

スプレー熱分解法による SnO₂ 系透明導電膜の成長メカニズムの解明

小嶋 稔¹⁾・吉野 賢二²⁾・碓 哲雄³⁾

Crystal Growth Mechanism of Tin Dioxide Thin Film by Spray Pyrolysis Method

Minoru OSHIMA, Kenji YOSHINO and Tetsuo IKARI

Abstract

The dissociation energy of each SnO₂ (110), (101) and (200) surfaces have been investigated by using a molecular orbitals (MO) calculation, and compared with experimental data of XRD and SEM images. From the MO calculation results, the dissociation energy determined (200) > (101) > (110) surfaces. The highest dissociation energy was obtained the (200) surface. As a result, the (200) plane dominantly grew up with increasing film thickness and the calculation results for strength of dissociation energy indicated in good agreement with experimental data.

Keywords: SnO₂, crystal growth, molecular orbital calculation.

1. はじめに

太陽電池発電は、無尽蔵の太陽エネルギーを源としたクリーンなエネルギー源であり、石油価格の高騰に象徴されるエネルギー資源問題や顕在化している地球温暖化等の環境問題の解決に向けたキーテクノロジーとして期待されている。太陽電池は光から電気エネルギーへの半導体特有の量子効果による変換方法のため、火力発電や原子力発電のように、タービンや発電機などの可動部がなく、雑音や爆発、放射能漏れ、有毒ガスの発生危険性もなく無公害なクリーンエネルギーである¹⁾。

太陽電池用の透明導電膜は、光入射側では光生成キャリアの収集、表面反射損失低減、光閉じ込め効果を、裏面電極側ではn層と金属とのポテンシャル障壁低減や金属の拡散防止をそれぞれ目的としている。そのためには高導電性、高透過性、高均一性のテクスチャ構造を有することが求められる。それは、ジュール熱損失を低減するために低いシート抵抗値が必要であり、透明電極の電気抵抗は電池の直列抵抗損失として作用

するため、特に大面積の素子に対して、その変換効率に大きく影響を与える。また、入射光を光吸収層へ有効的に送るため吸収損失を少なく、かつ透過性により反射損失を低減させ、発電層内へ有効的に光を閉じ込めるために膜表面の形成が必要となる²⁾。

現在の透明導電膜の主流は、スズドープ酸化インジウム(ITO)である。しかし、ITOは300℃以上の高温下や腐食環境では導電性、光透過性が劣化するという問題がある。また、ITOは高価であるとともに資源として希少なインジウム(In)を主原料としており、近年の使用量の増大ともなう価格高騰や安定供給への要請から、その代替となる酸化物透明導電膜の登場が期待されている。そこで、資源量・価格ともに安定しているスズを主原料とした二酸化スズ(SnO₂)に注目した³⁾。

SnO₂は、バンドギャップが室温で3.0 eV以上の大きさを持つワイドバンドギャップ半導体で、結晶構造は正方晶系のルチル型構造を持つ。SnO₂系透明導電膜は、優れた化学的安定性を有し、高温酸化性雰囲気中での使用が可能な長所がある。しかし、ウェットエッチング加工が容易ではなく、低抵抗率薄膜を作製するためには高温成膜が必須である等の欠点がある。したがって、高温成膜に適する化学的成膜技術が幅広く採用されている。また、その用途としてSnO₂はIn₂O₃に比べて若干透明性に優れること、化学的・熱的に安定であること、膜面にテクスチャ構造を作りこめること、膜

1) 農学工学総合研究科大学院生

2) 電子物理工学科准教授

3) 電子物理工学科教授

の比表面積を高くできることなどの特性を利用して、太陽電池用の電極やガスセンサ用の材料として広く用いられている^{4,5)}。

作製方法として、スパッタリング法^{6,7)}、化学気相成長法 (CVD)⁸⁻¹⁰⁾、有機金属化学気相成長法 (MOCVD)¹¹⁾、ゾルゲル法^{12,13)}、スプレー熱分解法¹⁴⁻¹⁶⁾といった様々な作製方法が報告されている。本研究で行ったスプレー熱分解法の利点は、大気中で成膜が可能のため、高真空装置を必要とする MOCVD、スパッタリング法に比べて成膜行程が簡単で装置が安価であり、比較的短時間で大面積作製できることがあげられる。また、スパッタリング法のように作製の際に、プラズマによる膜へのダメージを受けるという欠点がないこともあげられる¹⁷⁾。

SnO₂系透明導電膜の研究において主にドーパントの濃度変化や基板温度の研究が数多く報告されているが膜厚の系統的変化は報告されている論文が少ない。また、F-doped SnO₂(FTO)薄膜自体のスプレーの論文多くは 80 年代~90 年代の論文数が多い。これは、1990 年ごろからアモルファス太陽電池用の透明導電板としての利用が始まったために注目を浴びたと考えられる⁴⁾。

スプレー法は化学的薄膜形成法の一つであり、加熱基板上で液相から固相が析出し、薄膜として堆積するプロセスである。霧吹き%の原理にも基づいて原料溶液を過熱された基板に向けて噴霧すると、溶媒の蒸発と溶質の熱分解・化学反応が起こり、薄膜が形成される。また、スプレー熱分解法は大気中での成膜が可能のためスパッタ法や真空蒸着法等に比べて工程が簡単で装置が安く、比較的多くの準備と時間を必要とせず簡単に作製できると%いう利点がある^{3,16)}。

