照射によるグラファイト格子乱れの熱緩和[†]

浅利 栄治*・北島 正弘・中村 一隆・河辺 隆也**

金属材料技術研究所 ☎305 つくば市千現 1-2-1

* 金属材料技術研究所外来研究員 (筑波大学から)

** 筑波大学物理学系 ☎305 つくば市天王台 1-1-1

(1993 年 3 月 30 日受付, 1993 年 4 月 12 日掲載決定)

Thermal Relaxation of Lattice Disorder in Graphite under Ion Irradiation

Eiji ASARI*, Masahiro KITAJIMA, Kazutaka G. NAKAMURA and Takaya KAWABE**

National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305

* a visiting researcher from the University of Tsukuba

** Institute of Physics, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305

(Received March 30, 1993; Accepted April 12, 1993)

Real-time Raman scattering measurements are performed during and after 3keV-He⁺ irradiation at sample temperature from room temperature to 573 K. The time dependence of relative intensity of the disorder-induced peak with respect to the original Raman active E_{2g2} mode peak shows that thermal relaxation of defects created by irradiation. Fast and slow processes exist in the thermal relaxation, the corresponding activation energies being 0.89 ± 0.10 eV and 1.8 ± 0.3 eV respectively.

1. はじめに

イオン照射下における固体材料はイオン注入や原子のはじき出しにより原子の再配列が起きるため、結晶構造が大きく変化し、物理化学的特性の変動を受ける^{1,2)}。結晶性グラファイトにおいては、イオン照射を行うと結晶が乱れ点欠陥が生じたり、高線量の場合ではアモルファス化が起こる。イオン照射を受けたグラファイトやアモルファス炭素フィルムのような乱れた構造をもつ材料においては、アニーリングにより結晶の秩序化が起こる²⁻⁶⁾。Venkatesan らは、複数のイオン種 (C, P と As) を用い、高配向性黒鉛 (HOPG) への打ち込みによって引き起こされた格子乱れのアニーリングによる結晶化の研究をイオンチャネリング法を用いて行い⁴⁾、573 K から 3273 K の温度範囲でエピタクシャル成長と考えられる二つの結晶再成長過程があると報告している。第一の再成長過程は活性化エネルギー 0.15 eV であり、グラフ

ァイト構造は保つがイオンチャネリングを妨げる程度の損傷領域で起こるとしている。第二の過程の活性化エネルギーは 1.2 eV と比較的高い値をもち、損傷が飽和に近い領域で起こるとしている。また、Niwase らは 1×10^{16} ions/cm² 以下のイオン線量で HOPG に対して 25 keV の D₂⁺ 照射を行い、873 K 以下において、照射線量に依存した、熱緩和しづらい安定な欠陥と比較的低温で熱緩和する不安定な欠陥の存在を示唆している⁵⁾。

照射後、あるいはアニール後の試料についてはこれまで多くの研究報告があるが、照射による過渡的な構造変化の過程や格子の乱れの熱緩和過程については、データもきわめて少なく、十分に理解されていない。そこで、われわれは超高真空チャンパー内⁷⁾でイオン照射を行いながら、照射中と照射後でのラマンスペクトルの変化を実時間で測定した。

炭素材料において、1 次のラマンスペクトルは、結晶の乱れによって引き起こされる 1360 cm⁻¹ のピーク (D) とラマン活性な E_{2g2} モードの 1580 cm⁻¹ のピーク (G) との相対強度比 R は逆比例則により、グラファイト

