

修士学位論文

論文題目 N₂雰囲気中RFマグネトロンスパッタリング法

により作製したSnO₂:N薄膜の特性評価

ふりがな
氏名

川口 拓真

専攻

電気電子工学専攻

指導教授

相川 慎也

修了年月(西暦)

2024年 3月

工学院大学大学院

修士学位論文概要書

酸化物半導体は、アモルファスシリコンと比較して、低コスト、低温プロセス、可視光透過性、などのユニークな利点を多く持ち、構成元素が酸素であるため地球上に豊富に構成材料が存在するため広く研究されている。近年、酸化物半導体から構成された薄膜トランジスタ (Thin-film transistor, TFT) は今後の応用展開として、n チャネルと p チャネルのトランジスタで構成される相補型集積回路 (CMOS 回路) の実現が強く望まれている。酸化物 TFT による構成であることにより、低コストで低消費電力・高歩留まり、高ノイズマージン、高信頼性を有する CMOS 回路が実現できるためである。

一般に、n 型酸化物薄膜トランジスタは優れた電気特性を示すが、p 型酸化物薄膜トランジスタは n 型酸化物薄膜トランジスタに比べ遅れをとっている。これは、酸化物半導体の正孔輸送経路と価電子帯最大値 (Valence band maximum, VBM) は、異方的で強く局在した $O\ 2p$ 軌道で構成されているためである。更なるデバイス性能の向上には p 型酸化物半導体の電気特性の向上が必要であり、n 型に匹敵する移動度と適切なホール濃度をもつ p 型酸化物半導体の開発が求められている。代表的な p 型酸化物半導体として NiO , Cu_2O , および SnO が挙げられる。その中でも SnO は、空間的に広がった $Sn\ 5s$ 軌道が $O\ 2p$ 軌道に近いエネルギーレベルを持つ分散型 VBM を形成しているため、高い正孔移動度を示すことが分かっている。しかし、一般に、酸化物半導体は大量の酸素空孔 (V_O) を含んでおり、 V_O は電子を発生させるため、p 型の優れた挙動を得るためのスパッタリング条件の確立は依然として困難である。このような欠陥を低減するために、スパッタリング条件やアニール条件の最適化やパッシベーション層の形成が行われてきた。また、欠陥密度を低減する別のアプローチとして、三価の金属アクセプタードープの添加が試みられている。これまでに、 Al , Zn , Ga , In 等の III 族金属アクセプターをドープした p 型 SnO_2 薄膜が報告されている。しかし、このような III 族金属アクセプターをドープした SnO_2 薄膜では、アクセプターイオンが V_O に隣接する場合、不要な電荷補償効果が生じ、移動度の向上を制限する問題がある。そのため、p 型 SnO_x 系材料の特性向上のためにはサブギャップ欠陥密度の低減、かつ、電荷補償効果の生じない材料の選定が要求される。そこで我々は、 SnO_2 の酸素サイトに置換可能な窒素原子 (N) に着目した。 N_2 は、毒性がなく、 N^{3-} のイオン半径と電気陰性度は O^{2-} と同程度であるため、N をドープすることで酸素空孔のパッシベーションができ、不要な電荷補償効果を生じさせないアクセプターとして機能することが期待される。さらに、膜内にドープされた窒素は $O\ 2p$ 軌道の直上に $N\ 2p$ 軌道を築くため酸素と窒素の相互作用により VBM の引き上げが可能であることが示されている。したがって、 SnO_x への窒素ドープングによって p 型動作への変換ができる可能性がある。これまでに、我々は O_2/Ar 雰囲気中で n 型 SnO_2 薄膜を成膜後、 N_2 雰囲気中、 $600^\circ C$ でアニールすることにより p 型に変換することを報告した (K. Watanabe, et al., AIP Adv., 12, p.105102, 2022)。XPS の分析から $600^\circ C$ ア

ニールを施した膜では N 1s ピークが検出され Sn と結合している N-Sn ボンディングが支配的となっており窒素が酸素空孔に置換したことが明らかになった。しかし、XPS 深さ方向分析から、アニールのみでの窒素の拡散は表面状態が支配的でありバルク内まで窒素の拡散が行われていないことが示唆された。そのため、バルク内の V_O をパッシベーションできていないことが考えられ、膜全体の p 型伝導化及び電気特性の向上を阻害されることが示唆された。そのため、本研究では、バルクへの窒素置換を目的として、Ar/N₂ 雰囲気下でのスパッタリング条件を最適化した。N ドープ SnO₂(SnO₂:N) 薄膜を作製し、その電気特性、光学特性、結晶構造、結合状態を評価した。

本論文は 4 章からなり、以下に各章の概要を端的にまとめる。第 1 章では、本論文の序論とし本研究の目的について述べた。第 2 章では、本研究で使用した装置、製作手順、評価法について述べた。第 3 章では、本研究で製作したバルク内 N ドープ SnO₂ 薄膜の製作条件及び電気特性、光学特性、結晶構造、結合状態を評価、ドープされた N の役割について述べた。第 4 章では本論文の結論とした。

SnO₂:N 薄膜は、反応性 RF マグネトロンスパッタリング装置 (CANON ANELVA L-332S-FH) を用いて、ターゲット-基板間距離 30 mm、成膜中の基板温度は 300 °C に設定し、出発材料として 3 インチ SnO₂ ターゲット (純度 99.99%) を用いて製作した。SnO₂:N 薄膜は、Ar と N₂ の混合ガス中で成膜した。スパッタリング成膜中、N₂ 濃度 ($N_{pp} = N_2 / (Ar + N_2)$ のガス流量比として定義) は 25%~80% の範囲で変化させた。RF パワー、全圧、膜厚はそれぞれ 100 W, 0.14 Pa, 100 nm に固定した。薄膜の結晶構造は、X 線回折 (X-Ray Diffraction, XRD) (Rigaku SmartLab) を用いて、Cu K α 線を用いた $\theta/2\theta$ モード ($\lambda = 0.15406$ nm) で特性評価した。結合状態は、Mg K α 線を用いた X 線光電子分光測定 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) (JEOL JPS-9030MC) で測定し、XPS スペクトルは、試料表面の非晶質炭化水素汚染からの C 1s ピーク (284.8 eV) を用いて校正された。電気特性はホール効果測定装置 (ACCENT HL5500PC-SK) を用い、van der Pauw 法により室温で測定した。光学特性は UV-Vis-NIR 分光測定 (Shimadzu UV-3600) を用いて、透過率測定を行った。透過率スペクトルより Tauc plot と用いて光学バンドギャップを算出した。また、PL 測定により薄膜内の不純物を特定した。薄膜のモルフォロジーについては、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM) (OLYMPUS OLS4500) を用い、表面粗さを測定した。

第三章では、SnO₂:N 薄膜の作製条件及び電気特性、光学特性、結晶構造、結合状態を評価、ドープされた N の役割について調査した実験結果及び考察である。具体的な各項での実験についてはそれぞれ下記にまとめる。

第一項では、SnO₂:N 薄膜のスパッタリング成膜条件についてまとめ、SnO₂:N 薄膜の成膜レートの変化について示した。SnO₂:N の成膜は、 N_{pp} を 25~80% と変化させて行い、 N_{pp} の増加に伴い成膜レートは減少した。

第二項では、SnO₂:N 薄膜の電気特性の評価を行った。 N_{pp} の増加に伴い、シート抵抗は増加し、キャリア密度と移動度が減少した。また、 N_{pp} 80% で成膜した膜は p 型の挙動を示し、

$N_{pp}25$, 50%で成膜した膜はn型を示した。キャリア濃度及び、キャリア移動度、シート抵抗値、キャリアタイプはホール測定より得られ、 $N_{pp}80\%$ で成膜した膜はキャリア密度 $2.54 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、キャリア移動度は $0.118 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ を示した。 $N_{pp}25\%$ から80%まではキャリア密度が2桁減少し、これは、膜内の N_2 濃度の増加によるものだと推測された。 N_2 は V_O サイトに置換されホールを生成すると考えられており、膜内の窒素濃度が増加し V_O サイトに置換することで V_O から発生する電子と N_2 置換により生成されたホールが打ち消しあうことによる自己補償効果によりキャリア密度の減少が起こったと考えられる。 $N_{pp}80\%$ でp型伝導が得られた要因として、 N_{pp} の増加に伴い前述した薄膜内の自己補償効果によりキャリア密度の減少がおりフェルミ準位が価電子帯側へシフトしたためだと考えられる。また、p型伝導になった最大の要因として V_O に対しての窒素置換量が $N_{pp}80\%$ で最大になり、 $O 2p$ 準位の直上にアクセプター準位となる $N 2p$ 準位が築かれたことにより、多数キャリアが正孔になったためだと考えられる。

第三項では、 $\text{SnO}_2:\text{N}$ 薄膜の XRD による結晶構造の評価を行った。 $N_{pp}25\sim 80\%$ で成膜した $\text{SnO}_2:\text{N}$ 膜はすべてアモルファス膜であることが示された。

第四項では、 $\text{SnO}_2:\text{N}$ 薄膜の光学特性の評価を行った。に $N_{pp}25\sim 80\%$ で成膜した $\text{SnO}_2:\text{N}$ 膜の透過率スペクトルから N_{pp} の増加とともに吸収端が長波長側にシフトしていることが分かった。このことから、酸素サイトへの窒素置換量が最大になり $N 2p$ 準位が築かれていると考えられた。また、透過率測定はバルク内の情報を含むことからバルク内への窒素のドーピングが示唆された。次に、透過率スペクトルよりバンドギャップの減少が示唆されたため Tauc plot による光学バンドギャップ(E_{opt})の決定を行った。 E_{opt} は $N_{pp}25\%$ で4.07 eV, 50%で4.02 eV, 60%で3.81 eV, 70%で3.79 eV, 80%で3.57 eVと N_{pp} の増加に伴い連続的に狭小化していることがわかった。次に、バルク内の V_O 及び N_2 の関係性を調べるために PL 測定を用いて PL スペクトルより不純物準位を調べた。 N_{pp} の増加とともに V_O^+ に由来する437 nm成分が減少し、窒素に由来する431 nm成分が増加することが示された。このことから、 N_{pp} の増加に伴い V_O に置換する窒素がバルク内においても増えることが示唆された。

第五項では、 $\text{SnO}_2:\text{N}$ 薄膜の XPS による結合状態の評価を行った。 $N 1s$ スペクトルからすべての膜でアクセプターとして作用する Sn-N 結合が支配的であり、 $N_{pp}25\sim 80\%$ にかけて Sn-N 結合は68.7%~73.3%に増加していることが示された。 $O 1s$ スペクトルから、 N_{pp} の増加に伴い V_O の成分が減少することがわかった。このことから宿主格子中のN置換Oの含有量が増加すると V_O が減少すると考えられた。XPS 深さ方向分析から、 $\text{SnO}_2:\text{N}$ 膜のバルク内のNの定量的な確認と膜内の原子濃度比を明らかにした。 N_{pp} の増加に伴い、バルク内において酸素の原子濃度が減少し、窒素の原子濃度が上昇していることから、酸素に置換した窒素が増加したことが考えられ、 $N_{pp}80\%$ で最大となることがわかった。

第六項では、 $\text{SnO}_2:\text{N}$ 薄膜の AFM による表面状態の評価を行った。 $N_{pp}0, 25, 50, 80\%$ で成膜した $\text{SnO}_2:\text{N}$ 膜の RMS 値はそれぞれ、0.261, 0.325, 0.228 及び 0.484 nm であった。すべての $\text{SnO}_2:\text{N}$ 膜の RMS 値を比べても全体的に低い RMS 値を示し、試料表面は滑

らかであることがわかった。

第七項では、バルク内へドーパされた窒素の役割を調べるため、光学バンドギャップと電気特性、PL 測定、XPS の結果をもとにバンドギャップの模式図を作成した。N_{pp}25%ではドナーとして働く酸素空孔が多く存在するとともに窒素置換が少量で電子の補償が少ないため、フェルミ準位が伝導帯を構成している Sn 5s 軌道の上に位置し縮退することでバンドギャップが見かけ上広がっていると考えられた。また、N_{pp}が増えると、酸素サイトへの窒素置換量が多くなり、酸素空孔が低減することで酸素空孔により生み出された電子の減少とアクセプターとして働く N 2p 準位の形成が多くなるので縮退が解かれ、バンドギャップが狭小し、ホールリッチな膜になっていることが考えられた。以上のことから、窒素の役割はドナーとして機能する酸素空孔の低減、N 2p 軌道によるアクセプター準位の形成があると考えられた。

本研究で作製した SnO₂:N 膜は N_{pp} の増加に伴い、キャリア密度が連続的に減少しており、フェルミ準位の調整が可能だと予想されるため、太陽電池のホール輸送層への応用が期待できると考えられた。今後の展望としては、N_{pp}80%で作製した p 型膜はアモルファスであり移動度が低いため、後処理を施し結晶化を促進させることで移動度の向上を図るなど、TFT に応用に向けた改善が考えられた。

目次

第一章 序論	(1)
1.1 酸化物半導体アプリケーションの必要性	(1)
1.2 SnO _x 材料のモチベーション	(2)
1.3 SnO _x 材料を用いたデバイスの可能性	(3)
1.4 SnO および SnO ₂ デバイス特性	(3)
1.5 SnO _x の解決すべき問題点	(4)
1.6 問題点の解決策	(7)
1.7 窒素雰囲気酸化アニールによる SnO _x 薄膜への窒素ドーピング	(7)
1.8 基板加熱による SnO _x 薄膜へのバルク内窒素ドーピング	(11)
第二章 実験方法	(12)
2.1 基板準備	(12)
2.1.1 ダイシング	(12)
2.1.2 クリーニング	(13)
2.2 薄膜成膜	(15)
2.2.1 RF マグネトロンスパッタリング法	(15)
2.3 薄膜評価	(16)
2.3.1 接針式膜厚測定	(16)
2.3.2 Hall 測定用試料の作製	(18)
2.3.3 Hall 測定	(19)
2.3.4 XRD	(21)
2.3.5 UV-vis-NIR 分光法	(24)
2.3.6 Tauc plot	(27)
2.3.7 PL 法	(28)
2.3.8 XPS	(29)
2.3.9 XPS Depth Profiling	(30)
2.3.10 AFM	(30)
第三章 実験結果及び考察	(33)
3.1 成膜条件および成膜レート	(33)
3.1.1 SnO ₂ :N 膜の成膜条件	(33)
3.1.2 窒素濃度依存による成膜レートの変化	(33)
3.2 電気特性	(33)
3.2.1 窒素濃度依存によるシート抵抗、キャリア移動度、キャリア密度、キャリアタイプの評	

価	(33)
3.3 結晶構造	(35)
3.3.1窒素濃度依存による結晶構造の変化	(35)
3.4 光学特性	(36)
3.4.1窒素濃度依存による透過率測定	(36)
3.4.2透過率測定から算出した T_{auc} plot による光学バンドギャップの評価	(38)
3.4.3PL 測定によるバルク内の V_0 及び N_2 不純物の窒素濃度依存	(39)
3.5 結合状態	(44)
3.5.1窒素濃度依存による表面 XPS 測定	(44)
3.5.2N 1s スペクトル	(44)
3.5.3O 1s スペクトル	(46)
3.5.4Sn 3d _{5/2} スペクトル	(48)
3.5.5窒素濃度依存による XPS-depth profiling	(50)
3.6 表面状態	(54)
3.6.1窒素濃度依存による AFM 測定	(54)
3.7 予想されるバンドギャップと窒素の役割	(56)
第四章 結論	(57)
<参考文献>	(59)
謝辞	(61)

第一章 序論

1.1 酸化物アプリケーションの必要性

酸化物半導体は、アモルファスシリコンと比較して、低コスト、低温プロセス、可視光透過性、などのユニークな利点を多く持っているため広く研究されている [1.1]。また、酸化物半導体は構成元素が酸素であるため地球上に豊富に構成材料が存在することも研究の熱量を上げている。上記のユニークな特徴を持つため酸化物半導体は透明導電膜 [1.2] や薄膜トランジスタ (TFT) などに頻繁に利用される。近年、酸化物 TFT は今後の更なる応用展開として、n チャンネルと p チャンネルのトランジスタで構成される相補型集積回路 (CMOS 回路) の実現が強く望まれている [1.1, 3, 4, 5]。酸化物 TFT による構成であることにより、低コストで低消費電力・高歩留まり、高ノイズマージン、高信頼性を有する CMOS 回路が実現できる。しかし、現在に至るまでに酸化物半導体の最大の欠点である高性能な p チャンネル型酸化物半導体が存在しないために用途が限られたままである。n チャンネル型酸化物半導体に匹敵する性能を有する p チャンネル型酸化物半導体の開発が実現すれば、all 酸化物 CMOS 回路の設計だけでなく、透明な

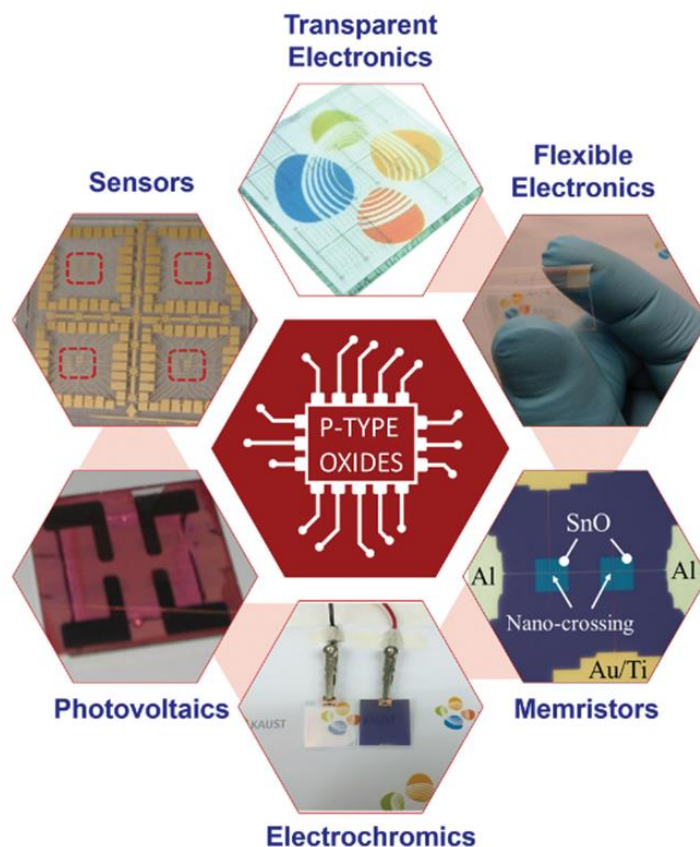


Fig.1-1 p 型酸化物半導体の応用展開先 [1.6]

p-n 接合を形成による完全な透明オプトエレクトロニクス, 整流, サージ保護, 発光, 高周波信号の受信・発生, 温度計, 光検出器, 放射計などのセンサーなどへの応用が可能となる[1.6,7]. Fig. 1-1 に p 型酸化物半導体の応用先を示す[1.6].

1.2 SnO_x 材料のモチベーション

Fig. 1-2 (a)に SnO₂ のエネルギーバンド図を示す[1.8]. n 型酸化物半導体は Fig.1-2(a)のようなバンドを形成する. 基本的に酸化物半導体のバンドは伝導体下端(CBM)が金属材料の価電子帯の軌道で構成され, 価電子帯上端 (VBM) は O 2*p* 軌道で構成される. SnO₂は, 4 価の Sn イオンと 2 価の O イオンでのイオン結合で構成されている. また, Sn の有する電子配列は [Kr]4*d*¹⁰5*s*²5*p*² であり, O の有する電子配列は 1*s*²2*s*²2*p*⁴ である. これらがイオン化することによってそれぞれ次のように変化する. Sn⁴⁺は [Kr] 4*d*¹⁰5*s*⁰5*p*⁰, O²⁻は 1*s*²2*s*²2*p*⁶ となる. SnO₂は 1 つの Sn に対して 2 つの O が結合するため, 1 つの O イオンは Sn イオンの 5*s* 軌道と結合し, もう一方は 5*p* 軌道と結合する. この時, どちらの O イオンも電子を占有しているため占有軌道となる. 対称的に結合した Sn イオンの 5*s* 軌道も 5*p* 軌道も電子が存在しないため非占有軌道となる. そして, エネルギー準位の高い占有軌道とエネルギー準位の低い非占有軌道がそれぞれ VBM と CBM になる. この場合においては VBM が 2*p* 軌道, CBM が 5*s* 軌道となる (5*p* 軌道よりも 5*s* 軌道がより深い準位に位置しているため). 尚, VBM が O 2*p* 軌道で構成されている材料のほとんどはバンドギャップが 3.1 eV 以上と広いため透過性に優れている[1.8]. ノンドープ SnO₂ のバンドギャップは 3.6 eV であることが報告されている[1.9].

Fig.1-2(b)に SnO のエネルギーバンド図を示す[1.8]. 前述のとおり, n 型酸化物半導体のバンドは CBM が金属材料由来の軌道で構成され, VBM は O 2*p* 軌道で構成される. しかし, p 型酸化物半導体は異なる. SnO は, 2 価の Sn イオンと 2 価の O イオンでのイオン結合で構成されている. また, Sn²⁺は [Kr] 4*d*¹⁰5*s*²5*p*⁰, O²⁻は 1*s*²2*s*²2*p*⁶ となる. SnO においても O イオンの 2*p* と Sn イオンの 5*p* と結合する. しかし, 結合に際して安定した準位に移動した O 2*p* 軌道は Sn 5*s* 軌道とエネルギー準位が近しいため両者間で混成する. 両者のみで混成した軌道では浅い位置に Sn 5*s* 軌道が位置する. さらに, これらの混成軌道では占有軌道も非占有軌道も電子で満たされているためこの 5*s* 軌道が VBM となる. そして, 元のイオン結合によって位置していた非占有軌道である Sn 5*p* 軌道が CBM となる. そのため非常に科学的に不安定状態になっている. VBM が O 2*p* 軌道で構成されていない材料のほとんどはバンドギャップが 3.1 eV 未満と狭いため透過性が劣っており, いわば半透明のような薄膜となる. ノンドープ SnO のバンドギャップは 2.8 eV と報告されている[1.10,11,12,13].

