

スプレー熱分解法による FTO 系透明導電膜の作成

小嶋 稔¹⁾・竹元 裕仁²⁾・吉野 賢二³⁾・碓 哲雄⁴⁾

Growth of FTO transparent conductive films deposited by spray pyrolysis method

Minoru OSHIMA, Yujin TAKEMOTO, Kenji YOSHINO and Tetsuo IKARI

Abstract

Transparent conducting thin films of fluorine-doped SnO₂ (FTO) were deposited on glass substrates by spray pyrolysis technique in order to find out the effect of solution concentration. These films were prepared using various fluorine concentrations from 0 to 5 mol%. The films were all polycrystalline with tetragonal crystal structures. The best electro-optic properties, average transmittance of 82 % and resistivity of $1.4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$, carrier concentration of $6.2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, mobility of $7.1 \text{cm}^2/\text{Vs}$, were achieved with fluorine doing concentration of 4 mol% at substrate temperature of 500 °C.

Key words:

FTO, Spray pyrolysis method, Transparent conducting film, Electrical resistivity

1. はじめに

世界的なエネルギー危機の観点から、21世紀における人類の持続可能な発展のために、地球環境に付加を与えることなく経済的で高性能なクリーンエネルギーの生産技術が求められている。太陽電池はその代表的選手であり、日本ではすでに30万kWの市場導入が達成され、その生産量は世界最高となっている。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からである²⁾。

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

また、特に近年では、パーソナルコンピュータのモニターとして従来使用されてきたCRTから薄型軽量で消費電力の少ない液晶ディスプレイが主流になってきている。また携帯電話、電子手帳などの携帯用小型機器への応用を中心に増加してきており、同時に画素電極として使用される透明導電膜の需要が急速に拡大してきている。デバイス構造上、透明電極が不可欠になり、透明電極の開発が活発化している。それに伴い、透明電極のデバイス適合化と低価格に対する要求が高まっている^{3,4)}。

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°C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に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酸化スズ (SnO_2) に注目した⁵⁾。

SnO_2 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。 SnO_2 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、低抵抗率薄膜を作成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 SnO_2 は In_2O_3 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^{6,7)}。

作成方法として、スパッタリング法^{8,9)}、化学気相成長法 (CVD)^{10,11,12)}、有機金属化学気相成長法 (MOCVD)¹³⁾、ゾルゲル法^{14,15)}、スプレー熱分解法^{16,17,18)}といった様々な作成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な

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成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成の際に、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¹⁹⁾。

本研究では、スプレー熱分解法を用いて F-doped SnO_2 薄膜の作成を行った。今回、原料液を加熱されたガラス基板上にフッ素濃度を変化させながら、大気中で FTO 薄膜を作成した。その後、X線回折、透過測定、走査電子顕微鏡、Hall 測定を行い透明導電膜としての評価を行った。

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空間または基板上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成できるという利点がある^{6,19)}。

2. 実験方法

スプレー熱分解法により FTO 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 5 ml/min、塗布時間 1 分、不純物として使用した In 濃度を 0~5mol% まで変化させて作成した。

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、 $K_{\alpha 2}$ の解析処理を行い、ICDD との比較検討を行った。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。

SnO_2 (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²⁰⁾。

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

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²⁰⁾。

$$t = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta_B} \quad (2)$$

(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。SEMで試料の拡大像を得る機構は、細く絞った電子線を試料上で走査させ、かつ像再生側では陰極線管 (CRT) 内の電子ビームを蛍光面に走査させ、両者の同期をとることで像の形成が行われる。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²¹⁾。

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成した。

3. 実験結果と考察

作成したFTO薄膜の構造を調べるためにX線回折に

よる評価を行った。Fig. 1にフッ素の濃度を変化させたときのX線スペクトルを示す。作成したサンプルは、SnO₂のICDDカードと比べ、回折ピーク位置とICDDの主なピーク位置(110)面、(101)面、(200)面、(211)面の一致から正方晶ルチル型の多結晶のSnO₂薄膜と同定した。また、フッ素をドーブしてもICDDのスペクトルピークと一致しSnO₂薄膜と判断した。今回、作成したすべての試料で(110)面に大きく配向している²²⁾。しかし、フッ素添加量を増加することで(200)面の強度が徐々に大きくなる傾向がみられた。これは、他の論文でもフッ素をドーブしたSnO₂薄膜では、(200)面の強度が大きくなり配向していると報告されている^{23, 24)}。これは、フッ素をドーブすることで膜の成長速度が変化しているため各面の配向に影響を与えていると考えられる。

