

Ar/N₂ 混合雰囲気中 RF マグネトロンスパッタリング法で作製した アモルファス SnO₂:N 薄膜の特性評価

非会員 川口 拓真* 非会員 大石 竜嗣** 非会員 清水 麻希**
非会員 土方 泰斗** 正員 相川 慎也*a)

Characterization of Amorphous SnO₂:N Thin-films Prepared by RF Magnetron Sputtering in Ar/N₂ Mixed Gas Atmosphere

Takuma Kawaguchi*, Non-member, Ryuji Oishi**, Non-member, Maki Shimizu**, Non-member,
Yasuto Hijikata**, Non-member, Shinya Aikawa*a), Member

(2024 年 2 月 29 日受付, 2024 年 5 月 8 日再受付)

Nitrogen (N) has attracted attention as a hole dopant for SnO_x semiconductors. We have previously reported p-type conversion of n-type SnO₂ thin films by N doping by thermal annealing in N₂ atmosphere. Since the diffusion length of N is several 10 nm order, uniform N doping in the film is limited in terms of practical applications. In this study, we investigated N doping into the bulk using RF magnetron sputtering in Ar/N₂ mixed gas atmosphere. N-doped SnO₂ (SnO₂:N) thin film was fabricated by the sputtering at a substrate temperature of 300°C and a N₂ concentration varied between 25 and 80%. The fabricated thin films were amorphous under all deposition conditions. As the N₂ concentration increased, the absorption edge shifted to the longer wavelength and optical bandgap became narrower. XPS and PL analyses showed that as oxygen vacancy decreased, Sn-N bonding and N³⁺ component, which acts as an acceptor, increased. Hall-effect measurement showed the SnO₂:N deposited at 80% N₂ concentration has p-type conduction. We believe that this is because increase in density of states of N 2p orbital. However, the mobility was 0.12 cm²/Vs, suggesting limitation in improvement of electrical properties even in N doping into the bulk.

キーワード: アモルファス酸化物半導体, SnO₂, 薄膜, 窒素ドーピング, p 型変換

Keywords: amorphous oxide semiconductors, SnO₂, thin films, nitrogen doping, p-type conversion

1. 緒言

アモルファス酸化物半導体は、低温プロセス性、大面積

本論文は『【C】電子・情報・システム部門 電子材料研究会』
No.EFM23019 (2023) に発表した「N₂ 雰囲気中 RF マグネトロ
ンスパッタリングで作製した SnO₂:N 薄膜の特性評価」を加筆
修正したものである。

a) Correspondence to: Shinya Aikawa. E-mail: aikawa@cc.
kogakuin.jp

* 工学院大学

〒192-0015 東京都八王子市中野町 2665-1

Kogakuin University

2665-1, Nakano-machi, Hachioji, Tokyo 192-0015, Japan

** 埼玉大学

〒338-8570 埼玉県さいたま市桜区下大久保 255

Saitama University

255, Shimo-Okubo, Sakura-ku, Saitama 338-8570, Japan

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。特に SnO_x 半導体は、Sn の酸化状態により n 型または p 型の単極性伝導を示すため、全 SnO_x 相補型回路への応用が期待されている⁽¹⁾⁽²⁾。さらなるデバイス性能向上のためには、n 型に匹敵する移動度と適切な正孔濃度をもつ p 型 SnO の開発が求められている^{(3)~(5)}。一般に、アモルファス酸化物半導体は大量の酸素空孔 (V_O) を含んでいる。V_O は電子を生成するため、p 型の挙動を得るための成膜条件の確立は依然として困難である⁽⁶⁾⁽⁷⁾。これまでに、Al⁽⁸⁾、Zn⁽⁹⁾、Ga⁽¹⁰⁾、In⁽¹¹⁾等の III 族/II 族金属アクセプターをドーブした p 型 SnO₂ 薄膜が報告されている。しかし、このような Sn を置換したアクセプターを用いた場合、イオン化アクセプターが V_O に隣接すると、不要な電荷補償効果が生じ、移動度を制限する問題が指摘されている⁽¹²⁾。

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 (N) に着目した。N 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からである^{(13)~(17)}。

これまでに、Ar/O₂ 雰囲気中で n 型 SnO₂ 薄膜をスパッタ成膜後、N₂ 雰囲気中 600°C でアニールすることにより薄膜表面での N₂ 乖離とともに Sn-N 結合が形成され、p 型伝導に変換することを報告した⁽¹⁸⁾。X 線光電子分光 (XPS) 解析の結果から、アニールによる N ドーピングは表面で支配的であることが分かり、部分窒化のためキャリア伝導に限界があることが示唆された。

