

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月3日現在

機関番号：35302

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2012

課題番号：24656021

研究課題名（和文）窒化炭素の合成と超硬質性

研究課題名（英文）Synthesis of Carbon Nitride and its incompressibility

研究代表者

財部 健一 (TAKARABE KENICHI)

岡山理科大学・理学部・教授

研究者番号：50122388

研究成果の概要（和文）：「ダイヤモンドを超える硬質性が理論的に予測されている窒化炭素 C_3N_4 の世界的初合成を1年以内を実現する」を挑戦的研究目的とした。その研究計画実施方法として、「1)H,O フリーの C_3N_4 ナノ粒子の創製、2)そのナノ粒子を高温高压処理することによる超硬質窒化炭素 C_3N_4 の合成」とした。研究出発点である C_3N_4HxOy ナノ粒子の結晶構造理解は進んだ。ヘプタジンを単位とする層状構造を基本骨格とするナノアモルファス粒子である。HはNを終端しておりヘプタジンを単位とする層の広がりを止めている。OはCとエポキシ結合等をしている。この C_3N_4HxOy ナノ粒子を高温高压処理すると $C_3N_2(CH_2)$ 結晶が確実に合成できることが明らかになった。 $C_3N_2(CH_2)$ 結晶はC-N単結合を含む4面体単位とHで終端された側鎖を有するブリッジング構造からできており、C-N単結合を含む4面体はダイヤモンド程度の圧縮率を有することが分かった。これは研究目的に照らして積極的な成果、つまりC-N単結合がC-C単結合を遜色ない硬さを有すること、従って、今後もC-N単結合を用いれば超硬質性物質が創製できると思われるからである（硬質性には最近接距離の結合のほか結晶構造も関係する）。これらは世界初の研究成果であるとともに、研究目的で提案した「ダイヤモンドを超える硬質性が理論的に予測されている窒化炭素 C_3N_4 の世界的初合成」シナリオにはポジティブな結果であると考えている。「H,O フリーの C_3N_4 ナノ粒子の創製」では「ほぼOフリーの C_3N_4Hx ナノ粒子の創製」までは合成プロセスをチューニングすることができた。「H,Oフリーの C_3N_4 ナノ粒子の創製」までにはさらに知恵がいる。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this research program was to synthesis the carbon nitride C_3N_4 predicted to be harder than diamond within one year. To reach the goal of this research, the research strategy was in the way that 1)the synthesis of H and O free C_3N_4 nanoparticle, 2) then subjecting that to high-temperature and high-pressure to transform the nanoparticle into the superhard C_3N_4 . The understanding of the crystal structure of non H and O free C_3N_4HxOy nanoparticle was progressed, which was the starting point of this research program. It is the nano and amorphous particle which consists of an extended layer with a heptazine unit. In C_3N_4HxOy nanoparticle some nitrogen is terminated by hydrogen, which inhibits to complete the extended layer. The oxygen bonds to the carbon as an epoxy structure or other forms. By subjecting this C_3N_4HxOy nanoparticle, at the certain high-temperature and high-pressure(for example, about 1700K and 40 GPa) the new carbon-nitride $C_3N_2(CH_2)$ crystal was surely synthesized. The $C_3N_2(CH_2)$ crystal consists of the tetrahedral unit with the C-N single bond and the bridging bond with the terminating hydrogen. The C-N single bond has the compressibility as same as that of diamond revealed by the high-pressure x-ray diffraction study under pressure. This result is important for us that we pursue the superhard material relying on the strength of the

C-N single bond. We optimized the synthesis process of carbon nitride nanoparticle and the $C_3N_4H_x$ nanoparticle with almost O-free is synthesized. But we need some more study to synthesize the C_3N_4 nanoparticles without H and O.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎

キーワード：新機能材料、窒化炭素

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドは 1955 年の General Electric の Bundy らによる高温高压合成報告から人工合成が進み工業材料として実用化されてきた。一方では CVD 等の薄膜成長の進展を経て次世代半導体として挑戦するところまで来た。また、最近の愛媛大、住友電工の直接変換ナノダイヤの合成成功は大型化 (1cm 角) による高压地球科学の進展あるいはその強さから切削工具の寿命に革新をもたらしつつある。この様にダイヤモンドは現時点でも様々な未来性、可能性のある“新材料”である。しかし、ダイヤモンド人工合成から半世紀以上経過したことを考えると、研究者の一部はこの到達点の先を目指すポストダイヤモンド材料研究が始まってよいのではと考える。窒化炭素はその候補材料の一つである。3次元結晶構造を有する窒化炭素 C_3N_4 はダイヤモンドを超える硬質性が理論的に予測されている。世界的に合成が 20 年以上試みられてきたがまだ成功していない。