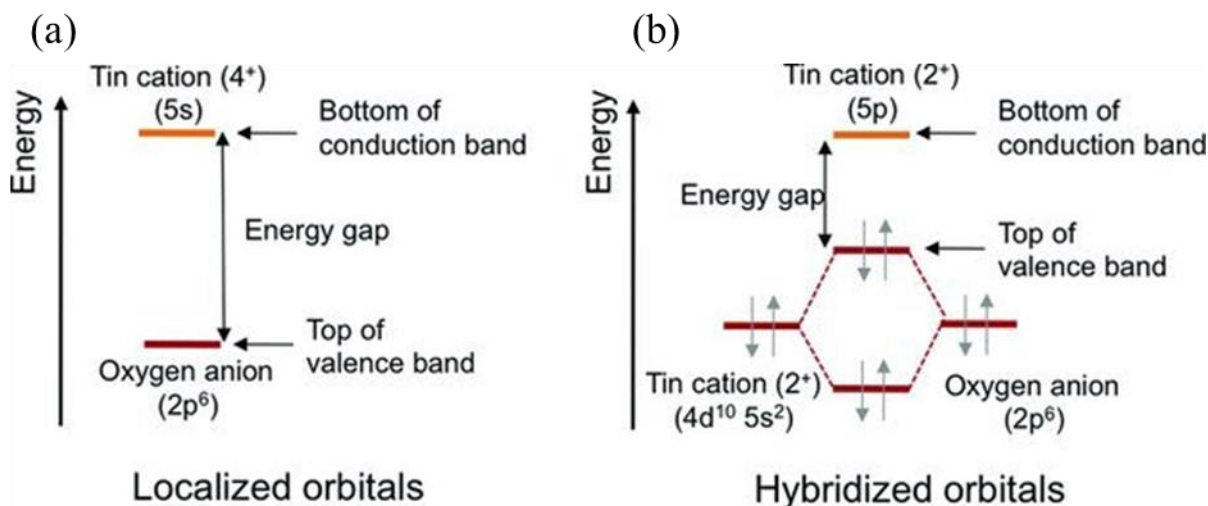


Fig.1-2 (a)SnO₂及び(b)SnO のエネルギーバンド図

1.3 SnO_x 材料を用いたデバイスの可能性

1.2 項で示したように SnO_x 材料は酸化数の違いにより n 型及び p 型伝導が可能という特徴を有している。そのため、低コストで低消費電力・高歩留まり、高ノイズマージン、高信頼性を有する CMOS 回路や透明太陽電池が同一材料で実現できる可能性がある [1.14]。しかし、SnO_x 材料で CMOS 回路や透明太陽電池を実現させるにはいくつか解決すべき問題点があるので後述する。

1.4 SnO および SnO₂ デバイス特性

ここでは、SnO 及び SnO₂ で構成された TFT の特性を比較する。Fig. 1-3 に Saji らが報告した SnO₂ 及び SnOTFT のトランスファー特性をそれぞれ(a)及び(b)に示す [1.15]。彼らが報告した SnO₂ と SnO の TFT を特性を比較すると、SnO₂ の電界効果移動度は $16.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、しきい値電圧は 3.0 V、オンオフ比 10^7 であるのに対し、SnO の電界効果移動度は $4.13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、しきい値電圧 14.6 V、オンオフ比 6×10^2 であることが報告された。このようなことから、SnO TFT のスイッチング特性は SnO₂ TFT と比べて大幅に劣っていることがわかる。このように、SnO TFT は良好な特性を示す材料でも n 型 SnO₂ TFT に対して非常に遅れを取っており、早急な改善が求められる。このことは SnO と SnO₂ に限らず、p 型酸化物半導体全般に言えることであり、代表的な n 型酸化物半導体に対して非常に遅れを取っている [1.14,16,17]。

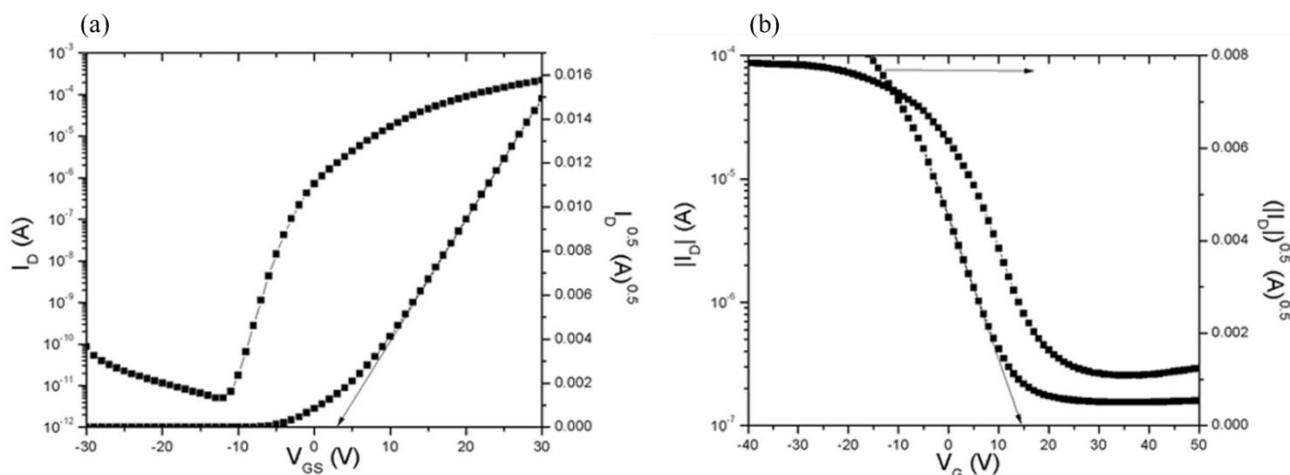


Fig.1-3 (a)SnO₂及び(b)SnO の TFT トランスファー特性[1.15]

1.5 SnO_x の解決すべき問題点

酸化物半導体の p 型伝導を妨げる要因のうちの一つとして高密度なサブギャップ欠陥の存在が挙げられる。Fig.1-4 に Ide らが報告した CB 内にフェルミ準位が位置した際の a-IGZO の既知の電子構造を示す。彼らの報告によると、a-IGZO は a-Si:H に比べて伝導帯 (CB) テールがほとんどなく [1.18] , サブギャップ状態密度が低いことが報告されており、これがアモルファス酸化物半導体 TFT が高い移動度を示し、低電圧で動作する重要な理由になっている。Fig.1-4 に示されている VBM 直上の深い準位がサブギャップ密度であり、この存在によってフェルミピンングが生じる。ほとんどの酸化物半導体はフェルミ準位が価電子帯の届かず p 型伝導を示すことはない。サブギャップ準位は酸素空孔、弱結合酸素、ヒドロキシル基、水素イオンによって形成される。Lee らの報告 [1.3] によると、SnO や Cu₂O を用いた p チャネル酸化物 TFT の開発には多くの努力が払われているが、サブギャップ欠陥が 10^{20} cm^{-3} 以上と非常に高い密度で存在していることが示されている。更に、Jeong らの報告 [1.19] によると、サブギャップ DOS (Density of State) を計算することに成功し、比較的大きなサブギャップ DOS (E_V 近傍で約 $2 \times 10^{19} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$) をエネルギーに指数分布を持つように抽出することに成功した。抽出されたサブギャップ DOS は n 型 a-IGZO TFT に比べて 2 桁程度大きく、p 型 SnO TFT の電気特性を向上させるためには、さらにサブギャップ DOS を低減する必要があることが報告されている。そのため、サブギャップ欠陥の低減は、高性能な p チャネル型酸化物 TFT を実現するために非常に重要である。また、高性能な p チャネル型酸化物 TFT の開発が困難なのは、主に金属酸化物の価電子帯最大 (VBM) の性質に起因する。VBM は、強い指向性を持つ酸素 2p 軌道の局在から構成されている [1.20]。そのため、構造欠陥や不純物によって、正孔キャリア輸送が阻害されやすい [1.3]。

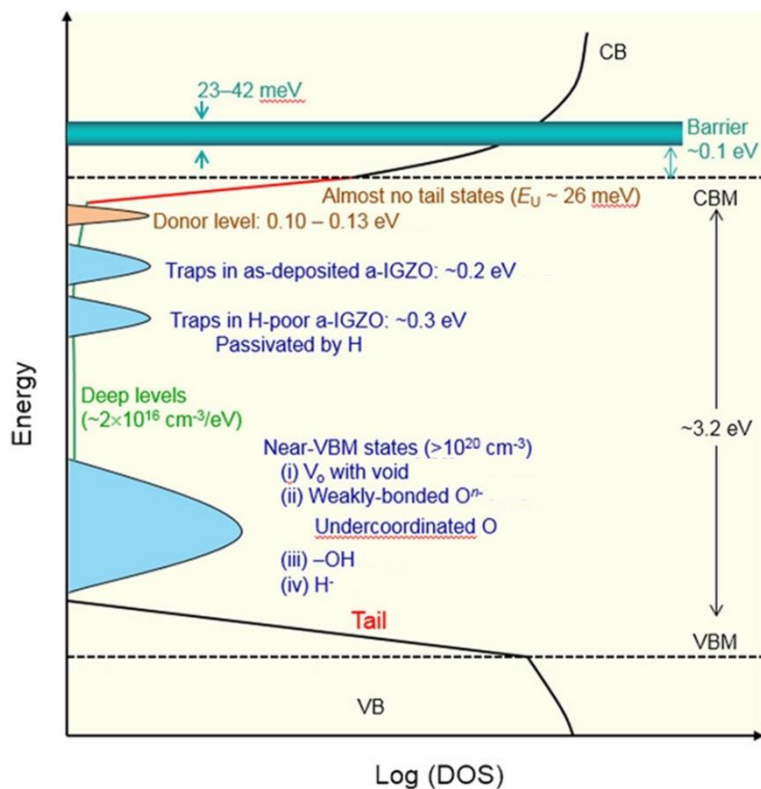


Fig.1-4 サブギャップ欠陥のある a-IGZO の既知の電子構造[1.18]

更に、SnO には基本的に安定性の問題があり、単相の薄膜として堆積させることは非常に困難であることが知られている。Fig. 1-5 に Caraveo-Frescas らが報告した p 型 SnO の作製条件を示す[1.21]。Fig.1-5(a)に示す太い黒い線で示されている領域で p 型挙動が得られており、具体的には相対酸素分圧 ($O_{pp} = O_2/O_2+Ar$) $7\% \leq O_{pp} \leq 15\%$ 及び、成膜圧力(P) $1.5 \text{ mTorr} \leq P \leq 2 \text{ mTorr}$ のプロセス領域で p 型が得られている。このプロセス領域は、非常にシビアであり成膜条件を広く設定できないため成膜条件を変えて性能向上を目指すことが難しいという課題があります。

上記に示した方法以外にも通常 n 型伝導を示す SnO₂ から p 型伝導を得るための研究も広く行われている。SnO₂ は 3.6 eV という大きなバンドギャップと 130 meV という高い励起子結合エネルギーにより、紫外発光ダイオード、レーザーダイオード、太陽光・可視光検出器、透明薄膜トランジスタなどの短波長光電子デバイスを構成する有望な候補の一つと考えられている[1.20,22,23]。また、優れた光学的・電気的特性を持ち、過酷な環境下での化学的・物理的安定性にも優れている[1.24]。具体的なアプローチとして、Al [1.25]、Ga[1.26-27]、Zn [1.28-29]、B[1.30]、In [1.31]などの金属をドーブした p 型 SnO₂ 膜が開発されている[1.7]。このような金属をドーブした p 型 SnO₂ 膜が良好な特性を示すことが報告されている。しかし、Menzel らの報告[1.32]によると、p 型金属ドーブ SnO₂ 中に存在する酸素空孔(V_o)と金属アクセプターとの間に不要な電荷補償効果が生じる。Fig.1-14 に Menzel らが報告した SnO₂ へ Co をドーブした際の電荷補償の概要図を示す。これにより、p 型金属ドーブにより生成した

正孔が打ち消されてしまうため正孔移動度の向上に制限される課題がある。そのため、p 型 SnO_x 系材料の特性向上のためにはサブギャップ欠陥密度の低減、かつ、電荷補償効果の生じない材料の選定が要求される。

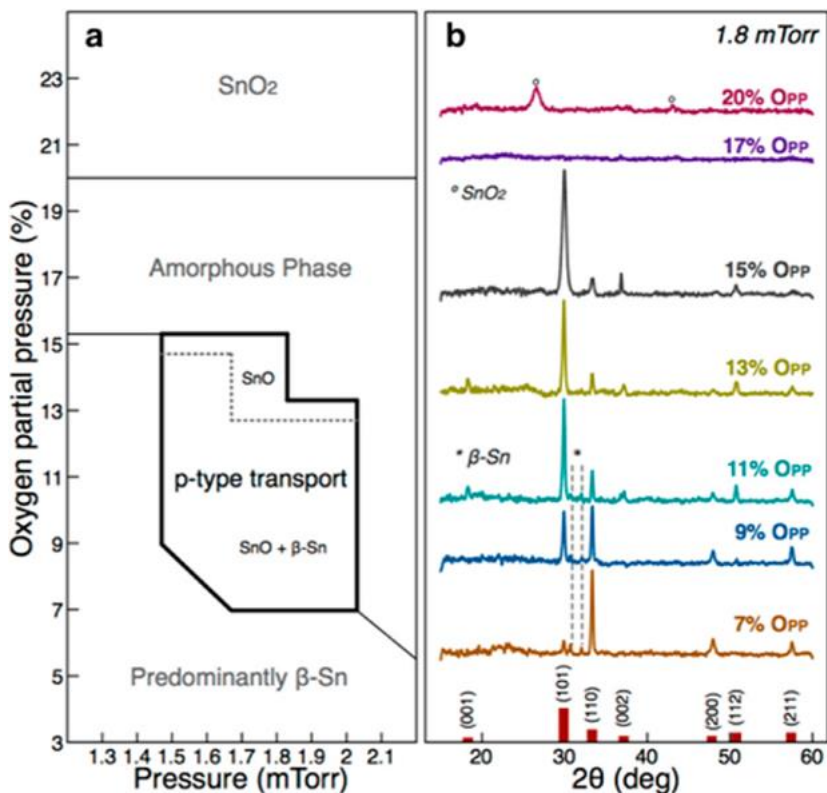


Fig.1-5 酸化プロセス SnO の作製条件[1.21]

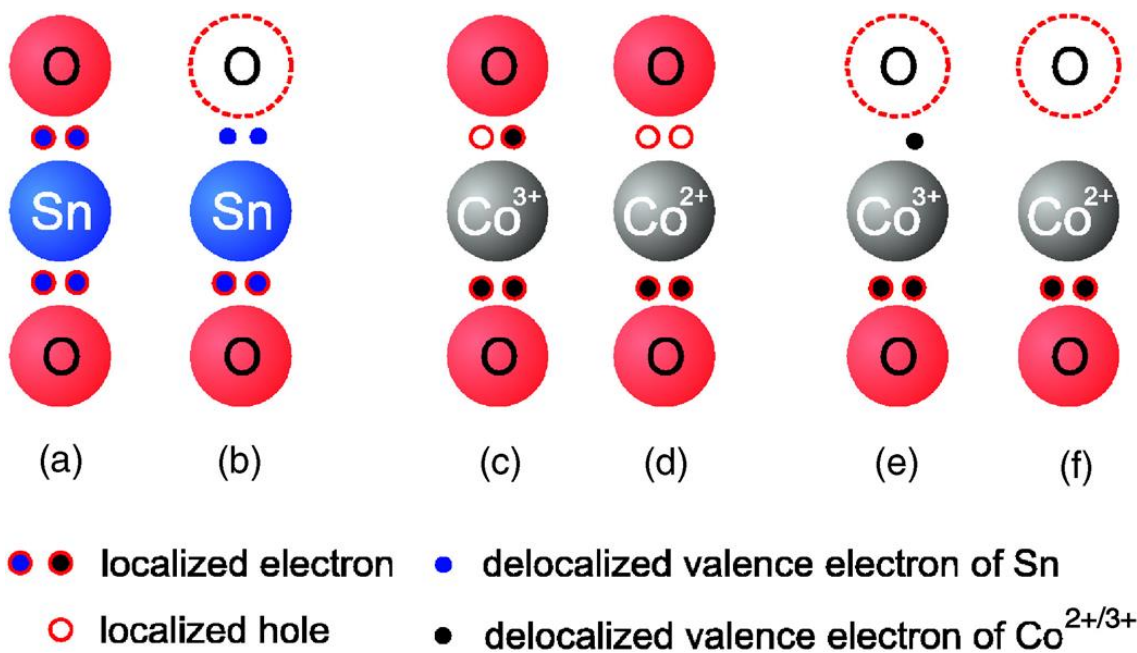


Fig.1-6 SnO₂ へ Co をドーピングした際の電荷補償の概要図[1.32]

1.6 問題点の解決策

1.5 項で示したように p 型 SnO_x 系材料の特性向上のためにはサブギャップ欠陥密度の低減、かつ、電荷補償効果の生じない材料の選定が要求され、カチオンドープには限界がある。そのため、我々は窒素アニオンドープに着目した。窒素のイオン半径および電気陰性度は酸素と近いため、酸素サイトへの置換により V_O 密度が低下することが期待される[1.7,24,33-36]。さらに、窒素ドープングによって形成される $N 2p/O 2p$ 混成軌道は、 $O 2p$ の VBM を増加させる。Fig.1-7 に Ahmed らが報告した $\beta\text{-TaON}$ [1.37] 及び Valentin らが報告した N doped- TiO_2 のエネルギーバンドの模式図を示す[1.38]。これらの報告によると膜内にドープされた窒素は $O 2p$ 軌道の直上に $N 2p$ 軌道を築くため酸素と窒素の相互作用により VBM の引き上げが可能であることを示している。したがって、 SnO_x への窒素ドープングによって p 型動作への変換ができる可能性がある。 [1.7,24,34-35]

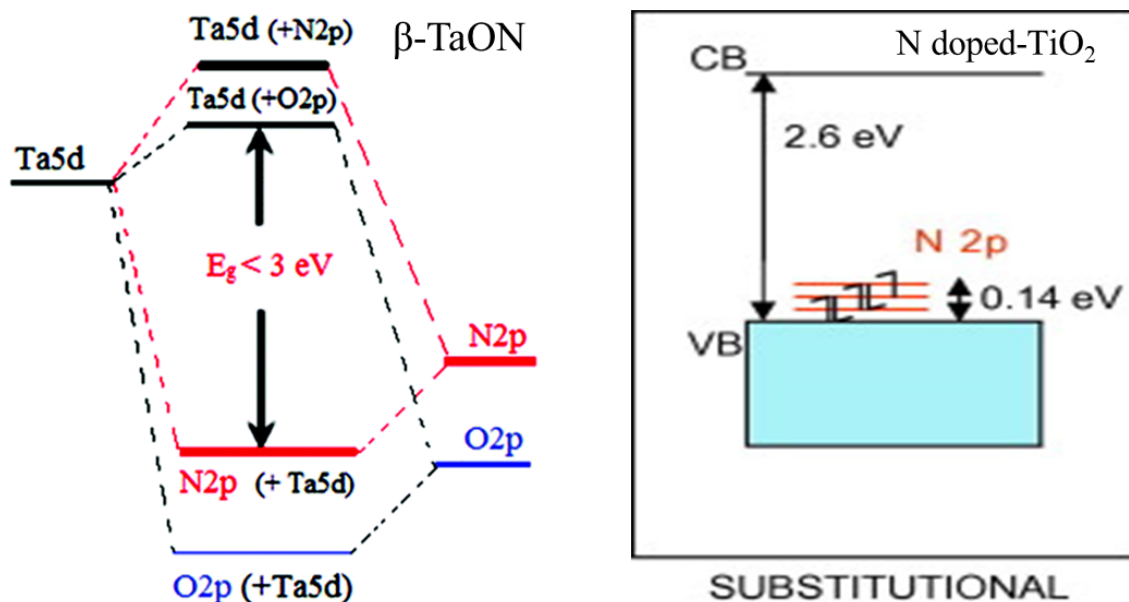


Fig.1-7 $\beta\text{-TaON}$ 及び N doped- TiO_2 のエネルギーバンドの模式図 [1.37-38]

1.7 窒素雰囲気アニールによる SnO_x 薄膜への窒素ドープ

本研究室では、室温で作製した n 型 SnO_x 薄膜を N_2 雰囲気中 600°C の成膜後アニールだけで p 型に変換できることを報告した[1.39]。Fig.1-8 に未処理膜(a)及び N_2 雰囲気中 600°C の成膜後アニールを p 施した SnO_x 膜(b)の XPS 測定による表面分析を示す。Fig.1-8(a)からわかるように加熱前の未処理膜では $N 1s$ ピークが検出されていまい事がわかる。それに対して、Fig.1-8(b)からわかるように 600°C アニールを施した膜では $N 1s$ ピークが検出され Sn と結合している $N\text{-Sn}$ ボンディングが支配的となっており

窒素が酸素空孔に置換したことが明らかになった。しかし、アニールのみでの窒素の拡散は表面状態が支配的でありバルク内まで窒素の拡散が行われていないことが示唆された。Fig.1-9にXPSによるN doped SnO_xのN 1s深さ方向分析を示す。ここで、20sの時点で別に測定していたSi 2p_{3/2}軌道にピークが確認されたことからエッチングが基板に到達したことが確認されている。エッチング前のピークではN 1sスペクトルにピークが確認されたがエッチ後の試料表面はピークが消失していた。このことから、窒素の拡散距離は10 nm未満であることが予想された。

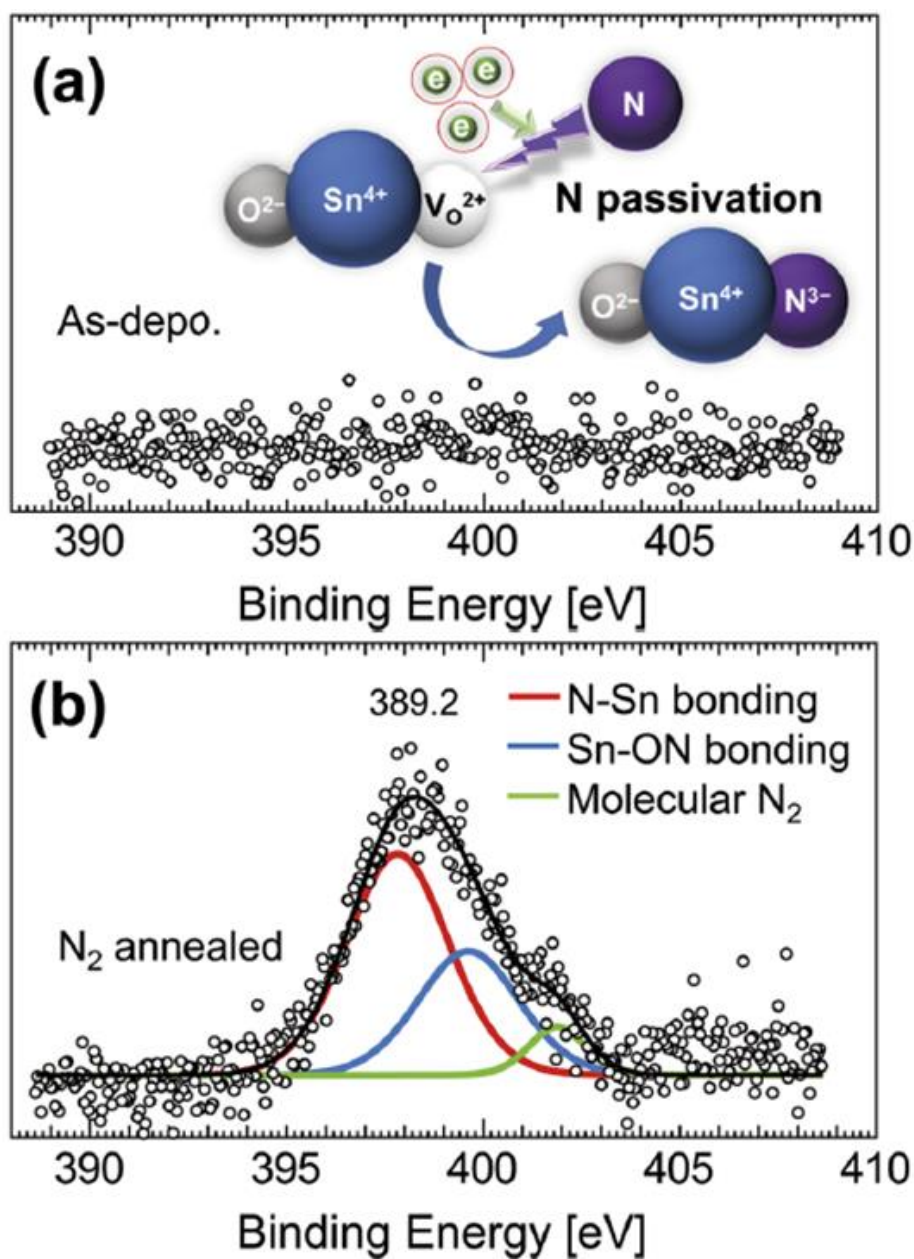


Fig.1-8 未処理膜(a)及びN₂雰囲気中600°Cの成膜後アニールをp施したSnO_x膜
(b)のXPS測定による表面分析[1.39]

