

陽電子消滅、X線回折、レーザラマン分光によるグラ ファイトの結晶性評価

蔵元, 英一

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻 : 九州大学応用力学研究所

佃, 昇

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻 : 九州大学応用力学研究所

竹中, 稔

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻 : 九州大学応用力学研究所

長谷川, 雅幸

東北大学金属材料研究所

他

<https://doi.org/10.15017/17218>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 13 (1), pp.23-27, 1991-06-01. 九州大学大学院総合理工学
研究科

バージョン :

権利関係 :

陽電子消滅, X線回折, レーザラマン分光による グラファイトの結晶性評価

蔵元 英一*・佃 昇*・竹中 稔*
長谷川 雅幸**・田辺 哲朗***

(平成3年2月28日 受理)

Characterization of Graphite Structure by Means of Positron Annihilation, X-ray Diffraction and Laser Raman Spectroscopy

Eiichi KURAMOTO*, Noboru TSUKUDA*, Minoru TAKENAKA*,
Masayuki HASEGAWA** and Tetsuro TANABE***

Characterization of graphite structure has been performed by means of positron annihilation, X-ray diffraction and laser Raman spectroscopy. Positron annihilation lifetime was shortest in HOPG (highly oriented pyrolytic graphite), i. e. 210 psec, and FWHM of the angular correlation curve was largest, i. e. 13.2 mrad. Lattice constant obtained by X-ray diffraction was 6.70 Å and peak position of Raman spectroscopy was 1580 cm^{-1} . But in degraded HOPG, isotropic graphites these values were greatly changed, namely lifetime increased and FWHM decreased. Lattice constant increased and new peak position 1355 cm^{-1} appeared. These are considered to correspond to incomplete structures in graphites, i. e., interfaces between coherent regions, grain boundaries, pores and so on.

1. 緒 言

近年, 核融合炉の炉内材料, 特にプラズマ対向材料としてグラファイトが脚光を浴びている. 低Z材料 (Zは原子番号) で高温における諸特性が優れていることがその理由である¹⁾. しかしプラズマ粒子である水素がグラファイトに吸着, 又脱着されるためプラズマ閉じ込めに悪影響を及ぼすことは重大な問題である. この現象を理解するためには水素のトラップサイトになる試料中の微視的構造についての情報が不可欠である. 本稿では各種グラファイトについて陽電子消滅測定法, X線回折などにより微視的構造についての研究を行った結果について述べる. 陽電子消滅測定法は物質中の空孔タイプの欠陥の検出効率が高いことは広く知られている. 又, X線回折により格子定数, コヒーレント領域の大きさなどに関する情報を得て, 陽電子消滅の測定結果と比較する. 又, 一部ラマン散乱の測定結果とも比較し, 結果を総合的に判断する.

2. 実 験

各種グラファイト試片 (大きさ 10mm×10mm×1 mm³) 2枚ずつ用意し陽電子線源を挟んで寿命測定を行った. 陽電子線源としては²²NaClを薄いマイラー (3.6 μm) に挟んだものを用いた. 線源の強さは約 10 μCi である. ORTEC社製各種モジュールで FAST-SLOW COINCIDENCE回路を組み, RCA社製の光電子増倍管 C31024を用いて寿命測定を行った. ⁶⁰Co標準線源で測定した分解能曲線の半値幅は 235psecであった. 一部陽電子消滅角相関測定も行ったが, これは東北大金研大洗施設にて⁶⁴Cu線源 (~1.6Ci) を用いて行われた. 測定温度はいずれも室温である. 陽電子消滅寿命スペクトルの解析はデンマークの Risø 国立研究所で開発された 'Resolution' プログラムを用いて主として二成分解析された. 寿命測定回路に関しては前報を参照された²⁾. X線回折は二結晶配置回折系にて行われた. モノクロメータとして Si(111)を用い, 特性X線は $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.54051\text{\AA}$) を 35kV, 22mA の条件下で使用した.