2. 研究の目的

ダイヤモンドを超える硬質性が理論的に予測されている窒化炭素 C_3N_4 の世界初合成を目指す。本挑戦的萌芽研究を経て合成可能であると確信するに至った吾々の今日までの研究成果は次の通りである。① $C_3N_4H_xO_y$ ナノ粒子(組成比が $[C]:[N]=3:4$ であることに注目)を大気圧窒素プラズマ法で合成することに成功、②本ナノ粒子はグラファイト的であるが高温高压処理(典型的条件は 30 万気圧、1700°C)すると新結晶 $C_2N_2CH_2$ に再現性よく転換した。本結晶の体積弾性率はダイヤモンドの 60%に留まるが結晶構造の主要部分は硬質性窒化炭素 C_3N_4 と一致した。これらの経験と先行研究の分析より、①不純物(H,O)を含まない $[C]:[N]=3:4$ の出発物質を合成し、②それを高温高压処理すれば硬質性窒化炭素 C_3N_4 が合成できると考えている。

3. 研究の方法

大気圧窒素プラズマ法でアモルファス窒化炭素を合成し、合成したアモルファス窒化炭素を出発物質として高温高压下で物質変換する。

4. 研究成果

$C_3N_4H_xO_y$ ナノ粒子(組成比が $[C]:[N]=3:4$ であることに注目)を大気圧窒素プラズマ法で合成し、本ナノ粒子は高温高压処理(典型的条件は 30 万気圧、1700°C)して得た新結晶 $C_2N_2CH_2$ の基礎物性を以下に説明する。グラファイトを高温高压処理すればダイヤモンドへ直接変換するという最近の知見に触発され、高温高压条件を 2 年あまり試行錯誤したが、現在では $C_3N_4H_xO_y$ ナノ粒子を高温高压処理すれば新結晶 $C_2N_2CH_2$ が確実に合成できる。

(1) 新窒化炭素 $C_2N_2CH_2$ 半導体の結晶構造
 $C_2N_2CH_2$ 半導体の結晶構造を図 1 に示す。この新規な窒化炭素 $C_2N_2(CH_2)$ の構造解析結果は International Centre for Diffraction Data に登録された。

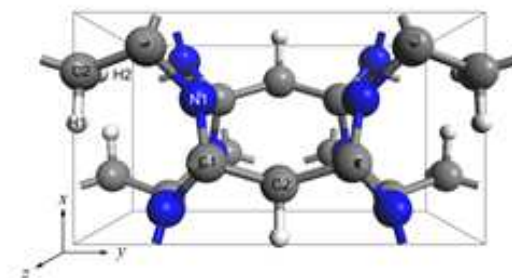


図 1. 青は窒素、灰色は炭素 (C1, C2)、白色は水素。中心にチャンネル空隙がある。

窒素 N は平面 3 配位、炭素 C1 は 4 面体構

造とする。本研究は新窒化炭素が明確な炭素窒素単結合を含む4面体構造を有していることを示している。この理解は、研究のモチベーションとなっているダイヤモンドを超える超硬質窒化炭素が類似の化学結合をもっていることを示唆していると考えている。

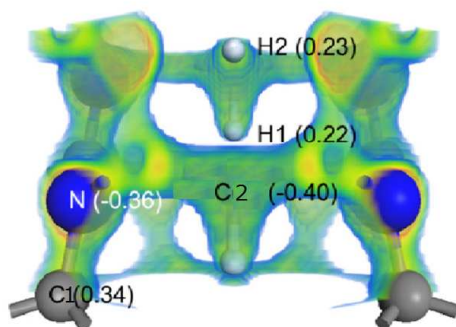


図2. Mulliken 密度解析による電荷。窒素原子 N は電子を引き寄せてネガティブに、炭素 C1 はポジティブになっている。電気陰性度差の傾向と一致する。ブリッジング炭素 C2は水素Hで終端されているため逆に帯電している。

