

大気圧窒素プラズマ法で合成した窒化炭素の FT-IR スペクトル

FT-IR study of carbon nitride synthesized by using atmospheric pressure plasma

岡山理大 荻野 統行、三浦 誠太郎、平井 正明、安井 望、[○]財部 健一

Okayama University of Science

Motoyuki Ogino, Seitaro Miura, Masaaki Hirai, Nozomu Yasui, [○]Kenichi Takarabe

E-mail: takarabe@das.ous.ac.jp

層状窒化炭素、graphitic- C_3N_4 (g- C_3N_4)はバンドギャップが約 2.7 eV 程度の半導体である。単層の層状窒化炭素を仮定した光学的性質の理論計算によると、大きなエキシトン効果のために高い状態密度が期待でき、その点に注目すると、発光あるいは受光デバイスへの利用が期待される。エネルギー準位が水の光分解に適していることから水の光分解光触媒として研究が進められている[1]。半導体利用と直接にはリンクしないが、超硬質窒化炭素を合成するための出発材料としてのポテンシャルも考えられる。

層状窒化炭素は C、N からなる構造単位 heptazine(C_6N_7)が連結して層を形成する。

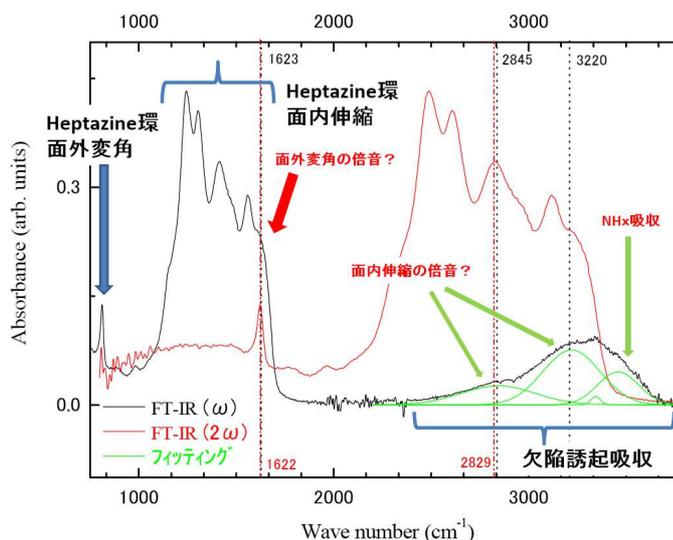
○水素を含まない層状窒化炭素 g- C_3N_4 モデルでは、C は N と 3 配位、N は C と 2 配位、3 配位する。2 配位と 3 配位の窒素の比が 3:1 なる。

○水素を含む層状窒化炭素 Melon $C_6N_6(NH)(NH_2)$ あるいは $C_6N_6H_3$ がモデル構造として提案されている。Melon では 2 配位と 3 配位の窒素の比が 6:1 となる。水素終端された C_2-NH 、 $C-NH_2$ の窒素まで 3 配位に含めると、6:3=2:1 となる。

大気圧窒素プラズマ法を用いると窒素含有量の多いナノアモルファス層状窒化炭素が合成できる[2]。本法により合成した試料では、酸素が 1%程度と少ないがある程度水素を含む。試料は合成後に熱アニールを施している。ナノアモルファス層状窒化炭素の FT-IR(ω)スペクトルを図に示す。Heptazine 環の面外変角振動(約 810 cm^{-1})、面内伸縮振動 ($1200 - 1700\text{ cm}^{-1}$)、欠陥誘起吸収 ($2500 - 3500\text{ cm}^{-1}$) からスペクトルは出来ている。欠陥関連吸収は 4 つの吸収帯の重ね合せでよく再現できる。その内の一つの吸収は他の 3 つの吸収に比較して弱く、事実上は 3 つの吸収の重ね合せといえる。

FT-IR(ω)の波数を 2 倍にした FT-IR(2ω)を試みに重ねて比較してみると、 1622 cm^{-1} の肩吸収は面外変角振動(約 810 cm^{-1})、 2829 cm^{-1} のブロードな欠陥誘起吸収は面内伸縮振動 (1423 cm^{-1})の倍音吸収、 3220 cm^{-1} のブロードな欠陥誘起吸収も 1600 cm^{-1} 附近の面内伸縮振動の倍音吸収と考えられる。倍音吸収が排除される 3500 cm^{-1} のブロードな吸収が NH_x 基による吸収と考えられる。倍音吸収が顕著であることと試料がアモルファスであることとの関連性について考察を進めている。

図 1. ナノアモルファス層状窒化炭素の FT-IR スペクトルと倍音



[1] A. Thomas et al., *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 4893(2008). M. J. Bojdys et al., *Chem. Eur. J.* 14, 8177(2008); この論文は s-heptazine[C_6N_7]骨格モデルを提唱している。B. V. Lotsch et al., *Chem. Eur. J.*, 13, 4956.(2007); この論文は melon[$C_6N_7(NH)(NH_2)$]を提唱している。

[2] H. Tabuchi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 46, 1596 (2007).