

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	オプトエレクトロニクス用 CaZn ₂ N ₂ およびCuI薄膜
Title(English)	Thin films of CaZn ₂ N ₂ and CuI for optoelectronics
著者(和文)	辻昌武
Author(English)	Masatake Tsuji
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12396号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:細野 秀雄,平松 秀典,真島 豊,松石 聡,舟窪 浩,神谷 利夫
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12396号, Conferred date:2023/3/26, 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

(博士課程)

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	辻 昌武	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	細野 秀雄	特命教授	平松 秀典	教授
	審査員	舟窪 浩	教授	松石 聡	准教授
		真島 豊	教授		
神谷 利夫		教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本研究は、オプトエレクトロニクスデバイスの創製に向けて、軽元素を基調としたイオン性化合物半導体の薄膜合成および伝導性の起源なる欠陥の生成メカニズムの解明を目的とするものである。具体的には EL や太陽電池への応用を目指して、ヨウ化銅(CuI)系半導体の欠陥生成メカニズムと高効率発光物質の室温固相反応法による薄膜合成、ならびに緑色発光 LED の創製に向けた新規窒化物半導体 CaZn_2N_2 のバンドギャップチューニングおよびエピタキシャル薄膜の合成を行っている。

論文は全 6 章から構成されている。Chapter 1 “General introduction” では、複雑な結晶構造や化学組成を有するイオン性半導体を電子デバイスに応用する際の利点を挙げ、その本来の物性の発現には欠陥生成機構の理解と最適な製膜プロセス選択が重要であることを述べている。そして、本研究の意義と目的を記している。Chapter 2 “Hole concentration reduction in CuI by Zn substitution and its mechanism” では、高い正孔移動度を有する CuI のホール輸送層(HTL)および薄膜トランジスタ(TFT)への応用を見据えて、キャリア濃度の制御を試みた結果を記している。CuI は銅欠陥(V_{Cu})の生成のため正孔濃度の低減化を図るため、Cu サイトの Zn 置換で正孔濃度を $10^{14}\text{--}10^{16}\text{cm}^{-3}$ まで低減した。バルク試料の結晶構造解析と DFT による欠陥生成エネルギーの計算から、正孔生成の抑制メカニズムは、電子による正孔補償ではなく、 $\text{Zn}_{\text{Cu}}\text{--V}_{\text{Cu}}$ 欠陥対の形成と銅空孔の形成エネルギーの増大によるものと結論している。

Chapter 3 “Room-Temperature Solid-State Synthesis of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ thin films and formation mechanism for its unique local structure” では、高効率 Pb フリー青色発光体として注目されている $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ の CuI と CsI の室温での固相反応による薄膜合成に成功し、その発光中心のユニークな局所構造の形成起源を明らかにしている。この物質の極めて高い発光量子効率、CuI₄ 四面体と CuI₃ 三角形が隣共有した $[\text{Cu}_2\text{I}_5]^{3-}$ という極めて稀な局所構造に起因する。本章で得られた結果は以下の 3 つである。(1) CsI と CuI の固相反応が室温でも促進されることを見出し、CuI/CsI 二層膜を室温で反応させることで、 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ および黄色発光体 CsCu_2I_3 の高品質な薄膜を合成した。(2) CsI 中への Cu^+ と I^- の速い拡散が Cs–Cu–I 相の生成に寄与していることを突き止め、隙間の多い CsCl 型の結晶構造と I_{Cs} および Cu_i の欠陥生成に基づいて、 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ および CsCu_2I_3 のユニークな局所構造の形成機構を提唱した。(3) CuI/CsI 二層膜の室温反応を応用して上記の 2 つの発光物質の CuI 薄膜上でのターニングが可能であることを示した。Chapter 4 “unable light-emission through the range 1.8–3.2 eV and p-type conductivity at room temperature for nitride semiconductors, $\text{Ca}(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{N}_2$ ($x = 0 - 1$)” では、緑色発光域でのみ外部量子効率が低下する III–V 族半導体のグリーンギャップ問題の解決に向けて、多存元素のみからなる新奇窒化物 CaZn_2N_2 のバンドギ

アップチューニングと p 型ドーピングを試みた結果を記している。第一原理計算による予測のように、Zn サイトの Mg 置換でバンドギャップを 1.8–3.2eV まで連続的に調整できることを実証している。また、CaMgZnN₂ (x = 0.5) の Ca サイトに 2% の Na をドーピングすることにより、p 型の電気伝導を示すことを見出している。特に x = 0.5 組成の試料では 2.45 eV にピークを持つ強い緑色発光を示し、それ以外の深い準位からの発光は見られなかった。よって、グリーンギャップ問題の解決に向けて本物質系が適していると結論している。Chapter 5 “Heteroepitaxial thin-film growth of a ternary nitride semiconductor CaZn₂N₂” では、CaZn₂N₂ の電子デバイス応用を見据え、活性窒素ラジカル源を用いた分子線エピタキシー(MBE)によってエピタキシャル薄膜の合成を試みている。ヘテロエピタキシャル成長には(1) Ca と Zn のフラックス比の精密な制御、(2) GaN テンプレート層の基板としての利用、(3) 高活性な窒素ラジカル源の使用の 3 点が重要であることを見出している。また、非意図的に導入された欠陥によって 10¹³ cm⁻³ 程度の低いキャリア濃度で n 型および p 型の両極性の電気伝導を達成している。これらの特徴は、ZnO や CuI などの高移動度半導体ではキャリア密度の低減化が困難なことと比較すると、LED の発光層向けの材料として明らかな利点であるとしている。Chapter 6 “General conclusion” では、本研究における結果を総括し今後の展望を述べている。

以上を要するに、本論文はイオン性化合物半導体のヨウ化銅系とカルシウム亜鉛窒化物を取り上げ、前者については室温固相反応による高品質な薄膜の合成とキャリア濃度の低減、後者についてはバンドギャップ制御によって緑色発光、MBE 法でエピ膜の合成と p/n 制御を達成し、これらの結果を欠陥科学から説明することに成功している。よって、これらの成果は博士（工学）に値すると判断する。

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。