ところがブリッジング炭素 C2 が H 終端されているためにチャンネルを形成する。また、C-N 単結合は部分イオン性を有すると考えられる。チャンネルと分極は閉じ込められた元素を分極する可能性があり、水素貯蔵、イオン伝導を調べてみると面白い可能性がある。また、本材料はダイヤモンドより軽くバンドギャップ (次項で示す) が大きく安定であり、水素エネルギー材料として優れている可能性がある。

(2) 新窒化炭素 $C_2N_2CH_2$ 半導体のバンド構造

図3は新窒化炭素 $C_2N_2CH_2$ 半導体の第一原理計算によるバンド構造であり、我々自身が行い論文公表した (K. Takarabe et al., J. A. P., 112 013537(2012))。計算の結果、ブリルアン域のセンター ($\Gamma=0$) で直接遷移型となる半導体でバンドギャップ $E_g=6.6\text{eV}$ となった。第一原理計算は E_g 値を低く見積もるので実際はもっと大きい。AlN は現世代半導体 (Si, ZnSe, GaAs など) の中で最大のバンドギャップ $E_g=6.3\text{eV}$ をもつ。新窒化炭素 $C_2N_2CH_2$ 半導体はそれを超えるスーパーワイドバンドギャップ半導体である。大きな E_g は深紫外発光や高い性能指数のパワーランジスタとしての応用可能性をもつ。

状態密度の検討から価電子帯上部は窒素 N の寄与が大きい。また、その形状からは局在性が認められる。一方、伝導帯下部は全ての構成元素からの寄与が認められる。

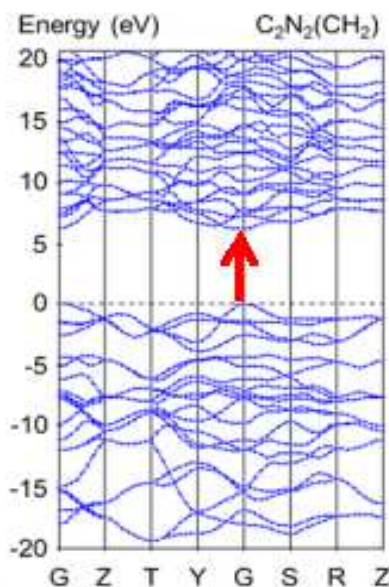


図3. $C_2N_2CH_2$ のバンド構造。矢印が直接バンドギャップ

(3) 新窒化炭素 $C_2N_2CH_2$ 半導体の加圧下の構造変化

加圧下の体積変化を測定した結果を図4に示す。加圧下で格子定数を測定し、そのデータから各圧力での体積を求め、Birch-Murnaghan の状態方程式を用いて体積データをフィッティングして体積弾性率を求めた。図4に示すようにフィッティングは良く約 258 GPa という体積弾性率が求めた。窒化炭素化合物で体積弾性率が実験的に求められた初めての結果である。ところで、258GPa という値は、4面体構造を有する物質群のダイヤモンドの 438GPa, BN の 367GPa に続く値であり大きな値と言える。

