

분무 열분해법에 의해 증착된 SnO₂ 박막의 광전기 화학 변환 특성

김태희* · 박경봉 · 윤기현

연세대학교 요업공학과

*안동대학 재료공학과

(1990년 12월 7일 접수)

Photoelectrochemical Conversion of SnO₂ Films Deposited by Spray Pyrolysis

Tae Heui Kim*, Kyung Bong Park and Ki Hyun Yoon

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

*Dept. of Materials Eng., Andong National Univ

(Received December 7, 1990)

요 약

SnCl₄ 알콜용액과 N₂ 기체를 이용하여 분무 열분해법으로 증착한 SnO₂ 박막의 광전기 화학변환 특성에 대하여 연구하였다. 분무 용액의 농도는 0.01M~0.1M 이었으며 분무 압력은 0.5kg/cm², 증착 온도는 250°C~500°C 이었다. 증착 온도가 증가함에 따라 광전류는 증가하다가 400°C 일 때 최대값을 보이고 그 이상의 온도에서는 감소하였다. 이 때의 증착층의 두께는 약 4600 Å, carrier electron의 농도는 $4.44 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, mobility는 $44.17 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$ 였다. 증착 온도 증가에 따라 전자 친화력은 400°C까지는 감소하고 더 이상에서는 변함이 없었다. 분무 용액의 농도가 증가함에 따라 광전류는 증가하다가 0.05M 일 때 최대값을 보이고 그 이상의 농도에서는 감소하였으며 전자 친화력에는 변함이 없었다. 증착층의 두께가 증가함에 따라 감소하였으며 전자 친화력에는 변함이 없었다.

ABSTRACT

The photoelectrochemical conversion in SnO₂ films deposited by spray pyrolysis using SnCl₄-alcohol solution and N₂ gas has been studied.

The photocurrent increases with increasing deposition temperature up to 400°C and then decreases, and the electron affinity decreases as the deposition temperature increases to 400°C. As the concentration of the spray solution increases, the photocurrent reaches a maximum value at the concentration of 0.05M, and the electron affinity is consistent. As the thickness of the film increases, the photocurrent increases with a maximum value at the thickness of 4600 Å, and electron affinity does not change.

1. 서 론

SnO₂ 박막은 전기 전도도가 크고, 투광성이 좋아 비정

질 태양전지의 전극과 같은 전기를 통하면서 투명하여야 하는 소자나 특수 저항, 가스 센서 등으로 많이 응용되고 있으며, 특히 수소 에너지에 대한 관심의 증가로 광전기

화학 변환 전극에로의 응용도 연구되고 있다¹⁻⁷⁾.

광전기 화학 변환에서 전극 재료의 구비 조건은 1)적당한 띠 간격, 2)전해질 용액에서의 안정성, 3)작은 전자 친화력 등인데 현재까지 연구되어 온 전극 재료에서는 띠 간격이 작은 반도체는 비교적 긴 파장의 작은 에너지를 갖는 빛에서도 전자가 여기되지만 전해질 용액 내에서 불안정하고, 띠 간격이 크면 전해질 용액 내에서는 안정한 특성을 보이거나 지표에 입사되는 양이 적은 짧은 파장의 빛에서만 전자를 여기시킬 수 있다⁸⁾. SnO₂는 띠 간격이 약 3.5eV 로서 후자에 속하므로 전자를 여기시키는 데는 큰 에너지를 갖는 짧은 파장의 빛이 필요하나 전해질 용액 내에서 안정한 특성을 보인다. SnO₂는 투명한 반도체 박막을 만들 수 있으므로 그 자체로 광전기 화학 변환 전극에 사용될 수 있을 뿐 아니라 전해질 용액 내에서 불안정한 띠 간격이 좁은 반도체 전극의 보호막으로 응용할 수 있을 것이다.

SnO₂ 박막을 제조하는 방법에는 여러가지가 있으나 액체 상태의 반응물을 상온에서 직접 분무하여 가열된 기관 표면에서 화학 반응에 의하여 박막을 형성시키는 분무 열분해법은 반응물을 따로 증발시킨다거나 진공을 필요로 하지 않으며 비교적 저온에서 반응이 이루어진다⁹⁻¹¹⁾.