図 1 にスプレー熱分解法の製膜プロセスを示す。

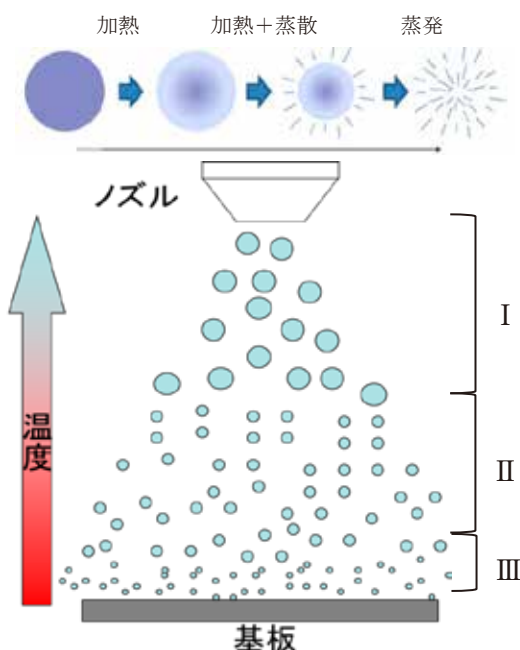


図 1 スプレー熱分解法の製膜プロセス

製膜プロセスとして①液滴相、②微液滴相、③ガス相の 3 過程を経て膜として成長すると考えられる。

I ……液滴相

スプレーノズルより吐出された水滴状の原料溶液はキャリアガスの影響やノズル先端部の形状より大きさが決まる。

II ……微液滴相

加熱している余熱に影響をうけ原料溶液中の溶媒が蒸発し水滴が微水滴状になる。

図 2 液滴相、微液滴相における原料の構造を示す。

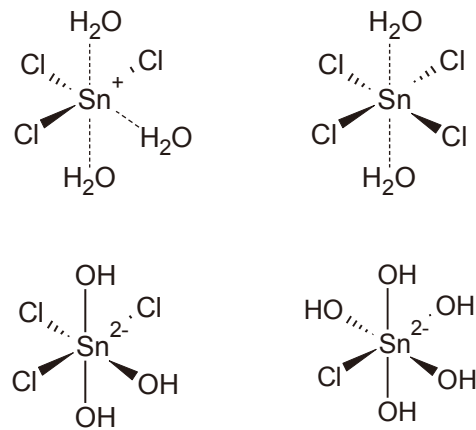


図 2 水溶液中でのスズ酸の分子構造

III ……ガス相

基板表面では微水滴中の溶媒が更に蒸発し原料を含むガス状態に変形してプレカーサーを生成している。

150°C付近において図 2 に挙げたスズ酸等の分子が脱水反応を起こしスズ酸化合物を形成する。その後、図 3 に示すような二量体から三量体の化合物が膜を形成するためのプレカーサーになると考えられる。

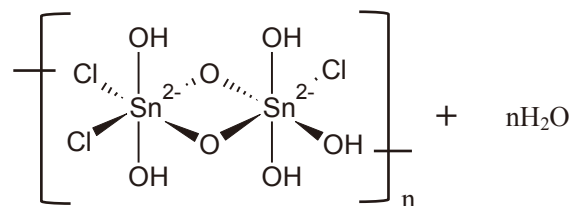
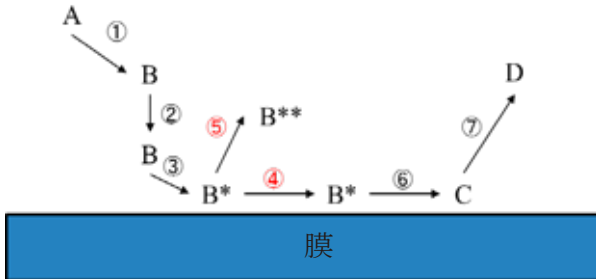


図 3 ガス相におけるスズ酸加物の分子構造

Mao¹⁸⁾らの研究によると、NMR の結果より SnCl₄・5H₂O を水溶液中に溶かすと SnCl₄(H₂O)₂ や SnCl₃(H₂O)₃⁺ 等の金属錯体として水溶液中に存在していることが報告されている。この結果よりスプレー熱分解中の溶媒中には SnCl_{6-n}(M)_n, n = 1, 2, 3, …… (M = HCl, OH⁻, H₂O) が存在し基板表面において脱水反応をおこし酸化

スズ化合物へと生成していると考えられる。

次に、スプレー熱分解法による製膜の際の成長方法を考える。スプレー熱分解法の薄膜成長モデルは CVD の製膜プロセスに近いと考えられ、図 4 にスプレー熱分解法における結晶成長モデルを示す。



A : 原料、B : 反応中間体、B* : 吸着物質、
B** : 離脱物質、C : 膜、D : 副生成物

図 4 スプレー熱分解法の結晶成長モデル

図 4 では供給原料の変遷をアルファベット順に示し、その際のプロセスを数字で示した。以下に膜が形成されるまでのプロセスを示す。

- ① 相反応を経て反応中間体 (B) が形成される。
- ② 反応中間体が基板表面に拡散していく。
- ③ 基板面に吸着する (B*)。
- ④ 吸着した反応中間体が、表面拡散する。
- ⑤ または、表面から離脱する (B**)。
- ⑥ 吸着した反応中間体が固体膜 (C) に変わる。
- ⑦ 副生成物 (D) が離脱する。

