

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：82718

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13343

研究課題名(和文)ヘテロ接合型の光触媒用・半導体複合材料の創生

研究課題名(英文)Synthesis of photocatalytic semiconducting composite powder

研究代表者

秋山 賢輔 (Akiyama, Kensuke)

地方独立行政法人神奈川県立産業技術総合研究所・化学技術部・主任研究員

研究者番号：70426360

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：光触媒技術は、日本の研究が先進する分野であり水から水素、及び酸素を生製するクリーンエネルギー創出技術である。現状は希少金属の酸化物において太陽光のうち400nm以下の紫外領域(約4%)の波長帯域の活用に留まっている。一方、鉄シリサイド半導体( $\text{-FeSi}_2$ )はその禁制帯幅は0.80eVと狭いこと、及び光吸収係数が1eVで $1\text{E}5$  /cmと大きいことから太陽光スペクトルの84%の波長帯域が活用できることが期待される。本報告では  $\text{-FeSi}_2$ とワイドギャップ半導体のSiCとが接合した半導体複合粒子を創生し可視光照射による水分解からの水素精製を報告する。

研究成果の概要(英文)：Photocatalytic water-splitting is an ideal method for solar energy harvesting. Some photocatalysts that can split water under UV light have been discovered. However, development of visible-light sensitive photocatalysts is indispensable due to the effective utilization of incoming solar energy. On the other hand, semiconducting iron disilicide ( $\text{-FeSi}_2$ ) has a band gap of approximately 0.80 eV and a very large optical absorption coefficient over  $1\text{E}5$  /cm<sup>2</sup> at 1 eV.

In this report, we report on the novel fabrication method of  $\text{-FeSi}_2/3\text{C-SiC}$  composite powder by using metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) method which is general in semiconductor process technology. This  $\text{-FeSi}_2/\text{SiC}$  composite powder could evolve hydrogen ( $\text{H}_2$ ) from methyl-alcohol aqueous solution under irradiation of visible light with wavelengths of 420-650 nm.

研究分野：機能性薄膜合成

キーワード：水素 新エネルギー 結晶工学

1. 研究開始当初の背景

本研究は、太陽光からの光エネルギーを用いて水から水素を生成させる創エネルギー技術に挑むものである。2050年に向けてクリーンエネルギーである水素社会への移行を目指した取り組みが、日米欧で志向され水素をプラットホームとしたエネルギー変換技術が検討・実用化されつつある。現状では、これらの水素源は化石燃料をベースにしているが、将来の水素社会においては、これらの水素源は太陽光による水電解、あるいはバイオマス燃料に求めることになる。

光触媒技術は、日本の研究が先進する分野であり水から水素、及び酸素を創出するクリーンな水素生成技術である。現状は希少金属の酸化物において太陽光のうち400nm以下の紫外領域(約4%)の波長帯域の活用に残まっている。

一方、鉄シリサイド半導体( $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>)の伝導体の化学ポテンシャルは、水からの水素発生電位に適する位置にあること、その禁制帯幅は0.80eVと狭いこと、及び光吸収係数が1eVで $10^5\text{cm}^{-1}$ と大きいことから太陽光スペクトルの1.5 $\mu\text{m}$ より短波の波長帯域が活用できることが期待される。

2. 研究の目的

本研究は、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の持つ(i)化学的安定性、(ii)禁制帯幅が0.80eVと狭いこと、(iii)光吸収係数が1eVで $10^5\text{cm}^{-1}$ と大きいことに着目し、SiCや酸化物の光触媒材料と接合した粒子を創生する。これにより、赤外領域まで光応答可能な半導体・複合材料を提案する。

3. 研究の方法

$\beta$ -FeSi<sub>2</sub>とワイドギャップ光触媒材料とが接合した複合粒子の実現に向けて、SiC、及び酸化物半導体基板にAu層をバ導入し、気相成長法にて $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>分散粒子の成長を検討した。