そこで本研究では、薄膜内部への N ドーピングによる電気特性向上を目指し、Ar/N₂ 混合雰囲気下でのスパッタ成膜条件、特に、成膜時の N₂ 比率に着目して薄膜の特性を調査した。スパッタリングにより作製した N ドープ SnO₂ (SnO₂:N) 薄膜は既報であるが⁽¹⁵⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾、いずれも本研究とは条件が大きく異なる。Pan らは金属 Sn ターゲットを用いて作製した SnO₂:N 薄膜の特性について報告しているが⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾、金属ターゲットからの酸化物薄膜の作製はヒステリシス現象を伴うため再現性に課題がある⁽²¹⁾。また、Nguyen らは SnO₂ ターゲットを用いて DC マグネトロンスパッタリングにより Ar/N₂ 混合雰囲気下で N₂ 濃度を変化させて作製した SnO₂:N 薄膜の電気および光学特性について報告している⁽¹⁵⁾。スパッタ成膜中の N₂ 濃度の増加とともに正孔濃度の増加傾向が示されているが、金属 Sn 成分の組成が 80 原子%程度あり、p 型伝導のメカニズムについては依然として議論の余地がある。また、O サイトに置換した N 原子数は、成膜時 N₂ 濃度 50% で最大となり 60% では減少しているが、それ以降の高濃度 N₂ 条件での探索は行われていない。したがって、再現性の高い酸化物ターゲットを用いて、この未探索領域を埋める必要があると考え、高濃度 N₂ 条件を中心に SnO₂:N を作製し、その電気特性、光学特性、結晶構造、表面形態、結合状態を評価するとともに、これらの評価結果から得られた情報を基にエネルギーバンド構造を推定した。

2. 実験方法

〈2・1〉 成膜条件 SnO₂:N 薄膜は、RF マグネトロンスパッタ装置 (ANELVA L-332S-FH) を用いて Ar/N₂ 混合雰囲気中で成膜した。基板として、熱酸化膜 (SiO₂ 厚: 1 μm) 付き n⁺-Si 基板 (抵抗率: 0.02 Ωcm) を用いた。この基板をアセトンおよびイソプロピルアルコール中で超音波洗浄した後、コンパクトエッチャー (SUMCO FA-1) を用いて O₂ プラズマにて有機残留物を除去した。N₂ との反応性を高めるため、成膜中の基板温度を 300°C に設定し、出発材料として直径 3 インチのセラミック SnO₂ ターゲット (豊島製作所、純度 99.99%) を用いた。RF パワーおよび成膜圧力は、それぞれ 100 W および 0.14 Pa に固定した。このときの全流量は 10 sccm であった。成膜時の N₂ 比率 (N_{pp} = N₂/(Ar+N₂)) は 25~80% の間で変化させた。なお、N₂ の分圧は N_{pp} と成膜圧

力の積で与えられる。各条件での成膜時間を調整し、膜厚を 100±5 nm に統一した。

〈2・2〉 評価方法 薄膜の膜厚は接触式表面形状測定装置 (Dektak XT-E) を、電気特性は Hall 効果測定システム (Accent HL5500PC) を用いて室温で van der Pauw 法により測定した。結晶構造は X 線回折装置 (XRD, Rigaku SmartLab) を用いて CuKα 線 (λ = 0.15406 nm) を用いた θ/2θ モードで評価した。光透過率は紫外可視近赤外分光光度計 (Shimadzu UV-3600) を用いて 220~880 nm の波長範囲で測定した。薄膜の結合状態は MgKα 線 (1.2536 keV) を用い XPS 装置 (JEOL JPS-9000MCC) により解析した。得られたスペクトルは、試料表面のアモルファス炭化水素汚染に由来する C 1s ピーク (284.8 eV) を用いて校正した。なお、本実験では薄膜表面のエッチングはせずに、大気から導入したサンプルを XPS 測定した。欠陥準位の推定はフォトルミネッセンス測定装置 (PL, WITec Alpha 300) を用いて行い、励起レーザー波長 355 nm を用いた。表面形態は、原子間顕微鏡 (AFM, OLYMPUS OLS4500) を用いて観察した。

3. 結果及び考察

Fig. 1 に N_{pp} 25~80% で成膜した SnO₂:N 薄膜の XRD パターンを示す。すべての膜において、300°C 加熱下での成膜にも関わらず、SnO₂ 結晶に由来するピークが見られずアモルファスであった。Fig. 2 に N_{pp} 25, 50, および 80% で成膜した SnO₂:N 薄膜の AFM 像および見積もられた二乗平均平方根粗さ (RMS 値) を示す。RMS 値はそれぞれ、0.33, 0.23 および 0.48 nm であり、下地の Si 基板 (~0.2 nm) と同等の平坦性であった。したがって、この薄膜は光学測定において表面粗さに起因する散乱の影響を無視して取り扱うことができる。

Fig. 3 (a) に N_{pp} 25~80% で成膜した SnO₂:N 薄膜の透過スペクトルを示す。なお、基板には合成石英ガラス (大興製作所、t = 0.5 mm) を用いて評価した。N_{pp} の増加とともに吸収端が長波長側にシフトした。アモルファス材料における光学バンドギャップ (E_{opt}) は Tauc の関係⁽²²⁾⁽²³⁾

$$(ahv)^{1/2} = A(hv - E_{opt}) \dots\dots\dots (1)$$

を用いて見積もった。ここで、*a*, *hν*, および *A* は、それぞれ吸収係数、入射光子エネルギー、および比例定数である。Fig. 3 (b) に、Tauc プロットと (1) 式に基づく回帰直線を示す。プロットの線形領域を *hν* = 0 に外挿し、横軸との交点から E_{opt} が得られる。見積もった E_{opt} は図中に示した。N_{pp} の増加とともに E_{opt} に狭小化の傾向が見られ、60% および 80% での変化が顕著であった。また、結晶化した SnO₂ の E_{opt} (3.6 eV) と比較すると⁽²⁴⁾、N ドープにより 1 eV 以上狭小化した。これは、アモルファス構造に由来するサブギャップ吸収の影響とともに⁽²⁵⁾、スパッタ成膜中に N₂ を導入していることから、膜内に N 原子がドーブされ、その結果、O 2*p* 軌道と N 2*p* 軌道とが混成軌道を形成したことによる価電子帯上端のエネルギーシフトによるものだと考えられる⁽²⁶⁾。

