水素イオン照射による黒鉛 の照射促進昇華プロセス

日野友明*, 高杉裕司*, 山科俊郎*

(平成3年6月13日受理)

Process of Radiation-Enhanced Sublimation of Graphite due to Hydrogen Ions

Tomoaki Hino*, Yuji Takasugi* and Toshiro Yamasina*

*Department of Nuclear Engineering, Hokkaido University,
Kita-13, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo 060, Japan

For radiation-enhanced sublimation (RES) of graphite, a simple model is proposed. The model shows that the produced interstitials which escape the recombination with vacancies can reach the surface and evaporate. Only a small fraction of interstitials contribute to the RES yield. The dependences on energy, mass and incident angle of ion are explained based on this mode. The changes of surface morphology and structure due to the RES are investigated. It is found that the interstitials and vacancies are completely mixed in the surface and thus the structure change becomes the same for every graphite material. From this result, it is suggested that the RES yield becomes the same even if the graphite texture is different. In order to suppress the RES, thus it is important to reduce the heat flux to the graphite wall in a fusion reactor.

KEYWORDS: *Radiation Enhanced Sublimation, Graphite, Simple Model, RES yield, Surface Structure*

1. はじめに

黒鉛材料は低原子番号物質であり熱伝導性もよいことから、今まで、核融合装置のリミター、アーマータール、ダイバーターの材料として使用されてきた^{1)~3)}。黒鉛に水素イオンが入射すると、室温では物理スパッタリング、500~600°Cでは化学スパッタリング⁴⁾によりエロージョン(損耗)してしまう。化学スパッタリングでは炭素は主としてメタン(CH₄)の形で放出され、その収率は約0.1で物理スパッタリングより1桁大きい。この

ため化学スパッタリングの収率、放出される炭化水素の種類と量、メカニズムなどについて多くの研究が行われてきた。現在、国際協力で設計が進められている核融合実験炉、ITERでは黒鉛がダイバーターおよび第一壁の候補材料となっている^{5), 6)}。この装置では、ダイバーター板の温度は1000°C以上、場合によっては2000°C以上になると予測されている。この温度領域では、スパッタリング収率が約1程度の照射促進昇華(Radiation-Enhanced Sublimation)が起り、黒鉛は著しくエロージョンしてしまう。これはITERのダイバーター設計において大きな問題となっている。

RESは約1000°C以上で起り、温度とともに指数関数的に上昇する^{7), 8)}。放出される粒子は、主として単体

* 北海道大学工学部原子工学科 : 〒060 札幌市北区北13西8

の炭素原子や分子であることがわかっている⁸⁾。放出される粒子は、Cが圧倒的に多く、次いでC₂、C₃の順になっている。放出された炭素原子や分子のエネルギー分布は物理スパッタリングのものとは異なり、むしろ熱昇華に近く⁹⁾、近似的にターゲット温度に対応したマックスウェル分布で表わされる。この他、RESの特徴として次の点があげられる。RESは入射イオンの種類に依存せずおこるが、エロージョン収率は入射イオン質量とともに増加する⁷⁾。RESのみかけの活性化エネルギーは、0.54~1.1 eVであるが¹⁰⁾、この値は、通常の熱昇華のもの(7.4 eV)に比べ約1桁も低い。入射イオンの角度をかって収率の角度依存性を求めたところ、入射角度とともに若干増加する傾向にあったが¹¹⁾、物理スパッタリングのような強い角度依存性はみられていない。入射イオン束をかって収率のフラックス依存性が調べられているが¹²⁾、収率に対するフラックス依存性はみられていない。

RESのモデルについてもRothら¹³⁾が考察しており、RESには3つのステップがあるとしている。即ち、(1)照射による格子間原子の生成、(2)格子間原子の表面までの拡散、(3)格子間原子の表面からの蒸発である。これらのプロセスをもとに解析モデルを考え、また、いくつかのパラメーターの値を仮定してRES収率の温度依存性および入射イオンの質量依存性について検討している¹³⁾。RESの概要は比較的わかってきたが、まだ十分には解明されていない点が残っている。例えば、活性化エネルギーはどのプロセスで決めるのか、特性がかなり違っている黒鉛の収率はどうなるのか、RESを受けた表面構造はどのように変わるのか等である。本報告では、当研究室で行われてきた一連のRESに関する実験結果¹⁴⁾をもとに、これらの点について検討する。

2. 照射促進昇華プロセスについて

RES収率を説明するため、Rothらはイオン衝撃によりつくられるフレンケルペアー、即ち格子間原子と空孔に対して拡散方程式をたてて、TRIMコードで数値計算した¹³⁾。ここでは、直観的にRESを理解するため簡単なモデルを考える。まず、Fig. 1に示してあるように入射イオンのレンジ近傍、 x で Δx の領域にフレンケルペアーがつくられたとする。空孔に比べて、格子間原子の拡散がはやいと仮定して、格子間原子が表面に到達するフラックスを求めよう。イオンにより生成される格子間原子は空孔と再結合しながら拡散する。また、原理的に格子間原子の密度勾配がなくても拡散はおこる。この場合、アインシュタインの関係式¹⁵⁾が適用できる。すなわち、表面に到達する時間を τ とすると、格子間原子

Fig. 1 Process of radiation enhanced sublimation.