室温にてSiC、酸化チタン単結晶表面へAu堆積を真空下( $<5 \times 10^{-6}$  Torr)で蒸着法によって行い、基板とした。 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の合成には、実績を有する有機金属化学析出(MOCVD)法にて結晶成長を行った。FeとSiの出発原料にはカルボニル鉄[Fe(CO)<sub>5</sub>]とモノシラン(SiH<sub>4</sub>)を用いて、Auの堆積量、成長温度の検討を行った。得られた薄膜は4軸のゴニオメータを備えた高精度のX線回折評価装置を用いて結晶構造、配向の結晶完全性及び格子定数評価を行った。更に電子顕微鏡による微細構造解析、及びフォトルミネッセンス発光(PL)特性評価より結晶品質の評価を行った。

この検討にて最適化された成長条件にて、平均粒子径が100nmの3C-SiC、TiO<sub>2</sub>粉末表面への $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>微細結晶粒の合成を行い、光触媒特性評価の試料とした。粉末試料はパイレックス製の反応セルに封入し、室温にて攪拌させながらArガス雰囲気中で照射を行った。この反応セルを内包した閉鎖循環系よりサ

ンプリングしたガスをガスクロマトグラフィー分析し、発生ガスの評価を行った。

4. 研究成果

4-1)  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/3C-SiC半導体複合粒子の合成

図1にMOCVD法にて750°Cで、Auコートした3C-SiC粉末に気相ガスのSi/Fe比を(a)1.8、(b)1.9、(c)2.05、及び(d)2.2の条件で供給し合成した試料のX線回折法による $\theta$ - $2\theta$ スキャン・プロファイルを示す。気相ガスのSi/Fe比が1.8で作製した試料では、 $2\theta$ が29.1<sub>0</sub>、46.4<sub>2</sub>、及び49.4<sub>6</sub>°において弱い回折ピークが観察され、それぞれ $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>相(ICDDデータ、No.71-0642)の202/220、040、及び422面に対応した。これら $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>相の回折ピークは、気相ガスのSi/Fe比が1.8から2.2へと増加するに伴い、強度の増大化が確認された。気相ガスのSi/Fe比が2.2で作製した試料では、さらに $2\theta$ が45.1<sub>0</sub>、48.7<sub>8</sub>、56.0<sub>8</sub>、及び77.4<sub>0</sub>°に回折ピークが観察され、それぞれ $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>相の421、114、600及び800面に対応した。これら結果から、Auコートした3C-SiC粉末表面に $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>相の合成が確認された。これまでSi(100)基板表面に室温にて40nmのAu層を導入した後にMOCVD法でFeとSiを気相供給して合成すると、380°C以上の合成温度では $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>、及び $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の混合相が形成すること、15nmのAuコートしたSi粉末表面に620-750°Cで気相合成した場合には $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>相のみが合成することが報告されている。これら既往の報告にて指摘されているように、導入したAuと表面Siとの間で共晶反応による液相が形成され、これが $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>相の形成に寄与することが考えられる。

3C-SiC表面にAu層を導入した際も、MOCVD合成時にSi過剰な供給条件とすることからのSiとAuとの間でAu-Si共晶反応による液相が3C-SiC表面形成し、これが $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>相の合成に寄与することが推察される。

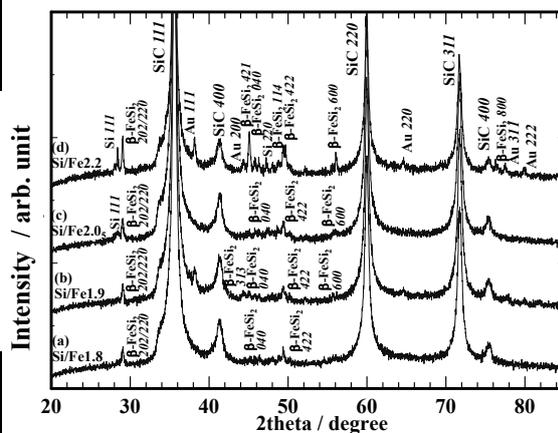
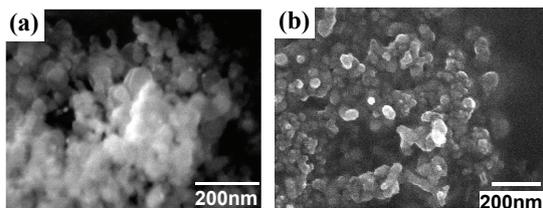
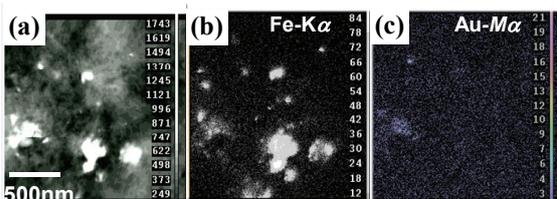


Figure 1. XRD  $\theta$ - $2\theta$  scan profiles for iron silicides with Si/Fe atomic ratios of (a) 1.8, (b) 1.9, (c) 2.05 and (d) 2.2 deposited at 750°C on 10-nm-thick Au-coated 3C-SiC powder.



