

学 位 論 文 題 名

Photoirradiation effects on the electrical conductivity of polycrystalline silver iodide

(多結晶ヨウ化銀の電気伝導度における光照射効果)

学位論文内容の要旨

In this dissertation, I present the photoirradiation effects on the electrical conductivity of polycrystalline silver iodide investigated by using the complex impedance spectroscopy (ac method) and steady state photocurrent excitation spectroscopy (dc method). The purpose of the present study is to elucidate the effects of photoirradiation on the electrical properties of solid state polycrystalline silver iodide (AgI) in its various phases including ionic, superionic and nanoionic systems and to search for new photoinduced phenomena including photoinduced phase transition (PIPT).

In the ionic system of polycrystalline β -AgI phase, reversible photoswitching behavior in bulk resistance as well as in color is obtained. It is found that the pale yellow color of β -AgI phase is changed to dark brown by photoirradiation at 308 nm, and this dark brown color is reverted to the original pale yellow color by photoirradiation at 450 nm. The bulk resistance, on the other hand, is switched from high resistance state to low resistance state and vice versa by alternate photoirradiation at 450 nm and at 308 nm, respectively. The photoinduced change in reactance and capacitance as a function of frequency are also observed by the ac method, which gives the significant information of the substantial generation of Frenkel defects (interstitial Ag^+ ions) in this system with photoirradiation at 450 nm. It is also found that the photoinduced change in bulk resistance strongly depends on a mixing ratio of β -AgI phase and γ -AgI phase. Moreover, the photocurrent excitation (PCE) spectrum and its dependences on the photoirradiation wavelength, excitation light intensity as well as on excitation time are also investigated. Different PCE spectra are obtained, depending on the excitation light intensity, indicating that strong excitation light intensity is necessary to obtain crucial amount of Frenkel defects.

In the ionic system of polycrystalline γ -AgI, the PCE spectrum, which is very similar to the absorption spectrum, is obtained by using the dc method. A reversible switching of the exciton band (blue to red and red to blue shift of 30 nm) is obtained by photoirradiation at 300 nm and at 450 nm, respectively, which strongly suggests the occurrence of PIPT in the solid state ionic system of polycrystalline γ -AgI phase at room temperature. Photoelectret phenomenon as well as very fast polarization behavior is also confirmed in polycrystalline γ -AgI phase.

In the superionic system of polycrystalline AgI (α -AgI), prepared from the polarized state of β -AgI and/or γ -AgI, a photoinduced change in bulk resistance is obtained at temperatures above 147 °C by using the dc method. It is found that the electrical conductivity of α -AgI phase is largely enhanced by photoirradiation at 450 nm at the steady state condition. Moreover, the spectral shape of the PCE spectrum is strongly affected by photoirradiation at 300 nm and /or 450 nm indicating the large photoirradiation effects on the polarized superionic system of polycrystalline AgI. In addition, the polycrystalline α -AgI phases prepared from the polycrystalline γ -AgI and β -AgI phases show different PCE spectra from each other, indicating that the prepared superionic α -AgI strongly depends on the initial structure, that is, α -AgI memorizes the parent phase. In the nanoionic system of polycrystalline AgI (AgI nanoplates), the PCE spectrum and its dependences on the excitation time, scanning direction of wavelength of the excitation light as well as on the annealing are also investigated.

Synergy effects of photoirradiation and electric field on the electrical conductivity of polycrystalline β -AgI phase, γ -AgI phase and AgI nanoplates are also investigated at room temperature.

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	太 田 信 廣
副 査	教 授	嶋 津 克 明
副 査	教 授	中 村 貴 義
副 査	准教授	中 林 孝 和
副 査	助 教	飯 森 俊 文

学 位 論 文 題 名

Photoirradiation effects on the electrical conductivity of polycrystalline silver iodide

(多結晶ヨウ化銀の電気伝導度における光照射効果)

人工降雨にも用いられるヨウ化銀の結晶は、銀の陽イオンが電荷キャリアーとして働く典型的なイオン性固体である。少なくとも6個の異なる結晶相が確認されており、各々の相が異なるイオン伝導度を有することが知られている。中でも、 α 、 β 、 γ 層のイオン伝導度特性は良く調べられている。さらに最近、粒子サイズの小さなヨウ化銀ナノプレートが合成され、独特のイオン伝導度を有することが報告されている。本研究ではこれら伝導特性の異なるヨウ化銀のイオン伝導度が光照射によりどのように変化するかを種々の相において調べている。さらに単なる光照射だけではなく、光照射に加えて電場を印加した時に伝導度がどのように変化するかを調べている。

