

論 文

XPSによるホットプレスベリリウムの表面分析

石塚悦男・河村 弘・芦田 完*・松山政夫*

渡辺国昭*・瀬崎勝二・斎藤 実

日本原子力研究所 大洗研究所
茨城県東茨城郡大洗町成田町3607
*富山大学トリチウム科学センター
富山市五福3190

Surface Characterization of Hot-Pressed Beryllium with X-ray Photoelectron Spectroscopy

Etsuo ISHITSUKA, Hiroshi KAWAMURA, Kan ASHIDA*,
Masao MATSUYAMA*, Kuniaki WATANABE*, Katsuji SEZAKI
and Minoru SAITO

Japan Atomic Energy Research Institute, Oarai Research Establishment,
Narita-Cho 3607, Oarai-Machi, Higashi Ibaraki-Gun, Ibaraki-Ken, Japan

*Tritium Research Center, Toyama University,
Gofuku 3190, Toyama 930, Japan

(Received December 24, 1988)

Abstract

In the case of using hot-pressed beryllium in a fusion reactor, the surface state of hot-pressed beryllium is one of the items most necessary to investigate the behavior of hydrogen in beryllium. Therefore, the surface characterization of the hot-pressed beryllium was examined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) after vacuum heating and deuterium ion bombardment. On the surface of the as-received sample, carbon, fluorine, oxygen and beryllium were observed. However, carbon that is sure to be adsorbed and fluorine that was mixed as an impurity during fabrication process decreased to a great extent by heating, and both elements (carbon and fluorine) were barely observed after heating at 800 °C for 20 min. From the element-abundance-ratio of Be to O and the ratio of the two peaks of Be 1s, it was obvious that surface of hot

-pressed beryllium was covered by two parts of Be and one of BeO due to heating at 800 °C for 20 min. Additionally, it was observed that the oxidation of the surface of hot-pressed beryllium is induced by deuterium implantation using an ion gun.

1. 緒 言

ベリリウムは、軽量で機械的特性に優れ、比較的融点が高いために各種産業分野での利用に関心が高まっている¹⁾。原子力分野に於いては試験研究炉の中性子反射体として用いられている²⁾他、最近になって核融合実験装置の中性子増倍材³⁾やリミッター材⁴⁾、第一壁材⁵⁾等としての利用が検討されている。一般に、リミッター材及び第一壁材料として使用する際の材料の特性としては、低原子番号材料であること、熱伝導度が大きいこと、熱衝撃に対して強靱であること、水素同位体イオン或はヘリウムイオンによるスパッタリング取率が小さいこと、化学的に安定であること等の特性が必要とされる¹⁾が、ベリリウムはこれらの特性をほぼ満足するため、炭素材に変わる炉内材料として有望視されている。ベリリウムを炉内材料として使用する際には、上記の特性の他に燃料(重水素およびトリチウム)のリサイクリングやインベントリーも重要な因子となるため、それらを規定する因子、即ち拡散、溶解、透過、表面再結合等の水素同位体の動力学的挙動を明らかにする必要がある。本研究では、これらの因子に大きな影響を与える表面状態について、真空加熱及び重水素イオン打込みの影響をX線光電子分光法(XPS)により検討し、重水素保持量について昇温脱離(TDS)により求めた。

2. 実 験

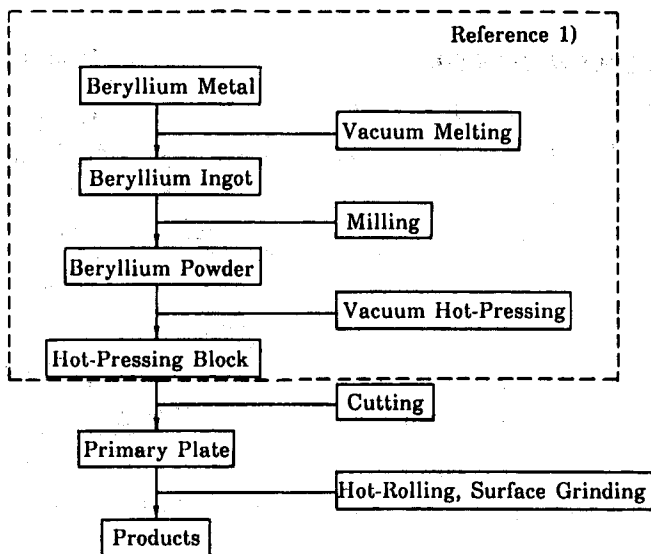
2-1. 試料

試料は、日本ガイシ株式会社製の原子炉級ホットプレスベリリウムで、これは材料試験炉の中性子反射体等として使用されているものと同等のものである。Table 1 に試料の成分を示す。BeO 除いた場合の Be の純度は99.9[at %] であり、BeO は0.46[mol %] 含まれていた。なお、Be はアルミノン吸光度法で、また BeO はブロムメタル法で測定した値である。

