

スプレー熱分解法による ZnO 系透明導電膜の作成と アニール効果

小山 哲史¹⁾・小嶋 稔²⁾・吉野 賢二³⁾・碓 哲雄⁴⁾

Growth and Annealing Effects of ZnO TCO Films Grown by Spray Pyrolysis Method

Satoshi OYAMA, Minoru OSHIMA, Kenji YOSHINO, Tetsuo IKARI

Abstract

Transparent conducting In-doped ZnO thin films were deposited on glass substrates by spray pyrolysis method. A carrier concentration increased and a resistivity decreased with increasing indium (In) concentration. A minimum resistivity was obtained in In-doped 2 mol%. This result was due to the donor type defects such as In atom substituted in the Zn site and/or interstitial In atom. An average optical transmittance of all films was higher than 80% in visible range. Furthermore, non-doped ZnO and 2 mol% In-doped ZnO thin films were annealed at various temperatures from 100 to 600 °C in nitrogen ambient. In-doped ZnO thin films had *c*-axis orientation and an intensity of the orientation increased with increasing annealing temperature. From SEM images, a grain size appeared to be constant with the increasing temperature. Therefore, a resistivity decreased with the increasing annealing temperature.

Key Word: ZnO, TCO, spray, annealing

1. はじめに

透明導電膜は、高い電気伝導度と高い可視光透過率を併せ持つものであり、現在、フラットパネルディスプレイ(FPD)や太陽電池などさまざまな分野で利用されている。代表的な透明導電膜の材料として In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO などがある。なかでも Sn を添加した In_2O_3 (ITO)は安易に $10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$ 台の低抵抗が得られる。

しかし、ITOの材料である In は希少金属であり、価格が高いという難点がある。また、原料の In や Sn に加えて ITO 粉末の毒性が懸念されている。加えて近年、FPD や太陽電池などの透明電極用途での ITO 需要の恒常的な増大とは相まって In 需要の増大が指摘されており、ITO 透明導電膜における省 In や脱 In 透明導電膜材料が注目されている^{1,2,3)}。 SnO_2 膜は、比較的安価な材料であるが、エッチング加工と低温成長に難があり、用途が大幅に限定される。これに対して、 ZnO は安価で豊富、毒性に問題のない材料である。このことから、 ZnO は ITO にかわる透明導電膜の材料として注目されている^{2,4)}。

ZnO は、室温で約 3.3 eV のバンドギャップを持つ直接遷移半導体であり、結晶構造は六方晶系のウルツ鉱

1) 電気電子工学専攻大学院生

2) 電気電子工学科学部生

3) 電気電子工学科准教授

4) 電気電子工学科教授

構造に属している。ドーパントとして主に3価金属(B, Ga, In, Al)の原子が使われている。表面にテクスチャ構造をもつ膜が安易に形成でき、それは成膜技術および成膜条件により制御できることより、太陽電池、特に CIS 系の透明電極として注目されており、そのほか FPD 等の安価な透明電極や窓用コーティング材としても期待されている材料である^{1,2,5)}。

薄膜作成法として、マグネトンスパッタリング法⁶⁾、レーザ分子線エピタキシー(MBE)⁷⁾、イオンビームスパッタリング法⁸⁾、有機金属化学成長(MOCVD)法⁹⁾、ゾル・ゲル法^{10,11)}、スプレー熱分解法^{4,12,13,14)}等の各技術を用いられている。特にスプレー熱分解法は、大気中での成膜が可能のため他の成膜法と比べて簡単で低コスト、比較的多くの時間を必要とせず作成できる利点がある。本研究では、スプレー熱分解法で原料に酢酸亜鉛、溶媒に蒸留水を用いて基板温度を 500 °C に設定し、ZnO 薄膜の作成を行った。さらに、最適条件で作成したサンプルを使い、アニールを行い結晶性の向上や粒径の増大を目的とし、抵抗率の減少を試みた。

2. 実験方法

スプレー熱分解法により ZnO 薄膜を作成した。実験条件としては、ヒータで 500 °C に加熱したガラス基板上に塗布量 2.5 ml/min、塗布時間 8 分、不純物として使用した In 濃度を 1~5mol% まで変化させて作成した。さらに、もっとも低抵抗が得られたサンプルを、窒素雰囲気中にて 5 分、温度を 100~600 °C 変化させてアニールを行った。

X 線回折は、ディフラクトメータ (Rigaku RINT2200) を用いて測定を行った。X 間線管電流は 100 mA、加速電圧は 40 KV、測定範囲は 20~90°、測定間隔は 0.01 °、測定速度は 2°/min に設定した。また、散乱スリットを 1°、受光スリットを 0.15° とした。次にモノクロメータで K_{β} 線を除去に単色化された X 線を受光スリットで集光し、計数管にて測定する。得られたピークデータをパーソナルコンピュータによって平滑化、バックグラウンド除去、 K_{α_2} の解析処理を行い、JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards) との比較検討を

行った。また、得られたスペクトルより格子定数とシェラーの式より粒径をそれぞれ算出した。

作成したサンプルの表面状態を走査電子顕微鏡 (SEM)、原子間力顕微鏡 (AFM) により観察した。また薄膜表面の粗さを評価する方法として、自乗平均面粗さ R_{rms} (RMS) を測定した。