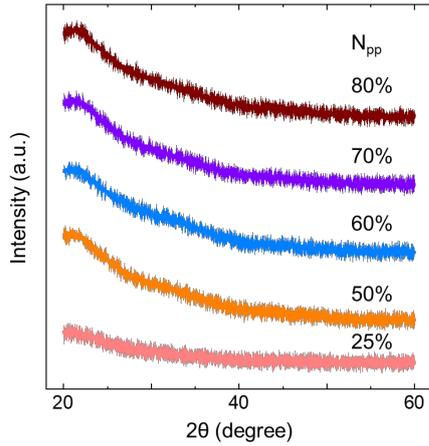


Fig. 1. XRD diffraction patterns of SnO₂:N films deposited at different N₂ concentration.

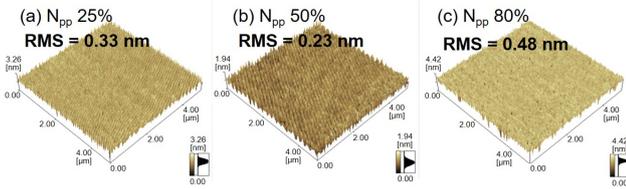


Fig. 2. AFM images of SnO₂:N films deposited at 25, 50 and 80% N₂ concentration.

エネルギーバンド図の概略については後述する。透過率は薄膜内部の情報も含むことから、この結果は、スパッタ成膜中に混合した N 原子が薄膜内部で O サイトに置換していることを示唆する。

次に、SnO₂:N 膜中の N, Sn, O の化学結合状態を明らかにするため、XPS 分析を行った。Fig. 4 に N_{pp} 25, 50, 80% で成膜した SnO₂:N 膜の XPS スペクトルを示す。また、Table 1 にピーク分離のフィッティングパラメータから見積もられた各成分のピーク面積比をまとめた。Fig. 4 (a), (d), (g) に示すように N 1s スペクトルは 4 つのピークに分解することができ⁽²⁷⁾、396.93~397.05 eV のピークは Sn-N 結合などの窒化物としての結合、398.50~398.55 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、403.47~403.50 eV は NO⁻としての吸着窒素に割り当てられる。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いる⁽²⁷⁾。すべての膜で Sn-N 結合が見られ、80%でその割合が増大した。また、N_{pp}の増加に伴い N₂ 吸着成分が減少し、NO⁻成分が増加した。SnO_x の O 1s スペクトルは、Fig. 4 (b), (e), (h) に示すように、3 つのピークに分解することができ⁽²⁸⁾、529.6~530.5 eV のピークは Sn に結合する O 原子 (O_{latt}) に割り当てられる。これは、SnO として結合した成分 529.40~529.87 eV と、SnO₂ として結合した成分 530.35~530.61 eV に分けられる⁽²⁹⁾。また、531.56~531.66 eV および 532.43~532.63 eV に位置するピークは、それぞれ V_O および化学吸着酸素 (O_{chem}) に

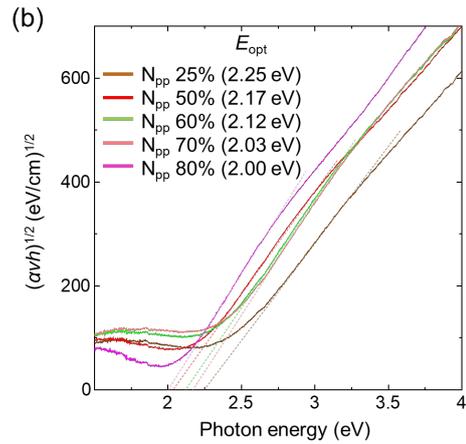
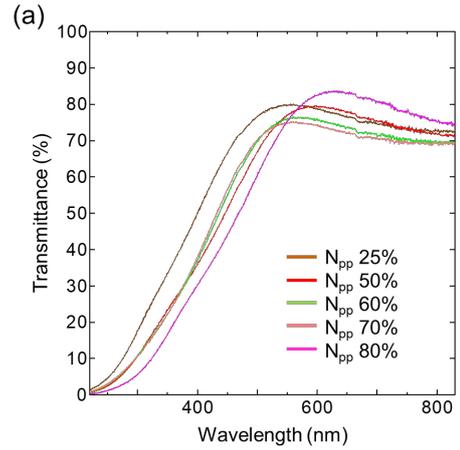


Fig. 3. (a) Transmission spectra of SnO₂:N thin films deposited at different N₂ concentrations between 25 and 80%. (b) Tauc plot extracted from the transmission spectra. Solid tangential lines are least-squares fits using the Tauc relationship. The estimated E_{opt} is shown in the legend.

