

配向性黒鉛の積層不整

佃, 昇

九州大学応用力学研究所 : 助教授

山崎, 真也

<https://doi.org/10.15017/4743958>

出版情報 : 應用力學研究所所報. 74, pp.325-332, 1992-10. 九州大学応用力学研究所
バージョン :
権利関係 :



配向性黒鉛の積層不整

佃 昇* 山崎 眞也†

概 要

配向性熱分解黒鉛について、積層不整によるX線不整によるX線回折強度式を一般的に求めた。(0 0 L) ラインは Hendrix-Teller の式、(h k L) ラウンは Wilson の式で記述される。作製温度2200°C, 2500°C, 2800°Cの試料について整積層つながりの確率の關係について検討し、従来の積層のモデルの問題点を指摘する。

Key words : pyrolytic graphite, stacking fault, x-ray diffraction

序

良く知られているように、黒鉛は耐熱材料として、あるいは複合材料として工業的に最も良く用いられている材料のひとつである。黒鉛材料の物理的性質、化学的性質は作製方法により、実に多様である。しかしながら、この多様性も黒鉛のもつ性質である。黒鉛は sp^2 混成軌道の σ 結合という底面の強い共有結合と c 方向には、van der Waals 力で結ばれた弱い結合によって形成されている。 c 方向が弱く結合していることから、容易に c 面で僻開する。このため、人工的に作製した高配向熱分解黒鉛 (Highly Orientated Pyrolytic Graphite, HOPG) では、 c 面内では結晶学的は配列をなしているが、 c 軸方向には大きく成長していない。この c 方向の積層は作製時の熱処理温度に大きく依存する。層の間隔は 2000°C以下から3000°Cへと熱処理温度を上昇させるにつれて3.44 Åから3.354 Åと減少する。これらはこの c 方向の積層の秩序が進行したためである。巨視的にはうかがえないが結晶学的には完全な積層ではない状態、これを乱積層 (turbostratic stacking) という。乱積層の層間隔 c_R は平均として3.44°Cである。これに対し秩序正しい積層を整積層 (correlated stacking) といい、整積層の層間隔 c_0 は3.354°Cである。整積層の割合を g とすると、平均面間隔は

$$c = gc_0 + (1 - g)c_R \quad (1)$$

である[4]。この g は黒鉛化度と呼ばれており、高配向黒鉛の結晶化の程度を測る物差しになっている。乱積層部の状態については詳細な知見はないが、格子間型転位ループや不純物が存在するといわれている。この乱積層の前後では c 方向は共有するものの、 c 面内の方位および原子位置には相関がない。結晶構造からわかるように、底原子面には3つの等価な位置がある。それらの積層の仕方によって、 $2c_0$ の

*九州大学助教授、応用力学研究所

†九州大学大学院、総合理工学研究科 (現、山武エンジニアリング株式会社)

周期をもつ、通常みられる六方晶系黒鉛と、まれに存在する $3c_0$ の菱面体晶系黒鉛とがある。この $2c_0 - 3c_0$ 積層の不整もあり得ることである。

乱積層黒鉛の結晶学的評価は従来より精力的に行われている。それは、黒鉛が実用上重要な材料であったためだけでなく、積層不整の X 線回折現象としても興味深いからである。これまでの研究は、主として乱積層の平均面間隔と積層数に着目したものであった。本研究ではそれに各積層の方位関係、底面の大きさの評価を加えて黒鉛の積層状態の詳細な知見を得ることにある。

回 折 理 論

X 線回折強度の一般式は

$$I(K) = CLpAe^{-2w} \sum_i F_i F_i^* \exp\{iK \cdot (R_i - R_j)\} \quad (2)$$

である。ここで、 K は散乱ベクトル ($K = ha^* + kb^* + Lc^*$, $K = 4\pi \sin \theta / \lambda$) であって、 θ はブラッグ角、 λ は X 線波長 h , k , L はミラー指数である。ここでは、 L は c_0 を基準にとる。 C は入射 X 線強度などの比例定数、 L はローレンツ因子、 p は偏光因子、 A は吸収因子、 e^{-2w} は温度因子、である。 F_i , R_i は i 番地の単位胞の結晶構造因子とその位置である。

黒鉛の単位胞中のひとつの底面には 2 つの炭素原子が $(0, 0)$ と $(1/3, 2/3)$ に位置している。結晶構造因子 F の底面部分を層構造因子 (V) という。すなわち、

$$V = \sum f_c \exp\{2\pi i(hx_i + ky_i)\} = f_c \{1 + \exp\{2\pi i(h/3 - k/3)\}\} \quad (3)$$

