

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15455

研究課題名(和文) 低環境負荷半導体材料の創成に向けたグラファイト状窒化炭素のバンドギャップ制御

研究課題名(英文) Band-gap energy control of graphitic carbon nitride for the creation of environment-friendly semiconductor material

研究代表者

浦上 法之(Urakami, Noriyuki)

信州大学・学術研究院工学系・助教

研究者番号：80758946

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：従来は粉末状で光触媒として利用されているグラファイト状窒化炭素(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)は、半導体性質を有するもののそれ以外の知見は殆どない。本研究では、異種元素添加によるバンドギャップエネルギーの制御を目指した。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のフォトルミネッセンス測定から、そのピークエネルギーが無添加の2.8eVからB添加時で最大3.6eVまでの変調させることができた。また有機金属を用いたSi添加に向けたg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜のH<sub>2</sub>雰囲気中の成長において、N<sub>2</sub>雰囲気中で作製したそれと比較して、新たな光吸収ピークが観測された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>へのB添加によりバンドギャップエネルギーが連続的に制御可能であることを初めて示した。これにより、ありふれた元素のみで構成されるg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>により様々な波長で発光する半導体材料が実現できれば、原料コストや毒性などを気にせず利用可能な材料が創生できることを期待し得る。また他の異種元素の添加による物性制御にも役立つ可能性が高い。さらに光触媒応用に対しても、水素発生の効率向上に向けたエネルギー準位制御への参考になると考えられ、本成果が波及すると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) has received much attentions as a non-toxic functional material that can be applied in metal-free photocatalysis; it is also considered a novel semiconductor material for application in optoelectronic having bandgap energy of approximately 2.8 eV. Bandgap engineering of graphitic carbon nitride was investigated via incorporating substitutional atoms. The synthesis of a B-incorporated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alloy has been demonstrated; the alloy exhibited a shift in luminescence color from blue (2.8 eV) to near-ultraviolet (~ 3.6 eV). In addition, the growth of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under H<sub>2</sub> gas flow was investigated for Si doping of metal-organic precursor.

研究分野：結晶工学、電気電子材料工学

キーワード：グラファイト状窒化炭素 層状物質 フォトルミネッセンス 化学気相堆積

### 1. 研究開始当初の背景

デジタル社会において人と電子材料が共創する時代がすぐ目の前まで迫ってきており、人体や自然への調和性を実現する材料開発の元素戦略が重要であり、毒性を含む元素の使用やコストを含めた製造過程での環境への配慮が必要となる。本申請内容では、炭素(C)と窒素(N)のみから成りバンドギャップエネルギー( $E_g$ )が 2.7eV の低環境負荷半導体であるグラファイト状窒化炭素( $g-C_3N_4$ )に注目した。これまでに、高い配向性をもつ  $g-C_3N_4$  膜の作製を実証しており、また  $g-C_3N_4$  を出発材料として置換型元素を添加することで  $E_g$  を変調することによる炭素系化合物半導体混晶を提案した。ただし異種元素の添加制御および  $E_g$  の変化の実証に関して前例はないため、作製方法を含めた検討を実施した。

### 2. 研究の目的

研究代表者の事前検討により、 $g-C_3N_4$  へのホウ素(B)添加の実現可能性が示されており、近紫外領域へのワイドギャップ化が示唆された。しかし自在に異なる組成による様々な  $E_g$  のワイドギャップ  $g-C_3N_4$  を実現可能とするためには、B 添加機構を正しく理解し  $g-C_3N_4$  結晶中への B 添加を精密に制御する技術が必要であると考へた。またその一方で、ナローギャップ  $g-C_3N_4$  に向けては B に代わって原子半径の大きい元素を添加する技術が求められると考へた。本研究においては、ケイ素(Si)を選択した。

