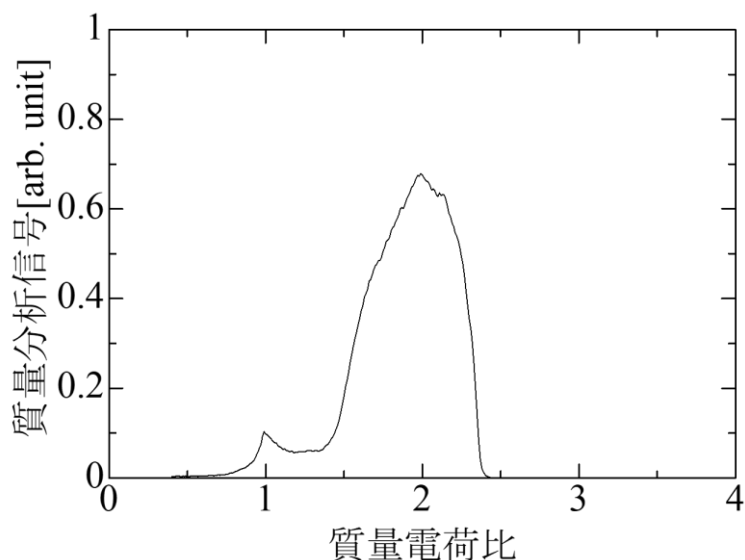


図 5.5 質量電荷比 1 及び 2 の信号スペクトル

5.4 アクチノメトリー法による水素原子密度の推定

水素分圧 50mTorr おいて測定された水素原子バルマー- α 、 β 及び γ 線の発光強度を図 5.6 に示す。測定誤差を小さくするためにそれぞれの波長帯で 20 回の測定を行い、その平均値をプロットしている。回折格子には 1200grooves/mm を使用した。水素分子の解離度が十分に低く、水素分子の解離性励起が無視できる状態で、水素原子のバルマー系列の発光強度を測定すると、電子密度の 2 乗に比例して発光強度が変化すると予測される。しかしながら、どの電子密度及び水素分圧条件においても、バルマー系列の発光強度は電子密度の 2 乗に比例せず、電子密度の 1 乗に比例することが分かった。発光強度が電子密度の 2 乗に比例しなかった理由は、基底状態水素原子の電子衝突励起に比べ水素分子の解離性励起が支配的であったためであると考えられる。解離性励起は、水素分子に電子が衝突し、励起状態水素原子と基底状態水素原子に解離するため、励起状態水素原子の生成過程において水素分子の解離性励起が支配的であると、発光強度は電子密度の 1 乗に

比例する。よって、本実験において(4.1)式で仮定したコロナ平衡モデルから逸脱しており、アクチノメトリー法によって水素原子密度を推定することが出来なかった。

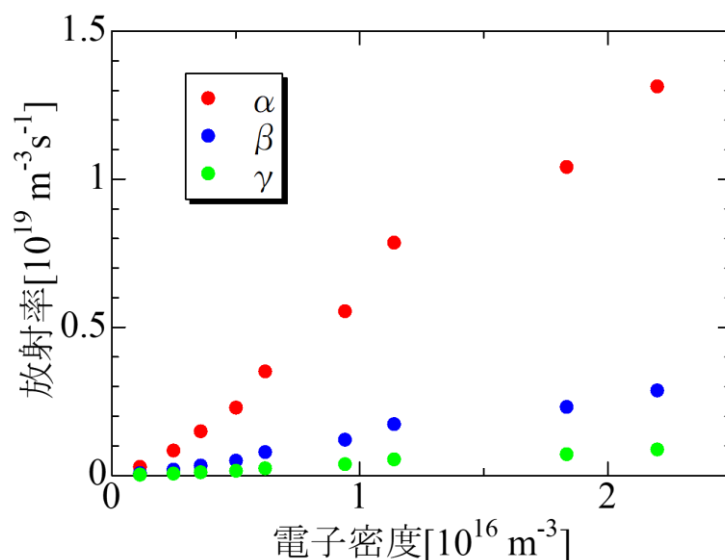


図 5.6 水素分圧 50mTorr、水素プラズマにおけるバルマー系列の電子密度に対する発光強度依存性

5.5 水素原子の液滴放出への影響性

水素原子の液滴放出への影響性を見出すために、4.1、4.2、4.5 及び 4.7 節で述べた方法によって水素プラズマ生成時における水素原子密度の測定を試みた。しかしながら、5.2、5.3 及び 5.4 節で示したように、Balmer 系列分光による水素原子密度測定法、閾値イオン化法及びアクチノメトリー法は、水素プラズマ生成時における水素原子密度を測定することは出来なかった。対して 5.1 節で示したように、水素分子の発光分光から水素原子密度を求めることが出来た。測定結果より水素原子フラックスが違い、イオンフラックスが同じ条件での液滴放出頻度を比べた。イオンフラックスが 7.1×10^{14} およ