の拡散係数 $D = D_0 \exp(-E_a/kT)$ と距離 x との関係は、 $x^2 = 2D\tau$ で与えられる。ここで、 E_a は RES のみかけの活性化エネルギーである。一方、空孔が存在する領域を通過する際、空孔と再結合するが、それを逃れ表面に到達する確率は、 $\exp(-\alpha n_v (\Delta x)^2 / 2D)$ となる。ここで、 α および n_v は各々再結合率および空孔密度である。

一方、黒鉛中には数 μm のポアが存在するが、数 keV 水素イオンの平均レンジ(飛程)は高々数 100 Å なので、拡散に対するポアの影響は無視できる。したがって、格子間原子の表面に到達するフラックスは次式で与えられる。

$$J \simeq (\Delta x n_i / \tau) \exp(-\alpha n_v (\Delta x)^2 / 2D) \\ = (2 \Delta x n_i / x^2) D \exp(-\alpha n_v (\Delta x)^2 / 2D) \quad (1)$$

ここで、 n_i は距離 x における格子間原子密度である。入射イオン束を ϕ_i とすると RES 収率は、 $y = J / \phi_i$ となる。この(1)式をもとにして、RESのいくつかの特徴について考察する。

高速イオンが物質中に入射したとき、その速度が物質を構成している原子の外殻電子の軌道速度より小さいとき、電子の電離や励起等の非弾性衝突は起りにくく、むしろ原子核との弾性衝突が主として起こる¹⁶⁾。電子の軌道速度をボーア速度とすると、この状況は水素イオンエネルギーが 25 keV 以下の時に相当する。この過程は2体間のクーロンポテンシャルによるラザフォード散乱で

記述される。したがって、入射イオンは主として弾性衝突で減速していくと仮定される。入射イオンの質量を m_1 、炭素原子の質量を m_2 、入射イオンエネルギーを E とすると、炭素原子が衝突の際受けとる最大エネルギーは $T_{\max} = 4m_1 m_2 / (m_1 + m_2)^2 \cdot E$ となる。炭素原子が1回の衝突で平均 $T_{\max}/2$ のエネルギーを受けとると近似すると、水素イオン H^+ が入射する場合、約7回の衝突で全エネルギーを失う。RES が起こるには、まずフレンケルペアーが生成されなければならない。すなわち、 $T_{\max}$ がはじき出しエネルギー E_d より大きくななければならない。したがって、 $E > 3.5E_d$ が RES のための必要条件となる。一方、入射エネルギーが大きすぎると、レンジが長くなり表面まで到達できるフラックスは減少する。これらの点から RES にはしきいエネルギーが存在するが、エネルギーが大きすぎると表面へのフラックスが減ることになる。この傾向は、Haasz ら¹²⁾ の実験結果によく対応している。

入射イオンの質量が大きくとレンジ x が短くなるとともに、衝突の際炭素の受けとるエネルギーも大きくなる。しかし、エネルギーを失うまでの衝突回数は減る。実験データでは入射イオンの質量とともに RES 収率が上昇している¹¹⁾。これは前者の方が支配的であることを示している。また、イオンの入射角度がターゲット表面に対して平行に近くなるほどレンジ x は短くなる。したがって、フレンケルペアーの位置も浅くなるので、収率は増加しよう。RES では、表面までの拡散プロセスで再結合による格子間原子の消滅が存在するため、入射角度依存性は物理スパッタリングのように顕著にならないと考えられる。実験データ¹¹⁾ で角度依存性が強くみられないのは、このためとみなせる。

水素イオンによる RES 収率は、黒鉛温度が約 2000 °C ではば 1 となる。1 ケの水素イオンがつくりだすフレンケルペアー数は平均約 7 である。この点から、つくりだされるほとんどの格子間原子は拡散過程で空孔と再結合して消滅していることがわかる。もし、空孔の密度が増えるなら再結合による消滅も顕著になろう。入射イオン束を増やせば空孔の密度も増加するはずである。Haasz ら¹²⁾ は入射水素イオン束を $\phi = 10^{13-16}$ H/cm²・s の範囲にして RES 収率のフラックス依存性を調べたが、まだ顕著な依存性を確認していない。

