

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	ヨウ化銅の単結晶育成と物性評価
Title(English)	
著者(和文)	小安智士
Author(English)	Satoshi Koyasu
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11143号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:宮内 雅浩,中島 章,矢野 哲司,松下 伸広,武田 博明
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11143号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成30年度博士学位論文

ヨウ化銅の単結晶育成と物性評価

東京工業大学物質理工学院材料系

小安 智士



# 目次

1. 序論 .....	5
1.1. 研究背景 .....	5
1.2. ヨウ化銅の性質 .....	13
1.3. 研究目的と論文の構成 .....	14
1.4. 引用文献 .....	15
2. ヨウ化銅の単結晶育成 .....	25
2.1. 緒言 .....	25
2.2. 温度差法による単結晶育成の原理 .....	27
2.3. ヨウ化銅の熱力学的安定性 .....	37
2.4. ヨウ化銅の溶解度曲線 .....	39
2.5. 三ヨウ化物イオンの抑制 .....	43
2.6. 攪拌機能の無い結晶育成装置による育成 .....	46
2.7. 攪拌機能付き結晶育成装置による育成 .....	54
2.8. ヨウ化銅の濡れ性と結晶育成の関連 .....	68
2.9. 結言 .....	72
2.10. 引用文献 .....	74
3. ヨウ化銅単結晶の物性評価 .....	75
3.1. 緒言 .....	75
3.2. 透過率の評価 .....	75
3.3. イオン化ポテンシャルの測定 .....	78
3.4. 温度依存ホール効果測定 .....	83
3.5. 結言 .....	90
3.6. 引用文献 .....	91
4. ヨウ化銅の点欠陥と光物性 .....	93
4.1. 緒言 .....	93
4.2. DFT の原理と欠陥形成エネルギーの計算方法 .....	94
4.3. 吸光度測定・蛍光測定と DFT を用いた欠陥種の決定方法 .....	101
4.4. ヨウ化銅への欠陥の導入 .....	102
4.5. ヨウ化銅の光学特性の測定 .....	105
4.6. DFT による光学特性の計算 .....	109
4.7. 結言 .....	116
4.8. 引用文献 .....	117
5. 総括 .....	119
5.1. 各章の結論 .....	119

5.2. 今後の展望 .....	121
謝辞 .....	122
業績リスト .....	123

# 1. 序論

## 1.1. 研究背景

バンドギャップが 2~3 eV 以上のワイドギャップ半導体は少数キャリア密度が低いことや可視光を透過などの特徴を生かし様々なデバイスへと応用されている。特にパワーデバイス、太陽電池、ディスプレイ、発光ダイオード (LED) などへの応用が盛んである。ここでは各デバイスにおけるワイドギャップ半導体の使用状況と役割について述べる。

はじめにパワーデバイスについて説明する。パワーデバイスとは半導体素子の中でも大電流・高電圧を扱う電力制御用の素子であり、ダイオード、電界効果型トランジスタ (MOSFET)、絶縁ゲートバイポーラトランジスタ (IGBT)、サイリスタなどが含まれる。代表的な半導体素子である MOSFET の構造を図 1-1 に示す。このように電力制御用の半導体デバイスは同一種類の半導体の pn 接合の組み合わせによって構成される。従来のパワーデバイスはナロウギャップ半導体であるシリコンで作製されていたが、耐電圧を高めるためには p-n 接合部のキャリア濃度を下げ、空乏層幅を広げるという解決方法がとられていた。<sup>1</sup>しかし、空乏層幅を広げるために p-n 接合自体の厚みが増し、素子全体が大型になってしまうという欠点やキャリア濃度が低いために抵抗率が上がり、電力損失が大きくなるという問題点を抱えていた。ここで元々耐電圧が高いワイドギャップ半導体を p-n 接合に用いると低耐電圧素子と同程度のサイズでパワーデバイスを作製することができる。パワーデバイス用のワイドギャップ半導体としてはシリコンカーバイド (SiC) が盛んに研究されており実用化もされている。<sup>2-4</sup>また窒化ガリウム (GaN)<sup>5-7</sup>やダイヤモンド<sup>8-10</sup>もパワーデバイスへの応用が研究されている。

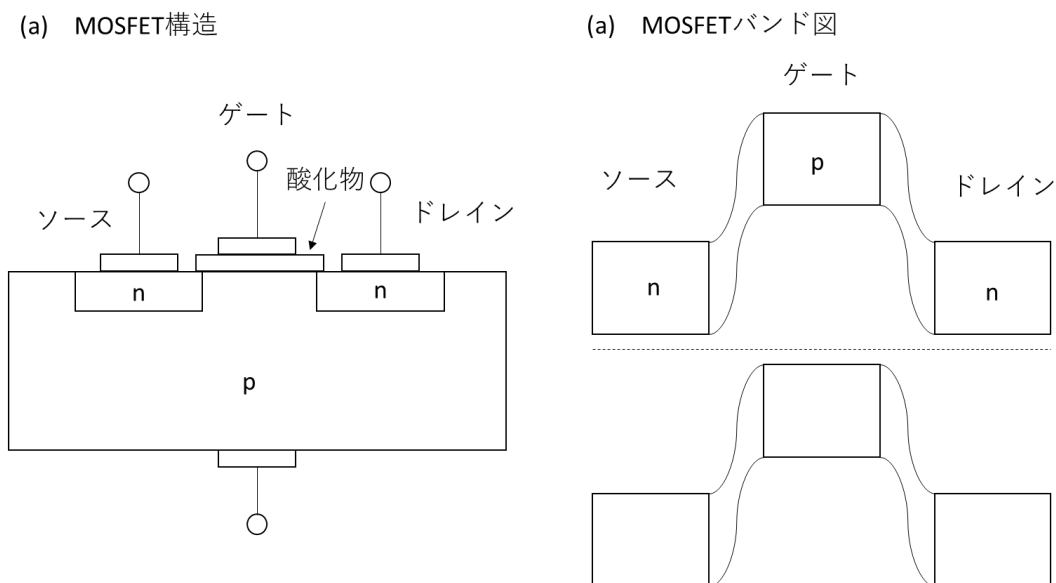


図 1-1 MOSFET の構造(a)とバンド図(b)

次にディスプレイ材料について説明する。現在、テレビやパソコン、スマートフォンなどのディスプレイには液晶ディスプレイや有機 EL ディスプレイが使用されている。液晶ディスプレイの場合には図 1-2 に示すように、液晶に電圧を印可するための電極が画面の前面にあるため、透明である必要がある。また有機 EL ディスプレイの場合には電子もしくは正孔を発光層に注入するための電極が画面の前面にあるため透明である必要がある。これらの透明電極としてはワイドギャップ半導体である酸化インジウム( $\text{In}_2\text{O}_3$ )にスズをドーピングしたインジウムスズ酸化物 (ITO) が用いられている。<sup>11-13</sup> またノンドープの  $\text{In}_2\text{O}_3$  やチタンやモリブデンなどをドーピングした材料、亜鉛との複合酸化物も報告されている。<sup>14-17</sup> しかしインジウムが希少元素であるため代替材料としてフッ素ドーピング酸化スズ (FTO)<sup>18-23</sup> やアンチモンドープ酸化スズ (ATO)、<sup>24-28</sup> アルミニウムドーピング酸化亜鉛 (AZO)、<sup>29-31</sup> ガリウムドーピング酸化亜鉛 (GZO)、<sup>32-34</sup> ニオブドーピング酸化チタン<sup>35</sup> などが研究されている。

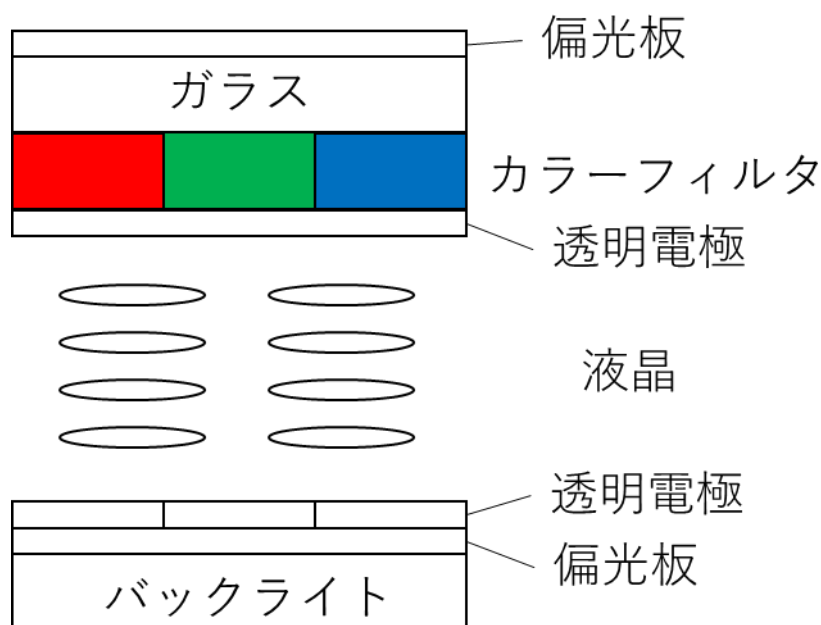


図 1-2 液晶ディスプレイの構造

次に LED 材料について説明する。LED は活性層である半導体に電子と正孔を注入し電子正孔対の再結合の際のエネルギーを光として取り出すデバイスである。また、LED にフアブリペロー型の共振器を取り付けたものは半導体レーザーもしくはレーザーダイオード (LD) 呼ばれる。LED や LD においてはダブルヘテロ接合という構造が使用されている。ダブルヘテロ接合とは活性層に電荷を注入するために活性層とは異なった材料を接合している構造である。LED の場合、電子の注入には n 型半導体、正孔の注入には p 型半導体を使用される。ここで活性層への円滑な電荷の注入と閉じこめを実現するために n 型半導体

の伝導帯は活性層の伝導帯よりも高く、p型半導体の価電子帯は活性層の価電子帯よりも低く設計される。さらに活性層で発生した光は電荷注入層を通り抜けて外部へと放出されるため電荷注入層のバンドギャップはLEDの発光エネルギーよりも大きくなければならない。また青色発光ダイオードや紫外発光ダイオードの場合は光のエネルギーが大きいため電荷注入層だけでなく活性層にもワイドギャップ半導体を使用する必要がある。

青色発光ダイオードの活性層には窒化インジウムと窒化ガリウムの混晶 ( $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ) が用いられ、電荷注入層には窒化ガリウム (GaN) が用いられる。また、紫外発光ダイオードでは活性層と電荷注入層共に窒化ガリウムと窒化アルミニウムの混晶 ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ) が用いられる。<sup>36-40</sup>

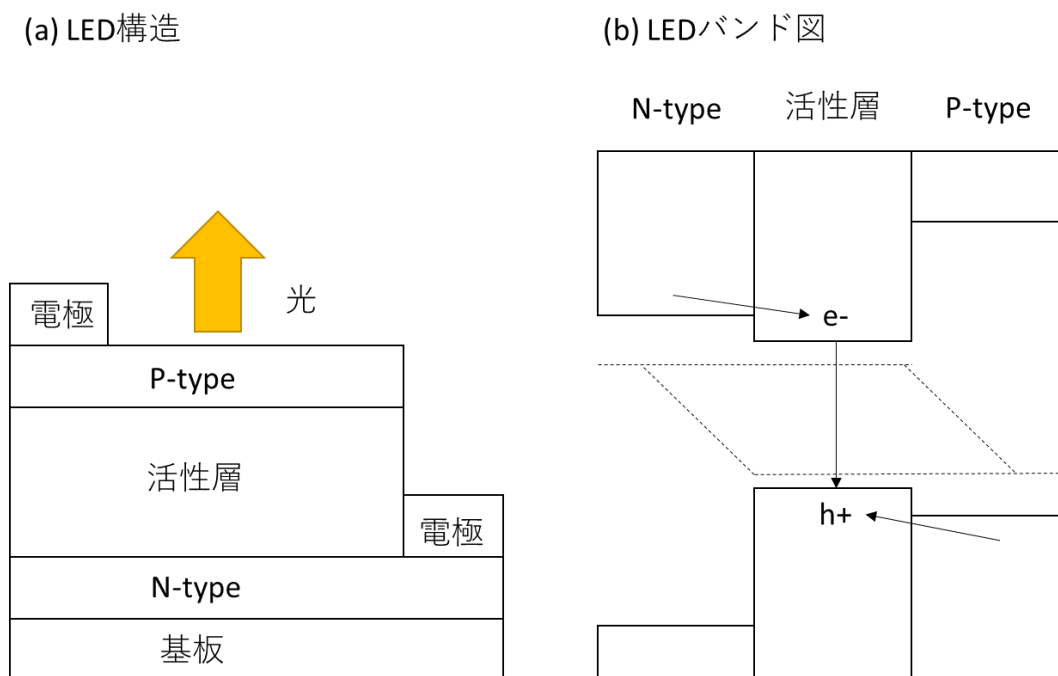


図 1-3 LEDの構造(a)とバンド図(b)

次に太陽電池材料について説明する。太陽電池は p-n 接合を基本構造とし、太陽光エネルギーを電気エネルギーへと変換する素子である。光照射によって半導体中に生じた電子と正孔を分離し、電流として取り出すことによって発電する。素子の構造によって p-n 接合型、p-i-n 接合型などに分類できる。

p-n 接合型では光吸収層を p 型半導体で形成し、電子輸送層を n 型半導体で形成する場合が多い。p-n 接合型において電子輸送層である n 型半導体の層は光が透過しやすいように薄く、光吸収層である p 型半導体の層は光を吸収しきるために厚く設計する。この時光損

失を減らすために n 型半導体部分にワイドギャップ半導体を使用する例もある。代表的な p-n 接合型の太陽電池は単結晶シリコン太陽電池や多結晶シリコン太陽電池、<sup>41-46</sup> テルル化カドミウム (CdTe) 太陽電池、<sup>47-52</sup> 銅インジウムガリウムセレン化物 (CIGS) 太陽電池、<sup>53-60</sup> 銅亜鉛スズ硫化物 (CZTS) 太陽電池、<sup>61-67</sup> III-V 族化合物太陽電池、<sup>68-75</sup> 有機薄膜太陽電池<sup>76,77</sup> などが挙げられる。ただし有機薄膜太陽電池においては p 型半導体の移動度が小さいためバルクヘテロ接合と呼ばれる構造を採用しており p 型半導体層は厚くない。この中で CdTe 太陽電池の電子輸送層にはワイドギャップ半導体である硫化カドミウム (CdS) が使用されている。また CIGS 太陽電池においても電子輸送層に CdS が使われることが一般的であったが、カドミウムの毒性が問題視されたため、硫化亜鉛 (ZnS) や酸化亜鉛 (ZnO) などの代替材料の開発が進んでいる。CIGS 太陽電池では電子輸送層の他にも受光面の透明電極にもワイドギャップ半導体が使用されており AZO が代表的な材料である。

(a)p-n接合型太陽電池構造

(b)p-n接合型太陽電池バンド図

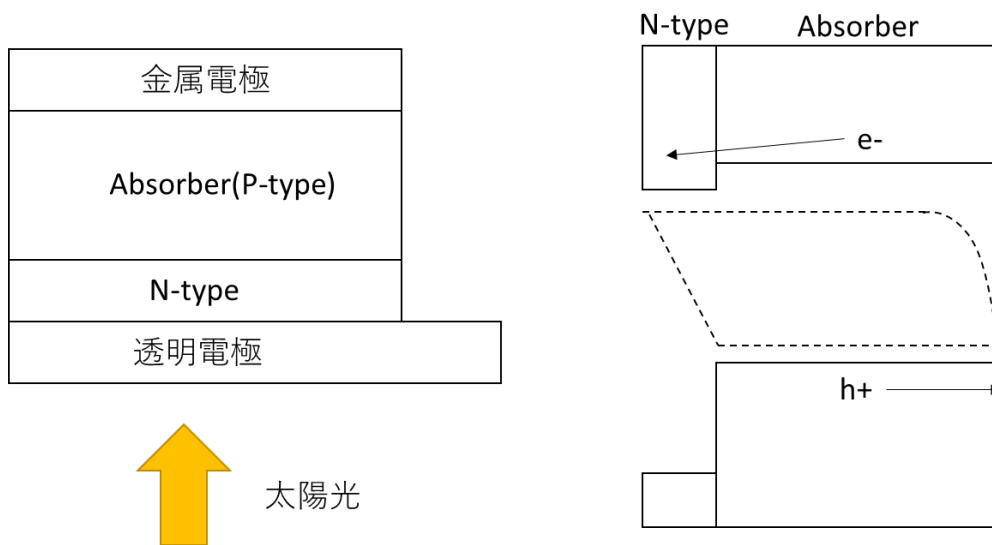


図 1-4 p-n 接合型太陽電池の構造(a)とバンド図(b)

p-i-n 接合型の太陽電池は光吸収層である真正半導体層 (i 層) を p 型ワイドギャップ半導体と n 型ワイドギャップ半導体で挟んだ構造をしている。この構造は LED の構造と非常に似ているが、n 型層の伝導帯位置が i 層の伝導帯位置よりも低く、p 型層の価電子帯位置が i 層の価電子帯位置よりも高いという点異なる。p-n 接合型では光吸収層である p 型半導体が金属電極と直接接しているため、金属半導体界面において電荷の再結合が促進されるという問題があるが、p-i-n 接合型では光吸収層が金属電極と直接触れないため、金属半導体界面における電荷の再結合を避けることができる。p-i-n 接合型の太陽電池としては HIT 太陽電池 (Panasonic の登録商標)、<sup>78,79</sup> アモルファスシリコン太陽電池、<sup>80-84</sup> ペロブスカイト太陽電池、<sup>85-87</sup> 色素増感太陽電池、<sup>88-92</sup> 量子ドット増感太陽電池<sup>93-99</sup> などが知られている。HIT 太陽電池はシリコンベースの太陽電池であるがシリコン単結晶を n 型 p 型のアモルファスシリコンで挟んだ構造をしている。アモルファスシリコンはワイドギャップ半導体ではないが結晶シリコン (バンドギャップ 1.1 eV) よりも大きなバンドギャップ (約 1.8 eV) を有するため比較的入射光の損失は少ない。この HIT 太陽電池ではアモルファスシリコンによるパッシベーション効果によって通常のシリコン太陽電池よりも高い 25.6 % という変換効率を記録している。またペロブスカイト太陽電池は  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (MAPbI<sub>3</sub>) や  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$  (FAPbI<sub>3</sub>) などのペロブスカイト型構造を有するヨウ化物半導体を光吸収層として用い、酸化チタンなどのワイドギャップ n 型半導体と spiro-MeOTAD などの p 型半導体で挟んだ構造を有している。ペロブスカイト太陽電池は 2009 年に宮坂らによって初めて報告されて以来、<sup>100</sup> 非常に短い期間で飛躍的な変換効率の向上を成し遂げ、現在では 20% を超える変換効率が報告されている。<sup>87</sup> 色素増感太陽電池と量子ドット増感太陽電池は p 型ワイドギャップ半導体の代わりに酸化還元対を含む電解液を使用しているため厳密には p-i-n 接合型ではないが動作原理は同じである。量子ドット増感太陽電池では n 型ワイドギャップ半導体として酸化チタンが使用される。また、受光面の電極として ITO や FTO が使用される。

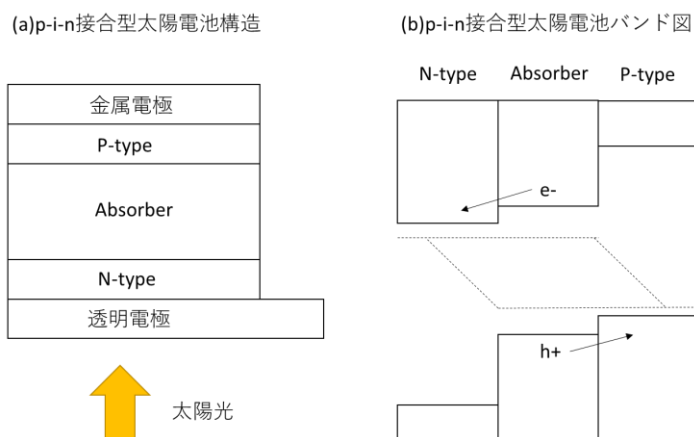


図 1-5 p-i-n 接合型太陽電池の構造(a)とバンド図(b)

このように様々なデバイスに応用されているワイドギャップ半導体であるが、現在実用化されている多くの材料は高温製膜を必要とする酸化物である。したがってフレキシブル基板上への成膜や、耐熱性に乏しい半導体上への成膜は困難である。そこで、低温製膜が可能な溶液法による製膜が注目されている。溶液法により製膜可能な半導体は大きく分けて有機系と無機系に分類される。有機系ではフラレーン誘導体やペンタセンやペリレン、ルブレレン、spiro-MeOTAD などの低分子半導体やポリアセチレンやポリチオフェン、ポリアニリンなどの高分子半導体などが知られている。これらの有機半導体はプラスチック基板上への半導体素子の形成や有機薄膜太陽電池などに応用されている。

また無機系の材料としてはハロゲン化物半導体やチオシアン酸銅 (CuSCN) などが知られている。ハロゲン化物半導体としてはペロブスカイト太陽電池の光吸収層であるナロウギャップ半導体の MAPbI<sub>3</sub> や FAPbI<sub>3</sub>、CsPbI<sub>3</sub> やワイドギャップ半導体のヨウ化銅 (CuI)、臭化銅 (CuBr)、塩化銅 (CuCl)、ヨウ化銀 (AgI) などが知られている。これらのハロゲン化物半導体は金属とハロゲンが共有結合を形成しており、純水に溶解しないという性質を持つ。そこでハロゲン化物半導体を製膜するためにはそれぞれの物質に適した有機溶媒を使用する。例えば MAPbI<sub>3</sub> をはじめとするヨウ化物ペロブスカイトは N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) やジメチルスルホキシド (DMSO)、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどの溶媒を用いて製膜することができる。またヨウ化銅はアセトニトリルに溶解することが知られている。

これらのハロゲン化物半導体は低温製膜が可能かつ高い移動度とキャリア寿命を有するため、太陽電池材料や LED 材料としての研究が進められている。MAPbI<sub>3</sub> はバンドギャップが 1.6 eV 程度の直接遷移型半導体であり太陽光を効率よく吸収できるため太陽電池の光吸収層としての利用が期待されている。また MAPbBr<sub>3</sub> は 2.3 eV 程度のバンドギャップを有する直接遷移型半導体であるため、緑色 LED 材料として研究が行われている。近年ではハロゲン化物ペロブスカイトを用いたレーザー発振も報告されている。一方でワイドギャップ半導体であるヨウ化銅は ITO などの代用として透明導電膜としての利用や、太陽電池の正孔輸送層としての応用が期待されている。ヨウ化銅は特に色素増感太陽電池とペロブスカイト太陽電池において注目されている。

色素増感太陽電池や量子ドット増感太陽電池では多孔質酸化チタン電極を用いるため非常に入り組んだ構造をしている。この入り組んだ構造の内部にある光吸収層から対極まで正孔を運ぶために通常は電解液が用いられる。<sup>99</sup>しかし、電解液は揮発や漏洩の危険性があり素子の耐久性を著しく損なう原因でもある。そこで色素増感太陽電池や量子ドット増感太陽電池の固体化の研究が行われている。具体的には電解液の代わりに p 型半導体を多孔質酸化チタン電極の孔に充填する方式をとる。<sup>101,102</sup>多孔質中への半導体の充填は可溶性の半導体を用いることによって初めて達成される。代表的な材料がヨウ化銅とチオシアン酸銅である。色素増感太陽電池においてはヨウ化銅とイミダゾリウム塩をアセトニトリルに溶解し滴下することによってヨウ化銅を充填する。<sup>103,104</sup>この時イミダゾリウム塩はヨウ化銅の粒成長を抑え、充填率を向上させる役割を担っている。また、量子ドット増感太陽電池

の場合ではチオシアン酸銅を用いた全固体セルの作製が報告されている。<sup>101,102</sup>

ペロブスカイト太陽電池では通常 spiro-MeOTAD や PEDOT のような有機半導体が正孔輸送層として用いられることが多いが、ヨウ化銅やチオシアン酸銅を用いた例も報告されている。<sup>105-107</sup>

さらにヨウ化銅に関しては透明導電膜への応用や透明ダイオード、<sup>108,109</sup> 有機 EL の電極<sup>110</sup> への応用に関する研究もおこなわれており、幅広い応用が期待されている材料である。しかし、現在はデバイス作製などの応用研究が先行しておりヨウ化銅そのものの物性の調査が遅れているという問題を抱えている。半導体デバイスを設計する上で半導体の電気的特性は非常に重要である。また、太陽電池の窓層や透明導電膜として用いる場合には光学特性が重要となってくる。

ワイドギャップ半導体の電気特性として重要なものの 1 つにイオン化ポテンシャルが挙げられる。これはワイドギャップ半導体が単一材料で p 型と n 型を作ることが困難であり、主にヘテロ接合の形で使用されることが多いためである。特に太陽電池材料においては CIGS 系太陽電池や CdTe 系太陽電池などのようにヘテロ接合を用いた例が多い。したがって、他の半導体との価電子帯のエネルギー（イオン化ポテンシャル）差がデバイスの特性に大きく影響してくることになる。太陽電池材料の場合はヘテロ接合界面で電子を受け渡す場合は 2 つの材料の伝導帯が一致していることが望ましい。また正孔を受け渡す場合には二つの材料の価電子帯のエネルギーが一致していることが望ましい。一方で LED やレーザーダイオードの場合はあえて発光層の伝導帯が電子注入層よりも低く価電子帯が正孔注入層よりも高いダブルヘテロ接合を形成することによって発光効率を高めている。

また、光学特性としては吸光度や蛍光特性、屈折率などが挙げられるがディスプレイ材料や太陽電池材料では特に吸光度が重要となる。ワイドギャップ半導体はバンドギャップが広いと基本的には可視光を吸収しないが、点欠陥などが色中心となり着色する場合がある。よって結晶中の点欠陥による着色メカニズムを把握することはデバイス設計において極めて重要である。

既存のワイドギャップ半導体に対してはこれらの情報が豊富に存在し、適切な材料の組み合わせを選択することができる。例えばバンドギャップとイオン化ポテンシャルの値は図 1-6 に示すように多くの半導体材料で測定が行われ、デバイスの設計に活用されている。<sup>111</sup> 代表的な酸化物ワイドギャップ半導体である酸化亜鉛のイオン化ポテンシャルは 7.82 eV、<sup>112</sup> またバンドギャップは 3.4 eV であると報告されている。また酸化亜鉛で亜鉛空孔が 1.6 eV の蛍光を発することが知られている。窒化物ワイドギャップ半導体である GaN についても多くの報告があり、イオン化ポテンシャルが 6.6 eV、<sup>113</sup> バンドギャップが 3.4 eV と報告されている。

しかし、ヨウ化銅に関しては断片的な情報しか存在せずデバイス設計が難しくなっている。次の項では先行研究で明らかになっているヨウ化銅の基礎物性および半導体物性について述べる。

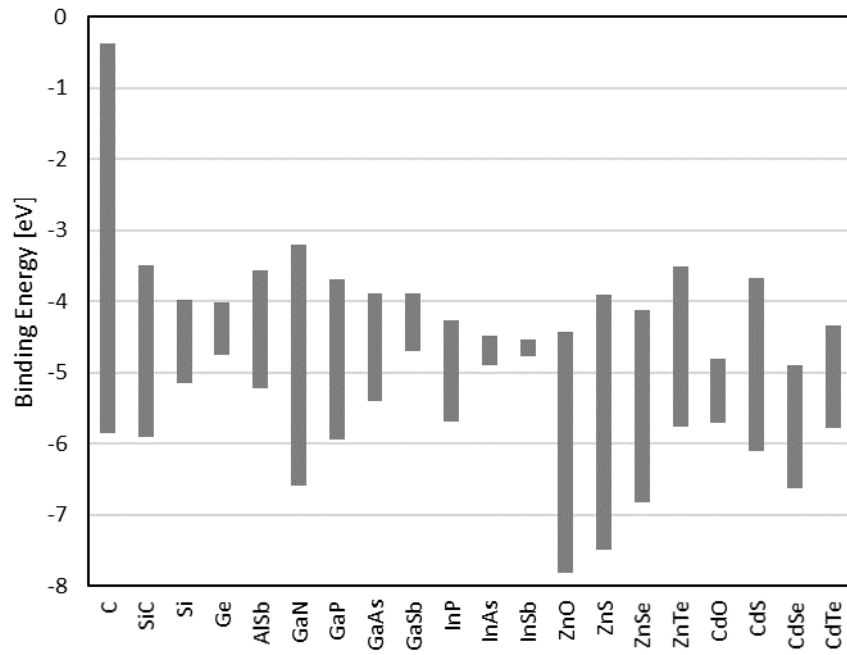


図 1-6 代表的な半導体材料のバンドアライメント

## 1.2. ヨウ化銅の性質

ヨウ化銅は CuI の化学組成を持つ化合物であり、3つの結晶多型を有する。常温では閃亜鉛鉱型の  $\gamma$ -CuI が安定であり、温度を上げていくと 369°C以上でウルツ鉱型の  $\beta$ -CuI に、407°C以上で岩塩型の  $\alpha$ -CuI へと相転移する。<sup>114</sup>以降、特に断りなくヨウ化銅と記述する場合は  $\gamma$ -CuI を指すものとする。ヨウ化銅は閃亜鉛鉱型構造をとることから分かるように共有結合性の物質であるが、ヨウ素と銅の電気陰性度の差が比較的大きいためかなりイオン結合性を帯びた共有結合であることが知られている。また、ヨウ素のイオン半径が大きいために 6.04 Å という非常に大きな格子定数を有している。<sup>114</sup>バンドギャップは 3.0~3.1 eV と報告されており、ワイドギャップではあるもののハロゲン化物としては比較的小さなバンドギャップを有する。<sup>115,116</sup>また、p型の電気伝導性を示す半導体であることが知られており、その性質を生かして太陽電池材料などへの応用が行われている。また高温の  $\alpha$ -CuI や  $\beta$ -CuI では銅イオンによるイオン電導を示すことが知られており 10 [S/m] 程度の伝導性を示すことが報告されている。天然には marshite という希少鉱物として産出することが知られている。更に天然に産する marshite は正四面体形状であり、露出した面は(-1-1-1)面であることが知られている。<sup>117</sup>

ヨウ化銅の半導体物性に関する研究は少ないが、移動度に関しては銅薄膜をヨウ素化して得られた薄膜や蒸着で作製された薄膜についての研究がある。薄膜で測定された移動度は粒界による散乱のため、一般的に単結晶よりも低い場合が多い。近年はヨウ化銅の単結晶育成が可能になりつつあり、単結晶試料のホール効果測定によって移動度とキャリア密度が報告されている。水熱合成法で育成されたヨウ化銅の場合  $40\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  以上もの高い移動度が測定されており、ヨウ化銅の透明導電材料としての有用性を示している。<sup>118</sup>また、ホール効果測定からヨウ化銅が p型の伝導性を示すことが明らかになっており、アクセプターの起源は銅空孔であることが密度汎関数法 (DFT) によって明らかにされている。<sup>119</sup>しかし、アクセプター準位の実験的な測定は現在報告されていない。価電子帯上端のエネルギーや伝導帯下端のエネルギーは通常紫外線光電子分光によって決定されるがヨウ化銅に関してはまだ測定がなされていない。ただし、ヨウ化銅と n型シリコンとのヘテロ接合ダイオードの整流特性からシリコンのイオン化ポテンシャルとヨウ化銅のイオン化ポテンシャルのオフセットを求めた例があり、ヨウ化銅のイオン化ポテンシャル約 5.2 eV であると考えられている。<sup>120</sup>しかし、ヨウ化銅が多結晶であるために価電子帯上端の面方位依存性が不明であることやシリコンとヨウ化銅の界面に何らかの双極子が存在する可能性を考えると、単結晶試料を用いて光電子分光でイオン化ポテンシャルを決定するのが望ましい。

ヨウ化銅の光学特性に関しては薄膜を用いた研究が多く報告されている。光学特性に関する研究の多くはヨウ化銅が持つ励起子に関するものである。ヨウ化銅は 40~55 mV 程度の比較的大きな束縛エネルギーの励起子を持つことが知られており、極低温においては励起子吸収や励起子発光が観測される。ヨウ化銅は価電子帯上端が縮退しており、軽い正孔

と重い正孔の2種類のバンドが存在するが、ヨウ化銅を製膜する基板に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$  などを使用すると基板からの2次元歪をうけ、価電子帯の縮退がとける。その結果励起子のピークが2つに分裂することが明らかになっている。また、ヨウ化銅は強い蛍光を発することが知られており、バンド間遷移に由来する蛍光以外にも欠陥に由来すると考えられる 2.9 eV 付近の蛍光と 1.8 eV 付近の蛍光が報告されている。<sup>121,122</sup> しかしながらこれらの蛍光の原因については明らかにされていない。さらにヨウ化銅の単結晶は育成条件によっては着色が見られることが報告されているが、<sup>123</sup> ヨウ化銅の可視光吸収に関する研究は報告されておらず、着色の原因も明らかにされていない。

このようにヨウ化銅に関しては少なくとも、アクセプター準位とイオン化ポテンシャル、欠陥による光吸収や蛍光特性に関しては十分な情報が得られていないため、ワイドギャップ p 型半導体としてヨウ化銅を利用するためにはこれらの物性の測定および現象の解明が不可欠である。正確な物性の測定には単結晶が有用であるが、光電子分光法などによるイオン化ポテンシャルの測定や、紫外可視分光光度計を用いた透過率の測定にはある程度大きな単結晶が必要となる。

### 1.3. 研究目的と論文の構成

本研究ではヨウ化銅 ( $\gamma\text{-CuI}$ ) を半導体材料として使用するうえで必要な物性の決定を目的としている。特にアクセプター準位やイオン化ポテンシャル、欠陥に由来する深い準位による光吸収・蛍光の測定は報告がなく、本研究においてはじめて測定される物性である。これらの物性の高精度な測定を行うために単結晶試料が必要であるが、現在報告されているヨウ化銅の単結晶育成方法のほとんどは mm サイズの微小な結晶しか得られていない。したがって本研究ではヨウ化銅の大型結晶育成法の開発も目的としている。次に本論文の構成を示す。

第2章では半導体物性測定用のヨウ化銅単結晶を得るためにヨウ化銅の大型単結晶育成技術の開発を行った。第3章では第2章で得られたヨウ化銅単結晶を用いてヨウ化銅のイオン化ポテンシャルやアクセプター準位など未知の半導体物性を明らかにした。また移動度や透過率など、実用上重要であると考えられる物性の測定も行った。第4章ではヨウ化銅の点欠陥による光吸収および蛍光特性を明らかにするため密度汎関数法を用いた欠陥形成エネルギーと欠陥準位の計算を行った。また、実験的にヨウ化銅単結晶に欠陥を導入した試料の吸光度スペクトルと蛍光スペクトルを測定し、観測されたピークを DFT の計算結果を用いて同定した。更に、第5章では本論文で得られた成果を総括した。

#### 1.4. 引用文献

- (1) Wilamowski, B. M. Schottky Diodes with High Breakdown Voltages. *Solid State Electron.* **1983**, *26* (5), 491–493.
- (2) Bhatnagar, M.; McLarty, P. K.; Baliga, B. J. Silicon-Carbide High-Voltage (400 V) Schottky Barrier. *IEEE Electron Device Lett.* **1992**, *13* (10), 501–503.
- (3) Matus, L. G.; Powell, J. A.; Salupo, C. S. High-Voltage 6H-SiC p-n Junction Diodes. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *59* (14), 1770–1772.
- (4) Termination, B. E.; Itoh, A.; Kimoto, T.; Matsunami, H. Excellent Reverse Blocking Characteristics of High-Voltage 4H-SiC Schottky Rectifiers. *IEEE Electron Device Lett.* **1996**, *17* (3), 139–141.
- (5) Wu, Y. F.; Keller, B. P.; Keller, S.; Kapolnek, D.; Kozodoy, P.; Denbaars, S. P.; Mishra, U. K. Very High Breakdown Voltage and Large Transconductance Realized on GaN Heterojunction Field Effect Transistors. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69* (10), 1438–1440.
- (6) Dang, G. T.; Zhang, A. P.; Ren, F.; Cao, X. A.; Pearton, S. J.; Cho, H.; Han, J.; Chyi, J. I.; Lee, C. M.; Chuo, C. C.; et al. High Voltage GaN Schottky Rectifiers. *IEEE Trans. Electron Devices* **2000**, *47* (4), 692–696.
- (7) Bandić, Z. Z.; Bridger, P. M.; Piquette, E. C.; McGill, T. C.; Vaudo, R. P.; Phanse, V. M.; Redwing, J. M. High Voltage (450 V) GaN Schottky Rectifiers. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74* (9), 1266–1268.
- (8) Twitchen, D. J.; Whitehead, A. J.; Coe, S. E.; Isberg, J.; Hammersberg, J.; Wikström, T.; Johansson, E. High-Voltage Single-Crystal Diamond Diodes. *IEEE Trans. Electron Devices* **2004**, *51* (5), 826–828.
- (9) Vescan, A.; Daumiller, I.; Gluche, P.; Ebert, W.; Kohn, E. High Temperature, High Voltage Operation of Diamond Schottky Diode. *Diam. Relat. Mater.* **1998**, *7* (2–5), 581–584.
- (10) Ebert, W.; Vescan, A.; Gluche, P.; Borst, T.; Kohn, E. High-Voltage Schottky Diode on Epitaxial Diamond Layer. *Diam. Relat. Mater.* **1997**, *6* (2–4), 329–332.
- (11) Kim, S. S.; Choi, S. Y.; Park, C. G.; Jin, H. W. Transparent Conductive ITO Thin Films through the Sol-Gel Process Using Metal Salts. *Thin Solid Films* **1999**, *347* (1–2), 155–160.
- (12) Granqvist, C. G.; Hultåker, A. Transparent and Conducting ITO Films: New Developments and Applications. *Thin Solid Films* **2002**, *411* (1), 1–5.
- (13) Alam, M. J.; Cameron, D. C. Optical and Electrical Properties of Transparent Conductive ITO Thin Films Deposited by Sol-Gel Process. *Thin Solid Films* **2000**, *377–378*, 455–459.
- (14) Phillips, J. M.; Cava, R. J.; Thomas, G. A.; Carter, S. A.; Kwo, J.; Siegrist, T.; Krajewski, J.

- J.; Marshall, J. H.; Peck, W. F.; Rapkine, D. H. Zinc - indium - oxide: A High Conductivity Transparent Conducting Oxide. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67* (15), 2246–2248.
- (15) Van Hest, M. F. A. M.; Dabney, M. S.; Perkins, J. D.; Ginley, D. S.; Taylor, M. P. Titanium-Doped Indium Oxide: A High-Mobility Transparent Conductor. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87* (3), 86–89.
- (16) Pan, C. A.; Ma, T. P. High-Quality Transparent Conductive Indium Oxide Films Prepared by Thermal Evaporation. *Appl. Phys. Lett.* **1980**, *37* (2), 163–165.
- (17) Meng, Y. A New Transparent Conductive Thin Film In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mo. *Thin Solid Films* **2001**, *394* (1–2), 218–222.
- (18) Shanthi, S.; Subramanian, C.; Ramasamy, P. Preparation and Properties of Sprayed Undoped and Fluorine Doped Tin Oxide Films. *Mater. Sci. Eng. B* **1999**, *57* (2), 127–134.
- (19) Fukano, T.; Motohiro, T. Low-Temperature Growth of Highly Crystallized Transparent Conductive Fluorine-Doped Tin Oxide Films by Intermittent Spray Pyrolysis Deposition. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *82* (4), 567–575.
- (20) Moholkar, A. V.; Pawar, S. M.; Rajpure, K. Y.; Bhosale, C. H.; Kim, J. H. Effect of Fluorine Doping on Highly Transparent Conductive Spray Deposited Nanocrystalline Tin Oxide Thin Films. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255* (23), 9358–9364.
- (21) Pommier, R.; Gril, C.; Marucchi, J. Sprayed Films of Indium Tin Oxide and Fluorine-Doped Tin Oxide of Large Surface Area. *Thin Solid Films* **1981**, *77* (1–3), 91–98.
- (22) Agashe, C.; Hüpkes, J.; Schöpe, G.; Berginski, M. Physical Properties of Highly Oriented Spray-Deposited Fluorine-Doped Tin Dioxide Films as Transparent Conductor. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93* (8), 1256–1262.
- (23) Rakhshani, A. E.; Makdisi, Y.; Ramazaniyan, H. A. Electronic and Optical Properties of Fluorine-Doped Tin Oxide Films. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83* (2), 1049.
- (24) Luo, L.; Bozyigit, D.; Wood, V.; Niederberger, M. High-Quality Transparent Electrodes Spin-Cast from Preformed Antimony-Doped Tin Oxide Nanocrystals for Thin Film Optoelectronics. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (24), 4901–4907.
- (25) Peaker, A. R.; Horsley, B. Transparent Conducting Films of Antimony Doped Tin Oxide on Glass. *Rev. Sci. Instrum.* **1971**, *42* (12), 1825–1827.
- (26) Jain, G.; Kumar, R. Electrical and Optical Properties of Tin Oxide and Antimony Doped Tin Oxide Films. *Opt. Mater. (Amst.)* **2004**, *26* (1), 27–31.
- (27) Kane, J.; Schweizer, H. P.; Kern, W. Chemical Vapour Deposition of Antimony-Doped Tin Oxide Films Formed from Dibutyl Tin Diacetate. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123* (2), 270–277.