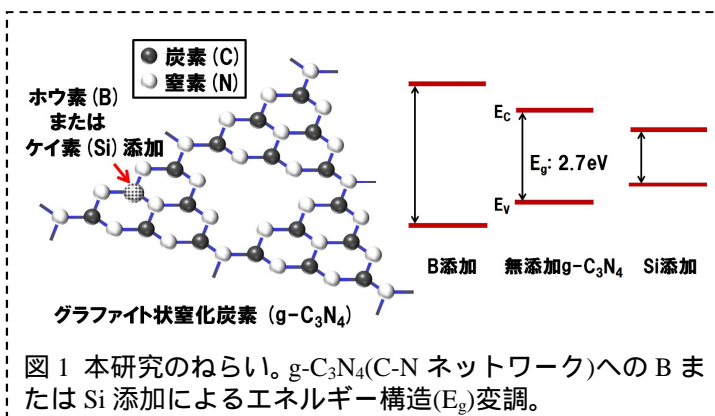


図1 本研究のねらい。  $g-C_3N_4$ (C-N ネットワーク)への B または Si 添加によるエネルギー構造( $E_g$ )変調。

本研究では、結晶作製技術の構築により近紫外から可視光域をカバーする低環境負荷半導体の創成に挑戦した(図1)。具体的には  $g-C_3N_4$  中への B の取り込み機構の解明と組成制御および発受光素子の試作、 Si 添加による  $g-C_3N_4$  のナローギャップ化と組成制御を課題に設定し、  $g-C_3N_4$  を基礎材料とする炭素系化合物半導体を創成しその基盤技術の開拓を目指した。

### 3. 研究の方法

$g-C_3N_4$  膜の作製には、化学気相成長(CVD)法を用いた。  $g-C_3N_4$  と B の前駆体としてそれぞれメラミン( $C_3H_6N_6$ )およびアンモニアボラン( $H_3BNH_3$ )を用いた(図2)。基板には c 面サファイアを用いた。実験パラメータをとして主に基板温度を変化させた。  $g-C_3N_4$  の面内構造を形成する C-N ネットワークはその基板温度(600°C)付近では非常に安定であるが、650°C 以上でその構造が解離し始めるため、その温度前後で B 組成がどのような傾向で増減するかを調査した。

$g-C_3N_4$  への Si 添加に向けて前駆体の選定が必要であったが、一般的な固体 Si の低い蒸気圧では CVD での使用は困難と考へ蒸気圧の高い有機金属を導入することにした。ただし安全性を考慮し、安定な有機金属であるジエチルシラン( $(C_2H_5)_2SiH_2$ )を選定した。有機金属の供給ラインと排気ライン(減圧仕様と有機金属の排気)を CVD 装置に増設した(図2)。これまで  $g-C_3N_4$  膜は  $N_2$  雰囲気下の大気圧での作製であったが、ジエチルシランのキャリアガスとして  $H_2$  を用い真空での作製になるため、Si 添加の前段階として  $H_2$  雰囲気下での無添加  $g-C_3N_4$  膜の作製によりその成長挙動を確かめた。

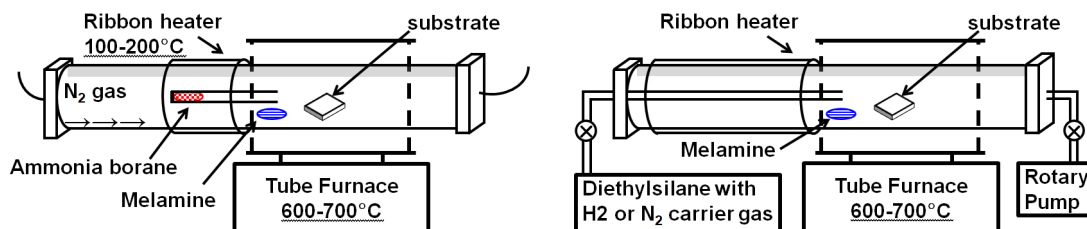


図2 実験装置の概略図。

(左) アンモニアボランを用いた B 添加時、(右)ジエチルシランを用いた Si 添加時。

### 4. 研究成果

基板温度を変化させて作製した B 添加  $g-C_3N_4$  膜の化学組成比を図3に示す。基板温度が615°C以下のときは B 添加が見られなかったのに対し、その増加に伴い B 組成が増加した。ただし基板温度が650°Cを超えると B 組成は低下した。  $g-C_3N_4$  膜の C-N ネットワークが非常に安定であることから、構造(結合)が不安定でない異種元素が添加されないことが分かった。 C 組成は

