重水素イオン照射されたグラファイトの熱緩和

浅利栄治*・中村一隆・河辺隆也*・北島正弘

金属材料技術研究所 305 つくば市千現 1-2-1

* 外来研究員 (筑波大学物理学系から)

(1994年7月4日受付, 1994年9月6日掲載決定)

Thermal Relaxation of Graphite under Deuterium Ion Irradiation

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

National Research Institute for Metals

1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305

* visiting researchers from the University of Tsukuba

(Received July 4, 1994: Accepted September 6, 1994)

Real-time Raman measurements of graphite are performed during and after deuterium ion irradiation at sample temperatures between 353K and 473K. There are two distinct thermal relaxation processes, i.e. fast and slow ones. The activation energy of the fast process is 0.91 ± 0.15 eV and is comparable with that for helium ion irradiation. The activation energy of the slow process is 0.25 ± 0.11 eV and is obviously different from that for helium ion irradiation (1.8 ± 0.3 eV).

1. はじめに

グラファイトはイオン照射を受けるとその物理化学的な性質が変化する。イオン照射されたグラファイトの構造乱れやその熱緩和の研究は、グラファイトの層間化合物¹⁻⁴⁾やプラズマ核融合炉対向壁材の研究^{5,6)}に関連して、広く行われてきた。

イオン照射グラファイトの構造乱れとその熱緩和について多くの研究が行われてきたにもかかわらず^{7,8)}その構造変化の過程をその場で測定したものはほとんどなかった。そこで、われわれはグラファイトの構造変化の過程とその場測定に着目し、イオン照射下における実時間ラマン分光により、秒単位の構造乱れの変化の過程について測定を行ってきた⁹⁾。その結果、試料温度が室温近傍においては、イオン照射中の結晶構造の乱れに起因したラマンスpekトルのピーク (*D*) は、照射時間と共に増加し、グラファイトフォノンの E_{2g2} モードに起因したピーク (*G*) に対する強度比 (*R*) は、照射時間の平方根に比例して増加することを見出した^{10,11)}。これは、グラファイト面内のフォノンの空間相関距離がイオン照射により生成された空格子間の近接平均距離に等しいと

考えるモデル (IDD Model) により定量的に説明された¹⁰⁾。また、昇温したグラファイト (373~513 K) での He イオン照射の実験から、結晶構造乱れの緩和過程の速度を測定し、速度の異なる 2 種類の過程があることを明らかにした^{12,13)}。今回、われわれは昇温した (373~473 K)、重水素イオン照射グラファイトの熱緩和過程の実時間ラマン測定を行ったので、その結果について報告する。

2. 実 験

試料は、結晶性の高い高配向性熱分解黒鉛 (HOPG: Highly Oriented Pyrolytic Graphite: Union Carbide 社製 ZYA) で、サイズは、 $12 \times 12 \times 2$ mm³ 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、損傷を受けていない新しい面を出して使用した。重水素イオン照射は超高真空チャンバー (到達真空度 $< 1 \times 10^{-8}$ Pa) 内で行い、照射中の真空度は約 1×10^{-6} Pa であった。イオン加速エネルギーは 5 keV であり、照射の角度はチャネルリング効果を抑えるため試料の *c*-軸に対して 55° に設定した。イオン流束の値は 2.7×10^{15} ions/m²s であった。ラマン散乱の励起光には、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 120 mW の出力で用いた。試料加熱は、Ni ヒータープレートを用いて行い、試料温度は試料表面に密着したアルメルクロメル熱電対で測定した。

ラマン散乱光はチャンパ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。ラマンスペクトル測定の時間分解能は、24~48 秒であった。ラマンスペクトルは、ローレンツ型線形の重ね合わせにより解析を行った。

イオン照射の時間は 300 秒とした。実験時の試料温度は 373~473 K に設定した。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終了後に 4700 秒間行った¹²⁾。

3. 結 果

Fig. 1 a)~e) は、試料温度 433 K における重水素イオン照射前後のグラファイトの 1 次のラマンスペクトルの時間変化の例である。**Fig. 1 a)** はイオン照射前のラマンスペクトルである。約 1580 cm^{-1} に E_{2g2} モードに対応したピーク (G) のみが観測された。**Fig. 1 b)** および **Fig. 1 c)** は、イオン照射開始後 150 s およびイ

Fig. 1 Raman spectra of HOPG at 433 K: (a) before ion irradiation, (b) and (c) obtained after 150 s and 300 s of 5 keV deuterium ion irradiation at a flux of 2.7×10^{15} ions/m²s, respectively, and (d) and (e) respectively obtained at 1000 s and 4500 s after the stop of irradiation. Solid lines are obtained by computer simulation.