透明導電膜の重要なパラメータである透過率は、垂直に透過する光のみを拾う垂直と、透過して散乱した光を拾える積分球の 2 種類を用いて測定した。また、積分球形、垂直型検出器を用いた透過スペクトルから、ヘイズ率を算出した。ヘイズ率 H は、積分球の平均透過率を T_d 、垂直型での平均透過率を T_n とおくと、

$$H = \frac{T_d - T_n}{T_d} \times 100 \quad (1)$$

である¹⁶⁾。

作成したサンプルの電気特性を調べるために Van der Pauw 法を用いてホール測定を室温で行った。オーミック電極として In を真空蒸着法により作成した。

3. 実験結果と考察

3.1 インジウム濃度変化

X 線回折より、作成した ZnO 薄膜の結晶構造、格子定数、粒径を求めた。Fig. 1 に In 濃度ごとの ZnO 薄膜の X 線回折スペクトルを示す。基板温度 500 °C で作成した non-doped ZnO 薄膜は、JCPDS(361451)カードと比較すると、(10 $\bar{1}$ 0), (0002), (10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 2), (10 $\bar{1}$ 3) のピーク位置と一致した。このことより、今回作成したサンプルは六方晶系のウルツ鉱構造である多結晶の ZnO と同定した。また、そのピーク強度は、 c 軸に配向をしていた。次に、不純物として In をドーブしていくと、 c 軸配向が徐々になくなってきた。一般的に高温で作成した ZnO 薄膜は c 軸に配向するが、不純物を入れることで配向がなくなっていく報告が多数されている^{13,14,22)}。

Fig. 2 に In 濃度ごとの格子定数を示す。Non-doped ZnO 薄膜では、 c 軸の格子定数は、JCPDS の値より、小さい値であった。次に In をドーブすることによって、

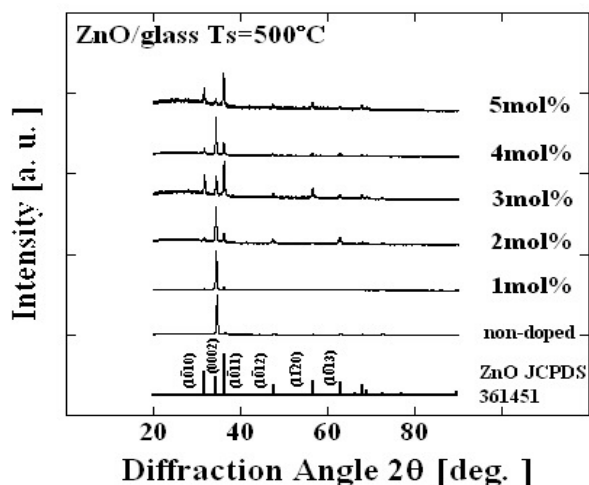


Fig. 1 In 濃度ごとの ZnO 薄膜の X 線回折スペクトル

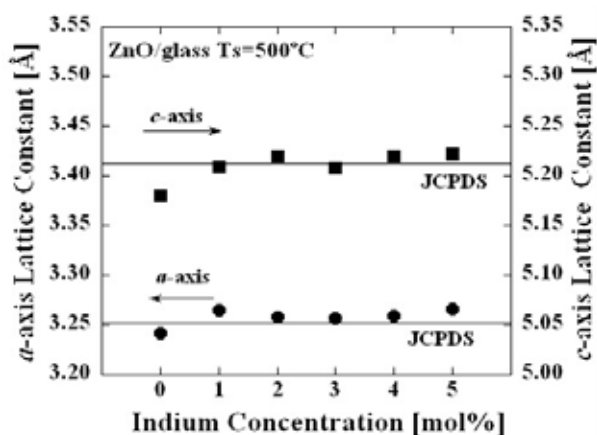


Fig. 2 In 濃度ごとの ZnO 薄膜の格子定数

格子定数は JCPDS の格子定数より大きくなった。これは、Zn のイオン半径は(0.74 (Å)), In のイオン半径(0.94 (Å))よりも小さいので、格子が膨張したことが考えられる。このことより、今回不純物とした In は ZnO の中に入っていることが確認できた。作成した ZnO 薄膜の粒径はシェラーの式より求め約 30 nm であった。一般的に透明導電膜の作成に用いられているスパッタ法での ZnO 薄膜の粒径も約 30 nm と同程度であった^{17, 18)}

Fig. 3 に In 濃度ごとの ZnO 薄膜の SEM 像と AFM 像を示す。Non-doped ZnO 薄膜では、同じ大きさの粒径が観察された。また、粒子の界面が、非常に観察されにくいことより、凹凸が少ないと思われる。次に In を 1, 2 mol% ドープしたのを観察すると、小さい粒径が見られるようになった。In を入れることで、粒子の大きさに不均一性が見られたことより結晶性が悪くなって

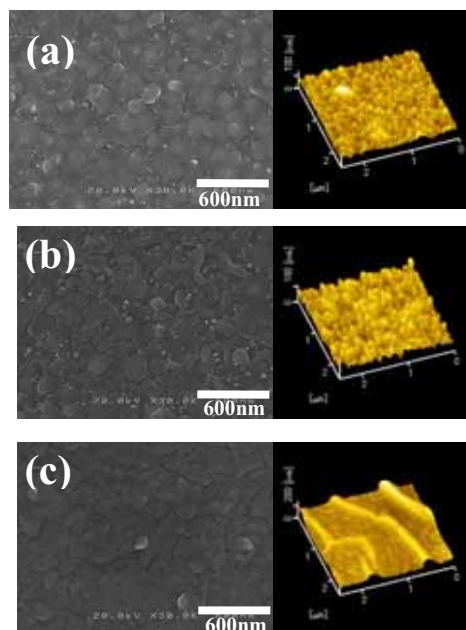


Fig. 3 ZnO 薄膜の表面形状

(a)non-doped (b)2 mol% (c)5 mol%

いることが観察できた。また、粒子の界面も明らかに見て取れるようになったが、In を 3, 4, 5 mol% ドープすると、再び粒子の界面が観察されにくくなった。

