

## 重水素照射したEdge-HOPGのERDによる研究

大窪, 秀明  
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

竹中, 稔  
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

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

<https://doi.org/10.15017/17438>

---

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 19 (2), pp.187-190, 1997-09-01. 九州大学大学院総合理工学研究科  
バージョン :  
権利関係 :

## 重水素照射した Edge-HOPG の ERD による研究

大窪 秀明\* ・竹中 稔\*\*  
佃 昇\*\*\* ・蔵元 英一\*\*\*

(平成9年5月30日受理)

### ERD study of deuterium implanted in Edge-HOPG

Hideaki OHKUBO\*, Minoru TAKENAKA\*\*,  
Noboru TSUKUDA\*\*\* and Eiichi KURAMOTO\*\*\*

The present study shows recent progress in the depth profiling of deuterium near the surface of basal oriented (BO) and edge oriented (EO) Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) and the isotropic graphite obtained by using elastic recoil detection (ERD) method. The implantations were made at R. T. with 8 keV  $D_2^+$  ions to the fluences up to  $10^{22} D/m^2$  at normal incidence. The depth distribution curves of the deuterium in basal, edge oriented and the isotropic graphite were compared each other. In this study, four types edge oriented (EO) HOPG have been investigated: ZYA, ZYB, ZYD, ZYH grade from Union Carbide, USA. The grades were classified according to mosaic spread. ZYA is most high quality HOPG. Depth profiles obtained for EO-ZYA samples were almost uniform, namely, showed constant concentration for depth. Careful determination of the saturation concentration yielded a value of 10% D atoms /C atoms. The other HOPG samples also showed uniform depth distribution, but the concentration were 2-3 times higher than that in ZYA.

### 1. 緒 言

黒鉛あるいはアモルファス炭素についてのエネルギーを持つ水素照射効果の研究は、現在の核融合デバイスの黒鉛第一壁表面において化学的なスパッタ、または水素リサイクルしている基本過程を理解することのために不可欠である。しかし水素照射表面の特性評価研究は主に、化学スパッタ率あるいは水素リサイクル率の量的な評価を質量分光法で多くの実験がおこなわれてきたが、高い配向性を持つ黒鉛中の水素の挙動はまだ完全には明らかではない。

メタン分子あるいは他の炭化水素分子は後方拡散イオンが表面炭素原子に反応するよりむしろイオン分布の終端において形成されるという実験的な証拠が最近報告された<sup>1)</sup>。これらの揮発性の炭化水素分子が形成されるか、あるいは表面領域を通して拡散するメカニズムの解明のために化学的な結合している状態と結晶構造の両方が調査されなければならない。特に高配向熱分解黒鉛 (HOPG) の Edge 面の研究<sup>2)</sup>は Basal 面<sup>2,3)</sup>に比べ研究は少なく、黒鉛中の水素の挙動は Basal 面や等方性黒鉛の研究が主である。表面からの水素の分布を数十nmの深さ分解能で測定可能な反跳粒子検出

法 (ERD: Elastic Recoil Detection) は他の実験には捉えられないわずかな水素分布の違いを検出できる方法である。今回の研究は結晶異方性を持つ HOPG 中の水素分布の結晶方位依存性を ERD 法を用いて解明することを目的としている。

### 2. 実 験

低エネルギーイオン源はオリジン電気社製の TK-10C が使われた。イオン源から 8keV で加速された重水素イオンは分析マグネットによって  $D_2^+$  のみ抽出され試料に照射される。偏向プレートによってビームは照射領域の電流密度はほぼ一定に保たれる。照射密度の不均一性は 5% 以下である。

Fig. 1 に ERD 測定における検出器の幾何学的配置を示す。照射による重水素の測定は 3MeV  $^4He^+$  を用

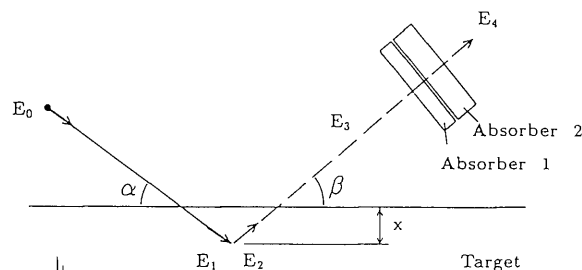


Fig. 1 Schematic drawing of the experimental set up.