[†] 第 12 回表面科学講演大会 (1992 年 12 月 15~17 日) にて発表

のフォノンの面内相関距離あるいは結晶サイズと関係している^{8,9)}。すなわち、グラファイトの1次のラマンスペクトルの測定は、結晶の乱れとその回復の評価を与える。室温照射では、ピークの相対強度比はイオン照射時間の平方根に比例し増加する。これは、ラマンスペクトルの変化は主としてイオン照射により生成される空格子が面内フォノン相関距離を減少させるモデルにより説明できる^{10,11)}。本研究では室温から 573 K において He イオン照射中および照射後のグラファイトの1次ラマンスペクトルを測定し、相対強度比の時間変化から照射による結晶乱れの緩和過程について速度論的解析を行った。ラマンスペクトルの変化とイオン照射による欠陥生成およびその消滅過程を関連付け半経験的計算を行い、実験結果との比較を行うことにより、欠陥消滅の活性化エネルギーを求めた。

2. 実験

試料は結晶性の高い高配向熱分解黒鉛(HOPG: Highly Oriented Pyrolytic Graphite: Union Carbide 社製 ZYA)で、サイズ $12 \times 12 \times 2 \text{ mm}^3$ のものを使用した。グラファイトの表面は各測定ごとに粘着テープ法で剥し、損傷の受けていない新しい面を出して使用した。He イオン照射は超高真空チャンバー(到達真空度 $< 1 \times 10^{-8} \text{ Pa}$)内で行い、照射中の真空度は約 $1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ であった。加速エネルギーは 3 keV であり、照射の角度はチャネリング効果を抑えるため試料の C-軸に対して 55° で設定した。正確なイオン流速をもとめるため2次電子放出係数を本真空システム内で実測した。その補正されたイオン流束の値は $1 \sim 1.7 \times 10^{11} \text{ ions/cm}^2$ であった¹²⁾。

ラマン散乱励起光には、連続発振のアルゴンイオンレーザー(COHERENT INNOVA 70)の 514.5 nm の光を 100 mW から 130 mW の出力で用いた。レーザー光の照射スポットの直径は約 100 μm であるから、パワー密度は $13 \sim 16 \text{ W/mm}^2$ になる。アモルファス炭素膜のレーザーアニール効果についての最近の研究によると、レーザーアニールはパワー密度 1500 W/mm^2 以上で起きると報告されている¹³⁾。われわれの実験のパワー密度はこの約 1/100 であり、レーザーアニール効果はきわめて小さいと考えられる。実際に、室温でイオン照射した試料についてレーザー照射を 1.3 時間行ったがアニール効果は観察されなかった。試料加熱は Ni ヒータープレートにより行われ、試料表面に密着されたアルメルクロメル熱電対によって温度を測定した。測定温度範囲は室温 $\sim 573 \text{ K}$ であった。このとき、黒体放射によるバックグラウンドの増加は認められなかった。ラマ

ン散乱光はチャンバーのサファイア窓を通して後方散乱配置で集光し、ダブルモノクロメーター(JASCO TRS-660)で分光後スペクトロメトリックマルチチャンネル検出器[SMA](プリンストンインスツルメント社 D/SIDA 700)で検出した。今回の実験での時間分解能は 12~36 秒の範囲であった。測定されたラマンスペクトルはそれぞれのピークに対してローレンツ型線形を用いて解析を行った^{3,7)}。イオン照射の時間は 300 秒であった。ラマンスペクトルの測定は試料の昇温後一定温度になってから開始し、イオン照射中および照射後も引き続き行った。

3. 結果

Fig. 1 は試料温度 180°C でのグラファイトの1次ラマンスペクトルの時間変化の例である。Fig. 1(a) は He イオン照射前のスペクトルであり、 $1580 \text{ cm}^{-1}(\text{G})$ 近傍にラマン活性な E_{2g2} モードのピークが観測される。Fig. 1(b) および(c)はともに照射中のスペクトルであり、照射開始より 150 秒後および照射停止直前(照射時間 300 秒)のものである。He イオン照射を始めると(G)ピークに加えて $1360 \text{ cm}^{-1}(\text{D})$ 近傍にピークが現れる。Dピークは照射時間が経つにつれて増大する。このピークはフォノンの状態密度の極大値の一つに対応し格子の乱れにより波数ベクトルの選択則を緩和させることによって生じるピークである^{14,15)}。Fig. 1(d) はイオン照射を停止した後 700 秒でのスペクトルを示す。照射

Fig. 1 Raman spectra of HOPG at 453 K: (a) before ion irradiation, (b) and (c) obtained after 150 and 300 s of 3 keV He⁺ irradiation at a flux of $1 \times 10^{11} \text{ ions/cm}^2\text{s}$, and (d) and (e) respectively obtained at 700 and 3000 s after the stop of irradiation. Solid lines are obtained by computer simulation.