以上に挙げた原料材料の変遷により膜を形成する。製膜プロセス中において、④と⑤番の供給原料の表面拡散・離脱が膜形成において重要なプロセスと考えられる。そのため、この膜の形成を調べるために分子シミュレーションを行なった。

2. 実験方法

今回の実験においては、四塩化スズ水和物(SnCl₄·5H₂O)とフッ化アンモニウム(NH₄F)を用いて成膜を行なった。溶媒にはエタノール(C₂H₅OH)とメタノール(CH₃OH)をそれぞれ使用した。最初に、エタノール60 ml に四塩化スズ水和物を0.4 mol/lほど溶かしスターラーに10 minかける。次にメタノール40 mlにフッ化アンモニウムを17 mol%溶かしスターラーに10 minかける。その後それぞれを溶かした溶液を混ぜさらにスターラーにて10 min攪拌する。その後、この溶液をスプレーに用いる。実験条件としては、ヒータで500 °C に加熱したガラス基板の上に塗布量5 ml/min、塗布時間1 分、アニール時間5min、不純物として使用したF 添加濃度は前実験により得られた抵抗率のうち十分不純物が添加されていると考えられる17 mol% と固定し、塗布時間を

60 ~ 780 secと変化させて成膜した。

図5に各塗布時間とSEM測定より直接求めた膜厚の関係を示す。今回作製した試料の膜厚は塗布時間の増加と共に直線的に増加している。最終的な膜厚は塗布時間を60~780 secまで変化させることで70~1550 nmまで変化した。

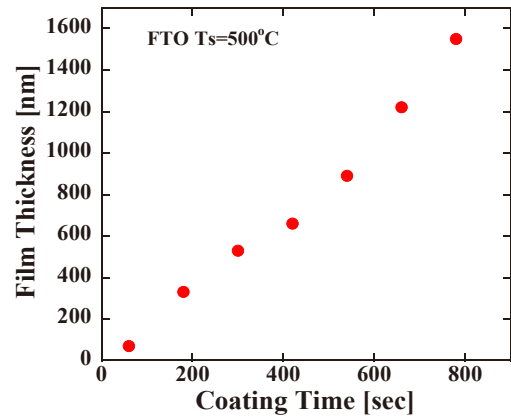


図 5 各成膜時間における膜厚変化

SnO₂ (FTO)は正方晶系に属するので、面間隔 d 、面指数(hkl)、 a 軸の格子定数は次式を満たす¹⁹⁾。

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

また、結晶粒サイズはXRD測定値より求めた半値幅 B (rad)、入射角の波長(ここでは銅の波長1.5406 Å)、反射角 θ (rad)との関係から次式で表される¹⁹⁾。

$$t = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta_B}$$

(2)式はSherrerの式と呼ばれる。

透明導電膜の重要なパラメータである透過率を測定した。透過性を調べるために、室温で透過率測定を行った。光源にハロゲンランプを用いて、モノクロメータにより単色光に分光を行い、サンプルに照射した。検出された透過信号はロックインアンプで増幅し、パーソナルコンピュータに出力した。

走査電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) は、バルク試料を評価するのに最も重要な電子顕微鏡である。電子プローブを試料に照射すると、個々の電子は、持っている運動エネルギーを失うまで試料の構成原子と衝突および散乱を繰り返しながら試料内部へと侵入する。その結果、反射電子、一次電子、オーージェ電子、連続X線、特性X線などの量子が放出される。SEMではこのとき発生した二次電子、および反射電子を利用して像の形成を行う。電子銃から発生した電子ビームを加速後、1-3段階でビームを収束させ、最終的な電子プローブを得る。このプローブを試料表面で走査させる²⁰⁾。

電気特性を調べるために、室温でホール測定を行った。測定には、薄膜測定に適している Van der Pauw法を用いた。小さな試料でも測定が可能で、電極間の距離等の幾何学測定が不要、しかも幾何学的配置による誤差を生じないなどの利点がある。オーミック性電極にはInを使用し、真空蒸着法を用いて作製した。

分子シミュレーションにより表面拡散・離脱の反応を解析するために分子軌道法(MOPAC)による計算を行った。MOPACは主として化合物の電子状態、最適構造、生成熱、反応過程、振動解析、熱化学諸量などの化学的精度を目指して半経験的分子軌道法で計算するためのプログラムである^{21, 22)}。図6に本研究の計算に用いた結晶モデルを示す。結晶のモデルは各結晶面を表面とし、クラスターユニットの周期性を利用した。これはクラスターユニットに2次元の周期境界条件を設定しほかのユニットからの影響を考慮するためである。作製した結晶モデルから原子を引き抜き、その際のエネルギーの変化を解離エネルギーと定義し各結晶面で比較する。

