

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 3 日現在

機関番号：53701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2019

課題番号：15K06005

研究課題名(和文) グラファイト状窒化炭素の薄膜化と半導体材料としての評価

研究課題名(英文) Synthesis of graphitic carbon nitride films and the evaluation as a semiconductor material

研究代表者

羽瀨 仁恵 (Habuchi, Hitoe)

岐阜工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：90270264

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：化学気相法によりグラファイト状窒化炭素薄膜を合成した。薄膜は均一でC-Nの二次元シートが基板に平行に重なった層状物質であることをX線回折で明らかにした。また、垂直方向の回折面のパターンを測定しシミュレーションと比較した結果、二次元シートがポリマー状のメロン構造であることを示した。また、光透過、反射率スペクトルと光熱偏向分光法により光吸収係数を示した。バンドギャップは2.9eVとなり粉末の試料より若干大きいことがわかった。光感度は光電流/暗電流比で340nm(2mW/cm²)の光で1.5×10³となり光感度を持つことを見出した。また、光電流は光吸収に比例して流れることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グラファイト状窒化炭素薄膜は2次元構造を持った層状の新しい物質である。現在はこの物質の光触媒としての応用の研究が盛んであるが、半導体としての基本的な性質はあまり明らかでない。これは、試料の多くは粉末状のものがベースとなっているからである。結晶性の良い薄膜または固体を合成することは、半導体物質としての理解を深めるのに必須である。本研究ではこの観点から薄膜の合成を行い、改良を重ねた結果、配向した結晶性の良い薄膜が合成できたこと、またその性質を明らかにしたことに意義がある。

研究成果の概要(英文)：Graphitic carbon nitride films were prepared based on chemical vapor deposition. It was confirmed by X-ray diffraction that C-N sheets of the film are well stacked parallel to the substrate. The (hk0) XRD pattern well corresponded to simulated one of polymer carbon nitride sheets. The optical absorption coefficient was shown by optical transmittance and reflectance spectra, and also photothermal deflection spectroscopy. The optical bandgap was estimated to be 2.9 eV from a Tauc plot, where it is larger than powder samples. We measured a photocurrent spectrum. The photocurrent was proportional to the optical absorption. The photosensitivity was 1.5×10³ at 340 nm (2mW/cm²).

研究分野：電気電子材料

キーワード：グラファイト状窒化炭素 ポリマー状窒化炭素 層状物質 薄膜 配向

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

グラファイト状窒化炭素 ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) は炭素と窒素のヘプタジンを骨格とした 2 次元シートが層状になった物質とされている。この $g\text{-C}_3\text{N}_4$ は光触媒性があるが、Pt などの金属を担持させると光照射による水の水素と酸素への分解の効率が大幅に向上したことから注目を集めた。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ のバンドギャップは 2.7eV であり酸化チタン TiO_2 よりバンドギャップが小さく、効率よく可視光を利用できるため、光触媒としての研究が盛んに行われ続けている。しかしながら、メラミンなどを加熱して合成される $g\text{-C}_3\text{N}_4$ は粉末であり、半導体の材料として評価するには制限があった。もし、高品質な薄膜が合成できれば、半導体デバイスへの応用も検討できる。薄膜化についてはいくつかの報告があった。初期の試みは、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ は不溶性であったため、ウェットプロセスでは分散液を滴下させた凝集体として薄膜を作製する方法が取られていた。しかし、この方法は表面が粗く評価は難しい。しかし、理研はグアニジン炭酸塩を用いた大気圧蒸着により薄膜化し、なめらかな表面と均一性をもった $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜が得られるようになり、薄膜での研究が可能になってきた。

2. 研究の目的

本研究では、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜を化学気相法によって合成する。この薄膜について、2 次元シートの配向性と結晶構造を解明する。また、電気伝導、光吸収などの電子物性を解明しつつ結晶性の向上を目指す。さらに、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ が層間物質であることを利用して異原子 (分子) のインターカレーションにより p 型または n 型の $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜を合成し、デバイス材料としての応用の可能性を見出す。

