

## 熱分解黒鉛と重水素イオンの 化学的相互作用

芦田 完\*・市村 憲司\*\*・松山 政夫\*\*  
三宅 均\*\*・渡辺 国昭\*\*

\* 富山市五福3190

富山大学 R I 総合実験室

\*\* 富山市五福3190

富山大学トリチウム科学センター

## Chemical Interactions between a Pyrolytic Graphite and Ion-implanted Deuterium

K. Ashida,\* K. Ichimura,\*\* M. Matsuyama,\*\* H. Miyake,\*\* K. Watanabe\*\*

\* Radio-isotope Laboratory, Toyama University, Gofuku 3190, Toyama 930, Japan

\*\* Tritium Reserch Center, Toyama University, Gofuku 3190, Toyama 930, Japan

(Received February 22, 1982)

Pyrolytic graphite is one of the candidate materials for the first wall of the controlled thermonuclear reactors. Tritium recycling in graphite is one of the important problems for applying the graphite to the first wall. In order to investigate the fundamental processes of the recycling, deuterium ions (5keV) were implanted into a pyrolytic graphite and chemical states of the implanted deuterium were investigated by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and secondary ion mass spectrometry (SIMS).

In SIMS spectra, molecular ions such as  $CD^+$ ,  $CD_2^+$ ,  $CD_3^+$ ,  $C_2D^-$  appeared due to the implantation. No molecular ions above  $C_3$ -group was detected. XPS measurements revealed that Cls peak gradually shifted to higher energy side approaching to a constant value (0.4eV) with the increase of the incident deuterium-ion fluence. The results indicate that a part of deuterium implanted into the graphite binds chemically with the carbon atoms and the deuterium exists as  $C_2$ -D or C-D in the graphite.

## 1 緒 言

熱分解黒鉛をはじめとする炭化物系低原子番号化合物は、核融合プラズマの汚染防止の観点から核融合炉第一壁材料として注目されているが、現実にそれらを使用する場合、プラズマ汚染防止の観点からは化学スパッタリングの影響を無視できない<sup>1)</sup>。また、トリチウムおよび重水素のリサイクリングの立場からの特性評価も不可欠である。一般に、これらの材料中における水素同位体の拡散の活性化エネルギーは大きく、第一壁の温度として想定されている500℃程度の高温においても、その拡散速度は極めて遅い<sup>2)3)</sup>。これらの現象は黒鉛あるいはその他の材料中に打ち込まれた水素が炭素原子と化学結合することに起因するものと考えられているが、その結合状態は明確ではない<sup>4)</sup>。しかしながら、炭化物系低原子番号材料の第一壁での化学スパッタリングおよび核融合燃料のリサイクリングの機構を明らかにするためには、これらの材料中に打ち込まれたトリチウムおよび重水素の存在状態を明らかにすることが重要である。

筆者らは、熱分解黒鉛、炭化ケイ素、炭化チタン等の材料に $^3\text{He}(n, p)^3\text{H}$ 反応を利用してトリチウムを打ち込み、その存在状態を調べている。本研究は、その対照及び予備実験として行ったもので、清浄な熱分解黒鉛表面に5KeVの重水素イオンを照射し、黒鉛中に打ち込まれた重水素の存在状態を軟X線光電子分光法(XPS)および、二次イオン質量分析法(SIMS)により測定した。

## 2 実 験

### (1) 装 置

使用した装置の概略を図1に示す。装置は試料の交換および、前処理を行うための試料処理室と測定室とから成っている。試料処理室の排気には、クライオポンプ(400ℓ/sec[D<sub>2</sub>])およびバルクゲッターポンプ(250ℓ/sec[D<sub>2</sub>])を用いる。バルクゲッターポンプは水素同位体の精製にも用いられる。測定室はスパッターイオンポンプ(600ℓ/sec[D<sub>2</sub>])およびターボモレキュラーポンプ(80ℓ/sec[D<sub>2</sub>])により排気され、装置全体はオイルフリーで、通常 $5 \times 10^{-10}$ Torr以下に保たれている。

測定室には、二次イオン質量分析装置(SIMS)および、軟X線光電子分光装置(XPS)が装備されている。SIMSはExtranuclear Labs.社製の四重極質量分析器(19mmφロッド, 1.5MHz)とPhysical Electronics社製イオン銃(PHI04-191型)より構成されている。XPSはPhysical Electronics社製(PHI15-255型)で、ダブルパス型CMA分析器が用いられている。