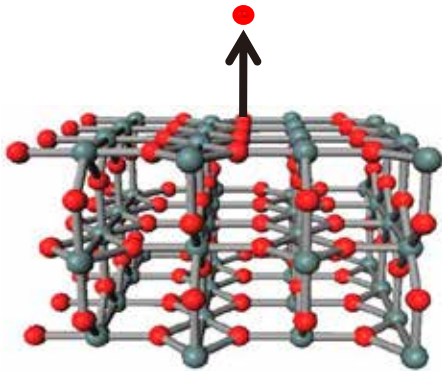


図6 解離エネルギーの結晶モデル

MOPACの精度として以下の表に示す。SnO₂の格子定数 (*a*軸: 4.7381 Å、*c*軸: 3.1871 Å)²³⁾と計算結果を比較するとPM3において1%以下の誤差となった。実験値と比べると極めて近い値を示しており、十分シミュレーションを行えるレベルと思われる。

表1 各ハルミトニアンにおける結晶パラメータ

	PM3	PM6
<i>a</i> 格子定数 [Å]	4.7582 [0.43%]	4.9371 [4.20%]
<i>c</i> 格子定数 [Å]	3.189 [0.06%]	3.5002 [9.83%]
O-Sn-O [°]	77.3 [1.02%]	72.9 [6.66%]

3. 実験結果と考察

X線回折より、スプレー熱分解法で作製した膜厚が100~1,500 nmの試料の結晶構造および格子定数、粒径を求めた。各膜厚でのXRDスペクトルを図7に示す。図7内の最下部に示したスペクトルはSnO₂のICDDカ

ードのデータ²³⁾であり、括弧内は面指数を表している。

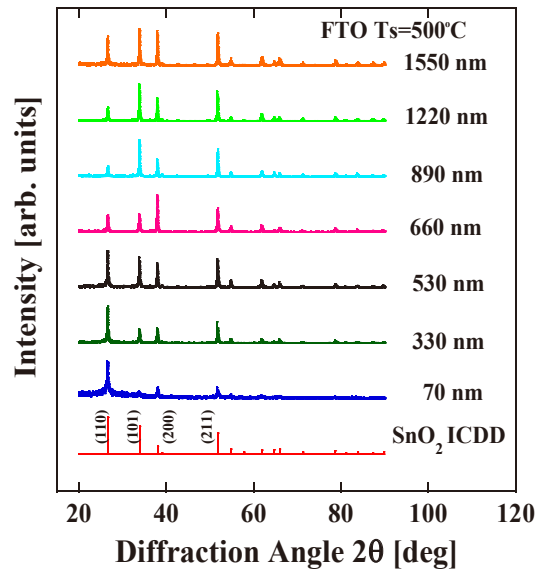


図7 各膜厚におけるXRDスペクトル

図7より、作製したすべての試料において(110)、(101)、(200)、(211)面のピークが確認できた。SnO₂のICDDカードと比較して、ピーク位置が一致したことにより本実験で作製した試料はSnO₂と同定した。塗布時間の増加に伴い膜厚が増加したために膜の配向性に変化が起こった。比較的膜の薄いFTO薄膜では(110)面に配向しているが、膜厚を厚くすると(110)面の強度が低下し、(101)、(200)面の強度が強くなる傾向を示した。膜厚の変化に伴う配向性の変化はその他の論文²⁴⁾でも確認されるが、SnO₂の優先的な配向は原料、溶質濃度、溶液の供給量、スプレーガス圧、基板温度等に影響を受ける²⁵⁾。

図8に試料の格子定数を示す。*a*軸は(110)、(310)、(330)面を*c*軸は(110)、(202)、(222)面を用いて求めた格子定数において全てのサンプルで変化はみられず、SnO₂の格子定数 (*a*軸: 4.7381 Å、*c*軸: 3.1871 Å)²³⁾と一致した。

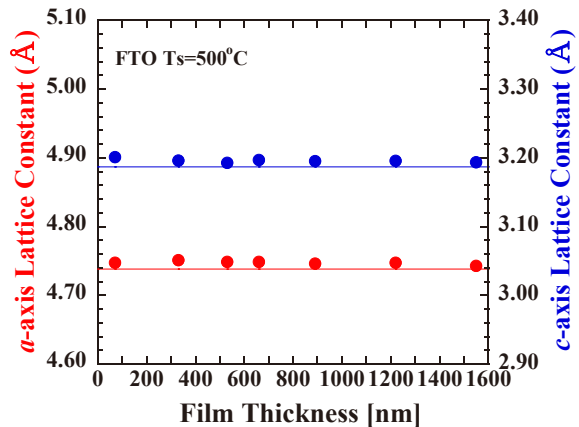


図8 各膜厚における格子定数

図9に塗布時間が60~720 secの試料の粒径を示す。粒径は塗布時間の増加に伴い大きくなる傾向を示し、粒径は約27~34 nmの間で増加した。他の論文²⁶⁾でも膜厚の増加に伴い粒径が大きくなるという報告がある。これはFTO薄膜が結晶化していく過程で初期の段階では粒径が小さいが膜厚の増加とともに粒径は大きくなっているためと考えられる²⁷⁾。