- (28) Müller, V.; Rasp, M.; Rathouský, J.; Schütz, B.; Niederberger, M.; Fattakhova-Rohlfing, D. Transparent Conducting Films of Antimony-Doped Tin Oxide with Uniform Mesostructure Assembled from Preformed Nanocrystals. *Small* **2010**, *6* (5), 633–637.
- (29) Martínez, M. A.; Herrero, J.; Gutiérrez, M. T. Deposition of Transparent and Conductive Al-Doped ZnO Thin Films for Photovoltaic Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1997**, *45* (1), 75–86.
- (30) Shelake, V.; Bhole, M. P.; Patil, D. S. Aluminium Doped Zinc Oxide Films as a Transparent Conducting Electrode for Organic Light Emitting Devices. *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.* **2008**, *2* (6), 353–355.
- (31) Oh, B. Y.; Jeong, M. C.; Moon, T. H.; Lee, W.; Myoung, J. M.; Hwang, J. Y.; Seo, D. S. Transparent Conductive Al-Doped ZnO Films for Liquid Crystal Displays. *J. Appl. Phys.* **2006**, *99* (12).
- (32) Jun, M. C.; Park, S. U.; Koh, J. H. Comparative Studies of Al-Doped ZnO and Gadoped ZnO Transparent Conducting Oxide Thin Films. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7*, 1–6.
- (33) Yamamoto, N.; Makino, H.; Osone, S.; Ujihara, A.; Ito, T.; Hokari, H.; Maruyama, T.; Yamamoto, T. Development of Ga-Doped ZnO Transparent Electrodes for Liquid Crystal Display Panels. *Thin Solid Films* **2012**, *520* (12), 4131–4138.
- (34) Kim, J. H.; Ahn, B. Du; Kim, C. H.; Jeon, K. A.; Kang, H. S.; Lee, S. Y. Heat Generation Properties of Ga Doped ZnO Thin Films Prepared by Rf-Magnetron Sputtering for Transparent Heaters. *Thin Solid Films* **2008**, *516* (7), 1330–1333.
- (35) Zhang, S. X.; Dhar, S.; Yu, W.; Xu, H.; Ogale, S. B.; Venkatesan, T. Growth Parameter-Property Phase Diagram for Pulsed Laser Deposited Transparent Oxide Conductor Anatase Nb:TiO<sub>2</sub>. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91* (11), 2–5.
- (36) Oder, T. N.; Kim, K. H.; Lin, J. Y.; Jiang, H. X. III-Nitride Blue and Ultraviolet Photonic Crystal Light Emitting Diodes. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84* (4), 466–468.
- (37) Tadatomo, K.; Okagawa, H.; Ohuchi, Y.; Tsunekawa, T.; Jyouichi, T.; Imada, Y.; Kato, M.; Kudo, H.; Taguchi, T. High Output Power InGaN Ultraviolet Light-Emitting Diodes Fabricated on Patterned Substrates Using Metalorganic Vapor Phase Epitaxy. *Phys. Status Solidi Appl. Res.* **2001**, *188* (1), 121–125.
- (38) Nishida, T.; Saito, H.; Kobayashi, N. Efficient and High-Power AlGaIn-Based Ultraviolet Light-Emitting Diode Grown on Bulk GaN. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79* (6), 711–712.
- (39) Anjua, B. I. J.; Un, H. A. S.; Hao, C. H. A. O. Z.; Njum, D. A. H. A.; Riente, D. A. P.; Lhamoud, A. B. A. A.; Eng, F. W. U.; Iaohang, X.; Lbadri, A. B. M. A.; Lyamani, A. H. Y. A.; et al. Droop-Free Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N / Al<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>N Quantum-Disks- in-Nanowires Ultraviolet LED Emitting at 337 Nm on Metal / Silicon Substrates. *Opt. Express* **2017**, *25* (2), 1381–1390.

- (40) Narukawa, Y.; Niki, I.; Izuno, K.; Yamada, M.; Murazaki, Y.; Mukai, T. Phosphor-Conversion White Light Emitting Diode Using InGaN near-Ultraviolet Chip. *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* **2002**, *41* (4 A), 1–4.
- (41) Schultz, O.; Glunz, S. W.; Willeke, G. P. Multicrystalline Silicon Solar Cells Exceeding 20% Efficiency. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2004**, *12* (7), 553–558.
- (42) Green, M. A. The Path to 25% Silicon Solar Cell Efficiency: History of Silicon Cell Evolution. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2009**, *17* (3), 183–189.
- (43) Narayanan, S.; Wenham, S. R.; Green, M. A. High Efficiency Polycrystalline Silicon Solar Cells Using Phosphorus Pretreatment. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48* (13), 873–875.
- (44) Zolper, J. C.; Narayanan, S.; Wenham, S. R.; Green, M. A. 16.7% Efficient, Laser Textured, Buried Contact Polycrystalline Silicon Solar Cell. *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55* (22), 2363–2365.
- (45) Narayanan, S.; Wenham, S. R.; Green, M. A. 17.8-Percent Efficiency Polycrystalline Silicon Solar. *IEEE Trans. Electron Devices* **1990**, *37* (2), 382–384.
- (46) Blakers, A. W.; Wang, A.; Milne, A. M.; Zhao, J.; Green, M. A. 22.8% Efficient Silicon Solar Cell. *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55* (13), 1363–1365.
- (47) Gupta, A.; Compaan, A. D. All-Sputtered 14% CdS/CdTe Thin-Film Solar Cell with ZnO:Al Transparent Conducting Oxide. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85* (4), 684–686.
- (48) Search, H.; Journals, C.; Contact, A.; Iopscience, M.; Address, I. P. 16.0 % Efficient Thin-Film CdS / CdTe Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **1997**, *36*.
- (49) Nakayama, N.; Matsumoto, H.; Uda, H.; Ikegami, S.; Nakayama, N.; Matsumoto, H. Related Content CdS – CdTe Solar Cell Prepared by Vapor Phase Epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1977**, *16* (7), 1203–1211.
- (50) Nakayama, N.; Matsumoto, H.; Yamaguchi, K.; Ikegami, S.; Hioki, Y. Related Content Ceramic Thin Film CdTe Solar Cell. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1976**, *15* (11), 2281–2282.
- (51) Oladeji, I. O.; Chow, L.; Ferekides, C. S.; Viswanathan, V.; Zhao, Z. Metal/CdTe/CdS/Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/TCO/Glass: A New CdTe Thin Film Solar Cell Structure. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *61* (2), 203–211.
- (52) Britt, J.; Ferekides, C. Thin-Film CdS/CdTe Solar Cell with 15.8% Efficiency. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62* (22), 2851–2852.
- (53) Nakada, T.; Mizutani, M. 18% Efficiency Cd-Free Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> thin-Film Solar Cells Fabricated Using Chemical Bath Deposition (CBD)-ZnS Buffer Layers. *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* **2002**, *41* (2 B), 2–5.
- (54) Repins, I.; Contreras, M. A.; Egaas, B.; DeHart, C.; Scharf, J.; Perkins, C. L.; To, B.; Noufi, R. 19.9%-Efficient ZnO/CdS/ CuInGaSe<sub>2</sub> Solar Cell with 81.2% Fill Factor. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2008**, *16* (3), 253–239.

- (55) Islam, M. M.; Ishizuka, S.; Yamada, A.; Sakurai, K.; Niki, S.; Sakurai, T.; Akimoto, K. CIGS Solar Cell with MBE-Grown ZnS Buffer Layer. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93* (6–7), 970–972.
- (56) Jackson, P.; Hariskos, D.; Wuerz, R.; Wischmann, W.; Powalla, M. Compositional Investigation of Potassium Doped Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells with Efficiencies up to 20.8%. *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* **2014**, *8* (3), 219–222.
- (57) Naghavi, N.; Spiering, S.; Powalla, M.; Cavana, B.; Lincot, D. High-Efficiency Copper Indium Gallium Diselenide (CIGS) Solar Cells with Indium Sulfide Buffer Layers Deposited by Atomic Layer Chemical Vapor Deposition (ALCVD). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2003**, *11* (7), 437–443.
- (58) Jackson, P.; Hariskos, D.; Lotter, E.; Paetel, S.; Wuerz, R.; Menner, R.; Wischmann, W.; Powalla, M. New World Record Efficiency for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin - film Solar Cells beyond 20%. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2010**, *19* (7), 894–897.
- (59) Jackson, P.; Hariskos, D.; Wuerz, R.; Kiowski, O.; Bauer, A.; Friedlmeier, T. M.; Powalla, M. Properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar Cells with New Record Efficiencies up to 21.7%. *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* **2015**, *9* (1), 28–31.
- (60) Nakada, T.; Mizutani, M.; Hagiwara, Y.; Kunioka, A. High-Efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin-Film Solar Cells with a CBD-ZnS Buffer Layer. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2001**, *67* (1–4), 255–260.
- (61) Ahmed, S.; Reuter, K. B.; Gunawan, O.; Guo, L.; Romankiw, L. T.; Deligianni, H. A High Efficiency Electrodeposited Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Solar Cell. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2* (2), 253–259.
- (62) Ennaoui, A.; Lux-Steiner, M.; Weber, A.; Abou-Ras, D.; Kötschau, I.; Schock, H. W.; Schurr, R.; Hölzing, A.; Jost, S.; Hock, R.; et al. Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin Film Solar Cells from Electroplated Precursors: Novel Low-Cost Perspective. *Thin Solid Films* **2009**, *517* (7), 2511–2514.
- (63) Katagiri, H. Survey of Development of CZTS-Based Thin Film Solar Cells. *ICP 2012 - 3rd Int. Conf. Photonics 2012, Proc.* **2012**, *517* (7), 345–349.
- (64) Barkhouse, D. A. R.; Gunawan, O.; Gokmen, T.; Todorov, T. K.; Mitzi, D. B. Device Characteristics of a 10.1% Hydrazine - processed Cu<sub>2</sub>ZnSn(Se,S)<sub>4</sub> Solar Cell. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2012**, *20* (1), 6–11.
- (65) Guo, Q.; Ford, G. M.; Yang, W. C.; Walker, B. C.; Stach, E. A.; Hillhouse, H. W.; Agrawal, R. Fabrication of 7.2% Efficient CZTSSe Solar Cells Using CZTS Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (49), 17384–17386.
- (66) Shin, B.; Gunawan, O.; Zhu, Y.; Bojarczuk, N. A.; Chey, S. J.; Guha, S. Thin Film Solar Cell with 8.4% Power Conversion Efficiency Using an Earth - abundant Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>

- Absorber. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2013**, *21* (1), 72–76.
- (67) Todorov, T. K.; Reuter, K. B.; Mitzi, D. B. High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (20), 156–159.
- (68) Bertness, K. A.; Kurtz, S. R.; Friedman, D. J.; Kibbler, A. E.; Kramer, C.; Olson, J. M. 29.5%-Efficient GaInP/GaAs Tandem Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65* (8), 989–991.
- (69) Wiemer, M.; Sabnis, V.; Yuen, H. 43.5% Efficient Lattice Matched Solar Cells. **2011**, *810804* (September 2011), 810804.
- (70) Dimroth, F. High-Efficiency Solar Cells from III-V Compound Semiconductors. *Phys. Status Solidi C Conf.* **2006**, *3* (3), 373–379.
- (71) Yamaguchi, M. III–V Compound Multi-Junction Solar Cells: Present and Future. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *75* (1–2), 261–269.
- (72) Bett, A. W.; Dimroth, F.; Stollwerck, G.; Sulima, O. V. III-V Compounds for Solar Cell Applications. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **1999**, *69* (2), 119–129.
- (73) Yamaguchi, M.; Takamoto, T.; Araki, K.; Ekins-Daukes, N. Multi-Junction III-V Solar Cells: Current Status and Future Potential. *Sol. Energy* **2005**, *79* (1), 78–85.
- (74) Dimroth, F.; Grave, M.; Beutel, P.; Fiedeler, U.; Karcher, C.; Tibbits, T. N. D.; Oliva, E.; Siefer, G.; Schachtner, M.; Wekkeli, A.; et al. Wafer Bonded Four - junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs Concentrator Solar Cells with 44.7% Efficiency. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2014**, *22* (3), 277–282.
- (75) Bauhuis, G. J.; Mulder, P.; Haverkamp, E. J.; Huijben, J. C. C. M.; Schermer, J. J. 26.1% Thin-Film GaAs Solar Cell Using Epitaxial Lift-Off. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93* (9), 1488–1491.
- (76) Yoo, S.; Domercq, B.; Kippelen, B. Efficient Thin-Film Organic Solar Cells Based on Pentacene/C 60 Heterojunctions. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85* (22), 5427–5429.
- (77) Erb, T.; Zhokhavets, U.; Gobsch, G.; Raleva, S.; Stühn, B.; Schilinsky, P.; Waldauf, C.; Brabec, C. J. Correlation between Structural and Optical Properties of Composite Polymer/Fullerene Films for Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15* (7), 1193–1196.
- (78) Taguchi, M.; Yano, A.; Tohoda, S.; Matsuyama, K.; Nakamura, Y.; Nishiwaki, T.; Fujita, K.; Maruyama, E. 24.7% Record Efficiency HIT Solar Cell on Thin Silicon Wafer. *IEEE J. Photovoltaics* **2014**, *4* (1), 96–99.
- (79) Masuko, K.; Shigematsu, M.; Hashiguchi, T.; Fujishima, D.; Kai, M.; Yoshimura, N.; Yamaguchi, T.; Ichihashi, Y.; Mishima, T.; Matsubara, N.; et al. Achievement of More than 25% Conversion Efficiency with Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cell. *IEEE J. Photovoltaics* **2014**, *4* (6), 1433–1435.

- (80) Staebler, D. L.; Crandall, R. S.; Williams, R. Stability of N-i-p Amorphous Silicon Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **1981**, *39* (9), 733–735.
- (81) Carlson, D. E.; Wronski, C. R. Amorphous Silicon Solar Cells. *Sol. Cells* **2005**, *671* (August), 217–251.
- (82) Hsu, C. M.; Battaglia, C.; Pahud, C.; Ruan, Z.; Haug, F. J.; Fan, S. H.; Ballif, C.; Cui, Y. High-Efficiency Amorphous Silicon Solar Cell on a Periodic Nanocone Back Reflector. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2* (5), 628–633.
- (83) Derkacs, D.; Lim, S. H.; Matheu, P.; Mar, W.; Yu, E. T. Improved Performance of Amorphous Silicon Solar Cells via Scattering from Surface Plasmon Polaritons in Nearby Metallic Nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89* (9), 1–4.
- (84) Deckman, H. W.; Wronski, C. R.; Witzke, H.; Yablonovitch, E. Optically Enhanced Amorphous Silicon Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **1983**, *42* (11), 968–970.
- (85) Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Yang, W. S.; Kim, Y. C.; Ryu, S.; Seo, J.; Seok, S. Il. Compositional Engineering of Perovskite Materials for High-Performance Solar Cells. *Nature* **2015**, *517* (7535), 476–480.
- (86) Ahn, N.; Son, D. Y.; Jang, I. H.; Kang, S. M.; Choi, M.; Park, N. G. Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (27), 8696–8699.
- (87) Yang, W. S.; Noh, J. H.; Jeon, N. J.; Kim, Y. C.; Ryu, S.; Seo, J.; Seok, S. Il. High-Performance Photovoltaic Perovskite Layers Fabricated through Intramolecular Exchange. *Science* (80-. ). **2015**, *348* (6240), 1234–1237.
- (88) Tennakone, K.; Kumara, G. R. R. A.; Tennakone, K.; Kumara, G. R. R. A.; Tennakone, K.; Kumara, G. R. R. A.; Wijayantha, K. G. U.; Tennakone, K.; Perera, V. P. S.; Tennakone, K.; et al. A Dye-Sensitized Nano-Porous Solid-State Photovoltaic Cell. *Semicond. Sci. Technol.* **1995**, *10* (12), 1689–1693.
- (89) Nakade, S.; Saito, Y.; Kubo, W.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Yanagida, S. Influence of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Size on Electron Diffusion and Recombination in Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (33), 8607–8611.
- (90) Wang, Z. S.; Sayama, K.; Sugihara, H. Efficient Eosin Y Dye-Sensitized Solar Cell Containing Br<sup>-</sup>/Br<sub>3</sub><sup>-</sup> Electrolyte. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (47), 22449–22455.
- (91) Dürr, M.; Yasuda, A.; Nelles, G. On the Origin of Increased Open Circuit Voltage of Dye-Sensitized Solar Cells Using 4-Tert-Butyl Pyridine as Additive to the Electrolyte. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89* (6), 061110.
- (92) Li, L.; Yang, X. C.; Zhao, J. Z.; Gao, J. J.; Hagfeldt, A.; Sun, L. C. Efficient Organic Dye Sensitized Solar Cells Based on Modified Sulfide/Polysulfide Electrolyte. *J. Mater. Chem.*

- 2011, 21 (15), 5573–5575.
- (93) Koyasu, S.; Atarashi, D.; Sakai, E.; Miyauchi, M. Copper Sulfide Catalyzed Porous Fluorine-Doped Tin Oxide Counter Electrode for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells with High Fill Factor. *Int. J. Photoenergy* **2017**, 2017 (Article ID 5461030), 9 pages.
- (94) Du, Z.; Pan, Z.; Fabregat-Santiago, F.; Zhao, K.; Long, D.; Zhang, H.; Zhao, Y.; Zhong, X.; Yu, J. S.; Bisquert, J. Carbon Counter-Electrode-Based Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells with Certified Efficiency Exceeding 11%. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7(16), 3103–3111.
- (95) Abbas, M. A.; Basit, M. A.; Park, T. J.; Bang, J. H. Enhanced Performance of PbS-Sensitized Solar Cells via Controlled Successive Ionic-Layer Adsorption and Reaction. *Phys Chem Chem Phys* **2015**, 17(15), 9752–9760.
- (96) Kim, H.-J.; Lee, H.-D.; Pavan Kumar, C. S. S.; Rao, S. S.; Chung, S.-H.; Punnoose, D. The Effect of Manganese in a CdS/PbS Colloidal Quantum Dot Sensitized TiO<sub>2</sub> Solar Cell to Enhance Its Efficiency. *New J. Chem.* **2015**, 39, 4805–4813.
- (97) Zhao, K.; Pan, Z.; Mora-Ser??, I.; C??novas, E.; Wang, H.; Song, Y.; Gong, X.; Wang, J.; Bonn, M.; Bisquert, J.; et al. Boosting Power Conversion Efficiencies of Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells beyond 8% by Recombination Control. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137(16), 5602–5609.
- (98) Tao, L.; Xiong, Y.; Liu, H.; Shen, W. High Performance PbS Quantum Dot Sensitized Solar Cells via Electric Field Assisted in Situ Chemical Deposition on Modulated TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays. *Nanoscale* **2014**, 6(2), 931–938.
- (99) Lee, Y. L.; Chang, C. H. Efficient Polysulfide Electrolyte for CdS Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *J. Power Sources* **2008**, 185(1), 584–588.
- (100) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131(17), 6050–6051.
- (101) Christians, J. A.; Kamat, P. V. Trap and Transfer. Two-Step Hole Injection across the Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CuSCN Interface in Solid-State Solar Cells. *ACS Nano* **2013**, 7(9), 7967–7974.
- (102) O'Regan, B.; Lenzmann, F.; Muis, R.; Wienke, J. A Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell Fabricated with Pressure-Treated P25-TiO<sub>2</sub> and CuSCN: Analysis of Pore Filling and IV Characteristics. *Chem. Mater.* **2002**, 14(12), 5023–5029.
- (103) Karlsson, P. G.; Bolik, S.; Richter, J. H.; Mahrov, B.; Johansson, E. M. J.; Blomquist, J.; Uvdal, P.; Rensmo, H.; Siegbahn, H.; Sandell, A. Interfacial Properties of the Nanostructured Dye-Sensitized Solid Heterojunction TiO<sub>2</sub>/RuL<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>/CuI. *J. Chem. Phys.* **2004**, 120(23), 11224–11232.
- (104) Konno, A.; Kitagawa, T.; Kida, H.; Kumara, G. R. A.; Tennakone, K. The Effect of Particle Size and Conductivity of CuI Layer on the Performance of Solid-State Dye-

- Sensitized Photovoltaic Cells. *Curr. Appl. Phys.* **2005**, *5* (2), 149–151.
- (105) Yu, Z.; Sun, L. Inorganic Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. *small method* **2018**, *2* (2), 1–16.
- (106) Sun, W.; Ye, S.; Rao, H.; Li, Y.; Liu, Z.; Xiao, L.; Chen, Z.; Bian, Z.; Huang, C. Room-Temperature and Solution-Processed Copper Iodide as the Hole Transport Layer for Inverted Planar Perovskite Solar Cells. *Nanoscale* **2016**, *8* (35), 15954–15960.
- (107) Christians, J. A.; Fung, R. C. M.; Kamat, P. V. An Inorganic Hole Conductor for Organo-Lead Halide Perovskite Solar Cells. Improved Hole Conductivity with Copper Iodide. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (2), 758–764.
- (108) Cha, J. H.; Jung, D. Y. Air-Stable Transparent Silver Iodide-Copper Iodide Heterojunction Diode. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (50), 43807–43813.
- (109) Yang, C.; Kneiß, M.; Schein, F. L.; Lorenz, M.; Grundmann, M. Room-Temperature Domain-Epitaxy of Copper Iodide Thin Films for Transparent CuI/ZnO Heterojunctions with High Rectification Ratios Larger than 109. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (February), 1–8.
- (110) Stakhira, P.; Cherpak, V.; Volynyuk, D.; Ivastchyshyn, F.; Hotra, Z.; Tataryn, V.; Luka, G. Characteristics of Organic Light Emitting Diodes with Copper Iodide as Injection Layer. *Thin Solid Films* **2010**, *518* (23), 7016–7018.
- (111) Grüneis, A.; Kresse, G.; Hinuma, Y.; Oba, F. Ionization Potentials of Solids: The Importance of Vertex Corrections. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *112* (9), 1–5.
- (112) Swank, R. K. Surface Properties of II-VI Compounds. *Phys. Rev.* **1967**, *153* (3), 844–849.
- (113) Pankove, J. I.; Schade, H. Photoemission from GaN. *Appl. Phys. Lett.* **1974**, *25* (1), 53–55.
- (114) Miyake, S.; Hoshino, S.; Takenaka, T. On the Phase Transition in Cuprous Iodide. *Journal of the Physical Society of Japan.* 1952, pp 19–24.
- (115) Sankapal, B. R.; Goncalves, E.; Ennaoui, A.; Lux-Steiner, M. C. Wide Band Gap P-Type Windows by CBD and SILAR Methods. *Thin Solid Films* **2004**, *451–452* (22), 128–132.
- (116) Grundmann, M.; Schein, F. L.; Lorenz, M.; Böntgen, T.; Lenzner, J.; Von Wenckstern, H. Cuprous Iodide - A p-Type Transparent Semiconductor: History and Novel Applications. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2013**, *210* (9), 1671–1703.
- (117) Bhalla, a. S.; White, E. W. Crystallographic Polarity Determination of  $\gamma$ -CuI. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1971**, *27* (4), 852–853.
- (118) Chen, D.; Wang, Y.; Lin, Z.; Huang, J.; Chen, X.; Pan, D.; Huang, F. Growth Strategy and Physical Properties of the High Mobility P-Type CuI Crystal. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10* (5), 2057–2060.
- (119) Wang, J.; Li, J.; Li, S. S. Native P-Type Transparent Conductive CuI via Intrinsic Defects. In *Journal of Applied Physics*; 2011; Vol. 110, p 54907.

- (120) Xiong, C.; Xu, A. C.; Lu, X. Z.; Chen, L.; Zhu, X. F.; Yao, R. H. Fabrication and Characterization of P-CuI/n-Si Heterojunction Diode. *Key Eng. Mater.* **2013**, *538*, 324–327.
- (121) Xia, M.; Gu, M.; Liu, X.; Liu, B.; Huang, S.; Ni, C. Luminescence Characteristics of CuI Film by Iodine Annealing. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2015**, *26* (7), 5092–5096.
- (122) Lin, G.; Zhao, F.; Zhao, Y.; Zhang, D.; Yang, L.; Xue, X.; Wang, X.; Qu, C.; Li, Q.; Zhang, L. Luminescence Properties and Mechanisms of CuI Thin Films Fabricated by Vapor Iodization of Copper Films. *Materials (Basel)*. **2016**, *9* (12), 990.
- (123) Gao, P.; Gu, M.; Liu, X.; Zheng, Y. Q.; Shi, E. W. Photoluminescence Study of Annealing Effects on CuI Crystals Grown by Evaporation Method. *Cryst. Res. Technol.* **2012**, *47* (7), 707–712.

## 2. ヨウ化銅の単結晶育成

### 2.1. 緒言

CuI は温度により 3 種類の多形を有しており、融液から結晶を引き上げら場合必ず複数の相転移をまたぐため  $\gamma$ -CuI の単結晶を作製することはできない。<sup>1</sup>そこでヨウ化銅の単結晶育成は転移点以下の低温で行われてきた。小型の  $\gamma$ -CuI 単結晶は古くから物性測定のために育成が行われており主に気相輸送法が用いられていた。<sup>1</sup>1982 年のレビューにはフラックス法によって 1 cm<sup>3</sup> 以上の大きさの CuI 単結晶を育成したという記述がみられモノクロ写真も載っている。<sup>2</sup>しかし、この時の詳しい結晶育成条件や結晶の品質などは記述が無いため不明である。2004 年と 2010 年にゲル法による CuI 単結晶の育成が報告されている。<sup>3</sup>この時のゲルはケイ酸塩ゲルを使用しており CuI をヨウ化水素酸に溶解させた溶液をゲルにゆっくりと拡散させることによって CuI の溶解度が下がり単結晶が析出する。この時得られた結晶のサイズは 1 mm 程度であった。2009 年にはアセトニトリルを溶媒とした溶媒揮発法によって 2 mm 角程度の大きさの  $\gamma$ -CuI 単結晶が育成された。<sup>4</sup>2010 年には Mu Gu らがアセトニトリルを用いた溶媒揮発法によって 7.5 mm×5 mm×3 mm の単結晶を育成し、同時期にゲル法によって直径 2.5 mm の単結晶を育成した。<sup>5,6</sup>また、同年に Dagui Chen らはヨウ化カリウム(KI)とヨウ化アンモニウム(NH<sub>4</sub>I)の複合鉍化剤を用いた水熱合成法による  $\gamma$ -CuI の単結晶育成に成功した。<sup>7</sup>この時得られた単結晶の大きさは不明であるが、切り出された基板の大きさは 15 mm×10 mm×1 mm であった。さらに 2014 年にはイオン液体を溶媒としたユニークな CuI 単結晶の育成方法も報告されている。<sup>8</sup>2015 年にはヨウ化アンモニウム水溶液を用いた徐冷法によって直径約 15 mm の単結晶が育成された。<sup>9</sup>しかし、先行研究で行われた方法は必ずしも大型単結晶育成に適した方法とは言えない。アセトニトリルの溶媒揮発法は揮発速度の制御が困難であり、安定した品質の結晶を育成するのが難しい。またゲル法はきれいな形の結晶は得られるものの最初に投入した CuI・HI 水溶液に含まれる CuI を消費して結晶成長するため結晶を大きく育てることはできない。温度降下法もまた最初に溶液に含まれている CuI が析出するので大きな単結晶を得るためには莫大な量のヨウ化アンモニウム水溶液を必要とする。例えば先行研究によると直径 1.5 cm の単結晶を得るために 6 mol/L のヨウ化アンモニウム水溶液が 2 L 必要になる。この時に消費するヨウ化アンモニウムの量は 12 mol(1.74 kg)であり実用的とは言えない。水熱合成法による CuI の合成は水溶媒を基本としており有害性が少ないうえに少ない溶媒で単結晶育成が可能な優れた方法である。しかし、高温高压が必要であること、育成中に内部の様子が確認できないこと、設備が大がかりであることなどが問題点として挙げられる。本研究では低温常圧で簡便に大型単結晶の育成が見込める温度差法による結晶育成を検討した。温度差法は水溶性結晶を育成するために用いられており、現在では様々な結晶育成装置が考案されている。特に細長い育成容器の上下に温度差をつける方法と 2 槽式もしくは 3 槽式の結晶育成装置が広く知られている。2 槽式では原料室と育成室が分かれているため、温度

制御が精密に行える利点がある。一方で溶液を輸送するポンプなどが必要であり構成が複雑であるというデメリットもある。本研究では簡便な装置で結晶育成が可能な単一容器を用いた温度差法による結晶育成法を開発する。現在、温度差法によるヨウ化銅の結晶育成の報告はないが、ヨウ化水銀<sup>10</sup>や臭化銅<sup>11</sup>、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ などの単結晶育成が報告されている。

本章では、温度差法における種々の合成因子を詳細に検討し、透明で高品質な単結晶に適した条件を見出し、大型の単結晶を合成することを目的とした。

## 2.2. 温度差法による単結晶育成の原理

温度差法は溶液成長の一種であるので初めに溶液成長の理論について説明する。結晶の溶液成長の駆動力は結晶を構成している原子と溶液中に存在している原子の化学ポテンシャルの差 ( $\Delta \mu$ ) である。溶液の場合、結晶中の原子の化学ポテンシャル  $\mu_c$  と溶液中の原子の化学ポテンシャル  $\mu_{sol}$  は以下のように表現される。

$$\mu_c = \mu_c^0(T) \quad \text{式 2-1}$$

$$\mu_{sol} = \mu_{sol}^0(T) + RT \ln(a) \quad \text{式 2-2}$$

ここで R は気体定数、T は温度、 $\mu_c^0(T)$  と  $\mu_{sol}^0(T)$  は温度 T での標準化学ポテンシャル、a は溶液中の原子の活量である。希薄溶液ならば活量は近似的に濃度とみなしてよいのでここでは簡単のため濃度と同等に扱う。ある温度  $T_1$  で結晶と溶液が平衡状態にあるとき二つの化学ポテンシャルは等しいので溶液の平衡濃度(活量)は温度  $T_1$  を用いて次のように表される。

$$RT_1 \ln(a(T_1)) = \mu_c^0(T_1) - \mu_{sol}^0(T_1) \quad \text{式 2-3}$$

ここで平衡活量  $a(T_1)$  は  $T_1$  の関数である。系の温度が T のときに結晶成長の駆動力  $\Delta \mu(T)$  は次の式で表される。

$$\Delta \mu(T) \equiv \mu_{sol} - \mu_c = \mu_{sol}^0(T) - \mu_c^0(T) + RT \ln(a) \quad \text{式 2-4}$$

ここで温度に  $T_1$  を、活量に  $a(T_1)$  を代入すると  $\Delta \mu$  が 0 になることが確認できる、すなわち平衡状態である。いま、温度が  $T_1$  の状態で平衡状態にある系を結晶の析出が追い付かない程度に急速冷却して温度を  $T_0$  にすることを考える。すると濃度は変わらないままであるから活量は  $a(T_1)$  のままである。この時の結晶成長の駆動力  $\Delta \mu$  は次のように表される。

$$\Delta \mu(T_0) = \mu_{sol}^0(T_0) - \mu_c^0(T_0) + RT_0 \ln(a(T_1)) \quad \text{式 2-5}$$

式 2-3 と同様の論理で温度  $T_0$  の時の平衡濃度  $a(T_0)$  は次のように表される。

$$RT_0 \ln(a(T_0)) = \mu_c^0(T_0) - \mu_{sol}^0(T_0) \quad \text{式 2-6}$$

式 2-5 に式 2-6 を代入することによって次の式が得られる。

$$\Delta\mu(T_0) = -RT_0 \ln(a(T_0)) + RT_0 \ln(a(T_1)) = RT_0 \ln\left(\frac{a(T_1)}{a(T_0)}\right) \quad \text{式 2-7}$$

式 2-7 を少し変形して  $\ln(1+x) \doteq x$  の近似を使用すると次のようになる

$$\Delta\mu(T_0) = RT_0 \ln\left(\frac{a(T_1)}{a(T_0)}\right) = RT_0 \ln\left(1 + \frac{a(T_1) - a(T_0)}{a(T_0)}\right) \approx RT_0 \frac{a(T_1) - a(T_0)}{a(T_0)} \quad \text{式 2-8}$$

式 2-8 の  $(a(T_1)-a(T_0))/a(T_0)$  の項は過飽和度と呼ばれており  $\sigma$  で表す。この過飽和度の大きさが結晶成長の駆動力の大きさに対応する。過飽和度が大きければそれに対応して結晶の成長速度も速くなる。

次に結晶の核生成確率について考える。一辺の長さが  $x$  の立方体の結晶が溶液中に均一核生成によって析出することを考えると結晶の析出に伴う自由エネルギー変化は表面エネルギー変化も考慮に入れて次のように表される。

$$\Delta G(x) = -\Delta\mu \frac{x^3}{V_{mol}} + \gamma_{LC}(6x^2) \quad \text{式 2-9}$$

ここで  $\Delta\mu$  は式 2-8 と同じものであり結晶化にともなうバルクの化学ポテンシャル変化である。 $V_{mol}$  は原子 1 モルが占める体積であり立方体の体積  $x^3$  をこの値で除することによって結晶核の物質量を表現している。 $\gamma_{LC}$  は液相(liquid)と結晶(crystal)との界面エネルギーである。立方体なので表面積は  $6x^2$  とした。横軸に結晶径  $x$  を縦軸に自由エネルギー変化をプロットすると図 2-5 のようにある結晶径で自由エネルギー変化は極大を迎える。球状粒子を仮定した場合はこの自由エネルギーが極大を迎えるときの球の半径を臨界核半径と呼ぶが今回は立方体の辺の長さをパラメーターにしているので臨界核直径と呼ぶことにする。自由エネルギー変化の極大値を臨界核形成のときの自由エネルギー変化と呼ぶ。臨界核形成のときの自由エネルギー変化は正であるので自発的には起こらない反応である。すなわち臨界核直径を超えない大きさの結晶が析出してもまた溶解してしまうことが分かる。結晶核が生成するためには臨界核直径を超える大きさの核が生成する必要がある。式 2-9 の導関数=0 の式を解くことによって臨界核直径  $x_c$  および臨界核形成のときの自由エネルギー変化  $\Delta G_c$  を求めると次のようになる。

$$x_c = 4 \frac{V_{mol}}{\Delta\mu} \gamma_{LC} \quad \text{式 2-10}$$

$$\Delta G_c = 32 \left(\frac{V_{mol}}{\Delta\mu}\right)^2 \gamma_{LC}^3 \quad \text{式 2-11}$$

ここで  $\gamma_{LC}$  は液相と結晶核との界面エネルギーである。

次に結晶の直径が臨界核のときの自由エネルギー変化の山を越える確率を考える。詳細は省くが統計力学によると  $\Delta G$  のエネルギー障壁をある温度  $T$  の状態にある粒子 1mol が超える確率  $P$  は次の式で表される。

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad \text{式 2-12}$$

ここで  $P_0$  は頻度因子という定数である。式 2-12 の  $\Delta G$  に式 2-11 の  $\Delta G_c$  を代入すると次の式が得られる。

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{32}{RT} \left(\frac{V_{mol}}{\Delta\mu}\right)^2 \gamma_{LC}^3\right) \quad \text{式 2-13}$$

式 2-13 は結晶成長の駆動力が  $\Delta\mu$ 、結晶と液相の界面エネルギーが  $\gamma_{LC}$  の時の核生成確率を表している。この式から、 $\Delta\mu$  が大きくなると急激に核生成確率が高くなることが分かる。また、式 2-8 で示したように  $\Delta\mu \propto$  過飽和度であるので過飽和度が高くなるにつれ核生成確率が急激に高くなると言える。実際は  $P_0$  の値にもよるが仮に式 2-13 の  $\exp$  の中の絶対値が 1 より小さくなる時に単結晶育成を阻害するほど核生成が起こると考えよう。この時の過飽和度を臨界過飽和度と呼ぶ。この時の結晶化の化学ポテンシャル  $\Delta\mu$ 、および臨界過飽和度  $\sigma_c$  は式 2-13 と式 2-8 を用いて次のように表される。

$$\Delta\mu = 4\sqrt{2}V_{mol} \sqrt{\frac{\gamma_{LC}^3}{RT}} \quad \text{式 2-14}$$

$$\sigma_c = 4\sqrt{2}V_{mol} \left(\frac{\gamma_{LC}}{RT}\right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{式 2-15}$$

式 2-15 の臨界過飽和度を温度に対してプロットしたものが図 2-1 である。温度が低いほど高い過飽和度の実現可能であることが分かる。臨界過飽和度  $\sigma_c$  と溶解度  $S$  が与えられると核生成しない限界の溶解度である臨界溶解度が求まる。臨界溶解度  $S_c$  は以下の式で与えられる。

$$S_c = S(1 + \sigma_c) \quad \text{式 2-16}$$

溶解度曲線と臨界過飽和度曲線が与えられれば臨界溶解度曲線も描くことが出来る。図 2-

2 に溶解度曲線と臨界溶解度曲線を示す。この二つの曲線に囲まれた領域を準安定領域と呼ぶ。この領域では結晶成長は起こるが核生成は起こらないので結晶育成を行うためには温度・溶質濃度をこの準安定領域になるように系を制御する必要がある。

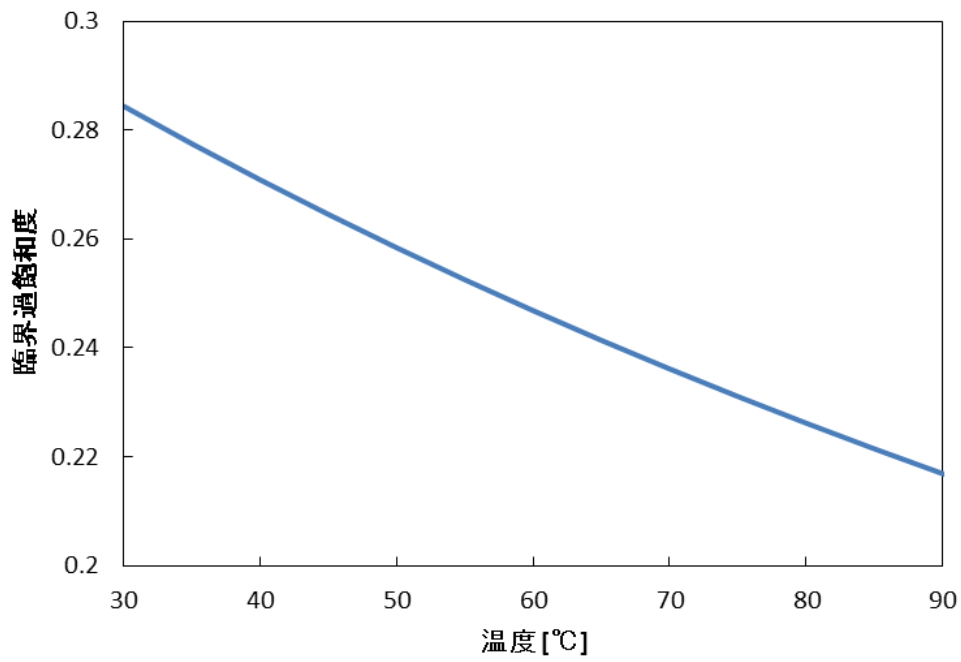


図 2-1 臨界過飽和度の温度依存性

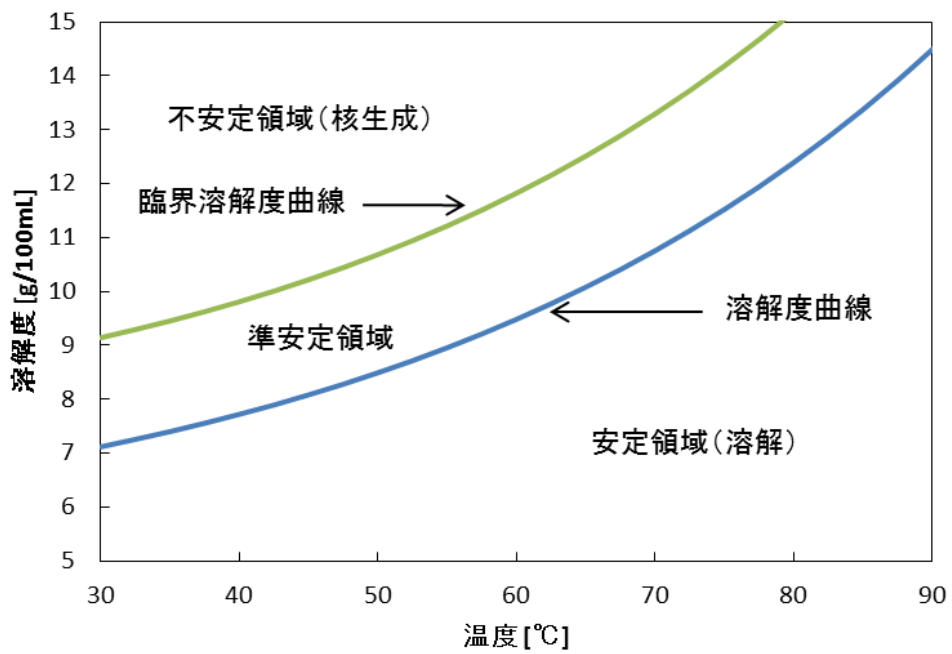


図 2-2 溶解度曲線と臨界溶解度曲線

単結晶育成において結晶核の発生を抑制しつつ結晶を高速に成長させるためには臨界溶解度曲線のすぐ下の溶質濃度を維持しながら結晶育成を行えばよいことが分かる。また、式 2-16 から準安定領域を広くするためには単純に溶解度を大きくするか臨界過飽和度を大きくすればよいことも分かる。臨界過飽和度は結晶と液相の界面エネルギー  $\gamma_{LC}$  のみに依存するので臨界過飽和度を大きくするためには  $\gamma_{LC}$  が大きくなるような系を作ればよい。

ここまでは単純な均一核生成モデルによって核生成確率を説明したが実際の系では結晶育成装置の壁面があるため最も起きやすい核生成は不均一核生成である。よって不均一核生成についても考える必要がある。はじめに壁面に付着した結晶がどのような形状で最も安定であるかを求める。このために Wulff の定理を用いる。この定理の導出は一定体積下での表面エネルギー最小化問題を解くことによって行われるがここでは結果のみ示す。

図 2-3 にとある仮想結晶の平衡形と表面エネルギーの図を示した。図 2-3 中の点線はある方位の結晶面を表し、結晶の中心は Wulff 点と呼ばれる。Wulff 点から  $n$  番目の結晶面に伸ばした垂線の長さを  $h_n$  ( $n=1,2,3,\dots$ ) とした。また  $n$  番目の結晶面の表面エネルギーを  $\gamma_n$  ( $n=1,2,3,\dots$ ) と表現する。この時結晶面の Wulff 点からの距離  $h$  と表面エネルギー  $\gamma$  には次の関係 (式 2-17) が成立する。

$$\frac{\gamma_1}{h_1} = \frac{\gamma_2}{h_2} = \frac{\gamma_3}{h_3} = \dots \quad \text{式 2-17}$$

図 2-3 の結晶面 3 を見てみると  $\gamma_3$  が大きいため  $h_3$  も大きくなっていることが分かる。その結果この結晶面は面 2 よりも外側になり実際の結晶の形には反映されていないことが分かる。

次に Wulff の定理を用いて図 2-4 に示すような立方体結晶が(100)面で基板に付着している時の平衡形を考える。

この結晶に Wulff の定理を適用すると次の関係が導かれる。

$$\frac{\gamma_{LC}}{x/2} = \frac{\gamma_{CS} - \gamma_{SL}}{rx - x/2} \quad \text{式 2-18}$$