B 組成とは逆の傾向を示したことに加えて X 線光電子分光分析による化学結合の種類から、C 原子と B 原子が置き換わっている可能性が分かった。N 組成は B 組成の増加に対して変化が小さく、アンモニアボランからの B 原子の供給は N 原子と共に実現していることが示唆された。またこれら結果から活性化エネルギーが 1.20 eV と見積もられ、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜に対して B 原子が混和性の低いものであることが分かった。この結果から、B 原子の添加モデルを示し発表した(図 4)。

無添加および B 添加 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜のフォトルミネッセンス(PL)スペクトルを図 5 に示す。無添加 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の PL 信号は、σ および π バンドの吸収端近傍からのキャリアの再結合に由来しており、PL ピークエネルギーは 2.8 eV であった。B 添加後は PL ピークエネルギーが最大で 3.6 eV まで高エネルギー側に偏移した。光吸収スペクトルから見積もった E<sub>g</sub> も同様の傾向が得られており、B 添加 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜のバンドギャップエネルギーが大きくなったことが示唆される。B 組成が 8% までは PL ピークエネルギーは 2 次関数的に変化し、混晶半導体のバンドギャップエネルギーの組成依存性と類似の傾向が見られた。ただしそれ以上の B 組成では、PL ピークエネルギーは 3.6 eV 以上に変化せず、相分離の発生が示唆された。

以上から、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜のワイドギャップ半導体化を B 添加により実現できた。

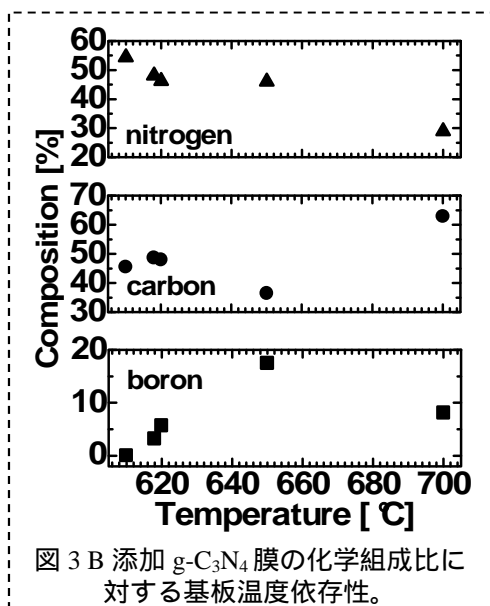


図 3 B 添加 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の化学組成比に対する基板温度依存性。

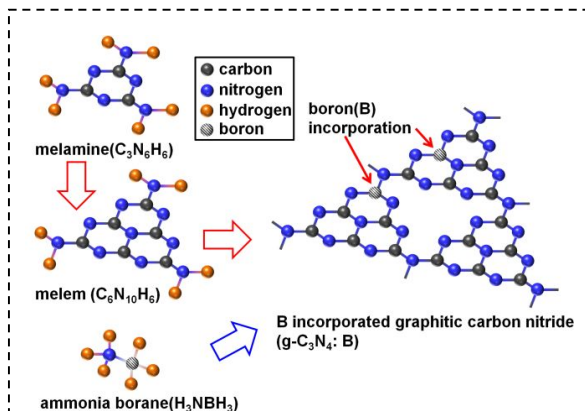


図 4 B 添加 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の成長過程。前駆体としてメラミンおよびアンモニアボランを使用。

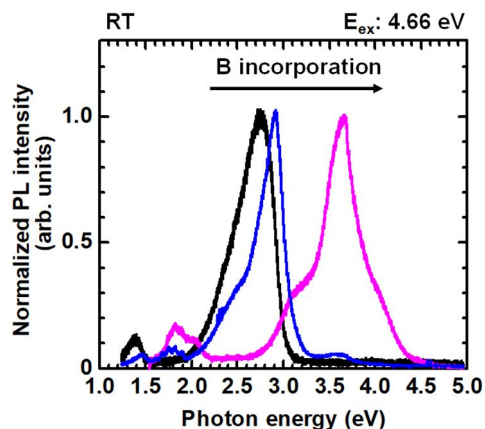


図 5 無添加および B 添加 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の室温 PL スペクトル。