ここで、 f_c は炭素の散乱因子である。HOPG の構造は底面 (c 面) の C 軸方向の積層の違いに由来している。この底面は、3 つの等価な層 A , B , C がある。それらはの原点の位置 $U(x, y)$ および層の面間隔 c は、

$$\begin{aligned} U_A &= (0, 0), U_B = (1/3, 2/3), U_C = (2/3, 1/3) \\ c_A &= c_B = c_C = c_0 = 3.354 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (4)$$

である。層 A , B , C の層構造因子 V_A , V_B , V_C は、 $\epsilon = \exp\{2\pi i(h-k)/3\}$ と置くと、

$$V_A = f_c(1 + \epsilon), V_B = f_c(1 + \epsilon)\epsilon, V_C = f_c(1 + \epsilon)\epsilon^* \quad (5)$$

それぞれのユニタリ構造因子 ($v = V/V_A$) は、

$$v_A = 1, v_B = \epsilon, v_C = \epsilon^* \quad (6)$$

である。 $h-k=3n$ では ϵ は 1 である。乱積層 R は層の原点位置が決められないので、 $h=k=0$ のとき以外はブラッグ反射をおこさない。 $(0\ 0\ L)$ の場合について、次式になる。

$$V_R = 2f_c, v_R = 1, c_R = 3.44 \text{ \AA} \quad (7)$$

いま、 c 方向の積層についての簡単化された表現をする。 Σ の外の項を 1 として、

$$I(K) = \sum_m \sum_n V_m V_{m+n}^* \exp\{i(K \cdot R_n)_z\} \quad (8)$$

である。 $R_n (= R_m - R_{m+n})$ は n 層離れた 2 層の距離であり、それぞれの層の平均層間隔 c から測った変位の差、 $Z_n (= Z_m - Z_{m+n})$ とは、 $R_n = (n + Z_n)c_0$ なので、

$$I(L) = \{2 + (\epsilon + \epsilon^*)\} \sum_n \{ \epsilon_n \exp(2\pi i L Z_n) > \exp(2\pi i n L c / c_0) \} \quad (9)$$

となる。 $\epsilon_n = \epsilon_n \epsilon_{n+m}^*$, $<\dots>$ は結晶全体についての平均を表す。 $c/c_0 = r$ と置き、 $<\dots>$ の前の部分

は、 $h-k=3n$ では 4, $h-k=3n\pm1$ では 1 であるが、簡単のため省略する。(9)はさらに、次式に変形される。

$$I(L) = \sum_n (N - |n|) / N \langle \varepsilon_n \exp(2\pi i L Z_n) \rangle \exp(2\pi i n L r) \quad (10)$$

[0 0 L] バンドについて、 Z_i は隣接する層の相対的変位とし、

$$\begin{aligned} \langle \exp(2\pi i L Z_n) \rangle &= \langle \exp(2\pi i n L Z_i) \rangle^n, \\ \langle \exp(2\pi i L Z_i) \rangle &= \exp(-2\pi^2 L^2 \langle Z_i^2 \rangle) \end{aligned} \quad (11)$$

が成り立つと仮定すると次式を得る。

$$I(L) = \sum_n (N - |n|) / N \exp(-2\pi^2 n L^2 \langle Z_i^2 \rangle) \exp(2\pi i n L r) \quad (12)$$

ここで、 $(N-n)/N$ は結晶中の層に依存するので、サイズ効果として、 $\langle \dots \rangle$ は歪効果としてプロファイルの広がり に寄与する。これらは $I(L)$ のフーリエ変換の対数を n についてプロットし、その切片と勾配から求めることができる。この方法を Warren の方法という [5]。

$\rho_0 = \exp(-2\pi^2 L^2 \langle Z_i^2 \rangle)$ と置き、計算を進めると、(12)は次式わ Hendrix=Teller 型のプロファイルで表される [6]。 ρ_0 がブロードニング、 r は層間隔の増大によるピークシフトを与える。

$$I(L) = (1 - \rho_0^2) / (1 + \rho_0^2 - 2\rho_0 \cos 2\pi L r) \quad (13)$$

[$h k L$] バンド

乱積層によりその前後で相関が失われる。したがってサイズ因子としては整層の厚さである。また、完全な積層なので歪因子はない。 $h-k=3n$ の場合は、3つのサイトの区別がないのでユニタリ層構造因子は常に 1, $h-k=3n\pm1$ の場合は 1, ε , ε^* である。 N 枚からなる層の割合を a_N , その積層からの回折強度を I_N とすると、結晶全体からの回折強度は次式で表される。

$$I(L) = \sum_N a_N I_N = \sum_N \sum_n \varepsilon_n a_n (N - |n|) \exp(2\pi i n L) \quad (14)$$