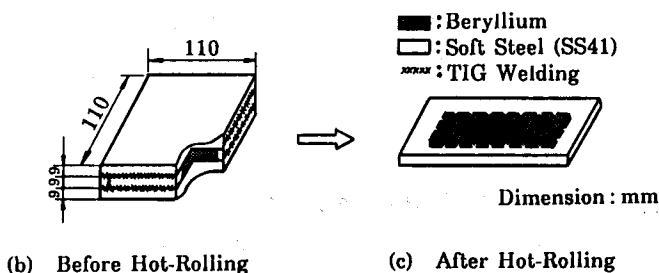
この試料は、金属ベリリウムをホットプレスすることにより製造したものであり¹⁾、金属ベリリウムから本試料に至るまでの製造過程を Fig. 1(a) に示す。図中の熱間圧延時には、同図(b)、(c) に示す様にホットプレスしたベリリウムを軟鋼(SS41)で囲み、軟鋼の境目を T I G (Tungsten Inert Gas) 溶接した。圧延は、試料厚さが1.8 [mm] になる

Table 1. Chemical Composition.

Element	Content (at%)
Be	99.86
Al	0.011
B	0.00008
Cd	0.00002
Ca	0.00070
C	0.073
Cr	0.0023
Co	0.00012
Cu	0.00031
Fe	0.0099
Pb	0.00010
Li	0.00039
Mn	0.0017
Mg	0.0035
Mo	0.00018
Ni	0.0034
Si	0.0076
Ag	0.00003
Cl	0.00077
N	0.0249



(a) Flow chart



(b) Before Hot-Rolling

(c) After Hot-Rolling

Fig. 1. Fabrication process.

まで行った。なお、実験には表面酸化膜の除去も兼ねてベルト研磨し、 $10 \times 10 \times 0.5$ [mm]にした試料を使用した。

2-2. 装置

使用した実験装置⁶⁾を Fig. 2 に示す。この装置は、ステンレス鋼製のオイルフリーの超高真空システムで、排気系としてスパッタイオンポンプとターボ分子ポンプが取り付けられている。ベーキング後の残留圧は通常 5×10^{-10} [Torr]である。なお、これらの排気系による水素に対する排気速度は 80 [l/s]であった。その他の装置の詳細及び操作は、既報の通りである⁶⁾。XPS スペクトルの結合エネルギーは、 $Au4f_{7/2}$ の結合エネルギーを 83.8 [eV]として校正した。なお、XPS のプローブには Mg-K α 線 (1253.6 [eV], 400 [W]) を用いた。

2-3. 操作

2-3-1. 真空加熱時の表面分析

上記の測定試料をアセトンで超音波洗浄し、脱脂処理した後、Fig. 3 に示す抵抗加熱型のタンタル製試料台に取り付けた。試料温度は、試料台に点溶接した Pt-Pt/Rh13% 熱電対で測定した。

まず、測定装置に取り付けた状態での試料(以後、As-received 試料と記す)について XPS の測定を行った。測定条件は Table 2 の通りである。次に真空加熱による表面状態の変化を測定した。その際、試料を 100, 200, 400, 600, 及び 800 [°C] の各温度で 20 [min] 間加熱し、試料温度が室温に戻ってから XPS 測定を行った。なお、試料温度が 200, 400, 600, 及び 800 [°C] のときの系内の圧力は、各々、 1×10^{-9} , 5×10^{-9} , 1×10^{-8} , 及び 1×10^{-7} [Torr] であり、XPS 測定時は 1×10^{-9} [Torr] 以下であった。また、この時の残留ガスの主成分は H_2 , H_2O 及び CO であった。

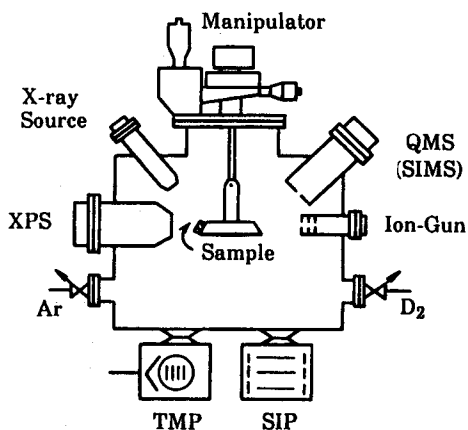


Fig. 2. Equipment for XPS and TDS.

2-3-2. 重水素打込み・昇温脱離時の表面分析

2-3-1 項の測定終了後に重水素打込みと昇温脱離を行って試料表面を XPS で測定した。重水素打込みと昇温脱離スペクトル測定後の各々の段階で XPS の測定を行った。なお、上記の測定は 3 回繰り返した。この時の重水素打込み条件及び昇温脱離時の加熱条件を Table 2 に示す。XPS の測定条件は、2-3-1 項と同じである。なお、この際の重水素打込み量は 1 回の打込みにつき 4×10^{18} [D/cm²] とした。

2-3-3. 重水素保持量の測定

2-3-2 項の測定後の試料に対して更に重水素打込みと昇温脱離を繰り返して重水素保持量を求めた。ただし、重水素打込み前には 800 [°C] で 1 時間のアニーリングを行った。重水素保持量は以下の方法により求めた。即ち、一定量の重水素イオンを試料に照射し、加熱後に試料から脱離した重水素分子を質量分析器により測定した。この時得られた重水素脱離スペクトルから放出した重水素の分子

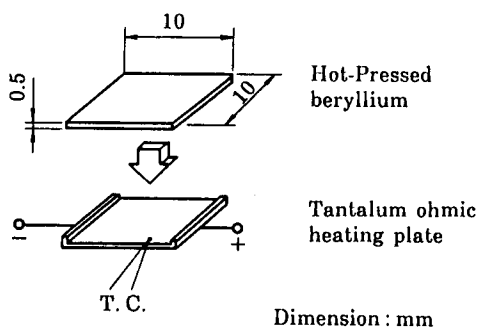


Fig. 3. Sample holder.