AFM 像は Non-doped ZnO 薄膜から In 濃度 4 mol% までは、ほとんど形状に変化は見られなかったが、5 mol% だけ、明らかに異なった形状を示した。同じく RMS は、non-doped ZnO 薄膜から 4 mol% まではほぼ 10 nm 程度で変化は見られないが、5 mol% だけ 45 nm と大きな値であった。これは、不純物濃度が多くなると、ZnO を形成する熱分解温度が高くなるため、In 濃度 5 mol% のとき今回の基板温度では熱分解反応では足りなくなり、結晶性が悪化したと考えられる。

Fig. 4 に積分球型の検出器を用いた室温での透過スペクトルを示す。スペクトルは 370 nm 付近で減少しており、一般的に ZnO のバンドギャップは室温では 3.3 eV で、吸収端は 376 nm に位置することから、作成したサンプルは ZnO のバンドギャップとほぼ一致している。また吸収端は、In の濃度を増やすことで、低波長側にシフトしている。不純物を入れることより、キャリア濃度も増加しているので、これはバースタイン・モスシフトと考えられる。また通常、不純物をドープしたキャリア濃度が 10^{20}cm^{-3} 付近の透明導電膜は赤外波長領域で減少することが知られており、この減少は太陽電池の

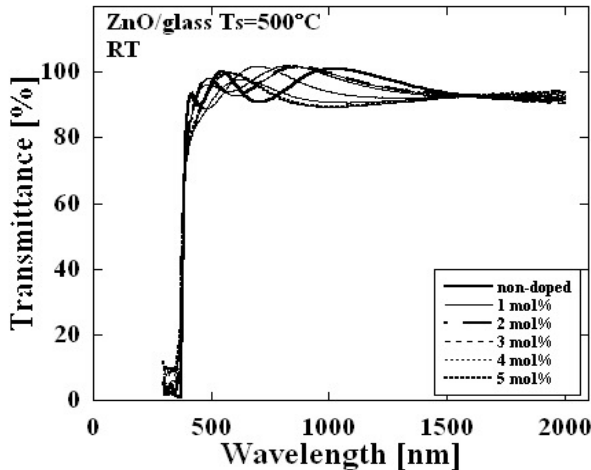


Fig. 4 In 濃度ごとの ZnO 薄膜の透過スペクトル

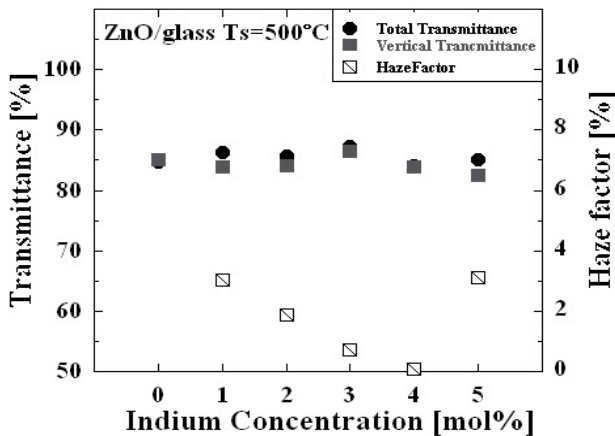


Fig. 5 In 濃度ごとの ZnO 薄膜の可視域での平均透過率とヘイズ率

透明電極として使用する際の問題点となっている²⁴⁾。しかし、今回本実験で作成したサンプルは、キャリア濃度が 10^{20} cm^{-3} 以上あるにもかかわらず、赤外波長領域での透過率の減少は見られなく、透過性に非常に優れた膜であることがいえる。

Fig. 5 に可視域 380~780 nm での平均透過率とヘイズ率を示す。積分球型での平均透過率は、non-doped ZnO 薄膜は 85% に近い値が得られ、不純物を入れることにより、85% を超える値を得ることができ、作成した ZnO 薄膜は透明導電膜として期待される。他のスプレー熱分解法で作成した ZnO 薄膜の論文では 80% から 85% と報告されている^{12, 13)}。垂直型での平均透過率は、non-doped ZnO 薄膜では、85% であったが、不純物を入れることにより減少傾向だった。

積分球と垂直型の可視域での平均透過率より式(1)

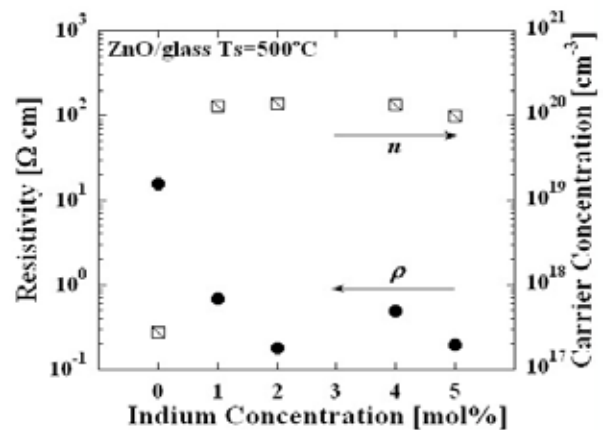


Fig. 6 In 濃度ごとの ZnO 薄膜の抵抗率とキャリア濃度

を用いてヘイズ率を算出した。Non-doped ZnO 薄膜のヘイズ率は、積分球と垂直型との透過率が同じであったため、求めることができなかった。このことより、non-doped ZnO 薄膜の表面は、凹凸の少ないフラットな膜であると考えられる。次に In を 1 mol% ドープするとヘイズ率が 3% まで上がった。これは SEM で観察されたように小さい粒子が増えたり、界面がはっきり観察できたりしたより凹凸が増えたため散乱光が増えたためと思われる。In を 2 mol% 以上ドープするとヘイズ率は減少した。これも SEM で観察された通り In 濃度を増やすことにより界面が見えにくくなってフラットな膜が形成されたと思われる。