\*高エネルギー物質科学専攻博士後期課程  
\*\*応用力学研究所  
\*\*\*高エネルギー物質科学専攻

いた ERD 法でおこなわれた。タンデム加速器から 3MeV で加速された  $^4\text{He}^+$  は直径 1 mm のアパーチャーを通して入射角  $\alpha = 16^\circ$  で照射領域に達する。前方散乱によって反跳された試料中の重水素原子は反跳角  $\beta = 14^\circ$  のものを半導体検出器 (SSBD) で測定した。試料表面との弾性衝突によるヘリウム原子を検出器に入るのを防ぐためにアブソーバーとしてアルミニウムとマイラーホイルを検出器の直前に置いている。この配置で得られる試料表面の深さ分解能は 50nm 程度である。検出器の立体角は  $3.2 \times 10^{-3}\text{sr}$ 、反跳微分断

面積は Páztí らの文献値<sup>9)</sup>を参考にした。

ターゲット材料としては 4 種類の HOPG と等方性黒鉛が使われた。HOPG は疑似黒鉛単結晶で最も黒鉛化度の良い UNION CARBIDE 社製 (USA) Grade ZYA, ZYB, ZYD, ZYH を、等方性黒鉛は細かい結晶粒を持つ LE CARBONE-LORRAINE 社製 (France) Grade 2318 を用いた。Table 1 に試料に用いた黒鉛の諸特性を示す。HOPG の Basal 面は粘着テープできれいな表面が得られるまで剥ぎ取った。Edge 面の処理は Sheroyen et al. の channeling 実験<sup>9)</sup>を参考にした。Edge 面の機械的研磨をおこなわず、結晶に与える影響が最も少ないと思われる乾燥酸素中の焼鈍をおこない化学的な腐食による表面処理を施した。すべての試料は残った不純物を取り除くために照射前に真空中で 1273K で 10 分間焼鈍した。

Table 1 Graphite samples properties.

HOPG Highly Oriented Pyrolytic Graphite Pseudo-single crystal	
Manufactured by Union Carbide Corp. mosaic spread ( $^\circ$ )	
1. ZYA grade	$0.4 \pm 0.1$
2. ZYB grade	$0.8 \pm 0.2$
3. ZYD grade	$1.2 \pm 0.2$
4. ZYH grade	$3.5 \pm 1.5$
↑ High Quality	
Isotropic graphite	
Manufactured by Lu Carbone-Lorraine Corp. pore rate (%)	
1. 2318 grade	9

### 3. 実験結果

Fig. 2 (a) (b) に Basal 面および等方性黒鉛に 8keV  $\text{D}_2^+$  照射後の重水素の深さ分布<sup>9)</sup>を測定したものを示す。ZYA の Basal 面に存在する重水素の深さ分布は深さ 60nm をピークに 100nm まで存在しており Monte Carlo プログラム TRIMcode の計算と良く一致した。ZYB, ZYD, ZYH の Basal 面でも同様な分布が見られた。等方性黒鉛での分布は Basal 面とは異なっている。重水素は表面に局在しておらず深くなるほど濃度は減少し、測定深さ限度である 700nm を越えて存在しているものと思われる。黒鉛中の水素が飽和する  $10^{22}\text{D}/\text{m}^2$  以上の照射では重水素と炭素の原子比 (D/C) は等方性黒鉛で 40% であり、Basal 面では 80% 近くに達する。