隣接する層が整積層としてつながる確率を P_1 とすると、 $a_N = (1 - P_1)^2 N P_1^{N-1}$ である。乱積層を含まない層数の平均値²⁴は次式になる [7]。

$$N_0 = 1 / (1 - P_1) \quad (15)$$

$h-k=3n\pm1$ の場合には、3つのサイト A, B, C を区別する。通常みられる六方晶系 $H(C=2c_0)$ と菱面体晶系 $R(C=3c_0)$ の積層の違いは 2 層前までさかのぼった積層状態の違いによっている。 H 構造が規則構造たり得るには層の影響度 = 2 ととる必要がある。この H, R , および H, R に積層不整を含んだ結晶の回折強度式は、Wilson のモデル [7]) として表現される。

正順的つながり ($\dots ABC \dots$) の確率を p とすると、逆順的つながりの確率 ($\dots ABC \dots$) は p' である。 H 構造では、 $\dots$ 正順・逆順 $\dots$ の繰り返しで、 R 構造では、 $\dots$ 正順 $\dots$, あるいは、 $\dots$ 逆順 $\dots$ の繰り返しでつづることができる。正順、逆順の存在確率 w_s, w_c は、

$$w_s = (1 - p) / (2 - p - p'), w_c = (1 - p') / (2 - p - p') \quad (16)$$

で与えられる。また、乱積層の存在で可干渉積層枚数 N が定まる。

$$I(L) = N + \sum T_n \exp(-2\pi i n L) + c. c. \quad (17)$$

$$T_m = P_{1n}^n \text{Tr} h(\varepsilon p_+ \varepsilon^* p_-)^n \quad (18)$$

$$h = \begin{bmatrix} w_s & w_G \\ w_s & w_G \end{bmatrix} \quad P_+ = \begin{bmatrix} p & 0 \\ 1-p' & 0 \end{bmatrix} \quad P_- = \begin{bmatrix} 0 & 1-p \\ 0 & p' \end{bmatrix} \quad (19)$$

$p=p'$ のとき, (18)の行列を対角化したときの固有値 $x_{1,2}$ とその係数 $c_{1,2}$ は,

$$\begin{aligned} x_{1,2} &= 1/2\{-p \pm (p^2 - 8p + 4)^{1/2}\} \quad (0 \leq p \leq 4 - 2\sqrt{3}) \\ c_{1,2} &= 1/2\{1 \mp (p^2 - 8p + 4)^{1/2}\} \\ x_{1,2} &= x' \tan \delta_{1,2} \quad (4 - 2\sqrt{3} < p \leq 1) \\ c_{1,2} &= c' \tan \gamma_{1,2} \end{aligned} \quad (20)$$

$$x' = 2p - 1, \quad c' = 1/2(6p - 3)/(-p^2 + 8p - 4)$$

$$\tan \delta_{1,2} = \pm(8p - p^2 - 4)/p, \quad \tan \gamma_{1,2} = \mp(1 - p)/(8p - p^2 - 4)$$

となる. H 構造が基本であるとき, $p \sim 0$, $p' \sim p$ であるのでこの積層不整によるピークシフトはない. T_n は,

$$T_0 = P_1^n(c_1 x_1^n + c_2 x_2^n) \quad (21)$$

$P_1 = P_1 x$ と置くことにより, 回折強度式, 次式を得る.

$$\begin{aligned} I(L) &= c_1(1 - P_1)/(1 + P_1 \cos 2\pi L) \\ &+ c_2(1 - P_2)/(1 + P_2 \cos 2\pi L) \end{aligned} \quad (22)$$

$h - k = 3n$ の場合, $\varepsilon = e^* = 1$ なので, $T_n = P_1^n$, となり, 次式を得る.

$$I(L) = 1 + \text{Re} \sum \{P_1 \exp(2\pi i L)\}^n = (1 - P_1)/(1 + P_1 - 2P_1 \cos 2\pi L) \quad (23)$$

このようにして, $[0 \ 0 \ L]$, $[1 \ 1 \ L]$, $[1 \ 0 \ L]$ についてのX線回折強度は, (13), (22), (23)でそれぞれ, 表現された.