び $6.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の時の液滴放出頻度を図 5.7 に示す。水素原子のフラックス（熱フラックス）はそれぞれ 1.9×10^{17} および $2.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であり、水素原子密度が 10 倍異なる条件でも、液滴放出頻度の違いが見られなかった。よって、液体金属に達する水素原子のフラックスは液滴放出特性に影響を与えず、水素イオンのフラックスが液滴放出に大きく依存していることが分かった。また、水素の熱フラックスはイオンのフラックスに比べ 3 桁大きいにもかかわらず、水素原子フラックスが液滴放出頻度に影響しないことは、水素原子の溶解はジーベルツの法則で決まる平衡状態に影響を与えないと考えられる。水素分子および水素原子の輸送はジーベルツの法則に基づいて平衡状態を保つが、イオンの液体ガリウムへの輸送のみが平衡状態を崩す要因であり、イオンの輸送によって過飽和状態を形成すると考えられる。

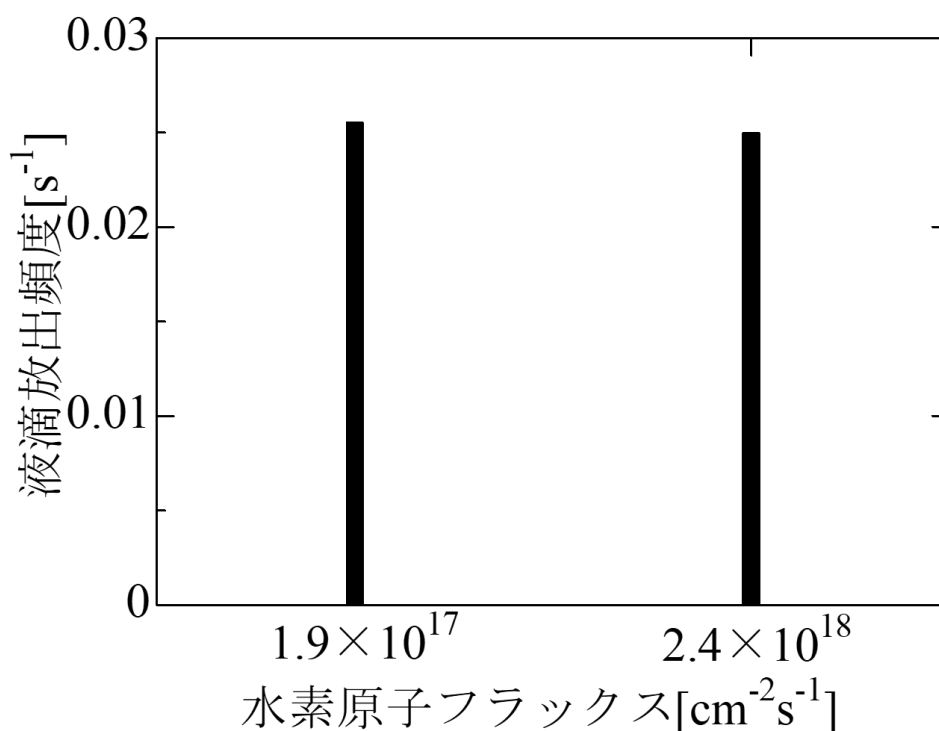


図 5.7 水素原子フラックスに対する液滴放出頻度の変化

第6章 液体金属とプラズマの相互作用による液滴放出のメカニズム

6.1 流体力学的不安定性や沸騰の可能性

様々な研究者によって、流体力学的不安定性によって液滴が放出されるというシミュレーション結果が報告されている[36]。しかしながら、本研究で得られた、プラズマ生成を停止した後に液滴放出が継続する結果や、大きな気泡の破裂の直後は液滴放出頻度が減少する結果を、流体力学的不安定性によって説明することは難しい。ただし、液滴放出のメカニズムは複数のメカニズムが複合している可能性もあるため、流体不安定性の可能性を完全には否定することは出来ない。

流体不安定性による液滴放出メカニズムは、ケルビンヘルムホルツ不安定性および電磁流体不安定性に分類される。ケルビンヘルムホルツ不安定性は2層の流体が存在するときに発生する不安定性である[34]。この不安定性の傾向として、2層間の流速の差が大きい場合に不安定となりやすく、2層間の境界が不安定な波となり、波がちぎれて液滴となる。本研究において、液体ガリウムは気相の流速に対して静止していると見なし、気層の流速によって不安定性が引き起こされる可能性がある。イオン束が噴流であると仮定し、液体ガリウム表面に与える圧力 P_i は

$$P_i = \Gamma_i \sqrt{2m_i E_i} \quad (6.1)$$

となる[74]。 Γ_i 、 m_i 、 E_i はイオンフラックス、イオンの質量及び、イオンのエネルギーを示す。上式によって求まるイオン圧力は、イオンフラックス $7.1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ 、イオンエネルギー315eVの時、約 $4 \times 10^{-5} \text{Torr}$ であり、中性のガス圧と比べ非常に低く、イオンの圧力は無視できると考えられる。加えて、液滴が放出する角度は、ケルビンヘルムホルツ不安定性の特徴から、液体ガリウム表面に対して鋭角であり、液体ガリウムから 30mm 離れたレーザー