対応する。N_{pp}の増加に伴い、V_O成分が減少した。このことから N が V_Oをパッシベーションしたことが示唆され、N 1s スペクトルの結果と矛盾しない。また、N_{pp} 80%における O_{chem}の減少は、N 1s スペクトルの NO⁻成分の増加と相関すると考えられる。Fig. 4 (c), (f), (i) に Sn 3d_{5/2} スペクトルを示す。一般にこのピークは 3 つに分解することができ⁽²⁹⁾、485.84~485.97 eV、486.54~486.72 eV、および 484.33~484.50 eV に位置するデコンボリューションピークは、それぞれ Sn²⁺、Sn⁴⁺、および Sn⁰に起因するものである。N_{pp}の増加とともに Sn²⁺成分が増加し、Sn⁴⁺成分が減少することから、SnO が形成されやすくなると考えられ、これは即ちより多くの N が取り込まれたことが示唆される。

薄膜内部の V_O と N の関係を明らかにするため PL 測定を行った。Fig. 5 に N_{pp} 0, 25, 50, および 80% で成膜した SnO₂ および SnO₂:N 膜の PL スペクトルを示す。440 nm 付近のピークトップはそれぞれ、439.0, 437.0, 436.4, 434.9 nm を示し、N_{pp}の増加とともに短波長側にシフトした。この原因を調べるためにピーク分離解析を行った。PL スペクトルは 9 つのピークに分解でき、様々な遷移に帰する発光ピークが見

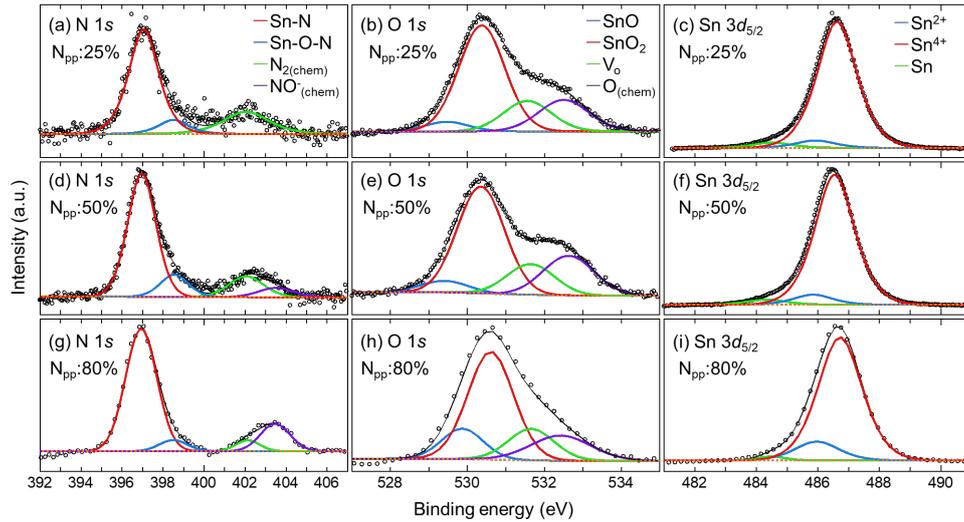


Fig. 4. XPS spectra of SnO₂:N thin films deposited at 25, 50 and 80% N₂ concentration: (a), (d) and (g) for the N 1s; (b), (e) and (h) for the O 1s; (c), (f) and (i) for the Sn 3d_{5/2}. The open circles are the obtained raw data, and the solid black line is the best-fitted result. The peak fitting was performed using the pseudo-Voigt function.

Table 1. Estimated peak area ratios for each composition of the SnO₂:N thin films deposited at 25, 50 and 80% N₂ concentration.

N _{pp} (%)	N 1s		O 1s		Sn 3d _{5/2}	
	Composition	Peak area ratio (%)	Composition	Peak area ratio (%)	Composition	Peak area ratio (%)
25	Sn-N	68.77	SnO	5.04	Sn	3.8
	Sn-O-N	9.16	SnO ₂	58.50	Sn ²⁺	5.38
	N _{2(chem)}	22.07	V ₀	17.52	Sn ⁴⁺	90.82
	NO ⁻ _(chem)	---	O _(chem)	18.94	---	---
50	Sn-N	67.80	SnO	5.97	Sn	3.54
	Sn-O-N	12.35	SnO ₂	55.65	Sn ²⁺	6.97
	N _{2(chem)}	14.12	V ₀	16.10	Sn ⁴⁺	89.49
	NO ⁻ _(chem)	5.73	O _(chem)	22.28	---	---
80	Sn-N	73.35	SnO	13.73	Sn	1.65
	Sn-O-N	6.00	SnO ₂	53.94	Sn ²⁺	13.09
	N _{2(chem)}	5.02	V ₀	15.80	Sn ⁴⁺	85.25
	NO ⁻ _(chem)	15.63	O _(chem)	16.53	---	---