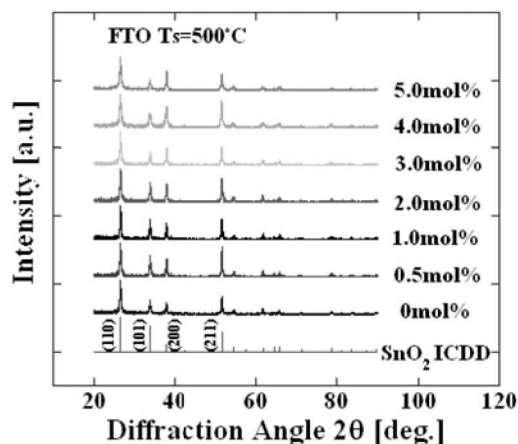


Fig. 1 各フッ素濃度におけるXRDスペクトル

そこで、(200)面の強度を他の面の強度と比較した。Fig. 2に(110)面、(101)面、(211)面に対する(200)面の配向性を示す。各面に対する配向は、フッ素添加量が増加するほど大きくなっていることを示している。次に格子定数と粒径をFig. 3とFig. 4に示す。X線回折より求めた格子定数はフッ素添加量が増加してもICDDの値(a 軸 4.738 Å, c 軸 3.187 Å)²⁵⁾とほぼ同じであった。これは、SnO₂薄膜内の酸素空孔による格子のひずみの発生を、ドーブしたフッ素が酸素空孔と置換して補っていると考えられる。また、酸素のイオン半径は約0.146 nmでフッ素のイオン半径は約0.133 nmほどでほぼ同じであり、スズとフッ素の結合エネルギーとスズと酸素の結合エネルギーの値がほぼ同じであるため、