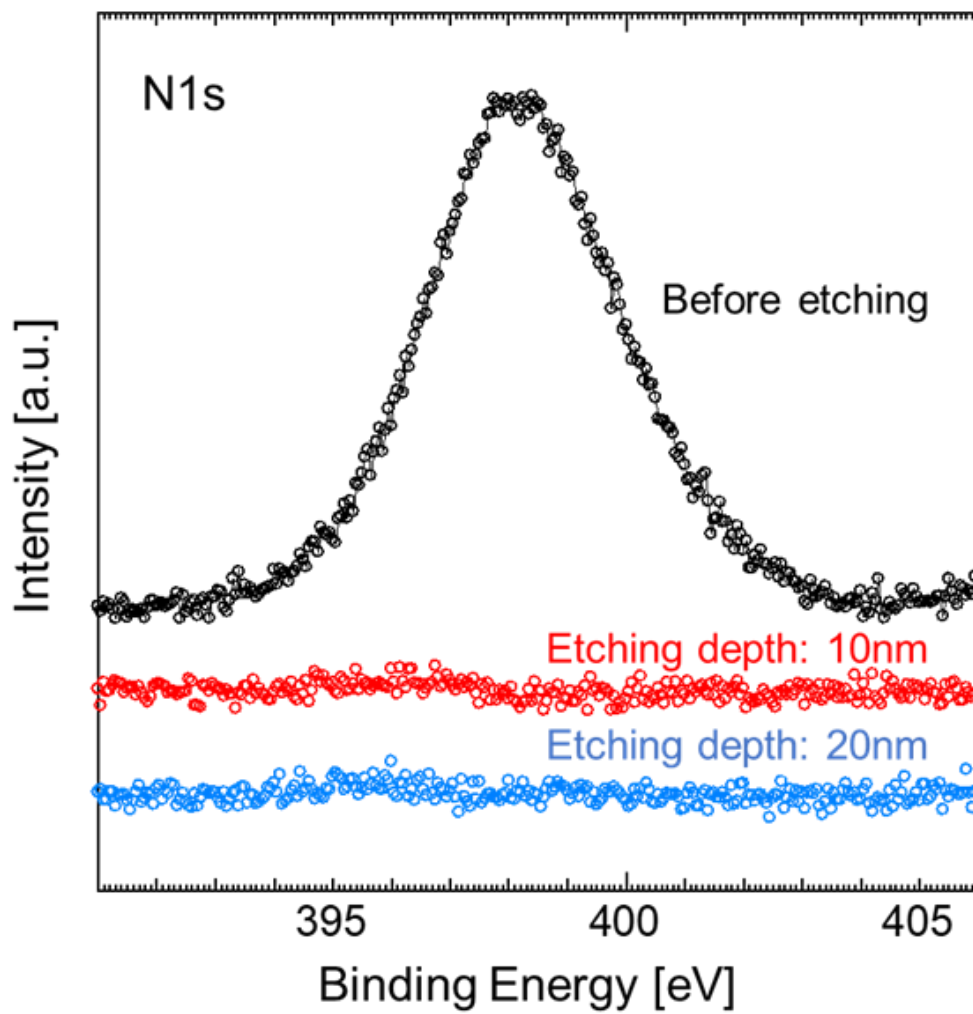


Fig.1-9 XPS による N doped SnO_x の N 1s 深さ方向分析[1.40]

Fig.1-10 に N doped SnO_x のホール測定による電気特性を示す[1.39]. 600 °C, 30 min でアニールを施した SnO_x:N 膜は p 型挙動を示しているが TFT 動作を目指すとなるとキャリア密度は $5.40 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と高く, キャリア移動度は $0.418 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と非常に低いため更なる電気特性の向上が求められる. そのため n 型の材料に対してアニールのみでの電気特性の向上には限界があり, アニール前の段階である程度 p 型特性に近い膜を特性向上するといったプロセスが必要であることが示唆されました. そのため, まずはアニール前の段階である程度 p 型特性を示す薄膜の作成が必要である.

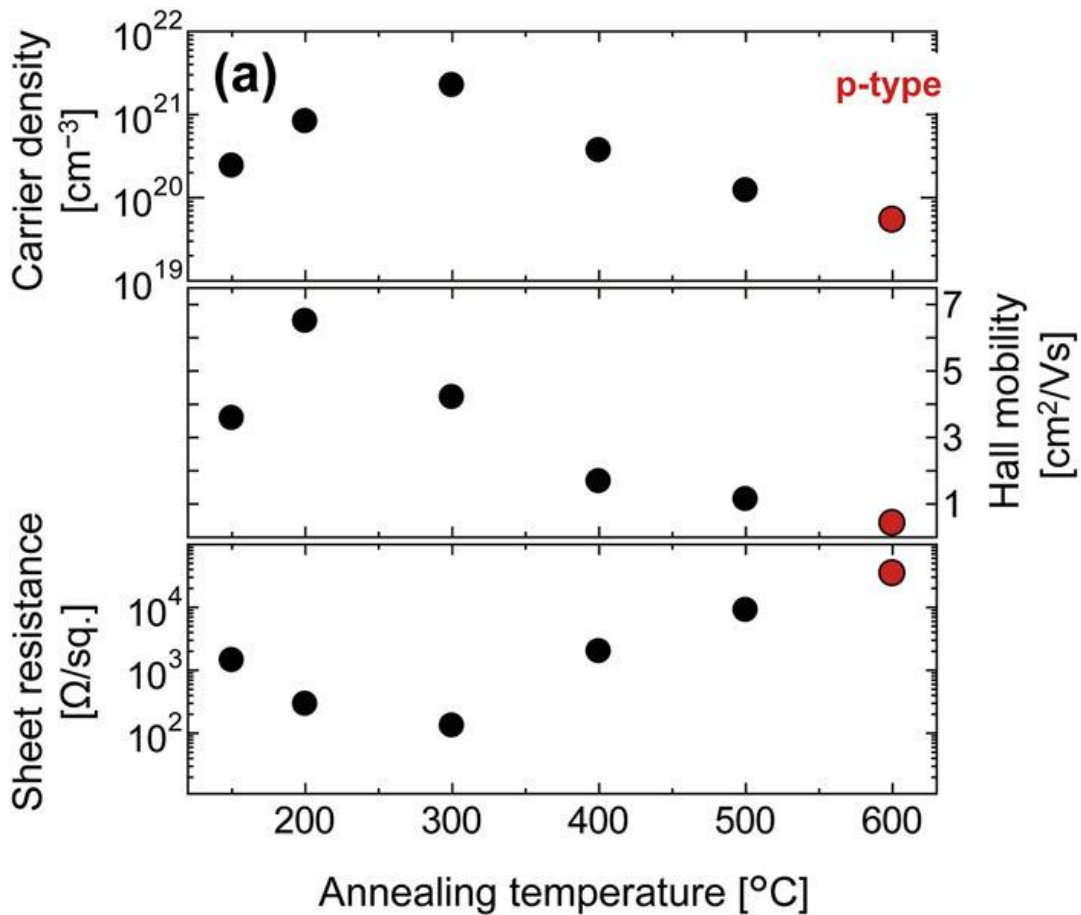


Fig.1-10 N doped SnO_x のホール測定による電気特性[1.39]

1.8 SnO_x 薄膜へのバルク内窒素ドーピング

酸化物半導体は、低温プロセス性、大面積加工性、優れた電気特性と可視光領域における光学的透明性などのユニークな利点を持つことから、全酸化物相補型回路や透明太陽電池への応用が期待されている[1.14]. 更なるデバイス性能の向上には p 型酸化物半導体の電気特性の向上が必要であり、n 型に匹敵する移動度と適切なホール濃度をもつ p 型酸化物半導体の開発が求められている[1.14,16-17]. 一般に、酸化物半導体は大量の酸素空孔 (V_O) を含んでおり、 V_O は電子を発生させるため、p 型の挙動を得るためのスパッタリング条件の確立は依然として困難である[1.3]. これまでに、Al[1.25], Zn[1.28-29], Ga[1.26-27], In[1.31]等のIII族金属アクセプターをドーピングした p 型 SnO₂ 薄膜が報告されている. しかし、このようなIII族金属アクセプターをドーピングした SnO₂ 薄膜では、アクセプターイオンが V_O に隣接する場合、不要な電荷補償効果が生じ、移動度の向上を制限する問題がある[1.32].

この課題に対し、我々は SnO₂ の酸素サイトに置換可能な窒素原子に着目した. N₂ は、溶解度の限界が高く、毒性がないとともに、N³⁻のイオン半径と電気陰性度は O²⁻と同程度であるため、N をドーピングすることで不要な電荷補償効果を生じさせないアクセプターとして機能することが期待される[1.7,39,41-42].

これまでに、O₂/Ar 雰囲気中で n 型 SnO₂ 薄膜を成膜後、N₂ 雰囲気中、600 °C でアニールすることにより p 型に変換することを報告した[1.39]. XRD と XPS の分析から、アニールによる窒素拡散が表面で支配的であることが示され、電気特性の改善に限界があることを示唆された.

本研究では、バルクへの窒素置換を目的として、Ar/N₂ 雰囲気下でのスパッタリング条件を最適化した. N ドーピング SnO₂ (SnO₂:N) 薄膜を作製し、その電気特性、光学特性、結晶構造、表面状態、結合状態を評価した.

第2章 実験方法

2.1 基板準備

2.1.1 ダイシング

本研究で使用した Si 基板は 4 inch ウェーハから、Fig.2-1 に示さるダイシング装置（ディスコ社製、DAD-522）を用いて $10 \times 10 \text{ mm}^2$ の大きさに切り分けた。ダイシング装置での切り分ける工程で Si の削りかすが Si 基板表面にダメージを与える恐れがあるため、レジストを塗布して Fig.2-2 に示すホットプレートを用いて $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 、10 分で加熱して固めてからダイシング装置にかけた。



Fig.2-1 ダイシング装置の外観



Fig.2-2 ホットプレートの外観

2.1.2 クリーニング

切り分けられた Si 基板はレジストを剥がすこと及び表面の有機物残渣を除去するためにアセトンで 10 分間の超音波洗浄を行った。続いて、イソプロパノール (IPA) で 10 分間の超音波洗浄を行った後、Air ブローによって試料表面を乾燥させる工程を行った。さらに、プラズマエッチング装置 (SAMCO 社製, Model FA-1) を用いて酸素雰囲気化, RF パワー 100 W, 全圧 20 Pa, 5 分間の Si 基盤洗浄を行った。本研究で用いた超音波洗浄装置の外観写真を Fig.2-3 に示し, プラズマエッチング装置の外観写真を Fig.2-4 に示す。



Fig.2-3 超音波洗浄器の外観



Fig.2-4 プラズマエッチング装置の外観

2.2 薄膜成膜

2.2.1 RF マグネトロンスパッタリング法

直流二極スパッタリングはターゲットが絶縁体になると追突する陽イオンや二次電子放出のためターゲットが帯電してスパッタリングを継続的に行うことができない。そのため RF (Radio Frequency) 放電を利用し絶縁体をスパッタするために開発されたのが RF マグネトロンスパッタリングである。RF スパッタにおいて高周波の代わりに直流電源を用いると絶縁体の表面は入ってくるイオンが保持している正の電荷で覆われ、ターゲット (絶縁体) 表面はプラズマ準位と同じになり放電は停止しスパッタができない[2.1,2]。RF は通常 13.56 MHz で、高周波電場を希ガスに印加すると電子と希ガス原子の大きな質量比の違いから電子のみが高周波電場を通して加速度運動するのに対し、希ガスはほとんど運動することができない[2.2]。そのため電離した陽イオンが陰極と衝突する二次電子が減少し、電子が電場方向に加速され中性原子に衝突し中性原子を電離させる α 作用が放電の開始・維持に関与することになる[2.1][2.2]。本研究では、絶縁体である SnO_2 ターゲットで成膜を行える RF マグネトロンスパッタリング法 (CANON ANELVA 社製, L-332S-FH) を使用した。Fig. 2-4 に Rf マグネトロンスパッタリングの概略図であり、Fig.2-4 は本研究で用いた RF マグネトロンスパッタリング装置の外観写真を Fig.2-5 に示す。

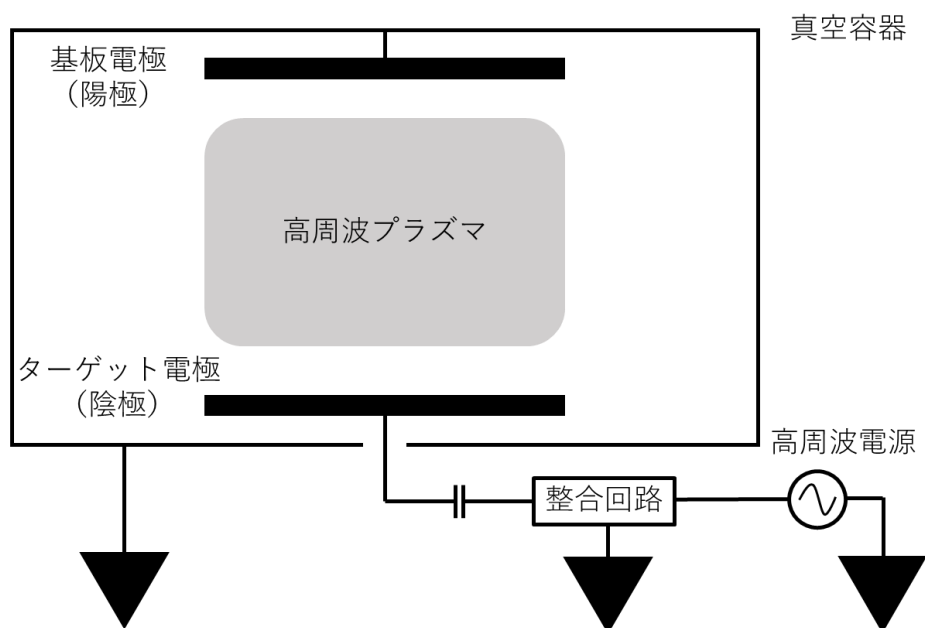


Fig.2-4 RF マグネトロンスパッタリング装置の構成図[2.1]



Fig.2-5 RF マグネトロンスパッタリング装置の外観

2.3 薄膜評価

2.3.1 接針式膜厚測定

接触式表面形状測定装置(BRUKER 社製, Dektak XT-E)は, 本研究において作製した薄膜の膜厚を測定するために使用した. 装置の外観を Fig.2-6 に示す. Fig.2-7 に接触式表面形状測定の概略図を示す. 触針式表面形状測定器では, 可変に上下動できるスタイラスの先端を試料表面に接触させ, 表面をなぞるようにスタイラスを水平方向に動かす. スタイラスには荷重がかけられており, 凹んだところでは下に移動し, 盛り上がったところでは押し上げられる. 表面の凹凸に応じたスタイラスの上下動を差動トランスや容量センサなどを用いて検出し, 探針の垂直方向の動きを電気信号に変える. 垂直方向のスタイラスの動きを水平方向の移動距離に対してグラフ表示することで表面形状データとする. 薄膜試料表面の一部に, 薄膜がついていない, 基板が露出しているエリアを作っておけば, この触針式形状測定器によって膜厚が測定できる[2.2].

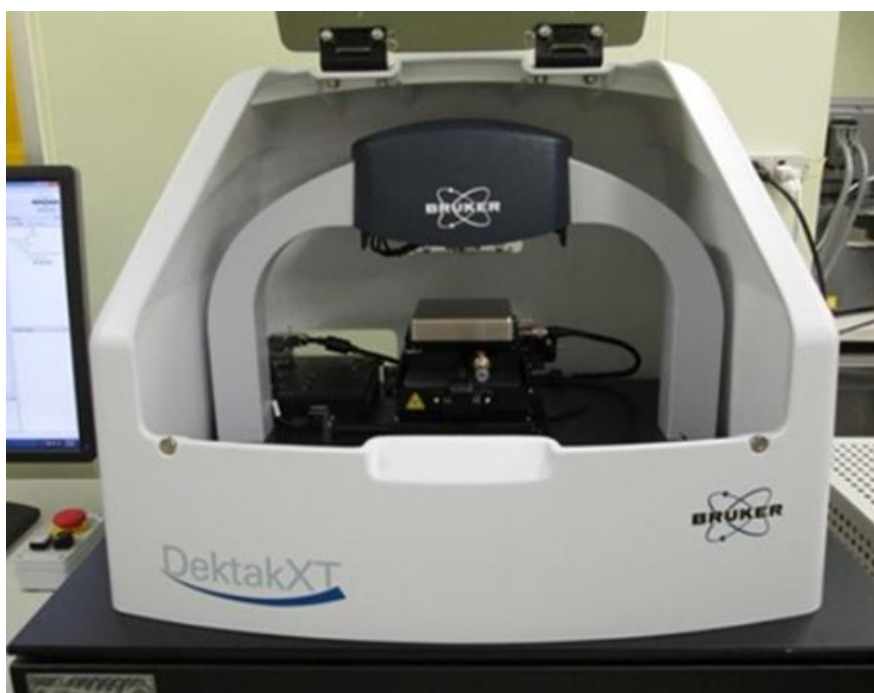


Fig.2-6 接触式表面形状測定装置の外観

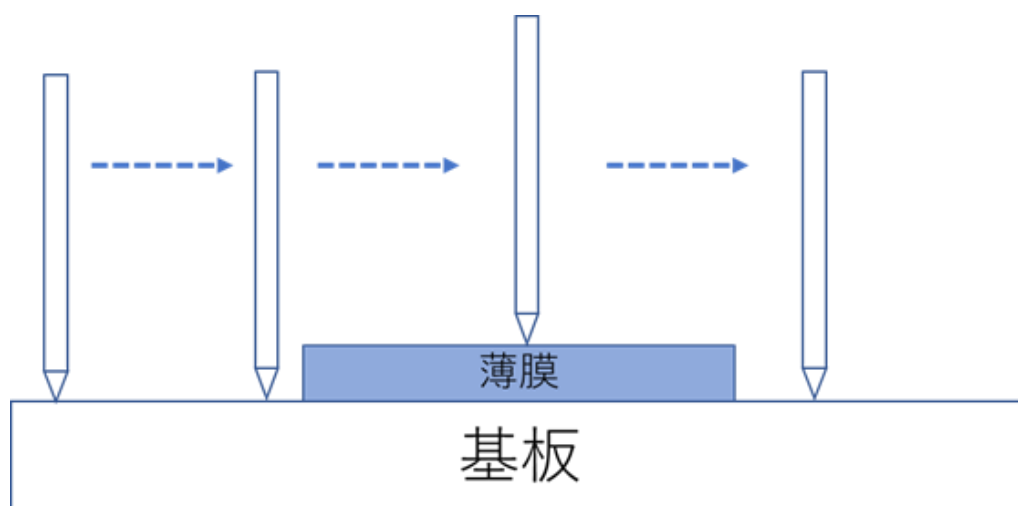


Fig.2-7 接触式表面形状測定の概略図[2.2]

2.3.2 Hall 測定用試料の作製

ホール測定用の試料は SiO_2 上にスパッタリング装置を用いて、チャンネル層を 100 nm 成膜した。実際に成膜した完成後の試料の写真を Fig.2-8 に示す。サンプルの形状は、 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ の正方形でホール測定の測定針を Fig.2-9 のように置いて測定を行った。

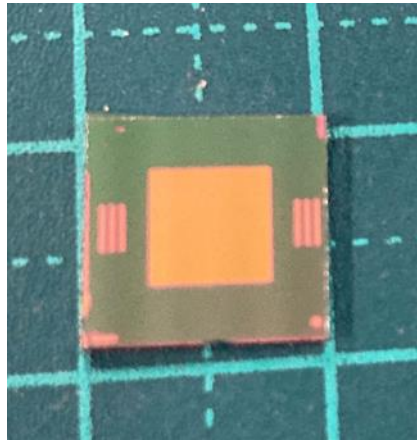


Fig.2-8 完成後の試料写真

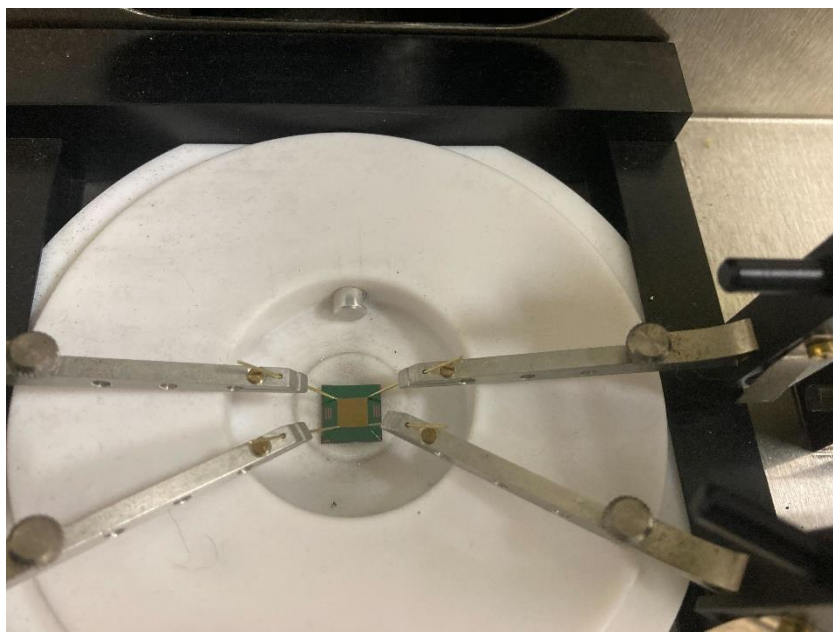


Fig.2-9 ホール測定時の針の置き方

2.3.3 Hall 測定

作製したホール測定用試料は Van der Pauw 法を用いたホール測定装置(HL5500PC, Accent 社製)で室温にて評価した. 本研究室で使用したホール効果測定装置を Fig.2-10 に示す. この装置は, 測定対象の材料のシート抵抗, キャリア濃度, キャリア移動度及びキャリアタイプを求めることができる. Van der Pauw 法は任意の形状の試料におけるホール効果測定に関して考え出されたものである. Van der Pauw 法の詳細については文献[2.3]を参照されたい.