### (2) 操 作

試料としては、日本カーボン(株)社製の熱分解黒鉛(PG-A)を用いた。その密度は2.2g/cm<sup>3</sup>,

熱分解黒鉛と重水素イオンの化学的相互作用

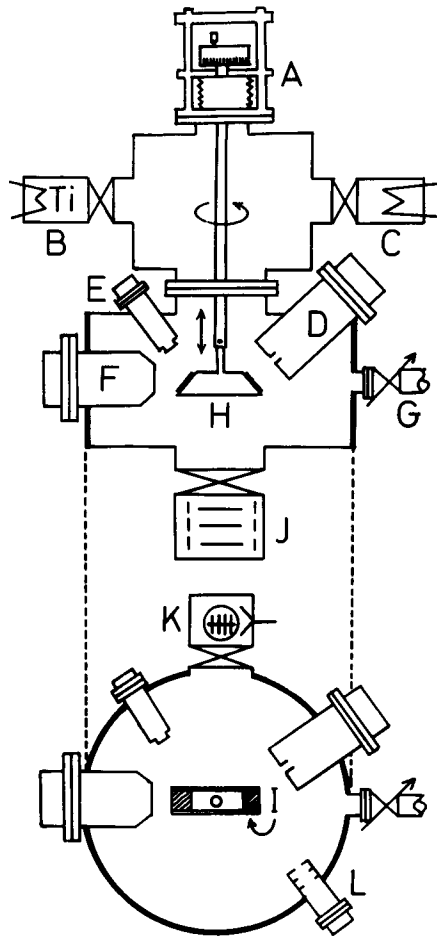


Fig.1 XPS-SIMS combined system:

- (A) Manipulator;
- (B) Bulk getter pump;
- (C) Cryogenic pump;
- (D) SIMS (QMS);
- (E) X-ray source;
- (F) XPS (CMA);
- (G) Gas-inlet;
- (H) Sample holder;
- (I) Sample;
- (J) Sputter ion pump;
- (K) Turbo molecular pump;
- (L) Ion gun;

大きさは $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ である。試料の両端にタンタル製の電極を取り付け、このタンタル電極をサンプルホルダーにねじ留めした。これを直接通電（最大5 V, 45 A）することにより $900^\circ\text{C}$ まで加熱できる。なお、その温度はタンタル電極に点溶接したW/W-Re(3%)熱電対により測定した。

重水素は昭和電工(株)製で純度は98%、また、SIMSのプロープに用いたアルゴンは、東亜合成化学工業(株)製で純度は99.99%である。これらのガスは銅管( $\frac{1}{4}$ インチ)を通して装置に導入した。使用の前には、その都度銅管内を重水素またはアルゴンにより十分に置換した。さらに使用の前後には、四重極質量分析器により不純物の混入が無いことを確認した。イオン照射には前述のイオン銃を用いた。イオン照射を行う前には、その都度試料を $900^\circ\text{C}$ で5分間加熱脱ガスし、その後室温まで放冷した。次いで、クライオポンプおよびイオンポンプを閉じ、リークバルブより重水素を $1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 導入し、室温でイオン照射を行った。この間、重水素はバルクゲッターポンプおよびターボモレキュラーポンプにより連続的に排気されている。イオン照射の際の加速電圧は5 KV、ビームの直径は3 mmで、イオン電流は $26 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。ビームの直径およびイオン電流は、ファラデー

カップで測定した。イオンビームの試料表面に対する入射角度は $60^\circ$ である。重水素イオンのフルエンス率は $2 \times 10^{14}$  ions/cm $^2$ ・secで、試料への重水素イオンの照射量は、 $3.6 \times 10^{17}$  ~  $2.2 \times 10^{18}$  ions/cm $^2$  の間で変化させた。

SIMS測定のプロープとしては、アルゴンイオンを用いた。リークバルブよりアルゴンを $8 \times 10^{-6}$  Torr 導入し加速電圧5KVで測定した。このときのイオン電流は $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、ビームの直径は4 mmで、試料表面に対する入射角は $60^\circ$ である。

XPS測定には、プロープとしてMgK $\alpha$ 線(1253.6eV)を用いた。XPS測定時の圧力は $10^{-9}$  Torr 以下である。

### 3. 結果と考察

図2は試料の清浄化前後におけるXPSスペクトルを示したものである。清浄化処理前の表面には不純物として酸素が存在している。これを $900^\circ\text{C}$ で脱ガスすると、O1sピークが消失しC1sピークのみが観測され、加熱脱ガスのみで清浄表面が得られることが知られた。またこの清浄表面のC1sピークを分解能を上げて観測したときのスペクトルは、Siegbahnら<sup>5)</sup>が測定した清浄表面のものとは一致した。ただし Au4f  $\frac{7}{2}$ のピークを結合エネルギーの