停止直前 (Fig. 1 (c)) と比べると D ピークが減少している。Fig. 1(e) はイオン照射停止後 3000 秒のスペクトルである。停止後 700 秒のスペクトルに比べると (Fig. 1(d)) D ピークの強度の減少は顕著ではない。

Fig. 2~5 に G ピークに対する D ピークの相対強度比 R に関するイオン照射開始からの時間変化を示す。Fig. 2 は室温での結果であり照射開始直後から R は時間の平方根に比例して増加し、照射開始 300 秒で約 0.8 まで達している。照射停止後の R の変化は顕著ではない。Fig. 3 に 393 K でのイオン照射中と照射停止後の R の時間変化を示す。照射中の R は時間の平

Fig. 2 Time dependence of R for 3 keV He^+ irradiation of HOPG at room temperature. He^+ irradiation was performed under 1.7×10^{11} ions/cm²s in the first 300 s. Solid curve is a result of a least-squares calculation based on Eqs. (5) (<300 s) and (6) (>300 s).

Fig. 3 Time dependence of R for 3 keV He^+ irradiation of HOPG at 393 K. He^+ irradiation was performed under 1.7×10^{11} ions/cm²s in the first 300 s. Solid curve is a result of least-squares calculation based on Eqs. (5) (<300 s) and (6) (>300 s).

方根に比例して増加している。その立ち上がりの傾きは室温のものとはほぼ同じであるが、照射を停止すると R はかなりゆるやかに減少する。Fig. 4 に 453 K での結果を示す。 R は照射中に増加し最大 0.7 まで達する。イオン照射停止後、 R は ~ 0.37 まで急速に減少し、引き続き照射停止後約 700 秒から穏やかに減少する。この試料を照射終了から約 4600 秒後さらに 573 K に昇温すると、 D ピークの急激な減少が観測された。Fig. 5 は試料温度 473 K での照射中および照射後の R の時間変化である。照射中の R の立ち上がりは室温のものに比べて緩慢である。照射による R の最大値は 0.48 で

Fig. 4 Time dependence of R for 3 keV He^+ irradiation of HOPG at 453 K. He^+ irradiation was performed under 1.0×10^{11} ions/cm²s in the first 300 s. Solid curve is a result of least-squares calculation based on Eqs. (5) (<300 s) and (6) (>300 s).

Fig. 5 Time dependence of R for 3 keV He^+ irradiation of HOPG at 473 K. He^+ irradiation was performed under 1.0×10^{11} ions/cm²s in the first 300 s. Solid curve is a result of least-squares calculation based on Eqs. (5) (<300 s) and (6) (>300 s).

Fig. 6 Time dependence of R during and after 3 keV He^+ irradiation. Irradiation was repeated twice, interval of which was 3000 s.

停止後急激に 0.37 まで減少し、すぐに緩やかな緩和過程に入っていく。

Fig. 6 は照射と照射停止を 2 回繰返し行ったときの R の時間変化である。照射を始めると R は 390 秒で 0.7 に達する。照射停止後 R は急激に減少し、約 0.4 で緩やかな緩和過程にはいる。照射停止から約 3000 秒後に 420 秒間再照射を行った。 R は第二過程の途中から増加し約 0.8 まで達し、照射停止後にすぐに約 0.6 まで減少する。