Fig.2-10 ホール効果測定装置の外観

ホール効果測定の原理を以下に示す.

有効質量が m の自由電子は電場 E によって加速され, 素電荷を e とした時, 電子の運動方程式は(2-1)式となる.

$$m \frac{dv}{dt} = -eE \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (2-1)$$

これに対し, 結晶中の電子は格子振動や不純物などによる散乱の効果が加わり, その効果は緩和時間 T を導入することにより記述され, (2-1)式は(2-2)式のように書き換えられ

る.

$$m\left(\frac{dv}{dt} + \frac{v}{T}\right) = -eE \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (2-2)$$

定常状態では $\frac{dv}{dt} = 0$ であり, (2-2)式は, (2-3)式のようになる.

$$v = -\mu E \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (2-3)$$

ここで $\mu = \frac{eT}{m}$ は移動度で, 電子の動き易さを表している. 一方, 電流密度 J は単位時間面積あたりに流れる電荷量であり, (2-4)式で与えられる.

$$J = -nev = ne\mu E = \sigma E = \frac{1}{\rho} E \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (2-4)$$

ここで n は電子濃度, σ は電気伝導度, ρ は比抵抗である. 次に電流と垂直方向に磁場 B を印加すると, 電子の運動方程式は(2-5)式で表される.

$$m\left(\frac{dv}{dt} + \frac{v}{T}\right) = -e(E + v \times B) \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (2-5)$$

定常状態では(2-6)および(2-7)式のようになる.

$$v = \frac{eT}{m} (E + v \times B) \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (2-6)$$

$$J = -nev \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (2-7)$$

となり, 磁束密度が z 方向に向いているとすると, その成分を B_z として, y 方向の電場 E_y は x 方向の電流 J_x を用いて(2-6)および(2-7)式から(2-8)式に導出させる.

$$E_y = \frac{1}{ne} J_x B_z = R_H J_x B_z \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (2-8)$$

キャリアとして電子と正孔とが混在している場合には電気伝導度, Hall係数は(2-9), (2-10)式のようになる⁴²⁾.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (2-9)$$

$$R_H = \frac{\gamma(p\mu_h^2 + p\mu_e^2)}{e(n\mu_e + p\mu_h)} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (2-10)$$

μ_e と μ_h は電子と正孔の移動度である.

これらから求まるホール定数を用いてキャリア密度 n と移動度が(2-11), (2-12)式より求まる[2.4].

$$n = \frac{1}{q|R_H|} = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (2-11)$$

$$\mu_h = |R_H|\sigma = \frac{|R_H|}{\rho} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (2-12)$$

2.3.4 XRD

本研究では SnO₂:N 膜の結晶性を評価するために X 線回折 (X-ray diffraction : XRD) 装置を用いた。本研究に用いた XRD 装置 (Smart Lab. Rigaku 社製) の外観写真を Fig. 2-11 に示す。

粉末 X 線回折装置では、管球によって生成された X 線は、一次光学系を通過してサンプルを照射する。そして、サンプル相によって回折され、二次光学系を通過して検出器に入る。管球またはサンプルと検出器を動かして回折角度(2θ , 入射ビームと回折ビーム間の角度) を変化させることで強度が測定され、回折データが作成される。回折装置の配置とサンプルのタイプに応じて、入射ビームとサンプル間の角度は固定また



Fig.2-11 XRD 装置の外観

は可変のいずれかになり，通常は回折ビーム角度と対になっている．動作原理の概要図を Fig.2-12 に示す．

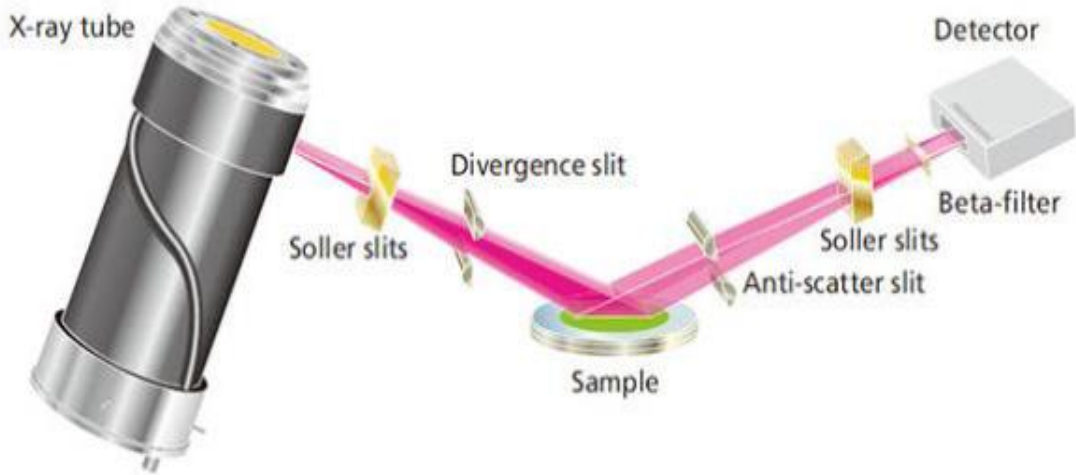


Fig.2-12 XRD の概要図[2.5]

結晶に X 線が照射されると，個々の原子によって散乱された X 線は互いに干渉しあう．それらが互いに強め合う時のみ回折線が観察される．それ故に，XRD は原子の並び方に密接な関係がある情報が得られる．回折結晶学においてブラッグの関係式による X 線の回折現象を理解することが重要となる[2.3]． Fig.2-13 に結晶内に X 線が回折する際の模式図を示す．この図では，波数 k を持った X 線の入射と回折後に k' の方向に波が発生した例を示す．回折に対して発生した逆格子ベクトル G と波数 k との間に以下の関係式が成り立つ状況であると仮定する．

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (2-13)$$

この式を変形したのち両辺を自乗する．なお， $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| = k$ を用いると下記の式に変形することができる．

$$\begin{aligned} (\mathbf{k}' - \mathbf{G})^2 &= k^2 \\ (\mathbf{k}' - \mathbf{G}) \cdot (\mathbf{k}' - \mathbf{G}) &= \mathbf{k} \cdot \mathbf{k} \\ k - 2\mathbf{G} \cdot \mathbf{k}' + G^2 &= k^2 \\ 2Gk \sin \varphi &= G^2 \\ 2k \sin \varphi &= G \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (2-14) \end{aligned}$$

となる．ただし φ は \mathbf{k}' と \mathbf{G} が成す角度である．ここで，波数 $k = 2\pi/\lambda$ とし， $\mathbf{G} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ は，結晶面(hkl)と 1 対 1 に対応付けることができ，その時 \mathbf{G} の大きさは面間隔 d_{hkl} を使って $G = 2\pi/d_{hkl}$ である．これらの関係を用いて(2-14)式を変形すると以下の関係が成り

立つ.

$$2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin\varphi = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

$$2d_{hkl}\sin\varphi = n\lambda \quad \cdot \cdot \cdot \quad (2-15)$$

となる. ここで n は整数である.

XRD を用いることで, 未知物質の同定が可能であり, 物質の種類及び結晶構造を知ることができる. 本研究で用いた XRD 装置の測定条件を Table2-1 に示す.

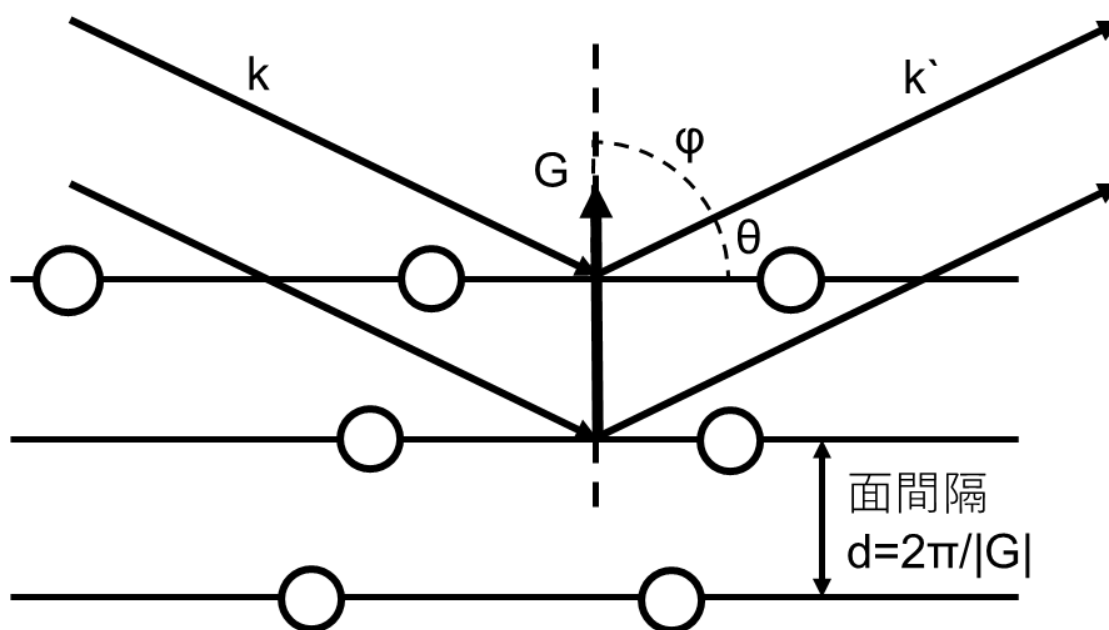


Fig.2-13 結晶内に X 線が回折する際の模式図

Table.2-1 XRD 測定条件

X線源	測定モード	測定範囲	スキャンステップ	スピード
CuKα	粉末定性・構造評価：簡易広角測定（集中法）	20-60°	0.01 deg	5 deg/min

2.3.5 UV-vis-NIR 分光法

本研究では SnO₂:N 膜の透過率スペクトルを評価するために UV-Vis-NIR 分光光度計を用いた。本研究に用いた UV-Vis-NIR 分光光度計 (Shimadzu 社製, UV-3600) の外観写真を Fig. 2-14 に示す。用いた分光計はダブルビーム分光光度計であり、仕組みを Fig. 2-15 に示す。分光光度計は、光源、分光器、測定室、光検出器から構成されている。光源の強度・分光器の出力・検出器の光電変換特性のいずれも強い波長依存性をもっており、光源には時間的な変動があり、光を2つの光束(ビーム)に分け、回転するセクタ鏡によって交互に試料光と対照光に切り替え、対照光に切り替わったときの光強度を補正に用いている。そのため、光学系がもつ分光特性および変動を補正して試料のみの分光特性を求めることができる。しかし、この補正メカニズムは試料がビームをフルに使い、光のパスに折れ曲がりがないことが条件である[2.6]。本研究で用いた試料の形状は石英基板上に 5 × 5 mm のチャンネルを 100 nm 堆積させたものである。実際に成膜した完成後の試料の写真を Fig. 2-16 に示す。そのため、チャンネルが成膜されていない石英基盤部分の光学特性が検出されてしまうため、光の反射のない黒いマスクを使用してチャンネル部分のみの光学特性を得た。マスクを使用している様子を Fig. 2-17 に示す。

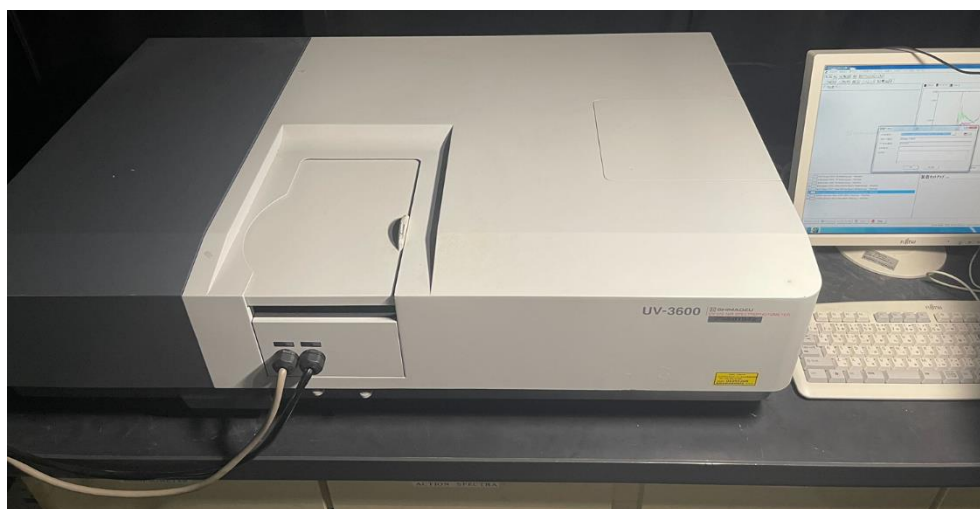


Fig.2-14 UV-Vis-NIR 分光装置の外観

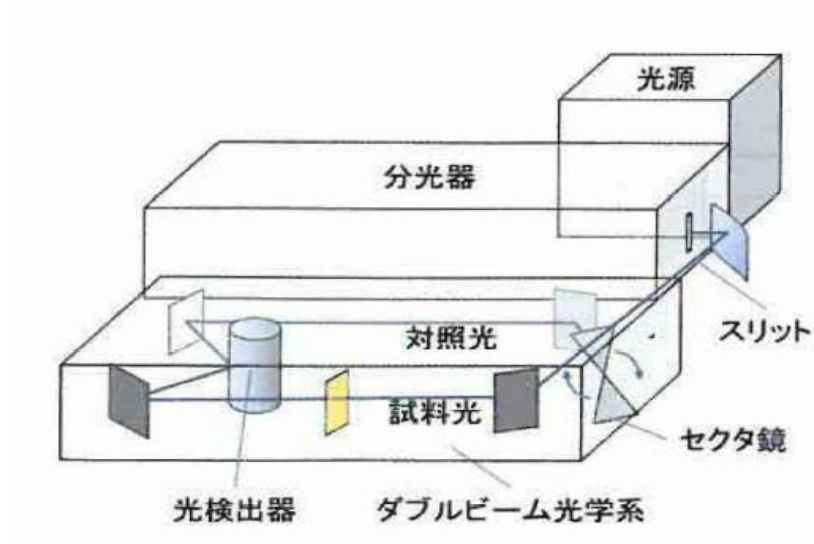


Fig.2-15 UV-Vis-NIR 分光装置の仕組み

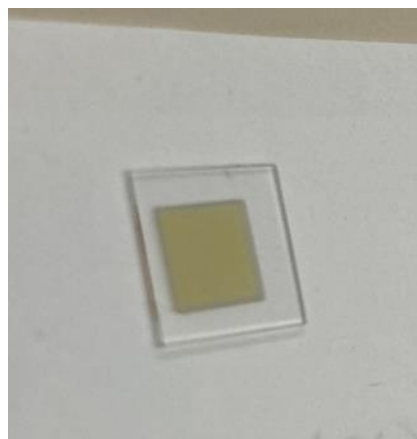


Fig.2-16 透過率用試料の完成写真

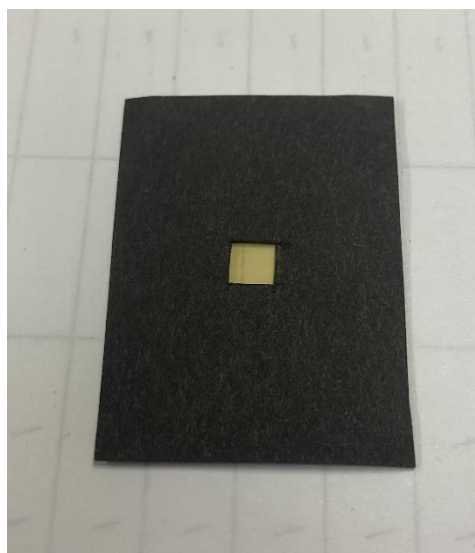


Fig.2-17 マスクを使用している様子

UV-Vis-NIR 分光法は、紫外 (Ultra Violet: UV), 可視 (Visible: Vis), 及び近赤外 (Near Infrared: NIR) 領域の光を照射して測定対象となる試料の透過・吸収・反射特性を測定する装置である。光が試料に入射すると、反射、透過、吸収のいずれかを示す。紫外可視近赤外分光光度計は、試料を透過した光の強度 (I) を測定する(Fig.2-18)。この透過強度は、光源によって生成された入射光の強度 (I₀) の何分の一かに相当する[2.7]。透過光の強度が減衰するのは、特定の波長で試料が吸収するためである。吸収される光の量は、透過率または吸光度として与えられ、透過率 T は、これら 2 つの強度の比によって (2-16) のような関係が成り立つ。

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (2-16)$$

透過率は、1 の分数で表すことや、100 を掛けてパーセンテージ (%) で表すこともできる。本研究では、透過率をパーセンテージで表す。透過率スペクトルより、吸収係数 α を(2-17)式で求めた[2.8]。

$$\alpha = \ln(100T)^{-1}/d \text{ cm}^{-1} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (2-17)$$

本研究で用いた UV-Vis-NIR 分光光度計の測定条件を Table2-2 に示す。

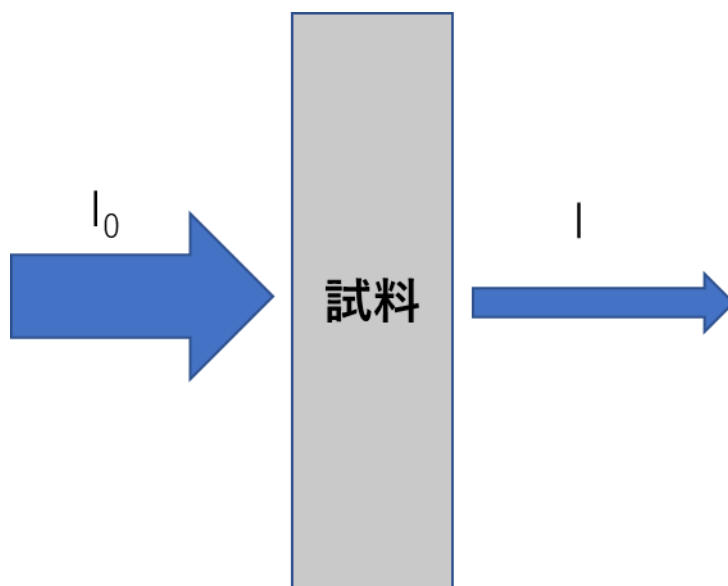


Fig.2-18 ある物体に光が入射した時の様子

Table.2-2 透過率測定 of 測定条件

スキャンスピード	測定範囲	サンプリングピッチ
中速	220-830 nm	2.0 nm

2.3.6 Tauc Plot

光吸収スペクトルや光反射スペクトル，発光スペクトルの解析から伝導帯の最低エネルギーと価電子帯の最高エネルギーの差である禁制帯幅(バンドギャップエネルギー)を精密に求める事が出来る．一般に半導体の光学スペクトルは，運動量空間におけるエネルギー帯構造に多くの情報を含んでおり，スペクトルを解析する事によりバンドギャップのみにならずエネルギー帯構造に対してかなり詳しい描像を得る事が出来る．光学測定より半導体のバンドギャップを求める場合の基本は，吸収スペクトルの解析である[2.9].

半導体のバンドギャップエネルギーは，電子を価電子帯から伝導帯に励起するために必要なエネルギーを表します．バンドギャップエネルギーを正確に決定することは，半導体の光物理学および光化学的特性を予測する上で極めて重要である．特に，半導体の光触媒特性を議論する際には，このパラメータがしばしば参照される．1966年，Taucは光吸収スペクトルを用いてアモルファス半導体のバンドギャップエネルギーを推定する方法を提案した[2.10]. 彼の提案は，DavisとMottによってさらに発展させられた[2.11,12].

Tauc法は，エネルギー依存の吸収係数 α が以下の式(2-18)で表せるという仮定に基づいている．

$$(\alpha \cdot hv)^{1/\gamma} = B(hv - E_g) \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (2-18)$$

ここで， h はプランク定数， ν は光子の周波数， E_g はバンドギャップエネルギー， B は定数である． γ 因子は電子遷移の性質に依存し，直接遷移と間接遷移のバンドギャップではそれぞれ 1/2 または 2 に等しい[2.13]. バンドギャップエネルギーは，通常，拡散反射スペクトルから決定される．1931年に発表された P. Kubelka と F. Munk の理論[2.14]によれば，測定された反射スペクトルは，Kubelka-Munk 関数($F(R_\infty)$ ，式(2-19))を適用することにより，対応する吸収スペクトルに変換することができます．

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (2-19)$$

ここで， A は無限に厚い試料の反射率， K と S はそれぞれ吸収係数と散乱係数である[2.15]. α の代わりに $F(R_\infty)$ を式(2-18)に入れると，式(2-20)の形になる．

$$(F(R_\infty) \cdot hv)^{1/\gamma} = B(hv - E_g) \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (2-20)$$

Kubelka-Munk 変換したスペクトルの横軸（波長 nm）と縦軸（ $F(R_{\infty})$ 値）の値をそれぞれ $h\nu$ 値, $(h\nu F(R_{\infty}))^{1/2}$ 値に変換する. 横軸 $h\nu$, 縦軸 $(h\nu F(R_{\infty}))^{1/2}$ のグラフ上に $(h\nu, (h\nu F(R_{\infty}))^{1/2})$ の値をプロットした曲線を描く. ここで, $h\nu$ の単位は eV (エレクトロン・ボルト) であり波長 λ (nm) との関係は, $h\nu = 1239.7/\lambda$ となる. この曲線における変曲点の位置で接線を引き, 横軸と接線が交わる点の $h\nu$ 値がバンドギャップ E_g 値となる [2.16].

2.3.7 PL 法

本研究では, 薄膜内の不純物を特定するためにフォトルミネッセンス法 (Photoluminescence Spectroscopy : PL) を用いた. 本研究で用いた PL 装置 (WITec 社製, Alpha 300) は埼玉大学のものを使用し 355 nm レーザを用いて測定された. PL 装置の外観写真を Fig.2-19 に示す.

フォトルミネッセンス法は, 発光の励起方法として光照射を用い, 試料は一般に均一にドーパされた使用を用いる測定で, 発光スペクトル及びその強度から, 発行機構の究明, 不純物の同定及び発光効率を調べることができる. 測定原理としては比較的簡単で励起光源としてレーザが用いられ, 光エネルギーを試料に照射し, どの波長領域で発光が起こっているのかを測定している. 主に PL は励起光を吸収し電子正孔対の生成, 電子正孔対の発光再結合, 試料外への光の放出があげられる [2.17.18].