**Figure 2.** SEM image of (a) bare 3C-SiC powder and (b)  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> deposited at 750°C on the Au-coated 3C-SiC powder.

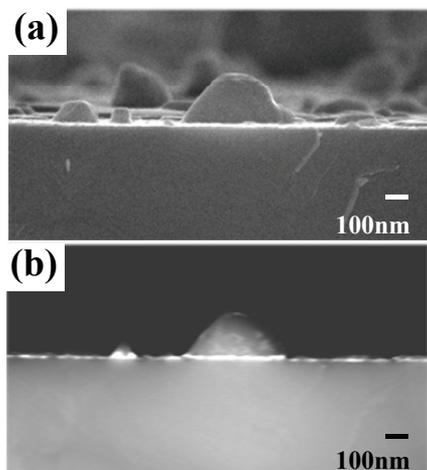


**Figure 3.** (a) BSE image and electron probe microanalyzer elemental mapping image of (b) Fe-K $\alpha$  and (c) Au-M $\alpha$  X-ray.

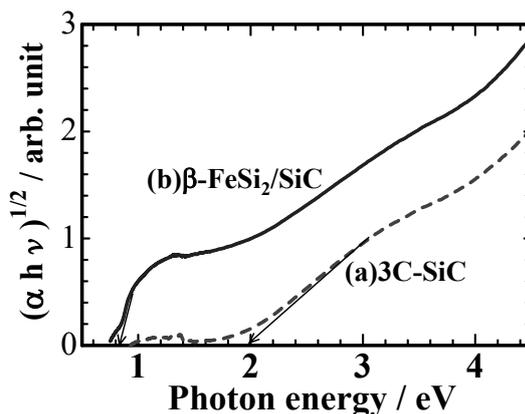
図2に(a) Au コートした 3C-SiC 粉末表面、及び(b) MOCVD 法で気相からの Si/Fe ガス供給比が 2.2 にて 750°C で合成した試料の二次電子 (SEM) 像を示す。3C-SiC 表面に 50-100 nm 径の粒子が確認された。

さらに図3に(a) 反射電子像、電子プローブマイクロアナライザーによる(b) Fe-K $\alpha$  X 線像、及び(c) Au-M $\alpha$  X 線像を示す。図3(a) 及び(b)中で  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 結晶粒は高明度のドメインとして確認された。さらに、図3(c)に示すように  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 結晶粒の周囲に Au の存在が確認された。

図4に 3C-SiC 基板上に厚さ 12nm の Au 層を導入した後に MOCVD 法にて 750°C で Fe と Si を気相供給し、合成した  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 結晶粒の断面(a) SEM 像、及び(b) 反射電子像を示す。



**Figure 4.** Cross-sectional (a) SEM and (b) BSE images of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> island grains deposited on 3C-SiC (100) substrates with 10-nm-thick Au layers.



**Figure 5.** Plots of the square root of the Kubelka-Munk functions against photon energy for (a) 3C-SiC and (b)  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/SiC composite powder. The ends of the arrows indicate the band gap energy.