*高エネルギー物質科学専攻, 応用力学研究所

**東北大学金属材料研究所

***大阪大学工学部原子力工学科

Comparison of Physical Parameters in Graphites

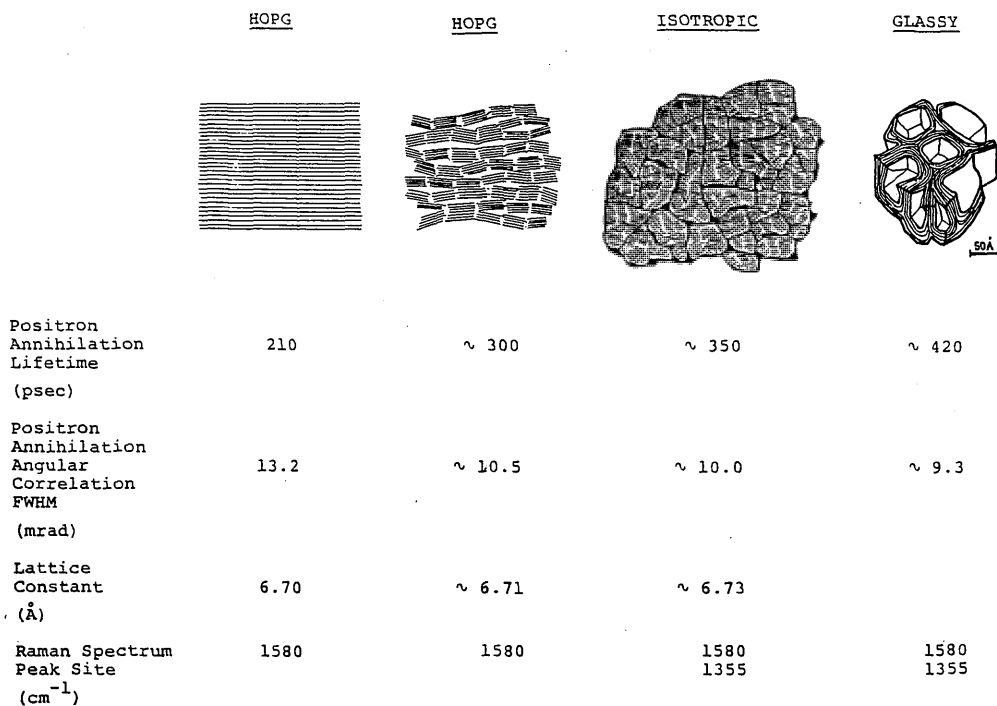


Fig. 1 Schematic representation of the relationship between graphite structure and various physical parameters, positron annihilation lifetime, FWHM of angular correlation curve, lattice constant and peak position of laser Raman spectroscopy.

3. 実験結果および考察

図1に各種グラファイトに対して得られた陽電子消滅寿命, 同角相関曲線半値幅, X線回折による格子定数, レーザラマン分光のピーク位置を模式的に示す。グラファイトが層状構造を有している時は寿命は短く半値幅は大きい。これは陽電子とマトリックス中の電子との波動関数の重なりが大きいことに対応し, 結晶の完全性が高い時に一般に見られることである。格子定数も最小でありレーザラマンのピーク位置も層状構造に対応するものである。層状構造が次第に崩れてくると, いわゆる結晶子間の境界に陽電子がトラップされるようになり 210psec のマトリックス成分に替って 300psec 前後の成分が大勢を占めるようになる。角相関曲線の半値幅も減少してくる。格子定数も不完全

性に対応して増加し始める。等方性黒鉛になるとさらにこの傾向が強くなり陽電子消滅寿命は~350psec になる。(しかしこれには後述するようにならな幅がある。) 角相関曲線の幅も減少し, 格子定数もさらに増加する。又, レーザラマン分光のピーク位置も新しい 1355cm⁻¹ が現われてくる。これらは等方性黒鉛の構造がさらに複雑なものになっていることを示唆している。陽電子消滅測定の詳しいデータを表1, 2に示す。表1にはX線回折の測定結果も含まれている。HOPG の焼成温度が下って不完全性を増してくると平均寿命 τ_m が伸びてきて二成分に分けられるようになる。長い方の成分が結晶子間の界面にトラップされて消滅する陽電子の寿命に相当する。これに対応して格子定数も伸び, コヒーレント領域の大きさが著しく減少してくることが分かる。ガラス状黒鉛に関して図1

Table 1 Positron annihilation lifetime and lattice constant, coherent range in various HOPG type graphites.