Fig.2-19 フォトルミネッセンス測定装置の外観

2.3.8 XPS

本研究では、X線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS）を用いて SnO₂:N 膜の元素の定量分析及び化学結合状態について評価した。本研究で用いた XPS 装置（JEOL 社製, JPS-9030MC）の外観写真を Fig.2-20 に示す。また, XPS の測定条件を Table.2-3 に示す。

XPS とは超高真空中に設置した試料に対して X 線を照射し, 光電効果により線を照射して, 光電効果により試料の構成元素の主として内殻の電子軌道から真空中へと放出される光電子の数と運動エネルギーを検出する原理である[2.19,20]. 照射する X 線エネルギー $h\nu$, 放出電子の運動エネルギー $E_{Kinetic}$ と束縛エネルギー $E_{Binding}$ には(2-21)式のような関係がある[2.9].

$$E_{Binding} = h\nu - E_{Kinetic} - \phi_{analyzer} \quad \cdot \cdot \cdot \quad (2-21)$$

ここで $\phi_{analyzer}$ はエネルギー分析器の仕事関数である。実際の測定に当たっては, 試料から電子が放出されても試料が帯電しないように試料をアースに接続し, 電子のエネルギーを分析するための基準電位としてアース電位をとる。このことによりエネルギー基準としては試料とエネルギー分析器のフェルミ準位が共通となる。これが, 束縛エネルギーが通常フェルミ準位を基準に測定される源である。電子に与えられたエネルギー $h\nu$ はエネルギーの基準の取り方に依らず一定であるから, 束縛エネルギーは基準をフェルミ準位に取ることによりエネルギー分析器の中で運動エネルギーを測定すれば(2-21)式から求めることができる。測定される値は電子の運動エネルギーであるが, XPS の場合には束縛エネルギーをエネルギー軸として表示することが通常なので表示される値は高エネルギーから低エネルギーへと向かっていることに注意する[2.2,21]. 束縛エネルギーの値は, 元素と電子の準位によりほぼ決まった値をとるが, 原子のおかれている化学的環境により値が変化する。これを用いて元素の種類と化学状態の同定を行う[2.2,21].

Table.2-3 XPS 測定条件

X線源	パスエネルギー	分析径	スキャンステップ
Mg-K α	30 eV	6 mm	0.2 eV



Fig.2-20 XPS 装置の外観

2.3.9 XPS Depth Profiling

本研究では作製した薄膜のバルク内の元素濃度分布を特定するために XPS 深さ方向分析を行った。深さ方向の情報を得る手段としていくつかあるうちのイオンスパッタリング法によって深さ方向の情報を得た。イオンスパッタリング法は、試料表面を Ar イオンなどの加速イオンを用いてエッチングし、試料内部の面を深さ方向に順次露出させながら、露出部分の表面分析を行う方法である[2.19]。この方法は、加速イオンによって試料表面が順次エッチングされていくため、破壊分析となる。

2.3.10 AFM

SnO₂:N 膜の表面粗さ評価を行うために原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope : AFM) を用いた。本研究で用いた AFM 装置 (OLYMPUS 社製, OLS4500) の外観写真を Fig.2-21 に示す。Fig.2-22 に AFM の原理を示す。AFM はカンチレバーと呼ばれる窒化シリコンの探針と試料に作用する原子間力を利用して、試料の表面形状を測定する手法である。カンチレバーは背面に金箔がついており、レーザーが背面に当てられている。このレーザー光を反射させて、4分割フォトダイオードを用いた PSD (光変位検出器、入射光により生じた光電流を対に置かれた電極に流すことで位置を電圧に変換する) で検出している。カンチレバーは一定のたわみを続けているように制御されており、それを水平方向に走査することで表面形状を測定している。試料表面の凹凸に起因し

てカンチレバーのたわみが変わると、カンチレバー背面から反射する半導体レーザーの挙動が変化する。その際に、カンチレバーが一定のたわみを続けるように試料との距離を制御する。この制御でカンチレバーが移動した距離を基に試料表面の形状を評価する [2.22,23]。測定条件は走査範囲 $5.0\mu\text{m}$ 、走査速度 1.00Hz 、画素数 256×256 、走査モードは力一定とした。測定データのキャリブレーションとして、傾き補正、ノイズライン除去、周波数フィルタの順で行った。傾き補正は面フィット(自動)で処理した。

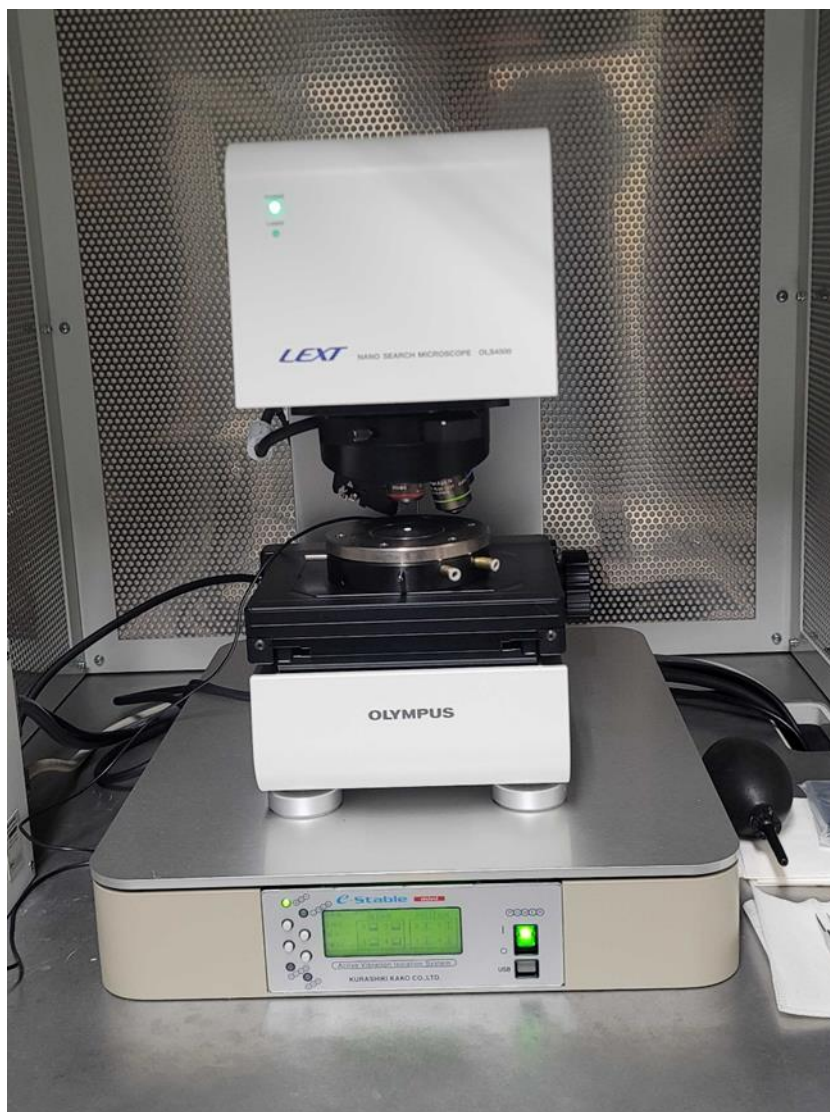


Fig.2-21 AFM 装置の外観

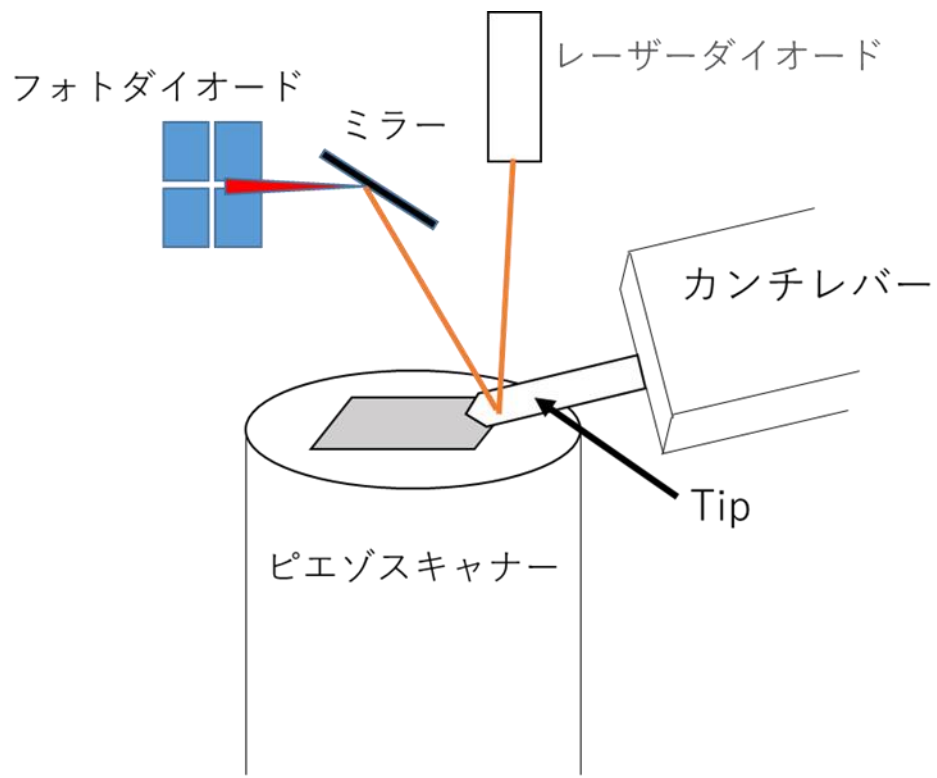


Fig.2-22 原子間顕微鏡装置図[2.22]

第三章 実験結果及び考察

3.1 成膜条件および成膜レート

3.1.1 SnO₂:N 膜の成膜条件

RF マグネトロンスパッタリング法により SnO₂:N 膜を成膜するために Ar/N₂ 混合雰囲気下で成膜を行い、N₂ 濃度と Ar 濃度を変えた。主な成膜条件は基板温度を 300 °C に設定し、N_{pp} を 25~80% で可変させて行った。N_{pp} に関しては式 (3-1) を用いて算出した。

$$N_{pp} = \frac{N_2}{Ar+N_2} \quad (3-1)$$

膜厚は 2.3.1 に述べた接針式膜厚測定を用いて測定した。

SnO₂:N 膜の成膜方法としてスパッタリングターゲットは 3in.SnO₂ ターゲット (純度 99.99 %) を使い、Target-Substrate 間距離 30 mm で行った。RF パワー：100 W、成膜圧力：0.14 Pa、膜厚：100 nm、Ar/N₂ ガス流量は合計 10 sccm でそれぞれ固定した。

3.1.2 SnO₂:N 膜の成膜レートの変化

SnO₂:N の成膜は、N_{pp} を 25~80% と変化させて行った。そのため、N_{pp} の変化に対する代表的な SnO₂:N 薄膜の成膜レートを Table.3-1 に示す。N_{pp} の増加に伴い、成膜レートは減少した。

Table.3-1 N_{pp} の変化に対する代表的な SnO₂:N 薄膜の成膜レート

N _{pp} [%]	膜厚 [nm]	成膜時間 [s]	成膜レート [nm/s]
25	100	66	1.51
50	100	78	1.28
80	100	155	0.65

3.2 電気特性

3.2.1 窒素濃度依存によるシート抵抗, キャリア移動度, キャリア密度, キャリアタイプの評価

Table.3-2 及び Fig.3-1 に異なる窒素濃度で成膜した SnO₂:N 薄膜の電気特性 (キャリア密度, キャリア移動度, シート抵抗値) を示す。Fig.3-1 において、横軸はスパッタ時の窒素濃度、縦軸はホール効果測定により得られたキャリア密度, キャリア移動度, シート抵抗値を表している。青色のプロットは n 型を示し、赤色は p 型を表している。

N_{pp} の増加に伴い、シート抵抗は増加し、キャリア密度と移動度が減少した。また、 N_{pp} 80%で成膜した膜は p 型の挙動を示し、 N_{pp} 25, 50%で成膜した膜は n 型を示した。キャリア濃度及び、キャリア移動度、シート抵抗値、キャリアタイプはホール測定より得られた。 N_{pp} 25%から 80% まではキャリア密度 $1.43 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ から $2.54 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ へと 2 桁減少している。これは、膜内の N_2 濃度の増加によるものと推測される。 N_2 は酸素空孔 (V_O) サイトに置換されホールを生成すると考えられている [3.1,2,3]。そのため、膜内の窒素濃度が増加し V_O サイトに置換することで V_O から発生する電子と N_2 置換により生成されたホールが打ち消しあうことによる自己補償効果によりキャリア密度の減少が起こったと考えられる [3.4]。 N_{pp} 25%での移動度は $7.91 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、今回作製した薄膜の中で最も高い値を示した。この値は高いキャリア密度が導くものだと考えられる。キャリア密度は、 $1.43 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を示しており N_{pp} 25%で成膜した膜は縮退している可能性があることが示された。それに対して、 N_{pp} 80%で成膜した膜の移動度は $0.118 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示し、今回作製した膜の中で最も低い値であった。この値は低いキャリア密度に起因すると考えられる。 N_{pp} 80%で p 型伝導が得られた要因として、 N_{pp} の増加に伴い前述した薄膜内の自己補償効果によりキャリア密度の減少が起こりフェルミ準位が価電子帯側へシフトしたためだと考えられる。また、p 型伝導になった最大の要因として V_O に対しての窒素置換量が N_{pp} 80%で最大になり、 $O 2p$ 準位の直上にアクセプター準位となる $N 2p$ 準位が築かれたことにより、多数キャリアが正孔になったためだと考えられる。以上の考察は透過率測定、PL 測定、XPS による分析の裏付けが必要であるため後述する。

N_{pp} 80%以降については高抵抗膜になり測定限界のため電気特性を測定することができなかった。

Table.3-2 異なる窒素濃度で成膜した $\text{SnO}_2:\text{N}$ 薄膜の電気特性
(キャリア密度, キャリア移動度, シート抵抗値)

N_{pp}	R_s ($\Omega/\text{sq.}$)	μ (cm^2/Vs)	n/p (cm^{-3})	type
25	5.57×10^2	7.91	1.43×10^{20}	n
50	1.45×10^4	1.37	3.15×10^{19}	n
60	1.34×10^5	0.287	1.63×10^{19}	n
70	2.15×10^5	0.423	6.86×10^{18}	n
80	2.08×10^6	0.118	2.54×10^{18}	p

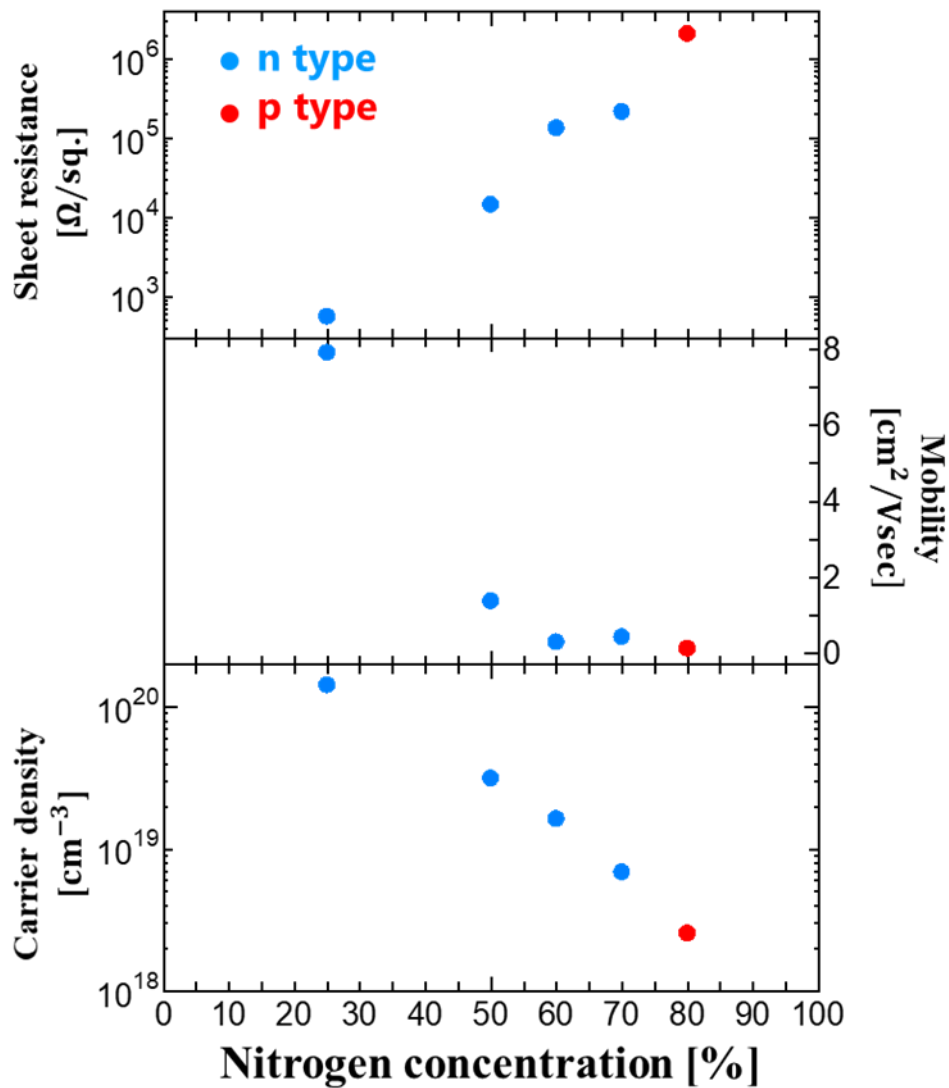


Fig.3-1 異なる窒素濃度で成膜した SnO₂:N 薄膜のホール測定により得られた電気特性（キャリア密度，キャリア移動度，シート抵抗値）

3.3 結晶構造

3.3.1 窒素濃度依存による結晶構造の変化

Fig.3-2 に N_{pp}0~80%で成膜した SnO₂:N 膜の XRD パターンを示す. N_{pp}0%で作製した膜は正方晶ルチル構造の SnO₂(110)に由来するピークが確認された. N_{pp}25~80%の膜は, 高エネルギー状態と予想される 300°Cでスパッタリングを行ったにもかかわらず結晶性に由来するピークが確認されず, アモルファス膜であった. このことから窒素は結晶化を阻害していることがわかった. また, N_{pp}80%で作製した膜は p 型伝導を示すためアニールなどによる後処理を施し, 結晶性を持たせることで移動度の向上が期

待できると考えられる。

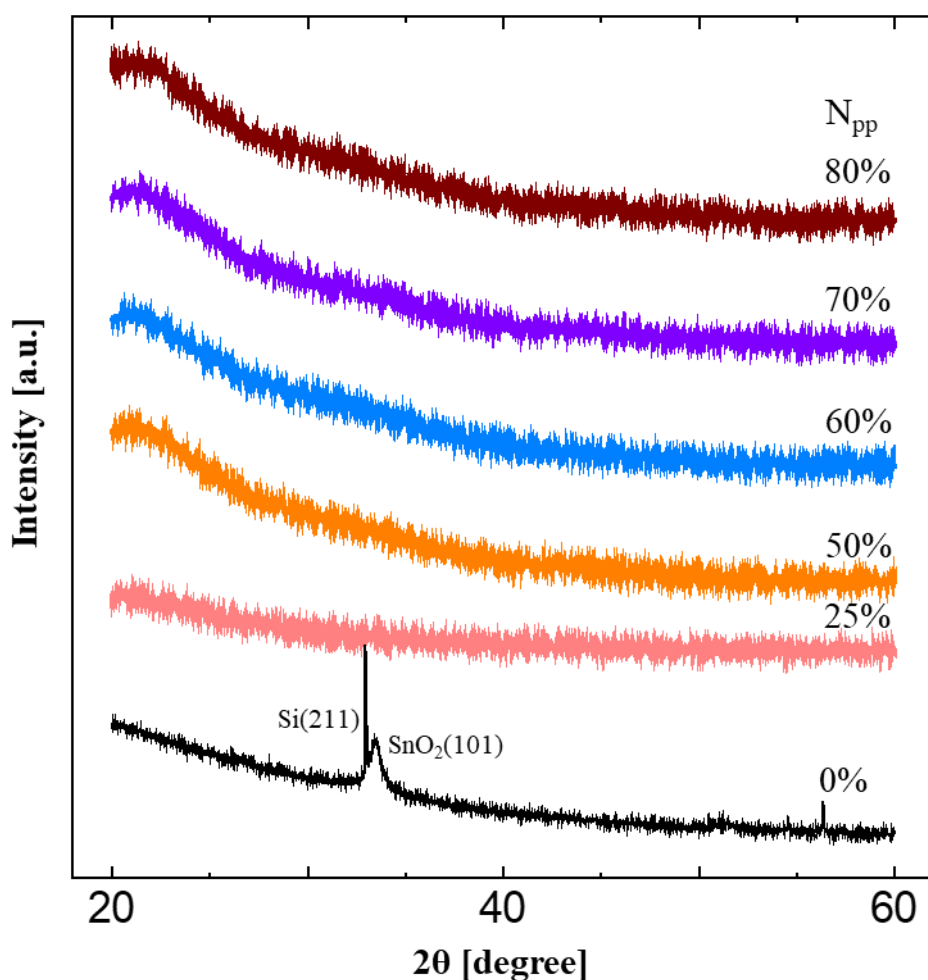


Fig.3-2 $N_{pp}0\sim 80\%$ で成膜した $\text{SnO}_2:\text{N}$ 膜の XRD パターン

3.4 光学特性

3.4.1 窒素濃度依存による透過率測定

Fig.3-3 に $N_{pp}25\sim 80\%$ で成膜した $\text{SnO}_2:\text{N}$ 膜の透過率スペクトルを示す。 N_{pp} の増加とともに吸収端が長波長側にシフトしていることが分かった。 Sun らは SnO_2 格子中へ窒素ドーピングされた N ドープ SnO_2 の構造、電子、光学的性質に関して第一原理計算を用いて調べた[3.5]。この文献によると SnO_2 格子中への N ドープは格子間へのドーピングに比べて酸素サイトへの窒素の置換の形成エネルギーが低いことが示された。さらに状態密度の計算から酸素サイトに置換した窒素は $O\ 2p$ 準位の直上に $N\ 2p$ 準位が形成していることを示し、窒素が酸素に置換することで $N\ 2p$ ギャップ状態が誘起され、バンドギャップが減少することが示唆された。このバンドギャップの減少により吸収端

が長波長側へずれるレッドシフトが起こると考えられている[3.5]. $N_{pp}80\%$ で成膜した膜がより長波長側へシフトしたことから酸素サイトへの窒素置換量が最大になり $N 2p$ 準位が築かれていると考えられた. また, 透過率測定はバルク内の情報を含むことからバルク内への窒素のドーピングが示唆された.

透過率スペクトルより吸収端の長波長側へのシフトが確認されたためバンドギャップの狭小化が予想された. そのため, 光学バンドギャップを Tauc plot により求めたので後述する.