実験方法

3種類の異なる熱処理温度 (2800°C, 2500°C, 2200°C) で作製した試料についてX線回折実験を行った. X線発生装置はRU-300 (定格出力 60kV—300mA) を用い, Si モノクロメータにより単色化 Cu K_α 特性X線を得た. 回折X線の検出には位置敏感型X線検出器 (PSPC) を用い, 位置分析・計数回路により, 測角域28度の範囲の回折強度を得た. 測定はパーソナルコンピュータを用いた自動計測であって, 2次元X線強度分布を得ることができる. 強度分布は (0 0.2), (0 0.4), (1 0. L), (1 1. L), (0 $\leq L \leq 3$), について測定した. 格子定数の測定は (0 0.8) 反射の回折角から求めた..

実験結果

図1に (0 0.2) 反射, $[1 \ 0 \ L]$, $[1 \ 1 \ L]$ バンドのプロファイルを, 図2に $[1 \ 0 \ L]$ バンドの2次元強度分布を示す. a^* 軸は C^* 軸よりもより拡大してある. L 方向のストリークは積層不整によるものであり, 原点を中心とした弧状分布は結晶方位分布 (モザイクスプレッド $\Delta\omega$) である. 熱処理温度の上昇につれて, このモザイクスプレッドと散漫散乱は減少していることがわかる. 層間隔 c の (0 0.8), (1 0.7), (1 1.6) について測定結果を表1に示す. 後み者の結果は c_0 と一致する. このことは, ($h \ k \ L$) は整積層内の層間隔をみている証拠である.

表1 各試料の結晶性パラメータ

作製温度(°C)	2800	2500	2200
$\Delta\omega$ (deg)	1.1	3.5	>10
黒鉛化度	0.92	0.84	0.49
層間隔(00.8)	3.361	3.368	3.413
(10.7)	3.353	3.353	
(11.6)	3.355	3.355	

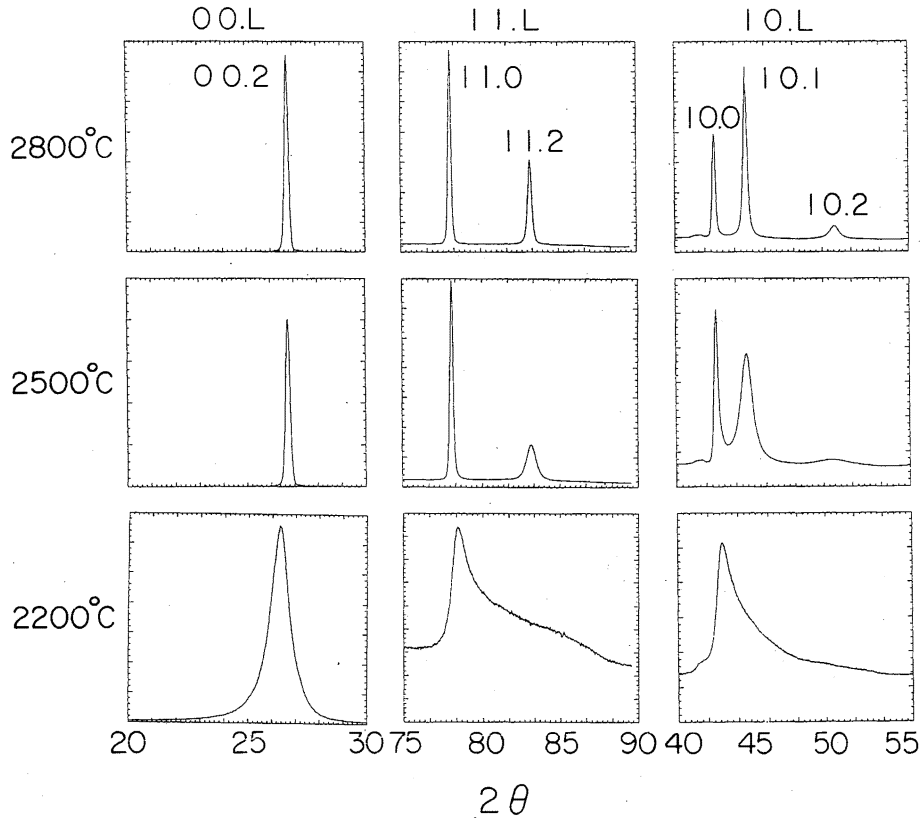


図1 配向性黒鉛のX線回折プロファイル

議 論

これまでの研究によると、熱処理温度の上昇につれて、まず面内方向で結晶化は進行し、その後積層方向が進行するとされている。黒鉛化度が約0.7で結晶のサイズは飽和し、歪因子が小さくなるとされている。

