TEM-EELS 法による黒鉛の 電子照射誘起構造変化

武 藤 俊 介* 田 辺 哲 朗**

1. は じ め に

自然界を構成する物質中で、炭素を含む物質が様々な局面において重要な役割を果たしていることは枚挙にいとまがない。特に炭化水素を基調とする有機物の多様性は炭素原子の持つ化学結合の柔軟性に一部を負っているといっても過言ではなからう。炭素化合物を持ち出すまでもなく、炭素原子のみで構成された分子だけとりあげてみても、古くからダイヤモンドと黒鉛、そして近年爆発的な進展を見せている C_{60} に代表されるフラーレン族やナノチューブなどその美しい構造の多様性において他の元素と一線を画している。

一般に炭素原子同士の結合が sp , sp^2 , sp^3 混成と呼ばれる三種類の共有結合をとりうる事は高校の化学の授業で習うとおりである。常温常圧で安定な黒鉛の構造は六方晶系に属し、 sp^2 - σ 結合で硬く結び合わされた平面ハニカム構造(基底面)が van der Waals 力(π 結合)で積み重なったものである。この黒鉛の基底面に種々の欠陥構造が含まれる場合に対して近年多くの理論的な研究がなされつつある⁽¹⁾。これはフラーレンやナノチューブがこの平面構造にトポロジカルな欠陥を導入して立体的に再構成をしたものだからである⁽²⁾。

炭素材料は、主に軽くて硬いという性質を利用して実用化されているだけでなく、高エネルギー粒子線照射による放射化断面積が小さいこと、高温で使用できることなどから核融合炉壁などのエネルギー材料としても有望視されてきた。本稿では原子炉・核融合炉材料の照射損傷の基礎的理解を目的

として始められた研究が、図らずも黒鉛平面構造の多様性を反映した固相間相転移という観点へと発展しつつある最近の成果を報告する⁽³⁾⁻⁽⁹⁾。キーポイントは弾き出し損傷によって誘起された化学結合変化にある。

2. 黒鉛の電子照射損傷過程のモデル

炭素材料は原子力材料として既に実際に使用されており、黒鉛そのものの照射損傷の基礎研究も古くから続けられている。その中でも岩田らによる電子照射損傷の定量的な実験報告は、この分野の先駆的仕事としてきわめて意義深い⁽¹⁰⁾。その後黒鉛の粒子線照射下における損傷のモデルが空孔対や格子間原子クラスターを仮定して提唱されているが⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁴⁾、必ずしも実験的に実証されたとは言い難い。またこれらのモデルは主として金属の照射損傷過程との類推において構築されており、黒鉛特有の結晶構造異方性および化学結合性の変化を十分に考慮に入れていない。この辺りの事情については過去に本会報に詳しく解説されているので参照していただきたい⁽¹⁵⁾。

電子照射における弾き出し損傷のしきいエネルギーは約 120 keV[†] と見積もられ、室温では約 1 dpa^{††} の照射で電子回折図形がハローパターンになる⁽¹⁶⁾。このような観察は劈開による試料作成の容易さから c 軸入射に限られていた。しかし図 1 を見て欲しい。これは電子照射に伴う黒鉛基底面の積層の変化をとらえたものである。この方向からの観察では 1 dpa でもまだ 0002 回折斑点は比較的シャープなままであ

* 名古屋大学助教授；理工科学総合研究センター(〒464-8601 名古屋市千種区不老町)

** 名古屋大学教授；理工科学総合研究センター

Electron-Irradiation-induced Structural Change of Graphite Studied by TEM-EELS Method; Shunsuke Muto, Tetsuo Tanabe(Center for Integrated Research in Science and Engineering, Nagoya University, Nagoya)

Keywords: *graphite, electron irradiation, electron energy-loss spectroscopy, fullerene, chemical bonding, extended energy-loss fine structure, high resolution transmission electron microscopy, energy-loss near edge structure*