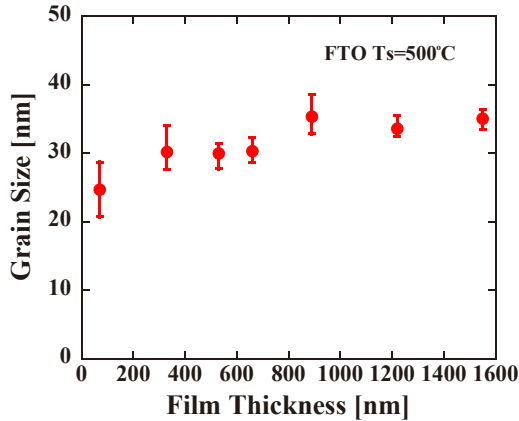


図 9 各膜厚における粒径

次に、X線回折パターンにより膜の配向性を定量的に評価するために、組織係数 T. C. (Texture Coefficient) を使用して評価した。次式に T. C.を示す。

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\frac{1}{N} \sum_{h'k'l'} I(h'k'l')/I_0(h'k'l')}$$

ここで、 $I(hkl)$ は (hkl) ピークの実測 X線回折強度、 $I_0(hkl)$ はICDDファイル中に記載されている標準X線回折強度を示す。

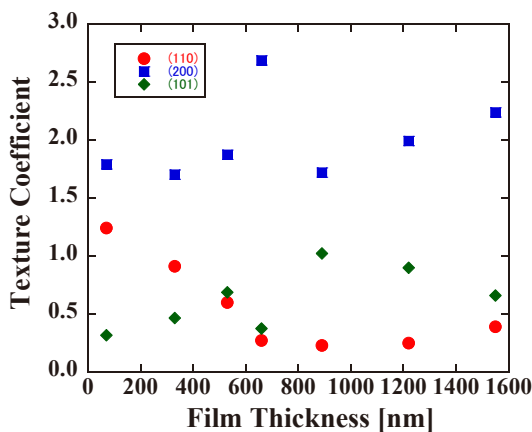


図 10 各膜厚における Texture Coefficient

図 10 に各膜厚における配向性の変化を示す。(110)面は熱力学的に安定な面であるため、製膜初期においては配向性が高い。その後の(110)面の低下については、基板は1分間のスプレーの後に5分間のアニール時間

を設けているため基板温度の低下によるものとは考えにくい。そこで、分子シミュレーションの結果より各面での解離エネルギー(D_0)を計算した。図 11 に SnO₂(110)面における解離エネルギーを示す。各結晶面で計算を行なった結果として、(110)面の D_0 は $\Delta H = -178.3$ [kcal/mol]となった。(110), (200)面の D_0 は $\Delta H = -224.7$ [kcal/mol], $\Delta H = -269.7$ [kcal/mol]となり解離エネルギーは(200) > (101) > (110)面の順番に大きくなっている。この結果より SnO₂の製膜時間が長くなるにしたがって、最表面の原子の離脱や拡散の少ない(200)面や(101)面が優先的に成長したと考えられる。解離エネルギーが(200) > (101) > (110)の順に低下する理由としては(200), (101)面の表面はステップ、キック構造を持っているため結晶成長が促進されるが(110)面はフラットな面のため成長しにくい。この結果より、配向性の変化は SnO₂の成長メカニズムに原因があると考えられる。