酸素空孔とフッ素の置換による格子のひずみは考えにくい²⁶⁾。シェラーの式より求めた粒径は約 20~30 nm であった。

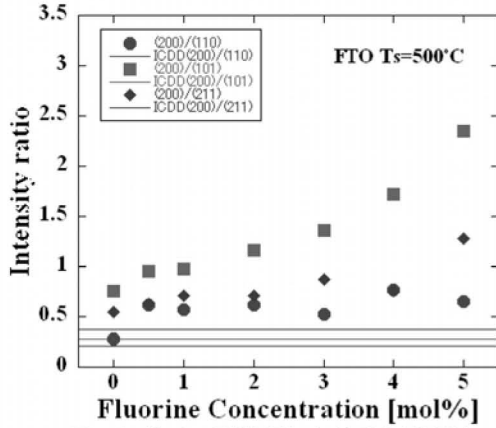


Fig. 2 各フッ素濃度における(200)面と各面の強度比

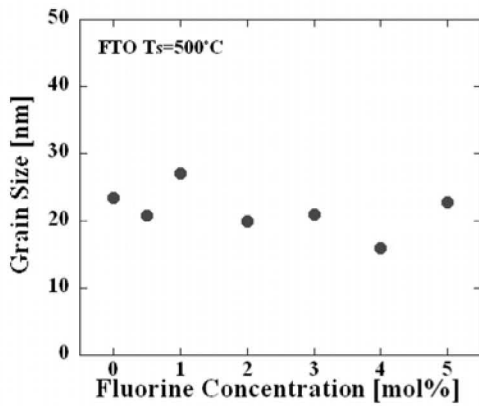


Fig. 3 F 濃度ごとの粒径

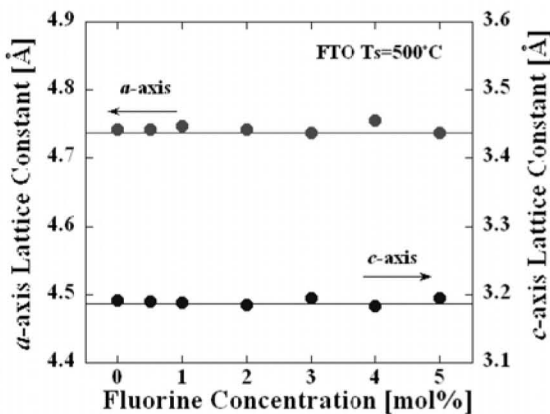


Fig. 4 各フッ素濃度における格子定数

FTO 薄膜の透過性を調べるために波長 200 nm から 2 μm の範囲で透過測定を行った。透過測定の結果を Fig. 5 に示す。一般的に SnO₂ のバンドギャップは室温で 3.8 eV 以上で、波長にすると 300 nm 以下である。本研究で作成した試料のすべてが 300 nm で透過率が減少しているのは基板のガラスによる吸収と考えられる。透明導電膜は紫外線・赤外線領域では光を吸収・反射し、可視光域でのみ光を透過する。可視光透過窓の短波長側の閾値は物質固有のエネルギーギャップによって定められ、長波長側の閾値はキャリア濃度の関数であるプラズマ周波数によって決まる⁶⁾。フッ素をドーピングすると長波長域での透過率が低下している。これは、フッ素をドーピングすることでキャリア濃度が増加し、プラズマ周波数が可視光域側へシフトしたと考えられる。

次に可視光域 400~800 nm 波長でのガラス基板付きの平均透過率を Fig. 6 に示す。フッ素をドーピングしていない SnO₂ 薄膜で透過率が 88%ほどあり、その後フッ素をドーピングするとわずかに透過率が低下する。これは、フッ素をドーピングすることで膜表面の粒径が大きくなったため、光が膜表面で散乱を受けて透過率の低下につながったと考えられる。3 mol% のとき平均透過率が 80 %を下回ってしまうがこれはガラス基板も含めた平均透過率のためガラスの反射率等を引くとほとんどの試料で 80 %以上であるといえる。