† 1 eV $\approx$ 1.6×10^{-19} J

†† displacement per atom の略。照射で導入された全フレンケル対数の全原子数に対する比率。この比率が 1 であること、すなわち結晶中の全原子が平均して 1 回跳ね飛ばされる照射量を 1 dpa という。

1998年4月13日受理

る．対応する格子像でも基底面は寸断され湾曲しているにもかかわらず，層状構造が全体として保たれていることがわかる．また先の0002回折斑点の位置から基底面間隔が測定でき，その照射に伴う変化をプロットしたものが図2である．照射初期にはこの基底面間隔は急激に増加しその後約1 dpa

図1 電子照射下におけるカーボンウィスカーの格子像と対応する電子回折図形の変化．観察される格子面は基底面積層を表す．

図2 電子回折図形から求めた黒鉛の基底面間隔の電子照射に伴う変化．

程度では飽和値に達する．類似のインターカーレーション層状化合物の層間距離が層間に存在する不純物原子の量に比例することを考えると⁽¹⁸⁾，この場合も層間へとはじき出された自己格子間原子の蓄積と解釈することが一般的であろう．しかし，11%にも達する格子膨張をもたらすためには相当密度の格子間原子が必要となる．電子顕微鏡回折コントラスト像では格子間原子集合体は観察されず，たとえ格子間原子が層間に蓄積していたとしても観察可能なクラスターには成長しない⁽¹⁹⁾．我々は格子像の詳細な解析を行ったが⁽³⁾，観察される層間膨張に見合う格子間原子のコントラストは観測できず，むしろ基底面内の構造変化がもたらした電子構造変化が基底面間隔を変えていると結論した．

これらの実験結果において最も特徴的なことは，電子照射によって基底面内は無秩序な構造に変わっていくにもかかわらず，基底面間は周期構造を保っていることである．このような黒鉛の照射に伴う構造変化の著しい異方性はどのように理解するべきであろうか．

小池らは同様の格子像の観察から，基底面の折れ曲がった構造に対してフラーレン分子のような奇数員原子環が局所的に生成したモデルを提案した⁽²⁰⁾．弾き出し損傷で形成されたこのような構造単位は大きな歪みを伴うため，数ナノメートルサイズに細分化されて徐々に互いにランダムな方位を向くであろう．このようなナノ結晶子の集合体を基底面に垂直な方向から見れば，確かにハローパターンを生ずるに違いない．しかし，化学結合性はあくまで基本的には sp^2 混成軌道であるので層状構造は保たれる．これは大変もっともらしく魅力的なモデルであるが，実際にこのことを実証するにはどうしたらよいのだろうか？

回折結晶学的手法は基本的に二体分布を与えるのみなので，粒子線照射によって長距離の並進対称性を失った構造をユニークに決定することはできない．ハローパターンから我々が知りうるのはせいぜい動径分布関数と呼ばれる一次元の量であり，これはある原子の周りの原子間距離に対する平均の原子分布を示すものにすぎない⁽²¹⁾．しかし金属とは異なり，炭素原子同士を結ぶ共有結合は歪みだけでは大きく結合長を変えることができない．実際，第一原理計算によるとフラーレン分子の炭素間結合はその状態に応じて結合長が決まってしまう⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾．このことから動径分布関数を正確に求めて結合長の変化を捉えることができれば，それがすなわち求める化学結合状態の変化を捉えたことに他ならない．

一般にはハローパターンの波数に対する強度をフーリエベッセル変換することによって動径分布関数は得られる．我々は等価な手法として，電子エネルギー損失分光(EELS)における EXELFS の測定を行った．また更に構造の二次元投影像としての高分解能電子顕微鏡(HREM)観察を行い，具体的な損傷モデルの構築を試みた．