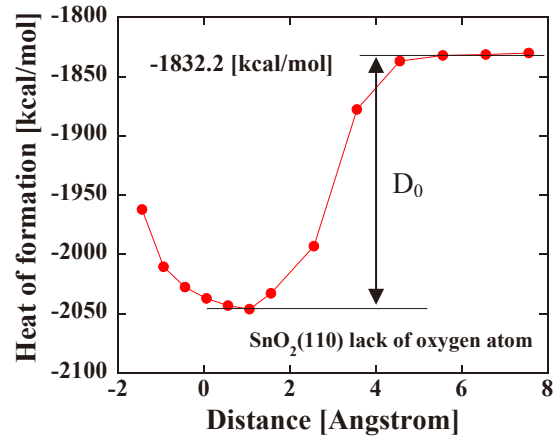


図 11 SnO₂(110)面における解離エネルギー

スプレー熱分解法で作製した各塗布時間の試料の断面SEM写真と表面SEM写真を図 12 に示す。表面SEM写真より、作製した各膜厚の試料の粒径を観察した。

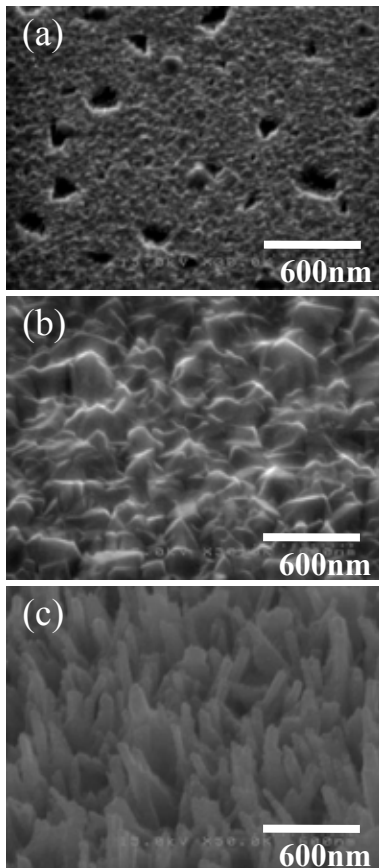


図 12 各膜厚における FTO 薄膜の SEM 画像
(a):70 nm, (b):660 nm, (c):1550 nm

塗布時間が 60 sec の試料では膜表面に穴状の凹みが所々に観察される。塗布時間が 180 sec の試料では先ほど観察された穴のような凹みは観察されず SnO₂ 特有のテトラ構造が観察される。塗布時間が 300, 460 sec と増加すると膜表面の粒径が成長し大きくなっている。塗布時間が 540 sec 以上の試料では、粒界が角張り、基板に対して結晶が垂直に成長しているように観察され、柱状の結晶も確認でき試料表面の凹凸が激しくなる。これは膜の成長過程として、最初に基板表面に種結晶となる小さな結晶が所々に現れ、次に結晶が基板に対して水平に成長し、その後結晶が 3 次元的に成長していると考えられる²⁷⁾。そのため膜厚が 100 nm 以下のとき膜では結晶の 2 次元的な成長が終わっておらず表面に穴状の凹みを観察することができ、その後膜厚を増加させるとロッドのように柱状の結晶成長を行なったと考えられる。この結果は、分子シミュレーションにより明らかになったように結晶の成長方向に優先性があるために起こったと考えられる。

図 13 に作製した膜厚が 70~1550 nm の試料の垂直型の透過率を示す。図 13 より、作製した膜厚が 70~1550 nm へと増加するに伴い短波長側、長波長側での透過率

の減少が起こった。可視透過域をみても膜厚の増加に伴い僅かに減少している。長波長側の透過率の減少は膜厚が増加したために、光路が長くなりそのぶん余計にプラズマ反射・吸収が大きくなったと考えられる。

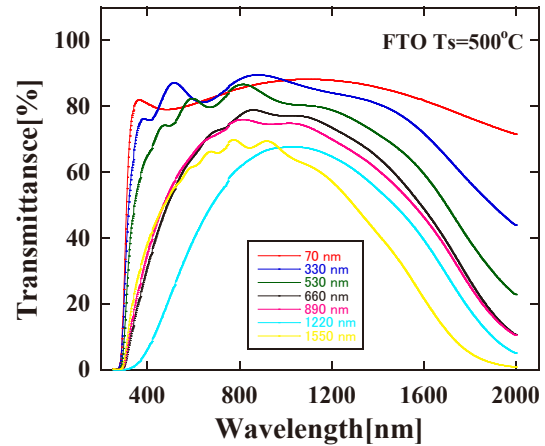


図 13 各膜厚における直進光透過率

図 14 に作製した膜厚が 70~1550 nm の試料の積分球型の透過率を示す。図 14 より、膜厚が 70~1550 nm を増加するに伴い長波長側での透過率の減少が起こったが短波長側はそれ程減少しなかった。可視透過率をみても膜厚の増加によりわずかに減少している。長波長側の透過率の減少は垂直型の透過率とほぼ変化がないが、短波長側の透過率は垂直型の透過率より高い。この結果は、SEM の表面を観察すると膜厚が増加し膜表面で柱状のような結晶成長が起きており表面の凹凸が大きくなっている。このため垂直型の透過では短波長側の光が膜表面で散乱を受け減少したと考えられる。

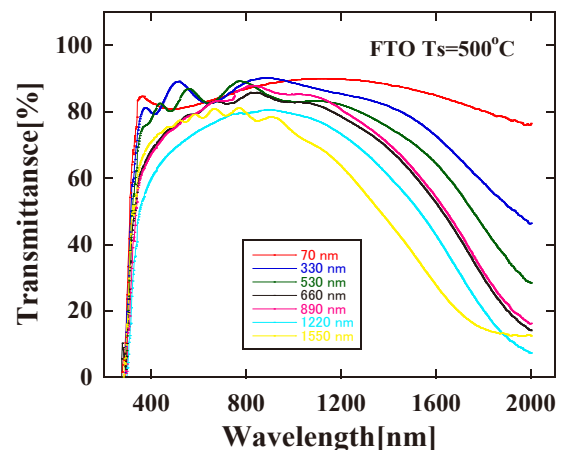


図 14 各膜厚における全光透過率

そこで、表面モフォロジーによる散乱特性について垂直型と積分球の透過より求めたヘイズ率を図 15 に示す。ヘイズ率の式を以下に示す。

$$Hz = \frac{(T_t - T_v)}{T_t} \times 100$$

T_t は全光透過率, T_v は直進光透過率を示している。膜厚の増加に伴いヘイズ率も増加している。これは、膜表面での凹凸が大きくなり入射した光が膜表面で散乱されたと考えられる。