数を求め、この値を試料中での重水素の保持量とした。なお、これらの脱離スペクトル測定においては、重水素打込み終了時から昇温開始までの時間を常に10 [min]とし、その他の重水素打込み条件及び昇温脱離時の加熱条件は2-3-2項と同じとした。重水素の定量に用いた四重極質量分析器(QMS)の感度は校正済みである。

3. 結果

3-1. 真空加熱時の表面分析

As-received 試料の表面及び100~800 [°C] で各々20 [min] 加熱したときの試料表面の X P S スペクトル(wide

range)を Fig.4 に示す。As-received 試料表面には、Be 1s のピークの他に F 1s, O 1s, 及び C 1s が観測されたが、加熱温度を高くするにつれて、F 1s 及び C 1s のピークは小さくなり、Be 1s のピークは大きくなった。この様子を詳細に調べるため、各ピーク領域に於ける X P S スペクトル(narrow range)の測定を行った。この測定結果を Fig. 5~Fig. 8 に示す。Fig. 5 は、Be 1s のスペクトルである。As-received 試料の Be 1s のピークには、金属状態(以下「Be⁰」と書く)に相当するピーク(111.4 [eV])と酸化物状態(以下Be²⁺と書く)に相当するピーク(114.2[eV])が認められた⁷⁾。加熱温度の上昇に従い、初めはBe²⁺のピークが増加したが800 [°C] でほぼ消失した。他方、Be⁰のピークは温度の上昇とともに徐々に大きくなり、600 [°C] 以上ではBe²⁺との強度比が逆転した。Fig. 6 は、C 1s のスペクトルの変化を示したものである。As-received 試料のスペクトルには、286.0[eV]の主ピークに加え、290.0[eV]に小さいピークが観測された。400 [°C] まで加熱すると主ピークの強度が減少するととも

Table 2. Experimental Conditions

	Range		Wide	Narrow
	XPS	Pass Energy [eV]	100	25
	Time Constant [s]	1	1	
	Full Scale [kcps]	10	1	
	SEM Voltage [kV]	2.8	2.8	
	Sweep Rate [eV/s]	2	0.04	
	Iteration	2	2	
Ion Imp.	Energy [keV]	5		
	Current [μA]	2		
	Beam Diameter [mm]	1		
	D ₂ Pressure [Torr]	5×10 ⁻⁵		
	Sample Temp. [°C]	75		
TDS	Heating rate [°C/s]	1.6		
	Start Temp. [°C]	75		
	Maximum Temp. [°C]	800		
	Hold Time [min]	2		

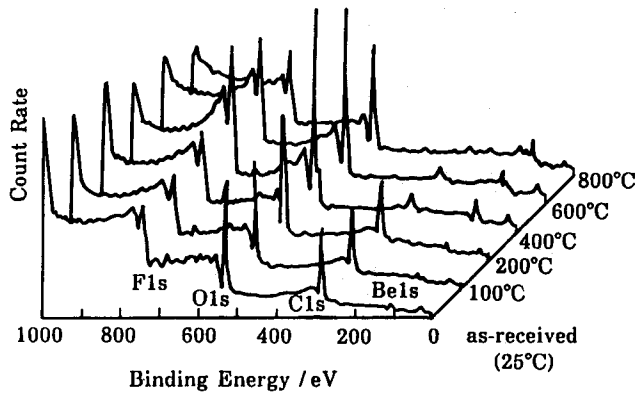


Fig. 4. XPS spectra for the as-received hot-pressed beryllium and those after vacuum heating (hold time of heating was 20 min).

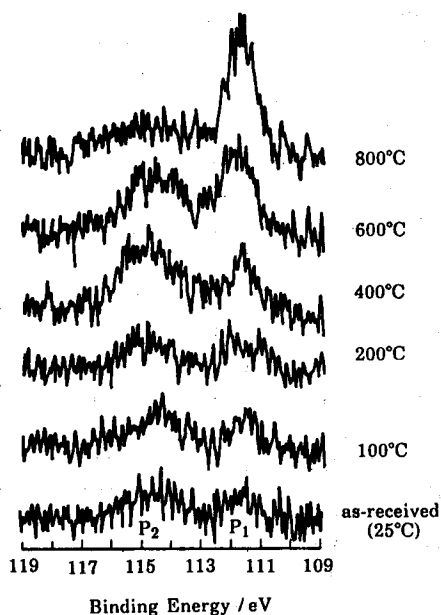


Fig. 5. Be 1s spectra for the as-received hot-pressed beryllium and those after vacuum heating (hold time of heating was 20 min).

