

審査の結果の要旨

氏名 中尾 祥一郎

透明導電性酸化物は太陽電池の透明電極として変換効率やコストに大きな影響を与える。近年、太陽光の近赤外領域の有効利用が盛んに研究されており、このような応用に対応出来る透明導電性酸化物が望まれている。赤外透明性を得るには、キャリア濃度の低減が必須である。その一方、導電性におけるキャリア濃度の低減分を補う移動度の向上が不可欠となる。

本論文は、次世代のフルスペクトル太陽電池に対応できる透明導電性酸化物の開発に向けた材料設計の指針を明らかにする事を目的とし、 SnO_2 を対象としてガラス基板上薄膜の高移動度化に取り組んだ結果をまとめたものである。まず、エピタキシャル成長が高移動度化に有効であることを確認し、ガラス基板と SnO_2 の間に導入する成長制御層(シード層)の材料を、 SnO_2 と同じルチル構造や類縁結晶構造の酸化物などについて検討している。さらに、成膜条件が移動度に与える影響、ドーパントとして添加する元素、さらに格子不整合が移動度に及ぼす影響について検討を行っている。

第1章は本論文の序論であり、研究の背景や目的について述べている。次世代薄膜Si太陽電池には移動度が $80 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の透明導電性酸化物が必要であると試算されていることから、本研究でもこの値を目標値としている。

第2章では本論文で用いた実験手法、特に成膜に用いたパルスレーザー堆積法について解説している。

第3章では、移動度抑制因子を明らかにするために、ガラス基板上多結晶薄膜と単結晶基板上エピタキシャル薄膜の移動度の比較を行っている。多結晶薄膜は過去の報告例とほぼ同程度の低い移動度を示す一方、エピタキシャル薄膜では比較的高い移動度が得られた。この結果から、多結晶薄膜における結晶粒界が移動度を抑制する重要な因子であることを明らかにしている。

第4章では、ガラス基板上において高移動度を得る方法を検討している。ガラス基板上に薄い結晶性に優れた層(シード層)を形成し、その上に SnO_2 をエピタキシャル成長させることを提案し、その効果を検証している。シード層として SnO_2 と同じルチル構造の TiO_2 および NbO_2 を選択して SnO_2 を成長させて構

造評価をした結果、シード層によって(110)成長が優勢になることを明らかにしている。ルチル構造の最安定面である(110)面がシード層上で広く露出しており、そこからエピタキシャル成長したためと考察している。シード層の導入によって移動度が向上することも確認している。

第5章では、シード層として非ルチル構造ではあるが結晶性の良い二元系酸化物を探索している。アナターゼ型 TiO_2 が (100)優先成長を誘起し、また結晶粒径を増大させる事を見出した。この結果、ガラス基板上に直接成膜した薄膜に比べて数倍高い移動度が得られ、特に $\text{Sn}_{0.99}\text{Ta}_{0.01}\text{O}_2$ において $80 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以上の移動度を得る事に成功している。

第6章では、成膜条件が移動度に与える影響を調べている。エピタキシャル成長と競合する非晶質化などの成長モードを抑制する条件をまとめている。

第7章では Ta 以外のドーパントを用いる事による高移動度化を検討している。その結果、W を用いると低 n_e 領域においては、Ta ドープの場合よりも高い移動度が得られる事を見出している。

第8章では、格子不整合に由来する移動度の抑制を解消する事を試みている。 TiO_2 と NbO_2 が完全固溶であり、a 軸長が TiO_2 , SnO_2 , NbO_2 の順であるので、 $(\text{Ti,Nb})\text{O}_2$ 固溶体は SnO_2 と完全な a 軸格子整合が期待される。Ti と Nb が等量付近の組成において目標値($80 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)を大きく超え、 SnO_2 薄膜過去最高値である $136 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の移動度を達成している。この超高移動度薄膜では (001)成長が強く促進されていることから、シード層と SnO_2 の a 軸が格子整合する一方で c 軸は大きな格子不整合が存在するため、(001)配向の結晶核のみが優先的に生成し成長の起点になると推定している。(001)成長による移動度向上の機構として、(001)面が他の低指数面に比べて{101}面と二面角が最も小さく、{101}面欠陥の伝搬を強く抑制するためと考察している。

第9章では本論文の総括を行なっている。

以上、本論文では、高い移動度の実現に向けて、ガラス基板上に格子整合したシード層を設け、 SnO_2 薄膜を c 軸方向にエピタキシャル成長を行うという設計指針を提唱している。この設計指針により、 SnO_2 薄膜過去最高値である $136 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ という優れた移動度を達成している。これらの成果は、透明導電性酸化物にとどまらず様々な薄膜の機能向上の指針として有効であり、無機材料化学、材料物性科学の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。