領域に達する可能性は低い。しかし、本研究結果では液滴のおよそ 60%がレーザー領域に達していた。加えて、液面に対して垂直にレーザーを入射させた場合でも、液面に対して鋭角となる液滴放出角度はほとんど観察されなかった。また、ヘリウムプラズマを用いた場合、液体ガリウムでは液滴放出頻度が極端に減少し、液体スズにおいては液滴が放出しない結果をケルビンヘルムホルツ不安定性によって説明することは難しい。

電磁流体不安定性に起因する液滴放出メカニズムは、テイラーコーンと呼ばれる円錐状の突起物が液体表面に現れ、先端で生じるエレクトロスプレーによって液滴が放出するメカニズムである[37]。テイラーコーンは電場によって誘起され、電場が増加すると液滴放出頻度が増加すると予測される。シース電場がプラズマ電位と電極電位との差に対して増加するならば、本研究において、電極電位を 0V から-300V に変化させると、シース電場は増加すると考えられる。しかしながら、水素プラズマを液体金属に照射する実験において、イオンエネルギーを増加させると液滴放出頻度は減少した。さらに、テイラーコーンからの液滴放出は 1 回のイベントで 1 個の液滴が放出するが、本研究では 1 回のイベントで 1~20 個の液滴が放出することや、ヘリウムプラズマでは水素プラズマの場合と比べ液滴放出頻度が減少していたため、電磁流体不安定性で本研究の液滴放出メカニズムを説明することは難しい。

6.2 溶解ガスの影響

液滴の放出と気泡の破裂が同期していることから、液滴の起源は気泡の上側にある液体ガリウムの断片であると考えられる。したがって、液滴生成のメカニズムを理解するためには、液体ガリウム中の気泡生成過程を考慮する必要がある。気泡形成の過程として考えられるのは沸騰である。しかし、液

体ガリウム温度 470 K におけるガリウムの蒸気圧は 3.8×10^{-8} Torr [41]であり、本実験におけるガス圧 30mTorr よりも著しく低い。したがって、気泡形成の原因が沸騰であるとは考えられない。

本研究結果を合理的に説明するメカニズムとして、ガスの溶解が考えられる。液体中では、溶解液の密度が溶解限界を超えると気泡が形成される。しかし、気体と接触している液体では、その気体の溶解が常に気相圧力と平衡状態にあるため、過飽和密度は実現しない（ジーベルツの法則）。これに対して、気相中でプラズマが発生すると、イオンの輸送が中性分子の溶解とは以下の点で異なるため、平衡状態が崩れる可能性がある。第一に、シース電場中の加速による強制的な輸送である。イオンフラックスはプラズマ密度によって決まり、中性圧力とは無関係である。第二に、イオンの運動エネルギーが低エネルギーでもイオンの阻止範囲はゼロではなく、液体金属の内部に注入される。第三に、本実験の条件では主要なイオンは H_3^+ であると考えられるが[53]、 H_3^+ の照射の場合、液体金属表面で中和し、運動エネルギーを持った状態で液体金属中に打ち込まれた後に、液体金属中で原子状水素に解離して溶解すると考えられる。従って、 H_3^+ の照射により非平衡溶解が誘起され、液体金属中での原子状水素の密度が溶解限界を超えることがあり得ると考えられる。本論文では、ジーベルツの法則に基づく溶解限界を静的溶解限界（静的溶解度）と呼ぶのに対して、イオンの照射によって静的溶解限界を超えた溶解度を動的溶解限界（動的溶解度）と呼ぶ。動的溶解限界状態では、液体ガリウム中に水素の気泡が形成され、気泡の形成によって溶解度が時間変化するという意味で動的と表現した。気泡内圧が表面張力によって決定される限界を超えると気泡は崩壊し、液滴は気泡表面の破片として放出される。同様の傾向は、田村らの研究によっても報告されている[46]。図 6.1 に水素イオン溶解による液滴の生成メカニズムを示す。