3. 照射促進昇華による表面形態および構造の変化

北大 ECR 水素イオン源¹⁴⁾ で種々の黒鉛材料に対して水素イオンを照射し、RES 収率の温度依存性、表面形態の変化および構造の変化について調べた。イオン種

は H_3^+ 、エネルギーは 4.5 keV、イオン束は 10^{15} H/cm²・s である。入射イオンは H_3^+ であるが、表面ですぐに解離して H 原子と H^+ イオンになると考えられる。解離エネルギーは数 eV なので、入射エネルギーに比べてかなり小さい。解離した水素原子あるいはイオンの平均エネルギーは約 1.5 keV とみなせる。ほかの詳しい実験条件は先回の報告¹⁴⁾ にまとめられている。

Fig. 2 に等方性黒鉛、ISO-880U 試料の照射前および照射後の SEM 写真による表面形態が示されている。物理スパッタリングされると角ばった部分は丸みを帯びてくるが、化学スパッタリングを受けるとさらに小さな凸凹が発達する。物理スパッタリングされても、黒鉛表面形態の原形はほぼ保たれている。化学スパッタリングについても、ほぼ同様であるといえよう。ところが、RES を受けた表面は、未照射のものと全く異なりスポンジ状に変化した。未照射の表面構造の原形はほとんどみられなくなっている。照射量は約 10^{19} H/cm² であり、この条件下ではレンジ内 (約 100~200 Å) の炭素原子は幾度も格子点からはじきだされることになる。物理スパッタリングが起こる室温下では、格子間原子はほとんど移動せず、表面近傍のみの炭素が放出するであろう。したがって、形態は全体的に変らず、角ばった部分のみが丸くなったとみなせる。一方、RES が起こる高温下では、できた格子間原子はすみやかに拡散して空孔と再結合したり、一部は表面から蒸発する。空孔同士も結合するであろう。このプロセスが繰り返され、格子間原子も空孔も完全にミキシングされてしまう。これらの理由から、RES をある程度受けると表面は全く原形を失い、スポンジ状になると考えられる。化学スパッタリングが起こる温度下では、物理スパッタリングおよび RES の中間の形態へ変化するとみなせる。

ラマンスペクトルをみると、RES を受けても結晶構造がかなり回復していくことがわかった¹⁴⁾。これは、高温下で格子間原子と空孔との再結合が促進されたためと考えられる。一方、物理スパッタリングされた後は構造はアモルファスになった。化学スパッタリングの後では、構造は両者の中間的なものとなった。照射温度が低いと水素保持量も多いこと、および再結合も起こりにくいことからアモルファス構造になりやすい。RES を受けた表面に対するラマン分析結果は、表面形態の変化にはば対応していることがわかった。

C/C コンポジットのマトリックス部の形態変化は等方性黒鉛と同じであったが、ファイバー部表面は RES を受けるとしわ状に変化した。この理由ははっきりしないが、ファイバー部は配向性がよいので、もし配向性のよい部分に格子間原子がエピタキシャル成長するならば

Physical Sputtering
RT
 $3.4 \times 10^{19} \text{ H/cm}^2$

Chemical Sputtering
900 K
 $1.1 \times 10^{19} \text{ H/cm}^2$

RES
2000 K
 $1.0 \times 10^{19} \text{ H/cm}^2$

Fig. 2 SEM photographs of ISO-880U after irradiation at different temperatures.

わ状の構造が生じる可能性がある。

構造が異なる種々の黒鉛材料、等方性黒鉛、C/Cコンポジット、熱分解炭素について、照射前後の構造をラマン分光法で調べたところ、照射前はどれも異なった構造であったが、RESが起る温度で照射すると、どの黒鉛も同じ構造となった¹⁴⁾。この結果は、表面形態の変化と同様、レンジ内で格子間原子および空孔がミキシングしてしまうことによる。すなわち、表面が照射前の構造を完全に失い、結晶構造の回復はアニーリング効果によるので照射温度およびフルエンスが同じなら表面構造はどれも同じになる。照射温度を上げていくと、結晶性黒鉛構造の方が欠陥性黒鉛構造より相対的に発達していくことがわかっている¹⁴⁾。

Fig. 3に種々の黒鉛に対するRES収率の温度依存性を示してある¹⁴⁾。熱伝導性がよいC/Cコンポジット、熱分解炭素とも等方性黒鉛と同じ温度依存性を示した。この結果は表面形態の変化および構造の変化から考えれば当然であるといえよう。すなわち、どのような黒鉛材料を用いてもRESを抑えることができない。また、みかけの活性化エネルギーの平均値は約0.7 eVとなった。この値は、今まで得られた結果(約1 eV)とほぼ同じである。ただし、温度が高い領域では活性化エネルギーは若干大きくなる傾向を示した。格子間原子のベイスル面に沿った拡散の活性化エネルギーは約0.1 eV、垂直方向では数eVであるから、RESが起る領域の活性化エネルギーはこれらの中間の値となろう。すなわち、

$$D \sim C_{\perp} D_{\perp} e^{-E_{\perp}/kT} + C_{\parallel} D_{\parallel} e^{-E_{\parallel}/kT} \quad (2)$$

で表される。ここで、Cは定数であり、(2)式の第1項お

Fig. 3 Temperature dependence of RES for several graphite materials.