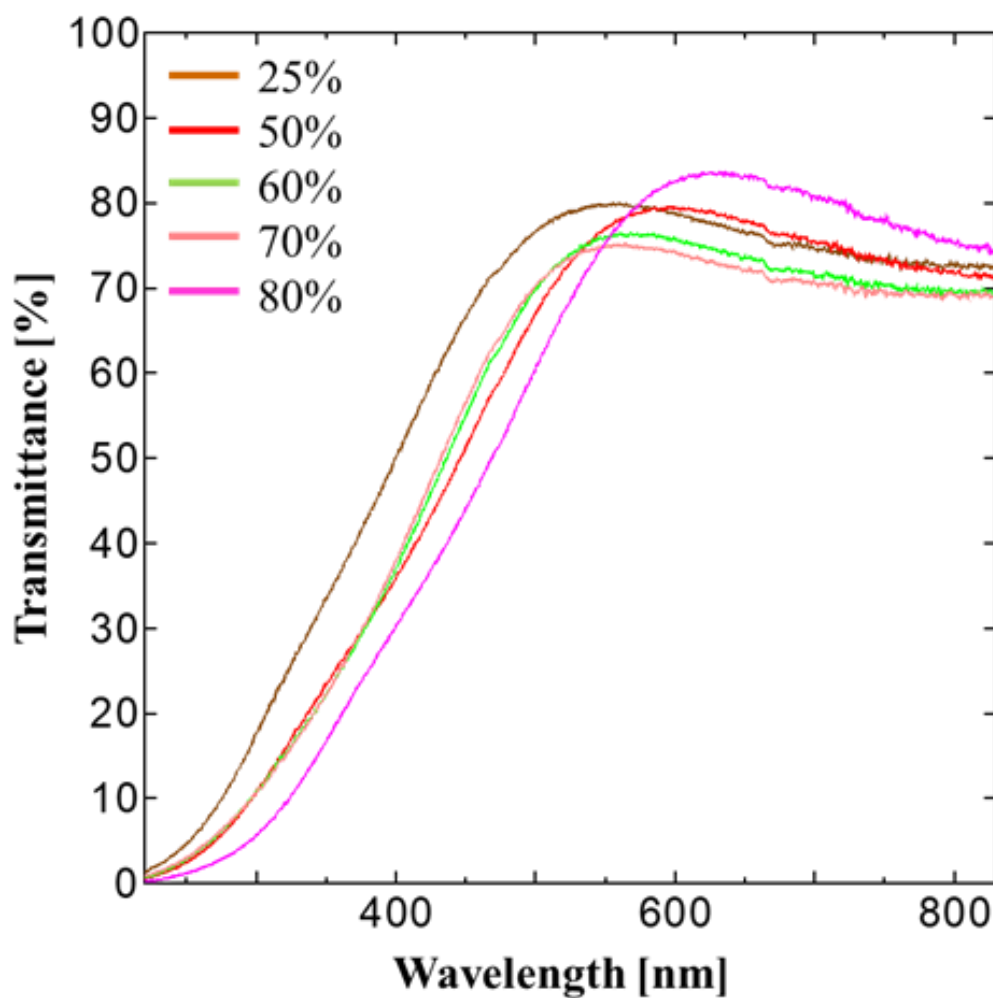


Fig.3-3 $N_{pp}25\sim80\%$ で成膜した $SnO_2:N$ 膜の透過率スペクトル

3.4.2 透過率測定から算出した Tauc plot による光学バンドギャップの評価

Fig. 3-4 に透過率スペクトルから算出した Tauc plot を示す. Tabl.3-3 に Tauc plot から算出した E_{opt} を示す. Fig.3-4 において, 横軸は光の波長から算出した光子エネルギーを示し, 縦軸に透過率スペクトルから算出した吸収係数を示す. α は吸収係数, $h\nu$ は光子エネルギーを示しており, E_{opt} はグラフの線形近似部分からの外挿で求めた. Table3-3 から E_{opt} は N_{pp} 25%で 4.07 eV, 50%で 4.02 eV, 60%で 3.81 eV, 70%で 3.79 eV, 80%で 3.57 eV と N_{pp} の増加に伴い連続的に狭小化していることがわかった. N_{pp} 25~70%で成膜された膜はドーピングされていない SnO_2 のバンドギャップである 3.6 eV をよりも大きい値になっている. これは, 3.2.1 項で示したキャリア密度が高いことに起因する BM シフトによって説明することができる[3.6,7]. N_{pp} 25%ではキャリア密度が高いためフェルミ準位が伝導帯の上に位置し縮退していると考えられる. そのため, 光学バンドギャップとしては見かけ上広がっているように見える. N_{pp} の増加に伴いキャリア密度が連続的に減少し, フェルミ準位が徐々にギャップ内に下がっていくと考えられ, 縮退が解かれていき連続的に光学バンドギャップが減少すると考えられる. N_{pp} 80%で成膜された膜の光学バンドギャップは 3.57 eV まで狭小していた. これは, 膜内にドーピングされた N が O と置換し, N が O $2p$ 準位の直上に N $2p$ 準位を形成することによるものだと考えられる[3.5,8].

Table.3-3 Tauc plot から算出した E_{opt}

N_{pp} [%]	E_{opt} [eV]
25	4.07
50	4.02
60	3.81
70	3.79
80	3.57

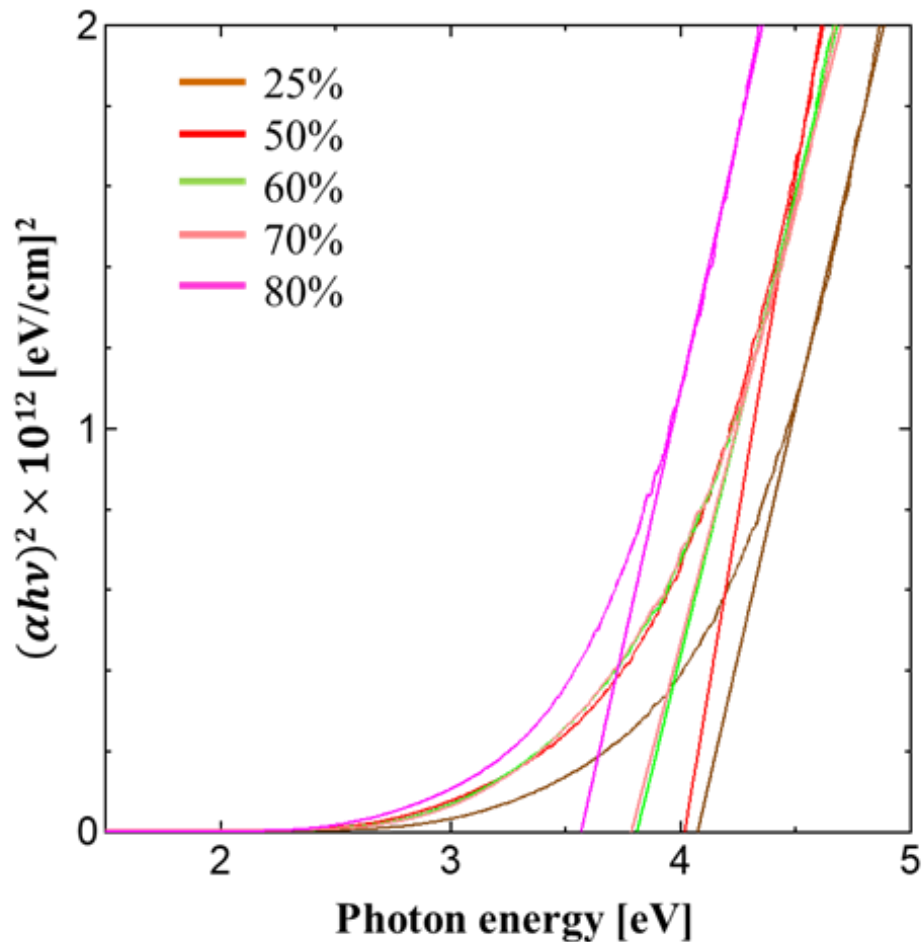


Fig.3-4 Tauc plot から算出した E_{opt}

3.4.3 PL 測定によるバルク内の V_O 及び N_2 不純物の窒素濃度依存

バルク内の V_O 及び N_2 の関係性を調べるために PL 測定を用いて PL スペクトルより不純物準位を調べた。Fig.3-5 に $N_{pp}0\%$ で成膜した SnO_2 膜及び $N_{pp}25\%$, 50% , 80% で成膜した $SnO_2:N$ 膜の PL スペクトルを示す。440 nm 付近のピークトップに注目すると $N_{pp}0\%$, 25% , 50% , 80% において、それぞれ 438.95, 436.99, 436.37, 434.91 nm を示すことがわかり、 N_{pp} の増加とともに低波長側にピークシフトが起きていることがわかった。ピークシフトの原因を調べるために $N_{pp}0\sim 80\%$ で成膜した薄膜の PL スペクトルのピーク分離解析を行った。Table.3-4 に $N_{pp}0\%$, Table.3-5 に $N_{pp}25\%$, Table.3-6 に $N_{pp}50\%$, Table.3-7 に $N_{pp}80\%$ で成膜された膜の PL スペクトルのピークフィッティングパラメータとピーク面積及びピーク高さを示す。PL スペクトルは 9 つのピークに分解された。394 nm のピークは V_O^{++} に由来する発光ピーク [3.9], 406 nm のピークはドナー準位である V_O^+ からアクセプター準位である Sn^{3+} への遷移に由来す

る発光ピーク[3.3,10], 415 nm のピークは V_O^0 に由来する発光ピーク[3.11], 431 nm のピークはドナー準位である V_O^+ からアクセプター準位である N^{3+} の遷移に由来する発光ピーク[3.3], 437 nm のピークはドナー準位である V_O^+ から価電子帯の遷移に由来する発光ピーク[3.12], 461 nm のピークはアクセプター準位である V_O^{++} に由来する発光ピーク[3.3,12], 500 nm は格子間にドーパされた窒素 (N_{in}) に由来する発光ピーク[3.3]. 506 nm のピークは V_O^+ に由来する発光ピーク[3.9], 605 nm のピークは高濃度の酸素空孔に由来する発光ピーク[3.13]に割り当てられた. 本研究では主に, ドナーとして寄与する V_O^+ に由来する 437 nm の成分とアクセプターとして寄与する窒素に由来する 431 nm の成分に焦点を当てて議論する. Fig.3-6 に $N_{pp}0\%$, $N_{pp}25\%$, $N_{pp}50\%$, $N_{pp}80\%$ で成膜した膜の 431 nm 及び 437 nm のピーク高さ依存を示す. N_{pp} の増加とともに V_O^+ に由来する 437 nm 成分が減少し, 窒素に由来する 431 nm 成分が増加することがわかる. このことから, N_{pp} の増加に伴い V_O に置換する窒素がバルク内においても増えることが示された. このことは, 3.4.1 に示した結果と辻褃があう. 本来, ピークの分離は定量分析に用いられるが, 本研究で得られた PL スペクトルは幅を持ったブロードなピークが主でありスペクトルの分離は非常に困難である. そのため, 半値幅を広く取りピーク分離を行っており, 定量的な分析ができる信頼性が欠けている. このことから, 本研究で行ったピーク分離における議論は定量的ではなくあくまで定性的な議論であることに注意されたい.

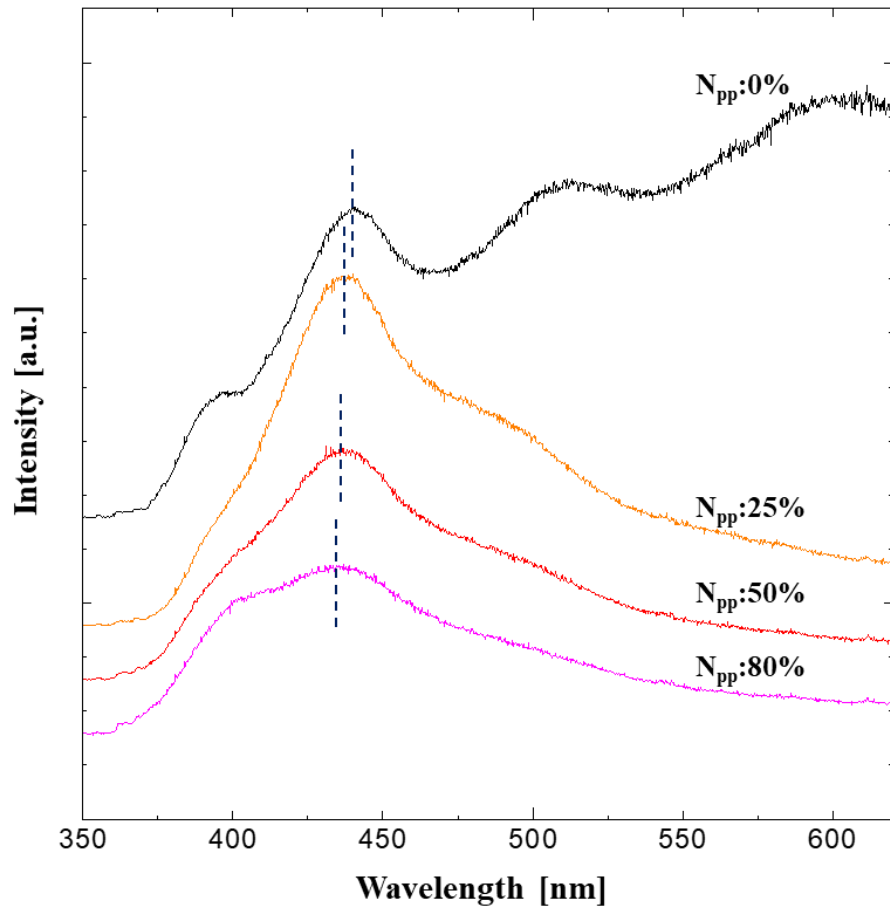


Fig.3-5 $N_{pp}0\%$ で成膜した SnO_2 膜及び $N_{pp}25\%$, 50% , 80% で成膜した $\text{SnO}_2:\text{N}$ 膜の PL スペクトル

Table.3-4 $N_{pp}0\%$ 成膜された膜の PL スペクトルのピークフィッティングパラメータとピーク面積及びピーク高さ

N_{pp} [%]	ピーク位置 [nm]	半値全幅 [nm]	面積 (cps)	高さ (cps)
0	394	21.64	3908.3	169.62
	406	33.30	0	0
	415	21.64	2297.6	99.71
	431	49.95	0	0
	437	33.30	12103	341.42
	461	89.91	19723	206.07
	500	173.17	0	0
	506	78.26	28765	345.29
	605	128.21	105210	770.91

Table.3-5 N_{pp}25%成膜された膜の PL スペクトルのピークフィッティングパラメータ
とピーク面積及びピーク高さ

N _{pp} [%]	ピーク位置 [nm]	半値全幅 [nm]	面積 (cps)	高さ (cps)
25	394	21.64	849.17	36.85
	406	33.30	1638.90	46.23
	415	21.64	1750.50	75.96
	431	49.95	1686.90	31.72
	437	33.30	10258.00	289.36
	461	89.91	25452.00	265.92
	500	173.17	22483.00	121.97
	506	78.26	3894.80	46.75
	605	128.21	11348.00	83.15

Table.3-6 N_{pp}50%成膜された膜の PL スペクトルのピークフィッティングパラメータ
とピーク面積及びピーク高さ

N _{pp} [%]	ピーク位置 [nm]	半値全幅 [nm]	面積 (cps)	高さ (cps)
50	394	21.64	1572.50	68.24
	406	33.30	2128.80	60.05
	415	21.64	912.89	39.61
	431	49.95	3392.10	63.79
	437	33.30	5527.80	155.94
	461	89.91	16459.00	171.96
	500	173.17	13383.00	72.60
	506	78.26	2291.30	27.50
	605	128.21	6718.40	49.22

Table.3-7 N_{pp} 80%成膜された膜の PL スペクトルのピークフィッティングパラメータとピーク面積及びピーク高さ

N_{pp} [%]	ピーク位置 [nm]	半値全幅 [nm]	面積 (cps)	高さ (cps)
80	394	21.64	1803.30	78.26
	406	33.30	3060.80	86.34
	415	21.64	143.26	6.21
	431	49.95	5847.60	109.97
	437	33.30	1792.40	50.56
	461	89.91	11334.0	118.41
	500	173.17	11048.00	59.93
	506	78.26	1620.90	19.45
	605	128.21	5013.10	36.73

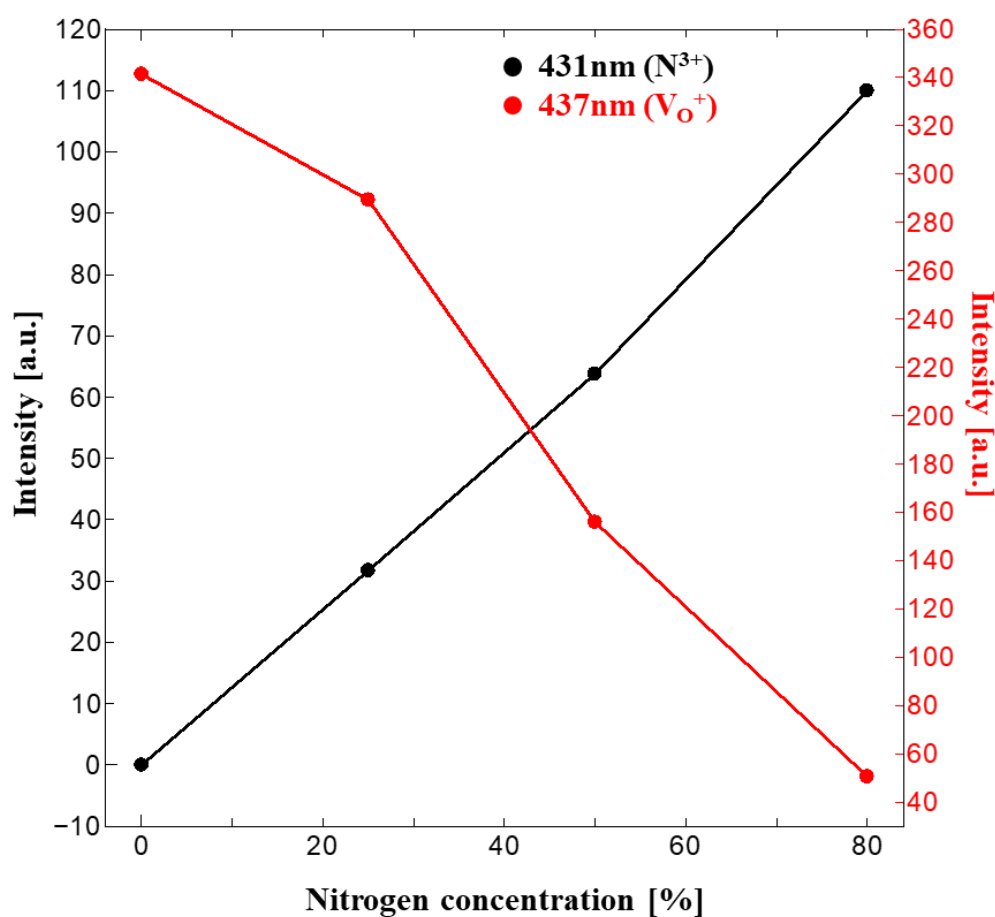


Fig.3-6 N_{pp} 0%, N_{pp} 25%, N_{pp} 50%, N_{pp} 80%で成膜した膜の 431 nm 及び 437 nm のピーク高さ依存

3.5 結合状態

3.5.1 窒素濃度依存による表面 XPS 測定

SnO₂:N 膜中の N の存在確認及び、表面の化学組成を明らかにするために、XPS 測定で N 1s, O 1s, Sn 3d_{5/2} 軌道の表面組成を評価した。

3.5.2 N 1s スペクトル

Fig.3-7 に N_{pp}25, 50, 80%で成膜した SnO₂:N 薄膜の N 1s XPS スペクトルを示す。Table.3-8 に N 1s ピークのそれぞれの成分に対する割合を示す。N 1s スペクトルは 4 つのピークに分解することができ[3.1], 396.93~397.05 eV のピークは N-Sn 結合などの窒化物としての結合, 398.5~398.55 eV のピークは Sn-O-N 結合などの窒酸化物としての結合, 402.05~402.12 eV は N₂としての吸着窒素, 403.47~403.5 eV は NO⁻としての吸着窒素に割り当てられている。Sn-N 結合はアクセプターとして作用し, SnO₂:N 膜の p 型伝導に寄与すると考えられており[3.1], すべての膜で Sn-N 結合が支配的であることがわかった。Table.3-8 より N_{pp}25%~80%にかけて Sn-N 結合は 68.7%~73.3%に増加していることがわかる。この結果は, 3.4.1 に示した結果と辻褃があう。

N 1s スペクトルの吸着種に注目すると, 吸着した窒素成分は, N_{pp}が高くなるにつれて, 結合エネルギーの高い方にシフトしていることがわかった。これは, 吸着窒素が減少し, 一酸化窒素の成分が増加したことを示している。Fig. 3-8 に吸着一酸化窒素による電荷トラップの模式図を示す。丸山教授は, 吸着した一酸化窒素 (NO⁻) によってキャリア密度が低下し, 特にアモルファス薄膜ではこの電荷トラップが起こることを指摘した[3.14]。3.3.1 項で述べたように本研究で作製した SnO₂:N 膜は, アモルファス膜であり, キャリア密度の低下は XPS の結果と一致する。そのため, NO⁻の吸着によりキャリア密度が減少する可能性があると考えられる。補足情報として Table.3-9 に本研究で行った N_{pp}25, 50, 80%で成膜された N 1s スペクトルのピークフィッティングパラメータとピーク面積を示す。

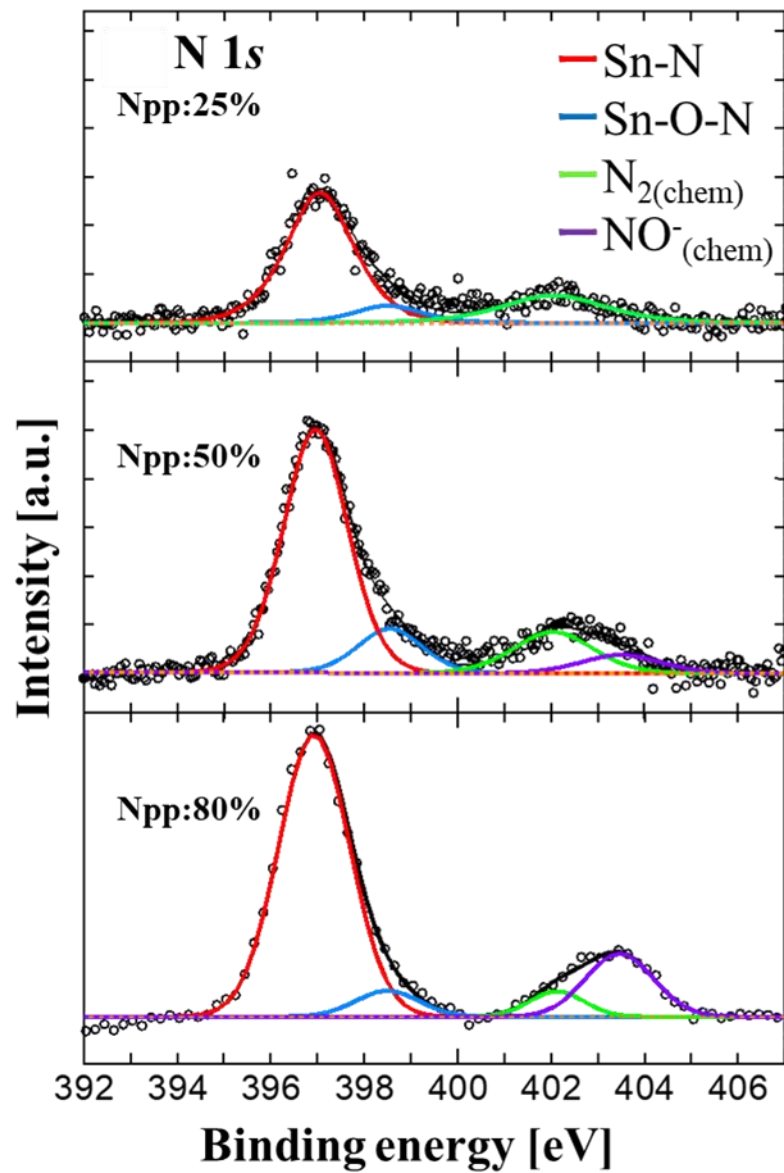


Fig.3-7 N_{pp}25, 50, 80%で成膜した SnO₂:N 薄膜の N 1s XPS スペクトル

Table.3-8 N 1s ピークのそれぞれの成分に対する割合

N _{pp} [%]	Sn-N [%]	Sn-O-N [%]	N ₂ (chem) [%]	NO ⁻ (chem) [%]
25	68.7	9.2	22.1	0
50	67.9	12.3	14.1	5.7
80	73.3	6.1	5	15.6