オン照射終了直後 (照射時間 300 s) に測定したスペクトルで、 G ピークのほかに約 1360 cm^{-1} にグラファイトの結晶構造の乱れに起因するピーク (D) が観測された。このピークは照射時間の増加に伴いピーク強度が増加した。これはグラファイトのフォノンの状態密度の極大に対応するピークであり、照射損傷の格子乱れによる波数ベクトルの選択則の緩和により現れるものである。**Fig. 1 d)** と **e)** は照射を止めて 1000 s および 4500 s 後のラマンスペクトルである。照射停止後 1000 s (**Fig. 1 d)**) のものでは、停止直後 (**Fig. 1 c)**) と比べて D ピークの減少が認められ顕著な熱緩和を示している。照射停止後 4500 s (**Fig. 1 e)**) のものでは、停止後 1000 s (**Fig. 1 d)**) と比べて D ピークはほとんど減少していない。

Fig. 2 a)~d) は試料温度が 373~473 K でのイオン照射中と照射後のラマンスペクトルの G ピークに対する D ピークの強度比 ($R=D/G$) の時間変化を示したものである。試料温度 373 K では、イオン照射が始まると R は照射時間の平方根に比例して急激に増加し、照射開始より 300 s 後には約 1.20 まで達する (**Fig. 2 a)**)。照射終了後において R はほとんど減少しない。**Fig. 2 b)** は試料温度が 413 K でのピーク強度比 R の時間変化である。イオン照射が始まると R は 300 s で約 1.10 まで増加するが、照射終了後は緩やかに減少する。これ

Fig. 2 Time dependence of R for 5 keV deuterium ion irradiation of HOPG at (a) 373 K, (b) 413 K, (c) 433 K and (d) 473 K. Deuterium ion irradiation was performed in the first 300 s. Solid curves are results of least-squares calculation by Eqs. (4) ($<300\text{ s}$) and (5) ($>300\text{ s}$).

は、イオン照射によって生じた格子乱れが照射後に熱緩和を起こしていることを示している。Fig. 2 c)は、試料温度が 433 K のときの R の時間変化である。照射終了時の R の値は約 0.95 であり、照射終了後約 200 s で 0.71 まで急速に減少し、それ以後はゆっくりと減少する。Fig. 2 d)は、試料温度が 473 K のものである。照射終了時まで R の値は、0.45 までしか増加しない。照射終了後の R は 433 K の場合より速く減少し、約 0.30 まで下がったところから、速度の遅い緩和がみられる。

4. 考 察

1 次のラマンスペクトルの G ピークと D ピークの相対強度 R は多結晶グラファイトの結晶サイズあるいは平面内のフォノンの空間相関距離 L_a に逆比例する¹⁴⁾。すなわち、

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

である。ここで、 C は比例定数で 4.4 nm である。また最近、Nakamura と Kitajima は、イオン照射初期に生成されたグラファイトの空格子は結晶の並進対称性を崩しフォノンの伝播を切断するという考えに基づき、照射によって生成された空格子間の面内近接平均距離 L は面内フォノンの空間相関距離によく対応する ($L \sim L_a$) ことを理論計算と実験との対応から示した (IDD Model)^{10,11)}。すなわち、イオン照射中のグラファイトのピーク強度比 R の増加は、空格子生成によるフォノンの空間相関距離の減少を意味し、照射終了後の R の減少は空格子消滅によるフォノンの空間相関距離の増加を意味する (Fig. 2 a) ~ d))。