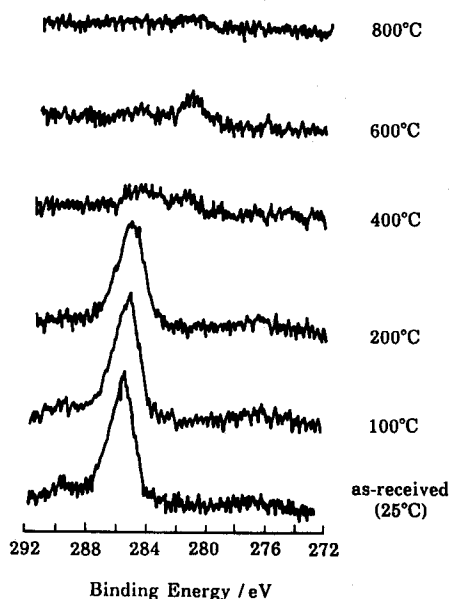


Fig. 6. C 1s spectra for the as-received hot-pressed beryllium and those after vacuum heating (hold time of heating was 20 min).

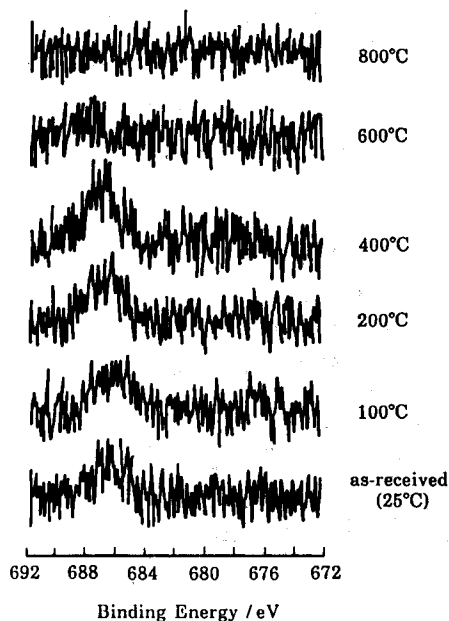


Fig. 7. F 1s spectra for the as-received hot-pressed beryllium and those after vacuum heating (hold time of heating was 20 min).

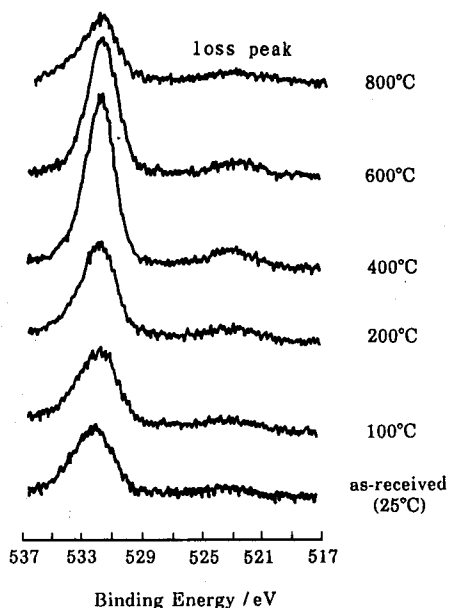


Fig. 8. O 1s spectra for the as-received hot-pressed beryllium and those after vacuum heating (hold time of heating was 20 min).

に290.0 [eV] のピークは消失し, 281.0 [eV] に新しいピークが現れた。Fig.7 は, F 1s のスペクトルである。As-received 試料のスペクトルには, 686.5 [eV] のピークが観測されたが, 600 [°C] の加熱によって消失した。Fig.8 は, O 1s のスペクトルである。As-received 試料のスペクトルには, 532.0 [eV] のピークとロスピークが観測された。532.0 [eV] のピークは, 加熱するに従って大きくなったが, 600 [°C] 以上に加熱すると小さくなり, 800 [°C] では強度が下がるとともにスペクトルの半値幅が広がった。

Fig.9 は, Fig.5~Fig.8 の XPS スペクトルから各スペクトルのピーク面積を求め, 原子感度因子⁹⁾から表面存在比を求め, 加熱温度に対してプロットしたものである。加熱温度の上昇に伴い, Be の増加, C 及び F の減少傾向が認められるが, O についてはそれほど大きな変化が見られなかった。この過程で200~400 [°C] の加熱の間に, Be, O 及び C の分率が急激に変化する現象が観測された。

Fig.10 は, Be⁰ のピーク面積 (P₁) と Be²⁺ のピーク面積 (P₂) から $P_1 / (P_1 + P_2)$ を求め, 加熱温度による金属ベリリウムの分率の変化を示したものである。図の様に加熱温度の上昇とともに $P_1 / (P_1 + P_2)$ は大きくなる傾向があるが, 200~400 [°C] の間にギャップが見られた。また, 800 [°C] 加熱後においても金属ベリリウムの分率は, 70%に満たないことが明らかとなった。