られるが^{(15)(30)~(34)}, 今回は変化が顕著であった Sn 空孔に由来する 406 nm⁽¹⁵⁾⁽³¹⁾, V₀に由来する 506 nm⁽³⁰⁾と 605 nm⁽³⁴⁾, および V₀と N³⁻に由来する 431 nm⁽¹⁵⁾と 439 nm⁽³³⁾のピークに着目する。得られた PL スペクトルはブロードであったため、スペクトル分離は半値幅を広く取り行った。そのため、ここでは定性的な議論となる。まず、N_{pp} 0%とそれ以外を比べてみると、506 nm および 605 nm のピークが顕著に減少した。それぞれ酸素空孔に由来する発光であることから、N_{pp} 25%で V₀の大部分を抑制できていることがわかる。次に、シフトが明確であった 440 nm 付近のピークに着目すると、このピークは 431 nm の N³⁻, および 439 nm の V₀⁺の 2 つで構成される。これら 2 つの分離ピークを Fig. 5 に赤線 (N³⁻由来) および青線 (V₀⁺由来) として示した。N_{pp} の増

加とともに V₀⁺に由来する 439 nm 成分が減少し、N³⁻に由来する 431 nm 成分は増加した。N_{pp} 0%で N³⁻が 0 なのは、成膜中に N₂を導入していないからである。また、80%で強度比が逆転した。このことから、440 nm 付近のピークシフトは N_{pp} の増加に伴い V₀に置換する N が薄膜内で増加していることを示し、80%ではドナー V₀⁺よりもアクセプター N³⁻の密度が高いと考えられる。さらに N_{pp} 80%では、正孔濃度と相関する 406 nm のピーク⁽¹⁵⁾⁽³¹⁾が顕著に増加していることから、正孔が多数キャリアとなっている可能性が想定される。

この結果を受けて、Hall 効果測定による電気特性 (シート抵抗, キャリア密度, 移動度) 評価を行った。結果を Fig. 6 に示す。N_{pp}が増加するにつれて、シート抵抗は増加し、

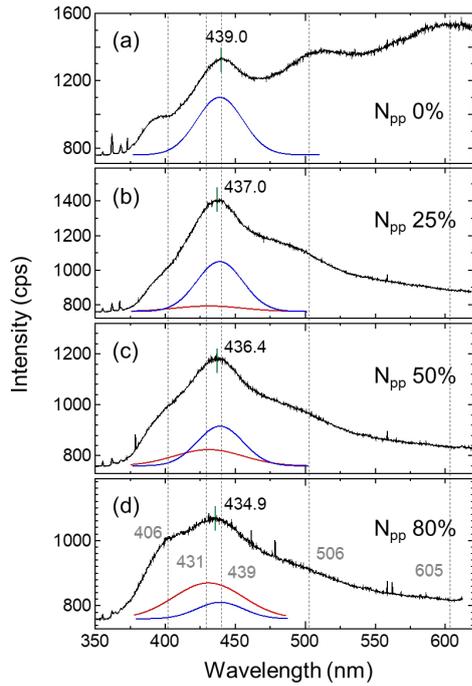


Fig. 5. Photoluminescence spectra of SnO₂:N thin films deposited at (a) 0, (b) 25, (c) 50, and (d) 80% N₂ concentration. The green lines indicate the peak top position around 440 nm. The solid red (431 nm) and blue (439 nm) lines are the best-fitted result of the peak positioned around 440 nm. The peak fitting was performed using the Gaussian function.

キャリア密度と移動度が減少した。また、80%で成膜した SnO₂:N は p 型伝導を示した。薄膜がアモルファスのため、移動度の低下はキャリア密度の減少に起因していると考えられる。N_{pp} 25%から 80%までに、キャリア密度が 2 桁減少した。これは、ドーパされた N 濃度の増加によるものだと推測される。N 原子は V_O サイトに置換され正孔を生成する。Fig. 4 (b), (e), (h) に示すように、N_{pp} の増加に伴い V_O が減少しているが完全には埋めきれていない。そのため、V_O から生成される電子と N 置換により生成された正孔が打ち消しあう自己補償効果によりキャリア密度の減少が生じたと考えられる⁽¹⁷⁾。N_{pp} 80%でキャリアタイプが p 型変換されたのは、N_{pp} の増加とともに N による V_O のパッシベーションと N 置換に起因する N 2p 準位の形成によるものだと考えられる。N 2p 軌道の一部は O 2p 軌道と混成するが、完全には混成されずに、それらの混成軌道の上に孤立準位を形成することが Sakai らの電子状態密度の計算から明らかとなっている⁽³⁵⁾。その孤立準位は紫外・可視吸収スペクトルの肩にあたりと推測されることから、N_{pp} 80%で E_{opt} の変化が顕著になったのは、この準位の存在を反映した結果と一致する。

これまでに議論した結果から想定されるエネルギーバンド構造の概略図を Fig. 7 に示す。SnO₂ (N_{pp} 0%) では、V_O が多く存在し縮退していることから、E_{opt} は見かけ上広がる。成膜中に N₂ を導入することで薄膜内に N が取り込まれた結果、O 2p と N 2p とで混成軌道を形成し、価電子帯上端