ここで  $\gamma_{LC}$  は液相-結晶の界面エネルギー、 $\gamma_{CS}$  は結晶-基板の界面エネルギー、 $\gamma_{SL}$  は基板-液相の界面エネルギーを表す。式 2-18 から  $r$  の値が求まり基板に付着した結晶の平衡形がわかる。 $r$  の値は次のようになる。

$$r = \frac{\gamma_{LC} + \gamma_{CS} - \gamma_{SL}}{2\gamma_{LC}} \quad \text{式 2-19}$$

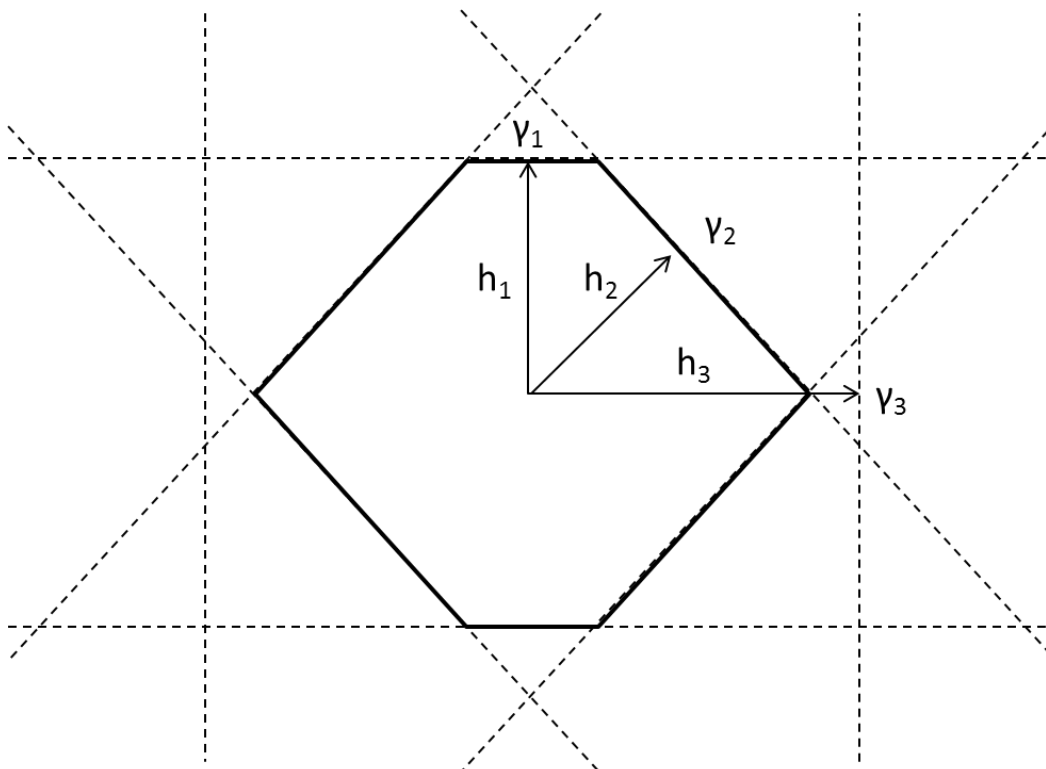


図 2-3 Wulff の作図

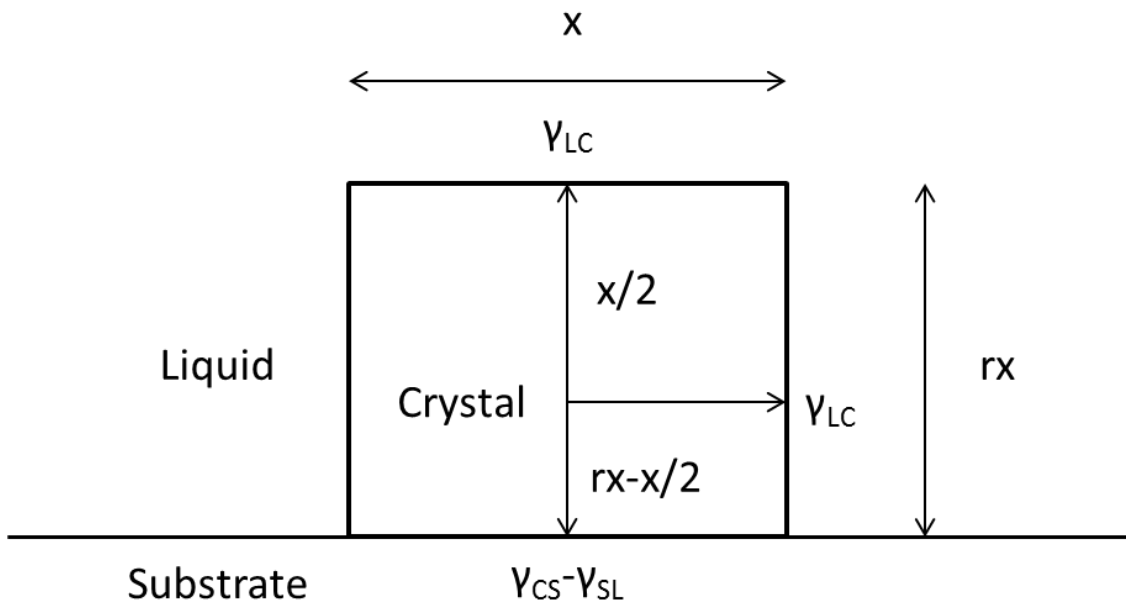


図 2-4 溶液中の基板に立方体結晶が(100)面で付着している時の平衡形

r の値によって基板上的結晶の成長モードを予測することが出来る。r<0 の時、結晶は基板に対して完全に濡れるので二次元成長する。この成長の様子を Frank-van der Merwe (FM)成長様式という。0<r<1 の時、結晶は基板に対して島状に付着して成長する。この成長の様子を Volmer-Weber (VW)成長様式という。1<r の時、結晶は壁付着するよりも均一核生成した方がエネルギー的に安定であるので基板には析出しない。今回の研究では主に 0<r<1 の範囲を想定して議論をする。

結晶の平衡形が求まったのでこの結晶の直径に対する自由エネルギー変化の式を導く。一辺の長さが x の時結晶の体積は  $rx^3$ 、溶液との界面の面積は  $(4r+1)x^2$ 、基板との界面の面積は  $x^2$  であるので  $\Delta G$  は次のように表される。

$$\Delta G(x) = -\Delta\mu \frac{rx^3}{V_{mol}} + \gamma_{LC}(4r+1)x^2 + (\gamma_{CS} - \gamma_{SL})x^2 \quad \text{式 2-20}$$

式 2-19 を用いて少し整理すると次のようになる。

$$\Delta G(x) = r \left\{ -\Delta\mu \frac{x^3}{V_{mol}} + \gamma_{LC}(6x^2) \right\} \quad \text{式 2-21}$$

この式は式 2-9 のちょうど r 倍であることが分かる。すなわち不均一核生成の自由エネルギー変化は均一核生成の自由エネルギー変化の r 倍(  $(\gamma_{LC} + \gamma_{CS} - \gamma_{SL}) / 2\gamma_{LC}$  倍)であることが分かる。均一核生成と不均一核生成の自由エネルギー変化の結晶サイズ依存性のグラフを図 2-5 に示す。r の値が小さいほど不均一核生成の臨界核形成のときのエネルギーは小さくなり核生成が起きやすくなることが分かる。単結晶育成においてはできる限り過飽和度を大きくしつつ核生成確率は減らしたいので不均一核生成の抑制は重要である。r の値をできるだけ大きくすればよいがそのためには  $\gamma_{CS}$  を大きくする、もしくは  $\gamma_{SL}$  を小さくする必要がある。定性的に解釈するなら結晶と基板の界面エネルギーは大きくあるべきなので化学的性質が大きく異なるものが良い。また、溶媒と基板の濡れ性が高いほど不均一核生成が起こりにくいということもわかる。

ここまでで結晶表面の反応律速過程について説明したが実際の結晶成長では結晶化熱の熱拡散律速、もしくは原子の拡散律速によって結晶成長速度が支配されている場合もある。しかし、溶液成長の場合は一般的に成長速度が遅い (1 mm/day 程度) ので熱拡散律速になる場合はほとんどないと考えてよい。

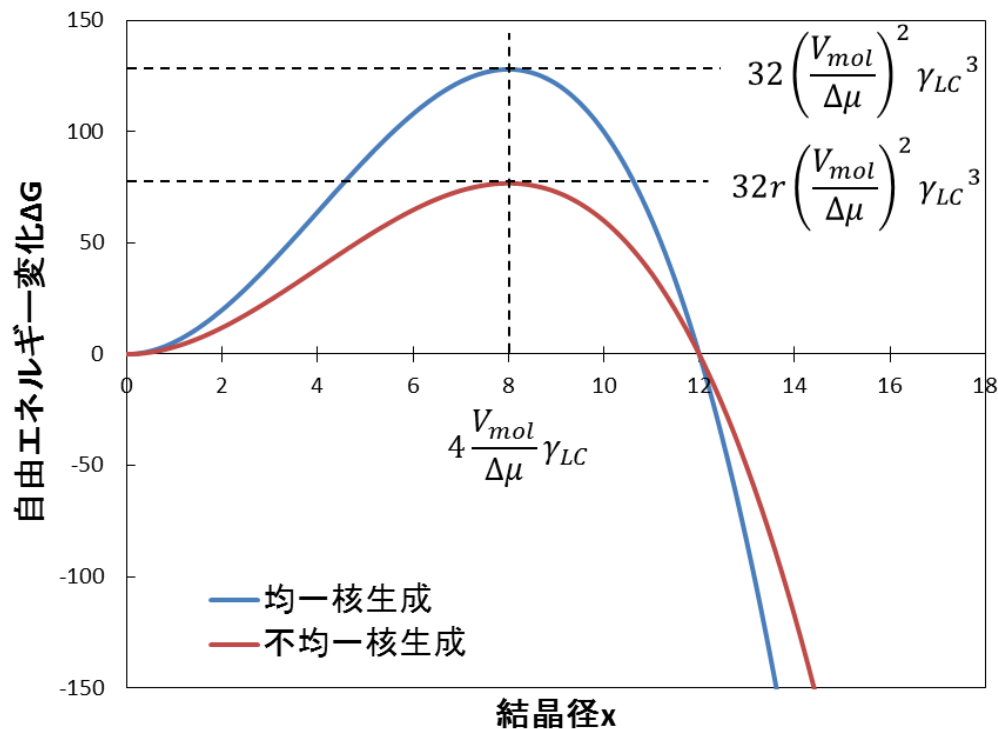


図 2-5 均一核生成と不均一核生成における自由エネルギー変化のサイズ依存性

溶液成長の駆動力は過飽和度であることを述べた。実際の溶液成長において過飽和度を与える手法は様々なものが提案されている。最も単純な方法は系全体を冷却することである。水溶液からミョウバン ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) の単結晶を育成する際によく使用される方法である。工業的にはリン酸二水素カリウム (KDP) の単結晶が光学結晶用途に水溶液からの徐冷法で育成されている。水溶液の徐冷法による結晶成長は一般的に遅いが 1997 年に発表された KDP 結晶の高速成長に関する論文では 50 mm/day の成長速度を達成した。<sup>12</sup> 徐冷法のほかには溶媒揮発法が有名である。食塩など溶解度の温度依存性がほとんどないものはこの方法で過飽和度を付与して結晶成長させることができる。以上の二つの方法はフラックス法など水溶液以外の溶液成長でもしばしば用いられる。少々変わった方法では貧溶媒添加晶析法というものがある。これは溶質をよく溶かす良溶媒に溶質が溶けにくい貧溶媒を加えることによって溶解度を下げて過飽和状態をつくる方法である。急激に貧溶媒を添加すると微結晶が得られるが、気相からゆっくりと貧溶媒を拡散させていくと単結晶を得ることが出来る。二次元有機ハロゲン化鉛ペロブスカイトの仲間には主にこの方法によって単結晶が作成されている。

基本的に過飽和状態を作り出すためには上記 3 つの方法を使用するしかない。しかし、単純に容器に飽和溶液を入れて冷却したり溶媒を揮発させたりしては得られる単結晶の大きさは溶液中に溶けている溶質の量で決定されてしまう。そこで、上記の原理を応用し

て少ない溶液で大きな結晶を得るための方法が開発された。代表的なものが温度差法と Traveling Heater Method (THM) もしくは Traveling Solution Floating Zone (TSFZ) 法である。THM は垂直ブリッジマン法をフラックス成長に応用した手法であり、カルコゲナイド半導体の単結晶育成などが報告されている。ここでは温度差法について詳しく説明をする。

原料結晶領域と結晶成長領域に温度差を付けて結晶育成する方法は溶液法に限らず広く用いられており、昇華法や水熱合成法なども温度差法の一つとみることができるがここでは常圧の水溶液に限り説明を行う。

温度差法は育成容器を高温部と低温部に分け、高温部に原料結晶を配置し低温部で結晶成長を行う方法である。高温部で溶解した原料結晶(Feed Crystal)が対流もしくは攪拌などによって低温部に運ばれ過飽和溶液となる。この時の過飽和度  $\sigma$  は結晶の溶解度を温度の関数として  $S(T)$  とすると次のようになる。

$$\sigma = \frac{S(T_1) - S(T_0)}{S(T_0)} \quad \text{式 2-22}$$

ここで  $T_0$  は低温部の溶液温度、 $T_1$  は高温部の溶液温度である。もしも溶解度  $S$  が温度の 1 次関数であれば過飽和度は二つの温度の比によって決定されるが実際の溶解度曲線は図 2-2 に示すように下に凸な単調増加関数である。

そこで温度差法によって単結晶を育成するためには過飽和度の温度依存性  $S(T)$  を求めること、すなわち溶解度曲線を求めることが重要になる。また、上部の溶液の温度と下部の溶液の温度はそれぞれ上部ヒーターと下部ヒーターの温度に依存するがヒーターの設定温度と実際の溶液の温度は著しい乖離がある。そのため実際に溶液の温度を測定することも重要である。

### 2.3. ヨウ化銅の熱力学的安定性

ヨウ化銅の単結晶は溶液法で作製できることが知られている。溶媒として KI などの無機塩フラックスを使用することもできるが今回はより低温で育成が可能で安価で毒性も低い水を溶媒として使用することとした。この際、ヨウ化銅の水中での安定性が問題となる。ヨウ化銅の水中での安定性を議論するために電位-pH 図を熱力学計算ソフトウェア (PHREEQC および PHREEPLOT) によって作成した。ヨウ化銅の結晶育成には高濃度のヨウ化物イオンを含有する水溶液が必要であるため、水中のヨウ化物イオン濃度は 5 mol/L, 銅イオン濃度は 0.001 mol/L 温度は 298.15K として計算を行った。作成した電位-pH 図を図 2-6 に示す。

ここで図中の上方の白い領域との境界線は酸素 0.21 atm の酸化還元電位、下方の境界線は水素 1 atm の酸化還元電位をあらわす。

この図からヨウ化銅は酸性で安定領域が広く、中性および塩基性では安定領域が狭いということがわかる。図中にヨウ化カリウム(KI)水溶液とヨウ化アンモニウム(NH<sub>4</sub>I)水溶液の pH が点線で示してある。これによるとヨウ化アンモニウム水溶液の方がヨウ化銅の安定領域が広く結晶育成に適していることがわかる。また空気中の酸素に晒され続けると電位が上がってしまい Cu<sup>2+</sup>が安定な領域に平衡が移動してしまう。また酸素の還元反応  $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2OH^-$  が進行すると水素イオンが消費されて pH が上がってしまうという弊害もある。よって結晶育成の溶液は空気中に含まれる酸素を遮断することが望ましい。また、実際にヨウ化アンモニウム水溶液中でヨウ化銅が安定であることを確認するために、ヨウ化アンモニウム水溶液 6mol/L とヨウ化カリウム水溶液 5mol/L にヨウ化銅を飽和量以上加え観察を行った。その結果、図 2-7(a)に示すようにヨウ化アンモニウム水溶液中では特に変化はなかったが、(b)に示すようにヨウ化カリウム水溶液中ではヨウ化銅の一部が黒色の粉末に変化する様子が観測された。電位-pH 図の結果からこの黒色粉末は酸化銅であると考えられる。以上の理由から今後の実験ではすべてヨウ化アンモニウム水溶液を溶媒として使用した。

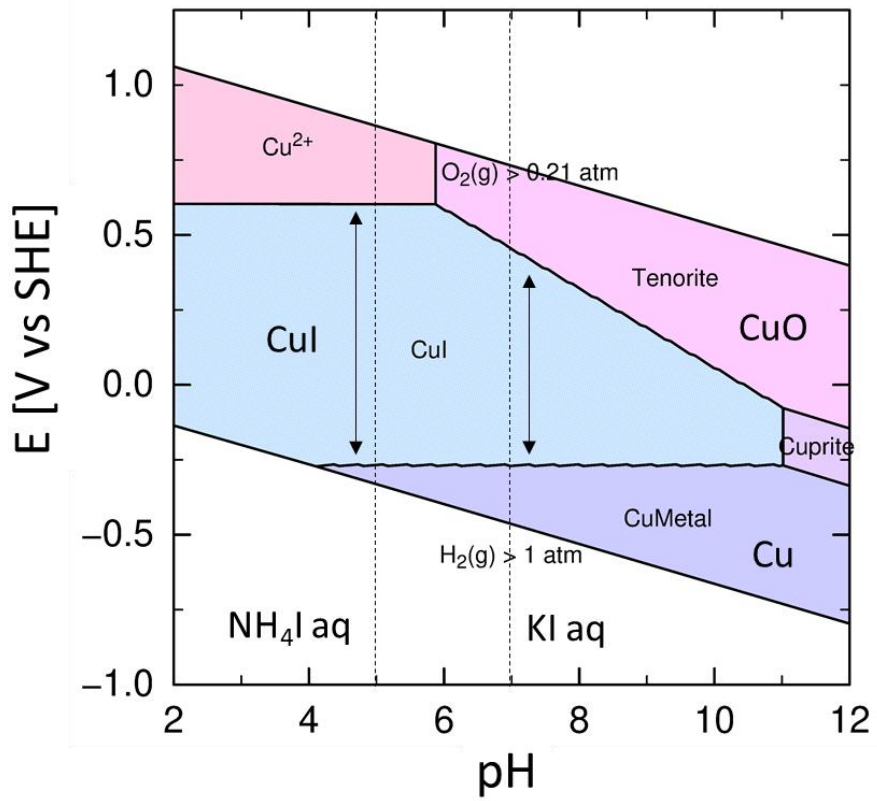


図 2-6 ヨウ化物イオン共存下での Cu の電位-pH 図

(a)  $\text{NH}_4\text{I}$ 水溶液+CuI

(b) KI水溶液+CuI

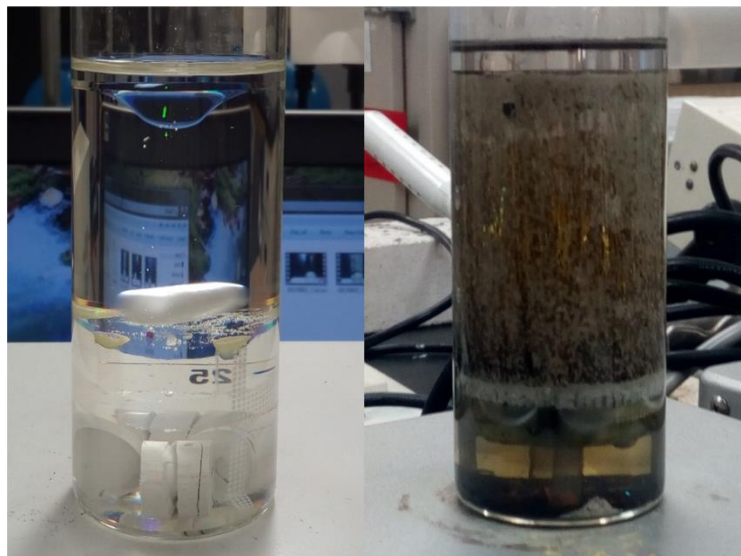


図 2-7 ヨウ化アンモニウム水溶液(a)とヨウ化カリウム水溶液(b)中でのヨウ化銅の安定性

## 2.4. ヨウ化銅の溶解度曲線

結晶育成を行う上で溶解度曲線を知ることは過飽和度を知ることと等価であり重要である。そこで様々な濃度のヨウ化アンモニウム水溶液を作製し、この溶液に対するヨウ化銅の溶解度を測定する。ヨウ化アンモニウム水溶液の濃度は 2, 4, 6 mol/L のものを用意した。それぞれ 50 mL メスフラスコにヨウ化アンモニウム粉末を測りとり蒸留水を加えて全量を 50 mL とし溶液を調整した。この溶液の質量をメスフラスコごと測り、メスフラスコの乾燥質量を引くことによって溶液の質量を求めた。この溶液の質量をメスフラスコの容積 50 mL で割ることによって各溶液の密度を得た。また、秤量したヨウ化アンモニウムの質量を溶液の質量で割ることによって溶液の質量濃度を算出した。その後飽和量以上のヨウ化銅 (5 g, 10 g, 15 g) を 50 mL 蓋付のガラス容器に入れ 2, 4, 6 mol/L のヨウ化アンモニウム水溶液とテフロン製の攪拌子をそれぞれ投入して蓋をした。図 2-8 に示すようにふたには穴が開いていて温度計が挿入できるようになっている。この容器をホットスターラーに載せて 800 rpm で攪拌しながら加熱した。

溶液温度が 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90°C の時の溶解度を測定した。溶液温度が目標値に達してから 1 時間攪拌を続けた後にヨウ化銅の沈殿を吸い込まないように注意しながらピンから飽和溶液を約 5 mL 取り出し、予め質量が分かっているシャーレに溶液を移し、シャーレごと溶液の質量を測った。その後シャーレを 100°C に設定したホットプレートの上で加熱し乾燥させた。1 週間乾燥させ、シャーレごと残った粉体の質量を測定した。この乾燥した粉体中にはヨウ化銅だけでなくヨウ化アンモニウムも含まれている。したがってヨウ化銅の溶解度を求めるためには補正のための計算が必要である。シャーレに移した飽和溶液の質量を液量  $M_l$  とする、また水を揮発させた後の粉の質量を粉量  $M_p$ 、揮発した水の質量を水量  $M_w$ 、粉のうちヨウ化アンモニウムの質量を  $M_{NH4I}$ 、ヨウ化銅の質量を  $M_{CuI}$  とする。液量と粉量はシャーレの質量を測定結果から引くことによって求めることが出来る。水量は次の式で求めることが出来る。

$$M_w = M_l - M_p \quad \text{式 2-23}$$

ヨウ化アンモニウムの質量は最初に調整したヨウ化アンモニウム溶液の質量%濃度  $x$  を使って次のように求められる。

$$M_{NH4I} = \frac{x}{100 - x} M_w \quad \text{式 2-24}$$

ヨウ化銅の質量は次の式で求められる。

$$M_{CuI} = M_p - M_{NH4I} \quad \text{式 2-25}$$

ヨウ化銅のヨウ化アンモニウム水溶液に対する溶解度  $S$  (質量%) は次の式で表される。

$$S = \frac{M_{CuI}}{M_{CuI} + M_{NH_4I} + M_w} \times 100 \quad \text{式 2-26}$$

溶解度  $S$  (mol/L) は次の式で表される、過飽和度を計算するときにはこちらを用いる。

$$S = \frac{M_{CuI}}{5} \times 1000 \quad \text{式 2-27}$$

5 で割っているのは飽和溶液の採取量が 5 mL だからである。この作業を各ヨウ化アンモニウム濃度、温度について行いプロットした結果を図 2-9 に示す。ヨウ化アンモニウムの濃度が上がると急激にヨウ化銅の溶解度が向上していることが分かる。また、温度に対して直線ではなく下に凸な曲線を描いていることが分かる。基本的に溶解度は高いほうが結晶育成には有利であるのでヨウ化銅単結晶の育成には 6 mol/L のヨウ化アンモニウム水溶液を使用することとした。

また、過飽和度の計算に用いるために  $NH_4I$  6 mol/L の溶液に対するヨウ化銅の溶解度 (mol/L) を多項式近似した。その結果、50°C から 90°C の範囲では 2 次式でよく近似できることが分かった。具体的な溶解度の温度依存性は式 2-28 のようになった。(T[°C], S[mol/L])

$$S = 0.0001207 T^2 - 0.007389 T + 1.547 \quad \text{式 2-28}$$

図 2-10 はヨウ化銅と代表的な水溶性結晶の溶解度曲線の比較である。溶解度曲線のデータは化学便覧基礎編より引用した。ここでヨウ化銅の溶解度曲線はヨウ化アンモニウム 6 mol/L 水溶液に対してのものであり、溶解度の単位は mol/L に統一してある。ヨウ化アンモニウム水溶液中でのヨウ化銅の溶解度と温度に対する傾きは硫酸カリウムよりも大きくリン酸二水素カリウム (KDP) よりも小さいことがわかる。

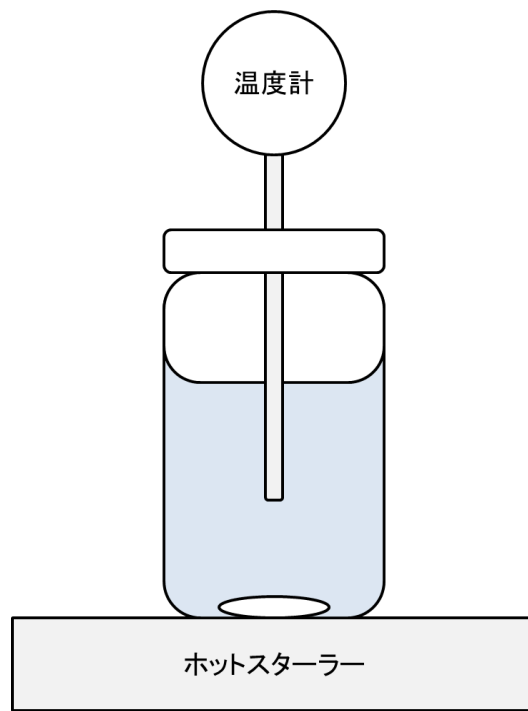


図 2-8 溶解度測定用のガラス容器

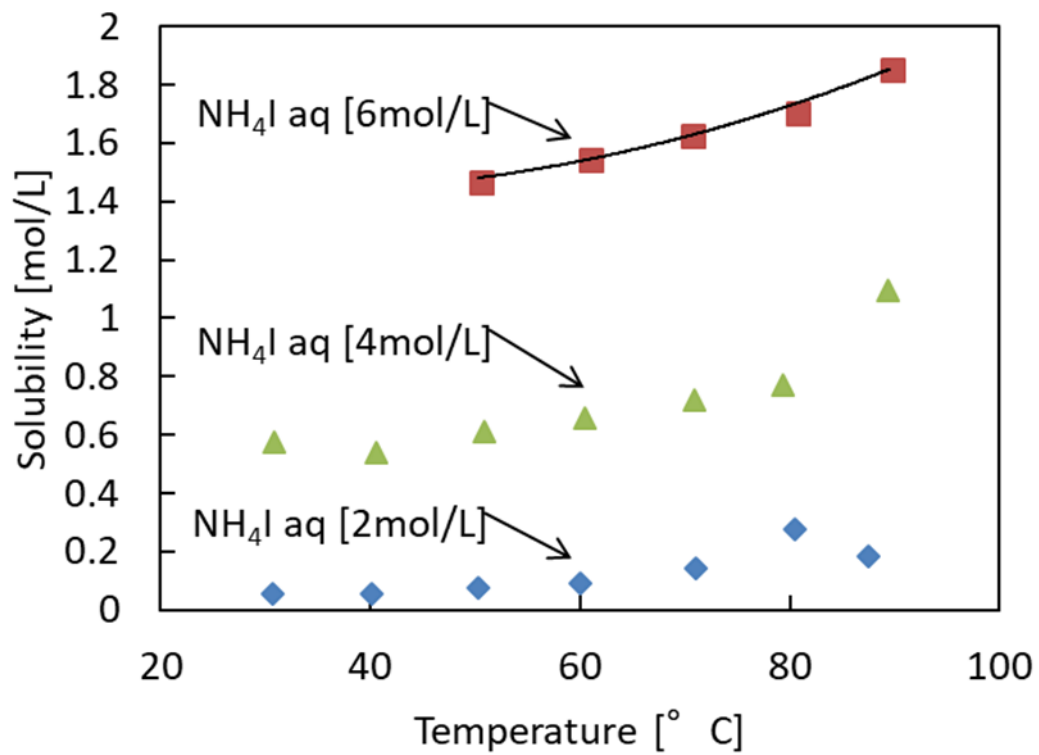


図 2-9 ヨウ化アンモニウム水溶液(2,4,6 mol/L)に対するヨウ化銅の溶解度曲線

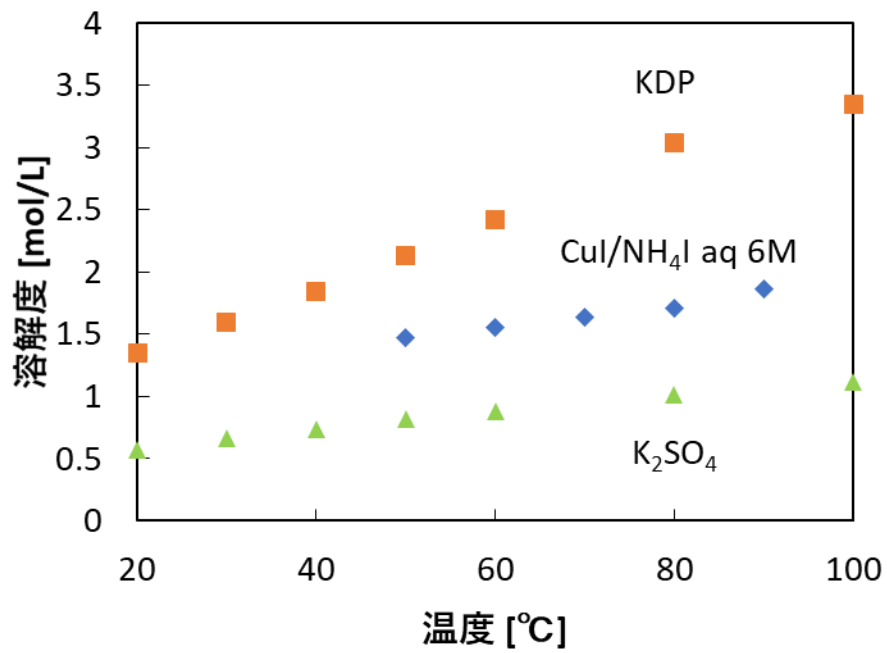


図 2-10 ヨウ化銅(CuI)とその他の水溶性結晶の溶解度比較。リン酸二水素カリウム (KDP) がオレンジ、ヨウ化銅が青、硫酸カリウム (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) が緑のプロットである。

## 2.5. 三ヨウ化物イオンの抑制

結晶育成の溶媒として用いるヨウ化アンモニウム水溶液は高濃度のヨウ化物イオン  $I^-$  を含んでいるが、ヨウ化物イオンは空気中の酸素によって容易に酸化され、図 2-11 のように褐色の三ヨウ化物イオン  $I_3^-$  を生じることが知られている。三ヨウ化物イオンは着色によって内部の様子が確認しがたくなるだけでなく、ヨウ素過剰(I-rich)の環境を作り出す。4章で明らかにするが I-rich 環境はヨウ化銅に着色をもたらすため、結晶育成環境として好ましくない。

そこで三ヨウ化物イオンの発生を抑制する対策が必要である。始めにヨウ化アンモニウム水溶液の液面を流動パラフィンで覆うことで酸素の侵入を防ぐことを試みた。その結果、酸化速度は遅くなったものの、依然として 1 日程度経過すると三ヨウ化物による着色が顕著であった。そこで、別のアプローチとして内部に還元剤を入れ、発生した三ヨウ化物イオンを再びヨウ化物イオンへと戻す方法を検討した。還元剤としてはアセトアルデヒド、金属銅(-0.25)、亜硫酸ナトリウム  $Na_2SO_3$  を検討した。ヨウ化物イオンと三ヨウ化物イオンの標準酸化還元電位( $E(I^-/I_3^-)$ )は 0.536 [V vs SHE]である。亜硫酸イオンの標準酸化還元電位は pH14 の時-0.93 [V vs SHE]であり、pH が 7 の時は-0.1 [V vs SHE]となるため十分に三ヨウ化物イオンを還元できる。一方で代表的な還元剤であるアセトアルデヒドの pH0 での標準酸化還元電位は-0.58 [V vs SHE]であり pH = 7 では-1.41 [V vs SHE]であるため亜硫酸ナトリウムよりも強い還元力を持っている。また銅とヨウ化銅との標準酸化還元電位は pH によらず-0.25[V vs SHE]であり、亜硫酸ナトリウムよりも強い還元力を持っている。

三ヨウ化物イオンを含む溶液にそれぞれの還元剤を入れ、溶液の色の変化を観察した。アセトアルデヒドに関しては強い還元力を持つにも関わらず、三ヨウ化物イオンの還元は起こらなかった。これはアセトアルデヒドと三ヨウ化物イオンとの酸化還元反応の速度が非常に遅いためであると考えられる。金属銅を入れた場合では非常にゆっくりではあるがヨウ化物イオンの還元が確認された。しかし、還元速度が酸素の拡散速度と拮抗するため流動パラフィンによる封止では図 2-12 に示すように完全に透明な溶液を得ることはできなかった。なお、密閉容器に三ヨウ化物イオンを含む溶液と金属銅を封入した場合は 1 日程度の時間を経て透明な溶液を得ることができたため、密閉が十分であれば金属銅も還元剤として使えると考えられる。亜硫酸ナトリウムを添加した際には図 2-13 に示すように速やかに溶液色が褐色から無色へと変化し、亜硫酸イオンと三ヨウ化物イオンの反応速度が非常に速いことが明らかになった。よって三ヨウ化物イオンの発生を抑制するためには亜硫酸ナトリウムの添加が効果的であることが明らかになった。



図 2-11 三ヨウ化物イオンが含まれるヨウ化アンモニウム水溶液

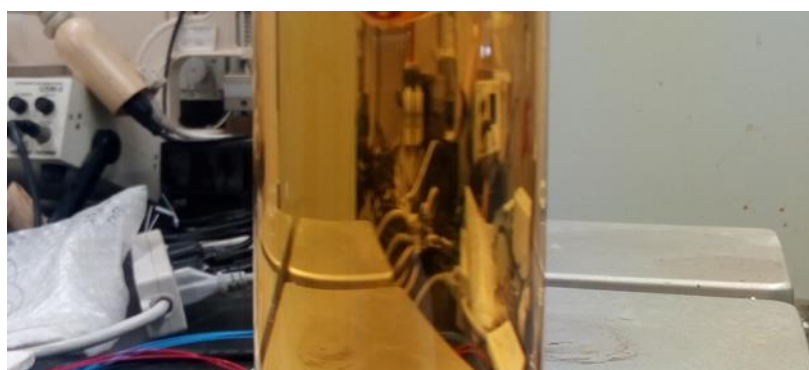


図 2-12 金属銅による三ヨウ化物イオンの還元



Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 添加

添加無し

図 2-13 亜硫酸ナトリウム添加による三ヨウ化物イオンの還元

## 2.6. 攪拌機能の無い結晶育成装置による育成

結晶育成に使用する装置は以下の図 2-14 のような構成である。これは先行研究で臭化銅の単結晶育成に用いられた装置と非常に近い構成となっている。<sup>11</sup> 容器には内径 16 mm、外径 18 mm、全長 180 mm の試験管を使用した。この容器の中にヨウ化銅粉末 15g を入れ、ヨウ化アンモニウム 6 mol/L、亜硫酸ナトリウム 0.04 mol/L の溶液を 20 mL 投入して軽く攪拌した後に 1cm 程度の厚さまで流動パラフィンを注ぎ封をした。この容器を 80°C に保ったオイルバス中に固定した。溶液の温度が十分に上がったことを確認したらスポイトを用いて溶液をよく攪拌したのちに静置した。上下の温度差を変えるためにオイルバスの液面から容器の底までの距離は 10 mm~45 mm まで 5 mm ごとに変えた条件のものを用意した。また、この時の実験室の気温は 20°C であった。図 2-15 に実験開始から 3 日後の容器の写真を示す。図 2-15 では一番左の容器が液面下 10mm で一番右の容器が液面下 45mm である。

この写真からヨウ化銅の結晶が壁面に析出している容器と析出していない容器があることがわかる。また、各容器について容器の上部と下部の温度をデジタル温度計によって測定した。測定結果を図 2-16 に示す。

オイルバスの液面高さが高いほど溶液の温度は高くなった。これはオイルと育成容器の接触面積が広くなり熱流速が増えるためであると考えられる。また、容器内の上部温度は下部温度よりもわずかに低いことが明らかになった。このグラフの下部温度と上部温度の差をとった温度差のグラフを図 2-17 に示す。また、溶解度曲線と温度測定の結果からこの容器の上部における過飽和度を計算した。これを図 2-18 に示す。

図 2-17 から溶液の温度差はオイルバスの液面を 10mm から高くしていくにつれて大きくなっていくが 30 mm でピークを迎えた後は逆に温度差は小さくなっていくことが分かった。過飽和度も同じ傾向を示した。オイルバスの液面が低い時には溶液温度が低いため、大気との温度差が少なく容器上部での放熱速度が遅いため容器上下での温度差が小さいと考えられる。逆にオイルバスの液面が高すぎる場合は容器上部の放熱面積が減少するために放熱速度が遅くなり温度差が少なくなったと考えられる。図 2-15 の写真から中央のオイルバスの液面高さが 25 mm および 30 mm の容器において多数の結晶核生成が見られることが分かった。これはこの容器の過飽和度が比較的高い値 (>1%) を示すことから説明できる。この結果から過飽和度が 1% を超えると壁面に対して核生成が起こることが示唆される。オイルバス液面高さが 30 mm の時に高い過飽和度を得ることができたため、この容器にエナメル被覆銅線を吊るして自然核生成を試みた。実験期間は 1 週間とした。その結果を図 2-19 に示す。直径 5 mm ほどの正四面体結晶が銅線に成長した。また、図 2-19 の左の三角形の結晶は容器の壁面に成長したものである。溶液と流動パラフィンの境界である銅線の上部では多結晶化した結晶が見られるがこれは水面付近の自然対流が弱く上部から強く冷却されるために局所的に過飽和度が高くなっていることが原因であると思われる。

また、壁面に付着した結晶の(111)面反射の極点図を測定した結果を図 2-20 に示す。ス

ポットが4点のみ現れており単結晶であることが確認できた。また、(111)面反射が中心に表れていることからこの結晶の露出面は(111)面もしくは(-1-1-1)面であることが明らかになった。文献によればヨウ化銅の天然結晶の露出面は(-1-1-1)面であるので本実験で得られた結晶についても同様であると考えられる。<sup>13</sup>

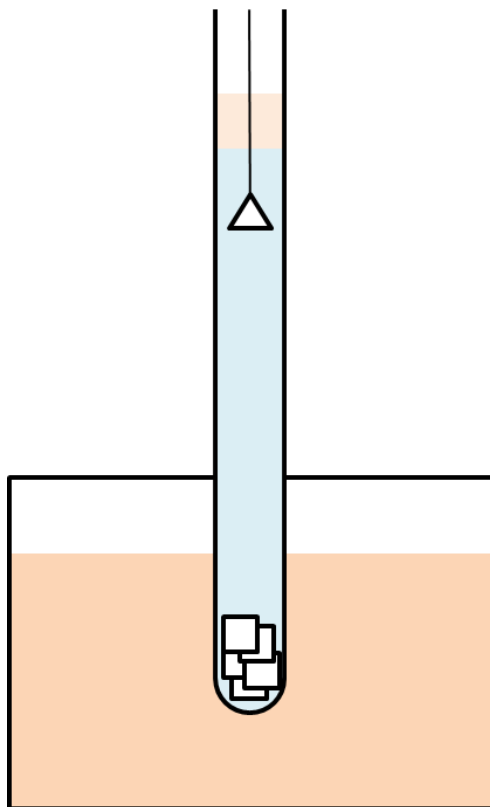
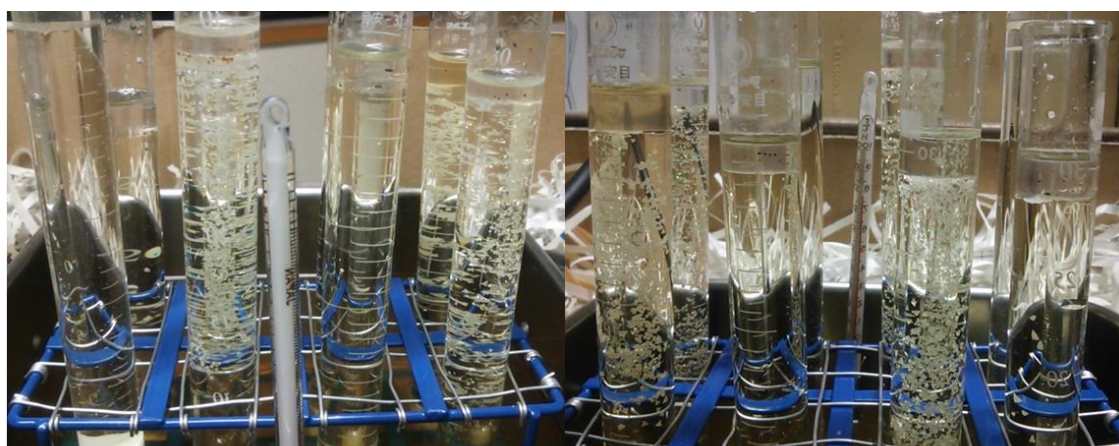


