

氏名・(本籍)	くし 櫛	た 田	こう 浩	へい 平
学位の種類	博 士 (理 学)			
学位記番号	理 第 1 0 0 8 号			
学位授与年月日	平 成 5 年 1 月 27 日			
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当			
最終学歴	昭和56年3月 東北大学理学部卒業			
学位論文題目	Solid-State Chemical Study on the Amorphization Process of Graphite Bombarded with Energetic Ions and Electrons (水素イオンおよび電子線衝撃された黒鉛の非晶質化に関する 固体化学的研究)			
論文審査委員	(主査) 教 授 吉 原 賢 二      教 授 鈴 木 信 男 教 授 楠                      教 授 楠                      教 授 楠                      教 授 楠			

## 論 文 目 次

Chapter 1	Introduction
Chapter 2	Experimental
Chapter 3	Chemical behavior of hydrogen bombarded on graphite
Chapter 4	Threshold fluence of hydrogen ions for the amorphization of graphite
Chapter 5	Temperature effect on the amorphization of graphite
Chapter 6	Amorphization of graphite bombarded with energetic electrons
Chapter 7	Mechanism of the amorphization of graphite
Chapter 8	Conclusion

# 論文内容要旨

## 第1章 序論

2次元層状構造を持つ黒鉛にイオンあるいは電子線を照射したときに起きる構造変化は固体化学の見地から興味深い。黒鉛は原子炉材料として使用されており、また将来の核融合炉においても真空容器第一壁あるいはダイバータ等としての使用が検討されている。その点からも高エネルギー粒子衝撃による黒鉛構造変化および衝撃粒子との相互作用を解明しておく必要がある。

一般に結晶性固体を高エネルギー粒子で衝撃すると結晶中に各種欠陥を生じる。黒鉛の場合はあるフルエンス以上のイオンあるいは電子線衝撃を受けるとその結晶構造が損傷を受け、非晶質化することが知られている。しかしその時の構造変化の機構、特に炭素間の化学結合変化の機構は未解決の課題である。また、水素イオン衝撃の場合には、固体中に捕捉された水素の一部は黒鉛を構成する炭素原子と化学結合を起こすと考えられるが、非晶質化における水素の化学効果は未だ解明されていない。

従来の研究では、イオン等の高エネルギー粒子衝撃による黒鉛構造変化は、粒子衝撃の後に試料を取り出して調べられていた。しかし黒鉛構造のダイナミックな変化を解明するには粒子衝撃中に「その場」観察することが不可欠である。

以上のような観点から、本研究では水素イオンおよび電子線衝撃による黒鉛非晶質化のダイナミックな機構を解明し、同時に非晶質化に対する水素の化学効果および黒鉛中の水素の化学挙動を明らかにした。

## 第2章 実験

黒鉛の構造変化、特にその化学結合状態の変化を観察するため、本研究では主として電子エネルギー損失分光法（EELS法）を利用した。この手法は他の手法に比べて位置分解能にすぐれ（約1 nm）、エネルギー分解能が高く（約1 eV）、またデータ取り込み時間が非常に短い（ミリ秒オーダー）ので、化学結合状態変化の詳細なデータを得ることが可能である。本研究で用いた分析電子顕微鏡はEELS装置およびイオン加速器を備えており、イオンおよび電子線衝撃中の試料の変化を透過型電子顕微鏡およびEELS装置によりリアルタイムで「その場」観察することができる。

また、トリチウム（水素の放射性同位体）によるベータ線を利用して固体表面近傍のトリチウムの2次元分布を観測する「トリチウムイメージング装置」を設計製作し、黒鉛中における水素の化学挙動の観察に用いた。

## 第3章 黒鉛中に注入された水素の化学挙動

水素イオン衝撃の場合、黒鉛中に捕捉される水素の一部が黒鉛を構成する炭素原子と化学結合を起こしたり、水素分子あるいはガス状炭化水素を形成して気泡をつくるなどの化学的挙動が結

晶構造変化に影響を及ぼすことが考えられる。この影響を調べるため、黒鉛中に注入した水素の化学挙動を明らかにした。

まずトリチウムをプローブとして黒鉛中の水素の拡散および黒鉛からの脱離挙動をトリチウムイメージング法により観察した。黒鉛に注入された水素は試料温度の上昇により拡散、脱離を起こすが、層間方向（a軸方向）の拡散は層に垂直な方向（c軸方向）より3桁程度速いことを確認し、今までデータがなかった高温領域での拡散定数を求めた。また注入された水素は少なくとも2種類の捕捉状態があり、その内の一つは1870K以上でも安定であることを見いだした。