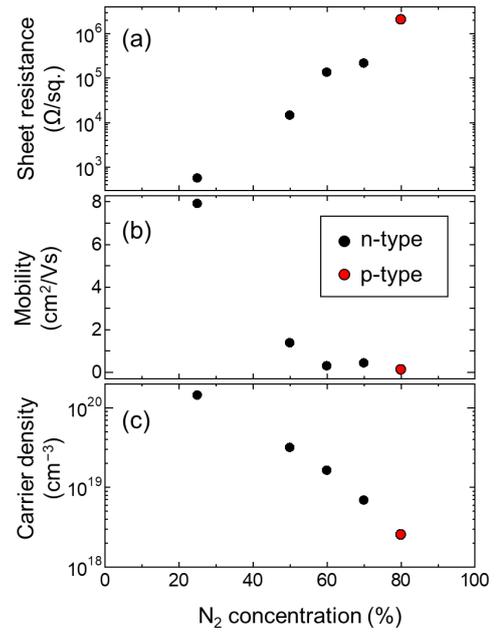


Fig. 6. Typical electrical properties (sheet resistance, mobility, and carrier density) of SnO₂:N thin films deposited at different N₂ concentration. The black and red circles show n- and p-type behavior, respectively.

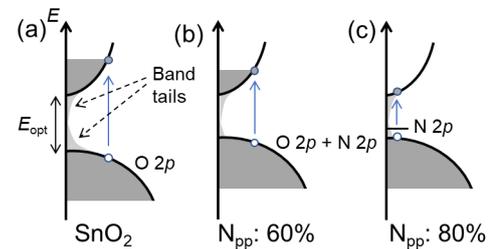


Fig. 7. Schematic energy band structures of the fabricated SnO₂:N thin films with different N₂ concentration: (a) SnO₂ (N_{pp}: 0%), (b) N_{pp}: 60%, (c) N_{pp}: 80%.

が上がるとともに、取り込まれた N 原子が V_O をパッシベーションすることでキャリア密度が抑制される。その結果、バンドギャップの狭小化が起こり、見かけ上の E_{opt} も小さくなる。N_{pp} 80%では、混成しない孤立 N 2p 準位の密度が高くなるとともに、アクセプターとして機能するため正孔が多数キャリアになると考えられる。

4. 結 言

本研究では、SnO₂ 薄膜内部への N ドーピングにより作製した SnO₂:N 薄膜の p 型移動度の向上を目的とした。そのため、Ar/N₂ 混合雰囲気での SnO₂ スパッタ成膜を行い、特に、高濃度 N₂ 中で作製した SnO₂:N に着目し、その電気・光学特性について調査した。得られた薄膜は 25~80%で成膜したものについてはアモルファスであり、下地の Si 基板と同等の平坦さであった。N₂ 濃度の増加とともに、吸収端が長

波長側にシフトし、 E_{opt} が狭小化した。また、XPS および PL の解析結果から、 V_O 密度の減少とともに Sn-N 結合およびアクセプターとして機能する N^{3-} 成分の増加が見られた。また、Hall 効果測定の結果、 N_{pp} 80%では p 型伝導を示した。これは、 $O\ 2p$ と $N\ 2p$ の混成軌道上の孤立準位の密度が高くなったことによるものだと考えられる。しかしながら、得られた移動度は $0.12\text{ cm}^2/Vs$ と低く、N ドープによる特性向上の限界が示唆された。一方、N ドーピングによる価電子帯上端のシフトが可能であることから、太陽電池や有機 EL などの正孔輸送層としての応用が期待できる。