本論文は、全体で8章からなっている。第1章は序論であり、ヨウ化銀固体の種々の相の結晶構造とイオン伝導度の関係等について述べている。第2章は、イオン伝導度の測定方法やその原理について述べている。具体的には、周波数の異なる交流電圧を印加し、いわゆる Cole-Cole プロットの測定によりインピーダンスの虚部（リアクタンス）および実部（抵抗）を測定して伝導特性を調べる交流法、直流電圧を印加し、イオンの偏極を誘起させた後に光照射による伝導度の変化を測定する直流法、および個々の結晶試料の作成方法、X線回折法（XRD）や高分解顕微鏡画像測定による作成試料の同定、および電場効果を調べる際の具体的な実験方法が述べられている。

第3章では β 相に着目したイオン伝導度の光照射効果が述べてある。ヨウ化銀の結晶を乳鉢に入れてすりつぶした後に高圧をかけてペレット状の結晶を作成すると γ 相が生成する。その後の経時変化により β 相が生成する。この β 相と γ 相の混合試料に関して、その具体的な濃度比を XRD により求めると共に、イオン伝導度の光照射効果を調べた結果が示されている。光を照射すると抵抗が減少し、イオン伝導度が増加することが述べられている。例えば、450 nm の光を照射すると抵抗値は大きく減少し、光照射をストップすると、抵抗値は元の値に戻る。この光照射のオン、オフを繰り返すことにより抵抗値の可逆的なスイッチングを実現している。また光照射効果には顕著な励起波長依存性が観測されることが述べられている。~300 nm の光を照射した場合にも抵抗値の減少がみられるが、その減少量は 450 nm の光を照射した時に比べてはるかに小さい。~300 nm の光を照射した後で、450 nm の光を照射すると抵抗値は大きく減少する。しかも単に 450 nm の光励起に比べて、300

nm の光照射で減少した分だけ抵抗値の減少が大きくなる。光照射による電流変化の励起波長依存性の測定より、~450 nm 近傍での光励起に対して特にイオン伝導度の変化が大きくなること、光電流励起スペクトルは、励起光の強度にも依存することを述べている。

第4章では、 γ 相の多結晶試料のイオン伝導度に対する光照射効果を述べている。交流法で調べた実験結果は、わずかではあるが、抵抗値は光照射により減少することを示している。そこで、直流法により電荷の偏極を起こさせたのちに、光照射による電流変化の大きさを励起波長に対してプロットした光電流励起スペクトルを測定すると、確かに抵抗値が光照射により減少することを示している。ただし光電流励起スペクトルは、励起光の強度が小さい場合には、吸収スペクトルの形状に似たものとなるが、励起光が強くなると、そのスペクトル形状が変化し、 β 相の場合と同様に、電子—正孔対の再結合や格子欠陥の生成が生じることを示している。 γ 相のイオン伝導度への光照射効果に関して、励起波長依存性が存在することは β 相の場合と同様である。

第5章では β 相および γ 相から温度を上昇させて生成させた α 相の伝導度に対する光照射効果を述べている。直流法により測定した光電流励起スペクトルは、 α 相の電気伝導度への顕著な光照射効果の存在を示している。また、 α 相を γ 相から形成させた場合と β 相から形成させた場合では、明らかに異なる光電流励起スペクトルが得られ、生成した α 相が元の相を覚えている、いわゆるメモリー効果を有することが述べられている。

第6章では合成したヨウ化銀ナノプレートの光電流励起スペクトルを直流法により測定し、それに基づいて電気伝導度の光照射効果、アニーリングの効果、等が述べられている。

第7章では光照射と電場印加の相乗効果を調べた結果を述べている。光を照射せずに電場だけを印加した場合に観測される電気伝導度の変化、光照射だけを行った場合の電気伝導度の変化、そして光と電場を印加した場合の伝導特性の変化を光の強度や電場の強さを変えながら調べることにより、光だけ、あるいは電場だけの効果では得られない電気伝導度の変化が、光照射と電場を同時に作用させることにより得られることが述べられている。

第8章は全体のまとめと将来への展望が述べられている。

ヨウ化銀の種々の相における電気伝導度への光照射効果および電場印加との相乗効果に関する研究に関して、審査員一同は、これらの成果を高く評価するとともに、研究者として誠実かつ熱心であることなどを考慮し、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。