Table.3-9 $N_{pp}25, 50, 80\%$ で成膜された $N 1s$ スペクトルの
ピークフィッティングパラメータとピーク面積

N_{pp} [%]	ピーク位置 [eV]	強度 (cps)	半値半幅 [eV]	面積(cps)	割合 [%]
25	397.05	2674.05	0.85	4993.36	68.7
	398.51	356.22	0.85	665.18	9.2
	402.05	564.62	1.30	1602.26	22.1
50	396.96	4993.76	0.81	8980.40	67.9
	398.55	909.49	0.81	1635.85	12.3
	402.05	844.23	1.00	1870.63	14.1
	403.50	378.81	1.00	759.35	5.7
80	396.96	12072.5	0.89	23383.70	73.3
	398.55	1108.25	0.79	1911.40	6.1
	402.05	1088.30	0.68	1601.86	5.0
	403.50	2699.61	0.85	4984.08	15.6

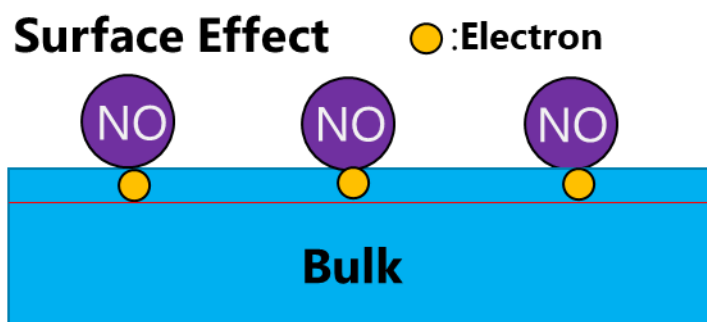


Fig.3-8 吸着一酸化窒素による電荷トラップの模式図

3.5.3 $O 1s$ スペクトル

Fig.3-9 に $N_{pp}25, 50, 80\%$ で成膜した $SnO_2:N$ 薄膜の $O 1s$ XPS スペクトルを示す。Table.3-10 に $O 1s$ ピークのそれぞれの成分に対する割合を示す。 SnO_2 の $O 1s$ スペクトルは一般的に 3つのピークに分解することができ[3.15], 529.6~530.5 eV (O_{latt}) のピークは Sn に結合する酸素原子に割り当てられる。 Sn に結合した酸素分子は, SnO として結合した 529.4~529.87 eV(Sn^{2+})の成分と, SnO_2 として結合した 530.35~530.61 eV (Sn^{4+}) の成分に分けられる[3.16]。 また, 531.56~531.66 eV (V_O) および 532.43~532.63 eV (O_{chem}) に位置するピークは, V_O および化学吸着酸素を反映している。 N_{pp} の増加に伴い V_O の成分が減少することがわかった。 このことからホスト格子中の N 置換 O の含有量が増加すると V_O が減少すると考えられる。 補足情報として Table.3-11 に本研究で行った $N_{pp}25, 50, 80\%$ で成膜された $O 1s$ スペクトルのピークフィッティングパラメータとピーク面積を示す。

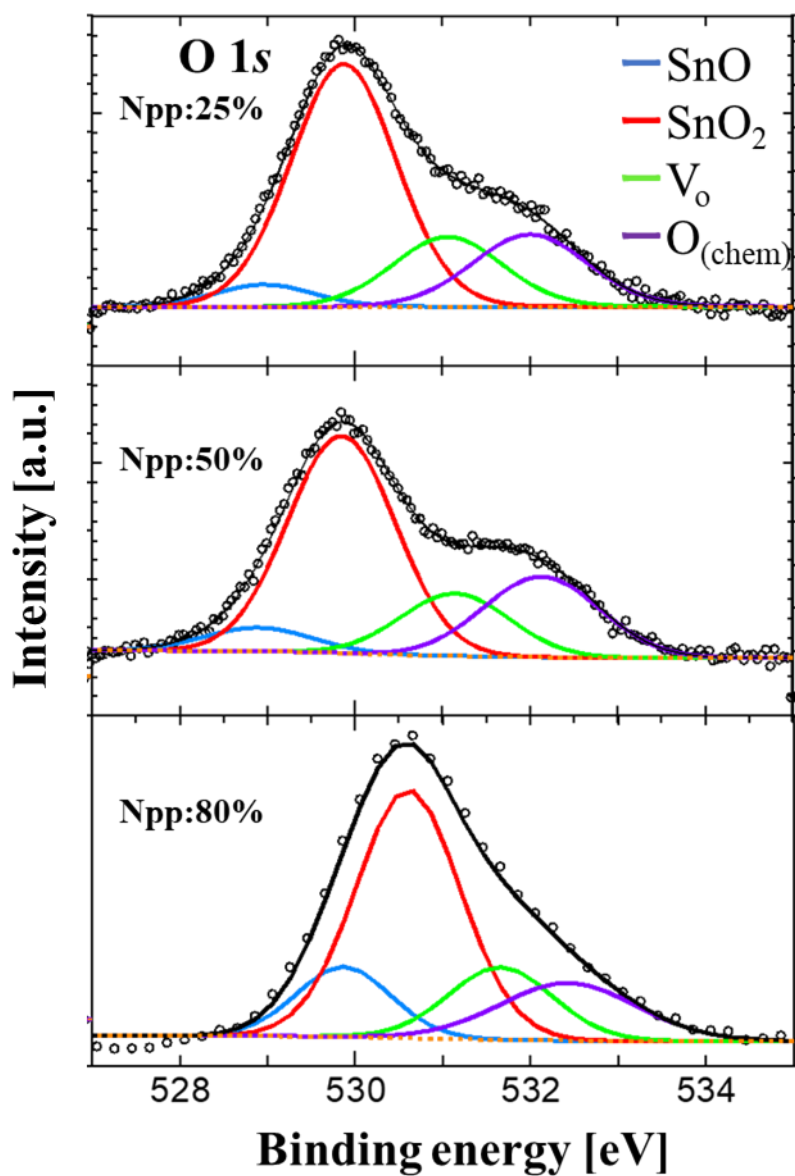


Fig.3-9 N_{pp} 25, 50, 80%で成膜した $\text{SnO}_2\text{:N}$ 薄膜の O 1s XPS スペクトル

Table.3-10 O 1s ピークのそれぞれの成分に対する割合

N_{pp} [%]	SnO [%]	SnO ₂ [%]	V _O [%]	O _(chem) [%]
25	5.1	58.5	17.5	18.9
50	6.0	55.7	16.1	22.2
80	13.7	53.9	15.8	16.6

Table.3-11 N_{pp} 25, 50, 80%で成膜された O 1s スペクトルの
ピークフィッティングパラメータとピーク面積

N_{pp} [%]	ピーク位置 [eV]	強度 (cps)	半値半幅 [eV]	面積(cps)	割合 [%]
25	529.46	1150.50	0.67	1674.81	5.1
	530.37	12498.90	0.71	19423.3	58.5
	531.56	3587.35	0.74	5818.78	17.5
	532.50	3709.68	0.77	6287.57	18.9
50	529.40	1208.51	0.72	1843.98	6.0
	530.35	11179.70	0.72	17192.60	55.7
	531.64	3196.78	0.73	4974.53	16.1
	532.63	4133.71	0.78	6881.70	22.2
80	529.87	13621.20	0.63	18803.9	13.7
	530.35	48167.00	0.70	73871.0	553.9
	531.66	14120.00	0.70	21634.9	15.8
	532.43	11200.50	0.92	22632.1	16.6

3.5.4 Sn $3d_{5/2}$ スペクトル

Fig.3-10 に N_{pp} 25, 50, 80%で成膜した $SnO_2:N$ 薄膜の $Sn3d_{5/2}$ XPS スペクトルを示す。Table.3-12 に $Sn3d_{5/2}$ ピークのそれぞれの成分に対する割合を示す。 SnO_2 の $Sn3d_{5/2}$ スペクトルは一般に 3 つのピークに分解することができ[3.16], 485.84~485.97 eV, 486.54~486.72 eV, 484.33~484.5 eV に位置するデコンボリューションピークは, それぞれ Sn^{2+} , Sn^{4+} と Sn^0 に起因するものである。 N_{pp} の増加とともに Sn^{2+} 成分が増加し, Sn^{4+} 成分が減少することから SnO_2 よりも低エネルギーで SnO が形成されやすいことが分かった。 補足情報として Table.3-13 に本研究で行った N_{pp} 25, 50, 80%で成膜された $Sn3d_{5/2}$ スペクトルのピークフィッティングパラメータとピーク面積を示す。

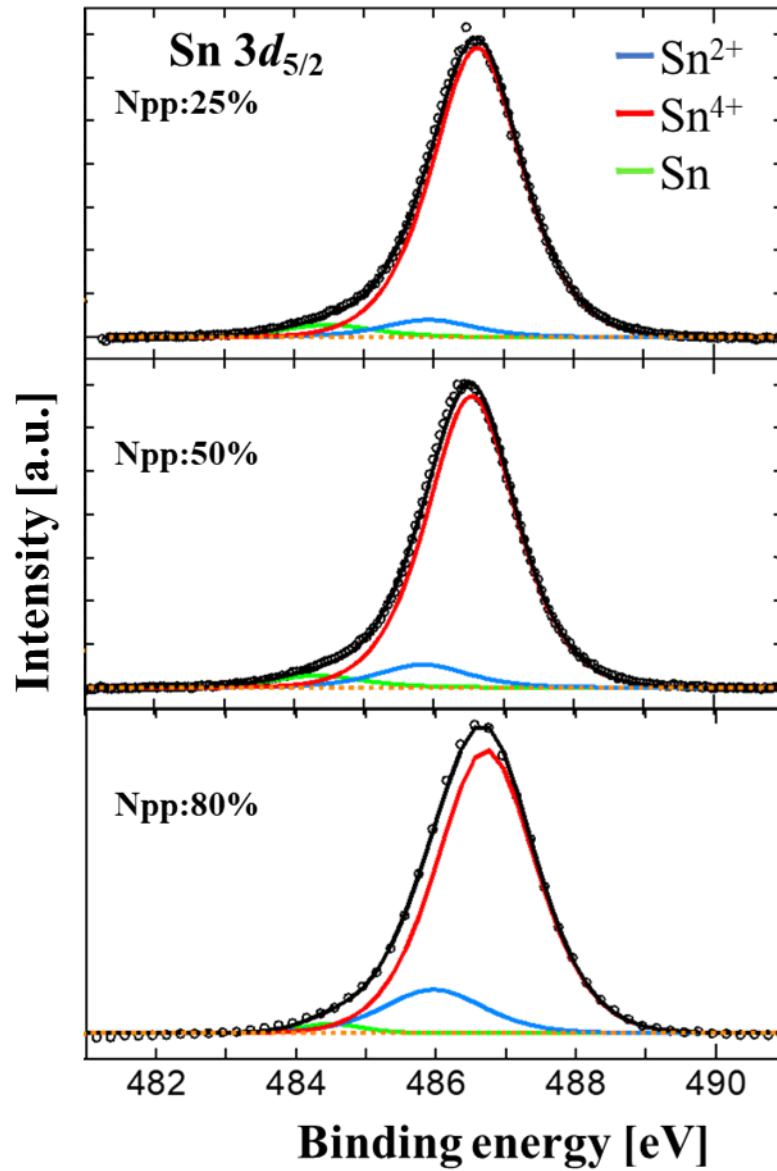


Fig.3-10 N_{pp} 25, 50, 80%で成膜した $\text{SnO}_2\text{:N}$ 薄膜の $\text{Sn } 3d_{5/2}$ XPS スペクトル

Table.3-12 $\text{Sn } 3d_{5/2}$ ピークのそれぞれの成分に対する割合

N_{pp} [%]	Sn^{4+} [%]	Sn^{2+} [%]	Sn [%]
25	90.8	5.3	3.7
50	89.5	7.0	3.5
80	85.3	13.1	1.6

Table.3-13 $N_{pp}25, 50, 80\%$ で成膜された $Sn 3d_{5/2}$ スペクトルの
ピークフィッティングパラメータとピーク面積

N_{pp} [%]	ピーク位置 [eV]	強度 (cps)	半値半幅 [eV]	面積(cps)	割合 [%]
25	484.5	2796.96	0.76	4670.78	3.7
	485.92	3956.67	0.76	6617.82	5.3
	486,62	66806	0.76	111738	90.8
50	484.33	2674.57	0.75	4417.68	3.5
	485.84	5238.48	0.75	8701.45	7
	486.54	67251.6	0.75	111709	89.5
80	484.5	10818.6	0.5	11941.7	1.6
	485.97	50853	0.84	94553.8	13.1
	486.72	331082	0.84	615602	85.3

3.5.5 濃度依存による XPS-depth profiling

3.4 項において N_{pp} の増加とともに窒素がバルク内にドーピングされていることを定性的に確認した。本項では $SnO_2:N$ 膜のバルク内の N の定量的な確認と膜内の原子濃度比を明らかにするため XPS Depth Profiling を行った。 $SnO_2:N$ 膜のエッチングは Ar ガスで行い、加速電圧を 400 kV、時間を 12 s ごとに $N_{pp}25, 50\%$ では 9 回、 $N_{pp}80\%$ では 5 回行った。 Fig.3-11 (a) に $N_{pp}25\%$, Fig.3-11 (b) に $N_{pp}50\%$, Fig.3-11 (c) に $N_{pp}80\%$ で成膜した $SnO_2:N$ 膜の Depth Profiling を用いて測定した深さ方向のそれぞれの原子濃度を示す。 Table. 3-14 に $N_{pp}25\%$, Table.3-15 に $N_{pp}50\%$, Table3-16 に $N_{pp}80\%$ で成膜した $SnO_2:N$ 膜の XPS Depth Profiling により測定した原子濃度比を示す。表面状態であるエッチング時間 0 秒から $SiO_2(1 \text{ マイクロ付き})Si$ 基板との界面の間に N 1s が検出されており表面及びバルク内で窒素が結合していることが定量的に確認された。 N_{pp} の増加に伴い、酸素の原子濃度が減少し、窒素の原子濃度が上昇していることから、酸素に置換した窒素が増加したことが考えられ、 $N_{pp}80\%$ で最大となることがわかりました。 3.5.2 項において、 $N_{pp}25, 50, 80\%$ で成膜された N ドープ SnO_2 膜は Sn-N 結合が支配的であった。そのため、バルク内においてアクセプターと機能する Sn-N 結合が支配的であると予想される。

Fig. 3-12 に N_{pp} とバルク内 N の関係を示す。バルク内の N の量は $N_{pp}25, 50\%$ でそれぞれ、エッチング時間 12~60 s の平均値である 1.55%, 2.32%, N_{pp} でエッチング時間 12~48 s の平均値である 4.72% で算出した。 Fig.3-12 に示すように、近似直線を引き、 R^2 (決定係数) =0.9736 であることから N_{pp} を増やすと比例的にバルク内の N 濃度が増加していくことがわかった。

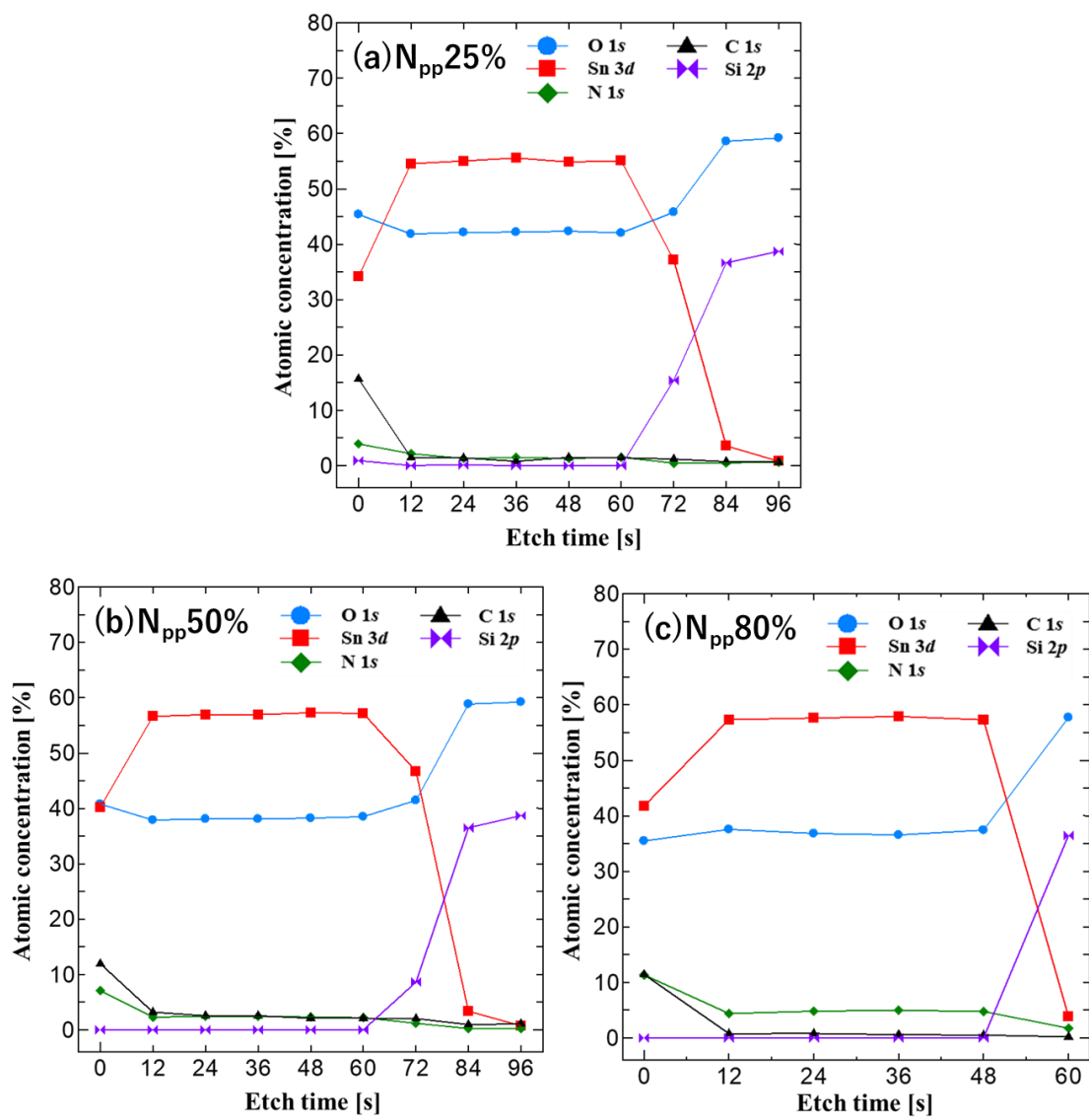


Fig.3-11 (a) N_{pp}25%, (b) N_{pp}50%, (c) N_{pp}80%で成膜した SnO₂:N 膜の Depth Profiling を用いて測定した深さ方向のそれぞれの原子濃度依存

Table.3-14 N_{pp}25%で成膜した SnO₂:N 膜の Depth Profiling を用いて測定した
深さ方向のそれぞれの原子濃度

エッチング時間 [s]	O [%]	Sn [%]	N [%]	C [%]	Si [%]
0	45.4	34.13	3.91	15.66	0.9
12	41.85	54.55	2.17	1.42	0.01
24	42.13	55.06	1.3	1.39	0.13
36	42.18	55.57	1.47	0.78	0
48	42.36	54.87	1.31	1.46	0
60	42.02	55.07	1.5	1.41	0
72	45.8	37.16	0.45	1.18	15.41
84	58.59	3.57	0.5	0.71	36.63
96	59.21	0.78	0.62	0.65	38.74

Table.3-15 N_{pp}50%で成膜した SnO₂:N 膜の Depth Profiling を用いて測定した
深さ方向のそれぞれの原子濃度

エッチング時間 [s]	O [%]	Sn [%]	N [%]	C [%]	Si [%]
0	40.79	40.2	7.05	11.95	0
12	37.91	56.64	2.28	3.18	0
24	38.08	56.95	2.42	2.54	0
36	38.1	56.95	2.41	2.54	0
48	38.26	57.31	2.31	2.12	0
60	38.52	57.17	2.19	2.12	0
72	41.45	46.73	1.19	2.02	8.61
84	58.85	3.34	0.23	0.93	36.51
96	59.24	0.74	0.24	1.09	38.69

Table.3-16 $N_{pp}80\%$ で成膜した $SnO_2:N$ 膜の Depth Profiling を用いて測定した
深さ方向のそれぞれの原子濃度

エッチング時間 [s]	O [%]	Sn [%]	N [%]	C [%]	Si [%]
0	35.48	41.77	11.33	11.42	0
12	37.55	57.34	4.37	0.75	0
24	36.81	57.62	4.80	0.78	0
36	36.56	57.9	4.96	0.58	0
48	37.43	57.31	4.76	0.49	0
60	57.72	3.86	1.74	0.18	36.49