文 献

- (1) K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono : "Ambipolar Oxide Thin-Film Transistor", *Adv. Mater.*, Vol.23, No.30, pp.3431-3434 (2011)
- (2) P. K. Nayak, J. A. Caraveo-Frescas, Z. Wang, M. N. Hedhili, Q. X. Wang, and H. N. Alshareef : "Thin Film Complementary Metal Oxide Semiconductor (CMOS) Device Using a Single-Step Deposition of the Channel Layer", *Sci. Rep.*, Vol.4, p.4672 (2014)
- (3) J. Um, B.-M. Roh, S. Kim, and S. Eunkyung Kim : "Effect of radio frequency power on the properties of p-type SnO deposited via sputtering", *Mater. Sci. Semicond. Process.*, Vol.16, No.6, pp.1679-1683 (2013)
- (4) P.-C. Hsu, C.-J. Hsu, C.-H. Chang, S.-P. Tsai, W.-C. Chen, H.-H. Hsieh, and C.-C. Wu : "Sputtering Deposition of P-Type SnO Films with SnO₂ Target in Hydrogen-Containing Atmosphere", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol.6, No.16, pp.13724-13729 (2014)
- (5) R. Barros, K. J. Saji, J. C. Waerenborgh, P. Barquinha, L. Pereira, E. Carlos, R. Martins, and E. Fortunato : "Role of Structure and Composition on the Performances of P-Type Tin Oxide Thin-Film Transistors Processed at Low-Temperatures", *Nanomaterials*, Vol.9, No.3, p.320 (2019)
- (6) J. A. Caraveo-Frescas, P. K. Nayak, H. A. Al-Jawhari, D. B. Granato, U. Schwingenschlöggl, and H. N. Alshareef : "Record mobility in transparent p-type tin monoxide films and devices by phase engineering", *Acs Nano*, Vol.7, No.6, pp.5160-5167 (2013)
- (7) A. W. Lee, D. Le, K. Matsuzaki, and K. Nomura : "Hydrogen-Defect Termination in SnO for p-Channel TFTs", *ACS Appl. Electron. Mater.*, Vol.2, No.4, pp.1162-1168 (2020)
- (8) K. Ravichandran and K. Thirumurugan : "Type Inversion and Certain Physical Properties of Spray Pyrolysed SnO₂:Al Films for Novel Transparent Electronics Applications", *J. Mater. Sci. Technol.*, Vol.30, No.2, pp.97-102 (2014)
- (9) H. I. Bang, E.-J. Yun, and B. S. Bae : "Effects of the Post-Annealing Treatment on the Properties of Ga-Doped SnO_x Thin Films", *J. Korean Phys. Soc.*, Vol.75, pp.561-568 (2019)
- (10) J. Ni, X. Zhao, and J. Zhao : "P-type transparent conducting SnO₂:Zn film derived from thermal diffusion of Zn/SnO₂/Zn multilayer thin films", *Surf. Coat. Technol.*, Vol.206, No.21, pp.4356-4361 (2012)
- (11) T. Le and H. P. Dang : "Determination of the optimum annealing temperature and time for Indium-doped SnO₂ films to achieve the best p-type conductive property", *J. Alloys Compd.*, Vol.696, pp.1314-1322 (2017)
- (12) D. Menzel, A. Awada, H. Dierke, J. Schoenes, F. Ludwig, and M. Schilling : "Free-carrier compensation in ferromagnetic ion-implanted SnO₂:Co", *J. Appl. Phys.*, Vol.103, No.7, pp.07D106 (2008)
- (13) Y. Kim, S.-P. Kim, S.-D. Kim, and S. E. Kim : "Nitrogen-doped transparent tin oxide thin films deposited by sputtering", *Curr. Appl. Phys.*, Vol.11, No.4, Supplement, pp.S139-S142 (2011)
- (14) Y. Kim, J. H. Jang, J. S. Kim, S. D. Kim, and S. E. Kim : "Nitrogen doped p-type SnO thin films deposited via sputtering", *Mater. Sci. Eng., B*, Vol.177, No.16, pp.1470-1475 (2012)
- (15) T. T. Nguyen, H. P. Dang, Q. H. Luc, and T. Le : "Studying the influence of deposition temperature and nitrogen contents on the structural, optical, and electrical properties of N-doped SnO₂ films prepared by direct current magnetron sputtering", *Ceram. Int.*, Vol.45, No.7, Part A, pp.9147-9156 (2019)
- (16) T. T. A. Tuan, H. P. Dang, T. T. Nguyen, M. H. N. Thi, T. T. N. Chinh, and T. Le : "Effect of N solubility in the SnO₂ host lattice on the structural, electrical, and optical properties of p-type Ga-and N-co-doped SnO₂ (GNT0) films", *J. Photochem. Photobiol., A*, Vol.400, p.112708 (2020)
- (17) T. T. A. Tuan, A. Q. Duong, N. Van Sau, H. P. Dang, and T. Le : "Investigating N solubility in the host lattice of p-type Al-and N-co-doped SnO₂ films with various N₂ contents in sputtering gas", *Opt. Mater.*, Vol.111, p.110665 (2021)
- (18) K. Watanabe, T. Kawaguchi, and S. Aikawa : "p-type conversion of distorted SnO₂ thin film by mild thermal annealing treatment in pure N₂ environment", *AIP Adv.*, Vol.12, No.10, p.105102 (2022)
- (19) S. S. Pan, Y. X. Zhang, X. M. Teng, G. H. Li, and L. Li : "Optical properties of nitrogen-doped SnO₂ films: Effect of the electronegativity on refractive index and band gap", *J. Appl. Phys.*, Vol.103, No.9, p.093103 (2008)
- (20) S. S. Pan, G. H. Li, L. B. Wang, Y. D. Shen, Y. Wang, T. Mei, and X. Hu : "Atomic nitrogen doping and p-type conduction in SnO₂", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.95, No.22, p.222112 (2009)
- (21) K. Strijckmans, R. Schelfhout, and H. Depla : "Tutorial: Hysteresis during the reactive magnetron sputtering process", *J. Appl. Phys.*, Vol.124, No.24 (2018)
- (22) J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu : "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium", *Phys. Status Solidi B*, Vol.15, No.2, pp.627-637 (1966)
- (23) J. Klein, L. Kampermann, B. Mockenhaupt, M. Behrens, J. Strunk, and G. Bacher : "Limitations of the Tauc Plot Method", *Adv. Funct. Mater.*, Vol.33, No.47, p.2304523 (2023)
- (24) J. P. C. Baena, L. Steier, W. Tress, M. Saliba, S. Neutzner, T. Matsui, F. Giordano, T. J. Jacobsson, A. R. S. Kandada, and S. M. Zakeeruddin : "Highly efficient planar perovskite solar cells through band alignment engineering", *Energy Environ. Sci.*, Vol.8, No.10, pp.2928-2934 (2015)
- (25) M. K. Jayaraj, K. J. Saji, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono : "Optical and electrical properties of amorphous zinc tin oxide thin films examined for thin film transistor application", *J. Vac. Sci. Technol., B*, Vol.26, No.2, pp.495-501 (2008)
- (26) X. Sun, R. Long, X. Cheng, X. Zhao, Y. Dai, and B. Huang : "Structural, Electronic, and Optical Properties of N-doped SnO₂", *J. Phys. Chem. C*, Vol.112, No.26, pp.9861-9864 (2008)
- (27) S. Pan, S. Wang, Y. Zhang, Y. Luo, F. Kong, S. Xu, J. Xu, and G. Li : "P-type conduction in nitrogen-doped SnO₂ films grown by thermal processing of tin nitride films", *Appl. Phys. A*, Vol.109, pp.267-271 (2012)
- (28) T. T. T. Nguyen, O. Renault, B. Aventurier, G. Rodriguez, J. P. Barnes, and F. Templier : "Analysis of IGZO Thin-Film Transistors by XPS and Relation With Electrical Characteristics", *J. Disp. Technol.*, Vol.9, No.9, pp.770-774 (2013)
- (29) M. Kwoka, L. Ottaviano, M. Passacantando, S. Santucci, G. Czempik, and J. Szuber : "XPS study of the surface chemistry of L-CVD SnO₂ thin films after oxidation", *Thin Solid Films*, Vol.490, No.1, pp.36-42 (2005)
- (30) H. Sefardjella, B. Boudjema, A. Kabir, and G. Schmerber : "Structural and photoluminescence properties of SnO₂ obtained by thermal oxidation of evaporated Sn thin films", *Curr. Appl. Phys.*, Vol.13, No.9, pp.1971-1974 (2013)
- (31) H. P. Dang, Q. H. Luc, V. H. Le, and T. Le : "The influence of deposition temperature and annealing temperature on Ga-doped SnO₂ films prepared by direct current magnetron sputtering", *J. Alloys Compd.*, Vol.687, pp.1012-1020 (2016)
- (32) B. Wang, Y. Yang, C. Wang, and G. Yang : "Growth and photoluminescence of SnO₂ nanostructures synthesized by Au-Ag alloying catalyst assisted carbothermal evaporation", *Chem. Phys. Lett.*, Vol.407, No.4-6, pp.347-353 (2005)
- (33) X. Wang, X. Wang, Q. Di, H. Zhao, B. Liang, and J. Yang : "Mutual effects of fluorine dopant and oxygen vacancies on structural and luminescence characteristics of F doped SnO₂ nanoparticles", *Materials*, Vol.10, No.12, p.1398 (2017)
- (34) M. Shimizu, M. Shugo, S. Mori, Y. Hijikata, and S. Aikawa : "The Influence of Oxygen-Related Defects on the Formation of In₂O₃-Based Low-Fluorescence Transparent Conducting Film", *Phys. Status Solidi A*, p.2200896 (2023)
- (35) Y. W. Sakai, K. Obata, K. Hashimoto, and H. Irie : "Enhancement of visible light-induced hydrophilicity on nitrogen and sulfur-codoped TiO₂ thin films", *Vacuum*, Vol.83, No.3, pp.683-687 (2008)