3. EXELFS の原理と測定および解析

EXELFS(Extended Energy-Loss Fine Structure)は図3に示す如く，内殻励起吸収スペクトルの高エネルギー側に広

く現れる弱い振動構造を指し、これに対し吸収端近傍の微細構造を ELNES (Energy-Loss Near Edge Structure) とい(25), これらは X 線吸収スペクトルの EXAFS, XANES と基本的に等価な構造である。前者は運動エネルギーを持った励起電子が周囲の原子により後方に散乱され、進行波と散乱波との間の干渉効果によりスペクトルに生じる振動構造と解釈されており、非晶質などの乱れた構造を原子動径分布関数によってキャラクタライズするために有効な手法である。一方後者は励起された電子が非占有の束縛状態へ遷移した際に生じる構造であり、励起準位状態密度を反映するので励起原子近傍の対称性や結合状態あるいは原子価数などに敏感である(26)。近年、特に非占有状態密度を計算する優れた手法が考案され、ELNES の解析は飛躍的に進歩した(27)(28)。一方 EXELFS は解析法が確立しているにもかかわらず、あまり利用されていないのが現状である。これは高い S/N 比を持つデータ取得やその後のデータ解析のために多くのノウハウが必要なせいであろうが、X 線吸収分光に比べ次のような利点を持っている(29)(30)。(1)現時点で X 線吸収スペクトルの測定困難な軽元素 ($Z < 15$) の K 殻吸収端スペクトルを比較的容易に取得することができる。(2)プローブ径をサブミクロン領域まで絞ることができるので少量の試料でよい。あるいは局所分析が可能である。(3)放射光のような大型の施設を必要としない。

図 3 を参照して、まず取得された K 殻吸収端スペクトルの低エネルギー側に広がるスペクトルを外挿してバックグラウンドの除去を行う。こうして得られた吸収端スペクトルの高エネルギー側(吸収端から約 50 eV 以上の領域)をなめらかに減衰する関数でフィッティングした後、この関数で規格化を行い、スペクトルの振動部分のみを抽出する。この抽出された関数は干渉関数と呼ばれ、平面波近似では次の基本公式で表される：

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k)}{r_j^2} \frac{1}{k} \exp(-2r_j/\lambda_i) \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \sin[2kr_j + \phi(k)] \quad (1)$$

これは EXAFS の基本公式と同じであり、和はすべての原子配位殻 j についてとられる。ここで r_j は配位殻の半径(原子間距離)、 N_j は配位数、 $f_j(k)$ は原子散乱因子、 σ_j は原子間距離の動径方向の揺らぎ、 λ_i は原子種 i に対する電子の非弾性散乱平均自由行程、そして $\phi(k)$ は電子の散乱に伴う位相のずれである。式(1)をフーリエ変換すると原子間距離から位相のずれだけシフトした位置に、配位数に比例した面積を持ち、半値幅が σ_j^2 に比例したピーク群、すなわち動径分布関数が得られる。実際に各パラメータを導出するためには、同一元素から成る既知構造の標準試料を基準にした相対値を求めるのが一般的である。例えば非晶質構造に対して同じ構成元素から成る結晶相を基準試料として用いる。解析の詳細は EXAFS で蓄積されたノウハウをそのまま流用できるが、特に EXELFS に特有の留意点については紙数の都合上他の文献を参照していただきたい(31)(32)。

図 4 に得られた動径分布関数の照射に伴う変化を示す。この図では位相シフト補正を行っておらず原子間距離は全体と

図 3 電子エネルギー損失分光(EELS)における内殻励起スペクトルの例。吸収端近傍の構造を ELNES, その外側に広がる弱い振動構造を EXELFS という。生データからバックグラウンドを差し引くことにより吸収端スペクトル $J(E)$ が得られる。さらに高エネルギー側の裾をなめらかに単調減少する関数 $A(E)$ でフィッティングして、干渉関数 $\chi(E) = (J(E) - A(E)) / A(E)$ が抽出される。