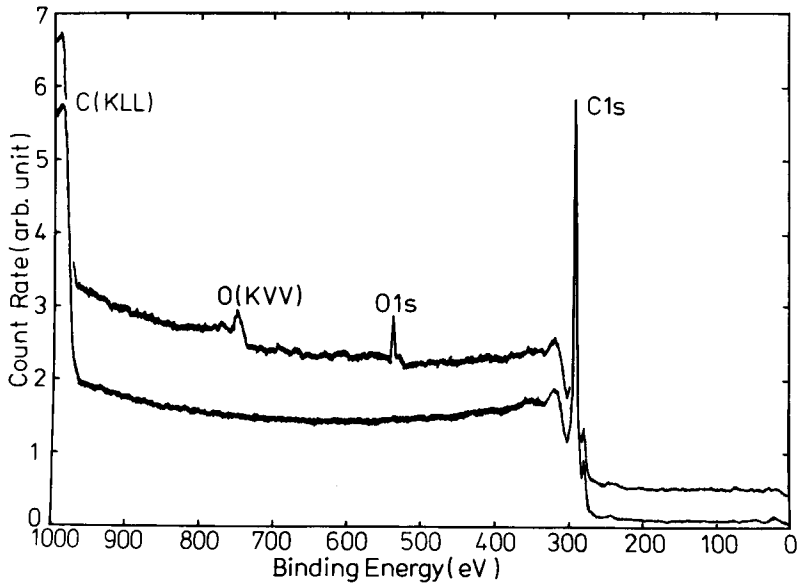


Fig.2 XPS spectra of the graphite before and after the deuterium-ion implantation

基準として、このピークの位置を83.8eVとした<sup>6)</sup>

図3は、このようにして得られた清浄表面に重水素イオンを約 $4 \times 10^{17}$  ions/cm $^2$ 照射したときのXPSスペクトルを示したものである。照射前のC1sの結合エネルギーは284.5eV

であるが、照射後には約0.2eV 高エネルギー側にシフトした。また C1s ピークの半値幅も増加することが知られた。これを900°C で5分間加熱脱ガスすると、スペクトルは照射前のものと一致した。Wright ら<sup>7)</sup>によれば、黒鉛に重水素あるいはその他のイオンを照射すると表面の一部は照射損傷を受けて非晶質になるが、その回復には1000°C で数時間を要する。また Sone<sup>8)</sup>によれば、数 KeV の水素イオン照射により黒鉛中に生成した損傷は1000°C、数時間程度の焼きなましによっては完全に消失しない。これらのことを考慮すると、ここで検出された C1s ピークのシフトは照射損傷によるものではなく、化学結合の生成による化学シフトであると考えられる。

図4は、重水素イオンの照射量と C1s の化学シフトの関係を示したものである。化学シフトは照射量が約  $1 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup> に達するまでは、照射量にほぼ比例して大きくなるが、それ以上では約0.4eV と一定値を示した。この結果は重水素の注入に伴い黒鉛内にはある種の C-D が生じ、その濃度が照射量に比例して増加すること、および照射量が先に述べた値に達したところで飽和することを示している。他方 Doyle ら<sup>9)</sup>は室温に保った黒鉛に 1.5KeV の重水素イオンを照射したときの重水素の吸蔵量を測定し、その照射量が  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> に達すると黒鉛中で重水素が飽和することを報告している。この値は先に述べた C1s の化学シフトの飽和照射量の約  $\frac{1}{5}$  である。両者の値はかなり異っているが、この相違は①本研究では加速電圧が 5KV で Doyle らのものより大きく、そのため黒鉛中での重水素の飛程がより大きくなることおよび② Doyle らは重水素の全吸蔵量、すなわち黒鉛中に打ち込まれた重水素の全量を測定しているのに対し、本研究では XPS により 20~50 Å の表層を測定していること、③試料の前処理条件の相違等に基づくものと考えられる。

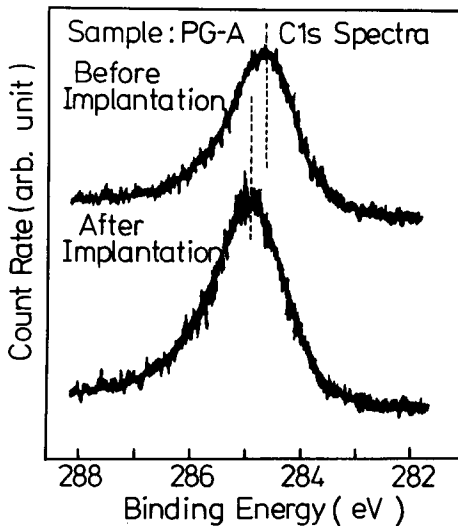


Fig.3 Chemical shift of C1s peak due to the deuterium-ion implantation at room temperature