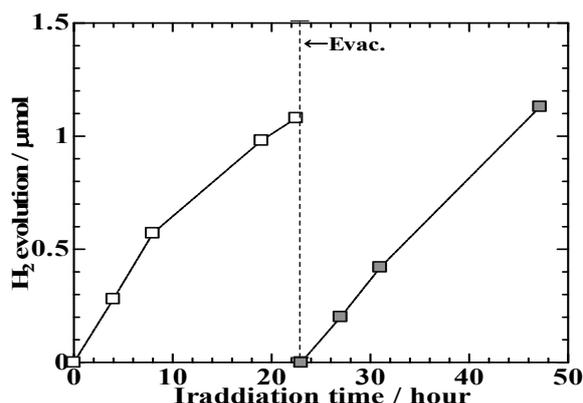
基板 3C-SiC と  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 結晶粒の界面に相対的に明るい層が観察され、エネルギー分散 X 線分析から、この層が Au によることが確認された。

報告者は Si(100)基板上に Au 層を導入し、MOCVD による気相合成時に Au-Si 共晶反応による液相が Si 基板表面に形成され、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> を合成すると結晶粒が 10 $\mu$ m 径と粗大化することを報告した。3C-SiC 粉末表面上においても、Au-Si 共晶反応による液相が 50-100 nm の粒径を持つ  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 結晶粒形成に寄与したと考える。

図5に MOCVD 合成前の 3C-SiC 粉末、及び Au コートした 3C-SiC 粉末表面、及び(b) MOCVD 法で気相からの Si/Fe ガス供給比が 2.2 にて 750°C で合成した粉末試料の吸収スペクトルを示す。吸収係数 ( $\alpha$ ) は拡散反射スペクトルから Kubelka-Munk 式を用いて算出した。このスペクトルの内挿値から 3C-SiC の吸収立ち上がりは 2.2eV であり、この材料の禁制帯幅 ( $E_g$ : 2.2eV) に一致した。一方、MOCVD 法で 3C-SiC 粉末表面に  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 結晶粒を合成した試料の吸収スペクトルから見積もられた  $E_g$  は約 0.81eV であった。この値は、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の禁制帯幅 (0.80eV) にほぼ一致する。

#### 4-2) 光触媒効果による水からの水素生製

Au コートした 3C-SiC 粉末表面に MOCVD 法で合成した粉末試料を、2M メチルアルコール水溶液 60mg を内包した反応セル内で攪拌混合しながら可視光 (420-650 nm) 照射した。粉末試料は、MOCVD 法で気相からの Si/Fe ガス供給比が 2.2 にて 750°C で合成した。図6に可視光照射時間に対する光触媒効果による水からの水素生製量変化を示す。



**Figure 6.** Time courses of the photocatalytic evolution of H<sub>2</sub> from methyl-alcohol aqueous in the presence of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/SiC composite powder (60 mg), under the irradiation visible light (420-650 nm). The reaction was allowed to proceed for 48 h with evacuation every 24h.

反応セルを内包した閉鎖循環系よりサンプリングしたガスをガスクロマトグラフィー分析から、水素に起因したピークが観察され照射による水素の生製が確認さ、その総量は可視光照射時間に比例した。

$\beta$ -FeSi<sub>2</sub> は 4.65eV の仕事関数を持ち、その伝導体の化学ポテンシャルは水の還元電位よりも負側に位置する。このことは、水からの水素発生が熱力学的に可能なことを示す。従って可視光照射によって  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 中で光励起キャリアが発生し、その内の電子による水の半分解反応で水素が生製したと考える。

また  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 中で同時に発生した正孔は、3C-SiC の内で光励起によって発生した電子とそのヘテロ界面にて結合したと考える。一方 3C-SiC 内で光励起によって発生した正孔は、メチルアルコールの CH<sub>3</sub>OH ラジカルを経由したホルムアルデヒド (HCHO) への酸化反応に消費されたと考える。

これらの結果から、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> と 3C-SiC からなる半導体複合粒子の光触媒効果からメチルアルコールを酸化犠牲剤と用いることで、水の半分解反応による水素生製が確認された。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