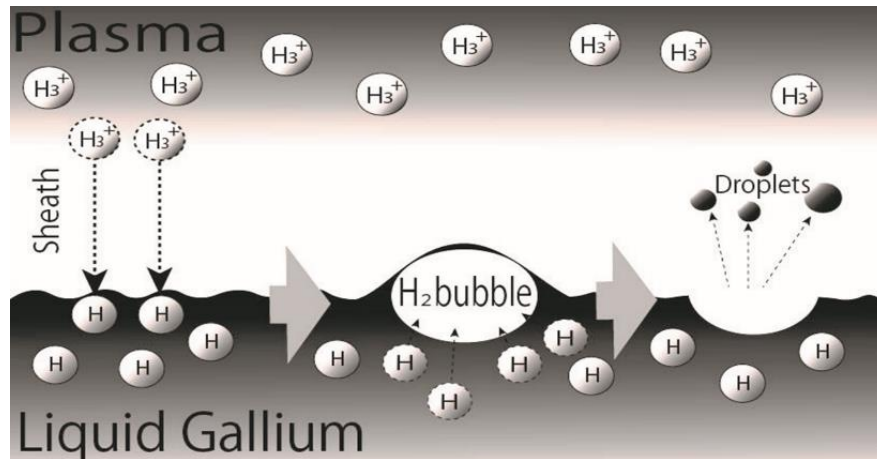


図 6.1 本研究における液体金属からの液滴放出メカニズム

6.3 液滴放出メカニズム

6.2 節で述べた溶解のメカニズムは、実験結果をよく説明する。図 3.9 は気泡内部が水素で満たされていることを示しており、図 6.1 に示したメカニズムを直接的に裏付けている。図 3.11 はイオンフラックスに伴う液体ガリウムに溶解した水素密度の増加を示しており、溶解におけるイオンの輸送の重要性を示唆している。Mazayev らは、液体ガリウムにグロー放電プラズマを照射した場合、温度とともに水素の動的溶解限界が減少することを報告している[48]。この傾向は図 3.11 とも一致する。図 3.12 に示す実験結果から導かれる 350s という時定数は、液体ガリウム中の原子状の水素が留まる時間を表していると考えられる。さらに、無垢な状態の液体ガリウムから最初に液滴が放出されるのに必要な原子状水素の量は $(1.8-3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3})$ 、動的溶解限界と定量的に一致する。Mazayev らの報告によれば、500K における液体ガリウムの水素の動的溶解限界は $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ である。液体ガリウム中の原子状水素の分布を一様と仮定すると、撃ち込まれたイオンの量は $1.5-2.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ の密度に相当し、動的溶解限界とよく一致する。液体ガリウムが対流によって攪拌されている可能性を考慮すると、一様分布は溶解した水

素密度に対して現実的な仮定となる。

液滴放出頻度も 6.2 節で述べたメカニズムと一致する。図 3.6(a)及び(b)に示すイオンフラックスと液体ガリウム温度による液滴放出頻度の増加は、イオン照射により誘起される溶解と動的溶解限界の温度依存性により、説明することが出来る。図 3.8 に示す液滴放出頻度の変化は、液体金属中における水素原子の溶解している層が徐々に厚くなり、水素原子が液体金属全体にゆっくりと蓄積するためである。大きな気泡が破裂した後に放出頻度が急激に低下するのは、気泡上部の液体ガリウムに原子状水素が多く含まれ、それが破裂によって除去されたためと考えられる。逆に、イオンのエネルギーに伴って放出頻度が減少する図 3.6 (c)は、現時点では理解が困難な結果である。イオンエネルギーが高いほど停止領域が深くなるため、図 6.1 に示したメカニズムに基づくと、高いイオンエネルギーによって溶解が促進されると考える方が自然である。図 3.6 (c)を説明するためには、例えば、原子状水素の密度が高い最表面領域のスパッタリング除去や、イオン照射による原子状水素の脱離の促進など、追加の効果が必要であろう。もう一つの可能性は、イオン圧力による動的溶解限界の向上である。しかし、6.1 節で述べたように、この実験条件におけるイオン圧力は中性ガスの圧力よりも数桁低く、イオン照射による動的溶解限界の上昇を裏付ける定量的なデータは得られていない。また、水素イオンの持つ運動エネルギーの増加によって、撃ち込まれた水素分子が低エネルギーの場合と比べ水素分子が液中で留まることが出来ず、再び気相へ放出される可能性なども考えられる。

ヘリウムプラズマで観測された実験結果も、提案したメカニズムによって説明できる。なお、ヘリウムプラズマを用いた Ou らの実験[75]では、温度とともに動的溶解限界が低下することが示されており、図 3.15 と図 3.16 に示した結果と一致している。ヘリウムプラズマにおける放出頻度が水素プラ

ズマにおける放出頻度よりも著しく低いことは、ヘリウムの溶解が困難であることで説明できる。ヘリウムは希ガスであり、化学結合を形成しない。固体金属にヘリウムプラズマを照射すると、ヘリウムは固体金属の空孔に保持される[76]。しかし、液体金属には空孔がないため、同じ保持メカニズムは不可能である。溶解したヘリウムの密度が低いことは実験的には確認されていないが、溶解度が水素プラズマとヘリウムプラズマの最も重要な違いであると考えている。

液体スズを用いた場合で、液体ガリウムよりも液滴頻度が増加した実験結果は、以下の2点から生じるものであると考えられる。1つ目は、水素の溶解度の違いであるが、530Kの液体スズへの水素プラズマ照射時の原子状水素の動的溶解度は 10^{16} – 10^{17} cm⁻³程度であり[75]、両者の動的溶解度の差はあまりないと考えられる。2つ目は、両者の表面張力の違いである。気泡が破裂するとき、気泡内部の圧力は(2.7)式で表され、液体の表面張力が小さいほど気泡が破裂しやすく、液体スズ(530K)の表面張力は液体ガリウム(500K)に比べて30%小さい。そのため、水素原子の動的溶解度が同程度であることから、同じイオンフラックスでプラズマを照射すると、液体スズでは気泡が破裂しやすいと考えられる。また、液体ガリウムの温度を増加させることで、液体ガリウムの表面張力が減少するが、その減少率は300Kから500Kの温度変化で約2%の減少のため、図3.6(b)で示す結果は、表面張力の減少よりも動的溶解度の影響が大きいと考えられる。