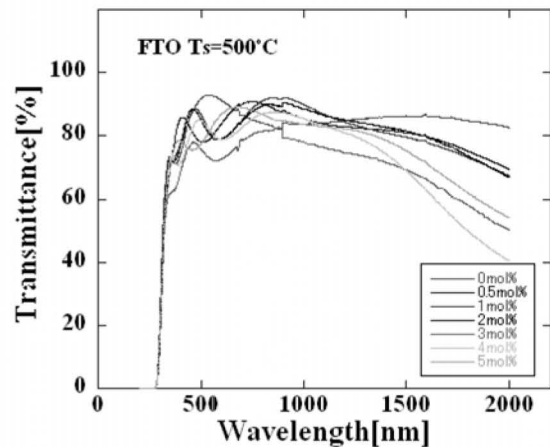


Fig. 5 F 濃度ごとの FTO 薄膜の透過スペクトル

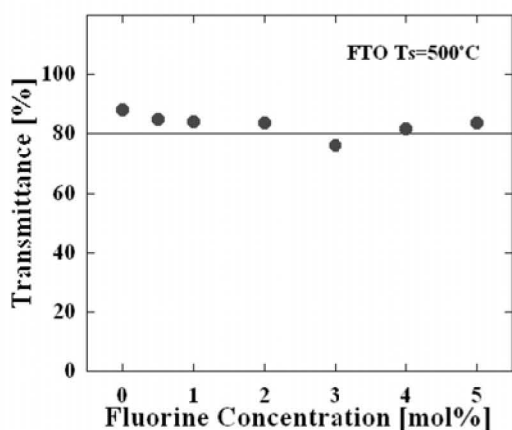


Fig. 6 F 濃度ごとの FTO 薄膜の可視域での平均透過率

FTO 薄膜の表面形態と断面構造を調べるために SEM による観察を行った。Fig. 7 に、SEM による FTO 薄膜の表面写真を示す。

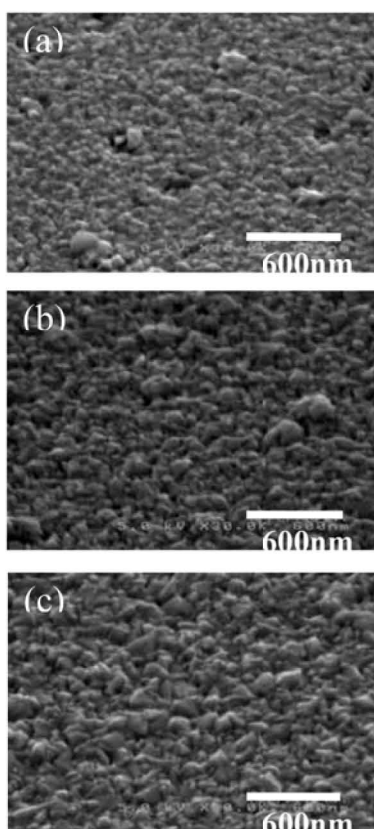


Fig. 7 F 濃度ごとの FTO 薄膜の SEM 画像
(a):undoped, (b):0.5mol%, (c):4.0mol%

SEM は試料を 45 度傾けた状態で観察している。SEM 画像中の白線の長さは 600 nm である。undoped とフッ素添加量 0.5 mol% から 5 mol% ドープさせた FTO 薄膜

の表面を観察すると、粒径はフッ素添加量を増加することで大きくなった。SEM の表面写真より測定した粒径は undoped のとき約 60 nm ほどで、ほとんど同じ大きさの粒径がそろっている。フッ素 0.5 mol% から 2 mol% の時は約 90 nm の大きさで、ところどころに 90 nm より大きい粒径が観察される。フッ素 3 mol% 以上ドープしたときは、約 120 nm であった。

次に Fig. 8 に SEM 断面図を示す。膜厚は 240 nm ~ 200 nm ほどであった。膜断面の粒径より試料表面での粒径の大きさが大きくなっている。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表面での粒径は大きくなっていると考えられる²⁷⁾。また、一般的に基板上に薄膜を形成する場合、基板と薄膜間に構成元素や格子定数の不整合が存在するため、基板界面近傍での薄膜物性は一樣ではなく膜厚に依存する。CVD 法により作成した薄膜の膜厚と電気的特性の関係は膜厚が約 300 ~ 400 nm ほどでほぼ一定の値となると報告されている^{28, 29)}。

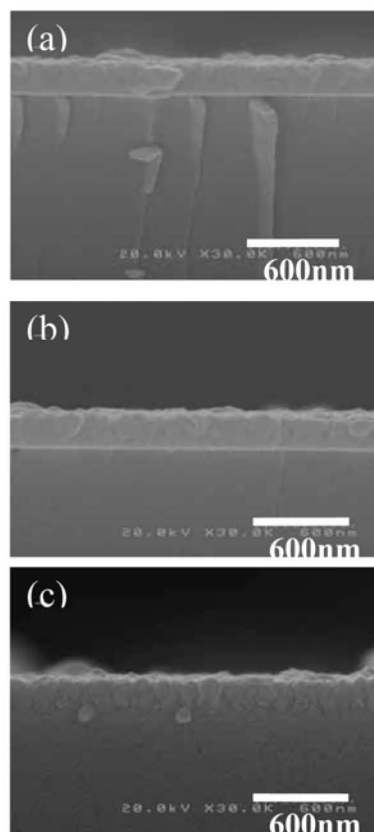


Fig. 8 F 濃度ごとの FTO 薄膜の断面画像
(a):undoped, (b):0.5mol%, (c):4.0mol%

FTO 薄膜の電気的特性を調べるためにホール測定により抵抗率、キャリア濃度、移動度を求めた。Fig. 9 に各濃度における FTO 薄膜のホール測定による抵抗率とキャリア濃度を示す。フッ素添加濃度を 0 から 5 mol% まで変化させると、キャリア濃度が高くなり抵抗率が減少した。このためフッ素が抵抗率を減少させるための欠陥として作用していると考えられる。さらに、Fig. 10 に各濃度における FTO 薄膜のホール測定による移動度を示す。移動度はフッ素をドーピングしても、ほぼ変化がなく一定の値となった。これにより抵抗率の減少にはキャリア濃度が主に起因していると考えられる。

キャリア濃度の増加の原因に塩素の存在も考えられるが、塩化物を原料とする CVD などの気相成長法では、塩素とフッ素が共存する場合でもフッ素のみが取り込まれることがある。これは、Sn-F 結合が Sn-Cl 結合に比べて安定であることや Cl のイオン半径(0.17 nm)に比べて F のイオン半径(0.13 nm)のほうが O^{2-} (0.13 nm)に近いので、 SnO_2 格子内で塩素よりもフッ素の方が安定であると考えられるためである。また、原料中に含まれる塩素は膜中に残存しやすいが、塩素は 550 °C 以上の高温領域では十分に膜内からの脱離反応が進行する。そのため、基板温度 500 °C の本実験においても同様に塩素の脱離反応が進行していると考えられる²⁹⁾。