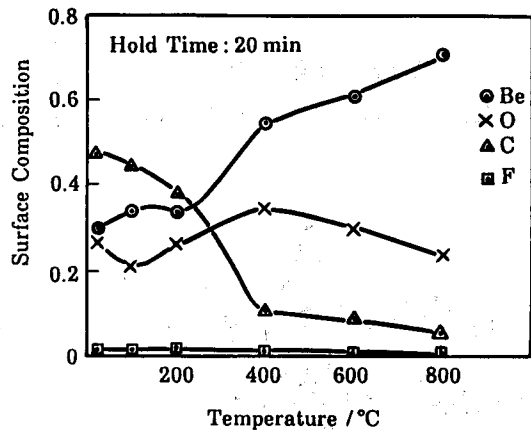


Fig. 9. Changes in the surface composition of hot-pressed beryllium with vacuum heating.

3-2. 重水素打込み・昇温脱離時の表面分析

3-1節で述べた800 [°C] で20 [min] の加熱終了後, 同一試料に対して更に重水素打込みと昇温脱離を行い, 表面状態の変化を調べた。この時の Be 1s の XPS スペクトルを Fig.11 に示す。重水素打込みと昇温脱離を繰り返してもスペクトルの形及びピーク位置とも変化はほとんど見られなかった。また, C 1s, F 1s 及び O 1s のピークについても800 [°C] で20 [min] の加熱によって得られたスペクトルとほぼ同じであった。なお, 同図の

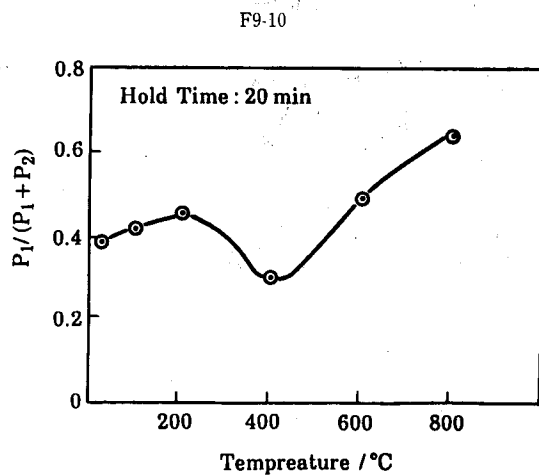


Fig. 10. Relation for peak area (P₁) of Be⁰ and peak area (P₂) of Be²⁺ at each temperature.

Imp 及び Des は、重水素打込み回数と昇温脱離回数を示しており、例えば、(0,0)は800[°C]で20 [min] の真空加熱終了時の試料状態を示し、(2,1)は重水素を1回打込んだ後に1回昇温脱離し、その後に再び2回目の重水素打込みを行った状態を示している。

Fig.12 は Fig.9 と同様な方法で、表面元素の存在比を求め、重水素打込みと昇温脱離に対してプロットしたものである。重水素を打込むとOが増加してBeが減少したのに対し、昇温脱離を行うとOが減少してBeが増加した。

Fig.13 は Fig.10 と同じ方法で $P_1/(P_1+P_2)$ を求めた結果である。打込みによる金属ベリリウム分率の減少及び加熱による増加という変化をしながら、全体としては増加する傾向が認められた。

3-3. 重水素保持量の測定

Fig.14 は、重水素を 7×10^{18} [D/cm] ま

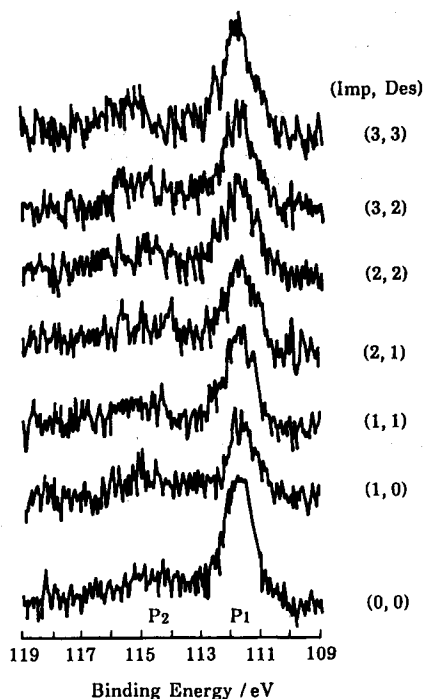


Fig. 11. Be 1s spectra after deuterium implantation and TDS. (Imp. and Des. show number of times about implantation and desorption, respectively)

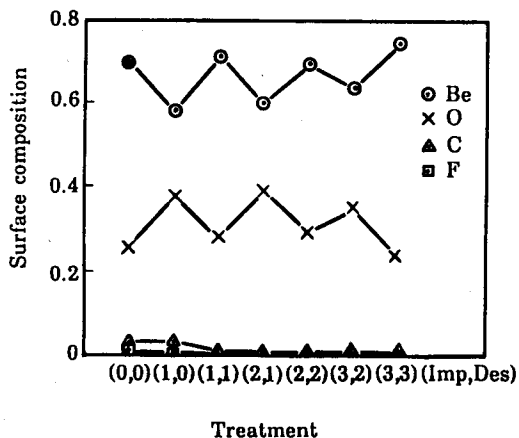


Fig. 12. Changes in the surface composition of hot-pressed beryllium after deuterium implantation and TDS. (Imp. and Des. show number of times about implantation and desorption, respectively)