図5.7で示すように、水素原子密度が異なる場合に液滴放出頻度が変化しないことは、水素原子のフラックスは、水素の過飽和状態を形成することが不可能であり、イオンの液体金属内部への強制的な輸送が、水素の過飽和形成において重要な過程であることを示唆している。気泡が発生する際の液体金属中の水素原子密度は飽和溶解度(静的溶解度)を超えた密度であるた

め、液滴放出頻度は、静的溶解度から気泡が形成する動的溶解度に達するまでの時間を示している。気相の水素原子が過飽和状態の形成に参与しているならば、気相の水素原子密度の増加に対して液滴放出頻度は増加すると予測されるが、液滴放出頻度は変化しなかった。図 3.13 に示す結果も、水素イオンの液体への輸送が重要であることを示している。水素原子フラックスはイオンフラックスに比べ 3 桁大きく、水素原子の溶解度が液面に照射される水素原子フラックスに依存するならば、液滴が放出するまでの時刻は、水素原子の動的溶解度から推測すると、図 3.13 で示す結果の時刻よりも極めて小さくなると考えられる。しかしながら、液滴が放出するまでの時刻を説明するためには、撃ち込まれた水素イオンのフルエンスと Mazayev が測定した動的溶解度を比較するのが最も合理的であった。これらの結果は、水素原子、水素分子、および水素イオンの溶解過程の違いによるものであると考えられる。中性の水素分子は、液体金属表面で解離した後に液体金属に溶解し、中性の水素原子は解離過程を経る必要が無い場合、表面で吸着した後に溶解する。このとき、それぞれの分圧に比例して溶解するフラックスが決定する。また、液体金属中の水素原子は液体金属表面で再結合した後に、気相へ放出されるため、液体金属中の水素原子溶解度の 2 乗と再結合係数の積で脱離するフラックスが決まる。よって、中性の水素原子および水素分子が混合している状態では、上で述べた溶解及び脱離のフラックスが平衡状態では、以下の式で表される。

$$wP_{H_2} + vP_H - kC^2 = 0 \quad (6.2)$$

P_{H_2} および P_H は水素分子および水素原子の圧力、 w および v は比例定数、 k は再結合係数、 C は液体金属中の水素原子溶解度である。気相が中性水素原子および水素原子に加えて水素イオンが存在する場合、上式に水素イオンフラックスの項が加わり、溶解度 C は増加し、気泡が形成する溶解度に至ると考

えられる。しかしながら、水素原子のフラックスが液滴放出頻度に依存しないことを説明するためには、上で述べたそれぞれの粒子の溶解過程に追加の効果が必要である。考えられる例として、固体金属表面が水素原子で完全に被覆されると、水素原子の吸着確率および水素分子の解離吸着確率は著しく低下することが知られており[77]、水素原子および水素分子の溶解過程は抑制される。一方で、水素イオンはシース電場によって加速されるため、水素イオンは最表面の被覆率に関係なく、液体金属中に打ち込まれ、溶解することが出来ると考えられる。しかし、付着確率が表面の被覆率に依存することは固体金属の場合であり、対流イオンの照射、および、気泡の破裂によって表面が静的ではない場合では、被覆率が常に 1 とならない可能性がある。もう一つの例として、水素イオンの打ち込み深さによるものが考えられる。水素原子は表面に吸着するため、打ち込み深さは存在しないが、水素イオンは打ち込み深さが存在する。よって、液中における水素原子の密度分布は表面で最大ならず、水素イオンの打ち込み深さで最大値をもつと考えられる。この場合、イオンの打ち込み深さから液体金属表面に向かって水素原子が拡散していくため、液滴放出頻度が水素原子フラックスに依存しない可能性がある。

第7章 結言

7.1 本研究の成果及び結論

プラズマと液体金属が相互作用する場合、液体金属から液滴が放出する現象が確認されており、この液滴放出メカニズムに関する様々な議論が展開されているが、どのメカニズムが正しいか明確になっていない。その理由として、液体金属とプラズマを相互作用させる研究では、プラズマパラメータの制御性の悪さに加えて、液体金属の流動、イオン風、および、 $J \times B$ 力などの存在によって、どのパラメータが液滴放出に重要なパラメータであるかを明確に出来なかったためである。そこで本研究では、実験系を構築することで、どのパラメータが液滴放出において重要な要因であるかという基礎的な問題を解決し、液滴放出メカニズムの解明を目指した。誘導結合プラズマを用いることでイオンエネルギー、イオンフラックス、および、液体金属温度を独立に制御し、液体金属にはガリウムおよびスズを用いた。結果として、液滴がより多く放出するためには、イオンのフラックス及び、液体ガリウムの温度を増加させる必要があり、イオンエネルギーと液滴放出頻度には負の相関があった。また、液滴放出時には液体ガリウムの表面では気泡の破裂が観測され、液体ガリウムに溶解したガス量と液滴放出頻度には正の相関があったことから、液滴放出現象にはガスの溶解が強く関係していると考えられる。水素プラズマ中に存在し液体金属に溶解する粒子としては、水素原子および水素イオンが考えられるが、水素イオンフラックスを一定に保った上で水素原子フラックスを変化させても液滴放出頻度が変化しなかった。よって、液体金属に水素原子が溶解する過程において水素イオンフラックスが重要であり、イオンフラックスが増加すると、溶解するガスが増えるため液体金属中に溶解する水素原子の量が飽和溶解度を超えやすくなり、また、液体ガリウム温度が増加すると、飽和溶解度が減少するため同じイオンフラックスで