図 4 電子照射した黒鉛から得られた動径分布関数。(a) 照射前, (b) 0.5 dpa 照射後, (c) 約 1 dpa 照射後。(c) の点線はピーク p_1 を抽出するために用いた窓関数。

して短距離側に平行移動しているの、相対的な変化にのみ注目していただきたい。図中のピーク $p_1 \sim p_4$ はそれぞれ図 5 に示した黒鉛の構造における原子間距離 $r_1 \sim r_4$ に対応する。 p_4 の長距離側へのシフトは先に述べた基底面間距離の増加に対応し、第一・第二近接原子間距離が殆ど変化せずに p_3 が短距離側へとシフトしていることは基底面の湾曲に伴うものである。ここで p_1 の半値幅が照射に伴って徐々に増

図5 黒鉛の構造. 原子間距離 $r_1 \sim r_4$ はそれぞれ図4の $p_1 \sim p_4$ に対応する.

加し、ピーク面積が減少していることがわかる. これらの変化を単純に非晶質化に伴う原子間距離の揺らぎと弾き出し損傷による配位数減少として捉えてみよう. これらを定量的に評価するために、 p_1 のみを図4(c)に点線で示すような窓関数で抽出し逆フーリエ変換する. これは干渉関数式(1)の一成分のみを取り出した事になり、これを元の状態と比べることにより原子間距離・配位数・原子間距離の揺らぎの相対変化を計算することができる⁽³⁰⁾. その結果、原子間距離の揺らぎは照射に伴って減少していることがわかった⁽⁴⁾. これは一見動径分布関数の半値幅変化と矛盾するが、もしも注目しているピークが一成分ではなく原子間距離のわずかに異なる多成分の重なりであるならば無理なく解釈することが可能である. そこでこの干渉関数の多成分でのフィッティングを試みた. 図6にその結果を示す. まず照射前の干渉関数は一成分できれいにフィッティングされることがわかり、これから位相シフト、散乱因子の波数依存などが求められる. これを基にすると、0.5 dpa および 1.0 dpa 照射後の干渉関数はわずかに結合長の異なる二つの成分でうまくフィットできた⁽⁷⁾. ここで注目したいのは、(1) 0.5 dpa 以上の照射後のスペクトルには元の成分 ($r=0.142$ nm) が含まれない、(2) 0.5 dpa および 1 dpa のスペクトルは共通の二成分でよくフィットされることである. このことは電子照射によって黒鉛の構造全体が、単純な sp^2 混成軌道ではなく少なくとも二種類以上の結合長を持つ中間状態から成るような状態に変化していることを示している. 今の場合はその場観察なので試料の同一場所を測定しており、解析の際に問題となるバックグラウンド関数やフーリエ変換のための窓関数などをすべてのデータに対して共通に取ることができたためにこのような詳細な解析が可能であった.

上で捉えられたような状態は、黒鉛の基底面が局所的に湾曲していることを考えると決して不思議ではない. 例えば第一原理計算による C_{70} 分子の原子間距離には実際に元の sp^2 軌道の結合長より長いものと短いものとが現れている⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾. これは五員環形成に伴う基底面の湾曲によって、原子間の結合が平面でなくなり、分子軌道に sp^3 的な状態が

図6 図4のピーク p_1 に対応する各照射量における干渉関数の2成分フィッティングの結果.

図7 黒鉛の炭素K殻吸収端のELNESの変化. 新たに現れたブロードなピークを矢印で示した. また π 電子の反結合軌道スペクトル π^* が保たれていることに注意.

混じるためと理解される. 同様のことが電子照射でも起こっているとすると、それによる特徴的な電子状態変化が捉えられるはずである.