ホール係数よりサンプルはすべて n 型を示したので、欠陥として考えられるのは酸素サイトのフッ素 (F_o)、スズサイトのフッ素 (F_{Sn})、酸素空孔 (V_o) などである³⁰⁾。

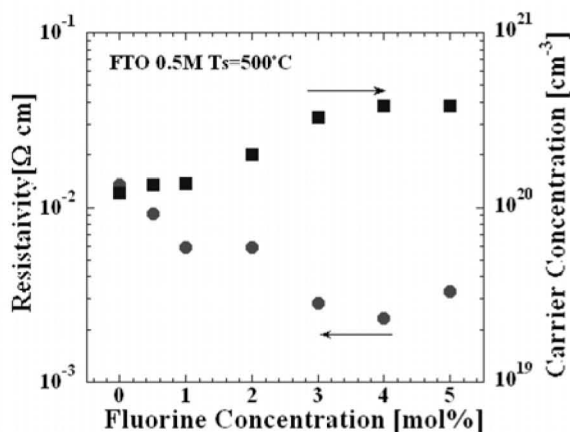


Fig. 9 各フッ素濃度における抵抗率とキャリア濃度

一番低い抵抗率は、 1.4×10^{-3} [$\Omega \cdot cm$]とフッ素濃度 4 mol%ドーピングしたときで、そのときのキャリア濃度は $6.2 \times 10^{20} cm^{-3}$ 、移動度 $7.1 cm^2/Vs$ であった。

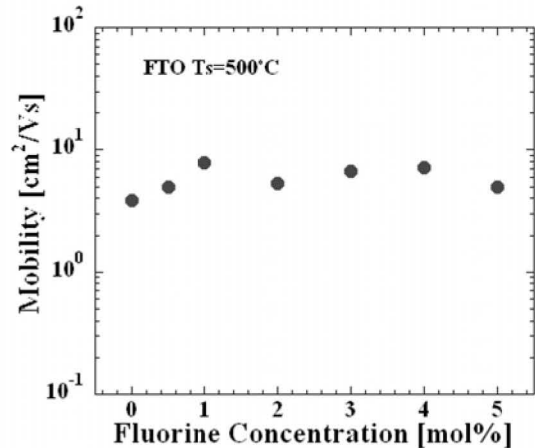


Fig. 10 各フッ素濃度における移動度

キャリアの散乱機構としては一般的にイオン化した不純物による散乱、中性不純物による散乱、格子振動による散乱、転位による散乱、結晶粒界による散乱等が考えられる。しかし、ドーパントの添加によりキャリアを透明性が保たれる限界まで生成させた状態では移動度の温度依存性がなくなることから、格子振動や転移による散乱は重要ではないと考えられる。Fig. 11 に各フッ素濃度の移動度と平均自由行程を示す。キャリアの平均自由行程は薄膜の粒径サイズと比較、検討される。縮退した試料の平均自由行程 l は次の式で表される²³⁾。

$$l = \left(\frac{h}{2e} \right) \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \mu \quad (1)$$

上式の n , μ は測定されたキャリア濃度と移動度を示す。計算された平均自由行程の値は約 3~10 Å となる。これは X 線回折より求めた粒径 (約 16~27 nm) よりかなり小さいので粒界散乱は重要な散乱機構ではないと判断される。

次にイオン化不純物散乱と中性不純物散乱である。ここでは中性イオン、転移などの構造的欠陥、粒界などの存在しない理想的なサンプルを想定する。ただし、イオン化散乱の原因となる不純物のみは考慮する。イ

オン化不純物とは母結晶内に存在する不純物のことである。この想定を基本にして、自由電子ガスと不純物イオンとのクーロン相互作用を考え、簡単のためボルン近似とトーマス・フェルミ遮蔽を仮定する。これより、イオン化不純物散乱だけが存在する場合の電気抵抗率が次式で表される³¹⁾。

$$\rho = \frac{N_i Z^2 e^2 m^{*2}}{24\pi^3 (\epsilon_0 \epsilon_r)^2 h^3 n^2} f(k_F) \quad (2)$$