4. 考 察

グラファイトの 1 次ラマンスペクトルの D ピークと G ピークの強度比 R は c 平面内のフォノン空間相関距離 (L_a) に逆比例する。

$$L_a = C/R \quad (1)$$

ここで比例定数 C は 4.4 nm である。したがって Fig. 2~5 にみられるイオン照射中の R の増加はイオン照射によるフォノン相関距離の減少すなわち結晶の並進対称性が乱れることを意味し、Fig. 3~5 における照射後の R の減少は昇温によるグラファイトの秩序化を意味する。

He イオンの照射によってはじき出された 1 次ノックオン炭素原子はつきつぎと衝突を繰返しグラファイト内部にカスケードを伴いながら空格子や面間原子などの欠陥を生成する。イオン照射中の R の増加は並進対称性の崩れを表わし、またイオン照射停止後の R の減少は並進対称性の回復を示している。

照射停止後の R の時間変化は結晶格子の乱れの緩和過程には速い過程と遅い過程の 2 種類が存在することを示している (Fig. 4~5)。本研究では R の時間変化の実験結果に基づき、半経験的な式を考え、解析を行う。図から類推して二つの過程が独立に進行すると考え、速

い緩和と遅い緩和にかかわる空格子 (vacancy) 密度をそれぞれ N_{a1} , N_{a2} とすると、それらの時間変化量はつぎの式で表わされる。

$$dN_{a1}/dt = AN\sigma\nu\phi - N_{a1}/\tau_1 \quad (2)$$

$$dN_{a2}/dt = (1-A)N\sigma\nu\phi - N_{a2}/\tau_2 \quad (3)$$

(2) と (3) 式のそれぞれの右辺第 1 項は照射による欠陥生成項、第 2 項は緩和による空格子の消滅項を表わす。照射停止後の欠陥密度は (2), (3) 式の第 1 項がゼロとなり、その解は時間 t の指数関数になる³⁾。 A は照射によって生成する速い緩和に対応する欠陥の数の全欠陥数に対する割合である。 N はグラファイトの原子数密度、 σ ははじき出しの衝突断面積¹⁶⁾、 ν は損傷関数¹⁷⁾、 ϕ はイオン流密度、 τ_1 , τ_2 はそれぞれの欠陥の熱的緩和の時定数を示す。ここで、総空格子数密度 N_a は

$$N_a = N_{a1} + N_{a2} \quad (4)$$

である。欠陥の存在は格子原子間の相互作用を切断するか大きく変化させるので、欠陥の近傍ではフォノンの並進対称性が失われると考えられる。ここで、グラファイト結晶面内での欠陥間の平均距離 L をフォノンの相関距離 L_a に等しいと仮定して³⁻¹⁰⁾ (2) と (3) 式を解き、さらに $R = C/L_a$ ^{8,9)} の関係を用いると、照射中のピーク強度比 R は

$$R = B \left[\{A(1 - \exp(-t/\tau_1))/K_1\} + (1-A)(1 - \exp(-t/\tau_2))/K_2 \right]^{1/2} \quad (5)$$

となり、照射停止後は

$$R = B \left[\{A(1 - \exp(-t/\tau_1))(\exp(-(t-t_0)/\tau_1))\tau_1 + (1-A)(1 - \exp(-(t-t_0)/\tau_2))\exp(-K_2(t-t_0)/\tau_2)\} \right]^{1/2} \quad (6)$$

となる。ここで、 t_0 は照射停止時間であり、定数 B は

$$B \equiv C\sqrt{fN\sigma\nu\phi} \quad (7)$$

である。ここで f はグラファイトの面間距離である。緩和速度 $1/\tau$ が小さいときは照射中の R は

$$R = Bt^{1/2} \quad (8)$$

で表わされ、 R は照射時間の 1/2 乗に比例して増加することが導かれる。室温におけるイオン照射中の R の時間変化は (8) 式で実験結果をうまく説明できる^{10,11)}。グラファイトへの 3 keV He^+ 照射の場合、(7) 式で計算される B の値は 20% 以内で実験値に一致する。計算より求めた値は 0.057、一方室温照射実験から求められた B は 0.046 である。そこで、本研究では室温での値である 0.046 を B に用いた。 A は実験結果から 0.79 を採用した。Fig. 2~5 の実線は (5), (6) 式による実験データへのカーブフィッティングを表わす。これらのフィッティング計算は照射中あるいは照射後においても R の時間変化曲線をよく再現している。特に、(6) 式は Fig. 4 と Fig. 5 の二つの緩和曲線をよく説

Fig. 7 Time dependence of R during 3 keV He^+ irradiation at room temperature ($\square$), 473 K ($\bullet$), and 573 K ($\circ$), respectively.