図7にK殻吸収端近傍構造(ELNES)の照射に伴う変化を示す. 黒鉛に特徴的な微細構造は照射による長距離の並進対称性の崩れによって徐々に失われるが、1 dpa になると元のスペクトルにはない二こぶのブロードなピークプロフ

イルが現れ始める．これは高次フラーレン($C_x, x > 76$)に共通してみられる吸収スペクトルとほぼ一致しており⁽³³⁾⁽³⁴⁾，奇数員原子環形成の指紋であると考えられる．

4. 高分解能電子顕微鏡観察再訪⁽⁶⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾

動径分布関数は一次元情報であるが，高分解能電子顕微鏡による構造像は原子ポテンシャルの観察方向への二次元投影を与える．前節までで電子照射に伴う局所変化は捉えられたが，具体的な損傷過程のモデルをたてるには実空間における直接観察が有益である．しかし高分解能像が原子の投影ポテンシャルを与えるためには，弱位相物体近似という極めて限られた条件下で実験を行わねばならない⁽³⁵⁾．このために撮影には超高压超高分解能電子顕微鏡を用い，加速電圧 800 kV で観察を行った．

図 8 に基底面に垂直に電子線を入射した場合の電子照射損傷初期過程の高分解能その場観察像を示す．従来の観察と同様に⁽¹⁶⁾，元の六角形構造が徐々に失われて，ランダムな粒状コントラストへと変化していくにすぎない．個々の基底面間の相関は徐々に失われていくため，投影方向には複数の異なる乱れた構造が重なり合っている．そのために広い範囲の周期性は見られないが，数ナノメートルにわたる微小領域内では構造の相関が抽出できると思われる．このような試みは非品質の高分解能像に対していくつか行われているが⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾，必ずしも成功していない．しかし前節で明らかになったように，黒鉛の損傷過程は基底面内擬二次元系の構造の乱れということができ， c 軸方向への投影像は面内構造を直接反映したものである．

まず高分解能像をいくつかの小領域に分割してそれぞれの二次元自己相関関数を求める．これは局所領域における，X 線結晶学でいうところのパターソン関数に相当する．これは投影された二体分布を表し，もし基底面内の局所的な構造が大きく変化していないとすれば，それぞれの局所自己相関関数は互いに基底面内での回転で関係づけられる．ここで小領域のサイズは電子回折図形のハローの半値幅から決められている．互いの相対的な回転角を求めるためには次のような手続きを行う⁽³⁷⁾．まず任意の一つの局所相関関数を基準として，他の一つと画像のかけ算を行い強度の積分を取る．この手続きを一つの画像について中心に対して少しずつ回転させて繰り返し，積分値が最大になったときの回転角がこの画像の基準画像に対する相対的な回転角であるとする．この一連の処理の例を図 9 に示す．これをすべての局所相関関数に対して行い，統計処理によって平均の相対回転角とその偏差を求める．それらの照射時間を関数とするプロットが図 10 である．ここでは基底面の 6 回対称性を仮定して，回転角を 0 から $\pi/3$ の間に還元している．図に示すように照射時間にはほぼ比例するように微小領域の方位がランダム化することがわかる．このグラフを外挿すると約 1 dpa 付近ではほぼ完全に互いの領域がランダム方位になることもわかる．

更にほぼランダムな粒状コントラストにまで損傷の進んだ像に同じような処理を施してみる．同様の局所自己相関関数

図 8 c 軸入射による黒鉛の高分解能電子顕微鏡その場観察と対応するフーリエパワースペクトル．(a) 観察開始直後，(b) 約 120 s 後，(c) 約 300 s 後．

のマップを求め，すべての画像を足しあわせて局所相関を抽出してみると，図 11 に示すように元の基底面構造を反映した六配位構造が浮かび上がる．すなわち照射による一見ランダムな構造も実は局所的にはあくまで元の構造を崩しておらず，互いにランダムな回転をしているために，ハローパターンを生じていることがわかる．このことは前節で示したように基本的に sp^2 混成を基調とした層状構造を保っていることを考えれば当然のことである．またこの場合の構造単位であるナノ結晶子は正味のバーガースペクトルを伴う 5 員環と 7 員環の対を含むこともトポロジカルな解析から示唆されている⁽⁸⁾．