また、原子状水素衝撃の際に起こる炭化水素化合物生成による黒鉛からの炭素の損耗（化学スパッタリング）の温度依存性を調べ、生成するガスは主としてメタンガスであり、その生成による化学スパッタリング収率は約800Kで最大になり、またメタンガス生成は温度履歴の影響を受けることを明らかにした。

さらに、水素イオン照射による気泡生成現象とその時の水素の役割を調べるため、黒鉛に近い構造をもち気泡形成が観察しやすい系として炭化ケイ素を用い、水素およびヘリウムイオンを照射したときの気泡形成の様子を調べた。特に水素とヘリウムイオンを同時および順序を変えて照射したときの気泡形成を観察し、水素の効果を調べた。その結果、水素イオン単独の照射では、ヘリウム照射の場合と比べて気泡の生成が抑制されていることが判明した。さらに、(i)ヘリウムイオン単独、(ii)水素とヘリウムイオン同時照射、あるいは(iii)ヘリウムに続いて水素イオンを照射した場合に比べて、水素イオンを照射後にヘリウムイオンを照射した場合気泡形成が著しく促進されることを見いだした。これはイオン照射によって生成した不飽和結合に水素がC-HあるいはSi-Hとして捕捉され、続くヘリウムイオン照射によりその結合が切られて水素分子あるいは炭化水素などの気体成分が生成し、気泡の成長を助長するためであると結論した。このような水素イオン照射による気泡生成の促進効果はこの研究によりはじめて明らかにされた。

#### 第4章 黒鉛非晶質化における水素イオンのしきいフルエンス

水素イオンなどの高エネルギー粒子衝撃により黒鉛が非晶質化する時の「しきいフルエンス」は従来照射後実験による電子線回折法などにより調べられてきた。しかし電子線回折像による非晶質化開始および終了の判定は定量性に欠け、新たな手法による定量的な測定が求められていた。

本研究では固体中の電子状態、結晶構造、および化学結合に関する情報を得るため、EELS法をイオンおよび電子線衝撃による黒鉛構造変化の解明に初めて適用した。特に黒鉛のプラズモン損失エネルギーの変化に着目し、非晶質化の開始および終了の水素イオンフルエンスを明らかにした。

また、黒鉛結晶構造が損傷を受けるとその芳香族結合（ $sp^2$ 結合）が破壊され単結合（ $sp^3$ 結合）をもつ炭素が生成すると考えられるがこの観点から、完全な $sp^3$ 結合をもつ黒鉛の同素体であるダイヤモンドを用いて、水素イオン衝撃による結晶構造変化をEELSにより調べた。その結果ダイヤモンドもイオン衝撃により非晶質化を受けるが、その時のしきいフルエンスは黒鉛よりも一

桁程高いことが判明した。また炭素のK吸収端スペクトルの観察から、その非晶質の状態は黒鉛の非晶質とは異なり、 $sp^3$ 性結合の非晶質であることを見いだした。

## 第5章 黒鉛非晶質化の温度依存性

黒鉛がイオン照射によって非晶質化するとき、非晶質化開始のしきいフルエンスには温度依存性があり、照射温度が高くなるにつれてしきい値も大きくなる。またこの温度依存性には473 K付近に変曲点があることが判明した。この時のアレニウスプロットから得られる見かけの活性化エネルギーは格子間炭素原子の移動エネルギーに近く、非晶質化と結晶構造回復の競争過程は格子間炭素原子の層間移動が深く関与していることが分かった。

さらに、照射温度が液体窒素温度に近い温度領域では黒鉛の構造変化に常温以上では見られない特異な現象が起こることを見いだした。すなわち液体窒素温度付近まで冷却した黒鉛をイオン照射すると、室温の場合と同様に非晶質化を起こしてプラズモン損失ピークが低エネルギーにシフトするが、高フルエンスでプラズモン損失ピークは再び上昇し、照射前とほぼ同じエネルギー値（結晶黒鉛と同じエネルギー）にまで達する。この変化は非晶質黒鉛の再結晶化によるものではなく、 $sp^3$ 性結合からなる「ダイヤモンド様非晶質」へ変化することによるものであることを明らかにした。低温におけるこのような化学結合状態の変化は本研究で初めて見いだされた現象である。