3. 研究の方法

試験管内に原料 (グアニジン炭酸塩またはメラミン) を入れ、離れた位置に合成石英ガラス基板を置く。それを環状炉に入れ加熱する。当初はゾーンなしの環状炉を用いていたが、3 ゾーンの環状炉を用い基板と原料別々に温度制御できるようにした。温度制御は原料によって異なるが、原料にグアニジン炭酸塩を用いた場合の例として原料 600°C 、基板 550°C 、原料にメラミンを用いた場合は原料 500°C 、基板 550°C である。結晶構造の分析は X 線回折を用い、配向性は極点測定によって調べた。また、2 次元シートの構造は in-plane スキャンで調べた。電子物性は光透過率、反射率スペクトル、さらに光熱偏向分光法 (PDS) からバンドギャップおよび光吸収スペクトルを導出した。また電気伝導は、薄膜に電極を付けて暗・光伝導の測定を行った。ドーピング実験はヨウ素をドーパントとしてインターカレーションを利用し行った。

4. 研究成果

(1) 結晶構造とその良質化

図 1 に合成した $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜の ω スキャンによって得られた X 線回折パターンである。G はグアニジン炭酸塩を原料としたとき、M1、M2 はメラミンを原料にしたときの薄膜のものである。 27.8° のピークは 2 次元シートの高層の回折面によるものである。グアニジン炭酸塩よりメラミンを原料にしたほうが大きい回折が得られた。さらに原料から発生する微粒子の付着を防ぐ目的で原料をプレアニールし、不純物の混入を少なくした結果、M2 から M1 まで回折強度を増やすことができた。この回折面が配向していることを確認するため極点測定を行った。図 2 に 27.8° の極点図を示す。極角 $\psi = 0^\circ$ のみ回折信号が現れることから回折面は基板に平行であることがわかる。さらに $\psi = 90^\circ$ には信号が現れず、 27.8° の回折は 2 次元構造由来によるもので (001) と指数付けできる。この 2 次元シートの配向のぶれをロッキングカーブにて調べた (図 3)。このカーブの半値幅はモザイクスプレッド (MS) として配向度合いを示す指標となる。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜では 8.0° であった。HOPG は市販のもので MS が 0.4° から 3.5° であり、HOPG よりは配向が悪い。

2 次元構造は C-N シートによるものであるが、その結晶構造は、完全に決定づけられていな

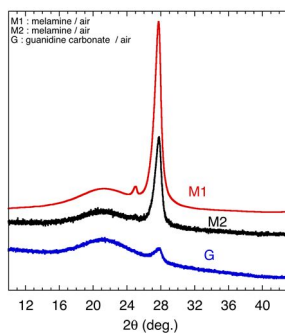


図 1 X 線回折パターン
(ω スキャン)

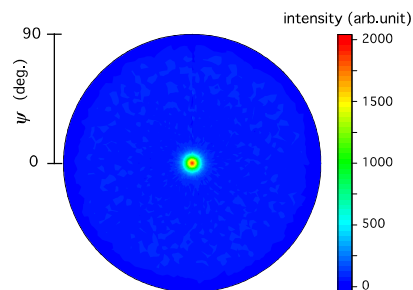


図 2 27.8° の極点図

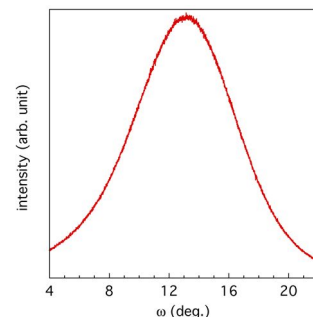


図 3 ロッキングカーブ

い。そこで、測定は層間に関する回折を取り除き($hk0$)のみの回折パターンを観測できるよう in-plane スキャンで行った。 $(hk0)$ の回折の観測は、本研究で良質な結晶構造の薄膜で初めて観測が可能となった(図4)。このパターンを、代表的なヘプタジンを骨格とする構造、トリアジンを骨格とする構造、ポリマー状のメロンシート構造(PCN)についてそれぞれの回折パターンをシミュレーションと比較した。この回折パターンと最も一致するのはPCNであった。したがってg-C₃N₄はグラファイトのような共有結合で結ばれた2次元シートでなく、ポリマーが規則的に2次元に広がったものである。メラミンから合成した薄膜はg-C₃N₄よりはPCNと称するのが適切である。