N_i は電荷 Ze を持つ不純物中心の数密度、 ϵ_r は比誘電率、 m^* は電子の有効質量である。関数 $f(k_F)$ は次のように与えられる³¹⁾。

$$f(k_F) = \left\{ \ln(1 + \beta^2) - \frac{\beta^2}{1 + \beta^2} \right\} \quad (3)$$

ここに、 $\beta = 2k_F / k_{TF}$ 、 k_{TF} はトーマス・フェルミの遮蔽波数ベクトルである。

式(2)の抵抗率とキャリア濃度の関係をグラフに表したものが Fig. 12 の実線にあたる。フッ素をドーブした SnO_2 薄膜の値も理論線と同様の挙動を示しており、イオン化不純物による散乱機構が電気抵抗率を支配していること示している。理論値は電気抵抗の下限を示しておりグラフの傾きから移動度の上限は $90 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ になる。透明性確保のためキャリア密度の上限は $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ になるため透明導電体の抵抗率の下限は $4 \times 10^{-5} \text{ }\Omega\text{cm}$ となる。実際には今回作成した試料の値は理論値より大きくなる。これは中性不純物散乱等の影響を受けていると考えられる⁶⁾。

以上の結果より試料は縮退しており移動度の温度依存性がないため格子振動や転移による散乱は重要ではないと考えられる。また、平均自由行程が結晶粒径よりも一桁ほど小さいため粒界散乱の影響もほとんど受けていないと考えられる。しかし、イオン化不純物による散乱機構が電気抵抗率を支配していることを考えると、今回作成した試料では主にイオン化不純物散乱と中性不純物散乱が支配的な散乱機構と考えられる。

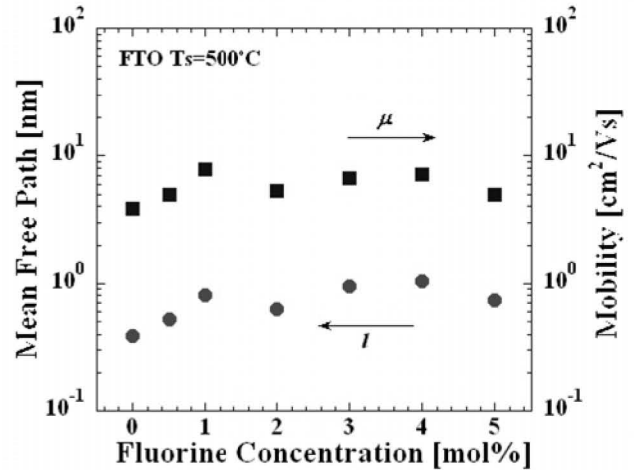


Fig. 11 各フッ素濃度における平均自由行程と移動度

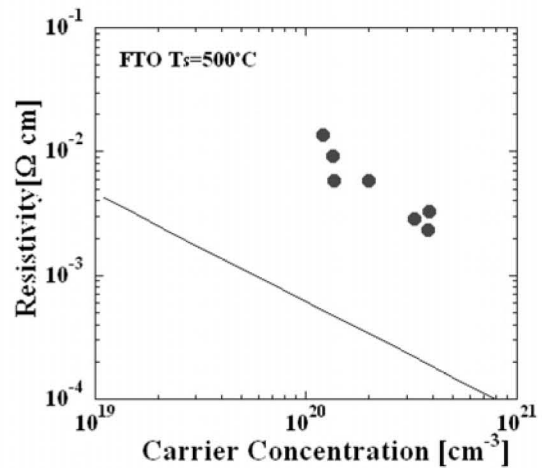


Fig. 12 イオン化不純物散乱のみを考慮した抵抗率のキャリア依存性

4. 結論

スプレー熱分解法によってFTO透明導電膜の作成に成功した。作成したサンプルは SnO_2 の ICDD 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、正方晶ルチル形構造である多結晶の SnO_2 と同定した。作成したすべての試料で(110)面に配向しているのが観察された。フッ素添加量を増加することで、(200)面の強度が徐々に大きくなる傾向がみられた。可視光域 400~800 nm 波長での平均透過率は、フッ素をドーブしていない SnO_2 薄膜で透過率が 88 %ほどあり、その後フッ素をドーブするとわずかに透過率が低下するがほとんどの試料で 80 %以上であった。また、SEM の表