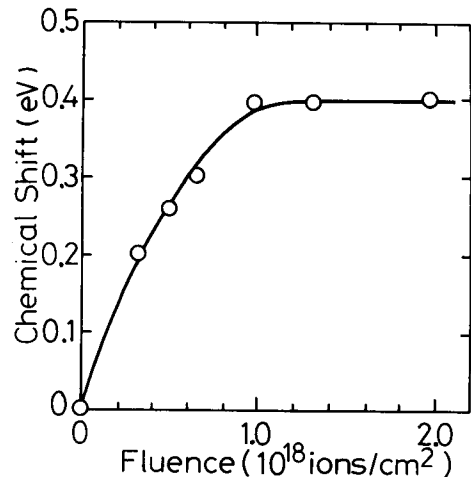


Fig.4 Variation of the chemical shift with the deuterium-ion fluence

Siegbahnら<sup>10)</sup>は種々の炭化水素化合物によるC1sの化学シフトとPaulingの電気陰性度に基づく電荷量との間には比例関係があることを見出している。これによれば、0.4eVの化学シフトに対する炭素の電荷密度の変化は、sp<sup>2</sup>軌道では+0.05, sp<sup>3</sup>軌道では+0.03である。Dovesiら<sup>11)</sup>は黒鉛中の炭素と水素が結合した場合の炭素の電荷密度を結晶軌道NDO近似により計算し、C2pzとH1sによるC-H結合が生じたときには炭素の電荷密度が+0.03変化することを報告している。また、Paulingの電気陰性度に基づいて、黒鉛のC2pz軌道にH1s軌道が結合したとして電荷の変化量を計算すると、+0.04の値が得られる。これらのことを考慮すると、本研究で見出されたC1sの化学シフトは、C-DあるいはC<sub>2</sub>-D型の結合の生成によるものと考えられる。しかしながら、CD<sub>x</sub>型の化学結合によるC1sの化学シフトは比較的小さく<sup>10)</sup>、XPSの測定のみからはその化学種を固定することは困難である。その一助としてSIMSによる同定を試みた。

図5は清浄表面および重水素を $3.7 \times 10^{17}$ ions/cm<sup>2</sup>照射した試料表面のSIMSスペクトル

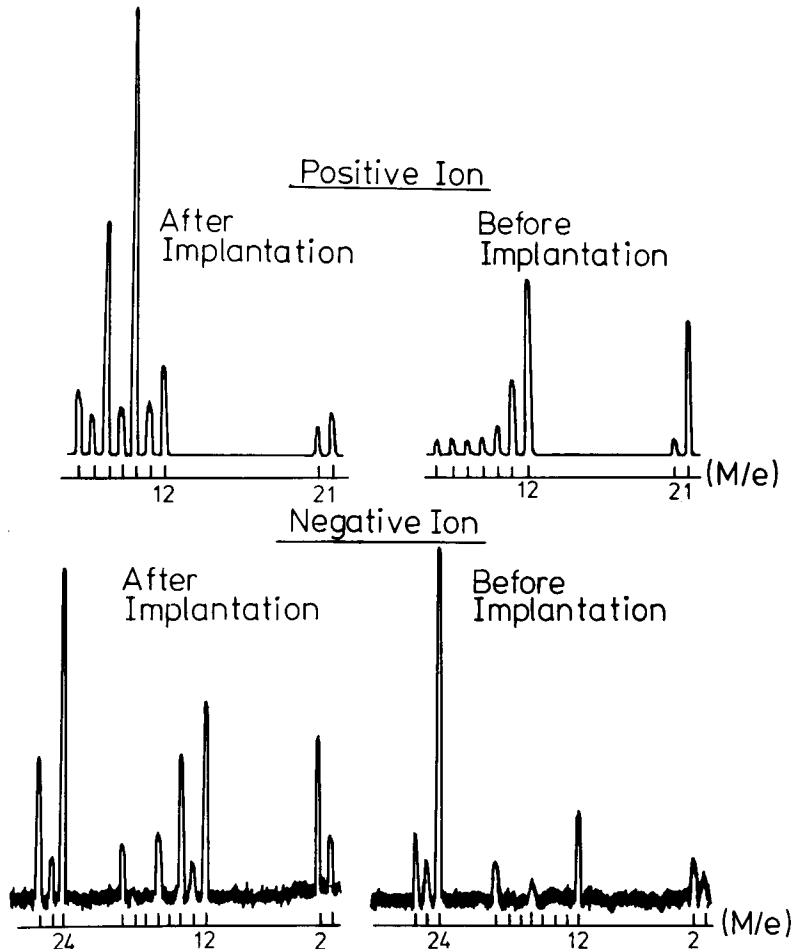


Fig.5 SIMS spectra of the graphite surface before and after the deuterium ion implantation at room temperature