- ① K. Akiyama, Y. Matsumoto and H. Funakubo, Room temperature photoluminescence spectrum from  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> films, Proceedings of International Society for Optics and Photonics, 査読有, 10554 2018, N1-6.
- ② M. Kurokawa, T. Shimizu, M. Uehara, A. Katagiri, K. Akiyama, M. Matsushima, H. Uchida, Y. Kimura and H. Funakubo, Control of p- and n-type Conduction in Thermoelectric Non-doped Mg<sub>2</sub>Si Thin Films Prepared by Sputtering Method, MRS Advances, 査読有, 2018, 1-5.
- ③ A. Katagiri, S. Ogawa, M. Uehara, P. S. S. R. Krishnan, M. Kurokawa, M. Matsushima, T. Shimizu, K. Akiyama and H. Funakubo, Growth of (111)-oriented epitaxial magnesium silicide (Mg<sub>2</sub>Si) films on (001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates by RF magnetron sputtering and their properties, Journal of Material Science, 査読有, vol.53, 2018, 5151-5158.
- ④ K. Akiyama and Y. Matsumoto and H. Funakubo, Enhancement of photoluminescence from iron disilicide on Si(111) substrates with Au layers by controlling microstructures, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, vol.56, 2017, 06HE03 1-4.
- ⑤ K. Akiyama, Y. Motoizumi, T. Okuda, H. Funakubo, H. Irie and Y. Matsumoto, Synthesis and Photocatalytic Properties of Iron Disilicide/SiC Composite Powder, MRS Advances, 査読有, Vol.2, 2017, 471-476.
- ⑥ K. Akiyama, T. Kadowaki, Y. Hirabayashi and H. Funakubo, Effect of microstructures on electrical conduction properties of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> epitaxial films, Journal of Crystal Growth, 査読有, vol.468, 2017, 744-748.
- ⑦ M. Kurokawa, M. Uehara, D. Ichinose, T. Shimizu, K. Akiyama, M. Matsushima, H. Uchida, Y. Kimura, and H. Funakubo, Preparation of preferentially (111)-oriented Mg<sub>2</sub>Si thin films on (001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (100)CaF<sub>2</sub> substrates and their thermoelectric properties, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, vol.56, 2017, 05DC02-1-4.
- ⑧ S. Okamoto, P. S. S. R. Krishnan, S. Okamoto, S. Yokoyama, K. Akiyama and H. Funakubo, In-plane orientation and composition dependences of crystal structure and electrical properties of {100}-oriented Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> films grown on