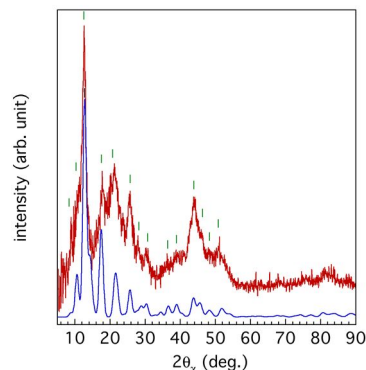


図4 X線回折パターン
(in-plane スキャン)赤が測定データ、青はPCNのシミュレーション

(2) 光学的性質

図5に光透過率および反射率スペクトルを示す。600 nm以上に薄膜の光干渉が見られる。この波長領域で透過率T、反射率Rの和は1であり、表面での光拡散が殆どないことがわかる。このスペクトルからタウツプロットによりバンドギャップを求めると2.9 eVとなり、粉末試料から見積もられた値(2.7 eV)より若干大きい。さらに短波長側310 nm(4.0 eV)に吸収帯による反射率の上昇があり、2つの吸収バンド帯が確認できた。さらに弱い光吸収を測定するため光熱偏向分光法を用いた。図6に光吸収スペクトルを示す。スペクトルは3.2 eV以上のバンド端からの遷移による吸収、2.7~3.2 eVまでの指数関数的に増加する裾吸収、2.7 eV以下の局在準位を介した吸収に分けることができる。2.7 eV以下の吸収係数は約100 cm⁻¹であるが、結晶性が悪い試料では1000 cm⁻¹程度であった。したがって、この吸収は結晶での欠陥密度を反映していると推測できる。以上、粉末で定性的でしか分からなかった光吸収について、薄膜により詳しく定量的に評価できるようになった。

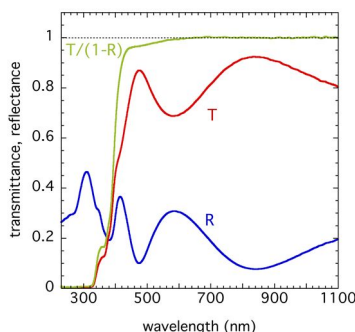


図5 透過、反射率スペクトル

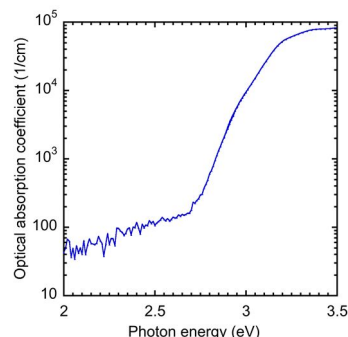


図6 光吸収スペクトル

(3) 電気伝導、光伝導特性

薄膜表面に電極を形成して導電率を求めると $\sigma_d = 5.8 \times 10^{-11}$ S/mとなった。340 nm(放射照度2 mW/cm²)の光を当てると $\sigma_p = 8.4 \times 10^{-8}$ S/mとなり、 $\sigma_p / \sigma_d = 1.5 \times 10^3$ となり、ある程度の光感度を持つことがわかった。次に照射光の波長を変えて、そのとき流れる光電流を放射照度で規格化した値を光感度としてグラフにした(図7)。この光感度スペクトルは図6の光吸収スペクトルとほぼ対応しており光照射により励起された電子(正孔)はキャリアとなり電流として検出されていることがわかる。以上、薄膜において光電流が観測できることから半導体としての光デバイス材料の応用の可能性が検討できる。

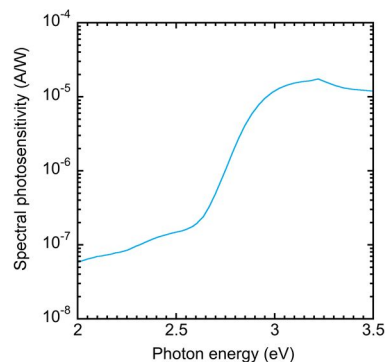


図7 光感度スペクトル

(4) ドープ実験

PCN 薄膜では層間へのドーパントのインターカレーションによるドーブ方法が可能と考えられる。本研究では、合成した薄膜をヨウ素と一緒に反応管に入れヨウ素の蒸気にさらしドーブを行った。反応は窒素大気圧と真空にて行った。反応時間により電気抵抗(電流で10³倍以上)の上昇が見られたため、ドーブされたと考えられた。しかし、実験後に大気に放置すると電気抵抗は再びもとに戻った。このことからヨウ素は単に表面に付着したか、ごく浅い表面のみ入り、時間とともに抜けたという結論に至った。今後はヨウ素以外のドーパントにて追加実験が必要である。