本稿で述べた照射下での構造変化には高速電子による弾き出しが本質的な役割を果たしている．最近，庭瀬によってイオン照射下での損傷過程のモデルが提唱された⁽³⁸⁾．これは格子間原子濃度または原子空孔対をパラメータとして，照射によるラマンスペクトルの変化をうまく説明することに成功したものである．電子顕微鏡ではこのような点欠陥レベルの観察ができないため，今のところ互いのモデルの整合性が明確ではない．しかし電子照射の場合とは異なり，イオン照射では欠陥集合体のコントラストが顕微鏡像に明瞭に現れており⁽³⁹⁾，この欠陥集合体の構造を明らかにすることからモデ

図9 高分解能像から局所相関を抽出する手順。(a) もとの高分解能像。(b) (a)を小領域に分割($1.9\text{ nm} \times 1.9\text{ nm}$)し、周りをそれぞれの平均画素値で囲んで倍の大きさに広げる。これによって自己相関を計算する際のフーリエ変換に伴う打ち切り誤差を避ける。次にそれぞれの領域の自己相関関数を求め、局所相関のマップを作成、基準画像(ここでは(3, 2))に対して、各局所相関関数を回転してパターンマッチングを行う。即ち回転した画像と基準画像との画像かけ算を行い、その結果得られた像の強度を積分する。この積分値が最大の時、パターンマッチングは最適で、このときの回転角をその画像の基準画像に対する回転角とする。(c) 得られた最適の回転角の時の局所相関関数のマップ。

図10 局所相関関数の相対回転角の平均, θ とその標準偏差, σ の照射時間依存性。

図11 約 0.5 dpa 照射後の高分解能像の粒状コントラスト部分から抽出した二次元局所相関。

ル間の橋渡しが可能になると思われる。

5. まとめと今後の展望

以上のように EELS と HRTEM の組み合わせによって、電子照射下の黒鉛の構造変化は(1)ナノメートル単位での結晶子の基底面内回転による方位のランダム化、および(2)その細分化された結晶子内での非六員環の形成による基底面の湾曲によってモデル化できる。これはあくまで電子顕微鏡およびその付随分析装置で捉えることのできる構造変化であり、もっと低照射量領域での点欠陥の形成やその離合集散にはまったく触れていない。これに関しては特に最近の陽電子消滅による研究報告が大きな進展を見せており⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾、一連の損傷過程を如何につなげて統一的なモデルを構築していくかが今後の課題ともいえる。

また最近電子照射によるフラーレン分子の形成や⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾、高温でのダイヤモンド生成⁽⁴⁴⁾が報告されている。実際、我々の最初の格子像をよくよく見てみると表面に円く閉じた構造が形成されていることがわかる⁽¹⁷⁾。本研究はそのような構造変化に伴う微妙な化学結合変化を実験的に明確に捉えたものである。

ここでは紙数の都合上、EXELFS について十分に述べることはできなかったが、EXELFS を含む EELS の吸収端スペクトルの解析は電子顕微鏡中での放射光実験(X線吸収分光, XAS)と位置づけられる⁽⁴⁵⁾。エネルギー分解能、データの S/N 比などにおいても現在の EELS は XAS と同等あるいはそれ以上であり、これまで困難であった軽元素からなる物質や局所領域の無秩序構造の解析において、他に替わる