図 2-14 攪拌機能を持たない結晶育成装置の模式図



←液面低い

液面高い→

図 2-15 攪拌機能を持たない結晶育成装置の3日後の核生成の様子

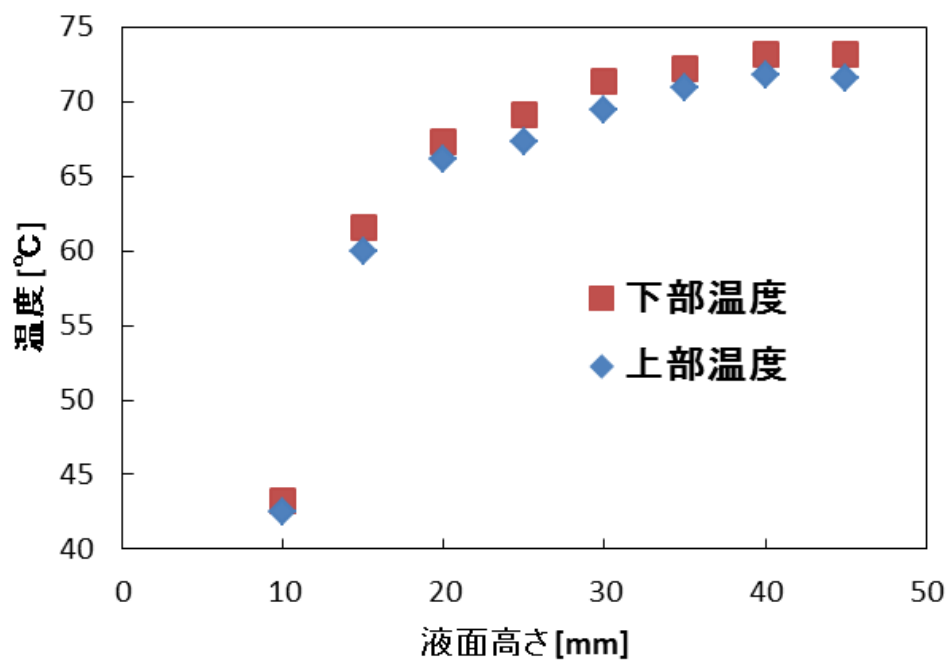


図 2-16 結晶育成装置の上部と下部の液温測定結果

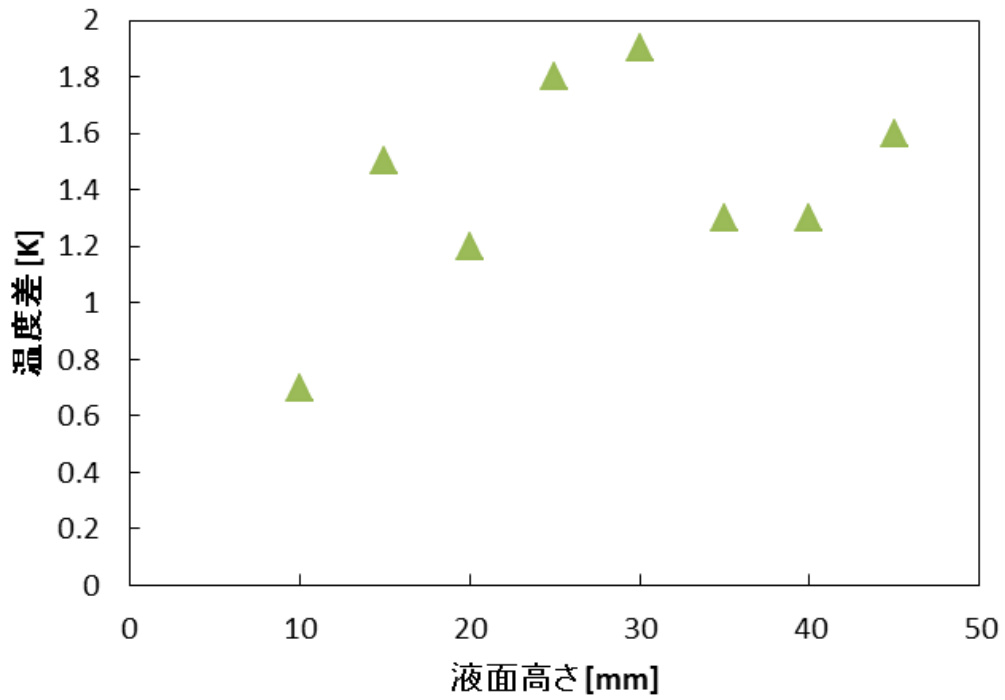


図 2-17 オイルバスの液面高さと育成容器の上部・下部の温度差

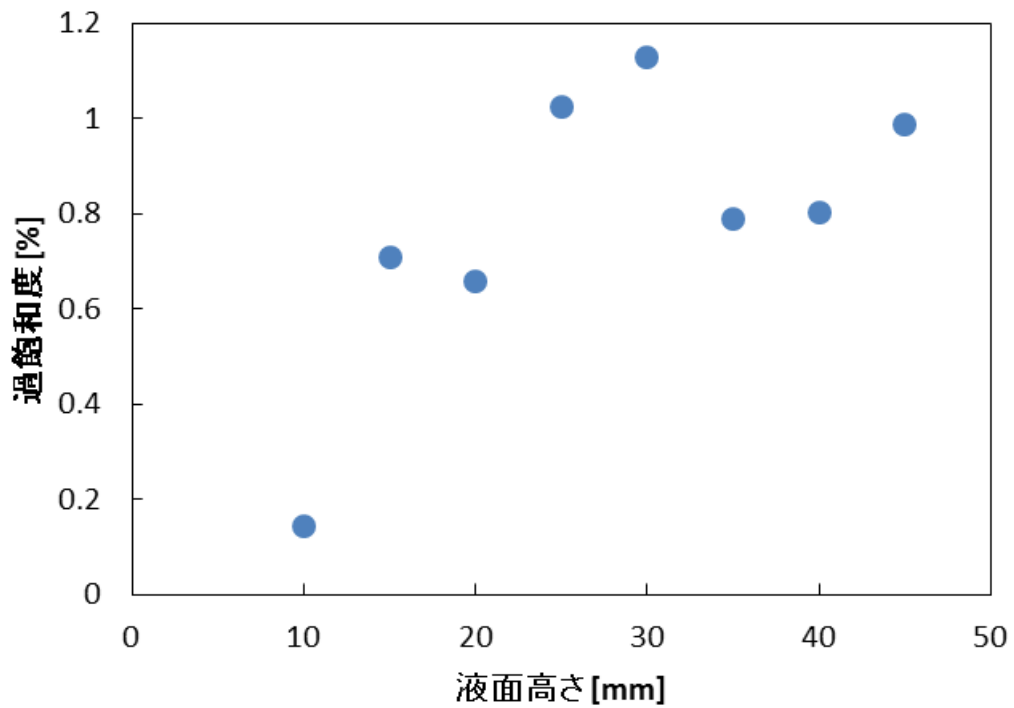


図 2-18 オイルバスの液面高さと育成容器上部の過飽和度

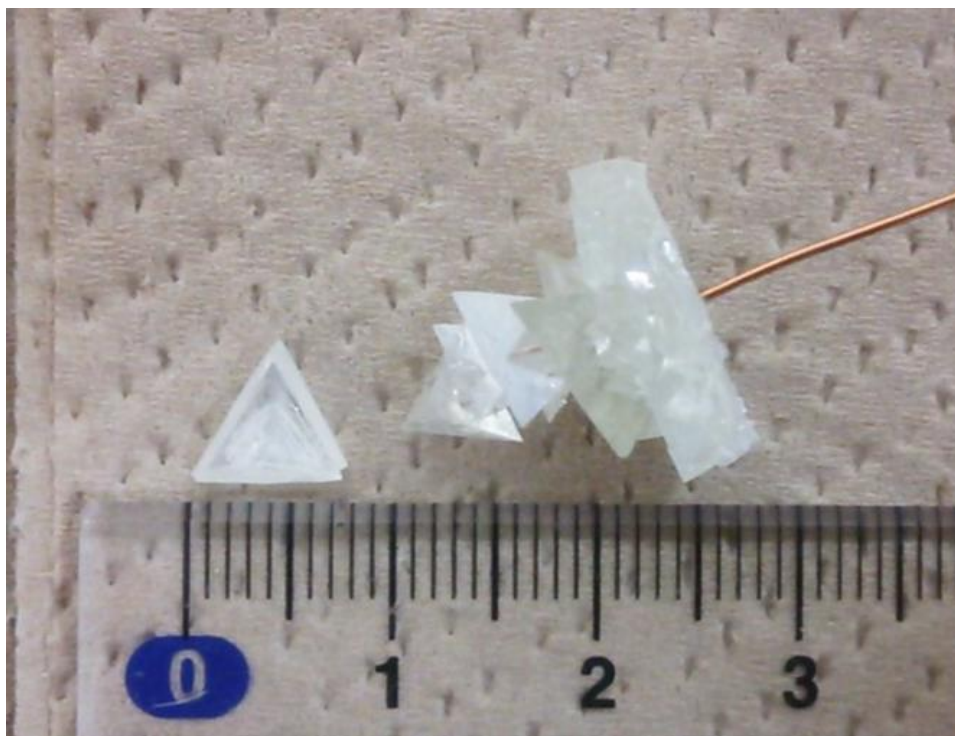


図 2-19 液面 3cm の結晶育成容器で得られた結晶

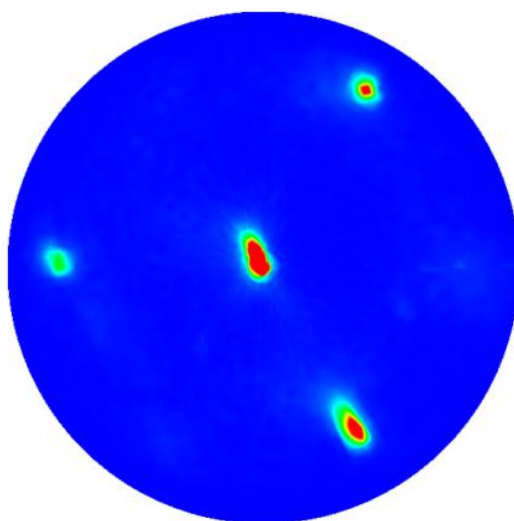


図 2-20 液面 3cm の結晶育成容器で得られた結晶の (111) 面反射の極点図

次に比較的大型の試験管（内径 26 mm、外径 30mm、全長 200mm）を容器として用いて同様の方法で単結晶育成を試みた。容器にヨウ化銅粉末 45 g を入れ、6 mol/L  $\text{NH}_4\text{I}$ , 0.01 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  水溶液を 80 mL 注ぎ攪拌してから流動パラフィンによって封をした。流動パラフィンの厚さは 2 cm とした。容器をオイルバスに設置して溶液の温度が十分に上がったのを確認してからスポイトを用いて溶液をよく攪拌した。その後、銅線を吊り下げたシリコーンゴム栓で蓋をした。オイルバスの温度は 100°C、オイルバスの液面は容器の底から 40 mm、実験期間は 8 日間とした。8 日後の容器の様子を図 2-21 に示す。図 2-21 から容器の壁面には多数の結晶が析出しているが銅線には結晶が付着していないことが分かる。銅線に結晶が析出しないということは容器の中心部では過飽和度が低い状態であることを示している。

容器の中心部で結晶が析出しない理由を明らかにするために対流観察実験を行った。結晶育成に使用しているものと同じ試験管（小型容器：内径 16mm、大型容器：内径 26mm）に蒸留水と対流観察用のマーカーを入れ 100°C のオイルバスに 40 mm だけ浸かるように設置した。大型の試験管に関しては 15° 傾けたものも用意した。内部の水の温度が定常状態になったらマーカーの動きから水の対流経路を観察した。観察した結果の概念図を図 2-22 に示す。

大型の容器に関しては図 2-22 の中央の図に示したように容器の下部で温められた水は容器の中心部付近を揺らぎながら上昇していき途中で壁面へと方向を変えその後は壁面に沿って下へ流れていく様子が観察された。この経路では上方に向かって流れる水は壁と接触することなく容器の上まで達するためほとんど冷却されていない。すなわち結晶が析出するほどの過飽和度には達していないと考えられる。一方で上昇しきった水は壁に沿ってひたすら下降する。この時下降していく水は常に壁によって冷却されており高い過飽和度になると考えられる。そのため壁に選択的に結晶が析出したと考えられる。一方で小型試験管を容器として用いた場合図 2-22 の左のような経路をたどっており、乱流が発生するために内部まで均一に冷却されたと考えられる。

また、対流実験によって容器を 15° 傾けて固定した場合、図 2-22 の右図のような対流経路になることが分かった。この対流経路では一度壁面に沿って上昇した過飽和溶液が容器の中心部を通過するため容器の中心部でも高い過飽和度を維持できると予想した。実際の実験結果を図 2-23 に示す。図 2-23 の左側が容器を傾けた際に下側になった面である。容器の左側の壁面に選択的に結晶が析出した。上昇する飽和溶液が容器の中心部を通らずに壁面を通っていることから、容器の上部に到達する頃には十分に冷却されると予想されたが、左側の壁面のみに結晶が析出したことから冷却は不十分であることが明らかになった。また、設置した銅線にも核生成は見られなかった。これらの実験から対流による熱拡散だけでは均質に溶液を冷却することが出来ないと結論付けた。均質な冷却には非常に細い流路もしくは強制的な攪拌が必要であることが明らかになった。

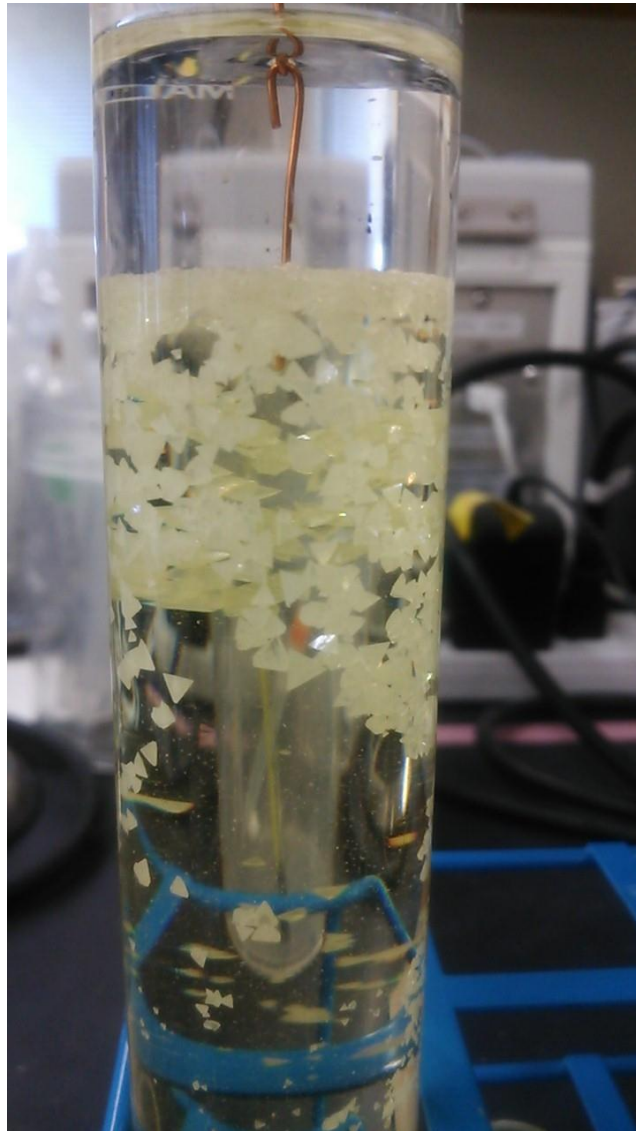


図 2-21 大型試験管での結晶育成結果 (8日後)

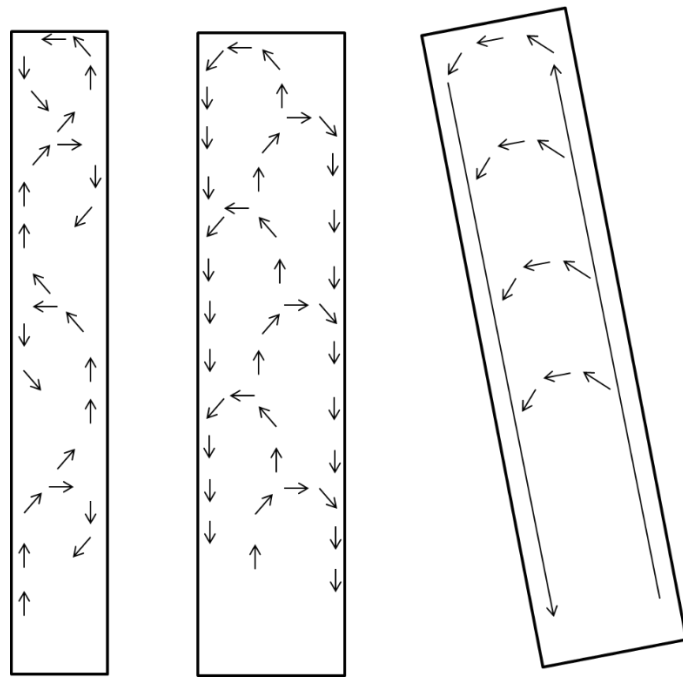


図 2-22 各容器における対流経路の模式図

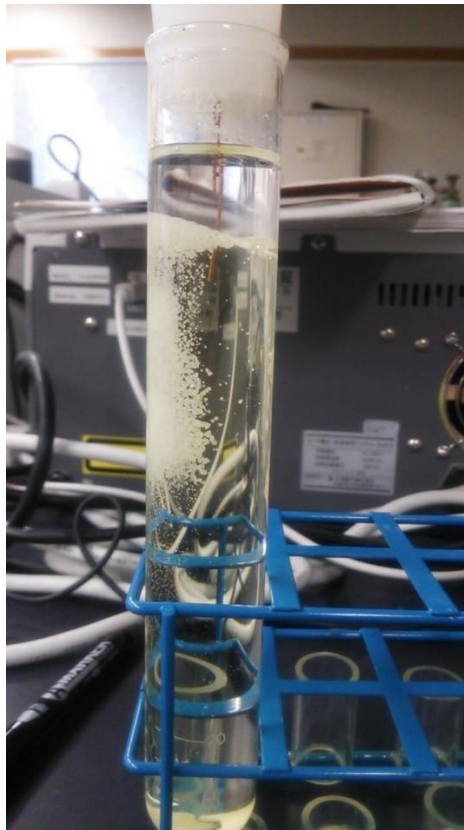


図 2-23 育成容器を 15° 傾けて育成を行った結果

## 2.7. 攪拌機能付き結晶育成装置による育成

温度差法による結晶育成には非常に細い容器を使い乱流を引き起こすか強制的に攪拌して温度分布を均一にしないと単結晶育成は困難であることが示された。細い容器を使った場合は容器の大きさによって出来上がる結晶のサイズが制限されてしまうので攪拌による温度の均質化を検討した。攪拌子を容器の上から差し込んで攪拌する方法も考えられるが本研究ではマグネチックスターラーによって攪拌する方法を採用した。本研究で作製した結晶育成装置は図 2-24 のような構成になっている。この構造はバッフルを用いて上下の温度差をつけるという点において水晶の単結晶育成に用いられる水熱合成法と非常に近い構成となっている。しかし、本研究では育成環境が常圧であることと育成室に攪拌機構を導入した点が新しい。また、育成室と原料室を完全に分けてしまう二槽法という方法があるが、本手法では単一の容器で結晶育成が可能であるという特徴を有する。

容器はガラス製の植物培養試験管（内径 35.6 mm, 外径 40.1mm, 高さ 130.5mm）を用いた。この内径に合うようにバッフル（仕切り板）を作製しテフロン製の攪拌子（直径 20 mm）をバッフルの上に設置した。バッフルはフッ素樹脂（PTFE）で作製し、溶液が通過するための穴を図 2-24 右図のように空けた。この時のバッフルの開口率は 5% である。容器のふたは発泡ポリスチレンまたはシリコンゴムで作製した。

この結晶育成装置を用いてヨウ化銅の単結晶育成を試みた。容器にヨウ化銅 30g と 6 mol/L  $\text{NH}_4\text{I}$ , 0.1 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  水溶液 70 mL を入れ厚さ 1 cm の流動パラフィンで封をした。これをホットスターラーに載せ温度を 100°C、回転数を 600 rpm に設定し 24 時間攪拌した。その後エナメル被覆銅線もしくは PTFE 棒の先端にヨウ化銅の種結晶を接着剤で張り付けたものを容器のふたから吊るして結晶育成を行った。育成期間は 3 日間とした。図 2-25 に示すように攪拌式結晶育成装置によって単結晶を育成することが出来た。また、PTFE 棒に種結晶を吊るした場合は PTFE に不均一核生成が起こりやすいことを確認した。攪拌無しの結晶育成装置では水面付近に結晶が大量に析出するという問題があったが今回は攪拌による温度・過飽和度の均質化によりそのような問題は起こらなかった。

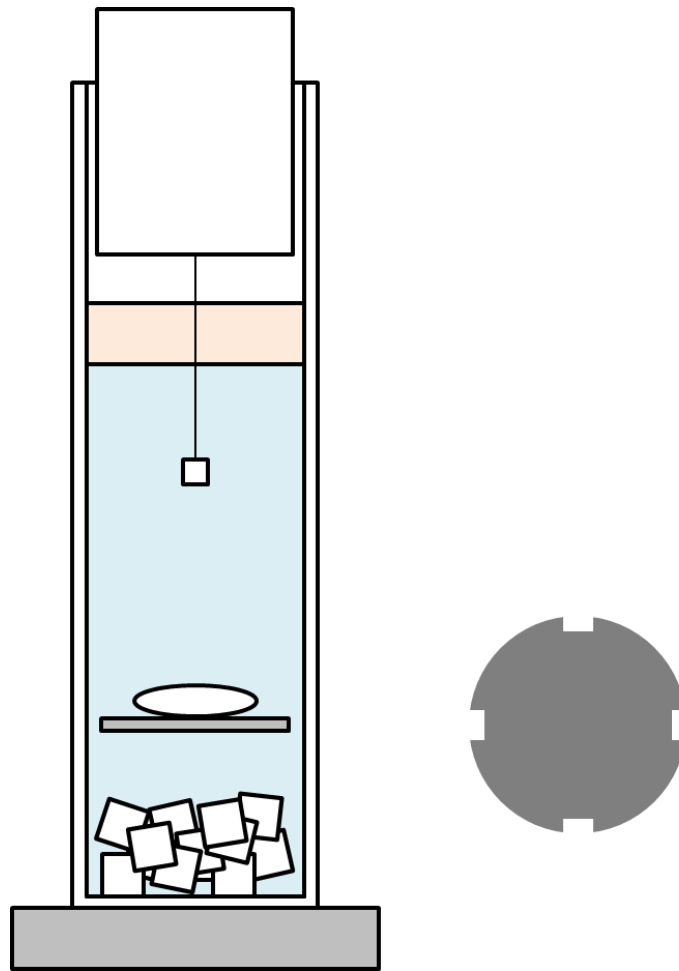


図 2-24 攪拌式結晶育成装置の模式図

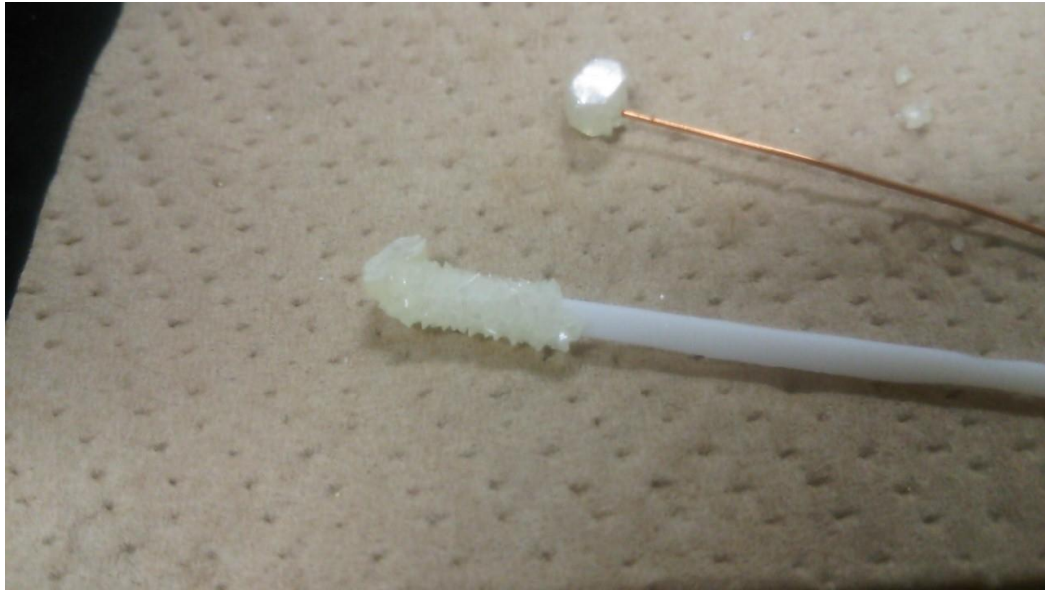


図 2-25 攪拌式結晶育成装置で育成した CuI 結晶

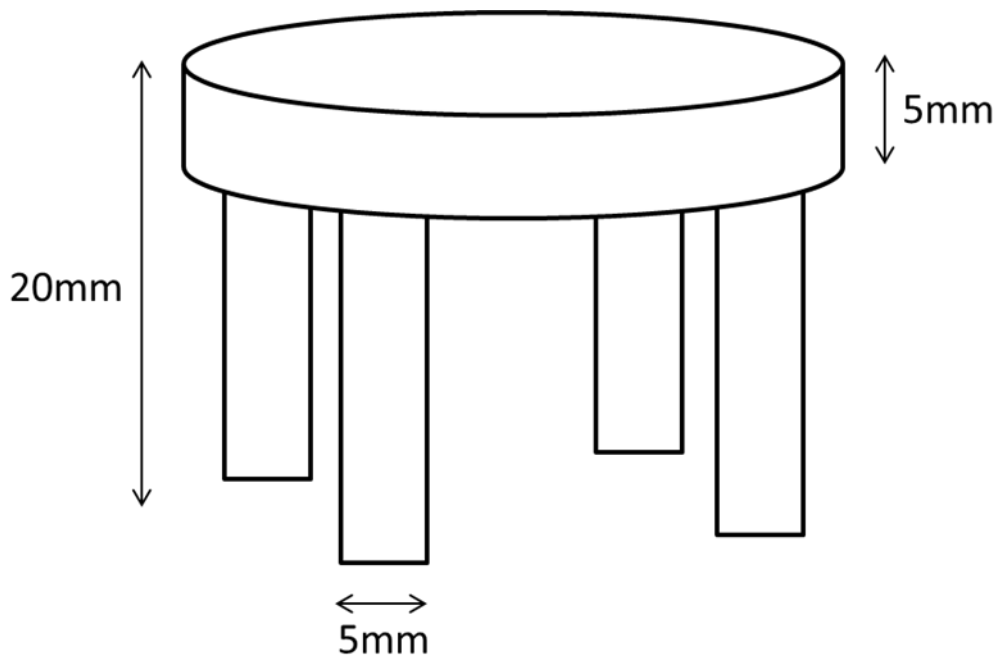


図 2-26 バッフル支持台

攪拌式結晶育成装置によってヨウ化銅の単結晶育成に成功したが長時間育成を続けているとバッフルの開口部が析出した結晶によって詰まるという問題が発生した。そこでバッフルの素材を変えることによってバッフルに対する結晶の付着を抑制することを考えた。バッフルの素材は PTFE、金属銅、ガラスの 3 種類を検討した。PEFT は丸棒から 5 mm 程度の厚さを切り出し 400 番の研磨紙で仕上げた。その後超音波彫刻刀を用いて直径を 35.6 mm に調節し、図 2-24 右図のように長方形の穴をあけた。銅板は厚さ 0.3 mm のものを金切りはさみで型紙通りに切り出してバッフルとした。ガラスはガラスカッターで 35.6 mm×35.6 mm の正方形に切り出したのちにダイヤモンド砥粒の付いたリューターで削り出して作製した。バッフルを支える台座は直径 26 mm のポリプロピレン製のパイプを長さ 2 cm に切り出して図 2-26 のような形に加工した。作製したバッフルの写真を図 2-27 に示す。各素材のバッフルを結晶育成用の容器に入れ、ホットプレート温度 100℃、スターラーの回転数を 600 rpm の条件下で結晶育成を 3 日行った。3 日後のバッフルの様子を図 2-28 に示す。PTFE と銅のバッフルは表面がヨウ化銅の多結晶でおおわれていることが分かる。一方でガラスバッフルには結晶の析出は少なかった。この理由については次の項で詳しく議論することにする。よってバッフルの素材はガラスが最も適していると結論した。このガラスバッフルを採用した攪拌式結晶育成装置で 8 日間育成したヨウ化銅単結晶の写真を図 2-29 に示す。一辺が約 8 mm の立方体結晶を得ることが出来た。

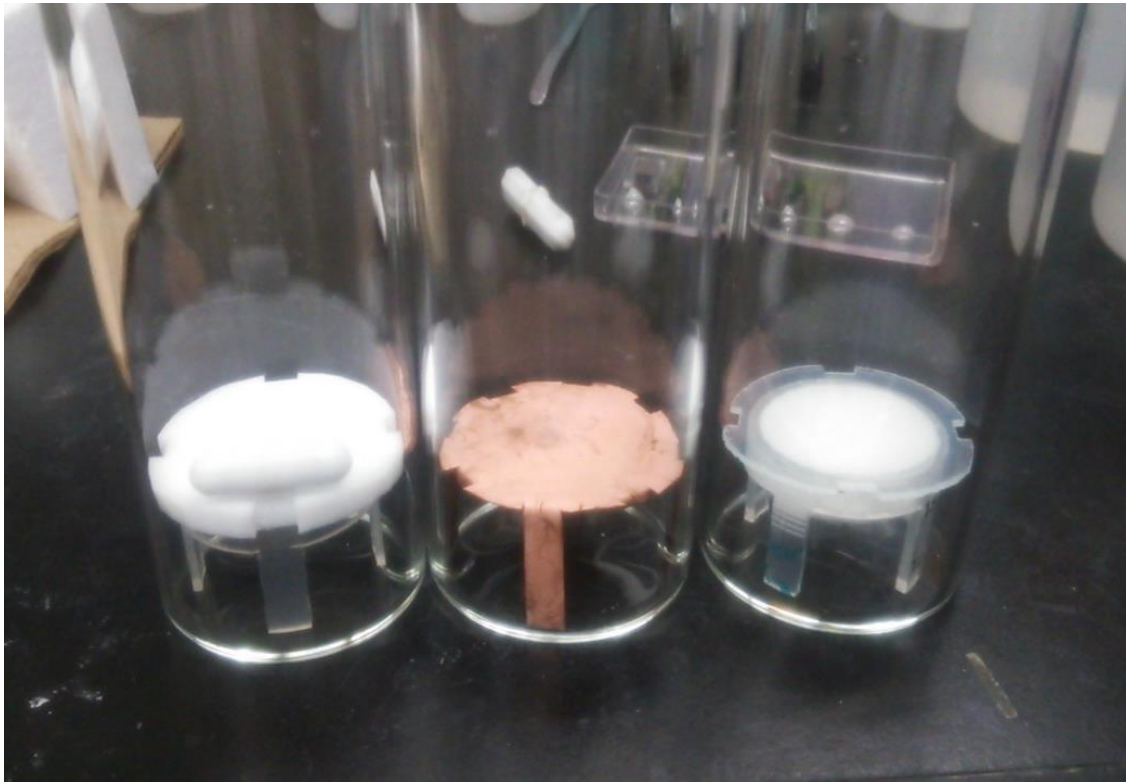


図 2-27 異なる素材のバッフル(左から PTFE, 金属銅, ガラス)



図 2-28 結晶育成後のバッフルの表面 (左から PTFE, 金属銅, ガラス)



図 2-29 ヨウ化銅結晶

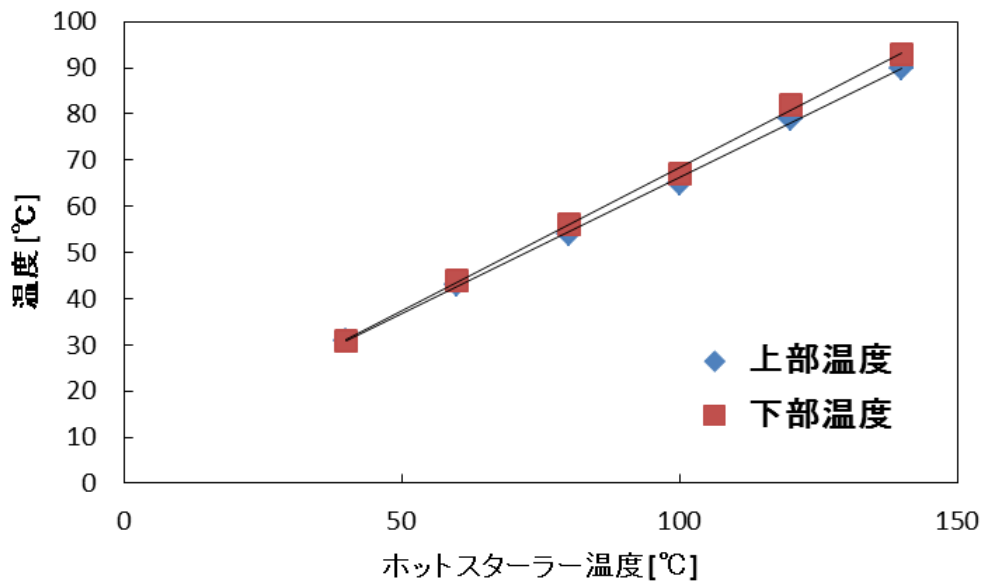


図 2-30 攪拌式結晶育成容器の上部温度と下部温度のホットプレート温度依存性

結晶育成時の過飽和度を計算するためにホットプレート温度ごとの結晶育成装置の上部（低温部）と下部（高温部）の温度を測定した。6 mol/L NH<sub>4</sub>I 水溶液を 70 mL 結晶育成装置に入れ、K 熱電対を容器の下部、上部にそれぞれ 1 つずつ設置し流動パラフィンを 5mm の厚さまで入れふたを閉めた。攪拌子の回転速度は 600 rpm とした。ホットスターラーの温度設定を 40, 60, 80, 100, 120, 140°C に設定して温度が定常状態になるまで（約 2 時間）待ってから上部と下部の温度を記録した。図 2-30 に測定結果を示す。この測定結果から溶液の温度直線の傾きと切片を求めた。その結果、容器の上部温度（低温部） $T_{Low}$  と下部温度（高温部） $T_{High}$  はホットプレートの表面温度  $T_{set}$  と次の関係にあることが明らかになった。

#### Equation 2-1

$$T_{Low} = 0.591T_{set} + 7.11$$

#### Equation 2-2

$$T_{High} = 0.621T_{set} + 6.24$$

この関係式を用いることによって任意のホットプレート温度を指定した際の溶液の温度、温度差、過飽和度を求めることができる。

ホットプレートの温度を 80, 90, 100, 110°C に設定した条件でそれぞれヨウ化銅の単結晶を育成して成長速度や結晶の品質について調べた。攪拌式結晶育成装置にヨウ化銅粉末 30 g と 6 mol/L NH<sub>4</sub>I, 0.02 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 水溶液を入れテフロン攪拌子（2 cm）を入れた後に流動パラフィンを 5 mm の厚さまで注いだ。この容器をそれぞれの設定温度のホットスターラーに載せて 24 時間攪拌を行った。この時の回転速度は 600 rpm である。24 時間後にエナメル被覆銅線に種結晶を接着したものを吊るし封をした。この状態で 5 日間結晶育成を行った。得られた結晶の様子を図 2-31 に示す。5~10mm 程度の大きさの立方体状の結晶が得られた。また、結晶を粉碎した粉末に関して粉末 XRD 測定を行った（図 2-32）。その結果、得られた結晶は  $\gamma$ -CuI 相であることが明らかになった。また結晶の組成を確認するために XPS と EDX 測定を行った。チャンバーに試料を入れた直後の測定では酸素のピークが観測されたがこれは吸着酸素によるものであると考えられる。1 日真空チャンバー内で保持した後測定を行った結果、銅とヨウ素のピークのみ観測された。図 2-33 に XPS による銅の 2p 軌道とヨウ素の 3d 軌道を示す。銅の 2p 軌道が分裂しておらずシングルピークであるので混合原子価ではないことが明らかになった。また定量分析の結果、銅とヨウ素はおおよそ 1:1 であることが確認された。図 2-34 に EDX スペクトルを示す。EDX においても銅とヨウ素のピークのみが確認された。また、ホットプレートの設定温度が 80°C、90°C、100°C、110°C の試料と攪拌機能が無い結晶育成装置で育成した結晶（図中の tetra ラベル）について EDX による Cu/I 比の定量分析を行った結果を図 2-35

に示す。どのサンプルにおいても Cu/I 比は 1 であることが明らかになった。さらに 80°C の設定温度で育成した結晶を立方体の辺に沿って切り出したものを図 2-36 に示す。結晶性を調べるためにこの切り出された基板に対して CuI(111)面反射の極点図測定を行った。その結果を図 2-37 に示す。(111)面反射の極点図においてスポットが 4 点のみ確認されたため、この試料が単結晶であることが明らかになった。また、(111)面反射のスポットが 4 回回転対称を持つことから切り出した面が(001)面であることが明らかになった。

また、結晶の成長速度と過飽和度の関係を明らかにするために結晶育成時の過飽和度の計算を行った。過飽和度は溶解度曲線と容器の上部温度・下部温度から計算した (表 2-1)。

ホットプレート温度を 80°C, 90°C, 100°C, 110°C に設定し育成した結晶の 3 辺の長さの平均はそれぞれ 6.18 mm, 5.87 mm, 6.10 mm, 8.38 mm であった。これを育成日数で割ることによって成長速度[mm/day]を算出した。成長速度を溶液の過飽和度に対してプロットしたグラフを図 2-38 に示す。

おおむね過飽和度の上昇に伴い成長速度も上昇している。結晶の見た目は過飽和度の低い試料ほど透明で綺麗であった。また、過飽和度が上がるにしたがって白い濁りがみられるようになった。これは成長速度が速すぎることによって液滴などを結晶内に取り込んでしまった結果だと考えられる。

また、結晶育成の期間を延ばすことによってより図 2-39 に示すようなより大型の結晶が育成できることを確認した。図 2-39 (b)の結晶は  $9.4 \times 12.1 \times 14.1 \text{ mm}^3$  の大きさであり。本文執筆時では世界最大のヨウ化銅単結晶である。

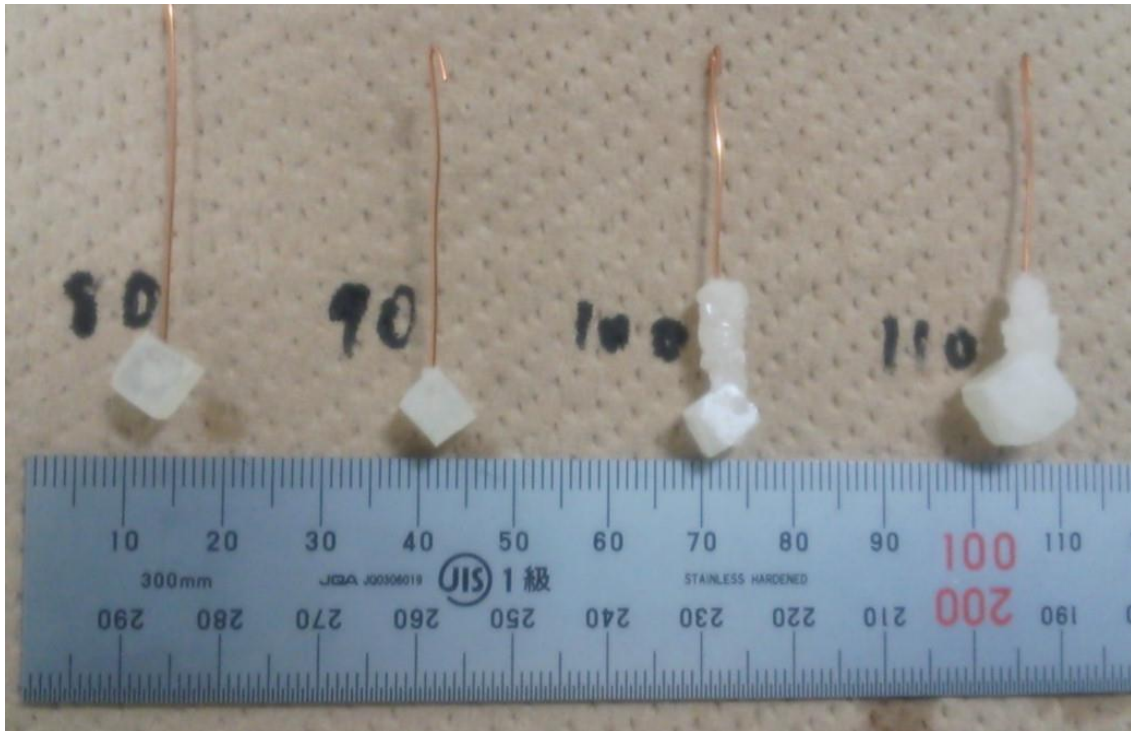


図 2-31 様々なホットプレート温度で育成された CuI 結晶 (左から 80, 90, 100, 110°C)