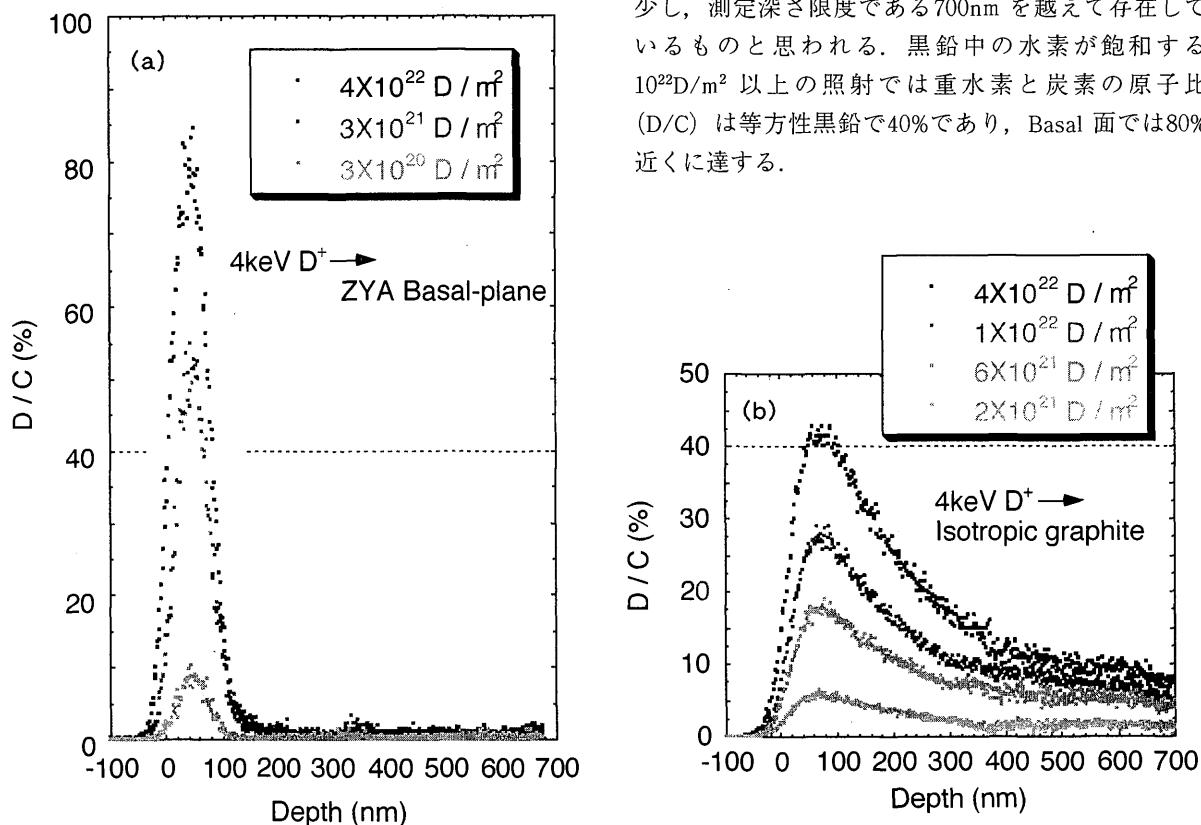


Fig. 2 ERD spectra of graphite implanted with deuterium at R.T.. (a) HOPG basal plane, (b) Isotropic graphite.