Fig. 6 に In 濃度ごとの抵抗率とキャリア濃度を示す。まず non-doped ZnO 薄膜での抵抗率は、 $10^1 \Omega \text{ cm}$ 台であった。そして、In を 1 mol% ドープすると、抵抗率は $10^1 \Omega \text{ cm}$ 台まで減少し、2 mol% では 3.4×10^{-1} まで減少した。その後 3 mol% 以上では抵抗率の減少は見られなかった。キャリア濃度は、non-doped ZnO 薄膜では 10^{17} cm^{-3} 台であったが、In を 1 mol% 入れると 10^{20} cm^{-3} まで増加し、その後 In 濃度を増やしてもキャリア濃度は一定である。このことより、抵抗率の減少はキャリア濃度の増加に起因しているものと考えられる。Non-doped ZnO では真性欠陥の O 空孔 (V_o) と格子間 Zn (Zn_i) が存在する。In を 2 mol% までドープすることで発生する欠陥の格子間 In (In_i) と Zn サイトの In の置換 (In_{Zn}) によりドナー性欠陥が起こるためキャリア濃度は増加する。In 濃度を 3 mol% 以上増加させるとさらに In_i と In_{Zn} の置換型欠陥

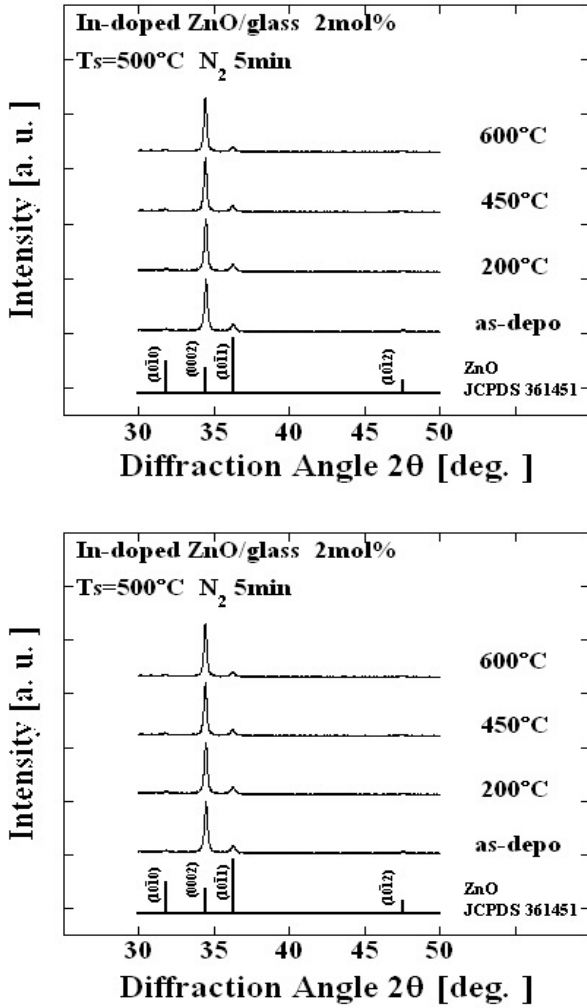


Fig. 7 各アニール温度の ZnO 薄膜の X 線回折スペクトル
(上)non-doped ZnO (下)In-doped ZnO

が増加し、これら欠陥が複合したと思われる。In をドーピングしてドナー性欠陥を増やしても、それら欠陥が複合的になることで、アクセプター性欠陥が生じて、補償が起こりキャリア濃度は増加しないと考えられる。移動度の低下は In をドーピングの量を増やすことで減少傾向を示した。これは X 線回折や SEM から観察されたように、In をドーピングすると結晶性が悪くなったり、粒径が減少したりすることが原因と考えられる。

3.2 アニール温度変化

Fig. 7 に non-doped ZnO 薄膜と In-doped ZnO 薄膜のアニール温度ごとの X 線スペクトルを示す。アニール前からアニール後の X 線スペクトルの形状は non-doped ZnO, In-doped ZnO 薄膜ともに変化は見られ