乱積層間には網面の乱れや格子間型転位ループを含んでいる。ラマン散乱実験によると、熱処理温度を上昇させることにより、これらは除去されたり、緩和して安定な配置をとったりすることが考えられ

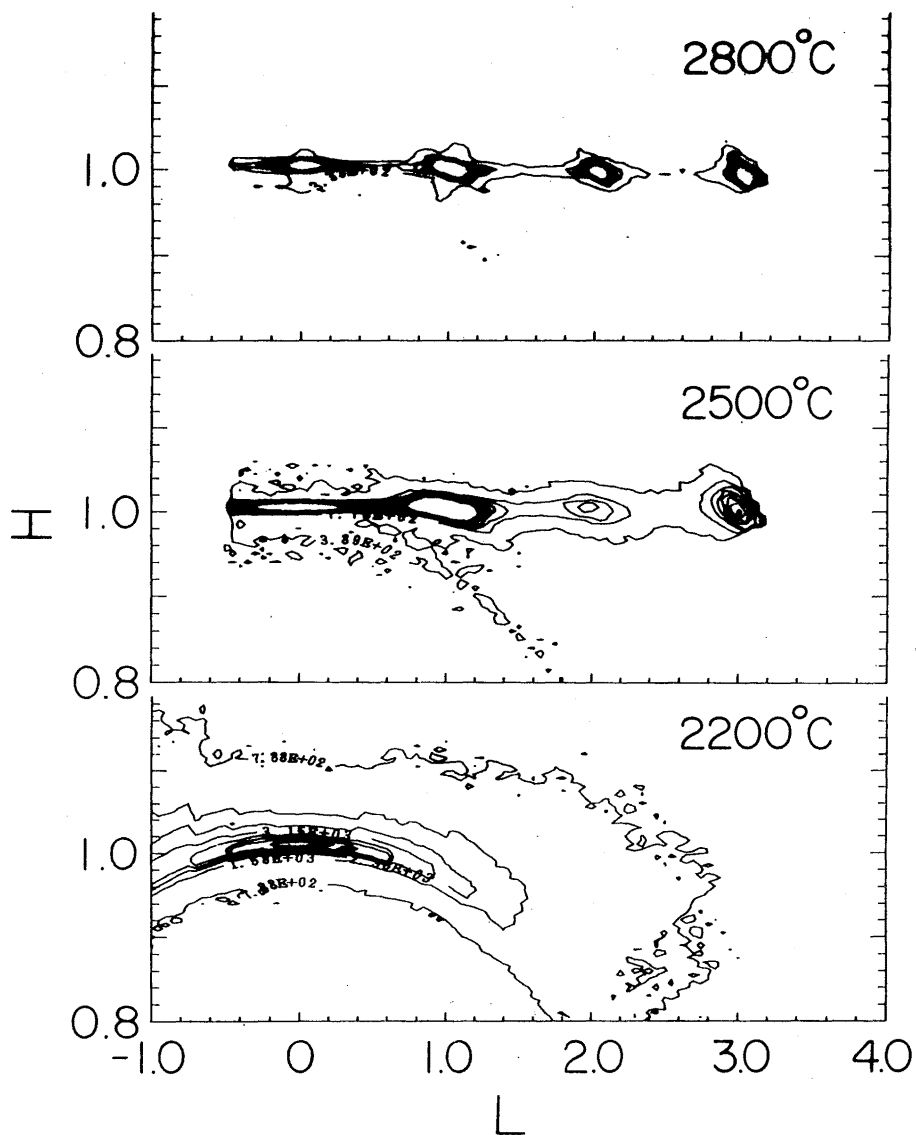


図2 [10.L] バンドの2次元強度分布

る。そのことにより、平均面間隔、あるいは面間隔の揺らぎが減少するものとおもわれる。

層内可干渉域の大きさは整層厚と乱積屈屈間隔の揺らぎに由来する。黒鉛化度 g は c_R から定義された量であり、整層的つながりの確率 P_1 は乱積層の割合と Z_1 が実験的として与えたが、結晶化過程では当然、密接に関係している。