の一例である。清浄表面では、 $C^+$ 、 $C_2^+$  のピーク強度が大きく、 $CH_x$  ( $X=1\sim 3$ ) 型の化合物イオンの強度は小さい。それに対して、重水素を照射した試料では、 $CD^+$ 、 $CD_2^+$ 、 $CD_3^+$ 、 $C_2D^-$  等の化合物イオンのピークが大きな強度で観測された。しかし  $C_3$  以上の  $C_nD_x$  ( $n\geq 3$ ) 型化合物イオンは観測されなかった。Benninghoven<sup>12)</sup> は金属表面に吸着した種々の有機化合物を SIMS で測定するとその負イオンスペクトルにはマトリックス分子種があらわれることを報告している。同様な結論は Mohri ら<sup>13)</sup> によっても得られている。したがって本研究で検出された  $CD^-$ 、 $C_2D^-$  はマトリックス分子に対応するものと考えられる。

#### 4. まとめ

核融合炉第一壁材料の重水素およびトリチウムのリサイクリングに関連して、熱分解黒鉛に重水素イオンを照射し、その中に打ち込まれた重水素の存在状態を XPS-SIMS により測定した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 重水素イオンの照射に伴い、熱分解黒鉛の Cls の結合エネルギーは高エネルギー側にシフトする。
- (2) シフト量は重水素イオンの照射量が  $1 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup> 以下では照射量にほぼ比例するが、それ以上では一定値 (0.4eV) となる。
- (3) XPS および SIMS の測定結果は、室温で熱分解黒鉛中に打ち込まれた重水素が  $C_2-D$  あるいは  $C-D$  型の結合をしていることを示している。

なお本研究は一部科学研究費、エネルギー特別研究 (核融合: 「第一壁における水素同位体透過ならびに、リサイクリング過程に関する研究」) の援助を受けて行われた。

#### 文 献

- 1) Shikama, K., Saidoh, M., Nakamura, K., Yamada, R., and Murakami, Y., *J. Nucl. Mater.*, **98** (1980) 270-278.
- 2) Fisher, P. G., Hecker, R., Rörig, H. D., and Stöver, D., *J. Nucl. Mater.*, **64** (1977) 281-288.
- 3) Malka, V., Rörig, H. D., and Hecker, R., *Proc. Tritium Technol. in Fission, Fusion Isotopic Appl.*, (1980) 102.
- 4) Gotoh, Y., *J. Nucl. Sci. Technol.*, **18** (1981) 641-643.
- 5) Hamlin, K., Johansson, G., Gelius, U., Nordling, C., and Siegbahn, K., *Phys. Scr.* **1** (1970) 277.
- 6) Nefedov, V. I., V. Saiyn, Ya., Leonhardt, G., and Sheibe, R., *J. Electro Spectrosc. Relat. Phenom.*, **10** (1977) 121.
- 7) Wright, R. B., Varma, R., Geruen, D. M., *J. Nucl. Mater.*, **63** (1976) 415-421.
- 8) Sone, K., private communication.
- 9) Doyle, B. L., Wampler, W. R., Brice, D. K., and Picraux, S. T., *J. Nucl. Mater.*, **93 & 94** (1980) 551-557.

- 10) Siegbahn, K., Nodling, C., Fahlman, A., Nordberg, R., Hamlin, K., Hedman, J., Johansson, G., Bergmark, T., Karlsson, S., Lindgren, I., Lindberg, and B., *Nova. Acta. R. Soc. Sci. Uppsal.*, Ser. IV, **20** (1967).
- 11) Dovesi, R., Pisani, C., Ricca, F., and Roetti, C., *J. Chem. Ppys.* **65** (1976) 4116.
- 12) Benninghoven, A., *Surface Sci.*, **35** (1973) 427-457.
- 13) Mohri, M., Kakibayashi, H., Watanabe, K., and Yamashina, T., *Appl. Surface Sci.*, **1** (1978) 170-185.