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の成長過程において B 添加を実現するには、その結晶構造を構成する C-N ネットワークの安定性が大きく影響することが分かった。同様に成長過程において有機金属による Si 添加を実現するために、キャリアガスとして H<sub>2</sub> を利用する。雰囲気ガスが変化することで安定的に成長する温度が変化する可能性がある。そこで Si 添加前の予備検討として、H<sub>2</sub> 雰囲気下での g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の成長を実施した。従来の N<sub>2</sub> 雰囲気下および H<sub>2</sub> 雰囲気下で成長した無添加 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の写真を示す。N<sub>2</sub> 雰囲気下で成長したものは黄色く見え一般的な様相であるのに対し、H<sub>2</sub> 雰囲気下で成長したものは橙(赤)色のように観察された。図 6 にそれらの光学的な吸光度のエネルギー依存性を示す。両雰囲気下で成長した g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の吸収端エネルギーは 2.7-2.8 eV と一般的なものであったが、H<sub>2</sub> 雰囲気下で成長したものは新たな吸収ピークが 2.2 eV 付近に見られた。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜への H 原子の添加効果により、新たな不純物準位の形成の可能性がある(Y. Iwano et al., Jpn. J. Appl. Phys. 47 7842 (2008).)。今後、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜のバンドギャップエネルギーを自由に制御できるよう、Si 添加と同時に解析を進めていく。

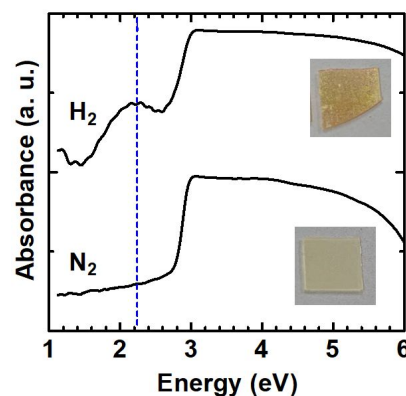


図 6 N<sub>2</sub> 雰囲気下および H<sub>2</sub> 雰囲気下で成長した無添加 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の吸光度のエネルギー依存性。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Urakami Noriyuki, Kosaka Maito, Hashimoto Yoshio	4. 巻 257
2. 論文標題 Chemical Vapor Deposition of Boron Incorporated Graphitic Carbon Nitride Film for Carbon Based Wide Bandgap Semiconductor Materials	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 1900375 ~ 1900375
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssb.201900375	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 Hachiya Ren, Urakami Noriyuki, Hashimoto Yoshio	4. 巻 59
2. 論文標題 Direct growth of NbSe2 and TiSe2 thin flakes via deposited film selenization	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SCCB25 ~ SCCB25
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab5913	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 Suzuki Yuichiro, Doi Fumiaki, Urakami Noriyuki, Hashimoto Yoshio	4. 巻 275
2. 論文標題 Crystalline trigonal selenium flakes grown by vapor deposition and its photodetector application	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 128207 ~ 128207
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2020.128207	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 Tsuboi Yuma, Urakami Noriyuki, Hashimoto Yoshio	4. 巻 10
2. 論文標題 Photoluminescence of Layered Semiconductor Materials for Emission-Color Conversion of Blue Micro Light-Emitting Diode ( $\mu$ LED)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Coatings	6. 最初と最後の頁 985 ~ 985
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/coatings10100985	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Takashima Kensuke, Urakami Noriyuki, Hashimoto Yoshio	4. 巻 281
2. 論文標題 Electronic transport and device application of crystalline graphitic carbon nitride film	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 128600 ~ 128600
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2020.128600	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 Suzuki Yuichiro, Urakami Noriyuki, Hashimoto Yoshio	4. 巻 283
2. 論文標題 Solid-source vapor growth of rectangular germanium arsenide (GeAs) film	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 128748 ~ 128748
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2020.128748	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 -