Fig. 2 c) および d) の照射後の熱緩和過程より、空格子の熱緩和には、速く進行する過程と遅く進行する二つの過程の存在が示唆される。熱緩和における二つの過程の存在は、He イオン照射実験においても認められている^{12,13)}。イオン照射により生成された空格子が二つの熱緩和過程を通して独立に消滅すると考えると、速い緩和過程と遅い緩和過程で消滅する空格子密度 N_{d1} , N_{d2} の時間変化はそれぞれ、

$$dN_{d1}/dt = AN\sigma_a\nu\phi - \tau_1 N_{d1} \quad (2)$$

$$dN_{d2}/dt = (1-A)N\sigma_a\nu\phi - \tau_2 N_{d2} \quad (3)$$

と書ける^{12,13)}。ここで両式の右辺第 1 項は、イオン照射による空格子の生成項を、第 2 項は、熱緩和による空格子の消滅項を表わす。ここで A は速い緩和で消滅する空格子の全空格子に対する割合を示す。 N はグラファイトの原子数密度、 σ_a ははじき出しの衝突断面積¹⁵⁾、 ν は損傷関数¹⁶⁾、 ϕ はイオン流密度、 τ_1 と τ_2 は速い緩和と遅い緩和の時定数を表わす。総空格子数密度 N_d は N_{d1}

+ N_{d2} となる。(1)式と(2),(3)式の解を用いてピーク強度比 R は、照射中においては

$$R = B \{ A[1 - \exp(-t/\tau_1)]\tau_1 + (1-A)[1 - \exp(-t/\tau_2)]\tau_2 \}^{1/2} \quad (4)$$

となり、照射停止後は

$$R = B \{ A[1 - \exp(-t_0/\tau_1)]\exp[-(t-t_0)/\tau_1]\tau_1 + (1-A)[1 - \exp(-t_0/\tau_2)]\exp[-(t-t_0)/\tau_2]\tau_2 \}^{1/2} \quad (5)$$

となる。ここで、 t_0 は照射停止時間であり、定数 B は

$$B \equiv C\sqrt{fN\sigma_a\nu\phi} \quad (6)$$

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

$$R = Bt^{1/2} \quad (7)$$

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。

イオン照射によるグラファイトの損傷深さはレーザーの浸入深さより小さいため、非損傷領域からの影響を補正する必要がある¹⁰⁾。モンテ・カルロ計算 (TRIM 89) から求められる損傷分布関数を用い、光学的吸収関数を考慮して求めた補正係数は 1.02 となった。これは見かけ上の R は損傷領域での R_0 にほとんど一致することを意味しているので、ここでは実測の R の値で議論を行う。照射されるイオンがすべて D_2^+ であると考えて計算を行うと、(6)式より $B_{cal.}$ の値は $0.077(\text{sec}^{-1/2})$ となる。緩和の小さい室温近傍での実験データから、(7)式を用いて求められた $B_{exp.}$ は $0.069(\text{sec}^{-1/2})$ となった。データの解析には実験より求められた $B_{exp.}$ を用い Fig. 2 a) ~ d) の実験データに (4), (5) 式をフィッティングすることによって A および τ_1 と τ_2 をそれぞれの温度について決定した。Fig. 2 a) ~ d) の実線は関数 R の実験値へのフィッティングの結果である。照射中および照射後においてよく実験値を再現することがわかる。特に Fig. 2 c), d) の速い緩和過程と遅い緩和過程の二つの存在をうまく表わしている。

Fig. 3 に、393 K 以上でのパラメーター A の値の温度依存性を示す。 A の値は温度上昇に従い増加する傾向が認められる。これは、試料温度が上昇するに従い速い緩和で消滅する空格子の割合が増加することを意味する。He イオン照射の熱緩和において A の値の温度依存性は顕著でない^{12,13)}。一つの可能性としてこれは、グラファイト内の重水素の存在が何らかの形で速い緩和を抑制し、温度上昇に伴うグラファイトからの重水素放出量の増加が、速い緩和の抑制を緩めることが考えられる。

Fig. 4 は、重水素イオン照射実験の 393 ~ 473 K での R の時間変化 (0 ~ 5000 秒) から求められた緩和速度 $1/\tau_1$ と $1/\tau_2$ の Arrhenius プロットである。比較のため

Fig. 3 Temperature dependence of parameter A , which represents the ratio of the vacancy concerning fast relaxation (I) to the total vacancy.