明している。

繰返し照射一停止実験の場合にも (Fig. 6), (5), (6) 式による計算結果は実験曲線によく対応している。1 度目と 2 度目の照射停止後に残る遅い緩和に対応する R の値は ~ 0.4 と ~ 0.6 であり, これは遅い緩和の欠陥の蓄積が簡単な重ね合せに従うことを示している。

Fig. 7 は室温, 473 K と 573 K でのイオン照射中の R を $t^{1/2}$ でプロットしたものである。室温の R は照射時間の平方根に比例して増加する。これは室温においては緩和速度が小さく (8) 式に従って変化するためである。試料温度が 473 K では R の増加は, 室温の $t^{1/2}$ に比例するデータから比べて, 低い側にずれる。これは照射中においてすでに熱緩和が起きていることを示している。また, 573 K の照射では R はほとんど増加しない。これは, 573 K においては欠陥の生成速度よりも緩和による欠陥消滅速度が上回っていることを示している。

Fig. 8 は 373~518 K での R の変化曲線より求めた時間定数の逆数の Arrhenius プロットである。過程 (I), (II) に対応する活性化エネルギーはそれぞれ $E_1 = 0.89 \pm 0.10$ eV, $E_2 = 1.8 \pm 0.3$ eV であった。この値は, Venkatesan らにより RBS を用いて測定された面間の炭素原子の面間移動の活性化エネルギー $E = 0.15$ eV と比べて⁴⁾, かなり高い。Söder らはイオン注入した ^{13}C の深さ分布測定および拡散方程式に基づくモデル計算により, グラファイト面間を長距離移動してくる面間原子と空格子との再結合反応の活性化エネルギー E_{iv} は 0.5 eV としている¹⁸⁾。再結合が起こるために必要な活性化エネルギーは, 面間移動の活性化エネルギーと再結合の活性化エネルギーの和 ($E_i + E_{iv}$) ~ 0.65 eV になるはずである。これは, ラマンスペクトルの時間変化から求めた活性化エネルギーのうち過程 (I) の値

Fig. 8 Arrhenius plot of reciprocals of time constants $1/\tau_1$ ($\bullet$) and $1/\tau_2$ ($\circ$). Activation energies of processes (I) and (II) are $E_1 = 0.89 \pm 0.1$ eV and $E_{II} = 1.8 \pm 0.3$ eV, respectively.

E_I に近い。すなわち, (I) の緩和過程は面間原子との再結合による空格子の消滅に起因したフォノンの相関距離の増加と考えられる。

第 2 の緩和過程の可能性として空格子の拡散に起因する空格子クラスターによるフォノンの相関距離の増加が考えられる。Thrower と Mayer によると, 空格子の拡散の起こるための活性化エネルギーは 3.1 eV としている¹⁹⁾。この値は第 2 過程の活性化エネルギーに比較的近い。他の緩和過程の可能性として, Dillon らは carbon deposited films におけるラマンスペクトルのピーク位置と線幅のアニール温度依存性を測定し, その関係から熱緩和の sp^3 配位から sp^2 配位への変化を指摘している⁶⁾。イオン照射された Si においても, 同様な欠陥が存在し, アニールによる結合角の歪みが緩和されるとの報告もなされている²⁰⁾。しかしながら今回の実験では照射中および照射後においてもラマンスペクトルのピーク位置シフトは観測されず, 結合角の乱れの緩和効果は小さいと考えられる。また Venkatesan らは照射損傷の 3 次元秩序化による結晶構造の回復を RBS によって確認している。このような構造の変化は 2700 K 以上でなければ起こらないこと, および今回の実験で用いたイオンの線量は低く損傷の飽和領域に達していないことを考えると, このような 3 次元秩序化による緩和過程の起きている可能性は低い。