よび第2項は、各々炭素結晶のab面に対して垂直方向および平行方向の拡散の寄与である。温度が高くなると結晶構造がかなり回復するので、拡散しにくくなり第1項に起因する拡散プロセスが顕著となるであろう。この場合、活性化エネルギーが大きくなり得る。表面に到達した格子間原子の蒸発の活性化エネルギーは0.1eV以下であるから、RESのみかけの活性化エネルギーは拡散プロセスで決るとみなせる。

4. ま と め

RESプロセスに対して、簡単なモデルを考え、入射イオンのエネルギー、質量、角度等を考察した。特に、入射イオンのレンジ、格子間原子の空孔との再結合による消滅プロセスが重要であることを指摘した。RES下での照射実験から、RESを受けるとレンジ内の表面領域は完全に破壊されること、すなわち格子間原子と空孔のミキシングが起ることがわかった。そして生成された格子間原子の多くは再結合で消滅し、再結合を逃れた格子間原子のみが蒸発する。このため、表面形態はスポンジ状あるいはしわ状になること、結晶構造はアニーリング効果のみにより回復されることを統一的に説明できた。どのような黒鉛でもRESは起り、その収率はほぼ同じになることを指摘した。

格子間原子の拡散プロセスを調べると、活性化エネルギーは主として拡散によりきめられることがわかった。ただし、この拡散過程はかなり空孔との再結合による消滅が含まれているものである。活性化エネルギーはみかけ上、ペイサル面に垂直なものと平行なものとの中間になること、照射温度により結晶構造が異なってくるので活性化エネルギーも温度により変り得ることを指摘した。

本研究の結果から、どのような黒鉛を用いても照射促進昇華を抑えることができないことがわかったので、核融合炉の内壁に黒鉛を適用する場合、熱負荷をさげてRESが起らない温度にしたり、黒鉛に金属を混合させたりする必要がある。金属をカーバイドの形で黒鉛に混入させた場合、照射促進昇華の始まる温度を若干高くできようが、約1000℃以上で金属が蒸発してしまう。金属混合黒鉛が多くの放電にさらされると金属が抜けて黒鉛になってしまう。したがって、黒鉛材料を核融合炉

のダイバーター等の内壁に使用する際、熱負荷の低減が不可欠となる。

謝 辞

本研究のため各種黒鉛材料を提供して下さった東洋炭素(株)に感謝いたします。

文 献

- 1) 山科俊郎, 昭和61年度—平成元年度文部省科学研究費補助金〔核融合特別研究〕研究成果報告書〔核融合炉第一壁としての黒鉛共通材料の総合的特性評価〕, 北海道大学工学部 (1990年, 2月)
- 2) 日野友明, 山科俊郎, 炭素**1988** [No. 130] 118
- 3) 高津英幸, 奥 達雄, 炭素**1988** [No. 135] 286
- 4) 例えば, R. Yamada et al. *J. Nucl. Mater.* **95** (1980) 276
- 5) 溝口忠憲, 下村安夫, 核融合研究 **65** (1991) 115
- 6) 関 昌弘, 秋場真人, 私信 (1991)
- 7) J. Roth et al. *J. Nucl. Mater.* **111 & 112** (1982) 775
- 8) V. Philipps et al. *J. Nucl. Mater.* **111 & 112** (1982) 781
- 9) E. Vietzke et al. *Nucl. Instr. Meth.* **B2** (1984) 617
- 10) J. Roth et al. *J. Nucl. Mater.* **122 & 123** (1984) 1447
- 11) J. Roth et al. *J. Nucl. Mater.* **165** (1989) 193
- 12) A. A. Haasz et al. *J. Nucl. Mater.* **151** (1987) 77
- 13) J. Roth et al. *Nucl. Instr. Meth.* **B7/8** (1985) 788
- 14) 高杉裕司, 福田 伸, 広畑優子, 日野友明, 山科俊郎, 炭素 **1991** [No. 147] 80
- 15) Edited by H. L. Anderson, *Physics Vade Mecum*, p. 312, American Institute of Physics (1981)
- 16) 中村勝吾, 表面の物理, p. 51, 東京大学出版会 (1982)