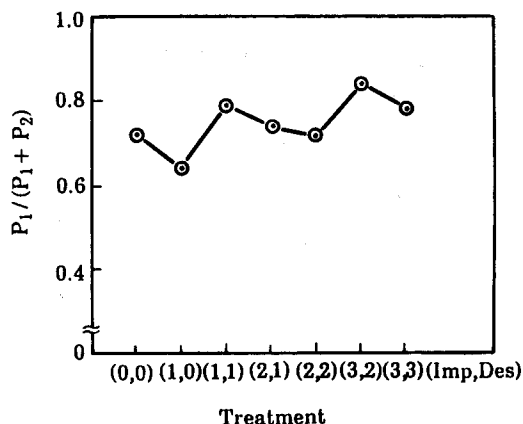


Fig. 13. Relation for peak area(P_1) of Be^0 and peak area(P_2) of Be^{2+} on each Treatment. (Imp. and Des. show number of times about implantation and desorption, respectively)

で打込んだ時の重水素昇温脱離スペクトルである。スペクトルは単一ピークより構成され、ピーク温度は約400 [°C] であった。このスペクトルの横軸は温度で表示してあるが、昇温速度が一定(1.6[°C/s])なので時間に換算でき、重水素の放出量は、スペクトルの時間に対する積分値とQMSの重水素圧力に対する感度及び排気速度の積から求められる。ベリリウム中での重水素の保持量は、重水素がビーム範囲内のみ存在すると仮定し、放出量を重水素打込み時のイオンビーム直径で割り付けることによって求めた。Fig.15 は、重水素打込み量による保持量の変化を示したものである。なお、図の直線は打込まれた重水素が全てベリリウム中に保持(100% retention)された場合を示している。図から明らかな様に、照射量が少ない領域の測定値は100%保持直線上にあるが、照射量が 2×10^{18} [D/cm²]になるとこの直線からはずれて飽和傾向を示す。この飽和値はおおよそ 6×10^{18} [D/cm²]であった。

4. 考 察

4-1. 真空加熱時の表面分析

4-1-1. 材料表面の不純物

真空加熱処理前の試料表面では、C 1s ピークが286.0 [eV] 及び290.0 [eV] に観測されたが、前者はそのピーク位置から吸着 CO によるもの⁷⁾、後者は炭化水素種に由来するもの⁷⁾と考えられる。400 [°C] で20 [min] の真空加熱によってC 1sのピーク強度が減少した理由は、次のように考えられる。一般に、金属表面の吸着炭化水素種は、比較的低温において分解し^{9),10)}、この分解した遊離炭素が気相中の残留水素や水の様な酸素を含む物質と反応し、一部は気相中に放出され¹¹⁾、一部は遊離炭素として試料表面に残留するものと考えられる。このような反応が進行すると、試料表面を覆っていた不純物炭化水素が減少する。Fig.9 に示した200~400 [°C] での表面組成変化は、この様な不純物炭素の急激な減少によるものと考えられる。一方、金属が炭

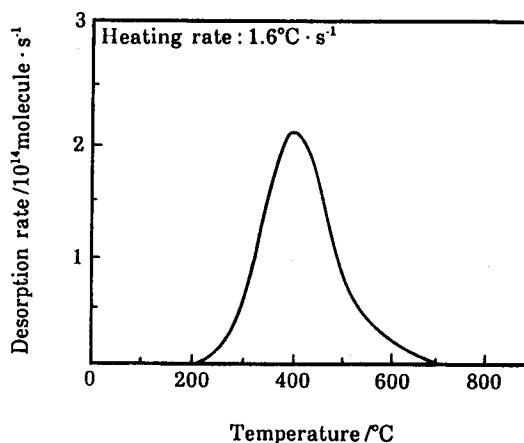


Fig. 14. Desorption spectra for implant fluence at 7×10^{18} [D · cm⁻²]

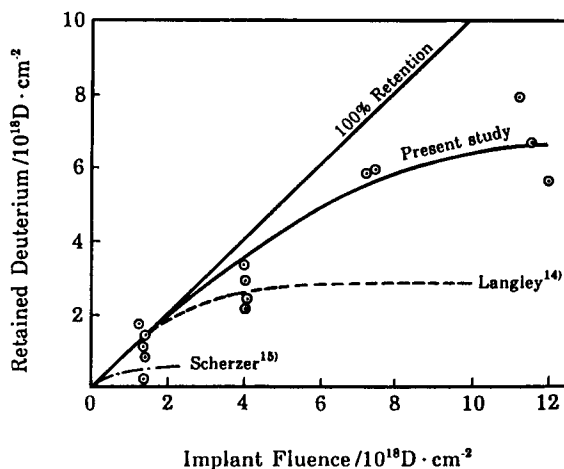
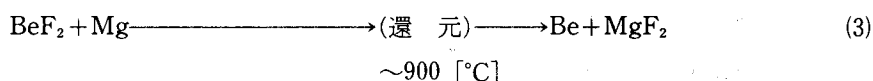
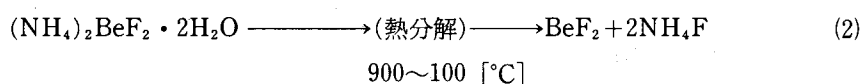
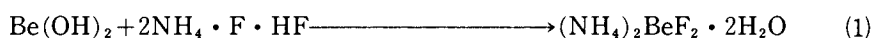


Fig. 15. Retained deuterium as a function of fluence.