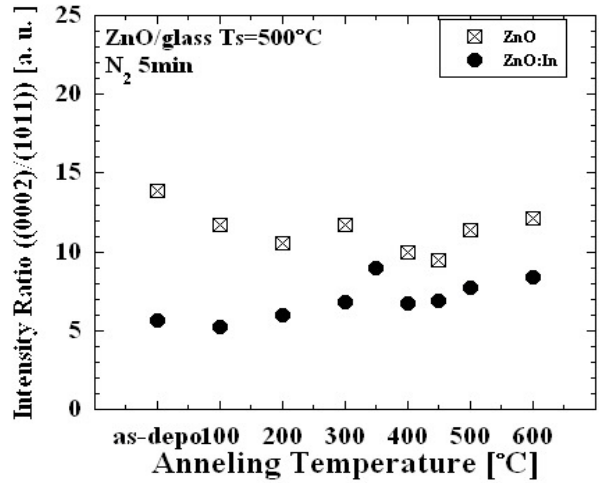


Fig. 8 各アニール温度の ZnO 薄膜の強度比

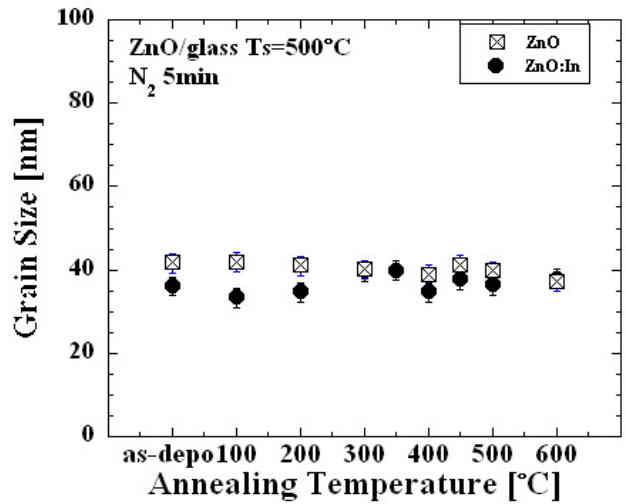


Fig. 9 各アニール温度の ZnO 薄膜の粒径

なかった。そこで、(10 $\bar{1}$ 1) 面に対する(0002)面の強度を比較した。Fig. 8 にアニール温度ごとの配向性を示す。Non-doped ZnO 薄膜では低温でアニールをすることで配向性は減少するが、その後、中温、高温でアニールをしてもほぼ変化は見られなかった。In-doped ZnO 薄膜では、低温でアニールでは、あまり変化は見られないが、中温、高温でアニールをすると配向性は向上した。その原因として、粒径の変化が考えられる。Fig. 9 に粒径を示す。作成した non-doped ZnO 薄膜の粒径は 39-43 nm の間であった。また、アニールをしても粒径に変化はなかった。同様に、作成した In-doped ZnO 薄膜の粒径は 33 ~39 nm の間であり、アニールをしても粒径に変化はなかった。これにより、In-doped ZnO 薄膜の(0002)面の配向性がアニールの温度が上昇につれ

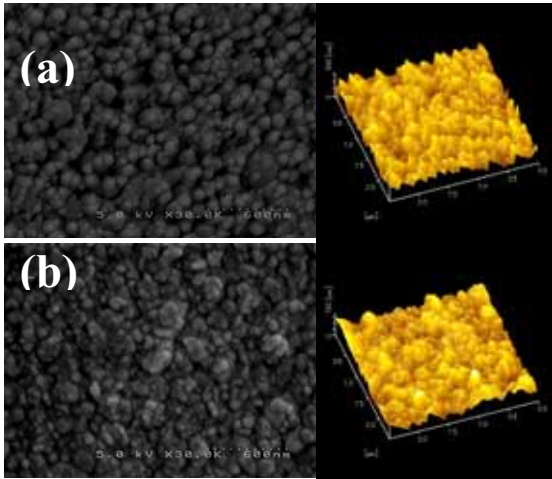


Fig. 10 ZnO 薄膜の表面形状

(a)non-doped 450 °C (b) In-doped 450 °C

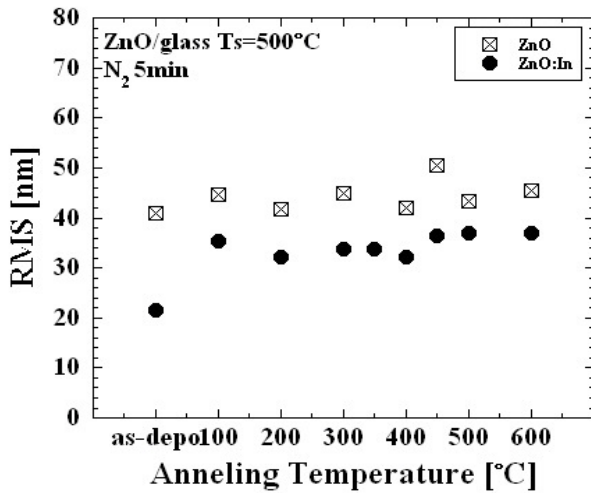


Fig. 11 各アニール温度の ZnO 薄膜の RMS

向上したのは、粒径には依存しておらず、*c* 軸面が多く検出されたことによるものと考えられる。

Fig. 10 に、SEM と AFM による表面形状を示す。

Non-doped ZnO 薄膜の粒径はアニール前、アニール後もおよそ 70 nm であり、大きさ、形状ともに大きな変化は見られなかった。In-doped ZnO 薄膜では、アニールをすることにより粒子の形状が丸くなっているのが観察できた。また粒径はアニール前では、大きいものや小さいものが見られたが、アニールをすると小さい粒子が見られなくなり、大きさに均一性が観察できるようになった。SEM の表面写真より測定したアニール前の粒径はおよそ 50 nm であり、アニール後も大きさに変化はなかった。Kuo らの論文¹⁵⁾では、アニール