5. ま と め

試料温度が室温から 573 K のグラファイト (HOPG) に 3 keV He イオン照射を行い, 照射中と照射停止後のラマンスペクトルを実時間測定した。その結果, 熱緩和によるフォノンの相関距離の回復には, 二つの過程が

あることが示された。二つの過程が独立であるとして半経験的モデル計算を行うとピーク強度比の時間変化によくフィッティングできた。それぞれの欠陥の消滅のための活性化エネルギーは 0.89 ± 0.10 eV と 1.8 ± 0.3 eV であった。速い緩和過程 (I) は面間原子と空格子の再結合による欠陥消滅過程であると考えられ、遅い緩和過程 (II) は空格子拡散によるクラスタリングと考えられる。

文 献

- 1) B. S. Elman, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, E. W. Maby and H. Mazurek: *Phys. Rev. B* **24**, 1027 (1981).
- 2) B. S. Elman, M. Shayegan, M. S. Dresselhaus, H. Mazurek and G. Dresselhaus: *Phys. Rev. B* **25**, 4142 (1982).
- 3) 中村一隆, 浅利栄治, 北島正弘: *表面科学* **13**, (5), 261 (1992).
- 4) T. Venkatesan, B. S. Elman, G. Braustein, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus: *J. Appl. Phys.* **56**, 3232 (1984).
- 5) K. Niwase, T. Tanabe and I. Tanaka: *J. Nucl. Mater.* **191~194**, 335 (1992).
- 6) R. O. Dillon, J. A. Woollam and V. Katkanant: *Phys. Rev. B* **29**, 3482 (1984).
- 7) K. Nakamura and M. Kitajima: *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1550 (1991).
- 8) F. Tuinstra and J. L. Koenig: *J. Chem. Phys.* **53**, 1126 (1970).
- 9) D. S. Knight and W. B. White: *J. Mater. Res.* **4**, 385 (1989).
- 10) K. Nakamura and M. Kitajima: *Phys. Rev. B* **45**, 78 (1992).
- 11) K. Nakamura and M. Kitajima: *Phys. Rev. B* **45**, 5672 (1992).
- 12) K. Nakamura, E. Asari, M. Kitajima and T. Kawabe: *J. Nucl. Mater.* **187**, 294 (1992). E. Asari, K. Nakamura, M. Kitajima and T. Kawabe: *Proc. Material Chemistry*, '92, March 12-13, 1992, Tukuba (ed. by S. Furuya, H. Hatakeyama and H. Tsunoda, Mitsubishi Research Institute, Tokyo, 1992), p. 581.
- 13) M. Bowden, D. J. Gardiner and J. M. Southall: *J. Appl. Phys.* **71**, 521 (1992).
- 14) P. Lespade, R. A1-Jishi and M. S. Dresselhaus: *Carbon* **20**, 427 (1982).
- 15) R. J. Nemanich and S. A. Solin: *Phys. Rev. B* **20**, 392 (1979).
- 16) P. Sigmund: "Sputtering by Particle Bombardment I" edited by R. Behrish, Springer, Berlin, 1981) p. 9.
- 17) G. H. Kinchin and R. S. Pease: *Rep. Prog. Phys.* **18**, 1 (1955).
- 18) B. Söder, J. Roth and W. Möller: *Phys. Rev. B* **37**, 815 (1988).
- 19) A. Thrower and R. M. Mayer: *Phys. Status Solidi* **47**, 11 (1978).
- 20) S. Roorda and W. C. Sinke: *Phys. Rev. B* **44**, 3702 (1991).