

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
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	小安 智士		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main) 宮内 雅浩
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「ヨウ化銅の単結晶育成と物性評価」と題して、5章から構成される。

第1章「序論」では、電気光学デバイスとして用いられる透明半導体の新規材料群としてハロゲン化物が低温製膜の観点から優れていることを述べた。特にヨウ化銅は透明半導体デバイスを構築するうえで有用な透明 p 型半導体材料であるが、半導体材料としての電気特性、光学特性、そして点欠陥の物性が十分に明らかでなく、高品質結晶を用いた物性研究の重要性を示した。また、デバイス応用のための大型単結晶育成技術に関しても確立されておらず、物性の評価と同時に結晶育成方法の開発が必要であることを述べ、本研究の目的と意義を明確にした。

第2章「ヨウ化銅の単結晶育成」では、温度差法を用いたヨウ化銅の大型単結晶育成技術の開発を行った。温度差法に用いる溶媒として、ヨウ化銅を溶かすことができ、かつ、溶解度曲線の傾きが正である溶液が必要となる。ヨウ化銅はヨウ化カリウムやヨウ化アンモニウムの水溶液に溶解することが知られているが、どちらの溶液が適しているかをヨウ化銅の安定性の観点から調査した。熱力学シミュレーションソフトによってヨウ化物イオン存在下での銅の電位-pH 図を作成したところ、酸性でヨウ化銅が安定であることが明らかになったため、単結晶育成の溶媒としてヨウ化アンモニウム水溶液を採用した。さらに、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を測定したところ、6 mol/L のヨウ化アンモニウム水溶液が結晶育成に適していることを明らかにした。一方、ヨウ化アンモニウム水溶液のみを用いてヨウ化銅結晶を育成した場合、空気中の酸素によってヨウ化物イオンがヨウ素に酸化され、ヨウ素過剰状態になることがわかった。そこで、遊離したヨウ素を還元するために亜硫酸ナトリウムを 0.02mol/L 還元剤として加えることによってヨウ素過剰状態を回避できることを見出した。結晶育成を行う際に攪拌を行わないと壁面や水面で温度が下がりすぎることによって不均一核生成が発生した。一方で攪拌を行うことによって不均一核生成を抑制し、綺麗な単結晶が得られることが明らかになった。こうした単結晶育成条件を最適化した結果、(001)面に配向した一辺が 6 mm の大きさの単結晶を育成することに初めて成功した。

第3章「ヨウ化銅単結晶の電氣的・光学的特性」では、ヨウ化銅単結晶をデバイスとして応用する際に重要な電氣的・光学的性質を測定した。光学デバイスにおいて重要な透明性は透過スペクトルを測定することによって評価した。その結果、厚さ 0.59 mm の単結晶基板は可視域で 70%程度の光を透過した。また、他の材料と接合した際の電荷の移動に影響を与えるバンドオフセットを知るため、イオン化ポテンシャルとバンドギャップを紫外光電子分光と蛍光スペクトル測定によって決定した。その結果、ヨウ化銅の(001)面でのイオン化ポテンシャルは 5.2 eV、バンドギャップは 3.0 eV と決定することができた。ヨウ化銅の応用の一つとしてペロブスカイト太陽電池が挙げられるが、ペロブスカイト型の光吸収層である $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI₃) の価電子帯とヨウ化銅の価電子帯のエネルギー準位は極めて近く、スムーズな電荷移動が期待できることを明らかにした。更に、ヨウ化銅は透明導電材料としての用途でも期待されているため、抵抗率と正孔の移動度を測定した。その結果、常温で抵抗率が 4 Ωcm 、移動度が 26 $\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$ と p 型のワイドギャップ半導体としては非常に低い抵抗率と高い移動度を示した。以上のことから、本論文で作製したヨウ化銅は透明導電材料としても極めて有用であること示した。

第4章「ヨウ化銅の点欠陥と光物性」では、2章で問題となったヨウ化銅が着色する原因や3章で取り上げたバンド間遷移以外の蛍光の原因でもある内因性欠陥の性質を明らかにすることを試みた。そこで、2章で作製したヨウ化銅単結晶をヨウ素粉末もしくは銅板と一緒に加熱することによってヨウ化銅結晶中にヨウ素過剰欠陥および銅過剰欠陥を導入した。これらの試料中に含まれる点欠陥が示す光吸収および蛍光のエネルギーと、密度汎関数法 (DFT) 計算で得られた吸収および蛍光のエネルギーを比較することにより結晶中の欠陥種の特性を試みた。実験結果から、ヨウ化銅は 2.9 eV と 1.8 eV に

