入射炭素イオンとグラファイト表面の電子構造*

木内 正人**・竹内 孝江***・山本 正夫***

(受理1997年1月7日, 掲載決定1997年5月10日)

Electronic Structure of Incident Carbon Ions on a Graphite Surface*

Masato KIUCHI**, Takae TAKEUCHI*** and Masao YAMAMOTO***

(**Osaka National Research Institute, Ikeda, Osaka, 563)

(***)Department of Chemistry, Nara Women's University, Kita-uoyanishi-machi, Nara, 630)

(Received January 7, 1997, Accepted May 10, 1997)

The electronic structure of an incident carbon ion on a graphite surface is discussed on the basis of *ab initio* molecular orbital calculations. A carbon cation forms a covalent bond with the graphite, and a carbon nonion is attracted to the graphite surface through van der Waals interaction. A carbon anion has no stable state on a graphite surface. The charge effects of incident ions become clear upon detailed examination of the electronic structure.

1. はじめに

真空を用いた薄膜形成技術において, プラズマやイオンが, 高機能材料を得るために利用されている. 炭素イオンを用いたときには, 条件に応じて, ダイヤモンド, グラファイトあるいはダイヤモンドライクカーボンの薄膜を形成することができる¹⁾. PVD, CVD など各種の実験手段に応じて, どのような条件でダイヤモンドが形成されるか知見は集積されているが, 各実験手段を通じて統一的にダイヤモンド形成機構が理解されるまでには至っていない.

イオンは運動量と電荷を持つ. イオンと固体表面の相互作用の結果として形成される化学結合に, 運動量と電荷がどのような効果を及ぼすかを知ることによって, 上記の問題を解決する可能性がある. 本研究では, 炭素イオンによる薄膜形成過程において, 入射粒子の電荷の違い(正イオン, 中性原子, 負イオン)が, 化学結合形成に及ぼす影響を調べることにより, イオンの持つ二つの効果のうち, 電荷の効果を明らかにする. このため, グラファイト表面に入射する炭素イオンの電荷の違いによ

る電子構造の差異を, *ab initio* 分子軌道計算によって求める.

2. 計算方法

グラファイト(0001)面に入射する低エネルギーの炭素イオン(<10 eV)を計算対象とし, イオンの電荷を+1, 0, -1とした場合について, 分子軌道計算を行い, 電子構造を求めた. 炭素イオンが入射する場所は, 六員環の中心, 炭素の上, 炭素-炭素結合の中心などについて計算したが, 得られた結果は定性的に同じであった²⁾ので, ここでは, 六員環の中心に入射する場合について電子構造を議論する. 計算の範囲を, 炭素イオンが入射する六員環の周囲の6個の六員環に限定し, クラスタ化を行った. ダングリングボンドは水素で終端した(Fig. 1). このクラスター(C₂₄H₁₂)は, coronene と呼ばれる分子である. *ab initio* 分子軌道計算には Gaussian94 プログラム³⁾および Mulliken プログラム⁴⁾を用い, UHF/3-21G レベルで実行した. 確認のため, 一部で MP2/6-31G レベルの計算も行った.

3. 計算結果および考察

入射する炭素イオンの電荷がそれぞれ, +1, 0, -1 の場合について, 計算により求めたポテンシャルエネルギー

* 平成8年11月1日 第37回真空に関する連合講演会で講演

** 大阪工業技術研究所 (〒563 大阪府池田市緑丘1-8-31)

*** 奈良女子大学理学部化学科 (〒630 奈良市北魚屋西町)

Fig. 1 A coronene molecule as a cluster model for *ab initio* molecular orbital calculation of a graphite surface. Bond no. 1 connects two carbon atoms in the central six-membered ring. Bond no. 2 connects a carbon atom in the central six-membered ring and a carbon atom which is nearest to the central six-membered ring. Bond no. 3 connects a carbon atom which is nearest to the central six-membered ring and a carbon atom which is connected to hydrogen. Bond no. 4 connects two carbon atoms which are connected to hydrogen. Bond no. 5 connects a carbon atom and the hydrogen atom.

ギーを Fig. 2 に表す. このとき, 炭素イオンがグラファイト基板から無限遠の距離にある時のエネルギーを 0 にとっている. また, 入射する炭素イオンの正味電荷を Fig. 3 に示す.

入射炭素イオンが正に帯電しているとき, イオンが近づくにつれエネルギーは下がり, 電子構造は安定化する. coronene とイオンの距離 d が 0.20 nm の時, 最も安定となり, そのときの結合エネルギーは 2.9 eV である. 電荷は 0.5 であり, 電荷の半分が coronene に移動していることから共有結合していることがわかる.

炭素の正イオンが coronene に接近し, 最も安定な構造をとるとき ($d=0.20$ nm) の等電子密度面 ($0.01 \text{ e}/\text{\AA}^3$) を Fig. 4 に示す. 入射イオンと coronene の等電子密度面は繋がっており, 電子を共有することにより強く結合していることがわかる. 基板を構成する原子の緩和により, 化学結合の sp^3 への変化が期待できるが, その効果を取り入れた計算は現在進行中である.

Fig. 2 Potential energy curves for incident ions impinging on a coronene molecule. The energy is set at zero for $d=\infty$.

Fig. 3 Net charge of incident ions impinging on a coronene molecule.