川口拓真



(非会員) 2022年3月工学院大学工学部電気電子工学科卒業。同年同大学大学院工学研究科電気・電子工学専攻修士課程。主として、RFマグネトロンスパッタリング法による酸化物薄膜の作製と評価に関する研究に従事。

大石竜嗣



(非会員) 2018年4月埼玉大学工学部電気電子物理工学科入学。現在に至る。低蛍光強度の透明導電膜を用いた、ダイヤモンドNVセンタの電荷制御に関する研究に従事。

清水麻希



(非会員) 2005年3月東京理科大学理学部第一部物理学科卒業。2011年3月同大学大学院理学研究科物理学専攻博士後期課程修了。博士(理学)。東京理科大学博士研究員、産総研特別研究員、NIMSポスドク研究員、東京工業大学産学官連携研究員を経て、2015年4月東京理科大学理学部第一部物理学科嘱託助教。2019年4月より埼玉大学大学院理工学研究科助教。カーボン系材料(カーボンナノチューブやダイヤモンド)を用いた新規デバイスの研究に従事。

土方泰斗



(非会員) 1999年9月東京工業大学大学院総合理工学研究科物理情報工学専攻博士課程修了。博士(工学)。埼玉大学工学部助手、イタリア国立研究所(CNR)客員研究員を経て、2006年4月より埼玉大学大学院理工学研究科電気電子物理領域准教授。炭化ケイ素(SiC)を始めとしたワイドギャップ半導体による次世代パワーデバイス、並びに量子効果デバイスに関する研究に従事。応用物理学会会員。

相川慎也



(正員) 2007年3月東京理科大学工学部二部電気工学科卒業。2012年3月同大学大学院工学研究科電気工学専攻博士後期課程修了。博士(工学)。東京大学大学院工学系研究科ポスドク研究員、NIMSポスドク研究員を経て、2014年4月工学院大学総合研究所助教。2019年4月より同大学工学部電気電子工学科准教授。酸化物半導体、薄膜トランジスタ、フレキシブルデバイスに関する研究に従事。応用物理学会会員。