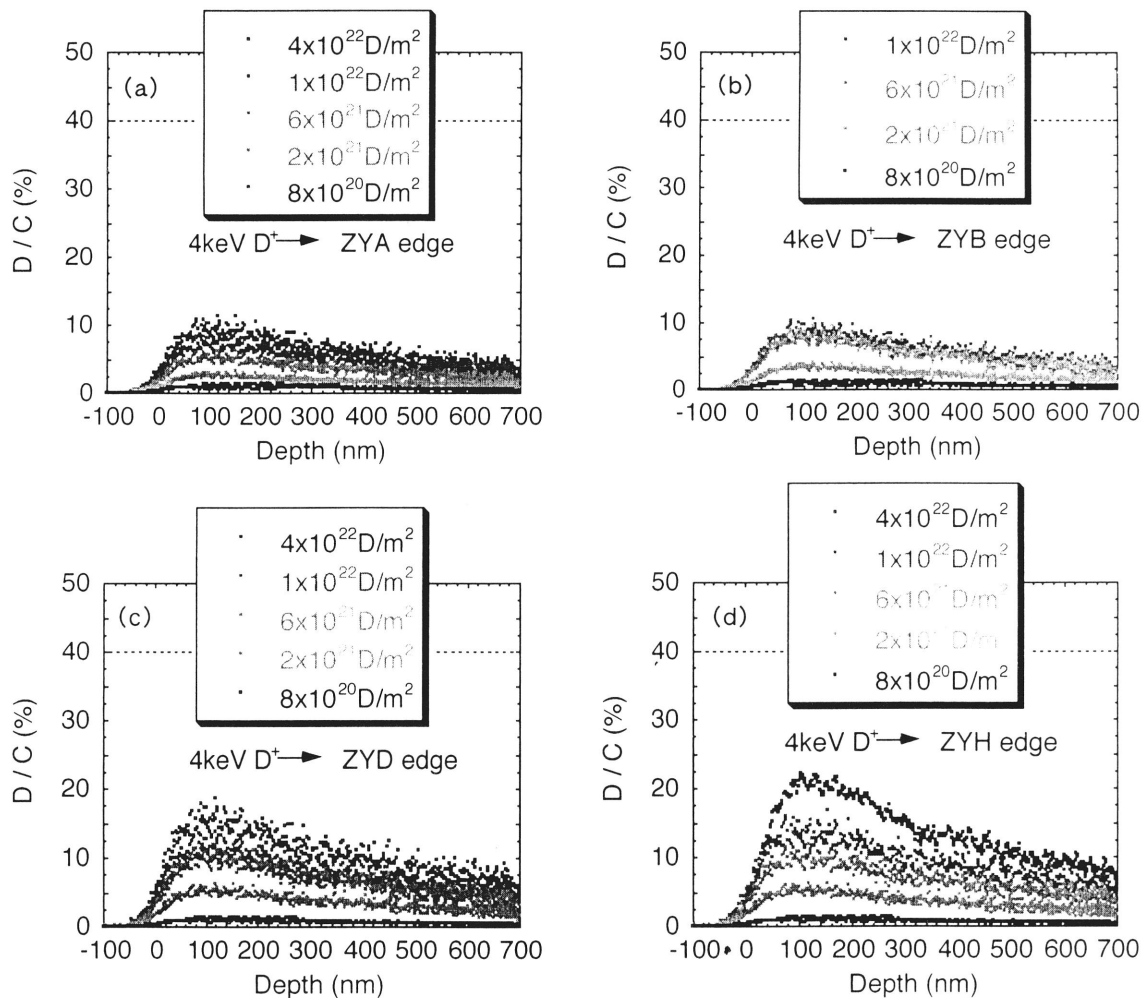


Fig. 3 ERD spectra of Edge-HOPG implanted with deuterium at R.T..  
(a) ZYA, (b) ZYB, (c) ZYD, (d) ZYH

Fig. 3 (a), (b), (c), (d) にそれぞれ ZYA, ZYB, ZYD, ZYH の Edge に照射後の重水素の深さ分布を示す。いずれの照射においても edge 面に垂直 (c 軸に垂直) におこなっている。ZYA Edge 面の重水素は局在せず、深さに対して一様に存在し、ZYB, ZYD, ZYH も同じ分布を示すことが明らかになった。また、D/C は配向性の高い ZYA が最も少なく、 $4 \times 10^{22} \text{D/m}^2$  照射で 10% 以下であった。重照射においては ZYH は ZYA の 2 倍ほど濃度を示す。Fig. 4 に重水素照射量に対する蓄積量をまとめたもの示す。Scherzer et al.<sup>2)</sup> が行ったの実験では Edge 面の水素分布は表面に局在しており、我々はこれとは異なる結果を得た。この分布の違いについては次節で考察する。

