

水素雰囲気下での層状窒化炭素膜の作製

Preparation of layered carbon nitride films under hydrogen gas atmosphere

信州大工¹, 信州大 先端材料研究所² ◦浦上 法之^{1,2}, 高島 健介¹, 橋本 佳男^{1,2}

Shinshu Univ. Faculty of Engineering¹, Shinshu Univ. RISM²,

◦Noriyuki Urakami^{1,2}, Kensuke Takashima¹, Yoshio Hashimoto^{1,2}

E-mail: urakami@shinshu-u.ac.jp

環境に調和した元素戦略において、層状窒化炭素($g\text{-C}_3\text{N}_4$)は機能性材料としての潜在性を有している。特にそれは半導体性質(E_g : 2.8 eV)を有しており、金属を用いない光触媒として関心を集めている[1]。材料としての機能性を向上させる手段の1つとして、異種元素の添加がある。これまでに $g\text{-C}_3\text{N}_4$ に対しても異種元素添加が検討されており、化学的かつ物理的な性質の変化が確認されてきた[2]。本研究では $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 膜への水素(H)原子の添加に着目し、結晶評価によるその効果を明らかにした。

試料の作製には、メラミン($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$)粉末を前駆体とした化学気相堆積(CVD)法を用いた(図1)[3]。装置内を H_2 ガスで充満させ、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 膜を 525 から 600 °C の基板温度にて作製した。比較対象として、窒素(N_2)ガス雰囲気下でも試料を作製した。分光光度計により光透過率および光反射率のエネルギー依存性を測定し、光吸収係数を見積もった。

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 膜は作製時の雰囲気ガスにより、異なる様相を示した。図2に 550 °C にて作製した $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 膜の写真を示しており、 N_2 ガス雰囲気下のもは一般的に報告されている黄色であった。その一方で、 H_2 ガス雰囲気下のもは濃い橙色であり、光学的特性の変化を示唆している。図3に、Kubelka-Munk プロットから見積もった $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 膜の光吸収端エネルギーの基板温度依存性を示す。 N_2 ガス雰囲気下にて作製したものは、基板温度を 575 °C まで増加させると光吸収端エネルギーはわずかに減少し、C-N 骨格からなるヘプタジン構造の熱重合過程が進行したためである。しかし 600 °C までの過剰な加熱は C-N 結合の熱分解を促進させ、N の空格子欠陥の増加と光吸収端エネルギーの減少につながった[4]。 H_2 ガス雰囲気下にて作製した場合、基板温度が 575 °C の時に光吸収端エネルギーは大きく減少した。N 原子の空格子欠陥に H 原子が取り込まれたためと考えられる[5]。ただし基板温度が 600 °C の場合、C-N 結合の熱分解の影響が強く見られており、光吸収端エネルギーに対する H 添加の効果は支配的でなかった。

以上から、 H_2 雰囲気下 CVD 法による $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 膜を作製において、H 原子の添加と光吸収端エネルギーの変化を実現することができた。

[謝辞]本研究の一部は、科研費(JP21K14194)、泉科学技術振興財団(2019-J124)、加藤科学振興会(KJ-2930)およびマツダ財団(21KK-206)の援助を受けて行われた。

[参考文献] [1] Y. Zheng, *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **5**, 6717 (2012). [2] 例えば、W.-J. Ong, *et al.*, *Chai, Chem. Rev.* **116**, 7159 (2014). [3] N. Urakami, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 010907 (2019). [4] A. Meng, *et al.*, *Chem. Asian J.* **15**, 3405 (2020). [5] Q. Tay, *et al.*, *Chem. Mater.* **27**, 4930 (2015).

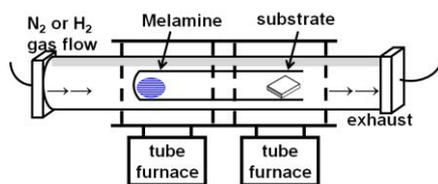


Figure 1. Schematic diagram of two-zone thermal CVD equipment.

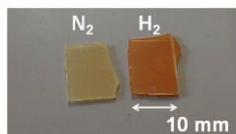


Figure 2 Photographs of the $g\text{-C}_3\text{N}_4$ films deposited under N_2 (left) and H_2 (right) gas atmosphere.

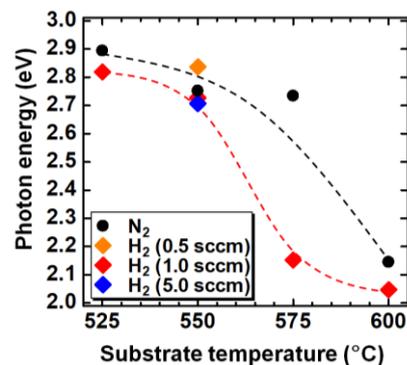


Figure 3 Substrate temperature dependence of the photon energy of the absorption edge for $g\text{-C}_3\text{N}_4$.