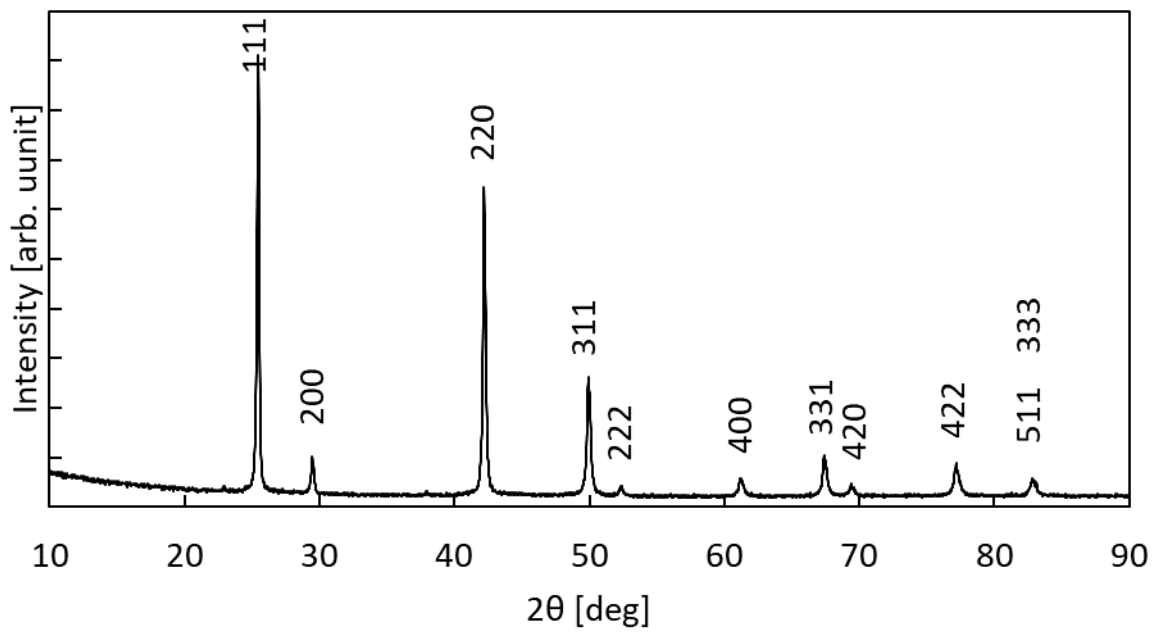


図 2-32 粉碎した結晶の粉末 XRD

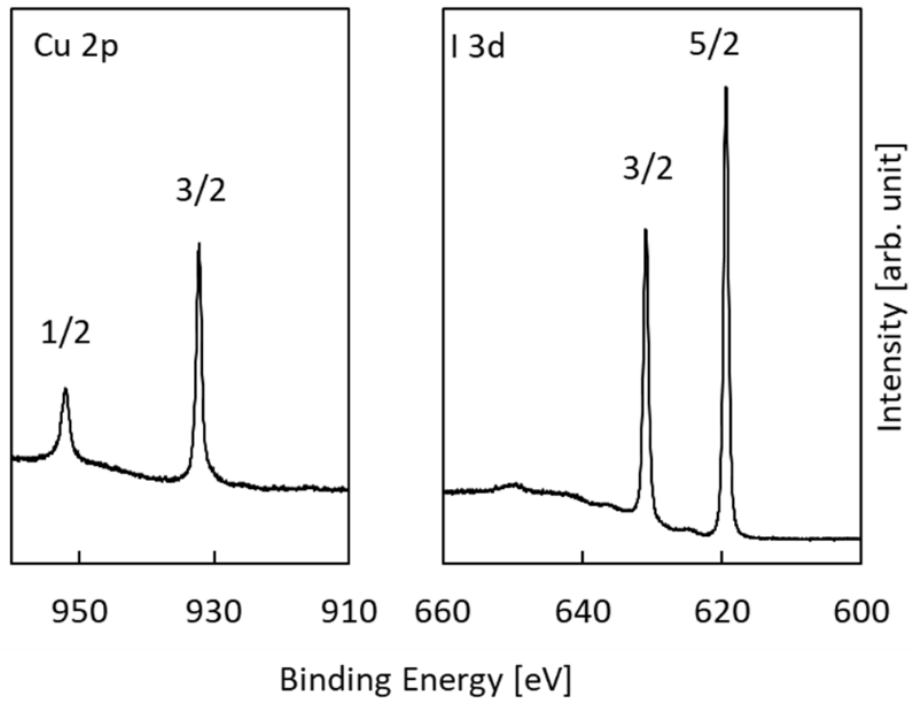


図 2-33 育成した結晶の XPS スペクトル

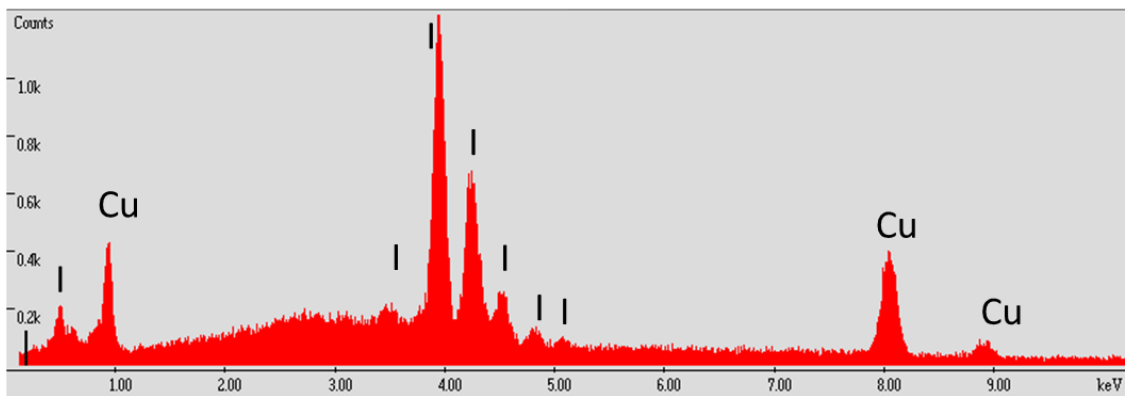


図 2-34 育成した結晶の EDX スペクトル

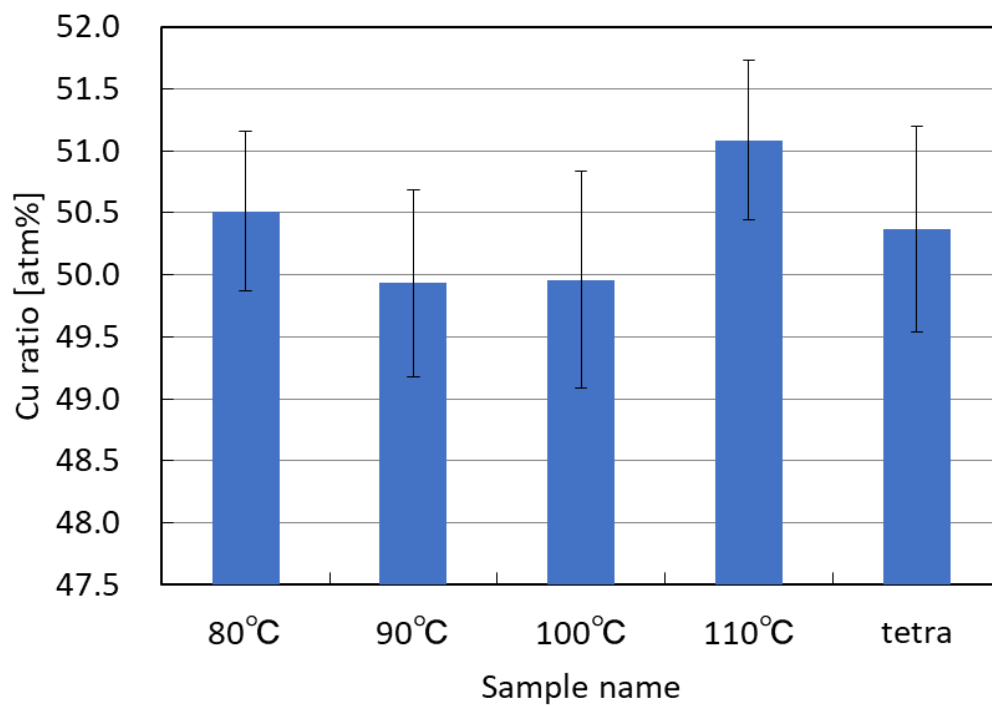


図 2-35 各設定温度で育成した結晶の EDX による組成分析結果

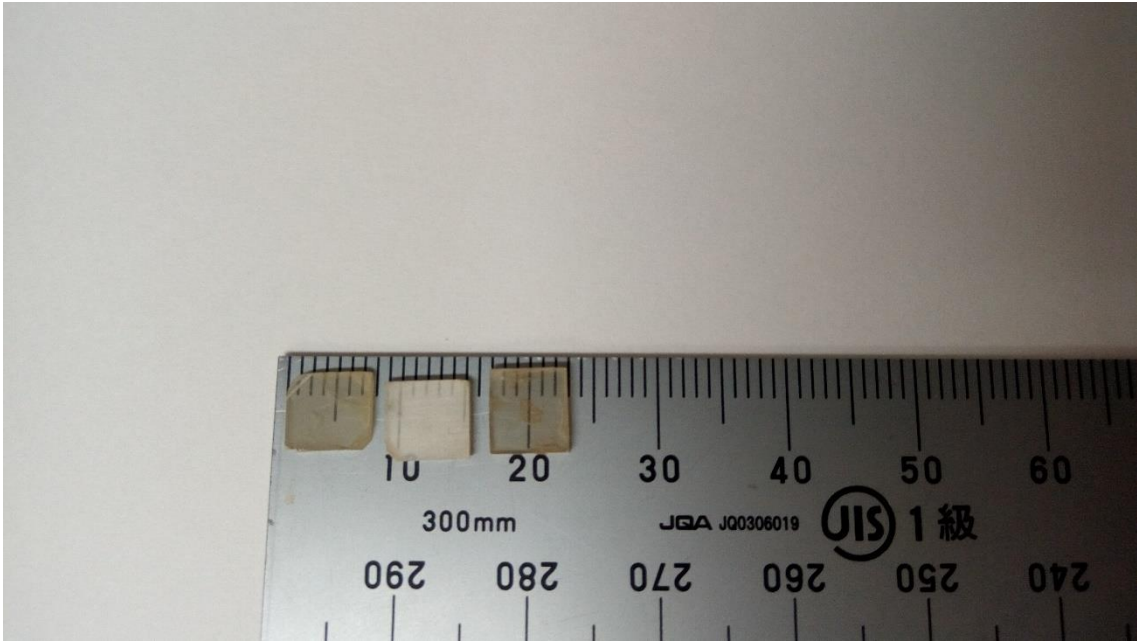


図 2-36 立方体の面に対して平行に切り出した結晶

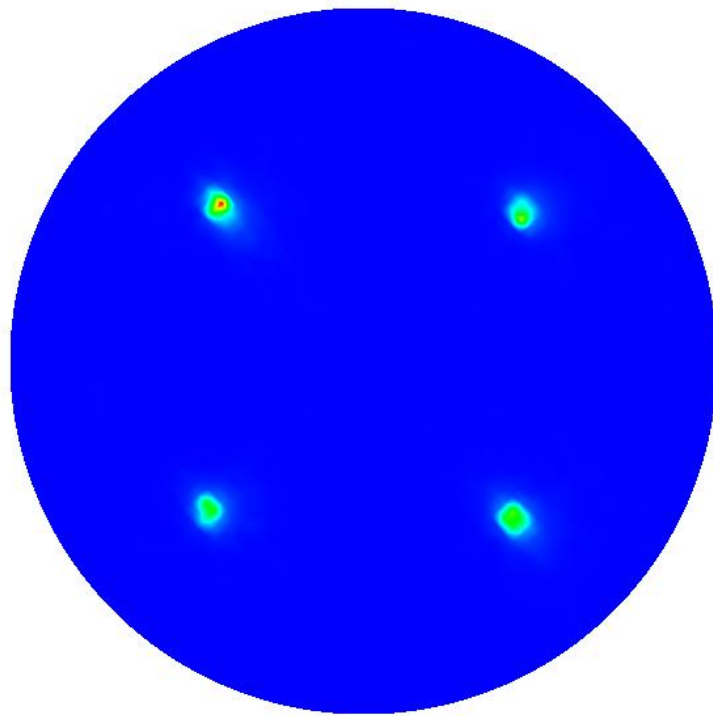


図 2-37 設定温度 80°Cで育成された CuI 結晶の(111)面反射の極点図

表 2-1 ホットプレート温度と過飽和度の関係

ホットプレート温度°C	80	90	100	110
上部温度°C	54.4	60.3	66.2	72.2
温度差 K	1.5	1.8	2.1	2.4
過飽和度%	0.6	0.9	1.2	1.5

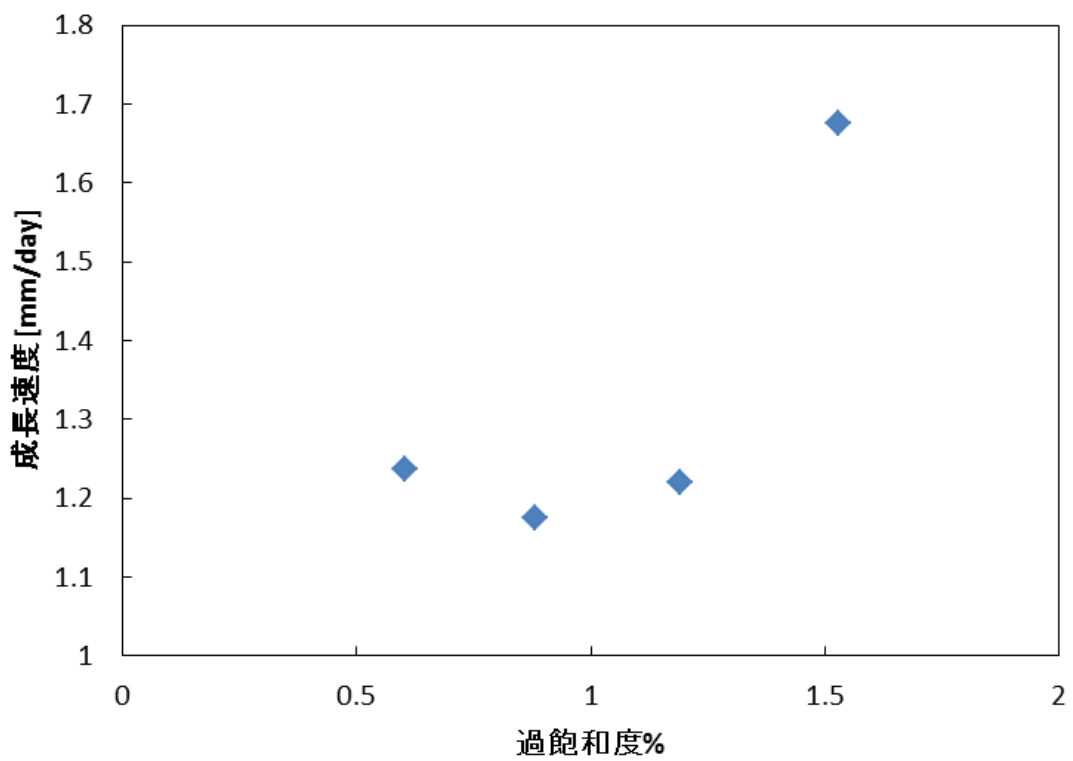


図 2-38 過飽和度と成長速度の関係

(a) 14 days

(b) 68 days



図 2-39 長期間育成したヨウ化銅単結晶、14日育成(a)と68日育成(b)。

## 2.8. ヨウ化銅の濡れ性と結晶育成の関連

バッフルの材質によってヨウ化銅の不均一核生成の発生確率に大きな差があったことを「2.7 攪拌機能付き結晶育成装置による育成」で明らかにした。本項ではヨウ化銅の水に対する濡れ性から不均一核生成の発生確率に対する考察を行う。「2.2 温度差法による単結晶育成の原理」の式 2-21 から不均一核生成の発生確率は結晶と基板の濡れ性が高いほど高くなることから分かる。具体的には基板に対する結晶の濡れ性を厳密に議論するためには結晶/基板間の界面エネルギー、結晶/溶液間の界面エネルギー、溶液/基板間の界面エネルギーの3つを求める必要があるが、一般的に固体が関与する場合の表面エネルギーの実験的な測定は非常に難しい。特に固体-固体界面の界面エネルギーに関しては確立した手法が存在しない。そこで本研究では固体の親水性に着目した定性的な議論を行う。異なる二つの物質を接合したとき、その接合面の界面エネルギーはそれぞれの物質の表面エネルギーの和から相互作用エネルギーを引いた値となる。この相互作用エネルギーは接合された物質の性質が似ているほど大きくなるため、似た性質を持つ物質間での界面エネルギーは小さくなると考えられる。例えば親水性の材料同士は水素結合や永久双極子によって相互作用するため界面エネルギーが小さくなるが、親水性の材料と疎水性の材料の界面エネルギーでは相互作用はファンデルワールス力が支配的となるので界面エネルギーは大きくなる。

ヨウ化銅がガラスバッフルよりも PTFE バッフルに析出しやすいことが「2.7 攪拌機能付き結晶育成装置による育成」で明らかになったが、これはヨウ化銅が PTFE と同様に疎水的であるために PTFE/ヨウ化銅界面の界面エネルギーが低く、不均一核生成確率が高くなっているためであると考えられる。そこでヨウ化銅単結晶の代表的な面方位 ((111)面, (-1-1-1)面, (001)面) に対して水とジヨードメタンの接触角を測定し、ヨウ化銅の親水性を評価した。水の液量は  $0.1 \mu\text{L}$ 、ジヨードメタンの液量は  $0.05 \mu\text{L}$  でそれぞれ 5 回測定を行った。5 回の測定の平均値を接触角とした。

図 2-40 はヨウ化銅(-1-1-1)面上の水滴の写真である。この時の接触角は  $55.9^\circ$  であり比較的水に対する濡れ性が高いと言える。一方で図 2-41 はヨウ化銅(111)面上の水滴である。(111)面では  $75.6^\circ$  と高い接触角を示し、疎水的な面であることが明らかになった。また、図 2-42 はヨウ化銅(001)面上の水滴であり(111)面と(-1-1-1)面の間程度の接触角を示した。水の接触角とジヨードメタンの接触角の測定結果のまとめを表 2-2 に示す。(111)面と(-1-1-1)面で水の接触角が大きく違うのに対して、ジヨードメタンの接触角はほとんど変わらなかった。これは(111)面と(-1-1-1)面においてファンデルワールス相互作用は同等程度だが水素結合や永久双極子による相互作用の強さに違いがあることを示している。また(001)面では(111)面よりもジヨードメタンの接触角が小さかったが、これは(001)面とジヨードメタンのファンデルワールス力などの相互作用が(111)面等よりも強いことを示唆している。

接触角の測定結果からヨウ化銅の(111)面は疎水的であり、疎水的な材料の表面に析出しやすい可能性が示唆された。実際にバッフル上に不均一核生成した結晶を観察すると(111)

面でバッフルと接触している結晶が多かった。よって PTFE に不均一核生成が発生しやすい原因はヨウ化銅の(111)面が疎水的であることによると考えられる。また、攪拌機能が無い結晶育成装置によって育成された結晶は(-1-1-1)面を露出した形態であったが、これは(-1-1-1)面の親水性によって説明できる。

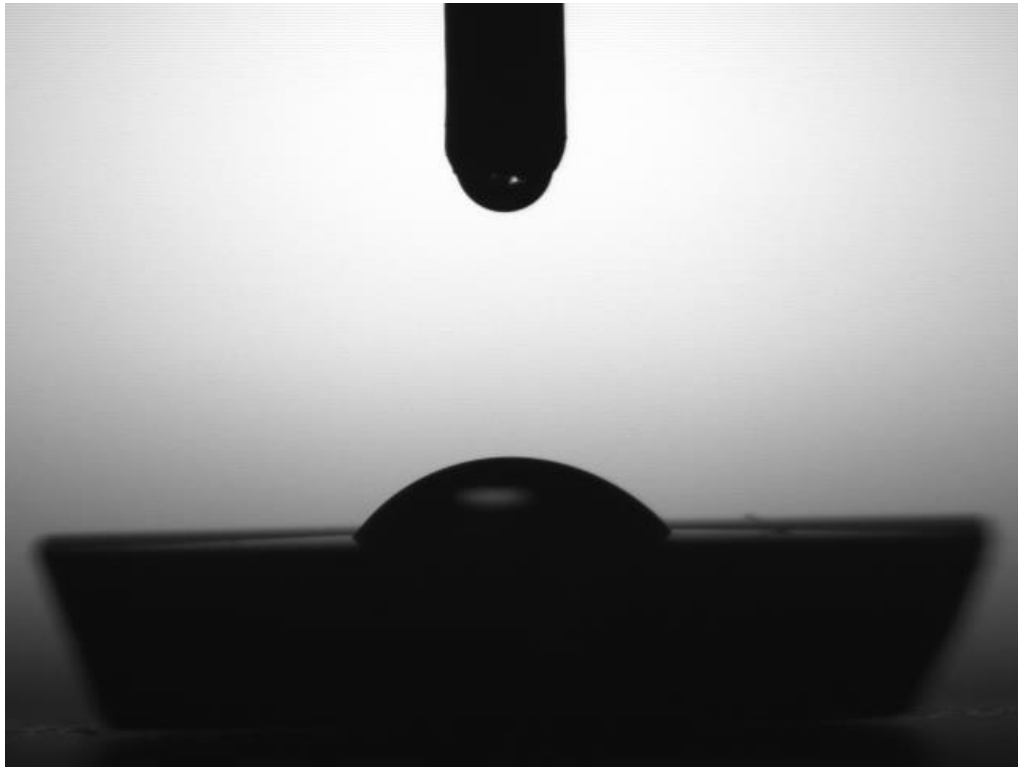


図 2-40 CuI(-1-1-1)面状の水滴

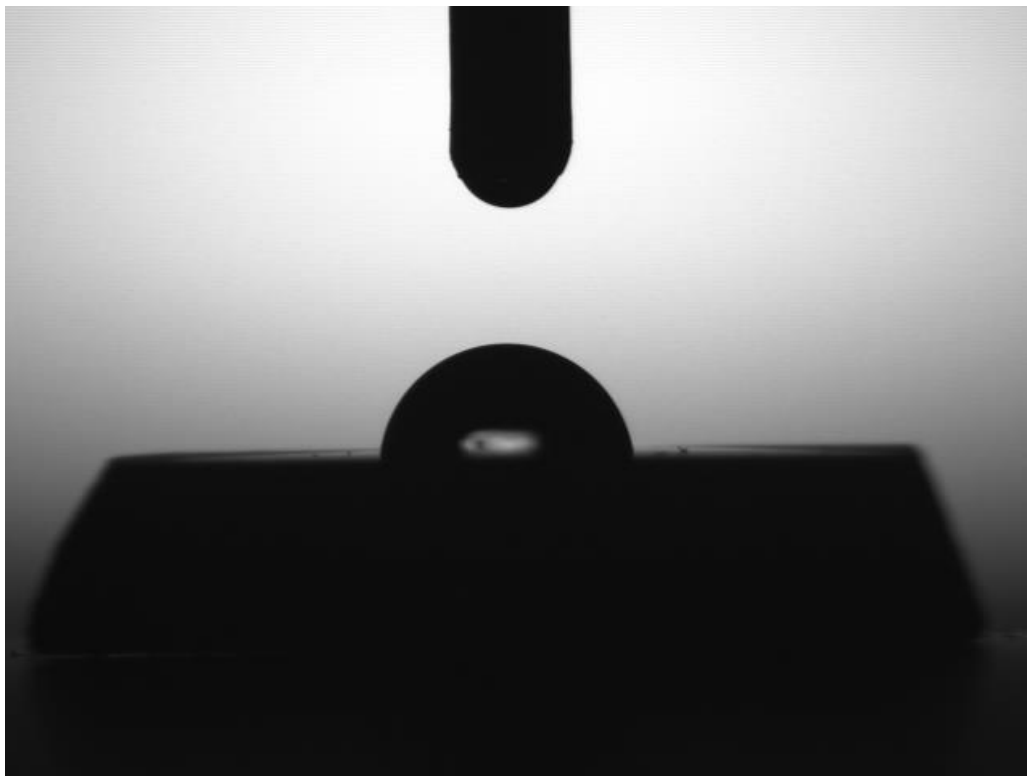


図 2-41 CuI(111)面状の水滴

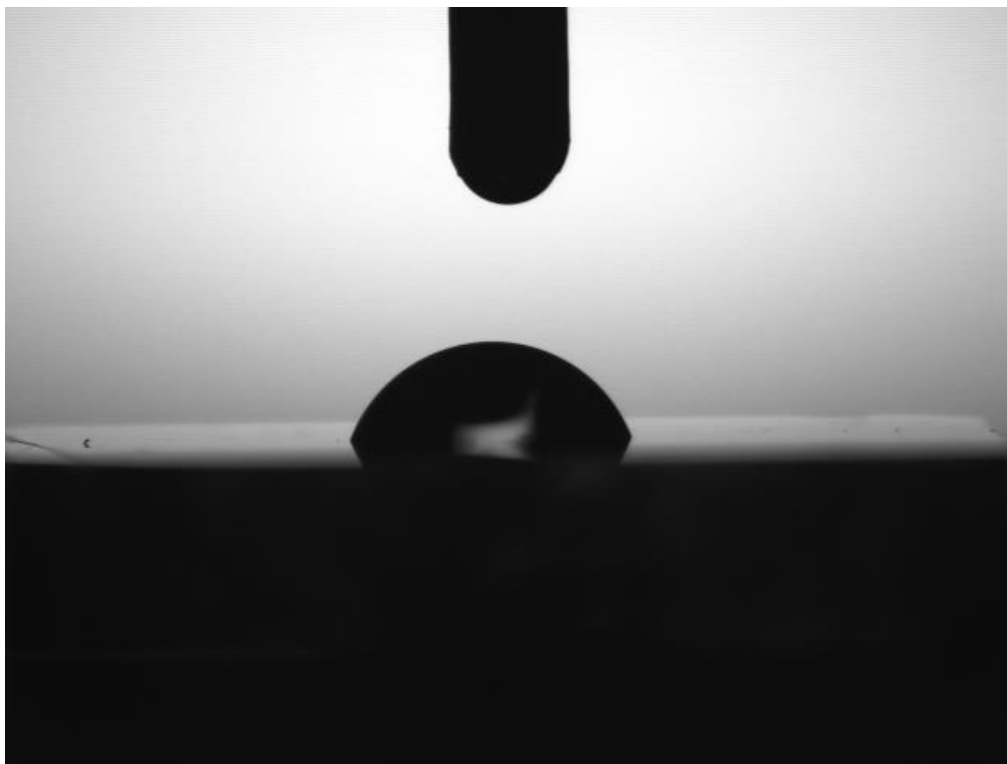


図 2-42 CuI(001)面上の水滴

表 2-2 ヨウ化銅の各面方位に対する接触角(°)

	H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>
CuI(100)	68.7	27.2
CuI(-1-1-1)	55.9	36.2
CuI(111)	75.6	36.6

## 2.9. 結言

本章ではヨウ化銅の大型単結晶を簡便に作製するために温度差法による結晶育成を試みた。温度差法によってヨウ化銅の結晶育成を行うにあたって、初めにヨウ化銅の水中での熱力学安定性を調べるために、PHREEQC および PHREEPLOT を用いてヨウ化物イオン共存下での銅の E-pH 図を計算した。その結果、ヨウ化銅は酸性溶液で安定であり中性および塩基性では酸化銅に変化してしまうことが明らかになった。また実際に中性の溶液ではヨウ化銅の一部が酸化銅に変化する様子が確認された一方、酸性のヨウ化アンモニウム水溶液中ではヨウ化銅は安定であることを確認した。次にヨウ化アンモニウム水溶液に対するヨウ化銅の溶解度曲線を乾燥重量法によって測定し、温度差法が適用できるか調査した。その結果、ヨウ化アンモニウム水溶液に対してヨウ化銅の溶解度曲線は正の傾きを有することが明らかになり、温度差法が適用可能であることが明らかになった。また溶解度曲線が明らかになったことにより結晶成長速度を決定する重要な因子である過飽和度を計算することが可能となった。また、ヨウ化アンモニウム水溶液は空気中の酸素による酸化を受けて褐色の三ヨウ化物イオンを生じるという問題が明らかになった。これを解決するために流動パラフィンによる封止と亜硫酸ナトリウムの添加が効果的であることを明らかにした。これらの育成に必要な知見を得たのちに、小型の試験管を用いて攪拌を行わない温度差法による結晶育成を行った。その結果、正四面体状の単結晶が得られたが、育成用の溶液と流動パラフィンとの境界に多結晶化が見られた。これは流動パラフィンとの境界付近では外部から急冷されることによって局所的に過飽和度が高くなっているためであると考えられる。また、より大型の結晶を育成するために、育成容器の直径が大きな系で育成を行ったが、壁面への核生成が優先的に発生し、容器の中心付近に設置した結晶は成長しなかった。対流経路を観察した結果、中心部の溶液は冷却されていないために結晶成長が起こらなかったと推測された。そこで攪拌機能を有する結晶育成装置を作製し、結晶育成を行ったところ容器の中心付近に設置した結晶でも成長することが明らかになった。攪拌式の結晶育成装置では溶液の上下に温度差をつけるためにバッフルと呼ばれる仕切り板を用いているが、PTFE製のバッフルではバッフルに対するヨウ化銅の不均一核生成が多かった。一方でガラス製のバッフルを用いる場合は核生成が抑制できた。これはヨウ化銅の(111)面が疎水性であるために、疎水性である PTFE との親和性が高いためであると考えられる。最後に攪拌式結晶育成装置を用いて結晶成長速度の過飽和度依存性を測定した結果、過飽和度が 0.6~1.2% 程度の場合は結晶成長速度が 1.2 mm/day 程度であるのに対して過飽和度が 1.5% の場合は 1.7mm/day と高速に成長することが明らかになった。しかし、高速に成長した結晶は液滴などを取り込むことによって濁る傾向にあるため、0.6~1.2% 程度の過飽和度が結晶育成に適していると結論付けた。

本研究では大型のヨウ化銅単結晶を育成することで単結晶を用いた正確な物性の測定を次章以降で可能にした。また、本研究で開発した単一容器を用い、攪拌機構を備えた温度差法はヨウ化銅のみならず様々な水溶性結晶に応用が可能であり、水溶性物質の大型結晶育

成技術に貢献するものでもある。特に本手法は非常に簡便な設備で大型結晶の育成が可能であるため、ラボレベルでの結晶の試作という用途では 2 槽式の温度差法や水熱合成法などの方法よりも使いやすいと考えられる。

## 2.10. 引用文献

- (1) Miyake, S.; Hoshino, S.; Takenaka, T. On the Phase Transition in Cuprous Iodide. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1952, pp 19–24.
- (2) Schwab, C.; Goltzene, A. Cuprous Halides. *Prog. Cryst. Growth Charact.* **1982**, *5* (3), 233–276.
- (3) Gu, M.; Wang, D. X.; Huang, Y. T.; Zhang, R. Growing CuI Crystals with Decomplexation Method Modified by Concentration Programming. *Cryst. Res. Technol.* **2004**, *39* (12), 1104–1107.
- (4) Pan, J.; Yang, S.; Li, Y.; Han, L.; Li, X.; Cui, Y. CuI Crystal Growth in Acetonitrile Solvent by the Cycle-Evaporation Method. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9* (9), 3825–3827.
- (5) Gu, M.; Gao, P.; Liu, X.-L.; Huang, S.-M.; Liu, B.; Ni, C.; Xu, R.-K.; Ning, J. Crystal Growth and Characterization of CuI Single Crystals by Solvent Evaporation Technique. *Mater. Res. Bull.* **2010**, *45* (5), 636–639.
- (6) Gu, M.; Gao, P.; Liu, X.-L.; Huang, S.-M.; Liu, B.; Ni, C.; Xu, R.-K.; Ning, J.-M. The Influence of Concentration and Supersaturation Ratio of CuI·HI on CuI Crystal Growth by Decomplexation Method. *Cryst. Res. Technol.* **2010**, *45* (4), 365–370.
- (7) Chen, D.; Wang, Y.; Lin, Z.; Huang, J.; Chen, X.; Pan, D.; Huang, F. Growth Strategy and Physical Properties of the High Mobility P-Type Cui Crystal. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10* (5), 2057–2060.
- (8) Pan, J.; Lou, B.; Zhang, J.; Luo, H.; Pan, J.  $\gamma$ -CuI Crystal Growth in Ionic Liquids by the Oxygen-Free Cooling Method. *J. Cryst. Growth* **2014**, *388*, 1–4.
- (9) Lv, Y.; Xu, Z.; Ye, L.; Zhang, Z.; Su, G.; Zhuang, X. Large  $\gamma$ -CuI Semiconductor Single Crystal Growth by a Temperature Reduction Method from an NH<sub>4</sub>I Aqueous Solution. *CrystEngComm* **2015**, *17* (4), 862–867.
- (10) Zhang, Z.; Zheng, W.; Chen, A.; Ding, K.; Huang, F. Crystal Growth of  $\alpha$ -HgI<sub>2</sub> by the Temperature Difference Method for High Sensitivity X-Ray Detection. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15* (7), 3383–3387.
- (11) Wan, S.; Guo, F.; Zhang, Y.; Zheng, W.; Zhang, Y.; Qian, Y. CuBr Crystal Growth in Ethylene Glycol Solvent by the 2004. *Cryst. Growth Des.* **2004**, *4* (3), 413–414.
- (12) Nakatsuka, M.; Fujioka, K.; Kanabe, T.; Fujita, H. Rapid Growth over 50 Mm/Day of Water-Soluble KDP Crystal. *J. Cryst. Growth* **1997**, *171* (3–4), 531–537.
- (13) Grundmann, M.; Schein, F. L.; Lorenz, M.; Böntgen, T.; Lenzner, J.; Von Wenckstern, H. Cuprous Iodide - A p-Type Transparent Semiconductor: History and Novel Applications. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2013**, *210* (9), 1671–1703.

### 3. ヨウ化銅単結晶の物性評価

#### 3.1. 緒言

ヨウ化銅の半導体物性は現在不明な部分が多く、特にイオン化ポテンシャル、アクセプター準位などの元素固有の性質が測定されていない。これらを正確に決定するためには単結晶試料による測定が必要であるため、2章ではヨウ化銅の単結晶育成を行った。本章では単結晶を用いてイオン化ポテンシャル、アクセプター準位の決定を行った。また、移動度やキャリア密度、吸光度などの物性に関しては薄膜を用いた研究がなされているが、物質本来の性質を反映した値を得るためにはやはり単結晶による測定が必要である。したがってこれらの物性の測定も行った。

#### 3.2. 透過率の評価

ヨウ化銅を透明半導体として利用するうえで透過率および吸光度は重要な物性である。そこで攪拌式結晶育成装置を用いて育成した単結晶を 0.59mm の厚さで(001)面に沿って切り出したものの透過率測定を行い、透過率と吸光度スペクトルを求めた。透過率スペクトルを計算する際には正反射スペクトルによる補正を加えた。真の透過率  $T'$  は見かけの透過率  $T$  と見かけの正反射率  $R$  を用いて次のようにあらわされる。

#### 数式 3-1

$$T' = \frac{T}{1 - R}$$

図 3-1 はヨウ化銅の透過スペクトルである。410nm 以上の可視域で 70%程度の透過率を示し、透明であることが明らかになった。この結果からヨウ化銅は透明半導体としての利用価値が高いと言える。徐冷法で作製したヨウ化銅単結晶 (厚さ 1 mm) の透過率は約 80%であることが報告されているが、本研究で得られた透過率も既往の報告と近い値を示した。<sup>1</sup> また、500nm 付近で若干の吸収が見られるが、これは結晶内の点欠陥によるものであると考えられる。点欠陥による光吸収については4章で詳細に解説する。また、透過スペクトルからランベルト・ベールの法則を用いて吸光度スペクトルを計算した。その際、横軸は波長から光子エネルギーに変換した。結果を図 3-2 に示す。3 eV 付近から吸光度が立ち上がっておりバンド間遷移によって光を吸収していることが分かる。通常は  $\text{tauc-plot}$  によってバンドギャップを求めるが、ヨウ化銅ではバンドギャップエネルギー付近に欠陥による吸収が見られたため、この方法では正確にバンドギャップの値を決定することはできないと考えた。そこで蛍光スペクトルによるバンドギャップの決定を行った。励起波長は 330nm を用い、2次光を除去するためにカットオフフィルタを用いた。ヨウ化銅単結晶の蛍光スペクトルを図 3-3 に示す。ヨウ化銅は 3つの蛍光ピークを示したがバンド間遷移による蛍光は

最も高エネルギー側に現れる。よってヨウ化銅単結晶のバンドギャップは 3.0 eV であることが明らかになった。先行研究においてもヨウ化銅の蛍光スペクトルはバンド間遷移以外に 2 つの蛍光ピークを示し、本研究の結果と一致する。<sup>2-4</sup> また、ヨウ化銅のバンドギャップの報告は 3.1 eV という報告もあるものの、<sup>5</sup> 近年では 3.0 eV という報告が多く、<sup>6-10</sup> 本研究の結果と一致する。

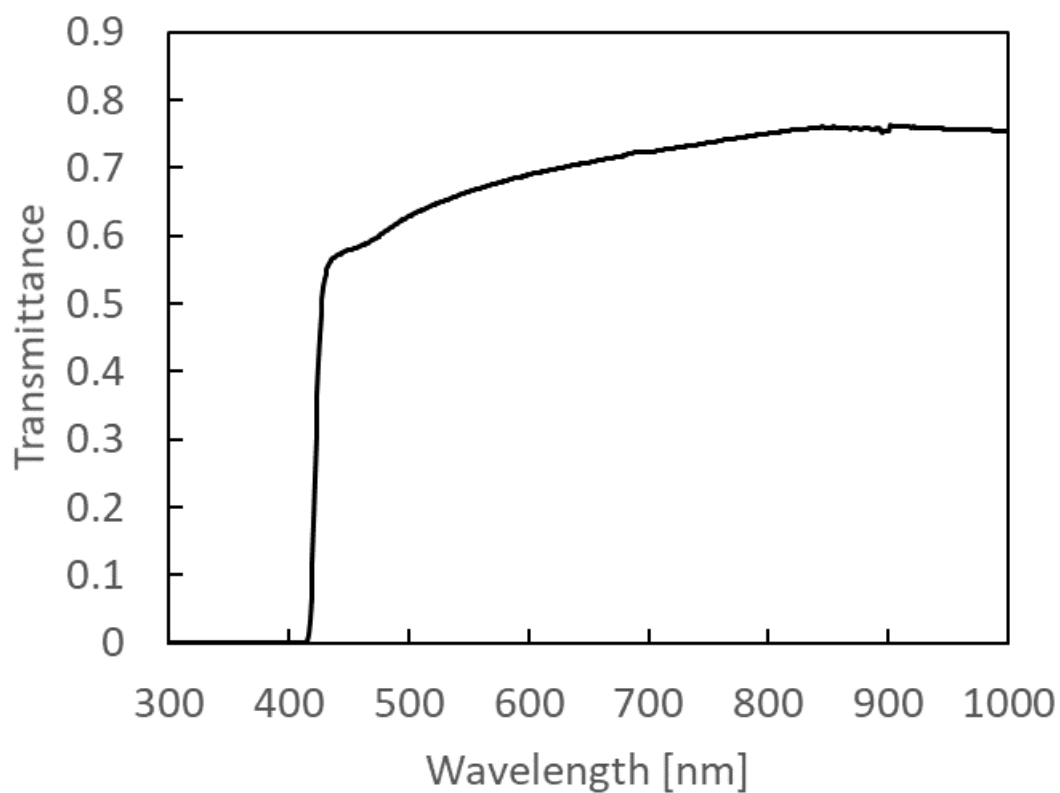


図 3-1 ヨウ化銅の透過率スペクトル

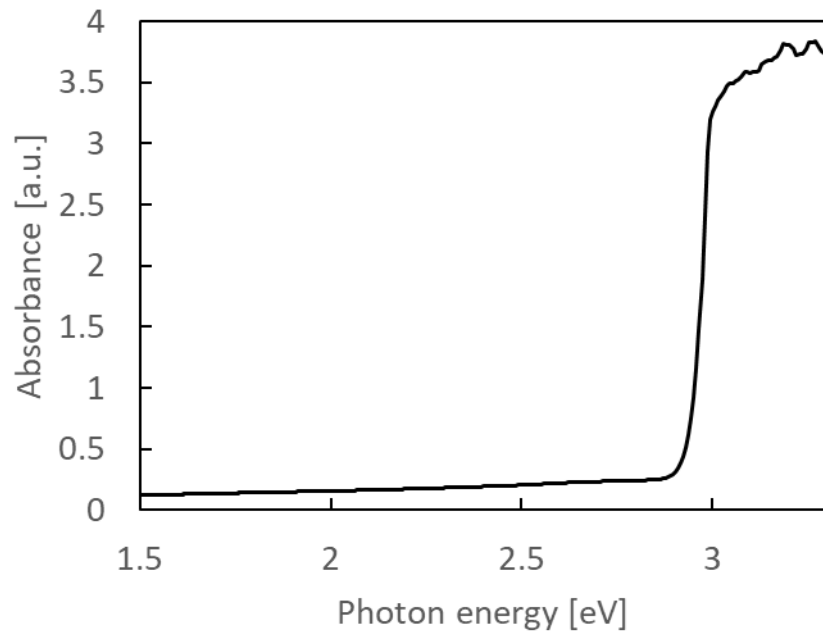


図 3-2 ヨウ化銅の吸光度スペクトル

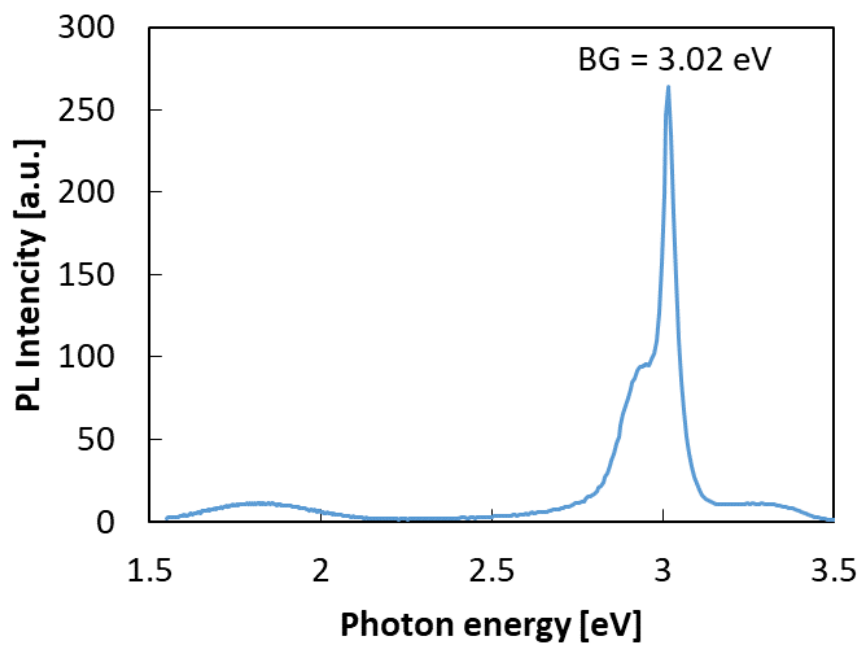


図 3-3 ヨウ化銅の蛍光スペクトル

### 3.3. イオン化ポテンシャルの測定

半導体のイオン化ポテンシャルは価電子帯上端の電子を真空無限遠に移動させるときのエネルギーに等しい。つまり、真空基準の価電子帯上端のエネルギー準位を表している。真空基準の価電子帯上端のエネルギーは他の半導体材料とのヘテロ接合を形成する際に重要な物性である。太陽電池のヘテロ p-n 接合では p 型半導体と n 型半導体それぞれの価電子帯上端のエネルギー準位が近ければスムーズな正孔の移動が行われるが片方の価電子帯エネルギーが極端に高いと価電子帯エネルギーが高い方から低い方へは正孔が移動しにくくなる。そこで代表的な半導体材料については既に価電子帯および伝導体の真空基準のエネルギーが光電子分光法によって測定されており、デバイスの設計に活用されている。また、半導体を用いた光触媒の分野でも価電子帯や伝導体の位置は電気化学反応が起こるか否かを判断する材料として重要である。ヨウ化銅の価電子帯エネルギーに関する報告として、ヨウ化銅と n 型シリコンのヘテロダイオードの整流特性からヨウ化銅の価電子帯とシリコンの価電子帯のバンドオフセットを計算した例や多結晶薄膜での光電子分光測定例が挙げられる。しかし、この方法では多結晶ヨウ化銅を用いているため、面方位を規定したイオン化ポテンシャルは得られない。また、シリコンとヨウ化銅の界面に何らかの不純物による双極子が存在する可能性も考えられるため、光電子分光法による直接決定が求められている。

