

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名		小安 智士	
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名	
	主査	宮内 雅浩	教授	審査員	松下 伸広	教授	
	審査員	矢野 哲司	教授		武田 博明	准教授	
中島 章		教授					

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

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、ハロゲン化合物が低温製膜の観点から優れていることを述べている。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論じている。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ている。

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ている。温度差法に用いる適切な溶媒を選択するため、熱力学シミュレーションによってヨウ化物イオン存在下での電位-pH 図を作成したところ、酸性条件下でヨウ化銅が安定であることを明らかにしている。このため、単結晶育成の適切な溶媒として、ヨウ化アンモニウム水溶液を採用している。さらに、この溶媒中でのヨウ化銅の溶解度曲線を調査し、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ている。一方、この溶液系では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てヨウ素過剰状態になってしまうため、遊離したヨウ素を還元するために亜硫酸ナトリウムを 0.02 mol/L 還元剤として加えることでヨウ素過剰状態を回避できることを見出している。更に、攪拌を行うことによって不均一核生成を抑制し、一辺が 6 mm で (001) 面に囲まれた大型で高品質な単結晶を育成することに成功している。

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ている。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し、厚さ 0.59 mm の単結晶基板は可視域で 70 % 程度の光を透過することを示している。また、別の材料と接合した際の電荷移動に影響を与えるバンド位置を知るため、イオン化ポテンシャルとバンドギャップを光電子分光と蛍光スペクトルによって測定している。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 と決定している。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、光吸収層である  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $\text{MAPbI}_3$ ) 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ている。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ている。その結果、常温で抵抗率が  $4 \Omega\text{cm}$ 、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ている。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ている。

第4章「ヨウ化銅の点欠陥と光物性」では、ヨウ化銅が着色する原因やバンド間遷移以外の蛍光の原因でもある内因性欠陥を明らかにすることを試みている。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、これらに含まれる点欠陥の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定を試みている。ヨウ化銅は 2.9 eV と 1.8 eV に蛍光ピークを持ち、これらはそれぞれ銅空孔 ( $V_{\text{Cu}}$ ) とヨウ素空孔 ( $V_{\text{I}}$ ) に帰属することを示している。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。通常の DFT 計算では、イオン緩和後のイオンの位置は緩和前の対称性を満たす位置しかとれないため、低い対称性も考慮した計算が必要である。そこで、低い対称性を指定してイオン緩和を行った結果、銅位置に置換したヨウ素原子 ( $I_{\text{Cu}}$ ) 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を明らかにしている。Off center model の  $I_{\text{Cu}}$  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し、着色の起源がこの欠陥種であることを明らかにしている。

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ている。

これらを要するに本論文は、ヨウ化銅の欠陥と光吸収、蛍光との関係を明らかにし、着色のないヨウ化銅単結晶を育成するための指針を与え、さらに大型のヨウ化銅単結晶を育成する技術開発に貢献している。また、育成した単結晶を用いてヨウ化銅のイオン化ポテンシャルや移動度などの物性を明らかにし、今後のデバイス設計の指針となる重要な知見を与えている。よって本論文は博士 (工学) の学位論文として十分価値あるものと認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ (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。