蛍光ピークを持つことが明らかになり、これらはそれぞれ銅空孔 (V_{Cu}) とヨウ素空孔 (V_I) に帰属することを明らかにした。一方、ヨウ素過剰条件のヨウ化銅は 2.7 eV の光吸収を示したが、通常の DFT 計算による解析では該当する欠陥を特定できなかった。そこで、DFT 計算の格子緩和のプロセスで低い対称性を指定して格子緩和を行うことにより、銅位置に置換したヨウ素原子 (I_{Cu}) が中心から大きく変位した配置 (Off center model) をとることにより安定化することが明らかになった。また、Off center model の I_{Cu} に関して、吸光度スペクトルを計算したところ 2.7 eV 付近の可視光の吸収を示すことがわかり、着色の起源がこの欠陥種であることを明らかにした。

第 5 章「総括」ではヨウ化銅をデバイスとして用いる際に必要なヨウ化銅の基本的な物性から大型単結晶の育成技術までを包括的に研究した本論文を総括した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	小安 智士		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	宮内 雅浩
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This paper is entitled "Single crystal growth of copper iodide and its physical property" and consists of 5 chapters.

In chapter 1, "Introduction" mentions that copper iodide (CuI) is attractive as a new group of transparent semiconductors used for electrooptical devices from the viewpoint of low temperature film fabrication. But electrical and optical properties of CuI have not yet been clarified by previous studies. In this chapter, I explained the importance of research on the physical properties of single crystalline CuI, and clarified the purpose and motivation of this thesis.

In Chapter 2 "Single crystal growth of copper iodide", we have developed the method for growing large single crystal of CuI by using the temperature difference method. Copper iodide is known to dissolve in an aqueous solution of potassium iodide or ammonium iodide, and I investigated which solution is suitable from the viewpoint of stability of copper iodide. The potential-pH diagram of copper in the presence of iodide ion was calculated by thermodynamic simulation software. As a result, the CuI was stable in acidic solution, thus an ammonium iodide aqueous solution was chosen as a solvent for single crystal growth in the present study. If the stirring was not carried out under crystal growth, the temperature was not homogeneous in a crystal growth part in a reactor causing heterogeneous nucleation of CuI particles. On the other hand, stirring procedure suppressed heterogeneous nucleation, and a pure large single crystal can be obtained under stirring. Based on my optimization of CuI crystal growth condition, I succeeded to grow a (001) face exposed CuI single crystal with the size of 6 mm.

In Chapter 3 "Electrical and optical properties of single crystalline CuI", I measured electrical and optical properties, which are important for the application of CuI single crystal. In order to determine the band-offset, which affects the charge transfer between heterojunction, the ionization potential and the band gap were investigated by ultraviolet photoelectron spectroscopy and fluorescence spectrum analysis. As a result, the ionization potential of copper iodide on the (001) facet was 5.2 eV and its band gap was 3.0 eV. Further, resistivity and hole mobility of single crystalline CuI were measured. My CuI exhibited very low resistivity (4 Ωcm) and high mobility (26 cm²s⁻¹V⁻¹) as a p-type wide-gap semiconductor at room temperature. These results suggest that the present CuI is useful as a transparent conductive material.

In chapter 4 "Point defects and optical properties of copper iodide", I investigated the origin of coloration and fluorescence of CuI, which were seen as a problem in the second and third chapters of the present thesis. Iodine excess defects and copper excess defects were introduced into the CuI crystal by heating CuI crystal with iodine powder or a copper plate. I identified the defect type by comparing the experimental optical properties with calculated values by the density functional theory (DFT). Experimental results revealed that copper iodide had fluorescence peaks at 2.9 eV and 1.8 eV, which were assigned to copper vacancies (V_{Cu}) and iodine vacancies (V_I), respectively. On the other hand, the CuI under the iodine excess condition exhibited light absorption around 2.7 eV, but its corresponding defect could not be reasonably explained by the conventional DFT calculation. Therefore, I performed ionic relaxation under low symmetry model in the DFT calculation, where the iodine atom was substituted at the copper position (I_{Cu}) and stabilized by taking a special arrangement (off center model). Consequently, the calculated absorbance spectrum of the off center model with I_{Cu} defect was consistent with experimentally observed 2.7 eV optical absorption.

Chapter 5 "Summary", I summarized the paper which comprehensively studied the basic physical properties of the large single crystal of CuI.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).