Graphite	Positron Annihilation Lifetime τ_m (psec)		
HOPG	210.5		
PGCCL	225.9		
HOPG (MATSUSHITA)	236.6 (124.0ps, 21.5% 265.0ps, 78.5%)		
HOPG (OT4, 2800°C)	281.7 (116.9ps, 27.0% 320.6ps, 73.0%)		
HOPG (OT5, 2500°C)	304.9 (107.8ps, 15.6% 325.2ps, 84.4%)		
HOPG (OT6, 2200°C)	417.3		

Graphite	Lattice Constant (Å)	Coherent Range R (between layers)	Coherent Range R (in layer) (nm)
HOPG	6.707	778	
PGCCL	6.712		
HOPG (MATSUSHITA)	6.707		
HOPG (OT4, 2800°C)	6.750	658	392
HOPG (OT5, 2500°C)	6.767	585	392
HOPG (OT6, 2200°C)	6.863	157	149

Table 2 FWHM of the angular correlation curve and positron annihilation lifetime in various graphites.

	Fwhm (mrad)	Lifetime (psec)
HOPG (PGCCL) ($P_z//c$)	13.2	225.9
HOPG (UCC)	10.9	210.5
HOPG (Nippon Carbon)	10.7	
B-doped (10%, //) (Toyo Tanso)	10.5	271.4
B-doped (10%, \perp) (Toyo Tanso)	10.5	289.5
UHP (Tokai Carbon)	10.3	340.5
IG430U (Toyo Tanso)	10.2	343.1
IG110U (Toyo Tanso) (1100°C, 1hr degassed)	10.2	364.5
IG110U (Toyo Tanso, n-irr.)	9.8	263.2
E252G (Toyo Tanso)	9.9	326.3
Glassy Carbon (GC-L, Tokai Carbon)	9.6	
Glassy Carbon (GC-30, Tokai Carbon)	9.3	434.3
Glassy Carbon (SG-2G, Showa Denko)	9.5	408.9

および表2から陽電子消滅寿命が400psec以上と極端に長くなっていることが分かるが、これは1.5前後の低密度が占すように内表面が多数存在するために陽電子消滅寿命は表面における値をとると解釈される。下斗米らの文献にも表面における値に関して述べられている³⁾。表面で陽電子が消滅する場合には運動量の小さい電子が対消滅の相手であるので、当然のことながら角相関曲線の半値幅は小さくなる。

次に実用的に最も重要な等方性黒鉛についてももう少し詳しく実験結果を示す。表3に国内の主なカーボンメーカーの等方性黒鉛のリストを示す。これらは核融合炉材料研究グループ(文部省科研費)で主に研究されているものである。図2に各種等方性黒鉛に対して得られた陽電子消滅寿命を試料の電気抵抗値に対してプロットしてみた。電気抵抗値が小さい方が一般に黒鉛化度が高いと考えられる。結果はあまり明確な依存性は認められないが、どちらかと言えば電気抵抗値が高いほど、すなわち黒鉛化度が低いほど寿命は短かい

Table 3 List of various isotropic graphites. 黒鉛共通材料記号
Symbolic Name of Graphite Sample

会社名 Firm Name	略名 Symbolic Name	商品名 Product Name	略記号 Symbolic Name
東洋炭素 Toyo Tanso Co., Ltd.	A	ISO-880U	A-1
		ISO-630U	A-2
		IG-110U	A-3
イビデン Ibiden Co., Ltd.	B	T-6P	B-1
		T-4MP	B-2
		ETP-10	B-3
新日鉄化学 Nippon Steel Chemical Co., Ltd.	C	#880	C-1
		#781	C-2
東海カーボン Tokai Carbon Co., Ltd.	D	G1950S	D-1
		G347S	D-2
日立化成 Hitachi Chemical Co., Ltd.	E	PDX-80S	E-1
		PDX-60S	E-2
		HCB18S	
東洋カーボン Toyo Carbon Company, Ltd.	F	AX650K	F-1
		MT200K	F-2
		AX280K	F-3
		YPD-K	F-4a
日本カーボン Nippon Carbon Co., Ltd.	G	EFG262	G-1
		EGF301	G-2

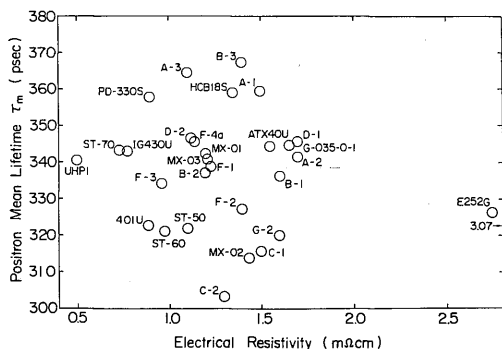


Fig. 2 Relationship between positron annihilation lifetime and electrical resistivity.