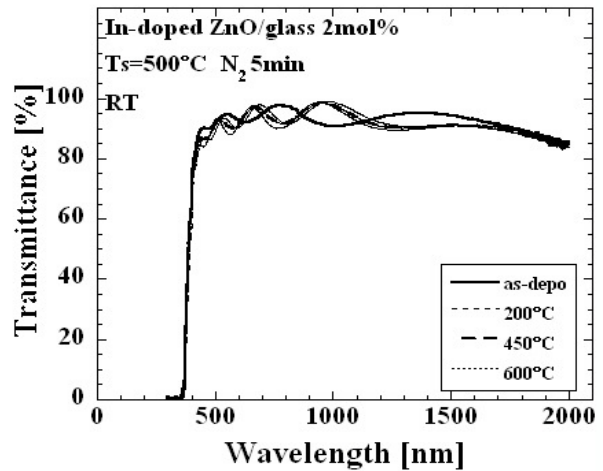
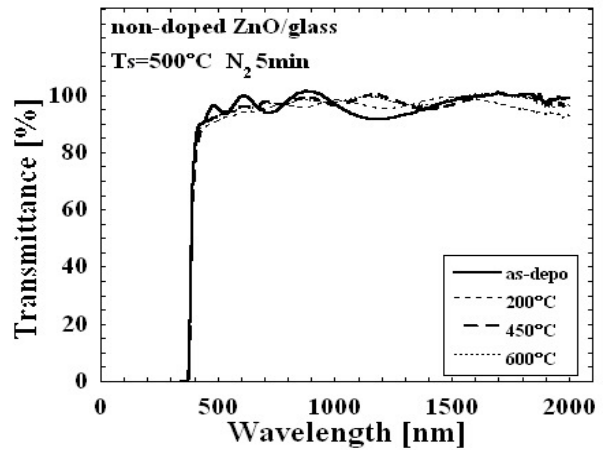


Fig. 12 各アニール温度の ZnO 薄膜の透過スペクトル

温度が 750 °C 以上で SEM による表面写真より、粒径の増加が確認できる。AFM では Non-doped ZnO 薄膜 In-doped ZnO 薄膜ともに、アニールをしても大きな変化は見られない。Fig. 11 にアニール温度における ZnO 薄膜の RMS を示す。RMS は、Non-doped ZnO 薄膜のアニール前は 40 nm であり、アニールをすると 45 nm まで大きくなった。In-doped ZnO 薄膜のアニール前は、20 nm だったが、アニールをすることで 35 nm まで大きくなった。このことより、アニールをすることで、表面の粗さを大きくすることができ、太陽電池に必要な光閉じ込め効果が有効なヘイズ率が増加していることにより期待される。

Fig. 12 に積分球の透過率スペクトルを示す。積分球での透過スペクトルは non-doped ZnO 薄膜、In-doped ZnO 薄膜ともに、アニール前は 90%以上の透過率で、アニールをすることで、多少透過率は落ちるがそれでも 85%以上の高い透過率を示した。長波長域では、

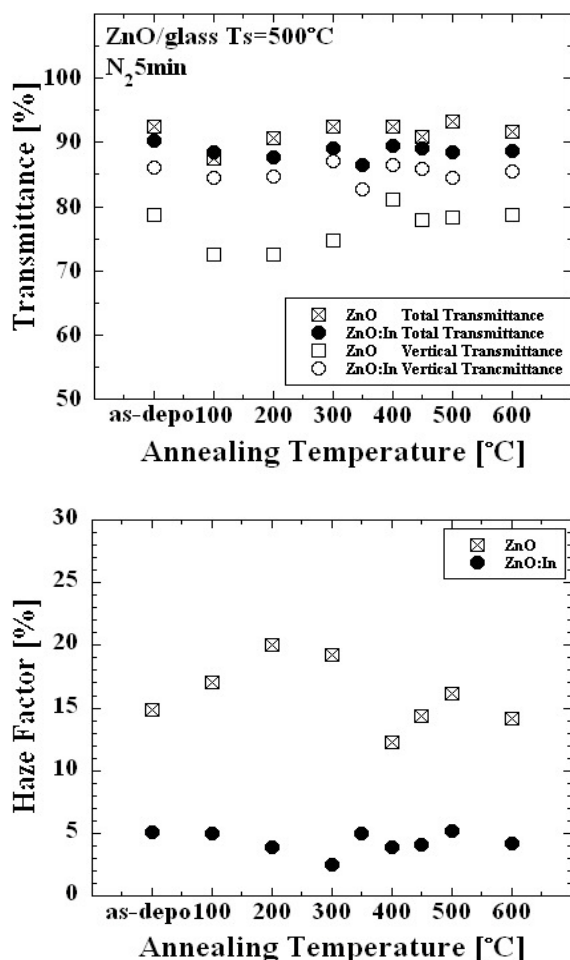


Fig. 13 各アニール温度の ZnO 薄膜の可視域での平均透過率(上)とヘイズ率(下)

non-doped ZnO 薄膜, In-doped ZnO 薄膜の透過率が減少した。これは自由電子吸収であり, 赤外波長領域のプラズマ共鳴波長で入射光が強く吸収される。特に In-doped ZnO 薄膜のキャリア濃度は 10^{19} cm^{-3} と高く, non-doped ZnO 薄膜と比べて長波長域の透過率は減少している。

Fig. 13 可視域 (380~780 nm) の平均透過率とヘイズ率を示す。Non-doped ZnO 薄膜の積分球の平均透過率は, アニール前は 90%以上であり, アニール後も 100 °C 以外のすべての状態で 90%以上の高い透過率を得られた。垂直型では, アニール前, アニール後ともに 80% 以下の低い透過率となった。In-doped ZnO 薄膜の平均透過率は, アニール前では 90%であり, アニール後は多少減少するが 85%以上の高い透過率を得られた。垂直型もすべての状態において 85%以上の平均透過率が