もののない手法を提供するであろう。

本稿で述べた研究は多くの方々のご協力の賜物である。EXELFSの実験は主に大学院生の竹内 稔君と理工総研百万ボルト電子顕微鏡施設の畔柳友章、荒井重勇両技官のご協力無しには成し遂げられなかった。高分解能EELSの測定は日本原子力研究所固体物理研究室の北条喜一、倉田博基両博士のご厚意によって、また高分解能電子顕微鏡観察は無機材質研究所堀内繁雄博士のご協力をいただいて実現したものである。ELNESスペクトルの解釈に関しては京大エネルギー工学研究科 田中 功助教授に有益な情報を提供していただいた。試料として使用した黒鉛結晶の一部は北海道大学工学研究科 有田正志助教授から提供していただいたものである。この場をお借りして心からの謝意を表したい。

文 献

- (1) 藤田光孝, 伊神正貫, 中田恭子, 若林克法, 草部浩一: 表面科学, **19**(1998), 35.
- (2) J. M. Soler, A. M. Baro, N. Garcia and H. Rohrer: Phys. Rev. Lett., **57**(1986), 444.
- (3) S. Muto and T. Tanabe: Philos. Mag. A, **76**(1997), 679.
- (4) M. Takeuchi, S. Muto, T. Tanabe, S. Arai and T. Kuroyanagi: Philos. Mag. A, **76**(1997), 691.
- (5) S. Muto, M. Takeuchi and T. Tanabe: J. Surf. Anal., **3**(1997), 420.
- (6) S. Muto, T. Tanabe, M. Takeuchi, S. Horiuchi, H. Kurata, K. Hojou, S. Arai and T. Kuroyanagi: Proc. 5th NIRIM Int'l. Symp. on Advanced Materials (ISAM '98) Tsukuba, (1998), p. 129.
- (7) S. Muto, M. Takeuchi, T. Tanabe, H. Kurata and K. Hojou: Jpn. J. Appl. Phys., to be published, (1998).
- (8) S. Muto, S. Horiuchi and T. Tanabe: J. Electr. Microsc., to be submitted.
- (9) S. Muto, T. Tanabe, M. Takeuchi, S. Horiuchi, H. Kurata and K. Hojou: Proc. Int'l. Conf. on Electron Microscopy, ICEM-14 (Cuncun, 1998), accepted.
- (10) T. Iwata and T. Nihara: J. Phys. Soc. Jpn., **31**(1971), 1761.
- (11) B. T. Kelly: Carbon, **20**(1982), 3.
- (12) T. Iwata and H. Suzuki: A Model of Radiation Damage in Graphite, Proc. Radiation Damage in Reactor Materials, IAEA, (1962), p. 565.
- (13) T. Iwata and T. Nihara: Jpn. J. Appl. Phys., **15**(1976), 575.
- (14) T. Iwata: J. Nucl. Mater., **133 & 134**(1985), 36.
- (15) 田辺哲朗, 庭瀬敬右: 日本金属学会会報, **30**(1991), 122.
- (16) A. Matsunaga, C. Kinoshita, K. Nakai and Y. Tomokiyo: J. Nucl. Mater., **179-181**(1991), 457.
- (17) T. Tanabe, S. Muto and K. Niwase: Appl. Phys. Lett., **61**(1992), 1638.
- (18) 例えば A. W. Moore: Chemistry and Physics of Carbon, Ed. by P. A. Tower, Mercel Mecker, New York, **17**(1981), 233 およびその中の文献.
- (19) J. Koike and D.F. Pedraza: J. Mater. Res., **9**(1994), 1899.
- (20) J. Koike and D. F. Pedraza: Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **373**(1993), 519.
- (21) J. M. Ziman: ギャップの物理学, 米沢富美子・渡部三雄訳, 丸善, (1982), 126.
- (22) G. E. Scuseria: Chem. Phys. Lett., **180**(1991), 451.
- (23) D. R. MacKenzie, C. A. Davis, D. J. H. Cockayne, D. A. Muller and A. M. Vassallo: Nature, **355**(1992), 622.
- (24) W. Andreoni, F. Gygi and M. Parrinello: Chem. Phys. Lett., **189**(1992), 241.
- (25) R. F. Egerton: Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron

- Microscope, Plenum, (1986), 224.
- (26) 倉田博基, 小林隆央: 電子顕微鏡, **30**(1995), 53.
 - (27) J. J. Rehr, R. C. Albers, S. I. Zabinsky: Phys. Rev. Lett., **69**(1992), 3397.
 - (28) I. Tanaka, J. Kawai and H. Adachi: Solid State Commun., **93**(1995), 533.
 - (29) C. D. Joy: in EXAFS Spectroscopy, Ed. by B. K. Teo and C. D. Joy, Plenum, New York, (1981), 213.
 - (30) B. K. Teo: EXAFS: Basic Principles and Data Analysis, Springer, Berlin, (1986).
 - (31) Electron Energy-Loss Spectrometry in Materials Science, Ed. by M. M. Disko, C. C. Ahn and B. Fultz, Warrendale, Pa., (1992), 185.
 - (32) 武藤俊介: 日本電子顕微鏡学会, 電子顕微鏡周辺機器の活用・開発とその応用に関する研究部会, 平成9年度研究会講演概要集, (1997), 12.
 - (33) R. Kuzuo, M. Terauchi, M. Tanaka, Y. Saito and Y. Achiba: Phys. Rev. B, **51**(1995), 11018.
 - (34) R. Mitsumoto, H. Oji, I. Mori, Y. Yamamoto, K. Asato, T. Iwano, Y. Ouchi, H. Shinobara, K. Seki, K. Umishita, S. Hino, S. Nagase, K. Kikuchi and Y. Achiba: UVSOR Activity Report, April, (1996), BL2B1.
 - (35) J. M. Cowley: Diffraction Physics, 3rd rev. ed., Elsevier, (1995), 296.
 - (36) O. L. Krivanek, P. H. Gaskell and A. Howie: Nature, **262**(1976), 454.
 - (37) G. Y. Fan and J. M. Cowley: Ultramicrosc., **17**(1985), 345.
 - (38) K. Niwase: Phys. Rev. B, **52**(1995), 15785.
 - (39) K. Niwase and T. Tanabe: Mater. Trans., JIM, **34**(1993), 1111.
 - (40) E. Kuramoto, H. Ohkubo, N. Tsukuda and M. Takenaka: Sci. Rep. RITU, **A45**(1997), 23.
 - (41) 島村健男, 長谷川雅幸, 唐 政, 千葉利信, 蔵元英一, 竹中 稔, 岩田忠夫: 日本金属学会春期大会講演概要, (1998), 51; Z. Tang, M. Hasegawa, T. Shimamura, T. Chiba, Y. Kawazoe, M. Takenaka, E. Kuramoto and T. Iwata: Phys. Rev. Lett., submitted.
 - (42) D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima and T. Sasaki: Appl. Phys. Lett., in press.
 - (43) D. Ugarte: Nature, **359**(1992), 707.
 - (44) F. Banhart and P. M. Ajayan: Nature, **382**(1996), 433; F. Banhart: J. Appl. Phys., **81**(1997), 3440.
 - (45) L. M. Brown: Electron Microscopy and Analysis 1997, Inst. Phys. Conf. Ser., **153**(1997), 17.

略 号

- dpa: displacements per atom, 原子一個あたり弾き出し量。
EELS: electron energy-loss spectroscopy, 電子エネルギー損失分光法。
ELNES: energy-loss near edge structure, エネルギー損失吸収端近傍構造。
EXAFS: extended X-ray absorption fine structure, 広域X線吸収微細構造。
EXELFS: extended energy-loss fine structure, 広域電子エネルギー損失微細構造。
HRTEM: high resolution transmission electron microscopy, 高分解能透過型電子顕微鏡法。
TEM: transmission electron microscopy, 透過型電子顕微鏡法。
XANES: X-ray absorption near edge structure, X線吸収端近傍構造。
XAS: X-ray absorption spectroscopy, X線吸収分光法。