ように見える。これは寿命が短い理由は粒内の結晶子の大きさが小さく界面が多いと考えれば説明がつく。すなわち結晶子の界面における寿命が上述のように~300psec と短かいために低下する。逆に黒鉛化度が高く粒内が比較的欠陥が少ない状態になると結晶粒界の方に陽電子がトラップされるようになる。結晶粒界にはポアも存在しかなり open structure であることから 400psec 近いのではないかと考えられ、寿命が長くなることが説明される。結晶粒が粗大化するほど黒鉛化度が高くなれば、陽電子は粒界で消滅する比較が減少してマトリックス中で消滅するようになるから寿命は再び減少する筈である。しかし現存する試料の中にはこれに相当するものは存在していない。レーザラマン分光の結果もばらつきはあるものの陽電子消滅寿命が短いほど 1355cm⁻¹ 位置のピーク強度が強くな

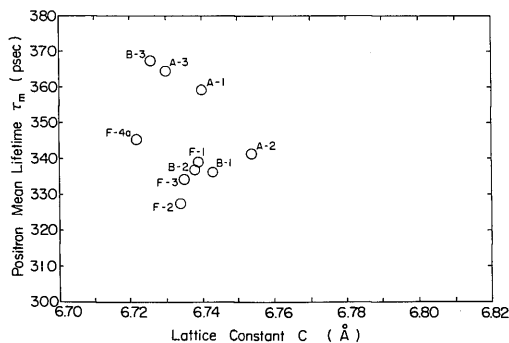


Fig. 3 Relationship between positron annihilation lifetime and lattice constant.

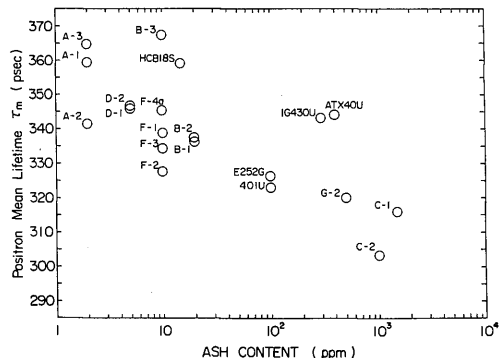


Fig. 4 Relationship between positron annihilation lifetime and ash content.

っている⁴⁾。このピークの解釈には色々難しい点があるが、粒内の乱れに対応していると考えれば上述のように黒鉛化度が低く結晶子のサイズが小さい時に出現することは考えられることである。図3に陽電子寿命と格子定数の関係を図示する。上述のような考えから行くと格子定数が大きいほど、すなわち黒鉛化度が低いほど陽電子寿命が短いことが予想される。ばらつきはあるもののそのような傾向を否定は出来ない。ばらつきの原因が何であるかを示唆するプロットを図4に示す。すなわち陽電子消滅寿命は Ash content の増加と共に減少している。これは陽電子が特定の不純物にトラップされていることを示している。表2で B-doped (ボロン添加) の等方性黒鉛が 300psec 以下の陽電子寿命を示しているのは B にトラップされていると考えるのが妥当である。表中 B-doped の//と上はプレス方向に平行か垂直の違いである。等方性黒鉛の寿命をこの他、かさ密度、ポアサイズ、粒径に対してプロットしてみたがはっきりした依存性は見られなかったため図は省略する。

以上のような基盤の上に立って今後水素打ち込み実験、低温電子線照射実験等を行っていく。

謝 辞

黒鉛の構造のことに大変貴重なアドバイスをいただきました九州大学機能物質科学研究所の持田教授に心より謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 高津英幸, 奥達雄, 炭素 No. 135 (1988) 286.
- 2) 蔵元英一, 青野康久, 竹中稔, 九州大学総合理工学研究科報告, 第11巻, 第2号 (1989) 201.

-
- 3) M. Shimotomi, T. Takahashi, M. Doyama and T. Iwata, 'Positron Annihilation', P. G. Coleman, S. C. Sharma, L. M. Diana (eds.), North-Holland Publishing Company, (1982) 635.
- 4) T. Tanabe, K. Niwase, N. Tsukuda and E. Kuramoto, Proc. Int. Sym. Carbon, (1990), Tsukuba, 490.