Fig. 4 Arrhenius plot of rate constants $1/\tau_1$ (●) and $1/\tau_2$ (■) for deuterium ion irradiation, and $1/\tau_1$ (○) and $1/\tau_2$ (□) for helium ion irradiation. Activation energies of process (I) and (II) for deuterium ion irradiation are $0.91 \pm 15 \text{ eV}$ and $0.25 \pm 0.11 \text{ eV}$, and those of process (I) and (II) for helium ion irradiation are $0.89 \pm 0.10 \text{ eV}$ and $1.8 \pm 0.3 \text{ eV}$, respectively. At temperatures of 483 K and 513 K for helium ion irradiation experiment, τ_2 was determined by annealing method.

He イオン照射実験のときのもも表示した。グラフの傾きから速い緩和過程 (I) および遅い緩和過程 (II) の活性化エネルギーは、 $0.91 \pm 0.15 \text{ eV}$ 、 $0.25 \pm 0.11 \text{ eV}$ と見積もられた。速い緩和過程 (I) の活性化エネルギーは、He イオンによる熱緩和実験^{12,13)}で観測された過程 (I) の活性化エネルギー $0.89 \pm 0.10 \text{ eV}$ と誤差内で一致する。

Venkatesan ら⁷⁾と Söder ら¹⁷⁾の研究に基づくと、面間炭素原子が面間を移動して空格子と再結合するための活性化エネルギーは約 0.65 eV となり、この値はラマンスペクトルの測定から求めた速い過程 (I) の値と比較的に近い。今回の重水素イオン照射実験から求めた速い緩和過程は、He イオン照射実験のときと同じく、面間移動す

る炭素原子と空格子との再結合反応によるフォノンの空間相間距離の増加と考えられる。重水素照射の遅い緩和過程 (II) の活性化エネルギーは、この実験の温度範囲では $0.25 \pm 0.11 \text{ eV}$ と見積もられ、He イオン照射の値 $1.8 \pm 0.3 \text{ eV}$ に比べて小さい。この違いは、重水素の化学的效果の可能性が考えられる。遅い過程 (II) については、緩和速度が遅いため、メカニズムなどの精度の高い議論を行うためには、より長時間の実験が必要である。

謝 辞

論文の原本稿を読んでいただき、有意義な指摘と助言をいただいた石岡博士に感謝いたします。

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) M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus: "Light Scattering in Solids III" (edited by M. Cardona and G. Guntherodt, Springer, Berlin, 1982) p. 2.
- 4) T. Kelly: "Physics of Graphite" (Applied Science, London, 1981).
- 5) M. Kitajima, K. Aoki and M. Okada: *J. Nucl. Mater.* **149**, 269 (1987).
- 6) T. Tanabe, S. Muto, Y. Gotoh and K. Niwase: *J. Nucl. Mater.* **175**, 258 (1990).
- 7) T. Venkatesan, B. S. Elman, G. Braustein, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus: *J. Appl. Phys.* **56**, 3232 (1984).
- 8) K. Niwase, T. Tanabe and I. Tanaka: *J. Nucl. Mater.* **191-194**, 335 (1992).
- 9) K. Nakamura and M. Kitajima: *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1550 (1991).
- 10) K. Nakamura and M. Kitajima: *Phys. Rev. B* **45**, 78 (1992).
- 11) K. Nakamura and M. Kitajima: *Phys. Rev. B* **45**, 567 (1992).
- 12) 浅利栄治, 北島正弘, 中村一隆, 河辺隆也: *表面科学* **14** (5), 301 (1993).
- 13) E. Asari, M. Kitajima, K. G. Nakamura and T. Kawabe: *Phys. Rev. B* **47**, 11143 (1993).
- 14) F. Tuinstra and J. L. Koenig: *J. Chem. Phys.* **53**, 1126 (1970).
- 15) P. Sigmund: "Sputtering by Particle Bombardment I" (edited by R. Behrisch, Springer, Berlin, 1981) p. 9.
- 16) G. H. Kinchin and R. S. Pease: *Rep. Prog. Phys.* **18**, 1 (1955).
- 17) B. Söder, J. Roth and W. Moller: *Phys. Rev. B* **37**, 815 (1988).