〔学会発表〕 計19件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Urakami Noriyuki, Kosaka Maito, Hashimoto Yoshio
2. 発表標題 Chemical vapor deposition growth of boron incorporated graphitic carbon nitride film for carbon based semiconductor systems
3. 学会等名 Compound Semiconductor Week (CSW) 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuichiro Suzuki, Noriyuki Urakami, Yoshio Hashimoto
2. 発表標題 Physical vapor transport growth of trigonal selenium crystal
3. 学会等名 Compound Semiconductor Week (CSW) 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takuma Ozawa, Yu Abe, Noriyuki Urakami, Yoshio Hashimoto
2. 発表標題 Synthesis and electronic transport property of hafnium diselenide
3. 学会等名 The 7th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ren Hachiya, Noriyuki Urakami, Yoshio Hashimoto
2. 発表標題 Epitaxial synthesis of transition metal dichalcogenides via selenization of deposited metal films
3. 学会等名 The 7th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Fumiaki Doi, Noriyuki Urakami, Yoshio Hashimoto
2. 発表標題 Electrical transport characteristics of rhenium dichalcogenide crystals for nanoelectronics
3. 学会等名 The 7th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小澤 拓真, 阿部 優, 浦上 法之, 橋本 佳男
2. 発表標題 金属原料を用いた二セレン化ハフニウム薄膜の作製
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 鈴木 裕一郎, 浦上 法之, 橋本 佳男
2. 発表標題 物理的気相輸送法による三方晶セレン結晶成長
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 土井 文晶, 浦上 法之, 橋本 佳男
2. 発表標題 Re 系 TMDCs 結晶の作製と面内キャリア輸送特性
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 蜂屋 廉, 浦上 法之, 橋本 佳男
2. 発表標題 二セレン化ニオブのエピタキシャル成長と結晶評価
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 Urakami Noriyuki, Kosaka Maito, Hashimoto Yoshio
2. 発表標題 Chemical vapor deposition of graphitic carbon nitride films and Boron incorporation for carbon based semiconductor systems
3. 学会等名 第38回電子材料シンポジウム(EMS-38)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 土井 文晶, 浦上 法之, 橋本 佳男
2. 発表標題 二硫化レニウム結晶を用いた横方向ダイオードの作製
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 浦上 法之, 坪井 佑篤, 橋本 佳男
2. 発表標題 緑色発光を実現する層状 GaS <sub>2</sub> 混晶のフォトルミネッセンス
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木 裕一郎, 浦上 法之, 橋本 佳男
2. 発表標題 層状砒化ゲルマニウム結晶の成長
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 武田彩佳, 浦上法之, 橋本佳男
2. 発表標題 グラファイト状窒化炭素膜の発光特性
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 武田 彩佳, 浦上法之
2. 発表標題 グラファイト状窒化炭素膜を用いたデバイスの作製
3. 学会等名 令和2年度応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高島 健介, 浦上 法之, 橋本 佳男
2. 発表標題 グラファイト状窒化炭素のキャリア輸送特性
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 深井 雅也, 浦上 法之, 橋本 佳男
2. 発表標題 Ta <sub>2</sub> NiSe <sub>5</sub> における電気的特性および異種接合構造の検討
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹内 颯, 浦上 法之, 橋本 佳男
2. 発表標題 二硫化タンタルの酸化による2D-FET 用ゲート誘電体の検討
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 坪井 佑篤, 浦上 法之, 橋本 佳男, 上野 啓司
2. 発表標題 層状半導体を用いた青色微小発光素子の放射色変換
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

浦上法之 <a href="https://soar-rd.shinshu-u.ac.jp/profile/ja.HFkUbUkh.html">https://soar-rd.shinshu-u.ac.jp/profile/ja.HFkUbUkh.html</a> 浦上法之 <a href="https://researchmap.jp/noriyuki-urakami/presentations">https://researchmap.jp/noriyuki-urakami/presentations</a>
--

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------