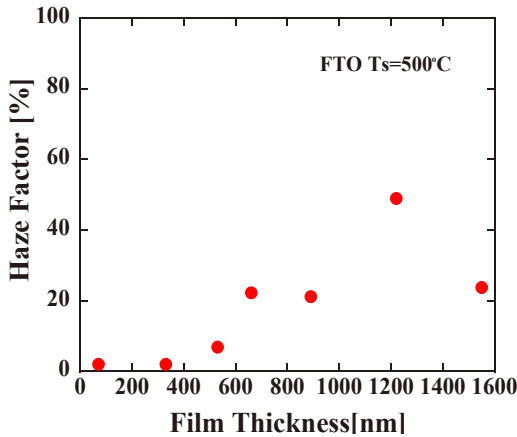


図 15 各膜厚におけるヘイズ率

図 16 に膜厚 70~1550 nm の試料の吸収率を示す。この吸収率は入射した光を 100%としてそれから透過率、反射率を引いたものを使用している。膜厚が増加すると長波長側での吸収率が増加している。長波長側での吸収は自由電子の吸収に起因すると考えられる。そこで、以下にプラズマ周波数 ω_p の式を示す²⁸⁾。

$$\omega_p^2 = \frac{nq^2}{\epsilon m^*}$$

式はキャリア濃度 n の関数になっており、 q はキャリアの電荷、 ϵ は誘電率である。文献⁴⁾より誘電率 4.0、有効質量 $0.4 m^*$ を用いて計算を行うと、プラズマ波長は約 $1.8 \mu\text{m}$ が得られた。この値は塗布時間 780 sec で作製した FTO 薄膜の吸収スペクトルが最大となる波長と同じ値を示している。この結果、図 16 で観察される吸収はプラズマ共鳴吸収であると考えられ、この波長を境に吸収率が極大を取り、反射率は増大傾向を示す。

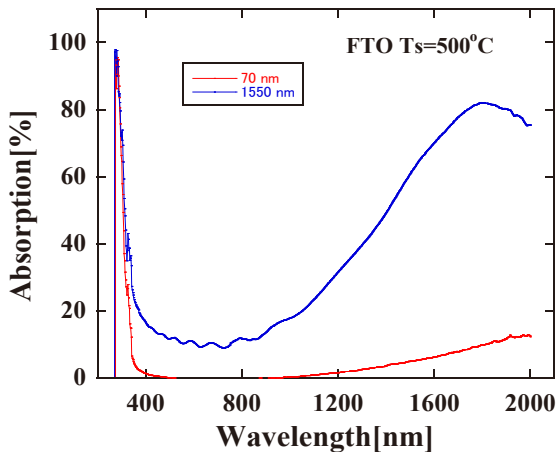


図 16 各膜厚における吸収率

図 17 に作製した膜厚が 70~1550 nm の試料の抵抗率、キャリア濃度を示す。作製した試料の膜厚が 70 ~1550 nm に増加してもキャリア濃度はほぼ変化しない。図 18 に作製した膜厚が 70 ~1550 nm の試料の移動度を示す。膜厚の増加に伴い移動度も増加し膜厚が 660 nm で試料の移動度が $34 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が最大となり、その後膜厚が増加しても移動度に変化はみられなかった。

Fukano らの報告²⁹⁾では、膜厚が 180~420 nm では膜厚が増加するに伴い移動度は増加し、キャリア濃度は減少している。しかし、飯田らの報告³⁰⁾では膜厚が 100~400 nm では膜厚が増加するに伴い移動度は増加し、キャリア濃度は変化していない。移動度が増加する原因は、膜厚の増加に伴い、結晶性が改善され、粒径が増大し、粒界散乱の影響が小さくなるために、移動度が増加したと考えられている。本実験で作製した膜厚が 70 ~1550 nm の試料でも移動度が増加している。この原因は、飯田らの報告のように膜厚の増加に伴い結晶性が改善され粒径が増大し、粒界散乱の影響が小さくなったために移動度が増加したと考えられる。