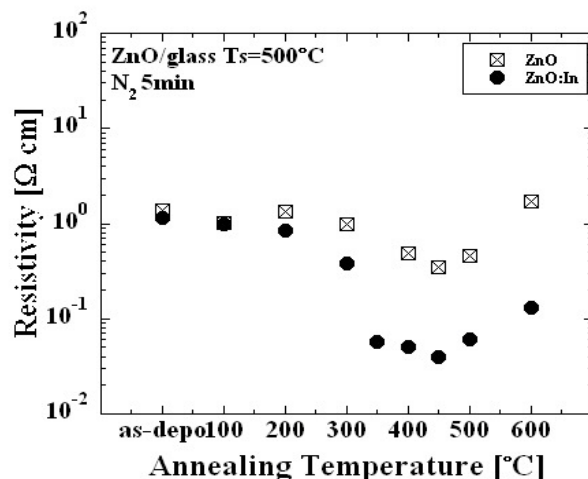


Fig. 14 各アニール温度の ZnO 薄膜の抵抗率

得られた。Non-doped ZnO 薄膜のヘイズ率は, アニール前は 15%だった。そして低温でアニールをすると 200 °C で 20%まで増加した。しかし中温, 高温でのアニールでは減少した。In-doped ZnO 薄膜のヘイズ率は, アニール前は 6%以下と非常に低い値になり, アニール後も変化はなかった。太陽電池に使われている F-doped SnO_2 (FTO)透明電極のヘイズ率は 35%程度である²³⁾。Non-doped ZnO 薄膜のヘイズ率だとその値に近い値を得ることができたが, In をドーピングすることで表面がフラットな膜になった。

Fig. 14 にアニール温度における ZnO 薄膜の抵抗率を示す。Non-doped ZnO 薄膜は低温域では抵抗率は緩やかに減少していき, 中温域では, $3.5 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ まで減少した。しかし, 高温域になると, 抵抗率は増加した。In-doped ZnO 薄膜も同じ傾向を示し, 低温, 中温では減少していき, 450 °C で $3.9 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ まで減少し, 高温処理域では再び増加した。Fig. 15 にアニール温度における ZnO 薄膜の移動度を示す。移動後は抵抗率と逆の傾向を示し, 低温, 中温域では増加し, 高温域では減少した。キャリアの濃度は, アニール温度を高くしても, 変化は見られなかった。このことより, 抵抗率がアニール温度によって変化したのは, 移動度に依存していると考えられる。低温, 高温域で移動度が増加した原因として, Fig. 8 より, 配向性が向上したことや Fig. 10 の SEM 写真より, 粒径の均一性が見られたことから, アニールにより, 結晶性が向上したことが考えられる。高温域での抵抗率の増加は同じ窒素でアニー

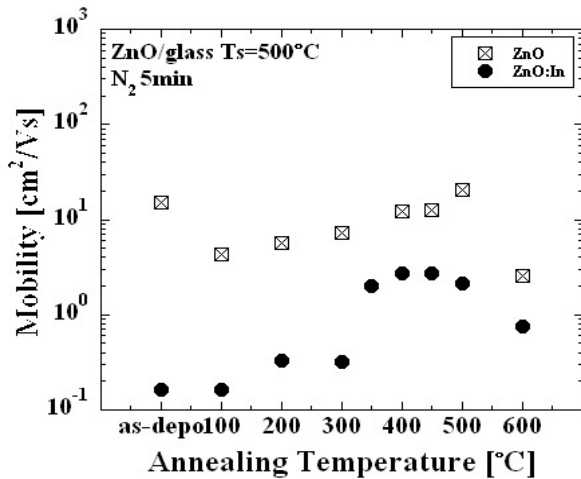


Fig. 15 各アニール温度の ZnO 薄膜の移動度

ルをしている Wei らの報告と一致している¹⁹⁾。その原因として、ZnO 結晶中には多くの V_o が存在しており、高温でアニールをすることで、キャリアとして振舞っている Zn_i や In_i がアクセプター性欠陥と結合し抵抗を増加させていると思われる。もしくは、高温では、ガラスと膜の付着力がなくなり、結晶性が悪くなったことが考えられる。

ホール測定で求めた抵抗率とキャリア濃度を用いて、平均自由行程を以下の式より求めた²⁰⁾。

$$l = (3\pi^2)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\hbar}{e^2} \right) \rho^{-1} n^{\frac{-2}{3}} \quad (2)$$

Fig. 16 にアニール温度ごとの ZnO 薄膜の平均自由行程を示す。平均自由行程と移動度は同じような傾向を示した。Non-doped ZnO 薄膜の粒径は、38~42 nm であった。中温処理までの平均自由行程は 30~40 nm であることより、散乱機構としては、粒界による散乱が支配的と考えられる。しかし、400 °C 以上になると、平均自由行程は粒径より大きくなってることより、粒界散乱の影響が考えられなくなる²¹⁾。In-doped ZnO 薄膜の粒径は、33~38 nm であり、アニール後も大きさに変化は見られなかった。平均自由行程は 300 °C までは 0.3 nm 以下であり、散乱機構としては粒界散乱ではない散乱機構、イオン化不純物散乱や中性不純物散乱など考えられるが、300 °C 以上のアニール処理になると、平均自由行程は約 20 nm まで上がるので、散乱機構としては粒界散乱が支配的に働いていると考えられる^{20, 21)}。