も気泡が形成されやすくなると推測される。

以上のことから、液滴放出はプラズマ中のイオンが液体金属に打ち込まれ、液体金属中の水素原子の溶解度が飽和溶解度を越えることで気泡が形成され、気泡が破裂することによって液滴が放出していると考えられる。また、他の研究者によって提案された流体不安定性やテイラーコーンに基づく液滴放出メカニズムが、本研究の液滴放出現象のメカニズムである可能性は低く、液滴放出はガスの溶解による気泡の破裂が支配的であることが分かった。液体金属にプラズマを照射すると、過剰に水素が溶解することは研究されてきたが[48]、この水素が過剰に溶解することが液滴放出の主たる要因であることを本研究で明らかにした。しかしながら、よりイオンによる圧力が大きい条件や電場が大きい条件では、流体不安定性やテイラーコーンの効果が支配的になる可能性も考えられる。加えて、液体ガリウム表面が不純物によって形成される薄膜などで覆われる状態では液滴放出頻度が減少することが観測されたことから、液体金属ダイバータ開発において液滴放出を抑制するための方法が開発できる可能性も示唆された。

7.2 今後の展望

本研究ではプラズマと相互作用する液体金属からの液滴放出のメカニズムを明らかにしたが、依然として未解明のまま残された問題がある。また、核融合装置に液体金属ダイバータを適用するためには、液体金属からの液滴放出を抑制する方法の開発が必要である。本研究の展望として以下が挙げられる。

1、水素原子の溶解過程

液滴放出が水素の溶解に起因しているならば、水素原子および水素イオンの液体金属への溶解過程について理解を深める必要がある。水素原子は固体

金属表面に付着した場合、結晶構造に欠陥が存在しなくても、格子間へ侵入しバルク中に溶解する。液体金属に関しては、付着した水素原子は拡散及び対流によってバルク中へ輸送する過程が考えられるが、図 5.7 で示したように、水素原子フラックスは液滴放出に影響しないことが分かった。6.3 節では、液体金属表面における水素原子の被覆率が 1 の場合、気相水素原子の溶解が抑制される可能性があるとして述べたが、液面の流動がある状態でも水素原子被覆率が 1 の状態で保たれるかについては疑問が残る。またもう一つの可能性として、イオンの打ち込み深さにおいて、水素原子密度の最大値が存在するため水素原子の溶解抑制される可能性があるとして述べたが、実際にそのような密度分布になると確認できたわけではない。気相が水素分子、水素原子、および、水素イオンの混合フラックスが照射された場合、水素溶解過程が明確になり、本研究結果を合理的に説明することが本研究の今後の課題の一つである。

2、液滴放出の阻止

本研究の目的の一つは、液体金属ダイバータの開発に繋がる研究を行うことである。液体金属の表面に不純物が存在すると液滴が放出しない結果を得たが、核融合炉において炉心プラズマを汚染する可能性のある物質を使用することは望ましくない。そのため、イオンの衝突によって飛散せず、かつ流動が確保できる程度の膜厚の合金膜を液体金属表面にコーティングし、液滴放出を妨げる方法などが考えられる。また、液滴放出メカニズムがイオンの打ち込みによる溶解が支配的であるならば、液体金属を流動および循環させ、溶解したガスを核融合炉外で放出させる方法なども考えられる。

謝辞

この研究は JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム(JPMJSP2119)ならびに NIFS 共同研究プログラム(NIFS22KIIF006 NIFS23KIPF010)の助成を受けたものである。

本研究の遂行ならびに本論文の作成に当たり、熱心なご指導とご指摘をして頂き、本論文の主査を引き受けて下さった、北海道大学大学院工学研究院応用量子科学学部門の佐々木浩一教授に心より御礼申し上げます。

また、本研究の遂行の上で重要な議論、助言、及び、金銭的な支援をして頂き、副査を引き受けて下さった、北海道大学大学院工学研究院応用量子科学学部門の白井直機准教授にも心より御礼申し上げます。

加えて、副査を引き受けて下さった北海道大学大学院工学研究院応用量子科学学部門の富岡智教授、ならびに、北海道大学大学院工学研究院応用量子科学学部門の山内有二准教授にも心より御礼申し上げます。