< 引用文献 >

- X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen and M. Antonietti, Nat. Mater. **8**, 76-80 (2009).
- D. Miyajima, Patent No. WO2014098251 A1 (2013).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shiori Fujita , Hitoe Habuchi, Shunsaku Takagi , Hirofumi Takikawa	4. 巻 65
2. 論文標題 Optical properties of graphitic carbon nitride films prepared by evaporation	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Diamond & Related Materials	6. 最初と最後の頁 83 ~ 86
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.diamond.2016.02.008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hitoe Habuchi, Shiori Fujita , Shunsaku Takagi , Hirofumi Takikawa	4. 巻 なし
2. 論文標題 Photosensitivity of graphitic carbon nitride films obtained by evaporation	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Proceedings of the 5th Environmental Technology and Management Conference " Green Technology towards Sustainable Environment "	6. 最初と最後の頁 PP/AE/009
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 羽淵 仁恵、小林 涼介
2. 発表標題 配向性のあるグラファイト状窒化炭素薄膜の電子物性
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 羽淵 仁恵、後藤 篤広、小林 涼介、飯田 民夫
2. 発表標題 グラファイト状窒化炭素薄膜の光ルミネッセンススペクトルの観測
3. 学会等名 第67回応用物理学会秋春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 青山 宏明、安田 和史、羽淵 仁恵、飯田 民夫、滝川 浩史
2. 発表標題 グラファイト状窒化炭素薄膜の電気伝導特性の観測
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 安田 和史、青山 宏明、羽淵 仁恵、滝川 浩史
2. 発表標題 真空雰囲気下でのグラファイト状窒化炭素薄膜の電気伝導
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林 涼介、青山 宏明、安田 和史、羽淵 仁恵
2. 発表標題 グラファイト状窒化炭素薄膜の合成方法の検討とその性質
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 羽淵 仁恵、小林 涼介、青山 宏明、安田 和史
2. 発表標題 結晶性の異なる窒化炭素薄膜の合成とその電子物性
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 羽淵仁恵
2. 発表標題 窒化炭素薄膜の合成とその応用
3. 学会等名 第2回ニューフロンティアリサーチワークショップ
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 財部 健一、岡島 敏浩、羽淵 仁恵
2. 発表標題 層状窒化炭素半導体
3. 学会等名 第30回シリサイド系半導体研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 青山 宏明、安田 和史、羽淵 仁恵、滝川 浩史
2. 発表標題 グラファイト状窒化炭素薄膜の光伝導の観測()
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 安田 和史、青山 宏明、羽淵 仁恵、滝川 浩史
2. 発表標題 真空雰囲気下でのグラファイト状窒化炭素薄膜の合成
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hitoe Habuchi, Hiroaki Aoyama and Kazushi Yasuda
2. 発表標題 Film Synthesis of Graphitic Carbon Nitride as a Photocatalytic Material
3. 学会等名 Environmental Sustainability, Disaster Prevention and Reduction, and Engineering Education (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 羽淵 仁恵、青山 宏明、安田 和史、滝川 浩史
2. 発表標題 グラファイト状窒化炭素薄膜の光伝導の観測
3. 学会等名 第77回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 羽淵 仁恵、青山 宏明、安田 和史、滝川 浩史
2. 発表標題 グラファイト状窒化炭素薄膜の合成温度と光学ギャップ
3. 学会等名 第64回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 岡島 敏浩、瀬戸山 寛之、吉村 大介、羽淵 仁恵、財部 健一
2. 発表標題 層状窒化炭素化合物のNEXAFSスペクトル(2)
3. 学会等名 第64回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shiori Fujita , Hitoe Habuchi, Shunsaku Takagi , Hirofumi Takikawa
2. 発表標題 Optical properties of graphitic carbon nitride films prepared by evaporation
3. 学会等名 International Conference on Diamond and Carbon Materials 2015 (国際学会)
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 藤田 詩織、羽淵 仁恵、堀江 弘将、滝川 浩史
2. 発表標題 グラファイト状窒化炭素薄膜の蒸着合成温度による性質の変化
3. 学会等名 第76回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 Hitoe Habuchi, Shiori Fujita , Shunsaku Takagi , Hirofumi Takikawa
2. 発表標題 Photosensitivity of graphitic carbon nitride films obtained by evaporation
3. 学会等名 5th Environmental Technology and Management Conference " Green Technology towards Sustainable Environment " (国際学会)
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 羽淵 仁恵、藤田 詩織、堀江 弘将、滝川 浩史
2. 発表標題 グラファイト状窒化炭素薄膜の合成温度による影響
3. 学会等名 第63回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----