# 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線回析, 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<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup> 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. 低乙材料 (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<sup>1)</sup>. 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線回析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線回析により格子定数, 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、結果を総合的判断する.

#### 2. 実 験

各種グラファイト試片 (大きさ 10mm×10mm×1 mm<sup>t</sup>) 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<sup>22</sup>NaCl 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 社製各種モデュールで 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. <sup>60</sup>Co 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<sup>64</sup>Cu 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 Ris 🛉 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し<sup>2)</sup>. X線回析は二結晶配置回析 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 CuK a1 (λ = 1.54051Å) を 35kV, 22mA の条件下で使用した.

<sup>\*</sup>高エネルギー物質科学専攻,応用力学研究所

<sup>\*\*</sup>東北大学金属材料研究所

<sup>\*\*\*</sup>大阪大学工学部原子力工学科

	HOPG	HOPG	ISOTROPIC	GLASSY
				Sol.
Positron Annihilation Lifetime (psec)	210	∿ 300	∿ 350	∿ 420
Positron Annihilation Angular Correlation FWHM (mrad)	13.2	∿ 10.5	~ 10.0	∿ 9.3
Lattice Constant (Å)	6.70	∿ 6.71	~ 6.73	
Raman Spectrum Peak Site (cm <sup>-1</sup> )	1580	1580	1580 1355	1580 1355

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.

#### 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線回析による格子定 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かなりの幅が 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<sup>-1</sup> 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線回析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 均寿命で™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

- 24 -

Table	1	Positron	annihilat	ion li	fetime	and	lattice
		constant,	coherent	range	in va	rious	HOPG
		type graphites.					

Graphite	Positro τ <sub>m</sub>	Positron Annihilation Lifetime $ au_{m}$ (psec)			
HOPG	210.	5			
PGCCL	225.	225.9			
HOPG (MATSUSHITA	a) 236.	236.6 (124.0ps, 21.5% 265.0ps, 78.5%)			
HOPG (OT4, 2800°	281.	281.7 (116.9ps, 27.0% 320.6ps, 73.0%)			
HOPG (OT5, 2500℃	304.	304.9 (107.8ps, 15.6% 325.2ps, 84.4%)			
HOPG (OT6, 2200°C	2) 417.	3			
		(	nm)		
Graphite	Lattice Constant (Å)	Coherent Range R (between layers)	Coherent Range R (in layer)		
HOPG	6.707	778			
PGCCL	6.712				
HOPG (MATSUSHITA)	6.707				
HOPG (OT4, 2800℃)	6.750	658	392		
HOPG (OT5, 2500°C)	6.767	585	392		
HOPG (OT6, 2200℃)	6.863	157	149		

Table 2	FWHM of	correlation curve and			
	positron	annihilation	lifetime	in	various
	graphites		•		

_	Fwhm (mrad)	Lifetime (psec)
HOPG (PGCCL) (P <sub>2</sub> //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%, ⊥) (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, lhr 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<sup>3)</sup>.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. 黑鉛共通材料記号 Symbolic Name of Graphite Sample

会社名	略名	商品名	略記号
Firm Name Symbo	lic Name	Product Name	Symbolic Name
東洋炭素	A	ISO-880U	A-1
Toyo Tanso Co., Ltd		ISO-630U	A-2
		IG-110U	A-3
イビデン	В	T-6P	B-1
Ibiden Co., Ltd.		T-4MP	B-2
		ETP-10	B-3
新日鉄化学	С	#880	C-1
Nippon Steel Chemic	al Co., Ltd.	#781	C-2
東海カーボン	D	G1950S	D-1
Tokai Carbon Co., L	td.	G347S	D-2
日立化成	E	PDX-80S	E-1
Hitachi Chemical Co.	, Ltd.	PDX-60S	E-2
		HCB18S	
東洋カーボン	F	AX650K	F-1
Toyo Carbon Compa	ny. Ltd.	MT200K	F-2
		AX280K	F-3
		YPD-K	F-4a
日本カーボン	G	EFG262	G-1
Nippon Carbon Co.,	Ltd.	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 命が短かいほど 1355cm<sup>-1</sup> 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<sup>4)</sup>.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⊥ 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 かったので図は省略する.

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関して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.

 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.