電荷移動による結合の変化を調べるため, 各 C-C 結合および C-H 結合の結合次数を, Table 1 に示す. 結合を示す番号については, Fig. 1 に示すように, No. 1 は内側の六員環の結合を, No. 2 は内側の六員環内の炭素とこれに最近接の炭素を繋ぐ結合を, No. 3 は外側の六員環のうち水素に繋がる炭素と水素に繋がらない炭素を繋ぐ結合を, No. 4 は水素に繋がる炭素二つを繋ぐ結合を, No. 5 は炭素と水素を繋ぐ結合を, No. 6 は入射する炭素イオンと内側の六員環内の炭素との結合を, そ

Fig. 4 The isoelectronic surface ($0.01 \text{ e}/\text{\AA}^3$) of an incident C^+ and a coronene molecule for $d=0.20 \text{ nm}$.

Table 1 Calculated bond order of bonds no. 1-6.

Bonds no. 1-5 are defined in Fig. 1. Bond no. 6 binds the incident carbon ion and a carbon atom in the central six-membered ring of coronene. d is the distance between the incident carbon ion and the coronene.

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
coronene	1.27	1.32	1.23	1.58	0.93	—
$\text{C}^+/\text{coronene}$ ($d=0.20 \text{ nm}$)	1.22	1.28	1.24	1.56	0.91	0.11
$\text{C}^0/\text{coronene}$ ($d=0.60 \text{ nm}$)	1.27	1.32	1.23	1.58	0.93	0
$\text{C}^0/\text{coronene}$ ($d=0.36 \text{ nm}$)	1.27	1.32	1.23	1.58	0.93	0
$\text{C}^-/\text{coronene}$ ($d=0.60 \text{ nm}$)	1.27	1.32	1.23	1.58	0.94	0
$\text{C}^-/\text{coronene}$ ($d=0.38 \text{ nm}$)	1.27	1.32	1.23	1.58	0.94	0

それぞれ表す。

coronene に炭素の正イオンが近づくと、No. 1 および No. 2 の結合が大きく減少し、No. 6 の増加に寄与しているが、No. 3, 4, 5 の変化は小さい。したがって、この電荷移動による共有結合に寄与する電子は、主として coronene の中央の六員環から供給されていることがわかる。このことから、この相互作用は局所的であり、計算に用いたクラスターのサイズ依存性は定性的にはないといえる。

入射炭素原子が中性であるとき、 $d=0.36 \text{ nm}$ で、エネルギーは極小値 (-0.02 eV) をとる。Fig. 3 に示すように、入射炭素原子の電荷は、接近の過程において常に 0 である。入射炭素原子と coronene の間に電荷移動

Fig. 5 The isoelectronic surface ($0.01 \text{ e}/\text{\AA}^3$) of an incident C^0 and a coronene molecule for $d=0.36 \text{ nm}$.

Fig. 6 The isoelectronic surface ($0.01 \text{ e}/\text{\AA}^3$) of an incident C^- and a coronene molecule for $d=0.38 \text{ nm}$.

は起こらず、したがって、電子の共有はない。エネルギーが極小値をとる距離 $d=0.36$ nm はグラファイトの面間隔 0.355 nm に一致している。入射炭素原子の等電子密度面が歪んでいる (Fig. 5) ことから、この相互作用は、van der Waals 相互作用であると考えられる。MP2/6-31G レベルでの計算によって、この相互作用が van der Waals 相互作用であることが確かめられた。グラファイトの面間の相互作用が van der Waals 相互作用であること、および通常の真空蒸着によりグラファイト薄膜が形成されることから、ここで得られた計算結果は実験と矛盾しない。

各結合の結合次数については、Table 1 に示すように、 $d=0.60$ nm および $d=0.36$ nm の場合、coronene のみの結合と同じであり、入射炭素は coronene と共有結合をつくらないことがわかる。

入射炭素イオンが負に帯電しているとき、エネルギーは極小値を持たず、安定な電子構造は存在しない。したがって、炭素負イオンは、coronene に結合しない。

Fig. 6 に $d=0.38$ nm での等電子密度面を示すが、結合が形成されていないことがわかる。また、 $d=0.20$ nm までの接近過程において、入射炭素イオンの電荷は -1 である (Fig. 3)。

各結合の結合次数については、 $d=0.60$ nm および $d=0.38$ nm の場合、coronene のみの結合と同じであり、負イオンは coronene と共有結合をつくらないことがわかる (Table 1)。

したがって、炭素の負イオンは負イオンのままでは結

合できず、中性化の後、グラファイト薄膜形成に寄与するものと考えられる。100 eV 程度のエネルギーを持つ負イオンを照射した場合、透明なダイヤモンドカーボン薄膜が形成されることが報告されている⁵⁾が、上記の議論より、これは運動量の効果により引き起こされたものと考えられ、運動量の効果も取り入れた議論が期待される。

4. ま と め

低速の炭素イオンが、グラファイト表面と相互作用するときの電子構造を、分子軌道計算により明らかにした。その結果、正イオンは共有結合し、中性原子は van der Waals 相互作用し、負イオンは安定構造を持たないことがわかった。本研究により、電荷の効果が明らかになったが、基板の緩和の効果および運動量の効果との重ね合わせを考慮した研究を進めることにより化学結合形成過程の解明が期待できる。

〔文 献〕

- 1) D. Marton: *Low Energy Ion-Surface Interactions*, ed. J. W. Rabalais (John Wiley & Sons Ltd., 1994) p. 481.
- 2) M. Kiuchi, T. Takeuchi, and M. Yamamoto, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 121 (1997) 154.
- 3) Gaussian 94, Revision B. 3, M. J. Frisch *et al.*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- 4) Mulliken, Release 1. 1. 1, IBM, 1995.
- 5) J. Ishikawa, Y. Takeiri, K. Ogawa, and T. Takagi, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 2509.