化物を生成する場合、炭素は電子受容体となるため、炭素原子の電子密度が大きくなり、C 1s ピークは低エネルギー側にシフトする⁷⁾。ベリリウム炭化物における C 1s ピークの結合エネルギーの報告例は見あたらないが、400~600 [°C] の加熱に見られた 281.0 [eV] のピークは、表面炭素の一部がベリリウム炭化物を形成したためと考えられる。

試料表面に F が観測されたのは、金属ベリリウムの製造工程に関係すると考えられる¹⁾。即ち、金属ベリリウムは①フッ化物の Mg 還元法、②電気鋳造或は③真空鋳造で製造される。高純度のベリリウムを製造する際には②及び③の方法が用いられるが、一般に大量の金属ベリリウムを製造する場合には①の方法が用いられる¹⁾。金属ベリリウムは、硫酸法によって鉍石中から水酸化ベリリウムの形で抽出し、以下に示す化学反応を経て作られる¹⁾。



XPS スペクトルに F が観測されたのは、製造工程に於いて F の一部が試料中に残留したためと考えられる。600 [°C] で 20 [min] 間の真空加熱で F が観測されなくなったのは、気相への脱離(例えば HF)或は BeF₂ の昇華(昇華温度 800 [°C])¹⁰⁾によるものと考えられる。

O 1s ピークは、532.0 [eV] 付近に観測されたが、このピークは、ベリリウム酸化物の酸素によるものである⁸⁾。一方、高結合エネルギー側のショルダーピークは室温での吸着 CO によるものと考えられる。400 [°C] で 20 [min] の真空加熱によって、酸化物の O のピーク強度は大きくなったが、これは先に述べたように試料表面の C 或は F の表面存在比が小さくなり、相対的に O のピーク強度が大きくなったと考えられる。また、ショルダーピークが消失したのは、吸着 CO が脱離したためと考えられる。これは、炭素の測定結果と一致している。なお、800 [°C] における O のピークに再びショルダーピークが観測されたのは、測定装置内の残留ガスである CO の再吸着によるものと考えられる。

4-1-2. ベリリウムの真空加熱にともなう表面状態の変化

As-received 試料表面では、Be⁰及び Be²⁺の比率は 2:3 であったが、この試料を真空加熱すると Be⁰の比率が増加し、800 [°C] で 20 [min] の真空加熱時は 2:1 となった。即ち、試料を真空加熱することで、試料表面に於ける金属状態のベリリウムの分率は増加した。この原因について以下に考察する。単結晶ベリリウム中での自己拡散係数は c-軸方向およびこれに垂直な方向でほとんど変化なく、 $D = 0.65 \cdot \exp(-38 \times 10^3 / RT)$ [cm²/s] で表

される¹²⁾。これは、一次元方向には400 [°C] で20 [min] 間の加熱でおよそ 2×10^{-5} [cm] 移動できることを示している。即ち、この程度の温度においてもベリリウムの拡散速度は大きく、多結晶体である試料の粒界或は表面拡散が生じ、その結果としてベリリウムの表面偏析が生じるものと考えられる。さらに、ベリリウム炭化物に由来する281.0[eV]のピークが高温での真空加熱で観測されなくなった理由も、試料表面での金属ベリリウムの偏析によるものと考えられる。しかし、800 [°C] の真空加熱後においても試料表面には酸化ベリリウムが観測された。試料の表面では、ベリリウムの蒸気圧が800 [°C] で 7×10^{-5} [Torr]¹³⁾と高いため、ベリリウムの蒸発と拡散によるベリリウムの偏析が同時に起こっていると考えられる。このことから、ベリリウムが拡散によって表面に偏析しても、一部が蒸発するために酸化ベリリウムが観測されたと考えられる。また、Fig.12 及び Fig.13 に示された金属ベリリウムの増加傾向も、ベリリウムの蒸発と拡散による偏析が平衡状態に近づきつつあると考えれば説明することができる。以上の考察から、真空加熱のみで試料表面を完全に清浄化することが極めて困難であることが分かる。