続けて、本研究の遂行にあたり、衝突輻射モデルのプログラムを提供および水素プラズマ発光分光に関して熱い議論をして頂いた信州大学学術研究院工学部工学基礎部門の澤田圭司教授、ならびに、本研究の方針および結果に対して多大な助言を頂いた北海道大学大学院工学研究院応用量子科学学部門の信太祐二助教に心より御礼申し上げます。

最後に、プラズマ環境プロセス研究室における研究と余暇の充実に協力して頂いた研究員、大学院生、学部生の皆様に感謝申し上げます。

参考文献

- [1]Hopwood J (1992) Plasma Sources Science and Technology, 1(2), 109.
- [2]Sandholt P E, Deehr C S, Egeland A, Lybekk B, Viereck R, and Romick G J (1986) Journal of Geophysical Research: Space Physics, 91(A9), 10063–10079.
- [3]Gurevich A V, Dimant Y S, Milikh G M, and Vas'kov V V (1985) Journal of atmospheric and terrestrial physics, 47(11), 1057–1070.
- [4]Gavahian M, Sheu F H, Tsai M J, and Chu Y H (2020) Journal of Food Processing and Preservation, 44(1), e14316.
- [5]Iigo M, and Aida K (1995) Journal of pineal research, 18(2), 62–68.
- [6]Fernandes Â, Barreira J C, Antonio A L, Oliveira M B P, Martins A, and Ferreira I C (2014) Innovative Food Science & Emerging Technologies, 22, 158–166.
- [7]Janeschitz et al (1995) Journal of Nuclear Materials, 220, 73–88.
- [8]Miyazawa J et al (2017) Fusion Engineering and Design, 125, 227–238.
- [9] Hirai T et al (2016) Nuclear Materials and Energy, 9, 616–622.
- [10]Pitts R et al (2011) Journal of Nuclear Materials, 415(1), S957–S964.
- [11]Sizyuk V and Hassanein A (2022) Scientific Reports, 12(1), 18782.
- [12]Conn R W (1978) Journal of Nuclear Materials, 76, 103–111.
- [13]Ohgo T, Goto T, Takimoto T, Tonegawa A and Miyazawa J (2021) Fusion Engineering and Design, 165, 112236.
- [14]Roccella S, Dose G, de Luca R, Iafrati M, Mancini A and Mazzitelli G (2020) Journal of Fusion Energy, 39, 462–468.
- [15]Kugel H W et al (2012) Fusion Engineering and Design, 87(10), 1724–1731.
- [16]Nygren R E et al (2004) Fusion Engineering and Design, 72(1–3), 181–221.
- [17]Miyazawa J et al (2018) Fusion Engineering and Design, 136, 1278–1285.
- [18]Ying A Y et al (2004) Fusion engineering and design, 72(1–3), 35–62.
- [19]Liao C and Kazimi M S (1992) Fusion Technology, 21(3P2B), 1845–1851.
- [20]Liao C and Kazimi M S (1994) Journal of fusion energy, 13, 33–38.
- [21]Nallo G F, Mazzitelli G, Moscheni M, Subba F and Zanino R (2022) Nuclear Fusion, 62(3), 036008.
- [22]Shimada M, Miyazawa J and Hirooka Y (2015) 第 32 回プラズマ・核融合学会年会名古屋, S5–3

- [23] Hirai T, Barabash V, Escourbiac F, Durocher A, Ferrand L, Komarov V and Merola M (2017) *Fusion Engineering and Design*, 125, 250–255.
- [24] Kondo M, Yukihiro M, Kitamura Y, Minho O and Tanaka T (2022) *Corrosion Science*, 209, 110748.
- [25] Narula M et al (2006) *Fusion Engineering and Design*, 81, 1543.
- [26] Coenen J W et al (2011) *Nuclear fusion*, 51(8), 083008.
- [27] De Temmerman G, Daniels J, Bystrov K, Van den Berg M A and Zielinski J J (2013) *Nuclear Fusion*, 53(2), 023008.
- [28] Sasaki K and Koyama H (2018) *Applied Physics Express*, 11(3), 036201.
- [29] Garkusha I E, Makhraj V A, Chebotarev V V, Landman I, Tereshin V I, Aksenov, N N and Bandura A N (2009) *Journal of nuclear materials*, 390, 814–817.
- [30] Bruggeman P J et al (2016) *Plasma sources science and technology*, 25(5), 053002.
- [31] Takaki K et al (2019) *Journal of Physics D: Applied Physics*, 52, 473001.
- [32] Kong M G et al (2009) *New Journal of Physics*, 11, 115012.
- [33] Shirai N, Suga G and Sasaki K (2020) *Plasma Sources Science and Technology*, 29(2), 025007.
- [34] Miloshevsky G and Hassanein A (2011) *Journal of nuclear materials*, 415(1), S74–S77.
- [35] Jaworski M A et al (2013) *Nuclear Fusion*, 53(8), 083032.
- [36] Mesyats G A and Zubarev N M (2015) *Journal of Applied Physics*, 117(4).
- [37] Holgate J T, Coppins M and Allen J E (2018) *Applied Physics Letters*, 112(2).
- [38] Holgate J T, Coppins M and Allen J E (2019) *New Journal of Physics*, 21(6), 063002.
- [39] Brennecke J F and Maginn E J (2001) *American Institute of Chemical Engineers. AIChE Journal*, 47(11), 2384.
- [40] Shi Y, Miloshevsky G and Hassanein A (2011) *Fusion engineering and design*, 86(2–3), 155–162.
- [41] Jodoin P M, Emile B, Laurent H and Rosenberger C (2008) In *International Conference on Pattern Recognition. IEEE*.
- [42] Cochran C N and Foster L M (1962) *Journal of the electrochemical society*, 109(2), 144.
- [43] Geiger F, Busse C A and Loehrke R I (1987) *International journal of Thermophysics*, 8, 425–436.
- [44] Ishida T (1973) *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 14(1), 37–44.