本研究ではヨウ化銅の(001)面に対する光電子分光測定を行い、ヨウ化銅の価電子帯位置を決定した。光電子分光は物質に X 線等の高エネルギーの光子を当て、その際に物質からはじき出された電子(光電子)のエネルギーを測定することによって物質の組成や価電子帯のエネルギーを得ることができる。光源としては高エネルギーの X 線が使用される場合と比較的低エネルギーの紫外線が使用される場合がある。前者は XPS と呼ばれ、主に元素固有のエネルギーを有する内殻の電子をイオン化させることによって元素分析などを行う目的で使用されることが多い。一方で後者は UPS と呼ばれ、入射エネルギーが小さいため、内殻電子を励起することができないため、価電子の観測に用いられる。

イオン化ポテンシャルを測定するために XPS/UPS のステージ上に図 3-4 のようにヨウ化銅(001)単結晶基板を設置した。この時、ヨウ化銅とその下にある金電極は接しており同じフェルミ準位を持っている。よって金電極の光電子を観測することによってヨウ化銅のフェルミ準位を測定することができる。また、ヨウ化銅から放出される光電子を観測することによって価電子帯のエネルギーを測定することができる。

はじめに 21.22 eV の紫外線を用いて UPS スペクトルを測定した。ヨウ化銅の UPS スペクトルの測定結果を図 3-5 に示す。グラフの横軸は束縛エネルギーであり、ヨウ化銅に接している金のフェルミ準位を 0 として表されている。束縛エネルギー 16.4 eV の付近で光電子の強度が急激に減衰している部分がカットオフエネルギーであり、これ以上深い準位は入射光のエネルギーが足りないため観測されない。入射光エネルギーからカットオフエネルギーを引くことによって真空基準でのヨウ化銅のフェルミ準位が -4.8 eV であると求まっ

た。また、本来であれば UPS スペクトルのフェルミ準位近傍（0 付近）を拡大すると価電子帯の状態密度を反映したスペクトルが得られ、価電子帯の上端のエネルギーが求められる。しかし、UPS の信号強度が低かったため価電子帯付近の UPS スペクトルは明瞭には確認できなかった。そこで XPS を用いて価電子帯の XPS スペクトルを測定した。X 線源には Al  $K\alpha$  線を使用した。図 3-6 はヨウ化銅の価電子帯付近の XPS スペクトルである。横軸は束縛エネルギーであり、ヨウ化銅のフェルミ準位を 0 としている。また XPS のベースラインは Shirley 法により補正した。価電子帯の XPS スペクトルに接線を引いて価電子帯上端のエネルギーを求める方法が一般的であるが価電子帯上部の XPS スペクトルが直線である保証がないため任意性が大きく残る方法である。

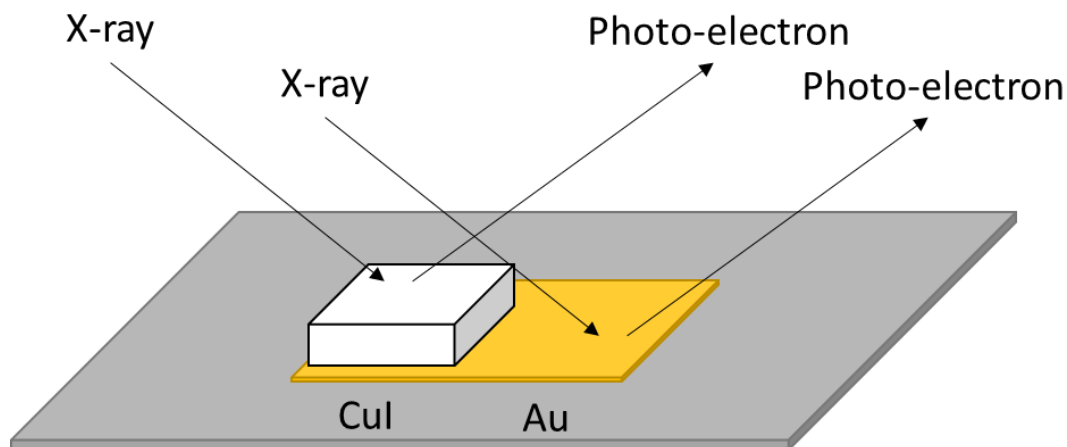


図 3-4 光電子分光測定に用いた試料の配置

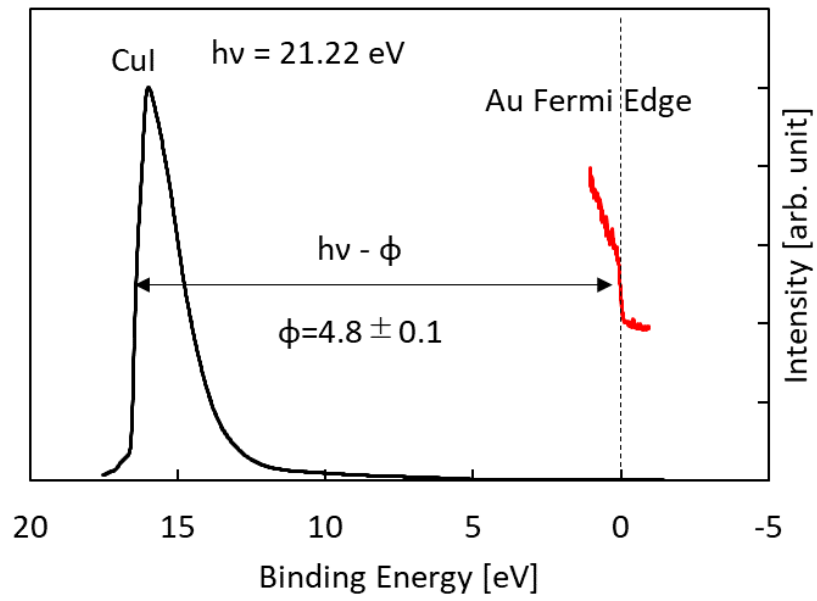


図 3-5 ヨウ化銅(001)面の UPS スペクトル

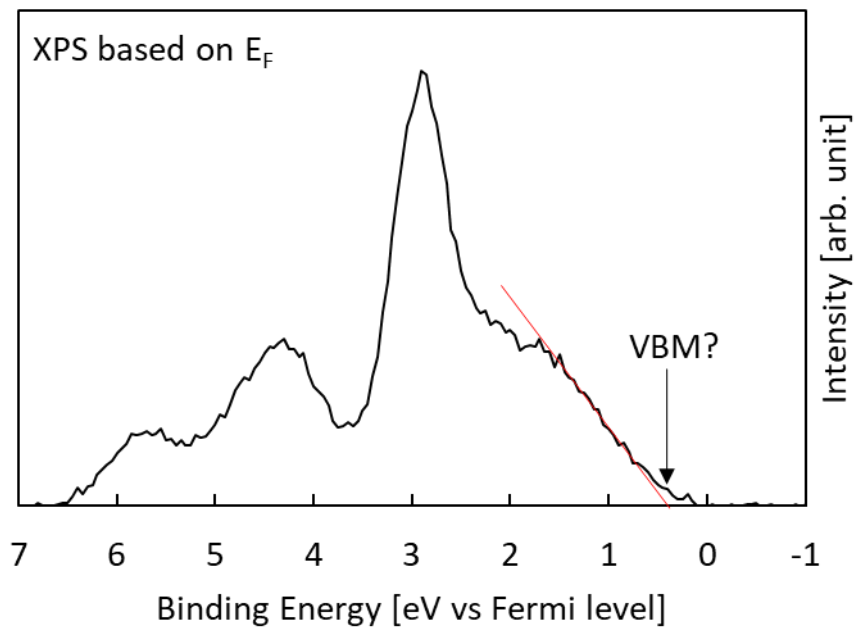


図 3-6 ヨウ化銅の価電子帯付近の XPS スペクトル

そこで本研究では密度汎関数法 (DFT) によって計算した状態密度 (DOS) を用いて価電子帯をフィッティングすることにより価電子帯上端のエネルギーを決定した。DFT による DOS の計算方法は 4 章にて詳しく解説する。図 3-7 の青い線は PBE0 汎関数とテトラヘドロン法を用いて計算したヨウ化銅の DOS である。横軸は電子のエネルギーであり、価電子帯の上端を 0 としている。一方で XPS の横軸はフェルミ準位が基準であるので、DOS のスペクトルとは価電子帯上端とフェルミ準位の差分だけずれている。DOS のグラフを XPS のグラフと重ねるために必要なエネルギーがフェルミ準位と価電子帯上端との差である。本来のヨウ化銅の DOS は銅の 3d 軌道に由来する非常に鋭いピークを持つが、XPS などによってこれらを測定するにはエネルギー分解能が低いために本来よりもブロードに観測される。そこで、XPS スペクトルに対するフィッティング曲線として DOS を使用するために DOS に対してガウシアンぼかしをかけ、実測値と近いスペクトル形状に加工した。ガウシアンぼかしを行う際にぼかし度合いは使用するガウス関数の半値幅 (FWHM) によって指定する。XPS においてあるピークの半値幅  $W$  は測定対象の自然幅  $W_0$  と光源の自然幅  $W_x$  とアナライザの分解能  $W_a$  を用いてのようにならわされる。

$$W^2 = W_0^2 + W_x^2 + W_a^2$$

光源の Al K $\alpha$  の自然幅は 0.43 eV で固定であるが、アナライザの分解能はパスエナジーによって変化する。本測定ではパスエナジーを 10 eV に設定して測定しており、その時の分解能を金 (Au) の 4f 7/2 ピークの半値幅を測定することによって求めた。その結果、Au 4f 7/2 の半値幅は 0.548 eV であった。この値は Au 4f 7/2 の自然幅と光源の自然幅、アナライザの分解能を全て含んだ値であるが、Au 4f 7/2 の自然幅は非常に小さいと考えられるため、この値を用いてガウシアンぼかし処理を行った。ガウシアンぼかし処理後の DOS が図 3-7 のオレンジ線である。また、このガウシアンぼかし処理をした DOS を用いて XPS スペクトルのフィッティングを行った。その結果を図 3-8 に示す。赤線が束縛エネルギーを 0.4 eV だけ高エネルギー側にシフトさせた DOS である。0.4 eV シフトさせたときにちょうど XPS スペクトルと重なることが明らかになった。よってこのヨウ化銅単結晶はフェルミ準位よりも 0.4 eV だけ低い位置に価電子帯上端を持つことが明らかになった。真空基準でのフェルミ準位が -4.8 eV であり価電子帯のエネルギーはそれよりも 0.4 eV 低いので真空基準での価電子帯上端のエネルギーは -5.2 eV であると求めた。よってイオン化ポテンシャルは 5.2 eV である。本研究によってはじめてヨウ化銅単結晶の (001) 面のイオン化ポテンシャルが測定されたが、この結果は薄膜サンプルで測定されたイオン化ポテンシャルの値である 5.1 eV と非常に近く、<sup>11</sup> 信憑性が高いと考えられる。

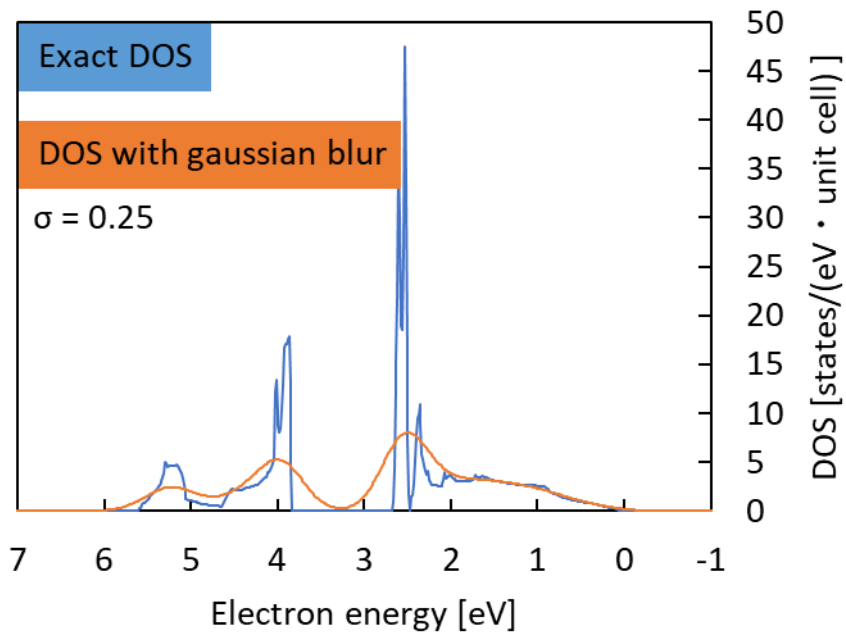


図 3-7 テトラヘドロン法によって計算した厳密な DOS (青) とガウシアンによってブロード化された DOS (オレンジ)

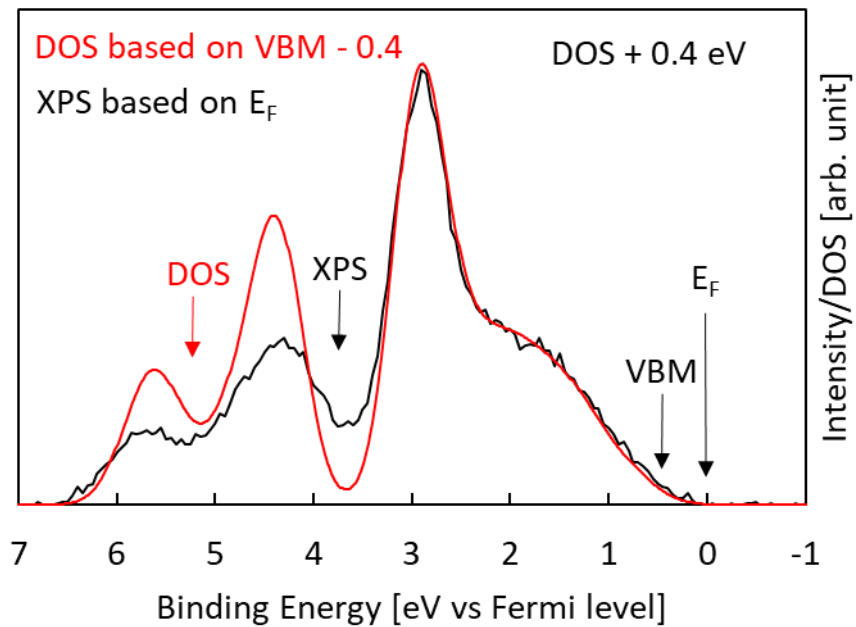


図 3-8 XPS スペクトルの DOS によるフィッティング

### 3.4. 温度依存ホール効果測定

温度依存ホール効果測定では一度に多くの情報が得られるため非常に有益である。得られる物性は移動度の温度依存性、キャリア濃度の温度依存性、抵抗率の温度依存性である。また、キャリア濃度の温度依存性からアレニウスプロットを作成することによってその傾きからキャリアの活性化エネルギーを求めることができる。ヨウ化銅の場合は正孔が多数キャリアなので活性化エネルギーはアクセプター準位を意味する。アクセプター準位は半導体キャリアの温度特性を決定する物性であるため応用上極めて重要であるがヨウ化銅については現在報告がない。

ホール効果の測定には図 3-9 のように (001) 面基板の 4 隅(a)もしくは 4 辺(b)に金属電極を取り付け、van der pauw 法によって移動度、キャリア密度を測定した。(001)方向の移動度の測定では図 3-9(a)の配置を、(110)方向の移動度則手では図 3-9(b)の配置を用いて測定した。(a)の配置での測定は常温測定のみ行い、温度依存ホール効果測定は全て(b)の配置で行った。常温にて(001)方向の移動度と(110)方向の移動度を測定した結果を表 3-1 に示す。(001)方向の移動度が  $26 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  となり(110)方向の移動度よりもやや大きくなった。これは表 3-2 に示す DFT により計算したヨウ化銅の有効質量の方位依存性と整合する。表 3-2 の hole(H)は重い正孔、hole(L)は軽い正孔を意味する。重い正孔が価電子帯の上端を形成することから正孔の移動度は重い正孔の有効質量によって決定されると考えられる。(001)方向の有効質量は真空中の電子の 0.68 倍であり非常に動きやすいことが明らかになった。

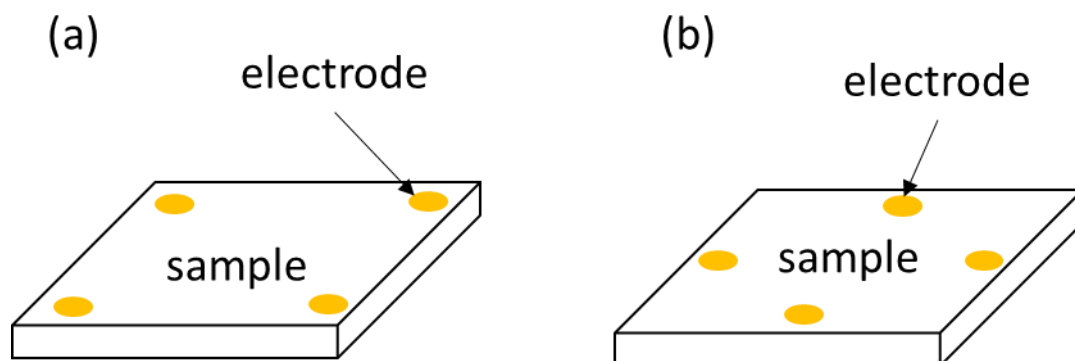


図 3-9 ホール効果測定用試料の電極配置

表 3-1 ヨウ化銅の移動度の異方性

	$\mu$ [ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]	$n$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$\rho$ [ $\Omega \text{cm}$ ]
$\gamma\text{-CuI}(001)$	26.0	$8.31 \times 10^{16}$	2.90
$\gamma\text{-CuI}(110)$	22.1	$7.60 \times 10^{16}$	3.72

表 3-2 ヨウ化銅の正孔の有効質量

direction	hole (H) [ $m^*/m_0$ ]	hole (L) [ $m^*/m_0$ ]
001	0.68	0.37
110	2.5	0.30
111	1.3	0.22

図 3-10 は正孔濃度の温度依存性の測定結果である。常温 (300K) から温度を下げるにつれて急激にキャリア濃度が下がることが読み取れる。これはヨウ化銅のキャリアが室温において飽和領域 (もしくは出払い領域) ではなく不純物イオン化領域であることを示唆している。そこでアレニウスプロットを作成して傾きからアクセプター準位を計算した。キャリア濃度  $n$  の温度依存性はアクセプターのイオン化エネルギー  $\Delta E_A$  を用いて次のような式で表される。

$$n = \left( \frac{N_V N_A}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left( -\frac{\Delta E_A}{2k_B T} \right)$$

ここで  $N_V$  は価電子帯の有効状態密度、 $N_A$  はアクセプター密度、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度である。この式の両辺の対数を取ると次の式のようにキャリア濃度の対数が逆温度に比例することが分かる。本研究では縦軸を  $\log(n)$ 、横軸を  $1/(2k_B T)$  としてアレニウスプロットを作成した。

$$\log(n) = \log \left( \frac{N_V N_A}{2} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{\Delta E_A}{2k_B T}$$

図 3-10 の内側のグラフがアレニウスプロットである。すべての点が直線に乗っており上記の関係式が成り立っていることが確認できる。プロットの傾きからアクセプターのイオン化エネルギーが 0.15 eV であると求めた。この値は 4 章にて DFT を用いて計算するアクセプター準位の値 (0.17 eV) と近く、妥当な値であることを確認している。マグネシウムドーピング窒化ガリウムのアクセプターのイオン化エネルギーはドーピング濃度に依存するがおおよそ 0.05 eV ~ 0.2 eV と報告されている。<sup>12</sup> また窒素ドーピング酸化亜鉛のアクセプターのイオン化エネルギーは 0.21 eV と報告されている。<sup>13</sup> よって 0.15 eV のアクセプターのイオン化エネルギーは十分に低いと考えられる。本研究によって明らかになったヨウ化銅のエネルギー準位をまとめたものを図 3-11 に示す。

ホール効果測定ではキャリア濃度と同時に移動度も測定される。移動度は半導体デバイスの応答速度や抵抗率を決定する重要な因子であり高い方が望ましい。特に透明導電材料においては透明性を確保するためにキャリア密度を下げる必要があるが、一方で導電率も確保しなければならない。したがって透明導電材料には高い移動度と比較的低いキャリア密度が要求される。

ヨウ化銅の移動度の温度依存性を図 3-12 に示す。常温では  $20 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  程度であるが温度の低下と共に移動度が向上し、約  $46 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  程度の値で飽和していることが分かる。ただし図 3-13 に示すように抵抗率は温度の低下と共に上昇していることに注意が必要である。これは移動度の上昇よりもキャリア密度の減少割合の方が大きいいためである。低温で移

動度が向上する原因はいくつか考えられる。まずはフォノンによるキャリアの散乱の影響が考えられる。フォノン散乱による移動度の温度依存性は温度の $-3/2$ 乗であることが知られている。また、イオン化不純物による散乱も半導体中のキャリアの主要な散乱因子であることが知られている。ヨウ化銅の場合はイオン化したアクセプターがキャリアを散乱する可能性があると考えられる。イオン化不純物による移動度の温度依存性は温度の $3/2$ 乗であることが知られている。すなわち低温になるにつれて散乱が大きくなり移動度が下がることになる。ただし、イオン化したアクセプターは温度の低下と共に正孔を捕獲して中性のアクセプターへと変化するためイオン化不純物そのものが減少するため、温度の低下と共にイオン化不純物による散乱も減少し移動度が上がると考えられる。これらの要因が複合的に関与することによって低温では高い移動度を示すと考えられる。またフォノンやイオン化不純物による散乱の影響のみを考えた場合、温度を下げればいくらでも移動度が上がると予想されるが実際には移動度はある程度の値で飽和する。これは中性不純物や転位などの結晶欠陥による散乱が存在するためである。常温や高温での移動度はキャリア密度やフォノンの影響を受けるため、一概に結晶そのものの品質を反映しているとは言えないが、低温での移動度は結晶の欠陥密度によって決定されるため低温での移動度が高いことは結晶の品質が高いことを表す。

本実験では 128K において  $46\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  の移動度を示したがこれはワイドギャップの p 型半導体としては高い値である。比較例として既往のワイドギャップ p 型半導体の移動度を表 3-3 に示す。移動度も抵抗率も透明導電体として使用できる可能性のある値であることが分かる。本実験で用いたヨウ化銅単結晶は結晶性の点において性能向上の余地を残しており、今後さらに結晶性の良い単結晶が得られたならばより高い移動度を達成できるものだと考えている。

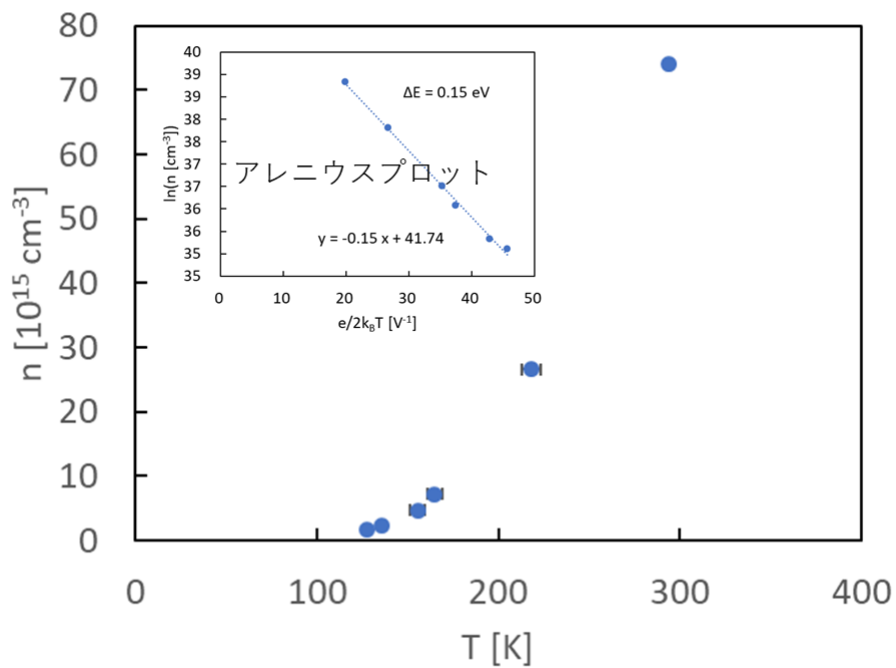


図 3-10 正孔密度の温度依存性とアレニウスプロット

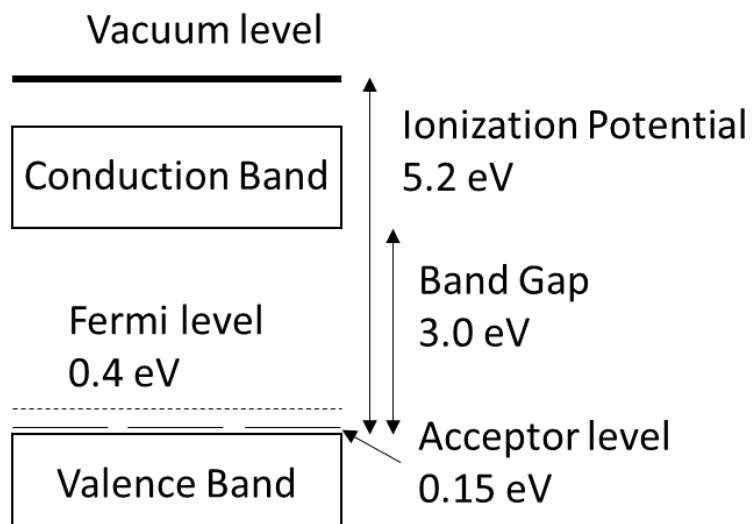


図 3-11 ヨウ化銅のイオン化ポテンシャル・バンドギャップ・フェルミ準位・アクセプター準位

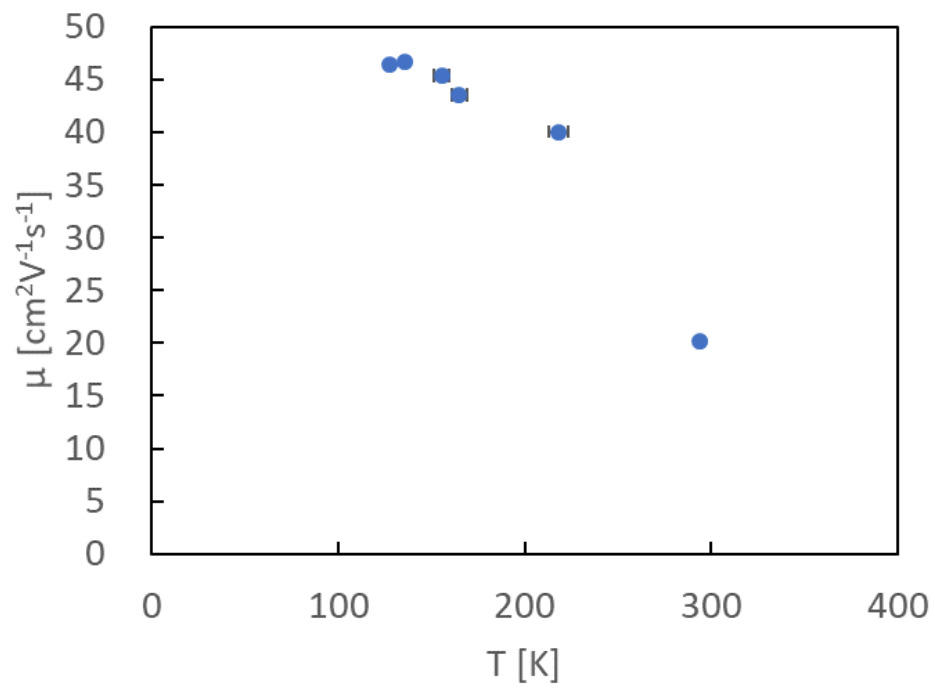


図 3-12 ヨウ化銅の移動度の温度依存性

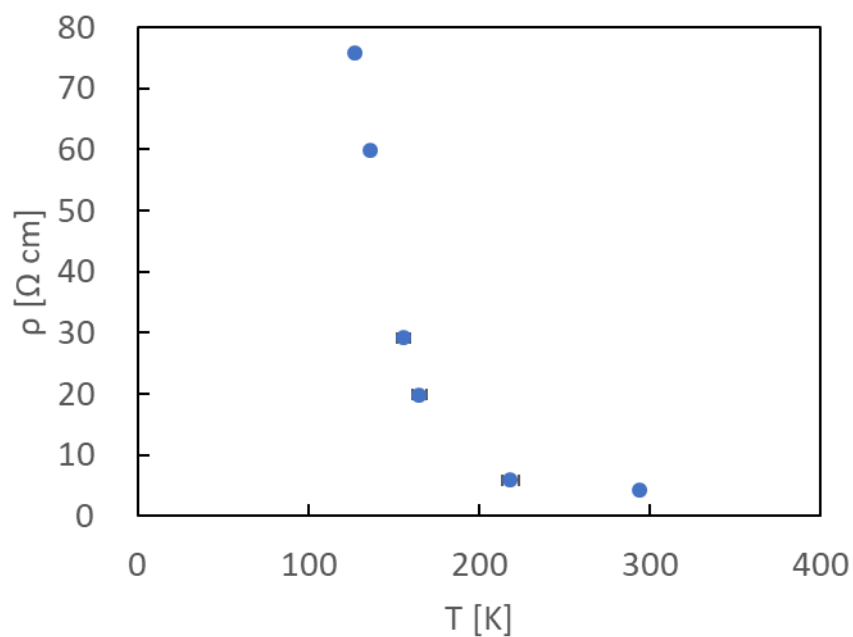


図 3-13 ヨウ化銅の電気抵抗率の温度依存性

表 3-3 ワイドギャップ p 型半導体の移動度・キャリア濃度一覧

	$\mu$ [ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]	$n$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$\rho$ [ $\Omega \text{cm}$ ]
$\gamma$ -CuI(001) (this work)	26.0	$8.31 \times 10^{16}$	2.90
$\gamma$ -CuI (hydrothermal) <sup>14</sup>	43.9	$4.3 \times 10^{16}$	3.25
$\gamma$ -CuI (slow cooling) <sup>1</sup>	12.8	$4.08 \times 10^{16}$	11.97
Mg-doped GaN <sup>15</sup>	11.5	$1.8 \times 10^{18}$	0.302
CuAlO <sub>2</sub> <sup>16</sup>	10.4	$1.3 \times 10^{17}$	4.62
As-doped ZnO <sup>17</sup>	6.08	$9.92 \times 10^{16}$	10.35
CuSCN <sup>18</sup>	70	$1.6 \times 10^{13}$	5572
NiO <sup>19</sup>	0.12	$3.1 \times 10^{18}$	16.7

### 3.5. 結言

ヨウ化銅単結晶の透過率測定によって本研究で得られたヨウ化銅単結晶(厚さ 0.59 mm)が可視域で 70%程度と既往の報告と同程度の透過率を持つことが明らかになった。また吸光度スペクトルと蛍光スペクトルからバンドギャップが 3.0 eV であることが明らかになった。この値は薄膜のヨウ化銅において報告されている値と同等であった。XPS と UPS を用いて(001)面のイオン化ポテンシャルを測定した。その際に DFT 計算により得られた DOS を用いてフィッティングを行うことで正確に価電子帯上端のエネルギーを求めることができた。イオン化ポテンシャルの値は(001)面に対して 5.2 eV であり、薄膜での測定結果と近い値となったがより正確な値であると考えられる。また、イオン化ポテンシャル測定の際にフェルミ準位も得ることができ、その値は価電子帯から 0.4 eV であった。温度依存ホール効果測定によって正孔密度の温度依存性を測定した。このデータをもとにアレニウスプロットを作成したところアクセプターのイオン化エネルギーは 0.15 eV であることが明らかになった。温度依存ホール効果測定によってアクセプターのイオン化エネルギーを測定した例は報告されていないが、DFT の結果などから妥当な値であることを確認した。特に単結晶試料のイオン化ポテンシャルとアクセプター準位については先行研究が無く重要な知見である。また、温度依存ホール効果測定により移動度の測定を行った結果、既知のワイドギャップ p 型半導体と遜色のない値を示し、高性能なデバイス応用の可能性を示した。

### 3.6. 引用文献

- (1) Lv, Y.; Xu, Z.; Ye, L.; Zhang, Z.; Su, G.; Zhuang, X. Large  $\gamma$ -CuI Semiconductor Single Crystal Growth by a Temperature Reduction Method from an  $\text{NH}_4\text{I}$  Aqueous Solution. *CrystEngComm* **2015**, *17* (4), 862–867.
- (2) Lin, G.; Zhao, F.; Zhao, Y.; Zhang, D.; Yang, L.; Xue, X.; Wang, X.; Qu, C.; Li, Q.; Zhang, L. Luminescence Properties and Mechanisms of CuI Thin Films Fabricated by Vapor Iodization of Copper Films. *Materials (Basel)*. **2016**, *9* (12).
- (3) Xia, M.; Gu, M.; Liu, X.; Liu, B.; Huang, S.; Ni, C. Luminescence Characteristics of CuI Film by Iodine Annealing. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2015**, *26* (7), 5092–5096.
- (4) Gao, P.; Gu, M.; Liu, X.; Zheng, Y. Q.; Shi, E. W. Photoluminescence Study of Annealing Effects on CuI Crystals Grown by Evaporation Method. *Cryst. Res. Technol.* **2012**, *47* (7), 707–712.
- (5) Grundmann, M.; Schein, F. L.; Lorenz, M.; Böntgen, T.; Lenzner, J.; Von Wenckstern, H. Cuprous Iodide - A p-Type Transparent Semiconductor: History and Novel Applications. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2013**, *210* (9), 1671–1703.
- (6) Sankapal, B. R.; Goncalves, E.; Ennaoui, A.; Lux-Steiner, M. C. Wide Band Gap P-Type Windows by CBD and SILAR Methods. *Thin Solid Films* **2004**, *451–452* (22), 128–132.
- (7) Zi, M.; Li, J.; Zhang, Z.; Wang, X.; Han, J.; Yang, X.; Qiu, Z.; Gong, H.; Ji, Z.; Cao, B. Effect of Deposition Temperature on Transparent Conductive Properties of  $\gamma$ -CuI Film Prepared by Vacuum Thermal Evaporation. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2015**, *212* (7), 1466–1470.
- (8) Kang, H.; Liu, R.; Chen, K.; Zheng, Y.; Xu, Z. Electrodeposition and Optical Properties of Highly Oriented  $\gamma$ -CuI Thin Films. *Electrochim. Acta* **2010**, *55* (27), 8121–8125.
- (9) Kaushik, D. K.; Selvaraj, M.; Ramu, S.; Subrahmanyam, A. Thermal Evaporated Copper Iodide (CuI) Thin Films: A Note on the Disorder Evaluated through the Temperature Dependent Electrical Properties. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2017**, *165* (February), 52–58.
- (10) Shahbazi, S.; Afshar, S. A Facile, Green, One Pot Synthesis of Cuprous Iodide Nanoparticles Using the Mechanochemical Method. *Mater. Lett.* **2014**, *115* (15), 190–193.
- (11) Harada, T.; Tao, S.; Imamura, T.; Moriya, K.; Saito, N.; Tanaka, K. Preparation of Transparent CuI-CuBr Alloy Thin Films by Solution Processing. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2018**, *57* (2), 02CB05.
- (12) Brochen, S.; Brault, J.; Chenot, S.; Dussaigne, A.; Leroux, M.; Damilano, B. Dependence of the Mg-Related Acceptor Ionization Energy with the Acceptor Concentration in p-Type GaN Layers Grown by Molecular Beam Epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103* (3), 1–

5.

- (13) Wang, L.; Giles, N. C. Determination of the Ionization Energy of Nitrogen Acceptors in Zinc Oxide Using Photoluminescence Spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84* (16), 3049–3051.
- (14) Chen, D.; Wang, Y.; Lin, Z.; Huang, J.; Chen, X.; Pan, D.; Huang, F. Growth Strategy and Physical Properties of the High Mobility P-Type Cui Crystal. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10* (5), 2057–2060.
- (15) McLaurin, M.; Mates, T. E.; Speck, J. S. Molecular-Beam Epitaxy of p-Type m-Plane GaN. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86* (26), 262104.
- (16) Kawazoe, H.; Yasukawa, M.; Hyodo, H.; Kurita, M.; Yanagi, H.; Hosono, H. P-Type Electrical Conduction in Transparent Thin Films of CuAlO<sub>2</sub>. **1997**, 939–942.
- (17) Fan, J. C.; Xie, Z. As-Doped p-Type ZnO Films Grown on SiO<sub>2</sub>/Si by Radio Frequency Magnetron Sputtering. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254* (20), 6358–6361.
- (18) Hatch, S. M.; Briscoe, J.; Dunn, S. Improved CuSCN-ZnO Diode Performance with Spray Deposited CuSCN. *Thin Solid Films* **2013**, *531*, 404–407.
- (19) Chen, H. L.; Lu, Y. M.; Hwang, W. S. Characterization of Sputtered NiO Thin Films. *Surf. Coatings Technol.* **2005**, *198* (1–3 SPEC. ISS.), 138–142.