4-2. 試料中での重水素保持量

重水素打込み前後において試料表面をXPSで測定すると、打込みによってわずかではあるが酸化ベリリウムの生成が認められた(Fig.12 及び Fig.13)。また試料表面の全酸素量は、常に重水素打込み前に比べて打込み後の方が増加した(Fig.12)。Fig.12 のOが800[°C] で2 [min] の加熱で減少したことは、表面炭素の増加が認められないこと及びベリリウム酸化物の増加も顕著でないことから、主として残留 H₂O の吸着によるものと考えられる。また Langley¹⁴⁾によれば、H₂O や CO など酸素を含む残留ガス圧がおよそ 2×10^{-3} [Torr] 程度の悪い真空条件下で重水素打込み実験を行うとベリリウム表面は著しく酸化される。これらの結果はベリリウムの表面状態が真空条件、特に酸素を含む H₂O や CO の存在に大きく影響されることを示している。

Fig.15 の様に試料に打込まれた重水素は、打込み量の小さい領域においてはほぼ100% が試料中に保持されたが、打込み量が 1×10^{19} [D/cm²] 付近で飽和傾向を示した。

ベリリウム及び酸化ベリリウムに対する同様な実験は、Langley¹⁴⁾及び Scherzer¹⁵⁾によって行われているが、彼らは重水素保持量を加速器を用いた方法により測定している。この結果を Fig.15 の点線及び一点鎖線で示す。酸化ベリリウムに対する Scherzer の結果では飽和値はおおよそ 5×10^{17} [D/cm²]、ベリリウムを試料とした Langley の測定では 2×10^{18} [D/cm²]である。このことから酸化ベリリウムの重水素の保持量が金属ベリリウムより小さいことが分かる。Langley の実験では上述の様に真空度が悪いため、ベリリウム試料表面はほとんど酸化ベリリウムに覆われている¹⁴⁾。本研究と Langley の結果は、実験条件及び測定方法が異なるので直接比較できないが、Langley の結果が本研究の結果より小さいのは表面の酸化ベリリウムが原因の一つと考えられる。

ベリリウムを核融合実験装置の第一壁やリミッター材等として使用する場合、真空条件は本研究よりきわめて劣るものと考えられる。また、プラズマから漏れ出した燃料粒子及びその他の不純物による照射を受けて、更に清浄表面とはほど遠い状況になる。本研究の結果から、燃料のリサイクリングやインベントリー評価を行う上で、試料の表面状態が大きく影響を及ぼすと結論される。

5. まとめ

ホットプレスベリリウムの真空加熱にともなう表面状態の変化と、800 [°C] で20 [min] の真空加熱処理後の試料にイオン照射した時の重水素の保持量について調べ、以下の知見が得られた。

1. 炭素系の表面不純物は、400 [°C] で20 [min] の真空加熱によりほぼ消失する。この原因は、Cの一部が気相に脱離し、他は内部へ拡散したためと考えられる。
2. 真空加熱により表面に金属ベリリウムが増えたが酸化ベリリウムもわずかに観測された。これは試料表面に於てベリリウムの蒸発と拡散によるベリリウムの表面偏析が起こるためと考えられる。よって、真空加熱のみで試料表面を完全に清浄化することは極めて困難であると考えられる。
3. ベリリウムの表面状態は、真空条件、特に酸素を含む H₂O や CO に著しい影響を受けるとともに表面の酸化状態によって重水素保持量が変化する。
4. 重水素保持量は表面における金属ベリリウムの分率が多いほど大きくなる傾向が認められた。

今後の検討課題は水素同位体(特にトリチウム)の捕獲及び脱離機構について、表面状態の影響を考慮した上で検討することである。

参考文献

- 1) A. J. Stonehouse, J. Vac. Sci. Technol., A4(1986)1163.
- 2) J M T R照射ハンドブック, (1987).
- 3) 東稔達三ほか, JAERI-M 87-017(1987).
- 4) P. H. Edmonds, P. Mioduszewski, J. B. Roberto, R. D. Watson and M. F. Smith, J. Nucl. Mater., 128/129(1984)422.
- 5) P. H. Rebut and K. J. Dietz, in Proceeding of the 12th Symposium on Fusion Technology, 1 (1983)85.
- 6) 芦田完, 市村憲司, 松山政夫, 三宅均, 渡辺国昭, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, 1 (1981)25.
- 7) K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, C. Nording and K. Siegbahn, Phys. Scripta, 1 (1970)277.

- 8) C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg, Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Perkin-Elmer Corp., (1979).
- 9) K. Ichimura, M. Matsuyama and K. Watanabe, J. Vac. Sci. Technol., **A5** (1987) 220.
- 10) 化学便覧 **改訂2版**, 日本化学会編, 丸善(株).
- 11) R. T. Yang and K. L. Yang, Carbon, **23**(1985)537.
- 12) D. M. Dupony, J. Mathie and Y. Adda, Mem. Sci. Rev. Met., **63**(1966)481.
- 13) 表面物性工学ハンドブック, 小間 篤, 八木克道, 塚田 捷, 青野正和, 丸善(株).
- 14) R. A. Langley, J. Nucl. Mater., **85/86**(1979)1123.
- 15) B. M. U. Scherzer, R. S. Blewer, R. Behrish, R. Schulz, J. Roth, J. Borders and R. Langley, J. Nucl. Mater., **85/86**(1979)1025.