考 察

従来の有力なモデルにディスクリートモデルがある[10], [11]. これは, 層の間隔に3種類あるとするものである. それは, $g^2 = P_1$ という実験結果を説明するために提出されたモデルであって, 着目する層の前後が乱積層である場合の $\alpha\alpha$ 状態 ($c = c_R$, 存在比 $= (1-g)^2$), 前後が整積層である場合の $\beta\beta$ 状態 ($c = c_0$, 存在比 $= g^2$) と片方が乱積層である場合の $\alpha\beta$ 状態 ($C_M = (c_0 + c_R)/2 = 3.397 \text{ \AA}$, 存在比 $= 2g(1-g)$) とするものである. その根拠は,

$$c = c_0 g^2 + c_M 2g(1-g) + c_R (1-g)^2, \quad (24)$$

$$c^2 Z^2 = (c_0 - c)^2 g^2 + (c_M - c)^2 2g(1-g) + (c_R - c)^2 (1-g)^2 \quad (25)$$

であるが, (9)からわかるように, 平均値である c で δ を表すことはできない. すなわち, (25)は無効である. また, (24)を変形すると(1)と同じになる. よって, c_M は物理量としての存在理由がなくなる.

結 論

乱積層をふくむ HOPG の一般的な回折強度式を導いた. $[0\ 0\ L]$ バンドでは ρ_0 , $[h\ k\ L]$ バンドでは P_1 , P_1' なるパラメータで同型の強度式を得た.

$[0\ 0\ L]$ バンドのブロードニングは歪効果 Z_1 とサイズ効果 N とが寄与するが, その分離はおこなっていない4 $[1\ 0\ L]$ バンドのブロードニングは整積層の厚さに由来する. $[1\ 1\ L]$ バンドのブロードニングは $[1\ 1\ L]$ のそれに Wilson の積層不整が乗った形であり, 若干ブロードニングは大きくなる.

作製温度の異なる試料について結晶学的評価をおこなった. 作製温度の上昇につれて黒鉛化度は1に近づく. また, モザイクスプレッドは小さくなり, ピークはシャープになる. $[1\ 1\ L]$, $[1\ 0\ L]$ から P_1 の増大がわかった. このことは, 乱積層の減少をもたらすので, 黒鉛化度はあがる. $(0\ 0\ 2)$, $(0\ 0\ 4)$ のブロードニングはサイズ効果と歪効果に由来するが, それらの分離はおこなっていない. 結晶成長からみて, 積層厚は大きくなるであろうし, 乱積層の層間はより整って, c , Z_1 は小さくなるであろう. これらの事情が $g^2 = P_1$ という相関をなしていると考えられる. 従来の, $g^2 = P_1$, という実験結果から, 3種類の層間隔があるとするディスクリートモデルの根拠には問題がある.

謝 辞

試料の提供, および有益な助言を戴いた大阪大学田辺哲朗助教授に感謝致します.

参 考 文 献

- 1) J. Winter, J. Nucl. Mater. **145-147** (1987), 131.
- 2) H. Bergsaker, S. Nagata and B. Emmoth, J. Nucl. Mater. **145-147** (1987), 364.
- 3) A.A. Haasz, J.W. Davis, O. Auciello, P.C. Stangeby, E. Vietzke, K. Flaskamp and V. Philipps, J. Nucl. Mater. **145-147** (1987), 4142.
- 4) R. Franklin, Acta Cryst. **4** (1951), 253.
- 5) C.R. Houska and B.E. Warren, J. Appl. Phys. **25** (1954), 1503.

- 6) S.B. Hendrix and E. Teller, J. Chem. Phys. **10** (1942), 147.
- 7) A.J.C. Wilson, Proc. Roy. Soc. **A180** (1942), 277.
- 8) M.S.J. Paterson, J. Appl. Phys. **23** (1952), 805.
- 9) E. Kakinoki and Y. Komura, J. Phys. Soc. Japan **9** (1954), 177.
- 10) J. Maire and Mering, Chem. Phys. Carbon **6** (1970), 125.
- 11) X.B. Kan, M.E. Meisenheimer, K. Forster and C. Woss, Acta Cryst. **A43** (1987), 418.

(平成4年5月28日受理)