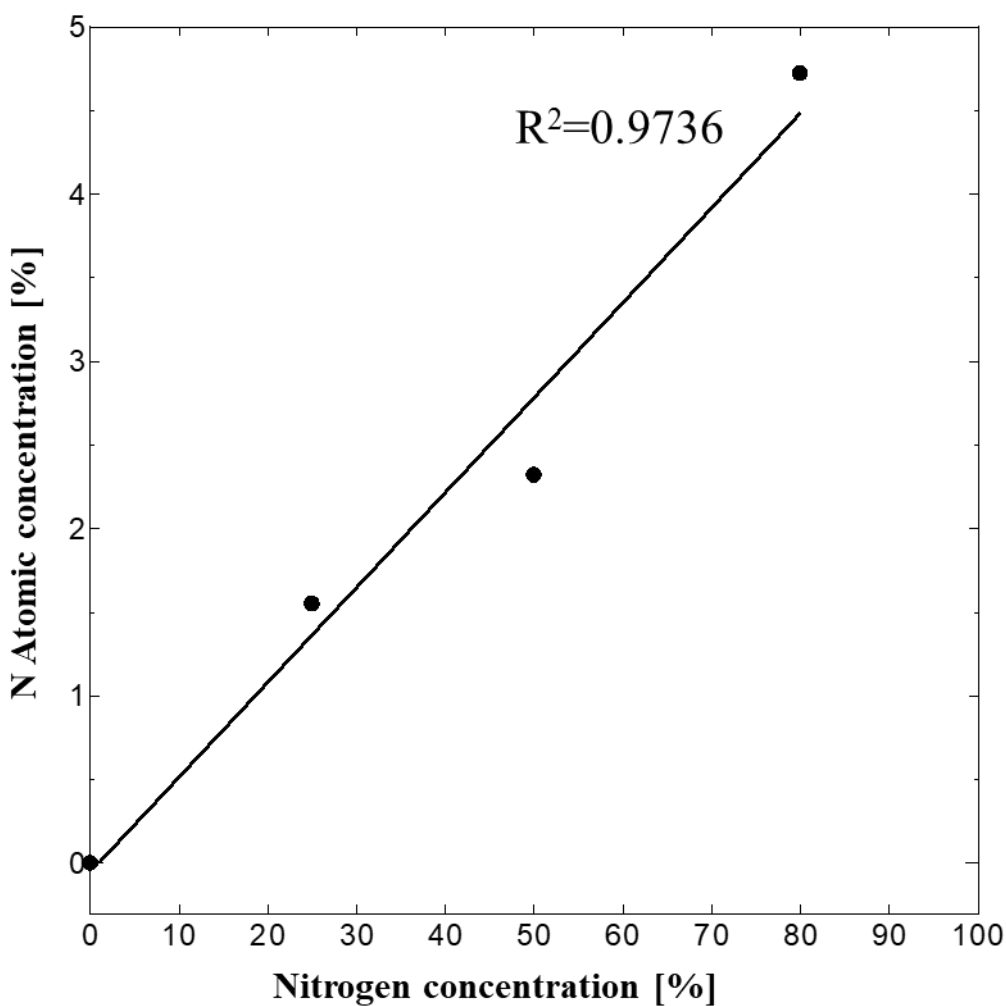
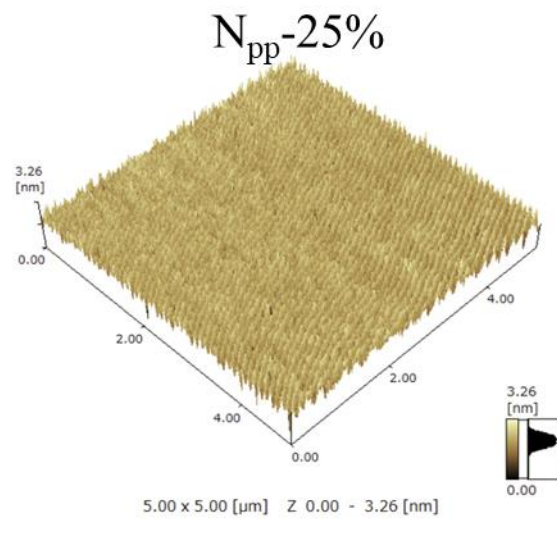


Fig.3-12 N_{pp} とバルク内 N の関係

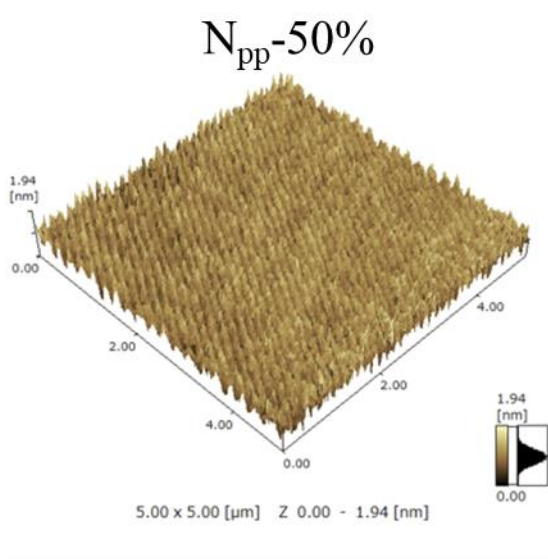
3.6 表面状態

3.6.1. 窒素濃度依存による AFM 測定

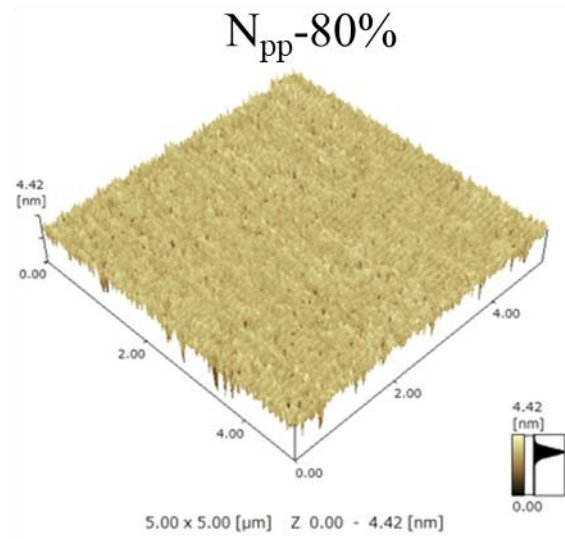
Fig.3-13 に $N_{pp}25, 50, 80\%$ で成膜した $SnO_2:N$ 薄膜の AFM 像及び RMS (平均二乗粗さ) を示す. $N_{pp}0, 25, 50, 80\%$ で成膜した $SnO_2:N$ 膜の RMS 値はそれぞれ, 0.261, 0.325, 0.228 及び 0.484 nm であった. N ドープを行っていない $N_{pp}0\%$ の膜と N ドープされた $N_{pp}25, 50, 80\%$ で成膜した $SnO_2:N$ 膜の RMS 値を比べても全体的に低い RMS 値を示し, すべての膜は 3.3.1 項で述べたように結晶化しておらず, アモルファス膜であることもあり, すべての試料表面は滑らかであることがわかった. そのため, 試料表面が滑らかであることが望ましい TFT の酸化物チャネルとして有望な材料であることがわかった.



RMS=0.325nm



RMS=0.228nm



RMS=0.484nm

Fig.3-13 N_{pp} 25, 50, 80%で成膜した $\text{SnO}_2\text{:N}$ 薄膜の AFM 像及び RMS (平均二乗粗さ)

3.7 予想されるバンドギャップと窒素の役割

バルク内へドーピングされた窒素の役割を調べるため Tauc plot から求めた光学バンドギャップと電気特性, PL 測定, XPS の結果をもとにバンドギャップの模式図を作成した. このモデルは 3.3 項の XRD 測定から $N_{pp}25\sim80\%$ の間で結晶構造の変化がないことから状態密度が変化しないと考え, SnO_2 のバンド構造をもとに作成した. Fig.3-14 に $N_{pp}25, 50, 80\%$ で成膜された $SnO_2:N$ 膜の予想されるバンドギャップの模式図を示す. $N_{pp}25\%$ ではドナーとして働く酸素空孔が多く存在するとともに窒素置換が少量で電子の補償が少ないため, フェルミ準位が伝導帯を構成している Sn 5s 軌道の上に位置し縮退することでバンドギャップが見かけ上広がっていると考えられた. また, N_{pp} が増えると, 酸素サイトへの窒素置換量が多くなり, 酸素空孔が低減することで酸素空孔により生み出された電子の減少とアクセプターとして働く N 2p 準位の形成が多くなるので縮退が解かれ, バンドギャップが狭小し, ホールリッチな膜になっていることが考えられた. 以上のことから, 窒素の役割はドナーとして機能する酸素空孔の低減, N 2p 軌道によるアクセプター準位の形成があると考えられた.

仮に, N の多量ドーピングにより $SnON$ が形成された場合は N 2p 軌道と O 2p 軌道の混成軌道により価電子帯が構成されることが考えられる. この際, 価電子帯上端が引き上げられるが V_O が多量に存在するため n 型伝導になることが報告されている [3.17]. また, Sn_3N_4 や SnN の形成の可能性についてだが, Sn_3N_4 と SnN のバンドギャップはそれぞれ, 1.4~1.8 eV, 1.4 eV であり, 本研究で作製した $N_{pp}80\%$ の光学バンドギャップは 3.6 eV のため Sn_3N_4 と SnN が形成されている可能性は低いと考えられる.

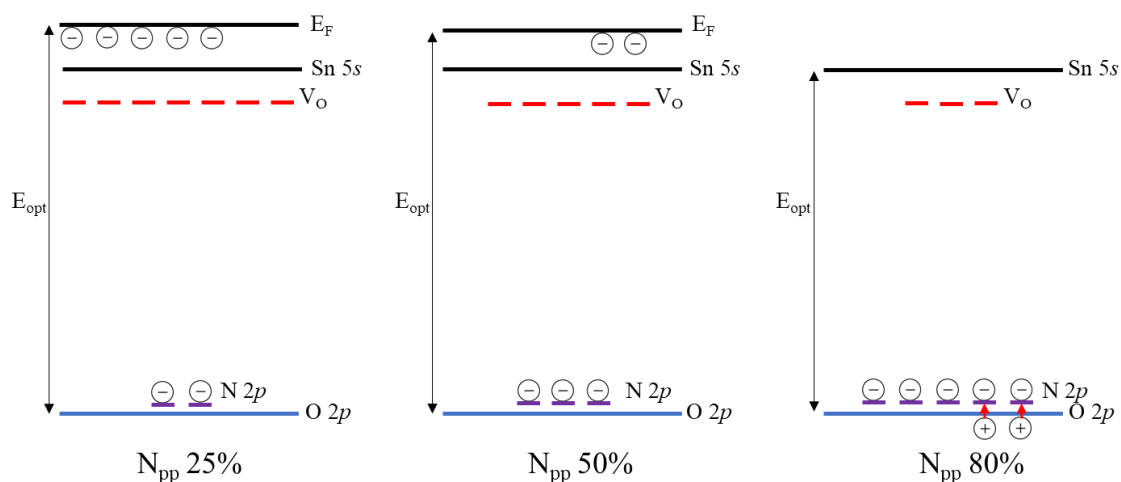


Fig.3-14 $N_{pp}25, 50, 80\%$ で成膜された $SnO_2:N$ 膜の予想されるバンドギャップの模式図

第四章 結論

本論文では、酸素サイトに置換可能なアニオンアクセプターである窒素に着目し、n 型 SnO₂ に対して後処理を用いず、N₂ 雰囲気中 RF マグネトロンスパッタリング成膜のみでバルク内まで N ドープされ、p 型伝導を示す N ドープ SnO₂ 薄膜を製作した。作製した N ドープ SnO₂ 薄膜の構造、化学的性質、電気的性質、光学的性質を調べるため、XRD で結晶構造、AFM で表面形態、ホール効果測定装置により電気特性、XPS により化学結合状態、UV-vis 及び PL 測定により光学特性を調査した。また、得られた結果をもとに SnO₂:N 膜にドープされた窒素の役割について調査した。

ホール測定の結果より、N_{pp} の増加に伴い、シート抵抗の増加、キャリア密度と移動度の減少を確認した。また、N_{pp}80% で成膜した膜は p 型の挙動を示したことを確認した。移動度の減少は、キャリア密度の低下と要因と考えられ、キャリア密度の減少は膜内の窒素濃度が増加し V_O サイトに置換することで V_O から発生する電子と N₂ 置換により生成されたホールが打ち消しあうことによる自己補償効果によるものだと考えられた。また、N_{pp}80% で p 型伝導がえられた。V_O の減少と窒素の増減の裏付けとして透過率測定、Tauc plot、PL 測定、XPS 表面分析、XPS デプスプロファイルにそる測定を行った。透過率測定により、N_{pp} の増加に伴い吸収端がレッドシフトすることからバルク内への窒素ドープが期待され、バンドギャップの減少が示唆された。Tauc plot により、光学バンドギャップを算出し N_{pp} の増加に伴い光学バンドギャップが狭小していることを確認した。XPS による表面分析及び、XPS デプスプロファイルではバルク内の V_O の増減と窒素の増減を調べるのが困難なため PL 測定による評価を行った。PL 測定の結果から 440 nm 付近のピークシフトを確認し、ドナーとして寄与する V_O⁺ による発光に由来する 431 nm ピークとアクセプターとして寄与する N³⁺ による発光に由来する 437 nm のピークの増減によってピークシフトすることを確認した。このことから、N_{pp} の増加とともに、バルク内において V_O サイトに置換した窒素が増加することが示された。XPS による化学結合状態の調査では、p 型伝導に寄与すると考えられている Sn-N 結合が支配的であること、デプスプロファイルによって N_{pp} の増加に伴い窒素原子量が増加し、N_{pp}80% で最大になることを確認した。バルク内へドープされた窒素の役割を調べるため Tauc plot から求めた光学バンドギャップと電気特性、PL 測定、XPS の結果をもとにバンドギャップの模式図を作成し窒素の役割を調査した。窒素濃度 25% ではドナーとして働く酸素空孔が多く存在するとともに窒素置換が少量で電子の補償が少ないため、フェルミ準位が伝導帯を構成している Sn 5s 軌道の上に位置し縮退することでバンドギャップが見かけ上広がっていると考えられた。また、窒素濃度が増えると、酸素サイトへの窒素置換量が多くなり、酸素空孔が低減することで酸素空孔により生み出された電子の減少とアクセプターとして働く N 2p 準位の形成が多くなるので縮退が解かれ、バンドギャップが狭小し、ホールリッチな膜になっていることが考えられました。以上のことから、窒素の役割はドナーとして機能する酸素空孔の低減、N 2p 軌道によるアクセプター準位の形成があ

ると考えられた。本研究で作製した $\text{SnO}_2\text{:N}$ 膜は N_{pp} の増加に伴い、キャリア密度が連続的に減少しており、フェルミ準位の調整が可能だと予想されるため、太陽電池のホール輸送層またはホールブロッキング層への応用が期待できると考えられる。ホール輸送層への応用は受光層と接合し、フェルミ準位が拮抗した際に受光層の価電子帯よりも高エネルギーかつ電極の仕事関数より低エネルギーにホール輸送層の価電子帯がくるようにバンドアライメントすればよいためである。また、ペロブスカイト太陽電池のホールブロッキング層は電子親和力が陰極の仕事関数と受光層の電子親和力の中間に来るように選ばれ、電子伝導体のフェルミ準位と照明家のペロブスカイトの電子のフェルミ準位の差で電子の輸送度合いが変わるためである。今後の展望としては、 $N_{pp}80\%$ で作製した p 型膜はアモルファスであり移動度が低いため、後処理を施し結晶化を促進させることで移動度の向上を図るなど、TFT や太陽電池応用に向けた改善があげられる。

<参考文献>

第一章

- [1.1] Y. Li. et al., IEEE Electron Device Letters, vol. 39, no. 2, pp.208-211(2018).
- [1.2] M. Ahmed. et al., Optical Materials, Volume 113, 110866(2021).
- [1.3] A.-W. Lee. et al., ACS Applied Electronic Materials, 2, 4, pp.1162-1168(2020).
- [1.4] P.-C. Hsu. et al., Jpn. J. Appl. Phys., 52, 05DC07(2013).
- [1.5] J.-L. Shi. et al., SID Symp. Dig. Tech. Pap., 52, pp.92-95(2021). :Invited Paper
- [1.6] Z. Wang. et al., Adv. Mater., 28, pp.3831-3892(2016).
- [1.7] T. T. Nguyen et al., Ceramics International, 45, 7, pp.9147-9156(2019).
- [1.8] E. Fortunato et al., Adv. Mater., 24, pp.2945-2986 (2012).
- [1.9] L. Shi et al., Langmuir, 27, pp.3977–3981(2011).
- [1.10] C. Guill, et al., J. Mater. Sci. Mater. Med., 35, pp.1706–1711(2019).
- [1.11] W. Guo, et al., Appl. Phys. Lett. 96, 042113(2010).
- [1.12] J. Jia, et al., J. Appl. Phys. 127, 185703(2020).
- [1.13] L.Y. Liang, et al., J. Electrochem. Soc. 157, 6, pp.H598–H602(2010).
- [1.14] R. Barros, et al., Nanomaterials., 9, 320 (2019).
- [1.15] Saji, K. J. & Mary, A. P. R. ECS J. Solid State Sci. Technol. 4, Q101 (2015).
- [1.16] J. Um, et al., Mater. Sci. Semicond. Process., 16, 1679 (2013).
- [1.17] P.-C. Hsu, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 6, 13724 (2014).
- [1.18] K. Ide. et al., Phys. Status Solidi A, 216, 1800372(2019).
- [1.19] C.-Y. Jeong. et al., Semicond. Sci. Technol., 30, 085004(2015).
- [1.20] S. S. Pan. et al., Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 85, 21 (2006).
- [1.21] j.A. Caraveo-Frescas et al., ACS NANO 7,5160(2013).
- [1.22] S. S. Pan. et al., J. Phys. D., 40, 4771 (2007).
- [1.23] S. S. Pan. et al., Appl. Phys. Lett., 89, 051911 (2006).
- [1.24] S. S. Pan. et al., J. Appl. Phys. 103, 093103 (2008).
- [1.25] K. Ravichandran. et al., J. Mater. Sci. Technol., 30, pp.97-102(2014).
- [1.26] C.-Y. Tsay. et al., J. Alloy. Comp., 622, pp.644-650(2015).
- [1.27] H.P. Dang. et al., J. Alloy. Comp., 687, pp.1012-1020(2017).
- [1.28] J. Ni. et al., Surf. Coating. Technol., 206, pp. 4356-4361(2012)
- [1.29] T. Le. et al., J. Phys. Appl. Phys., 50, p.145102(2017).
- [1.30] B. Zhang. et al., Vacuum, 85, pp.986-989(2011).
- [1.31] T. Le. et al., J. Alloy. Comp., 696, pp. 1314-1322(2017).

- [1.32] D. Menzel, et al., *Journal of Applied Physics*, 103, 07D106 (2008).
- [1.33] H.-J. Gwon. et al., *Chem. Mater.*, 28, 19, pp.7051-7057(2016).
- [1.34] M. chiesia. et al., *Chem. Sci.*, 11, pp.6623-6641(2020).
- [1.35] X. Sun. et al., *J. Phys. Chem. C*, 112, 26, pp.9861-9864(2008).
- [1.36] B. Zhou. et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, 362, pp.14-19(2014).
- [1.37] M.Ahmed. at al., *Inorg. Chem. Front.*, 3, pp.578-590(2016).
- [1.38] Di Valentin, C. et al. *Chem. Phys.*339, pp.44–56 (2007).
- [1.39] K. Watanabe, et al., *AIP Adv.*, 12, p.105102(2022).
- [1.40] 渡辺幸太郎：工学院大学大学院修士論文（2023）
- [1.41] Y. Kim, et al., *Materials Science and Engineering: B*, 177, 10, pp.1470-1475 (2012).
- [1.42] Y. Kim, et al., *Current Applied Physics*, 11, pp.S139-S142 (2011).

第二章

- [2.1]金原 繁：薄膜工学 第3版
- [2.2]表面技術協会編：ドライプロセスによる表面処理・薄膜形成の基礎(2016)
- [2.3]応用物理学会 結晶工学分科会：結晶工学の基礎(2022)
- [2.4]Y. Liu. et al., *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, Article ID 196521, 9 pages(2013)
- [2.5]<https://www.malvernpanalytical.com/jp/products/technology/xray-analysis/x-ray-diffraction>
- [2.6]佐藤 勝昭 応用物理 84 巻 2 号(2015)
- [2.7]池田 英柱 分光研究 58 巻 1 号(2009)
- [2.8]Y. Shigesato. et al., *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.39, No.11, pp.6422-6426(2000).
- [2.9]P. Makuta. et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 9, 23, pp.6814–6817(2018).
- [2.10] J. Tauc. et al., *Phys. Status Solidi B.*, 15, pp.627– 637(1966).
- [2.11] E. Davis. et al., *Philos. Mag.*, 22, pp.0903– 0922(1970).
- [2.12] N. Mott. et al., *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*(2012).
- [2.13] J. I. Pankove. *Optical Processes in Semiconductors*(1971).
- [2.14] P. Kubelka. et al., *Z. Technol. Phys.* 12, pp.593– 599(1931).
- [2.15] R. López. et al., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 61, pp.1–7(2012).
- [2.16] M. Sugioka. SHIMADZU APPLICATION NEWS, A428B, LAAN-A-UV025B(2010).
- [2.17] 金子邦雄 日本結晶学会誌 29 巻 2 号(1987)
- [2.18] 粟山敏秀 応用物理 43 巻 11 号(1974)
- [2.19] 日本表面科学会，表面分析技術選書，X線光電子分光法，丸善株式会社，5-7 頁 (2009)
- [2.20] 坂本文孝，第34回薄膜・表面物理基礎講座，応用物理，35 頁(2005)
- [2.21] OLYMPUS：表面粗さ測定入門書

- [2.22] 城市晃宏：工学院大学大学院修士論文(2020)
- [2.23] Y. Shigesato. et al., Japanese Journal of Applied Physics, Vol.39, No.11, pp.6422-6426 (2000).

第三章

- [3.1] S. S. Pan. et al., J. Appl. Phys. 103, A, 109, 2, pp.267-271(2012).
- [3.2] S. S. Pan. et al., J. Appl. Phys. 103, p.093103 (2008).
- [3.3] T. T. Nguyen et al., Ceramics International, 45, 7, pp. 9147-9156(2019).
- [3.4] T. T. A. Tuan. et al., Opt. Mater. 111, p.110665 (2021).
- [3.5] Sun, X. et al. The Journal of Physical Chemistry C 112, pp.9861–9864 (2008).
- [3.6] 大栄海斗：工学院大学大学院修士論文 (2022)
- [3.7] S. Najwa, et al., Applied Surface Science, 479, pp.1220–1225(2019).
- [3.8] Di Valentin, C. et al. Chem. Phys.339, pp.44–56 (2007).
- [3.9] H. Sefardjella, et al., Curr. Appl Phys. 13, 9, pp.1971-1974(2013).
- [3.10] H. P. Dang, et al. J. Alloys Compd. 687, pp.1012-1020(2016).
- [3.11] B.Wang, et al., Chem. Phys. Lett. 407, 4, pp.347-353(2005).
- [3.12] X. Wang, et al., Materials, 10, 12, p.1398(2017).
- [3.13] M. Shimizu, et al., Phys. Status Solidi A, 220, 12, p.2200896(2023).
- [3.14] Maruyama, T. & Morishita, T. J. Appl. Phys.77, pp.6641–6645 (1995).
- [3.15] T. T. T. Nguyen, et al., Journal of Display Technology, 9, 9, pp.770-774 (2013).
- [3.16] M. Kwoka, et al., Thin Solid Films, 490, 1, pp.36-42 (2005).
- [3.17] H. J. Gwon et al., Chem. Mater., 28, 19, pp.7051–7057(2016).

謝辞

本論文を完成するにあたり多大なご指導をいただいた主査であります本学大学院電気・電子工学専攻 相川慎也准教授，副査であります本学大学院電気・電子工学専攻 山口智広教授，本学大学院電気・電子工学専攻 鷹野一朗教授に深く感謝いたします。そして，ホール測定装置，XPS，UV-Vis-NIR 分光測定装置の使用を快く快諾していただいた本学大学院電気・電子工学専攻 本田徹教授，尾沼猛儀教授，永井裕己准教授には装置の使用を通しご助力いただきました。この場をお借りして深く感謝申し上げます。また，PL 測定及び解析，議論をしていただいた埼玉大学・理工学研究科 土方泰斗准教授，清水麻希助教に深く感謝申し上げます。また，多方面にわたりご協力，ご助言をいただいた高機能デバイス研究室の皆様にも感謝いたします。