## 4. ヨウ化銅の点欠陥と光物性

### 4.1. 緒言

半導体の性質は少量存在する点欠陥によって大きく左右される。例えば半導体のキャリアタイプはドナーやアクセプターのような点欠陥によって決定されている。<sup>1</sup>また、半導体内の深い準位は発光中心として振舞うこともあれば非放射再結合中心として振舞うこともある。<sup>2</sup>深い準位による再結合は少数キャリアの寿命を短くする効果が知られており太陽電池やLEDなどではデバイス特性に悪影響を与える。<sup>3,4</sup>さらに絶縁体であるアルカリハライドにおいては欠陥がバンドギャップ以下の光を吸収することが知られており、光吸収の原因となる点欠陥を色中心と呼ぶ。<sup>5</sup>このように点欠陥は多様な機能を発現するが、ヨウ化銅において点欠陥の性質は十分に調べられていない。ヨウ化銅を半導体デバイスや光機能デバイスとして応用する際にはヨウ化銅中の点欠陥の性質を知ることが必要である。そこで本研究ではヨウ化銅の点欠陥に関する物性の調査を行った。特にヨウ化銅を透明電極や透明トランジスタなどの用途に使用するためにはヨウ化銅が透明であることが求められるが、点欠陥による光吸収によって着色する可能性がある。実際にいくつかの先行研究では単結晶化銅の着色が示されている。<sup>6,7</sup>しかし、現在のところ着色の原因についての先行研究はなく着色原因の解明は解決すべき問題の1つである。

また、ヨウ化銅はバンド間遷移以外にも欠陥準位由来の蛍光を示すことが知られている。<sup>6,8,9</sup>これらの蛍光特性は発光デバイスやシンチレーターとしての応用が考えられるが発光のメカニズムは不明である。したがって欠陥による光吸収に加えて欠陥による発光についても研究する必要がある。

既に述べたようにヨウ化銅の光吸収に関する先行研究は報告されていないが、蛍光については多くの報告がある。2013年に Guochen らは 3.0 eV の蛍光はバンド間遷移に、2.9 eV の蛍光は銅空孔に由来し、1.8 eV の蛍光はヨウ素空孔に由来すると報告した。<sup>9</sup>しかし、欠陥種と蛍光エネルギーを関連づける証拠が少なく、解釈には慎重を期する必要があると考えられる。また DFT を用いたヨウ化銅中の欠陥に関する研究もいくつか報告されている。しかし、これらの研究は欠陥の形成エネルギーと熱力学的 transition level に着目したものであり、光学特性に関しては検討していない。また、先行研究では DFT 計算に PBE 汎関数<sup>10</sup>、HSE 汎関数<sup>11</sup>および PBE+U<sup>12</sup>が使用されているが、これらの汎関数は長距離の交換相互作用を含まないため、ヨウ化銅のバンドギャップを過小評価してしまうという問題がある。

本研究ではヨウ化銅の光吸収と放出特性に関して実験と DFT 計算の両方から検証を行った。本研究では第 2 章で合成した高品質単結晶に対して、雰囲気制御した熱処理によって実験的にヨウ化銅中に native defects を発生させ、欠陥に由来する吸光度スペクトルと蛍光スペクトルを包括的に調べた。また、DFT 計算によりその欠陥の安定性や構造などを調べた。

## 4.2. DFT の原理と欠陥形成エネルギーの計算方法

密度汎関数理論(DFT)はホーエンベルク・コーンの定理<sup>13</sup>に基づいて電子密度から物性を第一原理的に計算する手法である。第一原理計算は大きく分けてハートリー・フォック法とDFTがある。ハートリー・フォック法では基礎方程式としてハートリー・フォック方程式をDFTではコーン・シャム方程式<sup>14</sup>を扱う。ハートリー・フォック方程式とコーン・シャム方程式はどちらも独立電子近似と平均場近似を行っているため、1粒子に対する方程式が粒子の数(N個)ある。フォック演算子をF、i番目の電子の固有関数を $\phi_i$ 、i番目の電子の固有値を $\varepsilon_i$ とするとのように書ける。

### 数式 4-1

$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i$$

ハートリー・フォック方程式とコーン・シャム方程式ではフォック演算子の記述が異なっている。ハートリー・フォック方程式のフォック演算子は数式 4-2 のように交換演算子 $K_j$ が含まれている。

### 数式 4-2 ハートリー・フォック方程式のフォック演算子

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j (2J_j - K_j)$$

ここでhは運動エネルギーのハミルトニアン、 $J_j$ はクーロン演算子である。一方でコーン・シャム方程式のフォック演算子では数式 4-3 のように交換演算子の代わりに交換相関汎関数 $V_{xc}$ が用いられている。

### 数式 4-3 コーン・シャム方程式のフォック演算子

$$\hat{F} = \hat{h} + 2 \sum_j J_j + V_{xc}$$

ハートリー・フォック方程式に含まれるクーロン演算子と交換演算子は2電子積分であり計算量は電子数の4乗のオーダー $O(N^4)$ である。このうちクーロン演算子に関しては様々な近似を用いることにより $O(N^3)$ 程度に計算量を抑えることができるが、交換演算子に関しては難しい。よってハートリー・フォック方程式を数値計算で解くためには $O(N^4)$ オーダーの計算時間がかかる。一方でコーン・シャム方程式は交換演算子の代わりに交換相関汎関数を用いているため、計算量が $O(N^3)$ オーダーである。そのため一般的にはDFTはハートリー・フォック法よりも大規模な系の計算が可能であり、DFTが広く利用される理由の一つである。

コーン・シャム方程式もハートリー・フォック方程式も非線形微分方程式であり、解析的に解くことはできない。そこで、計算機を用いて数値的に解くことが行われる。計算機による解法では微分方程式そのものを扱うよりも行列形式の方が簡単に計算できるため、通常は平面波などを基底関数としてフォック演算子をフォック行列に、固有関数を固有ベクトルに書き直して計算を行う。すなわちコーン・シャム方程式やハートリー・フォック方程式の数値解法はフォック行列の対角化によって固有ベクトルと固有値を計算することに等しい。実際の計算手順を図 4-1 に示す。このようにフォック行列を計算するためには各軌道の波動関数が必要であるが波動関数はフォック行列を対角しないと得られない構造になっている。そこで最初に適当な初期波動関数を与えてフォック行列を対角化し、得られた波動関数を再び同じ手順でフォック行列の計算に用いる。このサイクルを十分に多くの回数行うと系のエネルギーが収束し変化しなくなる。この変化しなくなった状態の波動関数や固有値が方程式の解となる。このように自己矛盾がなくなるまで計算する方法を自己無撞着な場(self consistent field (SCF))の方法と呼び、この計算ループを SCF ループと呼ぶ。

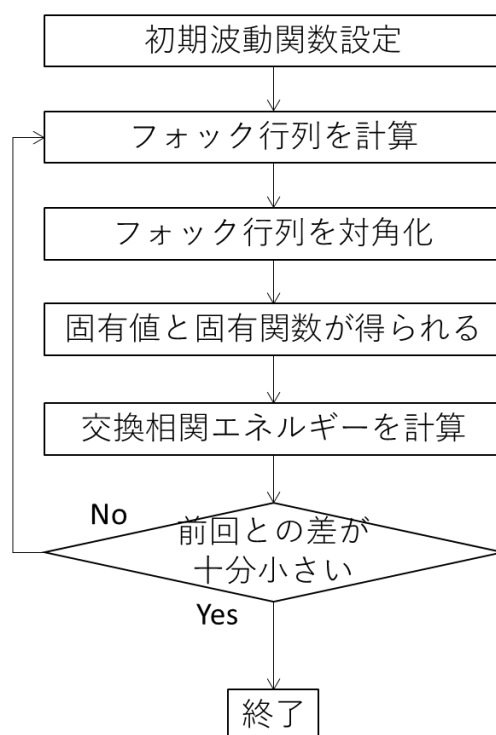


図 4-1 DFT 計算における計算手順 (SCF loop)

電子に関する SCF ループの計算によって電子の波動関数が求まると原子核に働く力をヘルマンファイマンの定理 (数式 4-4) によって計算することができる。<sup>15</sup> 左辺が原子核に働く力であり、右辺のブラケット内部はハミルトニアンによる偏微分である。この式から求められる原子核に働く力をヘルマンファイマン力という。

#### 数式 4-4 ヘルマンファイマン力定義

$$\frac{dE}{dr} = \left\langle \psi \left| \frac{d\hat{H}}{dr} \right| \psi \right\rangle$$

電子の SCF ループの後にヘルマンファイマン力を用いて原子核をより安定な位置へ移動させ、さらに電子の SCF ループを行うという操作を繰り返すことによって格子を構成するイオンの最安定位置を見つけることができる。この操作をイオン緩和という。

DFT によって物性を計算する際は初めに格子の全てのイオンに対してイオン緩和を行うことによって格子定数を決定する。その後、格子定数を固定して系の全エネルギーや状態密度などの物性計算を行う。特に点欠陥を計算する際にはイオン緩和によって求めた格子定数を用いて単位格子の 8~27 倍程度のスーパーセルを作製する。スーパーセル内に点欠陥を導入したモデルを作製し、それに対してイオン緩和を行う。点欠陥に対するイオン緩和の際には格子定数を固定して、イオンの相対位置のみを変化させる。その後全エネルギーを計算する。

次に具体的な点欠陥の物性の計算方法について説明する。点欠陥の物性の中で最も重要なものが欠陥形成エネルギーである。欠陥形成エネルギーは欠陥の安定性を表しており、欠陥形成エネルギーが高い欠陥は非常に低い濃度でしか存在できない。したがって、欠陥による光吸収や発光を議論する前に欠陥形成エネルギーを計算する必要がある。欠陥形成エネルギー  $E^f$  は数式 4-5 によって計算される。<sup>1</sup>

#### 数式 4-5 欠陥の形成エネルギー

$$E^f(X_q) = E_{tot}(X_q) - E_{tot}(PC) - \sum_i n_i \mu_i + qE_F + E_{corr}$$

ここで  $E_{tot}(X_q)$  は電荷  $q$  を持つ欠陥種  $X$  を含むスーパーセルの全エネルギー、 $E_{tot}(PC)$  は欠陥のスーパーセルと同サイズの完全結晶 (perfect crystal) の全エネルギーである。また、 $n_i$  は欠陥形成の際に外部から結晶中に加えられた  $i$  番目の種類の原子の数である。空孔のように結晶から原子を引き抜く場合には  $n_i$  の符号は負になる。 $\mu_i$  は  $i$  番目の種類の原子の化学ポテンシャルであり、結晶が安定な範囲で可変の値を持つ。結晶を構成する原子の化学ポテンシャルの値の範囲に関しては後述する。 $q$  は欠陥  $X_q$  が持つ電荷、 $E_F$  は結晶のフェルミ準

位、 $E_{corr}$  は静電ポテンシャルによる補正項である。具体例としてヨウ化銅中の-1 価の銅空孔  $V_{Cu}^{-1}$  の場合数式 4-6 のような式となる。

#### 数式 4-6 ヨウ化銅中の銅空孔 $V_{Cu}$ の形成エネルギー

$$E^f(V_{Cu}^{-1}) = E_{tot}(V_{Cu}^{-1}) - E_{tot}(PC) - \{(-1) \times \mu_{Cu} + 0 \times \mu_I\} + (-1)E_F + E_{corr}$$

この時DFTを用いて計算する部分は銅空孔を含んだスーパーセルの全エネルギーと完全結晶の全エネルギーである。欠陥を含んだスーパーセルの全エネルギーを求める際にはあらかじめユニットセルのイオン緩和によって格子定数を決定し、スーパーセルの格子定数を固定した状態で欠陥周辺のイオン緩和を行う。また、ヨウ素の化学ポテンシャルによって欠陥の形成エネルギーが変化するが、ヨウ素の化学ポテンシャルは有限の範囲を持つ。最大の値は単体のヨウ素とヨウ化銅が接触している場合なので数式 4-7 のようにヨウ素分子の全エネルギーに等しい。また、ヨウ化銅中ではヨウ素の化学ポテンシャルと銅の化学ポテンシャルの和はヨウ化銅の全エネルギーに等しい (数式 4-9)。この関係式から銅の化学ポテンシャルの最小値も計算することができる。またヨウ素の化学ポテンシャルの最小値はヨウ化銅と金属銅が接触しているときに達成されるため数式 4-8 のようにあらわされる。この時銅の化学ポテンシャルは最大値をとる。

#### 数式 4-7 ヨウ素の化学ポテンシャルの最大値

$$\mu_I(max) = E_{tot}(I_2)$$

#### 数式 4-8 ヨウ素の化学ポテンシャルの最小値

$$\mu_I(min) = E_{tot}(CuI) - E_{tot}(Cu)$$

#### 数式 4-9 ヨウ素の化学ポテンシャルと銅の化学ポテンシャルの関係式

$$\mu_{Cu} = E_{tot}(CuI) - \mu_I$$

ヨウ素の化学ポテンシャルが最大の極限の状態を I-rich 環境、最小の極限の状態を Cu-rich 環境と呼ぶ。Cu-rich 環境での欠陥形成エネルギーと I-rich 環境での欠陥形成エネルギーさえ求めればその間のヨウ素分圧の環境は線形補完によって得られるため、通常は Cu-rich と I-rich のみの欠陥形成エネルギーを計算する。

また数式 4-5 から明らかなように欠陥形成エネルギーはフェルミ準位の関数であるので、一般的に横軸に価電子帯基準のフェルミエネルギー、縦軸に欠陥形成エネルギーをプロットする。この時、異なる電荷を持つ同一の欠陥種の欠陥形成エネルギーは同一の折れ線として表すことが一般的である。

次に欠陥による発光エネルギーの計算について説明する。結晶中の点欠陥はバンドギャップ中に欠陥準位を持つため欠陥準位からバンドへの遷移によってバンドギャップ以下のエネルギーの光を放出する場合がある。一般的に欠陥は吸収した光よりも低いエネルギーの光を放出し、この時のエネルギーの差をストークスシフトと呼ぶ。ストークスシフトは配位座標モデルによって説明することができる。図 4-2 は光子の吸収過程と放出過程による欠陥周辺の格子の変形を図示したものである。1の状態では欠陥は中性で電荷を持たないが、光を吸収することによって価電子帯の電子が欠陥準位に遷移し、2のように欠陥が-1価に帯電した状態となる。この時、電子の遷移速度は格子中の原子の移動速度よりも十分に早いので2の原子配置は1の場合と同じである。このように電子遷移の際には原子の変位が起こらない法則をフランク・コンドンの原理と呼ぶ。2の状態のように欠陥に電子が捕獲されると遅れて欠陥の周囲の原子が移動し、最終的に3のような荷電状態での最安定配置となる。この時の格子緩和で失われるエネルギーがストークスシフトの起源である。また、原子の変位ベクトル  $R$  を配位座標と呼ぶ。さらに欠陥に捕獲されている電子は一定の時間が経過するとより低いエネルギー準位である価電子帯の上端へと遷移し光を放出する。この時もやはりフランク・コンドンの原理に従い、原子配置は凍結した状態で電子の遷移が起こる。その結果4のように欠陥の周囲が歪んだ原子配置の中性欠陥となる。最後に格子緩和し再び最初の配置へと戻る。この時の系のエネルギー変化を表した図が図 4-3 である。横軸は配位座標であり、縦軸が系の全エネルギーを示している。ある欠陥による光吸収エネルギーを計算するためには2と1の状態の欠陥形成エネルギーの差を計算すれば良いことが分かる。

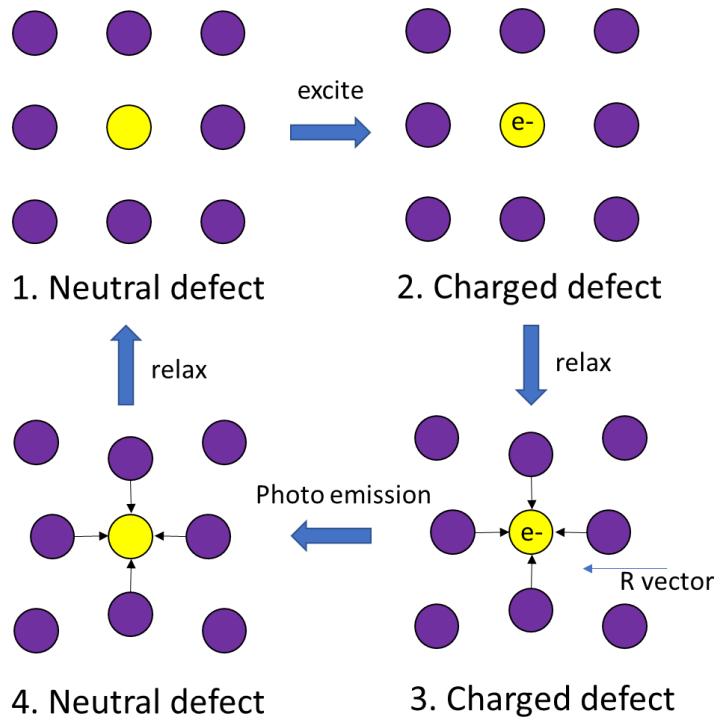


図 4-2 欠陥による光子の吸収・放出に伴う格子の歪

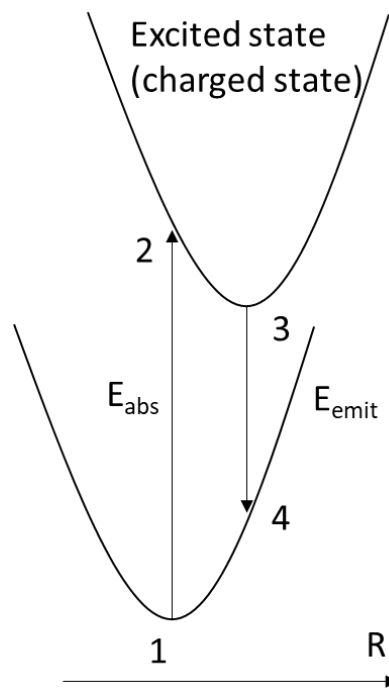


図 4-3 系のエネルギーと配位座標の関係

先ほどの例では価電子帯から中性の欠陥準位への遷移を考えたが、実際には欠陥準位から伝導帯への遷移なども考えられる。基底状態で電荷  $q$  を持つ欠陥  $X_q$  の吸収エネルギーの計算方法を示す。価電子帯から欠陥  $X_q$  へと電子が遷移する場合の光吸収エネルギー  $E_{abs}$  は数式 4-10 のようにあらわされる。ここで  $E^f(X_{q1}, R_{q2})$  は欠陥が電荷  $q2$  を持つときに最安定な配位座標  $R_{q2}$  であり、電荷  $q1$  を持つ欠陥  $X$  の形成エネルギーである。またこの時のフェルミ準位は価電子帯の上端に固定する。 $E^f(X_{q1}, R_{q2})$  の値を計算するためにはまず  $q2$  の電荷を持つ欠陥のスーパーセルに関してイオン緩和を行い  $R_{q2}$  の原子配置を得る。その後、原子配置を固定した状態で電荷  $q1$  を与えて全エネルギーを計算し、欠陥形成エネルギーを求めることによって  $E^f(X_{q1}, R_{q2})$  の値を決定する。同様に欠陥から伝導帯へ遷移する際の光吸収エネルギーは数式 4-11 のようにあらわされる。この場合は欠陥形成エネルギーを計算する際にフェルミ準位を伝導帯下端に固定する。

**数式 4-10 価電子帯から欠陥への遷移による吸収エネルギー**

$$E_{abs} = E^f(X_{q-1}, R_q) - E^f(X_q, R_q)$$

**数式 4-11 欠陥から伝導帯への遷移による吸収エネルギー**

$$E_{abs} = E^f(X_{q+1}, R_q) - E^f(X_q, R_q)$$

発光エネルギーに関しては図 4-3 の 3 と 4 のエネルギー差が発光エネルギーとなる。欠陥から価電子帯上端への遷移の場合は数式 4-12 によって発光エネルギーを計算することができる。この場合、フェルミ準位は価電子帯上端に固定して欠陥形成エネルギーを計算する。同様に伝導帯下端から欠陥への遷移による発光エネルギーは数式 4-13 で計算することができる。この場合はフェルミ準位を伝導帯下端に固定して欠陥形成エネルギーの計算を行う。

**数式 4-12 欠陥から価電子帯への遷移による発光エネルギー**

$$E_{emit} = E^f(X_{q-1}, R_{q-1}) - E^f(X_q, R_{q-1})$$

**数式 4-13 伝導帯から欠陥への遷移による発光エネルギー**

$$E_{emit} = E^f(X_{q+1}, R_{q+1}) - E^f(X_q, R_{q+1})$$

これらの配位座標モデルを用いた計算では欠陥による光吸収のエネルギーの最小値と発光エネルギーが求まるが、吸光度スペクトルを計算したい場合は誘電関数を計算する必要がある。誘電関数の虚部は光吸収を表すため吸光度スペクトルと同様にみなしてよい。厳密には誘電関数の実物と虚部を用いて複素屈折率の虚部（消衰係数）を計算し、光子のエネルギーを掛けることによって吸光度スペクトルを計算しなければならないが、通常誘電関数

の実部は虚部と比べて小さく、変化にも乏しいため吸光係数と誘電関数の虚部の差は少ない。第一原理計算によって誘電関数を計算するためには密度汎関数摂動理論 (Density Function Perturbation Theory (DFPT)) 法を用いる。

#### 4.3. 吸光度測定・蛍光測定と DFT を用いた欠陥種の決定方法

本研究では初めにヨウ化銅を I-rich 環境もしくは Cu-rich 環境に置くことによって意図的に欠陥を導入する。I-rich 環境ではヨウ素過剰欠陥が、Cu-rich 環境では銅過剰欠陥が生成されると考えられる。これらの欠陥を導入したサンプルについて吸光度スペクトルの測定を行い、吸光ピークの強度変化を調査する。この実験によって I-rich で強度が増加する吸収ピークはヨウ素過剰欠陥に由来する吸収であることが明らかになる。しかし、ヨウ素過剰欠陥には銅空孔  $V_{Cu}$  や格子間ヨウ素  $I_i$ 、銅位置置換ヨウ素  $I_{Cu}$  などが存在し、実験のみでこれらのうちのどの欠陥に由来する吸収であるか判断することは難しい。そこで DFT 計算によってこれら全ての欠陥の欠陥形成エネルギーと吸光度スペクトルを計算し、実験と一致するものを選ぶことによって吸収ピークを特定の欠陥種に帰属させることができる。

蛍光についても同様に Cu-rich サンプルと I-rich サンプルについて蛍光スペクトルの測定を行い、蛍光ピークをヨウ素過剰欠陥もしくは銅過剰欠陥へと帰属する。その後、DFT を用いて配位座標モデルを用いた発光エネルギー計算を行い全ての欠陥の蛍光エネルギーを求める。計算で得られた蛍光エネルギーのうち実験で得られた蛍光エネルギーと一致する欠陥を選びピークを帰属する。

#### 4.4. ヨウ化銅への欠陥の導入

ヨウ化銅粉末とヨウ化銅単結晶にそれぞれ欠陥を導入した。単結晶試料の製法は 2 章の通りである。粉末試料に関しては市販のヨウ化銅粉末 (95%) をヨウ化アンモニウム水溶液 6 mol/L に溶解させ、この溶液を蒸留水で希釈することによって再結晶精製を行った。

粉末または単結晶のヨウ化銅をグローブボックス内でバイアル瓶に封入したのちに 100°C のホットプレート上で 24 時間加熱した。この際、ヨウ素 (99.8% 関東化学) を共に封入したものを I-rich サンプル、銅板を共に封入したものを Cu-rich サンプルとした。比較用に窒素ガス充填のみ行ったものを N<sub>2</sub> サンプルとした。

24 時間アニール後のヨウ化銅粉末の写真を図 4-4 に示す。Cu-rich と N<sub>2</sub> サンプルは白色であるが、I-rich サンプルでは褐色に着色している。また、アニール後の単結晶サンプルも同様に I-rich サンプルに着色が見られた。

ヨウ化銅がアニールによって別の物質に変化していないことを確認するためにアニール後の Cu-rich、I-rich、N<sub>2</sub> サンプルの粉末に対して粉末 XRD を測定した (図 4-6)。その結果、欠陥導入のためのアニール前後で XRD の形状に変化はなく、どのサンプルも  $\gamma$ -CuI 相を保っていることが示された。また、欠陥導入後の単結晶サンプルの組成を調べるために EDX を測定した。その結果、銅とヨウ素のみが検出され、組成比はどのサンプルでもおよそ 1:1 であった。図 4-7 に各サンプルの Cu/I 割合の定量分析結果を示す。I-rich サンプルと比べて Cu-rich サンプルは 1% ほど多くの銅を過剰に含んでいるという結果になった。しかし、EDX 分析自体の精度が 1% 程度であることに加え、ヨウ化銅単結晶表面に付着した微量の金属銅や分子状ヨウ素などを同時に検出している可能性もあるため、どのサンプルでも Cu/I 比はおおよそ 1 であるという解釈が妥当であると考えられる。

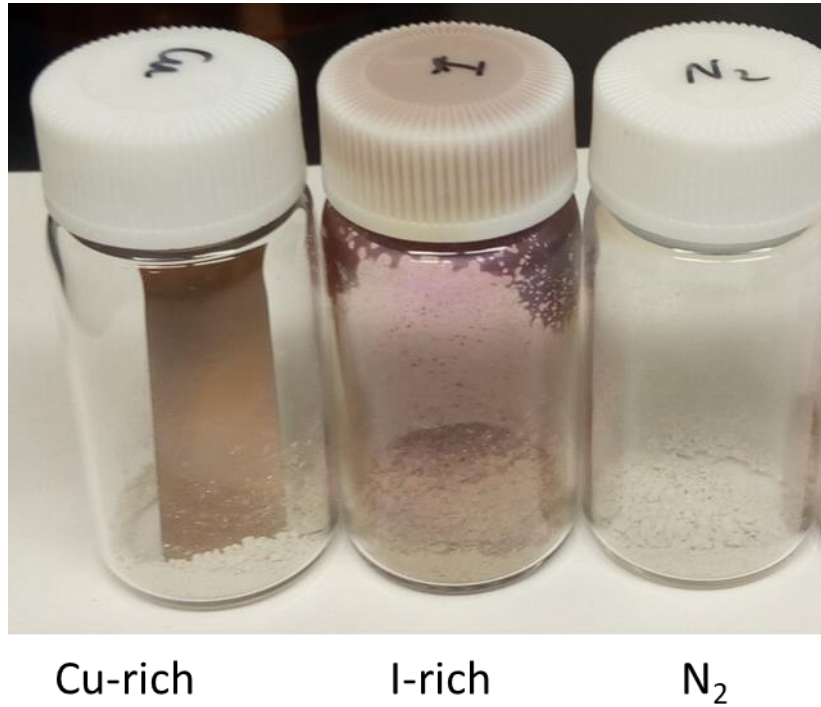


図 4-4 欠陥導入後の粉末サンプル

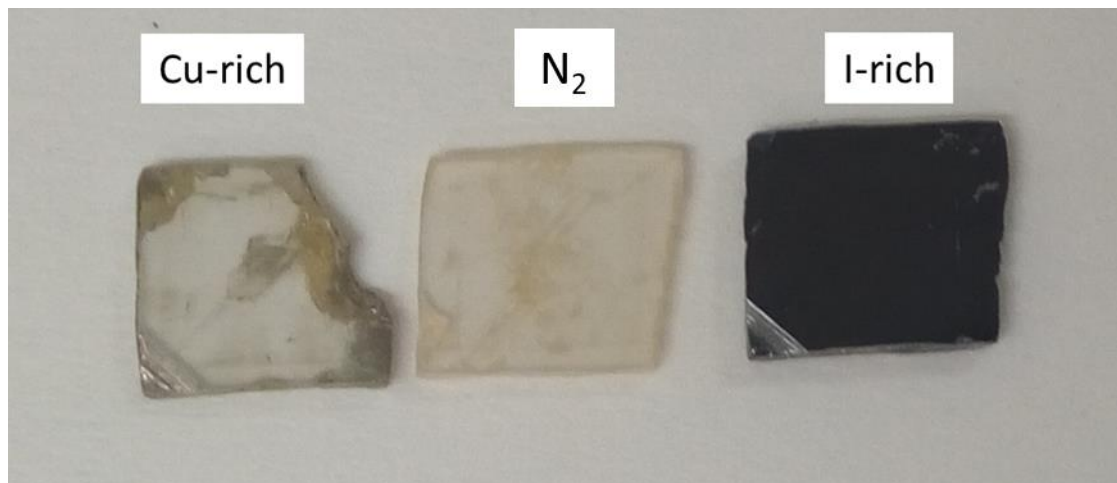


図 4-5 欠陥導入後の単結晶サンプル

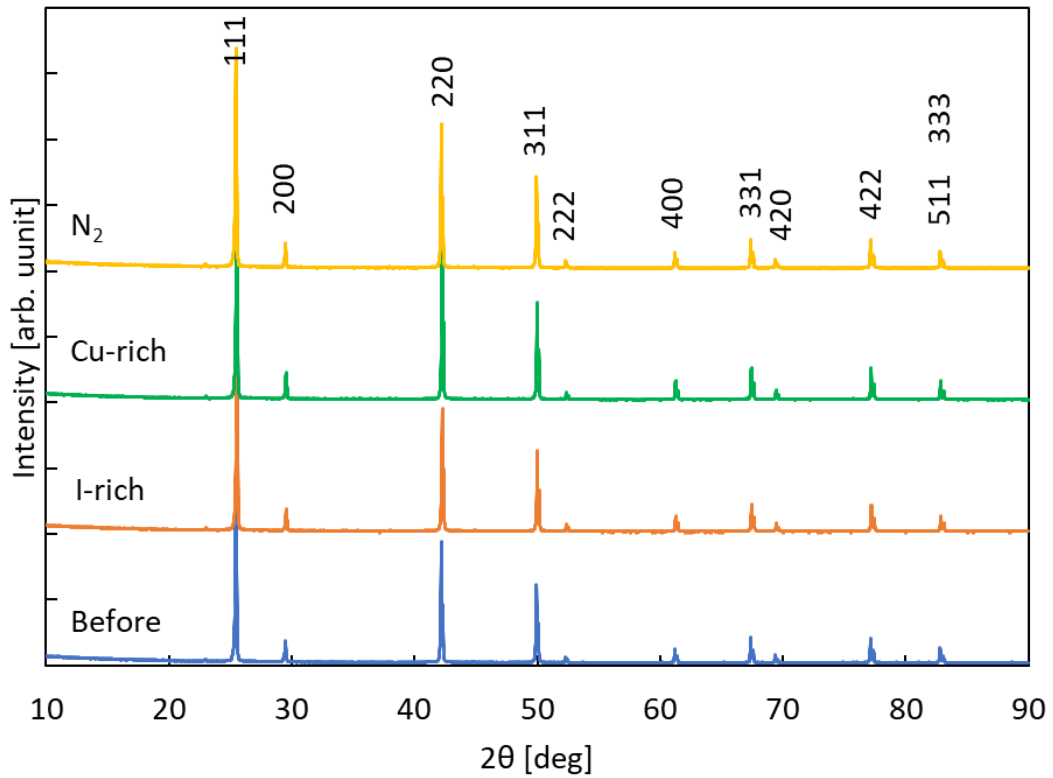


図 4-6 欠陥導入サンプルの粉末 XRD。アニール前 (青)、I-rich サンプル (橙)、Cu-rich サンプル (緑)、N<sub>2</sub> サンプル (黄)。

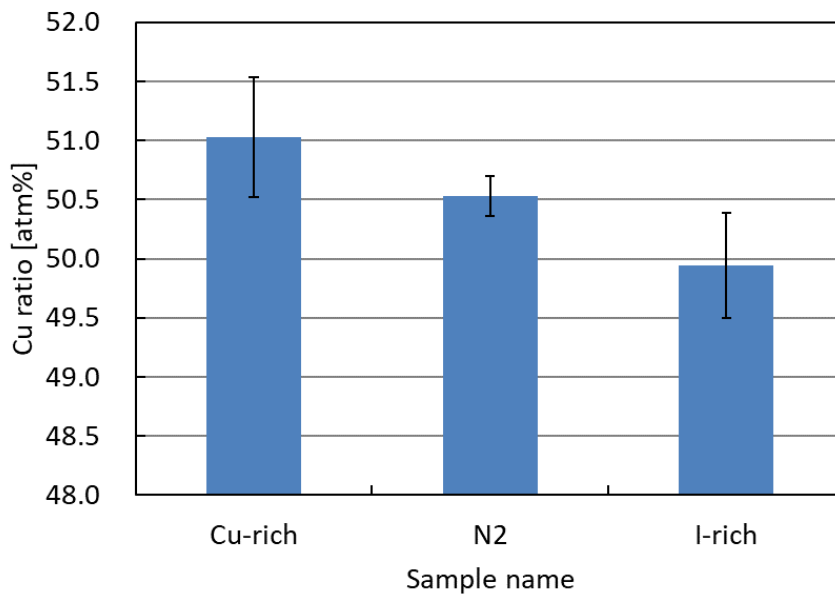


図 4-7 EDX によるアニール後のサンプルの組成分析

#### 4.5. ヨウ化銅の光学特性の測定

Cu-rich サンプル、I-rich サンプル、N<sub>2</sub> サンプルに対してそれぞれ紫外可視吸光度スペクトル (UV-vis) と蛍光スペクトルを測定した。蛍光スペクトルは 3 次元蛍光スペクトルを測定し、散乱光による二次光をフィルターによってカットしたのち、励起波長を 330nm に固定して 1 次元蛍光スペクトルを測定した。また、励起スペクトルは検出波長を 670nm に固定し測定した。測定は全て室温で行った。

図 4-8 に Cu-rich サンプルと I-rich サンプル、N<sub>2</sub> サンプルの吸光度スペクトルを示す。Cu-rich と N<sub>2</sub> サンプルに関しては 3 eV 付近にバンド間遷移による吸収端がみられる。図中のバンド間遷移に対応する部分には BG というラベルをつけた。一方で I-rich サンプルの場合は 2.9 eV から吸収が始まっているこの吸収端に AB1 とラベルを付けた。また、Cu-rich, N<sub>2</sub> サンプルでは可視光領域に吸収を持たないのに対し、I-rich サンプルでは可視域 (2.7 eV) に吸収がみられる。よって I-rich 環境の時に生成する欠陥が可視光域に吸収をもつことが分かる。これ以降 2.7 eV の吸収を持つこの欠陥を AB2 とする。AB1 と AB2 は I-rich サンプルのみに見られることから銅空孔や格子間ヨウ素、銅位置ヨウ素のいずれかであることが予想される。AB1 と AB2 の構造については 4.6 の DFT 計算で詳細に議論する。

図 4-9 に Cu-rich サンプルの 3 次元蛍光スペクトルを示す。横軸が蛍光波長で縦軸が励起光波長である。図中の斜め方向に走っているシグナルは励起光の散乱光もしくはその二次光である。ヨウ化銅には 3 種類の蛍光が見られた。1 つ目は 3.0 eV の蛍光であり、これはバンド間遷移由来の蛍光であるため BG とラベルを付けた。2 つ目は 2.9 eV の蛍光でありこれを PL1 とする。PL1 はバンドギャップよりも 0.1 eV だけ小さい値を示したためドナーやアクセプターなどの浅い準位に由来する蛍光であると考えられる。3 つ目は 1.8 eV の蛍光であり PL2 と命名した。PL2 は図 4-11 中の写真に示すように肉眼では赤い光として観測される。PL2 はバンドギャップよりも大幅に小さな蛍光エネルギーを有しておりバンド内の深い準位に関連する蛍光であると考えられる。また BG と PL1 に関しては励起光のエネルギーに対する強度依存性がほとんどないが、PL2 に関しては 3.0 eV で励起したときのみ特異的に蛍光強度が増強されていることが分かる。これは PL2 がストークスシフト (3.0 eV → 1.8 eV) を有していることを示しており、配位座標モデルを用いて説明が可能であると考えられる。

次に各サンプル間での蛍光強度の比較を行った。図 4-10 は 330nm で励起した場合の I-rich サンプル、Cu-rich サンプル、N<sub>2</sub> サンプルの蛍光スペクトルである。この場合は BG と PL1 のみ観測される。PL1 の強度は I-rich サンプルで大きく、Cu-rich サンプルで小さかった。したがって PL1 はヨウ素過剰欠陥に由来すると推測される。次に PL2 の蛍光強度を比較するため検出光を PL2 の蛍光波長である 670nm に固定し、励起スペクトルを測定した(図 4-11)。その結果、Cu-rich では PL2 の強度が増強されたが I-rich サンプルでは PL2 の蛍光を検出できなかった。これは PL2 が銅過剰欠陥に由来する蛍光であることを意味している。

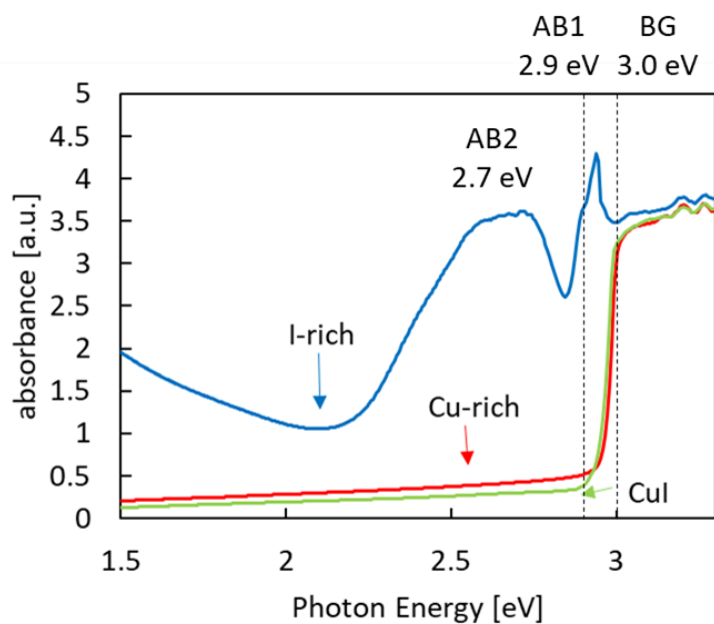


図 4-8. ヨウ化銅単結晶の吸光度スペクトル. I-rich サンプル (青), Cu-rich サンプル (赤), N<sub>2</sub> サンプル (緑)。

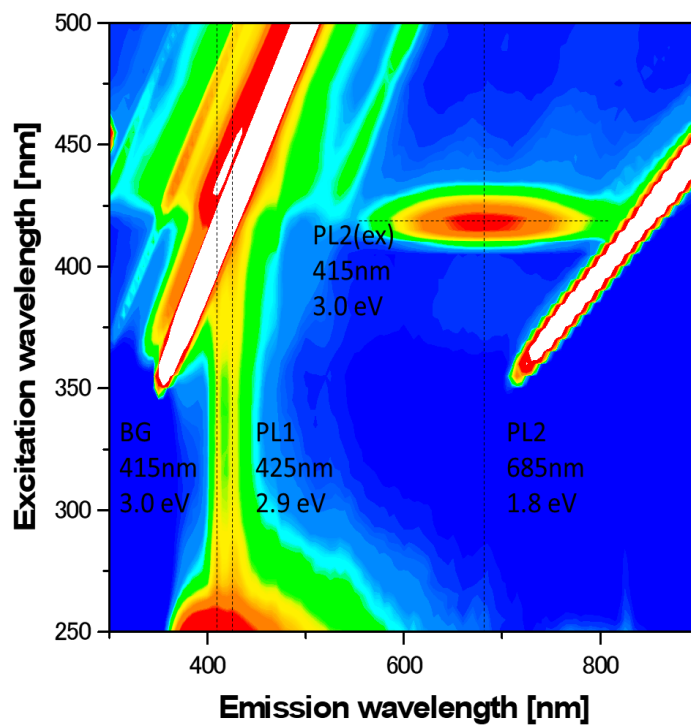


図 4-9 Cu-rich サンプルの 3 次元蛍光スペクトル

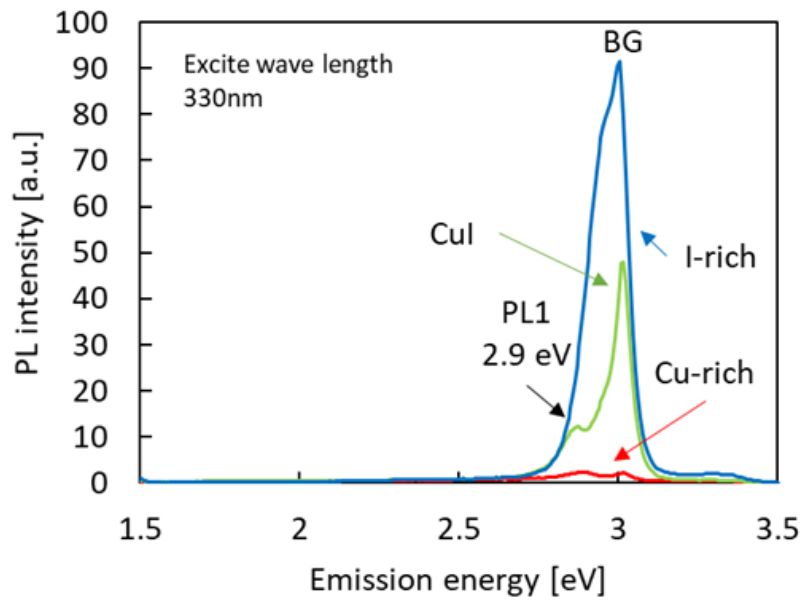


図 4-10. ヨウ化銅の蛍光スペクトル。I-rich サンプル (青) ,Cu-rich サンプル (赤) ,N<sub>2</sub> サンプル (緑) .