面写真より測定した粒径は undoped のとき約 60 nm ほどで、フッ素を 0.5 mol% 添加した試料の粒径は約 90 nm の大きさで、フッ素を 4 mol% 添加したときでは約 120 nm ほどの大きさとなり、フッ素加量を増加することで粒径が大きくなった。ホール測定ではフッ素加量を増加しても移動度は変化しなかった。しかし、抵抗率とキャリア濃度ではフッ素濃度を 0 から 5 mol% まで変化させると、キャリア濃度が高くなり抵抗率が減少した。また、今回作成した試料において格子振動や転移による散乱、粒界散乱の影響はほとんど受けておらず、主にイオン化不純物散乱と中性不純物散乱が支配的な散乱機構と考えられる。作成した試料は抵抗率 10^{-3} [$\Omega \cdot \text{cm}$] 以下、可視光域でほぼ 80 % 以上の透過率を示した。

引用文献

- 1) 濱川圭弘, 太陽電池, (コロナ社, 2004).
- 2) 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).
- 3) 権田俊一, 薄膜作成応用ハンドブック, (エヌ・ティエー・エス).
- 4) 南内嗣, 応用物理, **61** (1992) 12.
- 5) T. Kawashima, K. Goto, K. Kobayashi, Fujikuragihou, **110** (2006) 32-36.
- 6) 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).
- 7) 監修/澤田豊, 透明導電膜 II, (シーエムシー出版, 2007).
- 8) 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.
- 9) Y. H. Choi, S. H. Hong, Sensors and Actuators B, **125** (2007) 504-509.
- 10) S. Tamura, T. Ishida, H. Magara, T. Mihara, O. Tabata, T. Tatsuta, Thin Solid Films, **343-344** (1999) 142-144.
- 11) J. B. Yadav, R. B. Patil, R. K. Puri, Vijaya Puri, Materials Science and Engineering B, **139** (2007) 69-73.
- 12) T. H. Fang, W. J. Chang, Applied Surface Science, **220** (2003) 175-180.
- 13) S. Zhao, P. Wei, S. Chen, Sensors and Actuators B, **62** (2000) 117-120.
- 14) A. P. Rizzato, L. Broussous, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, A. F. Craievich, J. Non-Crystalline Solids, **284** (2001) 61-67.
- 15) C. H. Han, S. D. Han, J. Gwak, S. P. Khatkar, Materials Letters, **61** (2007) 1701-1703
- 16) M. Soliman, M. M. Hussein, S. El-Atawy, M. El-Gamal, Renewable Energy, **23** (2001) 463-470.
- 17) K. S. Ramaiah, V. S. Raja, Applied Surface Science, **253** (2006) 1451-1458.
- 18) T. Fukano, T. Motohiro, Solar Energy Materials & Solar Cells, **82** (2004) 567-575.
- 19) 金子正治, 透明導電膜, (シーエムシー出版, 1999).
- 20) カリティ, 松村源太郎訳, 新版 X 回折要論, (アグネ, 1980).
- 21) 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).
- 22) S. Shanthi, H. Anuratha, C. Subramanian, P. Ramasamy, J. Crystal Growth, **194** (1998) 369-373.
- 23) B. Thangaraju, Thin Solid Films, **402** (2002) 71-78.
- 24) C. Agashe, S. S. Major, J. Material Science, **31** (1996) 2965-2969.
- 25) ICDD No.00-041-1445.
- 26) C. Agashe, S. S. Major, J. Materials Science Letters, **15** (1996) 497-499.
- 27) K. Murakami, K. Nakajima, S. Kaneko, Thin Solid Films, **515** (2007) 8632-8636.
- 28) 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
- 29) K. Adach, M. Mizuhashi, Reports Res. Lab. Asahi Glass Co. Ltd, **38** (1988) 57-71.
- 30) E. Elangovan and K. Ramamurthi, Applied Surface Science, **249** (2005) 183-196.
- 31) J. R. Belligham, W. A. Phillips, C. J. Adkins, J. Materials Science Letters, **11** (1992) 263-265.