- (100)Si substrates by metal organic chemical vapor deposition, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, vol.56 2017 10PF12 1-5.
- ⑨ K. Akiyama, Y. Motoizumi, H. Funakubo, H. Irie and Y. Matsumoto, Metal-organic chemical vapor deposition growth of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si composite powder via vapor-liquid-solid method and its photocatalytic properties, Japanese Journal of Applied. Physics, 査読有, vol.55, 2016, 06HC02 1-5.
- ⑩ K. Akiyama and H. Funakubo, Epitaxial Growth and Photoluminescence Properties of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> Grains Using Liquid Phase Obtained by Au-Si Eutectic Reaction, Proceedings of International Society for Optics and Photonics, 査読有, vol.9768, 2016, Q1-7.
- ⑪ M. Uehara, K. Akiyama, T. Shimizu, M. Matsushima, H. Uchida, Y. Kimura and H. Funakubo, Preparation of Ca-Si Films on (001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrates by an RF Magnetron Sputtering Method and Their Electrical Properties, Journal of Electronic Materials, 査読有, vol.45, 2016, 3121-3126.
- ⑫ K. Akiyama and H. Funakubo, Epitaxial Growth and Photoluminescence Properties of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> Grains Using Liquid Phase Obtained by Au-Si Eutectic Reaction, Proceedings of International Society for Optics and Photonics, 査読有, 9768, 2016 Q1-7.
- ⑬ S. Okamoto, S. Okamoto, S. Yokoyama, K. Akiyama and H. Funakubo, Composition dependences of crystal structure and electrical properties of epitaxial Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> films grown on Si and SrTiO<sub>3</sub> substrates, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, vol. 55, 2016, 10TA08 1-5.
- 〔学会発表〕 (計 27 件)
- ① 秋山賢輔, 窒素(N)ドーピングした鉄シリサイドの PL 発光特性, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015.
- ② 山崎順, 透過顕微鏡を用いた Si(001)上の 3C-SiC 膜形成及び積層欠陥生成過程の研究, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 2015.
- ③ 秋山賢輔, シリコン上への金属層導入による鉄シリサイド半導体の微細構造制御と光触媒特性, 材料シンポジウムワークショップ, 2015.
- ④ K. Akiyama, MOCVD growth of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> on Si via vapor-liquid-solid method using Au-Si liquids phase, 37th International Symposium on Dry Process, 2015.
- ⑤ 山崎順, 収差補正電子顕微鏡を用いた Si(001)基板上エピタキシャル 3C-SiC 膜の形成過程と積層欠陥生成過程の研究, 先進パワー半導体分科会, 2015.
- ⑥ 山崎順, Si(001)上の 3C-SiC エピ膜形成および積層欠陥生成過程の断面 TEM 解析, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016.
- ⑦ 高野詩織, Eu ドープ NiO エピタキシャル薄膜の室温作製と特性評価, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016.
- ⑧ 秋山賢輔, 鉄シリサイド薄膜の PL 発光特性に及ぼすアニール処理の影響, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016.
- ⑨ K. Akiyama, Growth and photoluminescence properties of Au- or N-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, The Optoelectronics and Photonic Materials and Devices Conference, 2016.
- ⑩ 秋山賢輔,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> / SiC 複合構造粒子の作製と光触媒効果による水素生成, 日本化学会第 96 春季年会, 2016.
- ⑪ K. Akiyama, Epitaxial Growth of Iron Disilicide Thin Film on 4H-SiC, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 2016.
- ⑫ K. Akiyama, MOCVD growth of photoluminescent iron disilicide via vapor-liquid-solid method using Au-Si liquids phase, 38th International Symposium on Dry Process, 2016.
- ⑬ K. Akiyama, Synthesis and Photocatalytic Properties of Iron Disilicide/SiC Composite Powder, Materials Research Society Symposium 2016-fall meeting, 2016.
- ⑭ 秋山賢輔,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> / SiC 複合粒子の作製と光触媒効果による水からの水素生成, 第 35 回光がかかわる触媒化学シンポジウム, 2016.
- ⑮ 秋山賢輔, 鉄シリサイド/炭化ケイ素複合構造の創生と光触媒特性, 第 23 回光触媒シンポジウム, 2016.
- ⑯ 秋山賢輔,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> / SiC 複合粒子の作製と光触媒効果による水からの水素生成, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016.
- ⑰ 秋山賢輔,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜の低温でのフォトルミネッセンス発光, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016.
- ⑱ 黒川満央, 熱処理が Mg<sub>2</sub>Si 薄膜の伝導型に与える影響, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016.
- ⑲ M. Kurokawa, Preparation of Mg<sub>2</sub>Si Thin Films on Various Kinds of Substrates and their Thermoelectric Properties, Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicides and Related Materials, 2016.
- ⑳ 岡本庄司, Si 基板および SrTiO<sub>3</sub> 基板上エピタキシャル PZT 薄膜の電気特性および結晶構造の組成依存性, 第 33 回強誘電体応用会議, 2016.
- ㉑ 秋山賢輔,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜の PL 発光特性に

- 及ぼす成長温度の影響, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017
- ② 秋山賢輔,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜の PL 発光特性に及ぼす成長温度の影響, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017.
  - ③ 秋山賢輔, PL 発光強度増大化への Si(111) 基板上  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 成長の低温度化検討, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017.
  - ④ 秋山賢輔, MOCVD 法で Si 基板上に作製した面内配向制御して作製した PZT 薄膜における電気特性の組成依存性, 第 34 回強誘電体応用会議, 2017.
  - ⑤ M. Kurokawa, Control of p-type and n-type conduction in thermoelectric Mg<sub>2</sub>Si thin films prepared by sputtering method, Materials Research Society Symposium 2017-fall meeting, 2017.
  - ⑥ K. Akiyama, Room temperature photoluminescence spectrum from  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> films, The Optoelectronics and Photonic Materials and Devices Conference, 2018.
  - ⑦ 秋山賢輔, 窒素(N)ドーピングした鉄シリサイドの PL 発光特性, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018.

〔産業財産権〕

○取得状況 (計 1 件)

名称：光触媒複合材料  
発明者：秋山賢輔、祖父江和成、高橋 亮  
権利者：神奈川県立産業技術総合研究所  
種類：工業所有権  
番号：特許 5906513  
取得年月日：平成 28 年 4 月 1 日  
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等  
(地独) 神奈川県立産業技術総合研究所  
<https://www.kanagawa-iri.jp/research/papers/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

秋山 賢輔 (AKIYAMA, Kensuke)  
神奈川県立産業技術総合研究所・化学技術  
部・主任研究員  
研究者番号：70426360