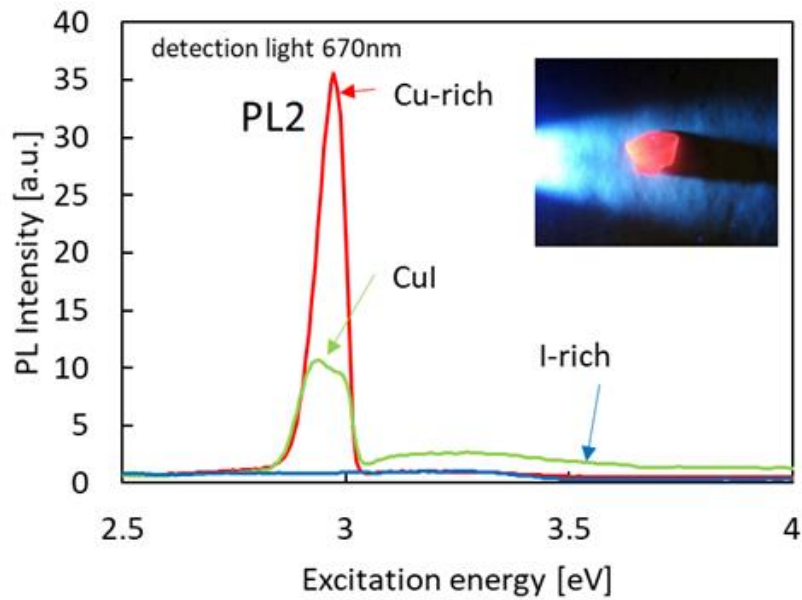


図 4-11. ヨウ化銅の 670nm の蛍光の励起スペクトル。I-rich サンプル (青) , Cu-rich サンプル (赤) ,N<sub>2</sub> サンプル (緑)。

以上の実験結果から得られた情報を表 4-1 にまとめる。ここで PL1 は 2.9 eV 以上の光を吸収して 2.9 eV の蛍光を出す点や I-rich サンプルで増強されているといった AB 1 との共通点があるため同一の欠陥であると考えられる。したがって表には PL1 と AB 1 をまとめて記してある。

表 4-1 実験的に観測された欠陥由来の吸収と蛍光一覧

Definition	sample	Absorption [eV]	Emission [eV]
BG	All samples	3.0	3.0
AB2	I-rich	2.7	-
PL1=AB1	I-rich	2.9	2.9
PL2	Cu-rich	3.0	1.8

#### 4.6. DFT による光学特性の計算

実験的に観測された吸収ピーク AB1、AB2 や蛍光ピーク PL1、PL2 の原因となる欠陥を特定するため DFT 計算により光吸収スペクトルと発光エネルギーの計算を行った。計算ソフトは the Vienna Ab initio Simulation Package(VASP)を用いた。<sup>16</sup> また、計算には Projector Augmented Wave (PAW) method を用いた。<sup>17</sup> また既往の研究ではヨウ化銅のバンドギャップの計算値が実際の値の半分程度になることが報告されている。これは PBE 汎関数や HSE 汎関数の相関交換エネルギーにはおいては長距離の交換相互作用が含まれていないことに由来する。そこで本研究では長距離の交換エネルギーを取り入れるために PBE の交換相関エネルギーに Hartree-Fock の交換エネルギーを 1/4 混合した PBE0 汎関数を用いて計算を行った。<sup>18</sup> 欠陥の生成エネルギーの計算は 64 原子のスーパーセルを基本として、ヨウ素原子および銅原子を取り除くもしくは挿入したスーパーセルに対して行った。今回計算した欠陥は銅空孔( $V_{Cu}$ ), ヨウ素空孔( $V_I$ ), 格子間銅( $Cu_i$ ), 格子間ヨウ素( $I_i$ ), 銅位置ヨウ素( $I_{Cu}$ ), ヨウ素位置銅( $Cu_I$ )の 6 種類である。スーパーセルの格子定数はヨウ化銅の単位格子を PBE0 汎関数でイオン緩和することによって決定した。欠陥構造のイオン緩和は格子定数を固定して PBE 汎関数を用いて行い、続けて PBE0 汎関数を用いてイオン緩和を行った。カットオフエネルギーは 500 eV、K 点のサンプリング数は PBE 汎関数では  $4 \times 4 \times 4$ 、PBE0 汎関数では  $2 \times 2 \times 2$  で行った。電子の SCF ループはエネルギー変化が  $10^{-4}$  eV 以下になるまで行い、イオン緩和はヘルマンファインマン力が  $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$  以下になるまで行った。また、イオン緩和後に PBE0 汎関数を用いて全エネルギー計算を行った。この時の k 点のサンプリング数は  $4 \times 4 \times 4$  とした。また、すべての計算ではスピン分極を考慮して計算を行った。欠陥モデルのバンド位置は欠陥から遠い銅原子とヨウ素原子の静電ポテンシャルを用いて補正した。

欠陥形成エネルギーを計算する前に PBE0 汎関数を用いてヨウ化銅のバンドギャップを計算した。バンドギャップの計算結果は 3.2 eV であり、実験的に決定された値 (3.0 eV) と非常に近いことが明らかになった。実験値よりも 0.2 eV 大きな値を示す理由については、励起子効果や温度の問題が考えられる。バンドギャップの実験値は室温で測定されている一方で、DFT 計算では絶対零度の値を算出しているため過大評価されていると考えられる。ここで、光吸収や蛍光のエネルギーを計算する際にはバンドギャップの誤差である 0.2 eV が無視できないことに注意する必要がある。DFT による欠陥形成エネルギーの計算結果を図 4-12 に示す。Cu-rich では形成エネルギーが 1 eV 以下の安定な欠陥種は  $V_{Cu}$ ,  $Cu_i$ ,  $V_I$  の 3 つ、I-rich では  $V_{Cu}$  のみであった。また、全ての欠陥の中で銅空孔が最も安定であった。銅空孔の欠陥形成エネルギーは負の傾きを有することからアクセプターであることが分かる。したがってヨウ化銅の p 型伝導性は銅空孔によるものであることが分かる。さらに銅空孔によるアクセプター準位は図 4-12 中の銅空孔の形成エネルギーの傾き 0 の線と傾き -1 の線の交点であり、0.17 eV と求められた。この値は 3 章で実験的に求めたアクセプター準位の値と近く整合性が取れている。

これらの安定な欠陥種の蛍光エネルギーを計算するため、配位座標モデルを用いて計算を行った。図 4-13 の(a)は銅空孔  $V_{Cu}$ 、(b)は格子間銅  $Cu_i$ 、(c)はヨウ素空孔  $V_I$  の配位座標ダイアグラムである。銅空孔はストークスシフトを示さず、バンドギャップよりも 0.1 eV 小さなエネルギーの光を吸収・放出することが明らかになった。また銅空孔は I-rich 環境で安定化することも図 4-12 から明らかである。これらの特徴は PL1 の性質と整合しているため PL1 は銅空孔による蛍光であることが結論付けられる。また、ヨウ素空孔は 3.5 eV の光を吸収して 1.7 eV の蛍光を発することが明らかになった。またヨウ素空孔は Cu-rich 環境で安定化する。これらの特徴は PL2 の性質と整合が取れているため PL2 はヨウ素空孔による蛍光であることが結論付けられる。格子間銅からは 2.6 eV 程度のエネルギーの蛍光が発せられると予想されるが、実験的にそのような傾向は検出できなかった。これは Cu-rich サンプルを作製する際に銅板と CuI 結晶は接していないため、ヨウ素空孔が優先的に生成し、格子間銅の生成量が熱平衡から予想されるよりも少なかった可能性が考えられる。また格子間銅から価電子帯への遷移には何かしらの非放射再結合が関与している可能性もある。

次に欠陥による光吸収スペクトルを DFPT 法により計算した結果を図 4-14 に示す。しかし、PL2 のように可視光を吸収する欠陥は見つからなかった。

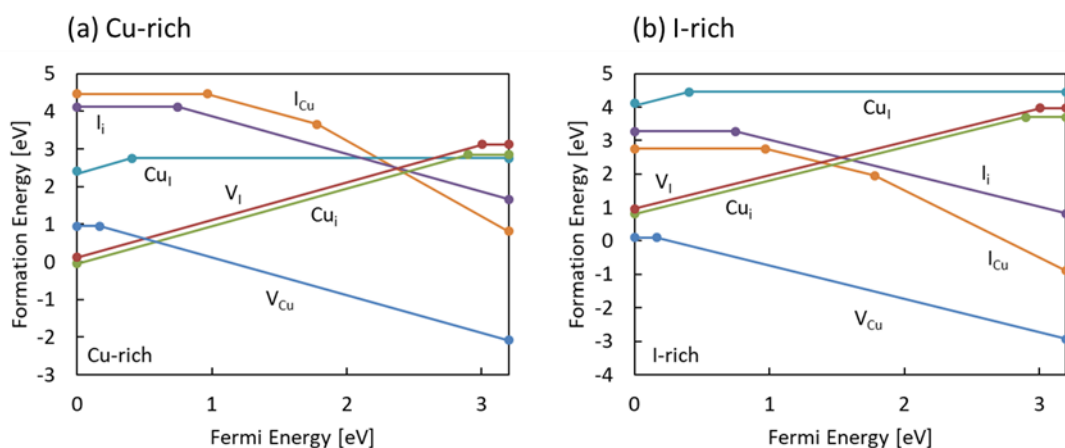


図 4-12 ヨウ化銅の欠陥形成エネルギーのフェルミ準位依存性。  $V_{Cu}$  は銅空孔、  $V_I$  はヨウ素空孔、  $Cu_i$  は格子間銅、  $I_i$  は格子間ヨウ素、  $I_{Cu}$  は銅位置置換ヨウ素、  $Cu_I$  はヨウ素位置置換銅である。(a)は Cu-rich 状態、(b)は I-rich 状態の欠陥形成エネルギーを示す。

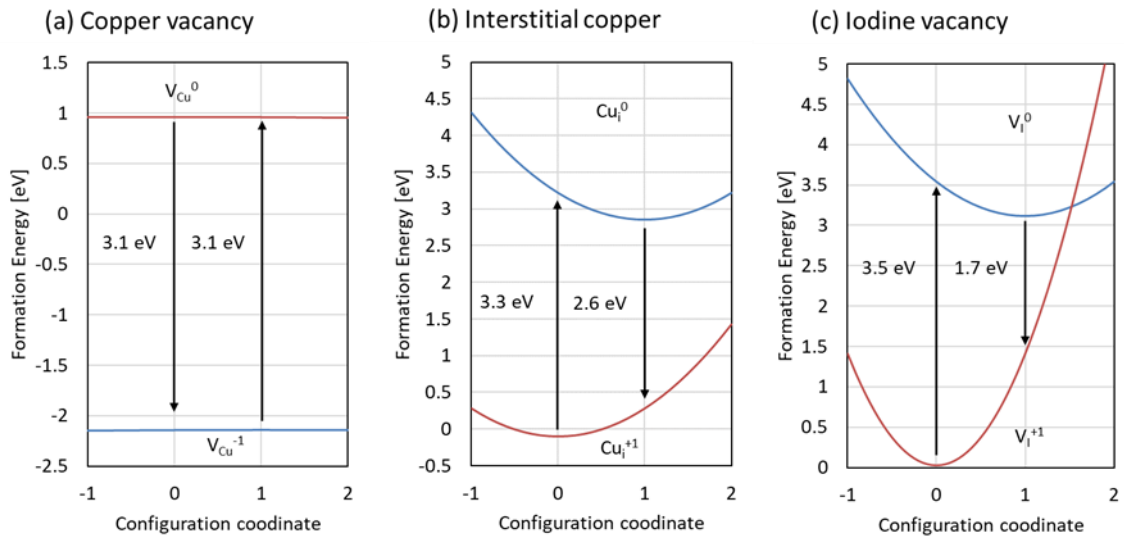


図 4-13 安定な欠陥の配位座標ダイアグラム。(a)は銅空孔、(b)は格子間銅、(c)はヨウ素空孔である。

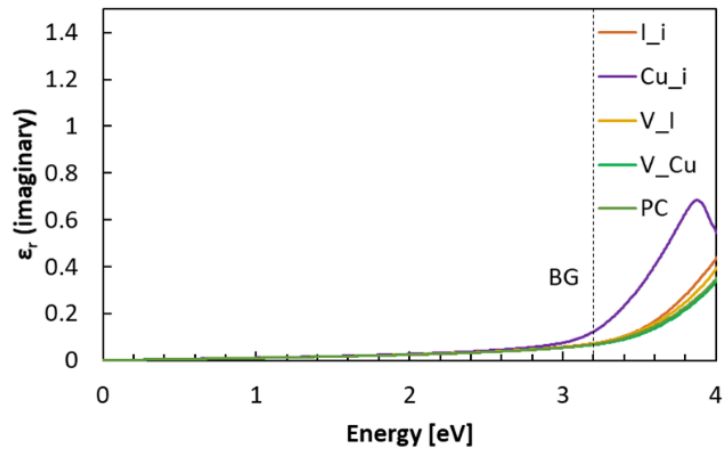


図 4-14 ヨウ化銅中の点欠陥の光吸収特性。

そこで最初の欠陥形成エネルギー計算で形成エネルギーが高いと予想された欠陥種の形成エネルギーについて再度検討を行った。イオン緩和が十分に行われていない場合、欠陥の形成エネルギーが高くなる可能性がある。本研究で用いた第一原理計算ソフトである VASP は結晶の対称性を利用して計算量を削減する機能が備わっている。しかし、高い対称性でイオン緩和を行うと、イオンが動ける方向が結晶の対称性に縛られてしまい必ずしも安定な位置にたどり着かない可能性がある。点欠陥を導入したヨウ化銅のスーパーセルは P-43m と非常に高い対称性を持っているためこのような問題が発生する可能性がある。この問題を解決するためには併進対称性のみを有する対称性である P1 対称性を用いてイオン緩和を行うことが有効であると考えられる。

銅空孔、ヨウ素空孔、格子間銅、格子間ヨウ素に対して P-43m 対称性と P1 対称性を用いてイオン緩和した場合の欠陥形成エネルギーを計算したが、図 4-15 に示すようにどちらの場合でも欠陥形成エネルギーに大きな変化はなかった。一方で銅位置置換ヨウ素  $I_{Cu}$  の場合は図 4-16 に示すように P1 対称性でイオン緩和を行うことによって大幅な欠陥形成エネルギーの低下が見られた。

図 4-17 は P-43m 対称性でイオン緩和した  $I_{Cu}$  結晶(a)と P1 対称性でイオン緩和した  $I_{Cu}$  結晶(b)を(110)面から見た図である。P-43m 対称性でイオン緩和を行った場合にはヨウ素原子は Cu 原子が本来存在する位置から動かず、ヨウ素原子の四面体の中心部に位置していることが分かる。一方 P1 対称性でイオン緩和した場合は中心のヨウ素原子が c 軸方向に移動していることが分かる。このように中心からずれた位置で原子が安定化する様子はアルカリハライド中の  $V_k$  中心においても観測されており「Off center ion」と呼ばれている。本研究ではこれに倣い、P1 対称性でイオン緩和した後の  $I_{Cu}$  欠陥の構造を Off center モデルと名付けた。また、P-43m でイオン緩和した場合の構造を On center モデルと名付けた。

On center モデルの 0 価の  $I_{Cu}$  と Off center モデルの 0 価の  $I_{Cu}$  欠陥の電子密度を図 4-18 に示す。Off center モデルでは直線状に並んだヨウ素原子の間にも高い電荷密度が存在し、共有結合が形成されていることが分かる。0 価の  $I_{Cu}$  欠陥では  $Cu^+$  イオンが Cu 原子として外に出て、代わりに I 原子が入ってくるので形式上中心の I 原子は +1 の電荷を持つ。しかし、Off center モデルでは両隣の 2 つの I イオンと結合しているのでトータルで見ると  $I_3^-$  という局所構造と電荷を有する。これは水溶液中などで安定に存在する三ヨウ化物イオン ( $I_3^-$ ) と同じ構造である。<sup>19</sup> すなわち、Off center モデルにおいては三ヨウ化物イオン状の構造を形成し安定化していることが明らかになった。

最後に Off center モデルの  $I_{Cu}$  欠陥に対して配位座標ダイアグラムと誘電関数を計算し、AB2 の吸収を再現するか比較検討を行った。図 4-19(a)は Off center  $I_{Cu}$  欠陥の配位座標ダイアグラム、(b)は誘電関数の虚部である。配位座標ダイアグラムによれば Off center  $I_{Cu}$  は 2.4 eV の光を吸収し 1.1 eV の蛍光を発すると予測される。また誘電関数のスペクトルから Off center  $I_{Cu}$  は 2.4 eV から光を吸収し始めて 2.9 eV に吸光度の極大を持つことが明らかになった。DFT 計算ではバンドギャップが約 0.2 eV 過大評価されていることを考えると AB2 の吸

取ピークが 2.7 eV であるという実験結果とよく一致している。また  $I_{Cu}$  が I-rich 環境で安定化するという結果も AB2 の特徴と一致している。以上の結果から AB2 は Off center モデルの  $I_{Cu}$  欠陥によって説明できると考えられる。

最後にこれらの欠陥の光学的 transition level をまとめたものを図 4-20 に示す。

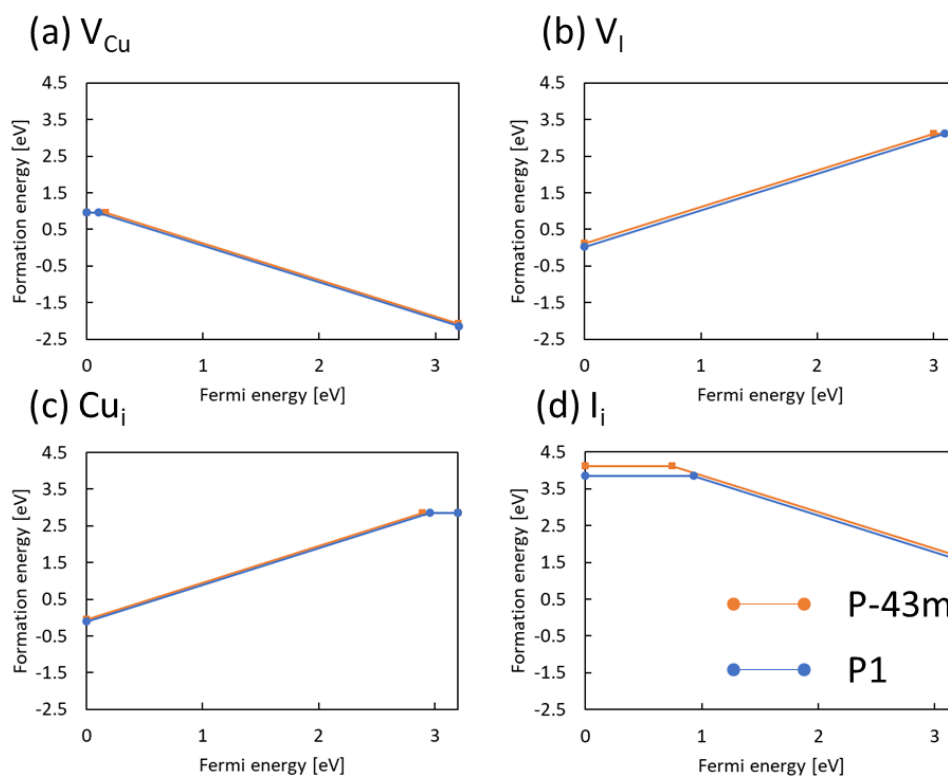


図 4-15 P-43m 対称性 (橙) と P1 対称性 (青) でイオン緩和を行った際の欠陥形成エネルギー。(a)は銅空孔、(b)はヨウ素空孔、(c)は格子間銅、(d)は格子間ヨウ素。

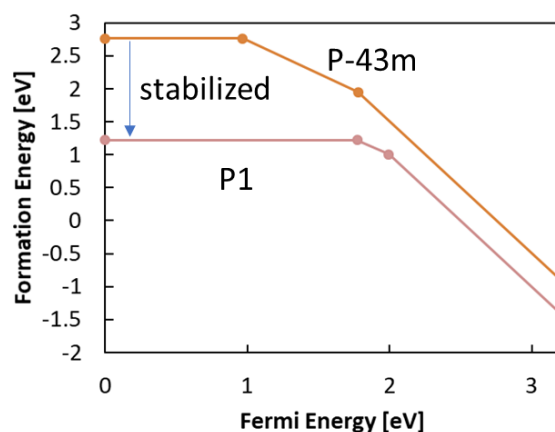


図 4-16  $I_{Cu}$  の欠陥形成エネルギー。P-43m 対称性でイオン緩和を行ったもの (橙) と P1 対称性でイオン緩和を行ったもの (桃)。

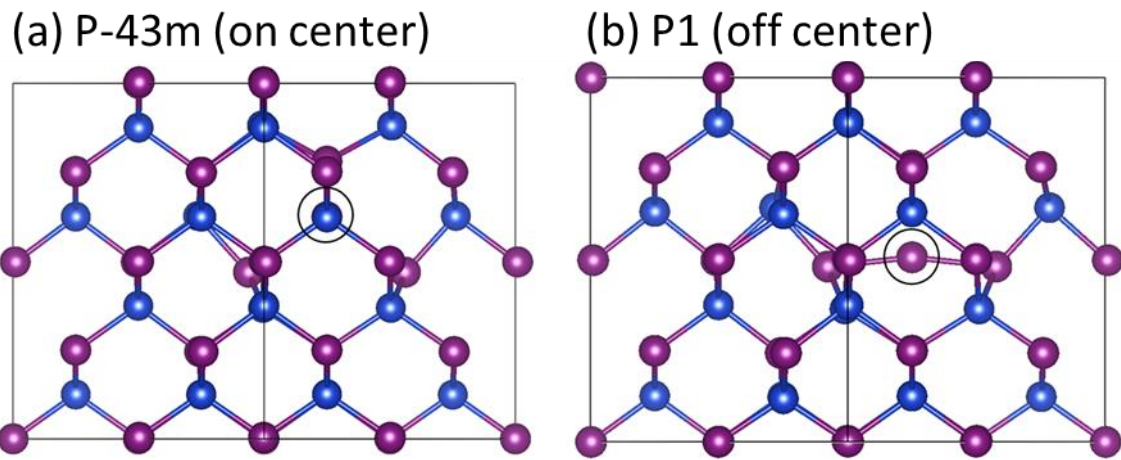


図 4-17 P-43m 対称性でイオン緩和を行った  $I_{Cu}$  欠陥(a)と P1 対称性でイオン緩和を行った  $I_{Cu}$  欠陥 (b)。(110 view) drawn by VESTA<sup>20</sup>

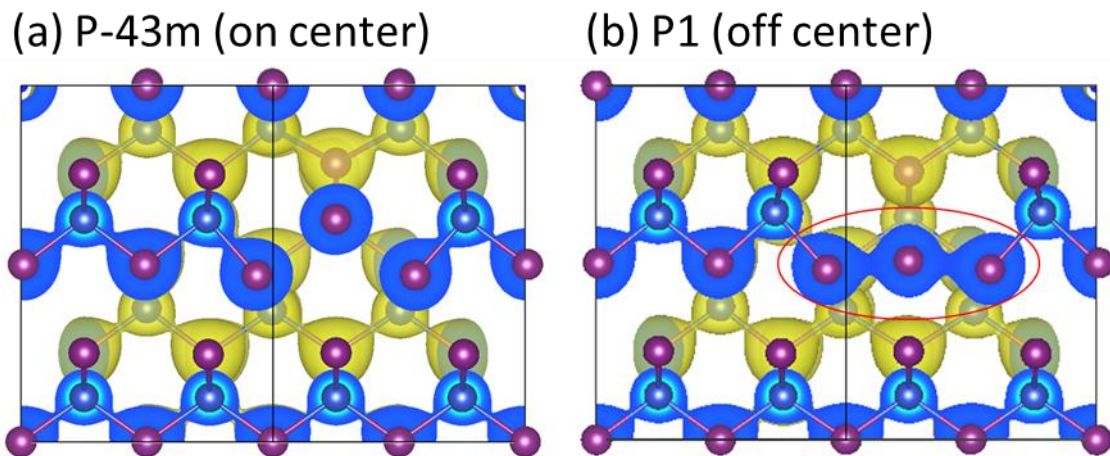


図 4-18 On center モデルと Off center モデル  $I_{Cu}$  (0 価) の電子密度 (110 面断面) drawn by VESTA<sup>20</sup>

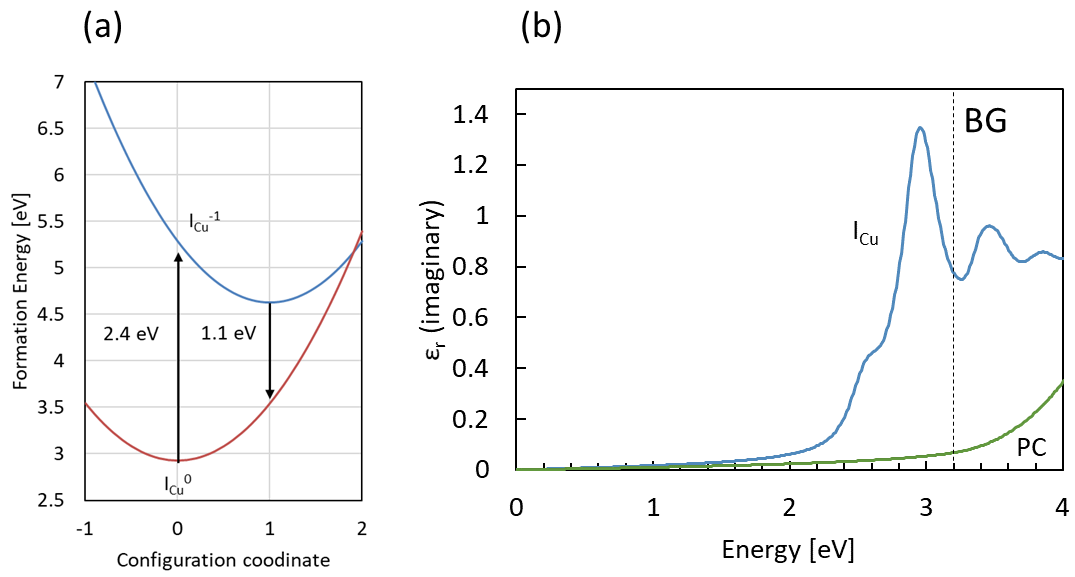


図 4-19 Off center モデル  $I_{Cu}$  欠陥の配位座標ダイアグラム(a)と誘電関数の虚部(b)

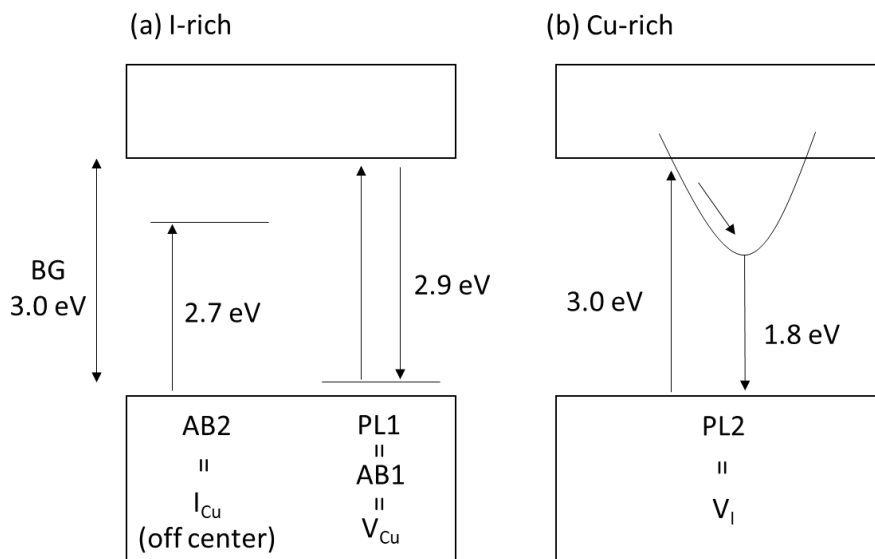


図 4-20 I-rich 環境(a)および Cu-rich 環境(b)で生成する欠陥の transition level 一覧

#### 4.7. 結言

本章ではヨウ化銅を半導体デバイス、もしくは光学デバイスとして使用するうえで必要となる欠陥の性質について実験と DFT 計算の両方から調査し、ヨウ化銅中の欠陥の光学特性を明らかにした。実験的に I-rich 状態と Cu-rich 状態のヨウ化銅を作り分けることに成功し、その結果として I-rich 状態においてはバンドギャップ付近に AB1、可視域において AB2 という吸収があることを明らかにした。さらに I-rich 状態ではバンドギャップ付近に PL1 という蛍光ピークが観測された。また Cu-rich 状態では PL2 という赤い光を発することを明らかにした。これらの実験結果から透明なヨウ化銅を作製する場合には I-rich 環境を避けるべきであることが分かる。

また、DFT 計算によってヨウ化銅中の欠陥の発光エネルギーを計算することによって実験的に得られた蛍光ピークである PL1 と PL2 の同定を行った。その結果 PL1 と AB1 は銅空孔  $V_{Cu}$  に由来すること、PL2 はヨウ素空孔  $V_I$  に由来することが明らかになった。一方で吸収ピークである AB2 に関しては通常の欠陥モデルでは説明できなかったため、P1 対称性でイオン緩和を行い再度欠陥の安定性と吸光度スペクトルを計算した。その結果、銅位置置換ヨウ素  $I_{Cu}$  欠陥において中心原子が大きく変位し安定化することが明らかになった。この新たな構造を Off center モデルと命名した。Off center モデルでは三ヨウ化物イオン状の構造を形成し、安定化していることが明らかになった。この Off center モデル  $I_{Cu}$  欠陥について誘電関数を計算したところ AB2 の吸光度スペクトルと一致し、AB2 の原因を説明することができた。ヨウ化銅中に Off center モデルのような形状の欠陥が存在しうること、またそれが着色中心となっていることは特筆すべき発見であり、本研究においてはじめて明らかにされたことである。

#### 4.8. 引用文献

- (1) Freysoldt, C.; Grabowski, B.; Hickel, T.; Neugebauer, J.; Kresse, G.; Janotti, A.; Van De Walle, C. G. First-Principles Calculations for Point Defects in Solids. *Rev. Mod. Phys.* **2014**, *86* (1), 253–305.
- (2) Morfa, A. J.; Gibson, B. C.; Karg, M.; Karle, T. J.; Greentree, A. D.; Mulvaney, P.; Tomljenovic-Hanic, S. Single-Photon Emission and Quantum Characterization of Zinc Oxide Defects. *Nano Lett.* **2012**, *12* (2), 949–954.
- (3) Miller, M. D. Differences Between Platinum-and Gold-Doped Silicon Power Devices. *IEEE Trans. Electron Devices* **1976**, *23* (12), 1279–1283.
- (4) Schneider, J.; Müller, H. D.; Maier, K.; Wilkening, W.; Fuchs, F.; Dörnen, A.; Leibenzeder, S.; Stein, R. Infrared Spectra and Electron Spin Resonance of Vanadium Deep Level Impurities in Silicon Carbide. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56* (12), 1184–1186.
- (5) Karsai, F.; Tiwald, P.; Laskowski, R.; Tran, F.; Koller, D.; Gräfe, S.; Burgdörfer, J.; Wirtz, L.; Blaha, P. F Center in Lithium Fluoride Revisited: Comparison of Solid-State Physics and Quantum-Chemistry Approaches. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2014**, *89* (12), 1–12.
- (6) Gao, P.; Gu, M.; Liu, X.; Zheng, Y. Q.; Shi, E. W. Photoluminescence Study of Annealing Effects on CuI Crystals Grown by Evaporation Method. *Cryst. Res. Technol.* **2012**, *47* (7), 707–712.
- (7) Gao, P.; Gu, M.; Liu, X.; Yang, C.-F.; Zheng, Y.-Q.; Shi, E. Large CuI Crystal Growth by Evaporation Technique and Its Growth Mechanism. *CrystEngComm* **2013**, *15* (15), 2934–2938.
- (8) Xia, M.; Gu, M.; Liu, X.; Liu, B.; Huang, S.; Ni, C. Luminescence Characteristics of CuI Film by Iodine Annealing. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2015**, *26* (7), 5092–5096.
- (9) Lin, G.; Zhao, F.; Zhao, Y.; Zhang, D.; Yang, L.; Xue, X.; Wang, X.; Qu, C.; Li, Q.; Zhang, L. Luminescence Properties and Mechanisms of CuI Thin Films Fabricated by Vapor Iodization of Copper Films. *Materials (Basel)*. **2016**, *9* (12).
- (10) Wang, J.; Li, J.; Li, S. S. Native P-Type Transparent Conductive CuI via Intrinsic Defects. In *Journal of Applied Physics*; 2011; Vol. 110, p 54907.
- (11) Chen, H.; Wang, C.; Wang, J.; Wu, Y.; Zhou, S. First-Principles Study of Point Defects in Solar Cell Semiconductor CuI. *Phys. B Phys. Condens. Matter* **2013**, *413*, 116–119.
- (12) Huang, D.; Zhao, Y.; Li, S.; Li, C.; Nie, J.; Cai, X.-H.; Yao, C.-M. First-Principles Study of  $\gamma$ -CuI for p-Type Transparent Conducting Materials. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2012**, *45* (14), 145102.
- (13) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136* (3B), 864–871.

- (14) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (4A), A1133.
- (15) Feynman, R. P. Forces on Molecules. *Phys. Rev.* **1939**, *56* (4), 340–343.
- (16) Kresse, G. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B* **1996**, *54* (16), 11169–11186.
- (17) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1994**, *50* (24), 17953–17979.
- (18) Adamo, C.; Barone, V. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (13), 6158–6170.
- (19) Mizuno, M.; Tanaka, J.; Harada, I. Electronic Spectra and Structures of Polyiodide Chain Complexes. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85* (13), 1789–1794.
- (20) Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44* (6), 1272–1276.

## 5. 総括

### 5.1. 各章の結論

本研究では透明 p 型半導体としての利用を期待されているヨウ化銅( $\gamma$ -CuI)の半導体特性および、光学特性を明らかにすることを試みた。また、それに付随して正確な物性の測定のために必要な大型単結晶の育成方法の開発も行った。本研究によって得られた成果と知見を以下に示す。

1 章ではワイドギャップ半導体の有用性およびそのデバイス応用例を紹介し、特に、ヨウ化銅の需要の高まりを紹介した。また、半導体材料もしくは光学材料としてヨウ化銅は研究途上であり、イオン化ポテンシャルやアクセプター準位をはじめとするデバイスの構築に必要な様々な情報が不足していることを述べた。

2 章では CuI の高品質単結晶合成を目的とし、既往の単結晶育成方法を紹介した。その中で、大型の単結晶を育成する方針を考察するため、平衡熱力学計算によってヨウ化物イオン共存下での銅の E-pH 図を作成した。その結果ヨウ化銅は酸性領域で安定であることが明らかになった。この結果から結晶育成に使用する溶媒はヨウ化アンモニウム水溶液が適していることが明らかになった。次にヨウ化アンモニウム水溶液に対するヨウ化銅の溶解度曲線を測定した。その結果、溶解度曲線の傾きは正であり、温度差法による結晶育成が可能であることが明らかになった。また、得られた溶解度曲線を用いて過飽和度の計算が可能になった。ヨウ化アンモニウム水溶液には空気中の酸素によってヨウ化物イオンが酸化され褐色の三ヨウ化物イオンが生成するという問題があるため、酸素から溶液を保護するために流動パラフィンで溶液を覆うという対策を行った。しかし、流動パラフィン中を拡散して混入する酸素が無視できなかつたため、還元剤として亜硫酸ナトリウムを添加することによって溶液中の三ヨウ化物イオンの発生を抑制した。内径 16mm の小型試験管を結晶育成容器として温度差法による結晶育成を行った。その結果、(-1-1-1)面で囲まれた正四面体状の単結晶が得られた。しかし、溶液と流動パラフィンの境界付近で不均一核生成による多結晶化が顕著であった。また、内径 26mm の大型試験管を結晶育成容器として用いた場合には容器の中心部で結晶成長が起こらなかつた。この原因を明らかにするため、対流の様子を観察したところ、大型容器では対流の様子が層流になっており、中心部を通る溶液は壁面からの冷却を受けにくいことが明らかになった。これらの結果から、直径がある程度以上大きな容器の場合には溶液を強制的に攪拌し、温度均一性を確保する必要があることが明らかになった。この結果を踏まえて攪拌式結晶育成装置を作製し結晶育成を行ったところ、壁面や流動パラフィンとの境界での不均一核生成が抑制され、容器の中心部に設置した結晶が成長することが明らかになった。また、バッフルの材質によって不均一核生成の起こりやすさが異なり、PTFE 製のバッフルよりもガラス製のバッフルの方が不均一核生成を起こしに

くいを明らかにした。また、攪拌式結晶育成装置で育成した結晶に対して粉末 XRD、XPS、EDX、極点図測定を行い、 $\gamma$ -CuI の単結晶が育成できていることを確認した。また、過飽和度と結晶成長速度の関係を明らかにした。過飽和度 1.5%では過飽和度 1.2%以下の結晶と比べて顕著に速く結晶が成長したが、結晶が溶液を取り込み濁りが生じることが明らかになった。よって結晶育成に適切な過飽和度は 1.2%以下であると結論付けた。本章ではヨウ化銅の結晶育成に最適な条件を明らかにしただけではなく、一般的な水溶液中での結晶成長に適用できる知見を提供しており、応用範囲は非常に広いと考えられる。

3 章では 2 章で得られた単結晶を用いてヨウ化銅の透過率および半導体物性の測定を行った。ヨウ化銅の透過率は可視域でおよそ 70%であり透明であることが明らかになった。また、蛍光スペクトルと透過率スペクトルから計算した吸光度スペクトルからヨウ化銅のバンドギャップを算出した結果 3.0 eV という値が得られた。XPS と UPS を用いてヨウ化銅(001)面のイオン化ポテンシャルを測定した。その結果、ヨウ化銅(001)面のイオン化ポテンシャルは 5.2 eV であると決定することができた。イオン化ポテンシャル測定の際に同時に得られたフェルミ準位は価電子帯上端よりも 0.4 eV 高いエネルギーであった。また、温度依存ホール効果測定を行い、キャリア密度と移動度の温度依存性を明らかにした。キャリア密度の温度依存性からアレニウスプロットを作成し、傾きからアクセプターのイオン化エネルギーを計算した。その結果アクセプターのイオン化エネルギーが 0.15 eV であることが明らかになった。また、(110)方向の移動度は常温では  $22 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  であったが温度の低下と共に上昇し、 $46 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  で飽和した。これらの値は既知の透明 p 型半導体と比較しても遜色のない値であり、ヨウ化銅の透明 p 型半導体としての有用性を示すことができた。

4 章では 2 章で得られた単結晶をヨウ素もしくは金属銅と共に加熱することによって I-rich 状態と Cu-rich 状態を作り出し、意図的に欠陥を導入した。それぞれの試料に対して吸光度スペクトルと蛍光スペクトルを測定した結果、I-rich では AB1 と AB2 という 2 種類の吸収ピークと PL1 という蛍光が見られ、Cu-rich では PL2 という蛍光が見られることが明らかになった。PBE0 汎関数を用いた DFT 計算で欠陥の形成エネルギーと蛍光エネルギーを計算したところ、AB1 と PL1 は銅空孔由来であること、PL2 がヨウ素空孔由来であることが明らかになった。しかし、AB1 に見られるような可視光の吸収は通常の計算では予測されなかった。そこでイオン緩和の際の結晶の高い対称性(P-43m)が問題であると考え、P1 対称性でイオン緩和を行った。その結果、銅位置置換ヨウ素  $\text{I}_{\text{Cu}}$  のみ欠陥形成エネルギーが下がり安定化した。この時の  $\text{I}_{\text{Cu}}$  の局所構造は中心のヨウ素原子が c 軸方向に大きく変位していたため Off center モデルと名付けた。Off center モデルでは三ヨウ化物イオン状の構造を形成することによって安定化していることが明らかになった。また、この Off center モデル  $\text{I}_{\text{Cu}}$  欠陥は AB2 と同じ吸光度スペクトルを示し、AB2 が Off center モデル  $\text{I}_{\text{Cu}}$  欠陥に由来することが明らかになった。本章ではヨウ化銅中に発生する intrinsic な欠陥の役割につ

いて包括的に調査しており、ヨウ化銅の物性制御に大きく貢献する知見を与えている。例えば、ヨウ化銅のアクセプターである  $V_{Cu}$  と着色中心である  $I_{Cu}$  はともに I-rich で安定化するため、片方のみを増減させることはできない。しかし、外部から  $V_{Cu}$  以外のアクセプターを導入することができれば着色がない状態でキャリア濃度を増やすことができる。このように欠陥の役割を明らかにすることは今後の材料設計に対して大きく貢献すると予想される。

第5章では、第1章から第4章で得られた成果を総括した。

## 5.2. 今後の展望

2章ではヨウ化銅単結晶の大型単結晶を育成するために、水溶液を用いた温度差法を適用した。その際に既存手法である単一容器の上下に温度差をつける方法に加えて容器の上下をバツフルで仕切り、結晶育成室を攪拌するという機構を導入することによって大型の結晶を得ることに成功した。本手法はヨウ化銅に限らず常圧・室温付近で行われる溶液成長全般に適用することができ、非常に応用範囲が広いと考えられる。特に本手法は装置が簡便であり導入コストが低いため、ラボレベルでの新規結晶の試作に有効であると考えられる。

3章ではヨウ化銅の半導体物性を明らかにした。特にイオン化ポテンシャルは他の半導体のバンドとのエネルギー整合を考えるうえで重要である。本研究によってヨウ化銅のバンド位置の絶対値を正確に求めることができたため、スズ系ペロブスカイト材料 ( $CH_3NH_3PbI_3$  等) などの太陽電池材料とのバンド整合を確認することができるようになった。また、価電子帯や伝導体の絶対値は光触媒の分野においては光触媒の酸化力・還元力を決定する要素であるため、非常に重要である。ヨウ化銅のバンド位置が決定されたことにより、光触媒としての使用方法も論じることが可能であると考えられる。

4章ではヨウ化銅中に発生する intrinsic な欠陥の役割について包括的に調査しており、ヨウ化銅の物性制御に大きく貢献する知見を与えている。例えば、ヨウ化銅のアクセプターである  $V_{Cu}$  と着色中心である  $I_{Cu}$  はともに I-rich で安定化するため、片方のみを増減させることはできない。しかし、外部から  $V_{Cu}$  以外のアクセプターを導入することができれば着色がない状態でキャリア濃度を増やすことができる。このように欠陥の役割を明らかにすることは今後の材料設計に対して大きく貢献すると予想される。また、Off center モデルという特殊な配置を持つ  $I_{Cu}$  欠陥がヨウ化銅中で安定に存在することを明らかにしたが、この欠陥は三ヨウ化物イオン様の電子状態と構造を有することによって安定化することからヨウ化銅以外のヨウ化物中にも安定に存在する可能性がある。本研究により他のヨウ化物の研究においても Off center モデルを考慮する必要があるということが示された。

## 謝辞

主査である宮内雅浩教授には私が研究室に所属してから 6 年もの間研究に関するご指導ご助言をいただきました。至らない点が多かったとは思いますが色々と助けていただきありがとうございます。この場を借りて感謝申し上げます。審査員である矢野哲司教授、中島章教授、松下伸広教授、武田博明准教授にはお忙しい中審査していただきました、この場を借りて感謝いたします。また本研究を遂行するにあたって DFT 計算の技術指導と助言をくださった Samsung Electronics 梅澤直人博士には NIMS へのインターン中からその後まで一貫してお世話になりました。この場を借りて感謝申し上げます。また、富士通 John D. Baniecki 博士には光電子分光の測定や温度依存ホール効果測定などの測定のみならず、研究の内容についても助言をいただきました。氏との議論により研究の質をより高めることができました。この場を借りて感謝申し上げます。武田博明准教授には背面ラウエ法の測定や単結晶の加工法などに関してご指導を頂きました。この場を借りて感謝申し上げます。山口晃助教には 3 次元蛍光スペクトル図の作成のみならず普段の研究室生活でもお世話になりました。この場を借りて感謝申し上げます。磯部敏宏助教にはセラミックスの成型技術などの指導をしていただきました。この場を借りて感謝申し上げます。吉川英見氏には結晶育成装置の部品加工などでお世話になりました。この場を借りて感謝申し上げます。坂井悦郎特任教授には研究室所属から博士後期課程 1 年までの間研究室でお世話になりました。また、退官後も相談に乗って頂きました。この場を借りて感謝申し上げます。島根大学新大軌准教授には研究室所属から修士課程 1 年までの間研究室でお世話になりました。また、島根県で開催された学会に参加した際に私のために時間を割いてくださりありがとうございます。この場を借りて感謝申し上げます。また、私を支えてくださった研究室の学生の皆様にもこの場を借りて感謝申し上げます。

## 業績リスト

### 1. 原著論文

1. Satoshi Koyasu, Daiki Atarashi, Etsuo Sakai, and Masahiro Miyauchi, “Copper Sulfide Catalyzed Porous Fluorine-Doped Tin Oxide Counter Electrode for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells with High Fill Factor,” *International Journal of Photoenergy*, vol. 2017, Article ID 5461030, 9 pages, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/5461030>.
2. Koyasu, S.; Umezawa, N.; Baniecki, J. D.; Yamaguchi, A.; Miyauchi, M. Growth of Large Single Crystals of Copper Iodide by a Temperature Difference Method Using Feed Crystal Under Ambient Pressure. *Cryst. Growth Des.* 2018, 18 (11), 6748–6756.
3. Koyasu, S.; Umezawa, N.; Yamaguchi, A.; Miyauchi, M. “Optical properties of single crystalline copper iodide with native defects: Experimental and density functional theoretical investigation”, *Journal of Applied Physics*, (Accepted)

### 2. 共著論文

1. Shiga, Y.; Umezawa, N.; Srinivasan, N.; Koyasu, S.; Sakai, E.; Miyauchi, M. A Metal Sulfide Photocatalyst Composed of Ubiquitous Elements for Solar Hydrogen Production. *Chem. Commun.* 2016, 52 (47), 7470–7473.
2. Kodyath, R.; Manikandan, M.; Liu, L.; Ramesh, G. V.; Koyasu, S.; Miyauchi, M.; Sakuma, Y.; Tanabe, T.; Gunji, T.; Duy Dao, T.; et al. Visible-Light Photodecomposition of Acetaldehyde by TiO<sub>2</sub>-Coated Gold Nanocages: Plasmon-Mediated Hot Electron Transport via Defect States. *Chem. Commun.* 2014, 50 (98), 15553–15556.

### 3. 学会発表

[1] 国際会議発表：2件

1. S. Koyasu, D. Atarashi, E. Sakai, M. Miyauchi, “Development of CuS/FTO counter electrode for quantum dot sensitized solar cells”, STAC-8, June, 2014,
2. Satoshi Koyasu, Naoto Umezawa, Akira Yamaguchi, and Masahiro Miyauchi, “Optical Property of Copper Iodide with Defects”, ICDS, Augst, 2017

[2] 国内会議発表：5件

1. 小安智士, 宮内雅浩, 新大軌, 坂井悦郎, 「量子ドット増感太陽電池用高性能多孔質対極の開発」, 公益社団法人日本セラミックス協会 2014年 年会, 2014年3月
2. 小安智士, 新大軌, 坂井悦郎, 宮内雅浩, 「ポリサルファイドイオン電解液の酸化還元電位が量子ドット増感太陽電池の発電特性に与える影響」, 公益社団法人電気化学会第82回大会, 2015年3月

3. 小安智士, 坂井悦郎, 宮内雅浩, 「Top Seeded Solution Growth 法によるヨウ化銅単結晶の育成」, 公益社団法人日本セラミックス協会 2016年 年会, 2016年3月
4. 小安智士, 山口晃, 梅澤直人, 宮内雅浩, 「ヨウ化銅へのカルコゲン元素ドーピングの影響」, 第64回応用物理学会春季学術講演会, 2017年3月
5. 小安智士, John D. Baniecki, 梅澤直人, 山口 晃, 宮内 雅浩, 「ヨウ化銅バルク単結晶の育成と物性評価」, 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 2018年9月