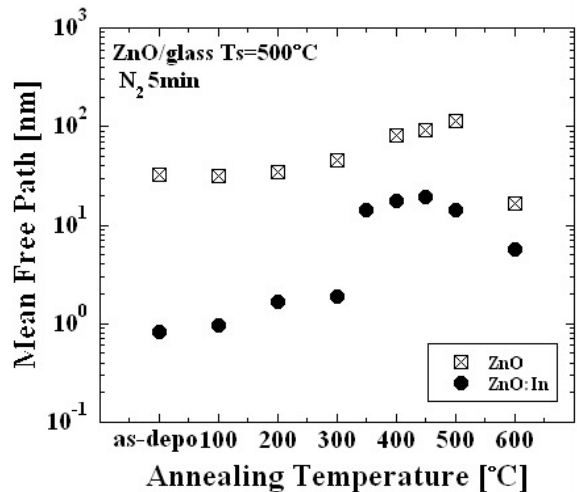


Fig. 16 各アニール温度の ZnO 薄膜の平均自由行程

このことより、300~350 °C 付近でキャリアの散乱機構が変化したことで抵抗率が減少したと考えられる。

4. 結論

スプレー熱分解法より In-doped ZnO 薄膜の作成を行った。作成したサンプルは ZnO の JCPDS カードと比較し、X 線回折ピーク位置と格子定数の一致から、六方晶系のウルツ鉱型構造である多結晶の ZnO と同定した。non-doped ZnO 薄膜では c 軸にしているがドーピングすると粒径が減少し、表面状態がフラットになっていくことが観察された。抵抗率は 2 mol% でもっとも低抵抗になった。抵抗率が減少したのはキャリア濃度の増加が主に起因していると考えられる。主なキャリアとしては non-doped ZnO では、 V_o 、 Zn_i が、In が 1, 2 mol% ではそれらの欠陥に加え In_{Zn} 、 In_i が考えられる。しかし In を 3 mol% 以上ドーピングするとアクセプターとなって働く複合欠陥が生じ、それらによりキャリア濃度が増加しなくなったと考えられる。

その後、窒素雰囲気中にて、アニール時間を 5 分間、アニール温度を 100~600 °C に変化させた。アニール前は c 軸に配向しており、その配向性はアニール温度を高くするとさらに向上した。また、SEM による表面写真でも、低温処理域、中温処理域では、粒径に均一性がみられようになった。この配向性の向上と粒径の均一性により、結晶性が向上し、低温処理域、中温処理

域では温度が高くなると移動度が高くなり、抵抗率が減少した。キャリアの散乱機構としては、アニール温度が100~300 °Cではイオン化不純物散乱もしくは中性不純物散乱が、350~600 °Cでは粒界散乱が支配的に働き、アニール温度300~350 °Cにかけて、散乱機構が変化していると考察できる。可視域での平均透過率は、アニールをすることで少し下がるが、88%を超える高い値を得ることができた。

引用文献

- 1) 監修/澤田豊, 透明導電膜, (シーエムシー出版, 2006).
- 2) 南内嗣, 応用物理, **75**, (2006), 1218.
- 3) 日本学術振興会 透明酸化物光・電子材料第166委員会, 透明導電膜の技術, (オーム社, 2006).
- 4) M. Krunk, E. Mellikov, *Thin Solid Films*, **270**, (1995), 33.
- 5) 花田貴, 高恒柱, 八百隆文, 応用物理, **72**, (2003), 705.
- 6) J. Yoo, J. Lee, S. Kim, K. Yoon, I. J. Park, S. k. Dhungel, B. Karunakaran, D. Mangalaraj, J. Yi, *Thin Solid Films*, **480**, (2005), 213.
- 7) K. Sakurai, D. Iwata, S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, (1999), 2602.
- 8) K. Sakurai, D. Iwata, S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, (1999), 2602.
- 9) T. Tsurumi, S. Nishizawa, N. Ohashi, T. Ohgaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, (1999), 3682.
- 10) J. F. Chang, W. C. Lin, M. H. Hon, *Appl. Surf. Sci.*, **183**, (2001), 18.
- 11) D. Bao, H. Gu, A. Kuang, *Thin Solid Films*, **312**, (1998), 37.
- 12) R. Ghosh, G. K. Paul, D. Basak, *Mater. Res. Bull.*, **40**, (2005), 1905.
- 13) J. H. Lee, B. W. Yeo, B. O. Park, *Thin Solid Films*, **457**, (2004), 333.
- 14) J. H. Lee, B. O. Park, *Mater. Sci. Eng. B*, **106**, (2004), 242.
- 15) P. Nunes, A. Malik, B. Fernandes, E. Fortunato, P. Vilarinho, R. Martin, *Vacuum*, **52**, (1999), 45.
- 16) S. Y. Kuo, W. C. Chen, F. I. Lai, C. P. Cheng, H. C. Kuo, S. C. Wang, W. F. Hsieh, *J. Cryst. Growth*, **287**, (2006), 78.
- 17) 太陽光発電技術研究組合, 薄膜太陽電池の基礎と応用, (オーム社, 1999).
- 18) H. Ko, W. P. Tai, K. C. Kim, S. H. Kim, S. J. Suh, Y. S. Kim, *J. Cryst. Growth*, **277**, (2005), 352.
- 19) D. Song, A. G. Aberle, J. Xie, *Appl. Surf. Sci.*, **195**, (2002), 291.
- 20) X. Q. Wei, Z. Q. Zhang, M. Liu, C. S. Chan, G. Sun, C. S. Xue, H. Z. Zhuang, B. Y. man, *Mater. Chem. Phys.*, **101**, (2007), 285.
- 21) T. Yamamoto, T. Sakemi, K. Awai, S. Shirakata, *Thin Solid films*, **451**, (2004), 439.
- 22) S. S. Lin, J. L. Huang, D. F. Lii, *Mater. Chem. Phys.*, **90**, (2005), 22.
- 23) S. Major, A. Banerjee, K. L. Chopra, *Thin Solid Films*, **108**, (1983), 333.
- 24) N. Amin, T. Isaka, A. Yamada, M. Konagai, *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **67**, (2001), 195.
- 25) R. Groenen, J. Löffler, J. L. Linden, R. H. I. Schropp, M. C. M. van de Sanden, *Thin Solid films*, **492**, (2005), 298.