

2P12

ダイヤモンドとグラファイトの電子状態に及ぼす欠陥の影響；軟X線スペクトルの微細構造解析

○天野泰至¹, 下村健太¹, 上田聡², 村松康司²

¹兵庫県立大学工学部 (〒671-2201 兵庫県姫路市書写 2167)

²兵庫県立大学大学院工学研究科 (〒671-2201 兵庫県姫路市書写 2167)

【はじめに】 一般にダイヤモンドは5.5eVのバンドギャップをもつ絶縁体であるが、最近、我々はダイヤモンドのCKX線発光スペクトルにおいて価電子端上端から約4eV高いエネルギー位置に小さなX線発光ピークを観測した[1]。CKX線発光スペクトルは2p-1s軌道間の双極子遷移に起因するため、この小ピークはC2p電子がバンドギャップ内につくる局在準位の存在を示唆する。そこで本研究では、このバンドギャップ内準位の起源を明らかにするため、第一原理計算であるDiscrete Variational (DV)-X α 分子軌道法[2]を用いてダイヤモンドの局所構造と電子状態との相関を調べた。なお、sp²結合からなり導電性を示すグラファイトの計算もあわせて行い、sp³結合からなるダイヤモンドの計算と比較することにより、炭素の電子状態について結合様式と局所構造の観点から考察した。

【分子軌道計算】 DV-X α 分子軌道計算に用いるダイヤモンドクラスターモデルは、中心の炭素原子から第5隣接原子まで等方的に拡張し、クラスター端を水素で終端したC₁₄₇H₁₄₈とした。これをベースとして、中心炭素原子に隣接する原子を抜いて格子欠陥を導入したC₁₄₆H₁₄₈クラスターモデルの電子状態密度(DOS: density of states)を計算した。さらに、この欠陥に水素を導入したモデルと、表面酸化による影響を考慮してクラスター端に様々な酸素置換基を結合させたモデルのDOSも計算した。グラファイトについては、中心の六員環を形成する炭素原子から第6隣接原子まで二次元的に拡張したC₉₆H₂₄クラスターモデルをベースとし、中心の炭素原子に格子欠陥を導入したものとそこに水素を導入したモデルの計算を行った。

【結果および考察】 格子欠陥を導入したダイヤモンドクラスターモデルC₁₄₆H₁₄₈のC2pおよびC1s-DOSを図1に示す。この欠陥導入モデルでは、欠陥のないC₁₄₇H₁₄₈モデルの最高被占軌道(HOMO)よりも約2.5eV高い位置にC2p準位がHOMOとして出現した。また、欠陥の導入によってC1s軌道が約1.7eVだけ深い方向に内殻シフトした。つまり、欠陥を導入するとその炭素のC1s-C2p(HOMO)間のエネルギー幅は欠陥を導入しない場合に比べて約4eVだけ広くなり、小さな局在準位がバンドギャップ内に形成される。この計算結果はCKX線発光スペクトルで観測された小ピークと整合する。また、水素や酸素置換基を導入したモデルの計算では、このような明瞭なバンドギャップ内局在準位の形成は認められなかった。したがって、X線発光スペクトルで観測されたバンドギャップ内ピークの解釈の一つとして格子欠陥が考えられる。なお、グラファイトの電子状態には格子欠陥の導入によるこのような局在準位の形成はみられなかった。これは非局在性の π 電子を生じるsp²結合と局在性の σ 電子を生じるsp³結合との差異を反映したものと考えられる。

[1] 村松康司, 上田聡, 第20回DV-X α 研究会(2007); 村松康司, 飯原順次, 西林良樹, 第21回ダイヤモンドシンポジウム(2007).

[2] H. Adachi, M. Tsukada, C. Satoko, Discrete variational X α cluster calculations. I. Application to metal clusters. J. Phys. Soc. Jpn., 45: 875-83 (1978); 『はじめの電子状態計算』足立裕彦監修(三共出版, 1998).

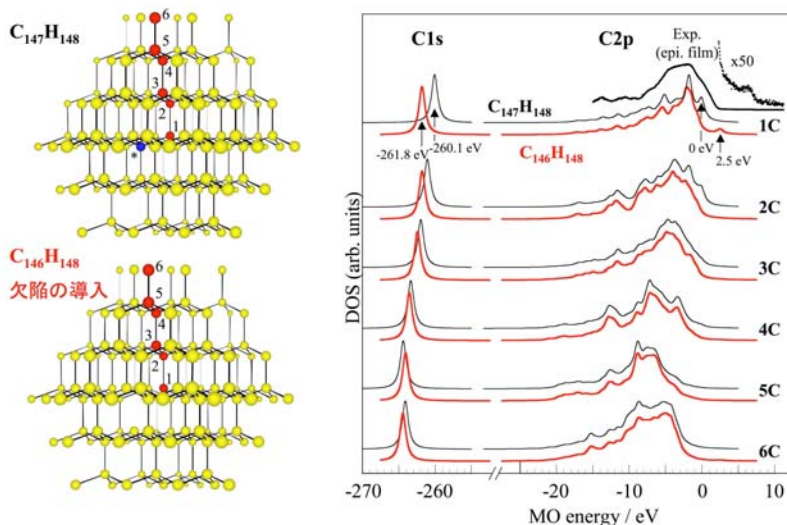


図1 左図はダイヤモンドと欠陥を導入したダイヤモンドのクラスターモデルを示す。右図は両クラスターモデルにおける炭素原子(クラスターモデル図において1C-6Cで示した原子)のC2pおよびC1s-DOSの比較。