- [45]T Gancarz (2017) *Jornal of Molecular Liquids*, 241, 231.
- [46]Goto K (1995) *Journal of Surface Analysis*, 1, 162–165.
- [47]Tamura K, Miyazawa J, Masuzaki S, Tokitani M, Hamaji Y and Toyoda H (2022) *Japanese Journal of Applied Physics*, 61(10), 106005.
- [48]Mazayev S N and Prokofiev Y G (1994) *Journal of nuclear materials*, 212, 1497–1498.
- [49]Palmer T A and DebRoy T (2000) *Metallurgical and materials transactions B*, 31, 1371-1385.
- [50]Niето M, Ruzic D N and Allain J P (2003) *Fusion science and technology*, 44(1), 232–236.
- [51]Garcia R, Ren B, Thomas A C and Ponce F A (2009) *Journal of alloys and compounds*, 467(1–2), 611–613.
- [52]Bramble J, Moynihan C, Stemmley S, Diaz G and Stermer J (2022) 64th Annual Meeting of the APS Division of Plasma Physics, BP11.00092.
- [53]Yamaguchi H, Sobhanian S, Goto M, Morita S, Kawahata K and Sasaki K (2003) *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, 7080.
- [54]Wang W G, Xu Y, Dong C, Zhang N Z, Hou K Y and Li H Y (2008) *The European Physical Journal D*, 50, 257–264.
- [55]Fozza A C, Moisan M and Wertheimer M R (2000) *Journal of Applied Physics*, 88(1), 20–33.
- [56]Boogaarts M G Het al (2002) *Review of scientific instruments*, 73(1), 73–86.
- [57]Wang W G, Xu Y, Geng Z C, Liu Z W and Zhu A M (2007) *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(14), 4185.
- [58]Ichikawa Y, Sakamoto T, Nezu A, Matsuura H and Akatsuka H (2010) *Japanese Journal of Applied Physics*, 49(10R), 106101.
- [59]Sudit I D and Woods R C (1994) *Journal of applied physics*, 76(8), 4488–4498.
- [60]Fujimoto T, Sawada K and Takahata K (1989) *Journal of applied physics*, 66(6), 2315–2319.
- [61]Briefi S, and Fantz U (2020) *Plasma Sources Science and Technology*, 29(12), 125019.
- [62]Shikama T, Kado S, Kuwahara Y, Kurihara K, Scotti F and Tanaka S (2007) *Plasma and fusion research*, 2, S1045–S1045.
- [63]Fantz U and Wunderlich D (2006) *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 92(6), 853–973.

- [64]B Xiao, S Kado, S Kajita and D Yamasaki (2004) *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 46, 653.
- [65]T E Sharp (1970) *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 2,119–169.
- [66]N N Sobolev (1989) *Electron-excited molecules in non-equilibrium plasma*, Nova Science Publishers, 121–173.
- [67]M L Burshtein et al (1990) *Optics and Spectroscopy*, 68,166.
- [68]Briefi S, Rauner D and Fantz U (2017) *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 187, 135–144.
- [69]Kado S et al (2006) *Journal of Plasma and Fusion Research SERIES*, 7, 54–58.
- [70]Alves L L, Bogaerts A, Guerra V and Turner M M (2018) *Plasma Sources Science and Technology*, 27(2), 023002.
- [71]Fujimoto T, Miyachi S and Sawada K (1988) *Nuclear fusion*, 28(7), 008.
- [72]Konjević N, Ivković M and Sakan N (2012) *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 76, 16–26.
- [73]Vriens L and Smeets A H M (1980). *Physical Review A*, 22(3), 940.
- [74]Takamura S and Uesugi Y 2015 *Nuclear fusion*, 55, 033003.
- [75]Ou W, Al R S, Vernimmen J W M, Brons S, Rindt P and Morgan T W (2020) *Nuclear fusion*, 60, 026008.
- [76]Ueda Y, Peng H Y, Lee H T, Ohno N, Kajita S, Yoshida N, Doerner R, Temmerman G De, Alimov V and Wright G (2013) *Journal of Nuclear Materials*, 442, 267–272.
- [77]Takagi I, Toyoda K, Katayama M, Fujita H and Higashi K (1998) *Journal of nuclear materials*, 258, 1082–1086.