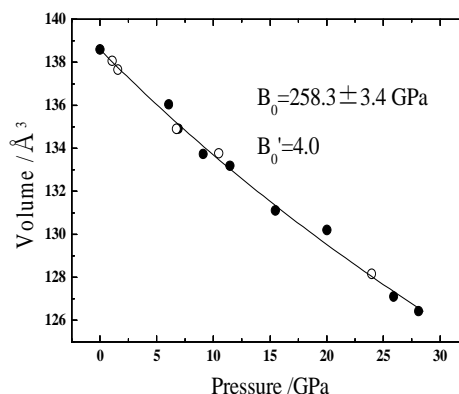


図4. 体積弾性率が約 258GPa と求めた。この値はダイヤモンドの値 438GPa の 60%程度である。

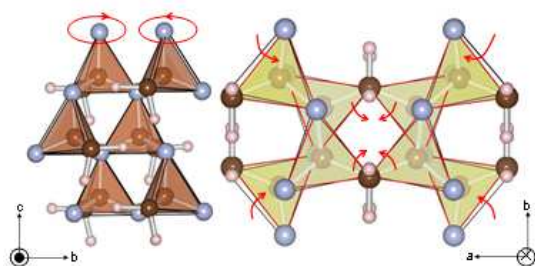


図5. 加圧下での結晶構造変化。炭素を中心とする4面体は非圧縮性であるがブリッジング炭素がフレキシビリティを与えて4面体の回転が生じてコンパクト化する。

新窒素化合物 $C_2N_2(CH_2)$ の結晶構造は、期待される超硬質窒化炭素 3次元 C_3N_4 結晶と似たところと違うところがある。局所構造をみると、ブリッジング炭素の構造は全くことなるが、窒素を配位する炭素中心の4面体の存在は類似している。窒素を配位した4面体のC-N単結合がダイヤモンド中のC-C単結合より短いことこそが、3次元 C_3N_4 結晶がダイヤモンドを超える硬さの根本理由であることはよく知られている。新窒素化合物 $C_2N_2(CH_2)$ の結晶中のC-N単結合は理論的に予想されている超硬質窒化炭素のC-N単結合距離(1.47 Å)とほぼ同じである。従って、新窒素化合物 $C_2N_2(CH_2)$ の結晶中のC-N単結合のボンド圧縮率も同程度ではないかと予想される(これはM. L. Cohenが、主として4面体結合を有する半導体において示した経験側、すなわち、結合長と体積弾性率には相関があり、結合長が短いと体積弾性率は大きい、ことから理解される。結合長のイオン性も考慮してし、結合長と体積弾性率の間には経験式が提案された。多くの物質で両者の相関を説明する)。そこで、新窒素化合物 $C_2N_2(CH_2)$ の結晶中のC-N単結合のボンド圧縮率を、高圧力下のX線回折実験+理論計算援用で解析した。その結果、全てのボンドが一様に縮小するのではないが平均として30万気圧で約2%縮小する。これはダイヤモンドと同程度のボンド圧縮率である。窒素化合物 $C_2N_2(CH_2)$ の結晶という実際の結晶の実験データを参照しながらC-N単結合のボンド圧縮率を検討したのはこれが初めての研究である。

今回の結果以ダイヤモンドを超える超硬質窒化炭素創製へ向けてポジティブな結果である。今後はさらに精密なあるいは他の窒化炭素化合物でC-N単結合とC-C単結合の比較が進むことが新物質を創製していく上で科学的基盤となると思われる。

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3件)

(1) Masaya Sougawa, Kenichi Takarabe, Yoshihisa Mori, Taku Okada, Takehiko Yagi, Hiroaki Kariyazaki, and Koji Sueoka, Bulk modulus and structural changes of new carbon-nitride-related Material $C_2N_2(CH_2)$ under pressure: the strength of carbon-nitrogen single bond, Journal of Applied Physics, 査読有, 113, 2013, 053510-1-053510-5
DOI : 10.1063/1.4789020

(2) Kenichi Takarabe, Masaya Sougawa, Hiroaki Kariyazaki, and Koji Sueoka, Electronic Structure of C_2N_2X (X=0, NH, CH_2): Wide Band Gap Semiconductors, Journal of Applied Physics, 査読有, 112, 2012, 013537-1-013537-6
DOI : 10.1063/1.4731749

(3) M Sougawa, T Sumiya, K Takarabe, Y Mori, T Okada, H Gotou, T Yagi, D Yamazaki, N Tomioka, T Katsura, H Kariyazaki, K Sueoka and S. Kunitsugu, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, 377, 2012, 12028-1-12028-4
DOI : 10.1088/1742-6596/377/1/011001

[学会発表] (計2件)

① K. Takarabe, Carbon nitride Diversity, Materials at Extreme Conditions, 2013.3, Celebrity reflection (Florida, USA)

② K. Takarabe, Study on C-N-H-O system near the composition of C_3N_4HxOy and C_2N_2X (X=0, NH, CH_2) under pressure, The joint 6th Asian Conference for High Pressure Research and International Forum on High Pressure Sciences, 2012.8, 中国物理研究院 (北京、中国)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

財部 健一 (TAKARABE KENICHI)
岡山理科大学・理学部・教授
研究者番号: 50122388