## 第6章 電子線衝撃による黒鉛の非晶質化

低温における黒鉛のダイヤモンド様非晶質への変化が、基本的には炭素原子のはじき出し損傷によるものであることを、400 keV 電子線衝撃実験により明らかにした。またはじき出し損傷濃度 (dpa) 換算による水素イオン衝撃と電子線衝撃の場合を比較した結果、黒鉛の非晶質化は基本的に結晶格子の炭素原子のはじき出しによるもので、非晶質化における水素の化学効果は小さいことが分かった。

また、ダイヤモンド様非晶質への変化の起きる境界温度が $183 \pm 10$  Kであることを見いだした。この温度は、電子線照射後のアニーリングによる電気抵抗回復が正から負に転換する温度に対応しており、はじき出された炭素原子および炭素クラスターがそれより高温側と低温側で異なった挙動を示す境界温度と考えられる。照射欠陥の挙動に関する従来のモデルは、比較的照射量が少ない場合には成り立つが、イオンあるいは電子線を重照射した系には当てはまらない。低温におけるダイヤモンド様非晶質への変化は、従来のモデルで考えられた平面状の黒鉛構造を保持する機構よりも、はじき出された炭素が上下の層の炭素原子と結合して立体的な  $sp^3$  構造をとると考えることによりその特異な現象を説明できる。

## 第7章 黒鉛非晶質化の機構

水素イオン衝撃による黒鉛非晶質化の過程をプラズモン損失エネルギーの変化としてとらえ、

その変化をはじき出し損傷濃度 (dpa)および温度の関数として求めた。また従来の黒鉛構造に関するモデルをもとに、EELS スペクトルから黒鉛の「非晶質化度」を求めるモデルを提唱した。さらに黒鉛非晶質化の機構を4つの温度領域(773K以上, 773-473K, 473-140K, 140K以下)に分けて論じ、黒鉛の結晶構造が「非晶質黒鉛」および「ダイヤモンド様非晶質」へと変化する時の機構を炭素間の化学結合状態の変化に基づいて明らかにした。

## 第8章 総括

以上の結果を総括した。

## 論文審査の結果の要旨

黒鉛は原子炉等原子力関連分野で重要な材料であり、したがってその照射損傷等の研究は多い。しかし黒鉛に関する照射効果を固体化学的に観察した例は少ない。本研究は黒鉛を水素イオンおよび電子線照射したときの非晶質化過程に電子エネルギー損失分光 (EELS)法をはじめて適用して「その場」観察し、固体化学的に興味ある成果を得たものである。

黒鉛の高エネルギー粒子衝撃による非晶質化に「しきいフルエンス」があることは従来知られてはいたが、数値的には漠然としており、明確でなかった。本研究でその値を明確に示すことができた。プラズモン損失エネルギーの詳しい観察をおこなった結果、常温で  $7 \times 10^{15}$  個/cm<sup>2</sup> (水素イオン) のフルエンス値となった。また対比のためダイヤモンドを照射したところ、非晶質化の「しきいフルエンス」はそれより1桁高い値となった。K吸収端スペクトルの観察からこの非晶質は黒鉛の非晶質 (sp<sup>2</sup>性) とは異なる sp<sup>3</sup>性結合のものであることが示された。

この黒鉛の非晶質化は温度依存性があり、低温では特異な現象が見られることがわかった。すなわち87Kまで冷却した黒鉛を水素イオン衝撃すると sp<sup>2</sup>性非晶質からさらに sp<sup>3</sup>性のダイヤモンド様非晶質に移行する。これはプラズモン損失エネルギーの変化からわかったもので、低温におけるこのような過程を証明したのものとしてはじめてのものであり、特筆に値する。

非晶質黒鉛からダイヤモンド様非晶質に移行する温度は臨界値が180Kであることも確認された。

電子線衝撃の場合も水素イオン衝撃とほぼ同様な結果が得られることがわかった。

上に得られた成果から水素イオン衝撃による黒鉛の非晶質化について考察をおこない、それが4つの温度領域に分けて考えられることを示した。

以上榊田浩平提出の論文は黒鉛のイオン衝撃による損傷を固体化学的に観察しその非晶質化についていくつかの新しい事実を見出した。この方面の今後の研究の発展に貢献するところが大きい。このことは本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって榊田浩平提出の論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。