#### 4. 考 察

過去の実験から黒鉛中の水素は分子として拡散する<sup>7)</sup> と考えられている。また、Kiyoshi et al. の水素透過実験<sup>8)</sup> から HOPG の Basal 面を水素分子は通り抜けることができない。等方性黒鉛ではバルク中に存在

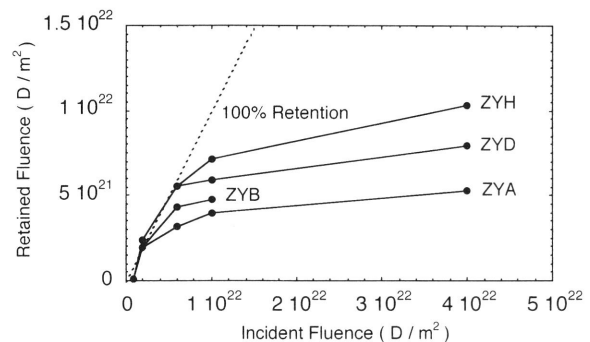


Fig. 4 Retained deuterium in Edge-HOPG as a function of the deuterium fluence. 100% trapping is indicated by the dashed line.

する結晶粒界、気孔を通して水素分子は移動できるが、HOPG 中の水素分子は潜在する欠陥または Basal 面層間を移動していると思われる。ERD 測定から得られた結果はこのような構造の違いを反映したものと考えられる。

HOPG の Edge 面から照射をおこなった場合は重水

素の分布は深さに対して濃度はほぼ一定であった。Basal 面と異なる分布の原因として Basal 面に平行に照射したため、channeling の寄与が考えられる。確認のため追加実験として Basal 面に対して  $0^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $30^\circ$  と角度を変化させて照射をおこなった。その結果いずれの照射角度でも同じ水素分布を示し照射角度依存性はなかった。このことから、重水素の分布の広がりには Basal 層間を channeling したものではない。

Edge 面から照射において Scherzer et al. の実験との分布の違いについて考察する。Scherzer et al. は Edge 面をダイヤモンドペーストを用いた表面研磨処理をしている。Edge 面研磨によって Edge 面表面付近にはかなりの欠陥が残っており、そのため重水素はその欠陥にトラップし表面付近に局在したものと考えられる。

## 5. 結 論

HOPG の Edge 面に重水素を照射すると重水素は深さに対してほぼ一様分布で存在する明らかになった。これは HOPG の Basal 面の分布のしかたとは対照的であり炭素六員環の存在が分子移動する水素に大きく影響している。これから HOPG 中の水素分子は Basal 面層間を移動できると考えられる。また Edge 面の重

水素蓄積量は高品位の黒鉛 (mosaic spread が小さい黒鉛) ほど少ないことが明らかになった。今後の課題として、その場観察による Edge 面に存在する水素の拡散機構を明らかにする必要がある。

## 謝 辞

本研究において多大なる助言を頂きました名古屋大学工学部の田辺哲朗教授に心より感謝致します。

## 参 考 文 献

- 1) M.C. Underwood, S.K. Erents and E.S. Hotston: J. Nucl. Mater., **93 & 94** (1980) 575-580
- 2) B.M.U. Scherzer, R. Behrisch, W. Eckstein et al.: J. Nucl. Mater., **63** (1976) 100-105
- 3) J. A. Sawicki: Fusion Tech., **14** (1988) 884-889
- 4) F. Pászti, E. Kótai, G. Mezey, A. Manuaba and L. Pócs: Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Research, **B15** (1986) 486-491
- 5) D. Schroyen, M. Bruggman, I. Dezsi and G. Langouche: Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Research, **B15** (1986) 341-343
- 6) H. Ohkubo, M. Takenaka, N. Tsukuda and E. Kuramoto: J. Nucl. Mater., **239** (1996) 236-240
- 7) B.M.U. Scherzer, J. Wang and W. Möller: Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Research, **B45** (1990) 54-56
- 8) T. Kiyoshi, T. Namba and M. Yamawaki: J. Nucl. Mater., **155-157** (1988) 230-233