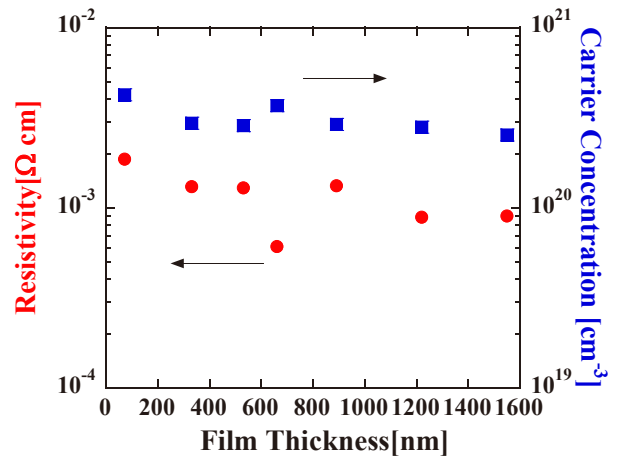


図 17 各膜厚における抵抗率とキャリア濃度

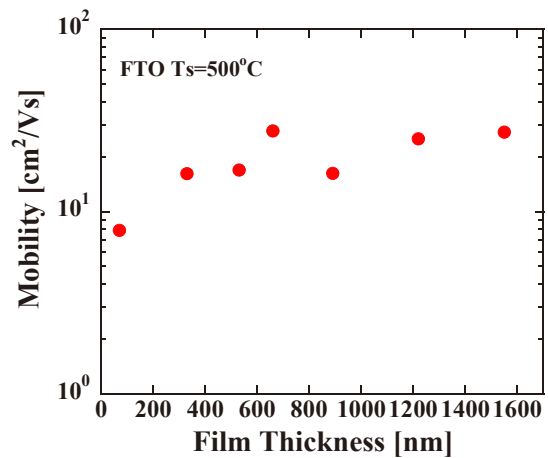


図 18 各膜厚における移動度

4. 結論

基板温度 500 °C, 塗布量 5 ml/min で不純物量は一定で塗布時間を変化させて作製した。塗布時間の増加に伴い膜厚が増加したために膜の配向性に変化が起こった。比較的膜の薄い FTO 薄膜では(110)面に配向しているが、膜厚を厚くすると(110)面の強度が低下し、(101), (200)面の強度が強くなる傾向を示した。分子軌道計算より求めた解離エネルギーは(200) > (101) > (110)面の順番に大きくなる傾向を示した。この結果より SnO₂ の製膜時間が長くなるにしたがって、膜最表面の原子の離脱や拡散の少ない(200)面や(101)面が優先的に成長したと考えられる。SEM による観察より膜の成長過程として、最初に基板表面に種結晶となる小さな結晶が所々に現れ、次に結晶が基板に対して水平に成長し、その後結晶が 3 次元的に成長していると考えられる。また、膜厚が増加すると膜表面で柱状のような結晶成長が起きており表面の凹凸が大きくなっている。このため垂直型の透過では短波長側の光が膜表面で散乱を受け減少したと考えられる。その結果、膜厚の増加に伴いヘイズ率が増加している。さらに、膜厚が増加すると長波長側での吸収率が増加している。プラズマ周波数の計算の結果、長波長側で観察される吸収はプラズマ共鳴吸収であると考えられる。ホール測定より作製した試料の膜厚が 70~1550 nm に増加してもキャリア濃度はほぼ変化せず、移動度は増加した。移動度が増加する原因は、膜厚の増加に伴い、結晶性が改善され、粒径が増大し、粒界散乱の影響が小さくなるために、移動度が増加したと考えられる。

参考文献

- 濱川圭弘, 太陽電池, (コロナ社, 2004).
- 小長井誠, 薄膜太陽電池の基礎と応用-環境にやさしい太陽光発電の新しい展開-, (オーム社, 2001).
- T. Kawashima, K. Goto, K. Kobayashi, Fujikuragihou, **110** (2006) 32-36.
- 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(改訂 2 版), (オーム社, 1999).
- 監修/澤田豊, 透明導電膜 II, (シーエムシー出版, 2007).
- I. H. Kim, J. H. Ko, D. Kim, K. S. Lee, T. S. Lee, J. h. Jeong, B. Cheong, Y. J. Baik, W. M. Kim, Thin Solid Films, **515** (2006) 2475-2480.
- Y. H. Choi, S. H. Hong, Sensors and Actuators B, **125** (2007) 504-509.
- S. Tamura, T. Ishida, H. Magara, T. Mihara, O. Tabata, T. Tatsuta, Thin Solid Films, **343-344** (1999) 142-144.
- J. B. Yadav, R. B. Patil, R. K. Puri, Vijaya Puri, Materials Science and Engineering B, **139** (2007) 69-73.
- T. H. Fang, W. J. Chang, Applied Surface Science, **220** (2003) 175-180.
- S. Zhao, P. Wei, S. Chen, Sensors and Actuators B, **62** (2000) 117-120.
- A. P. Rizzato, L. Broussous, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, A. F. Craievich, J. Non-Crystalline Solids, **284** (2001) 61-67.
- C. H. Han, S. D. Han, J. Gwak, S. P. Khatkar, Materials Letters, **61** (2007) 1701-1703
- M. Soliman, M. M. Hussein, S. El-Atawy, M. El-Gamal, Renewable Energy, **23** (2001) 463-470.
- K. S. Ramaiah, V. S. Raja, Applied Surface Science, **253** (2006) 1451-1458.
- T. Fukano, T. Motohiro, Solar Energy Materials & Solar Cells, **82** (2004) 567-575.
- 金子正治, 透明導電膜, (シーエムシー出版, 1999).
- X. A. Mao, X. Z. You, and A. B. Dai, Inorganica. Chimica. Acta., **156**, (1989) 177-178.
- カリティ, 松村源太郎訳, 新版 X 回折要論, (アグネ, 1980).
- 日本電子顕微鏡学会関東支部, 走査電子顕微鏡の基礎と応用, (共立出版, 1983).
- 分子軌道法 MOPAC ガイドブック-3 訂版-, 平野恒雄, 田辺和俊編, (海文堂出版, 1998).
- J. J. P. Stewart, J. Mol. Modeling **13**, (2007) 1173-1213.
- ICDD No.00-041-1445.
- E. Elangovan, M. P. Singh, and K. Ramamurthi, Materials Science and Engineering B, **113** (2004) 143-148.
- A. V. Moholkar, S. M. Pawar, K. Y. Rajpure, and C. H. Bhosale, Materials Letters, **61** (2007) 3030-3036.
- E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta, and K. L. Chopra, J. Applied Physics, **53** (1982) 1615-1621.
- K. Murakami, K. Nakajima, and S. Kaneko, Thin Solid Films, **515** (2007) 8632-8636.
- S. Shanthi, C. Subramanian, and P. Ramasamy, Crystal Research and Technology, **34** 1037-1046.
- T. Fukano, and T. Motohiro, Solar Energy Materials and Solar Cells, **82** (2004) 567-575.
- 飯田英世, 三宿俊雄, 伊藤厚雄, 加藤光明, 林豊, 電学論 A, **108** (1988) 543-550.