본 연구에서는 분무 열분해법에 의해 제작된 SnO₂박막의 광전기 화학 변환 특성에 대하여 연구하였다.

2. 실험

Sn의 공급원으로써 무수 SnCl₄를 사용하였으며 용매로는 SnCl₄보다 비등점이 낮고 SnCl₄의 용해도 한계가 없는 ethanol을 사용하였다. SnCl₄는 Junsei Chemical Co.의 EP 급 시약이었으며 ethanol은 Ducksan Pharmaceutical Co.의 SP 급 시약이었다. 분무 용액은 0.01M ~ 0.1M 농도가 되도록 조성에 따라 부피로 환산하여 ethanol에 용해시켜 제조하였다. SnO₂는 n-type 반도체의 특성을 보이므로 기관으로는 alkali의 전하 보상에 의한 전기 전도도의 감소를 피하기 위하여 Corning 7059 slide glass를 사용하였으며¹²⁾ Table 1에 그 조성을 나타내었다. 기관 표면의 온도는 250°C ~ 500°C 이었다.

본 실험에서 사용한 분무 열분해 장치는 Fig.1과 같다. pyrex glass로 제작된 2류체 노즐의 내부관으로 분무 용액을 보내면서 외부관으로 N₂ gas를 흘려주어 분무 액적이 생성되게 하였다. N₂ gas의 압력은 0.5kg/cm²이었으

Table 1. Composition in Weight % of Substrate Glass.

SiO ₂	BaO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	As ₂ O ₃
50.2	25.1	10.7	13	0.4

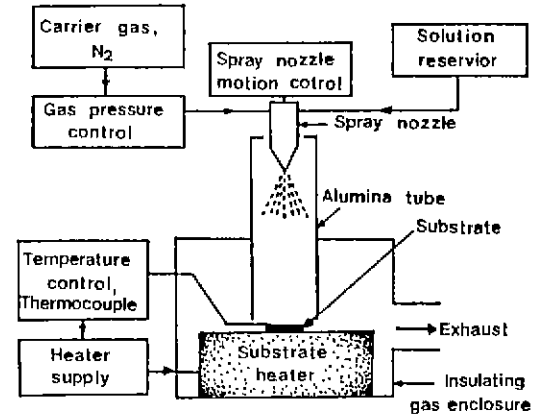


Fig.1. Block diagram of typical spray setup.

며 분무 용액의 유량은 1cc/min 이었다. 이 때 O₂는 최고 기관온도인 500°C에서 ethanol의 ignition이 일어나지 않는 범위에서 공기가 혼합되어 공급되도록 하였다¹³⁾. 기관은 Ni-Cr 발열체를 사용하여 가열하였으며 기관을 장입한 후 N₂ gas만 분사하면서 기관의 온도가 일정하게 유지되고 분무 열분해장치의 내부가 ethanol이 연소하지 않는 분위기로 된 후 분무 용액을 흘려 분무하였다. chromel-alumel 열전대를 사용하여 기관의 온도를 조절하였으며 연속하여 분무할 때 최대 온도 편차는 ±2°C 이었다. 이와 같이 하여 증착된 SnO₂박막의 상온에서의 mobility, carrier의 농도는 Van der Pauw 법¹⁴⁾에 의한 Hall 측정 결과로부터 계산하였다.

광전기 화학 전지는 양극으로 SnO₂ 박막 전극을, 음극으로는 백금판을, 기준 전극으로는 포화 감홍 전극(SCE)을 사용하였다¹⁵⁾. 150W-Tungsten Halogen Lamp를 광원으로 사용하였으며 측정시 1N-NaOH 수용액을 전해질 용액으로 사용하였다. 광전류-전압 특성은 SCE에 대한 SnO₂ 박막전극의 전위를 변화시키면서 SnO₂ 전극과 백금전극간에 흐르는 전류의 변화를 측정하여 빛이 조사될 때의 전류값과 조사되지 않을 때의 전류값의 차로써 결정한다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 분무용액의 농도가 0.05M 일 때 기판의 온도 변화에 따른 SnO₂ 박막 전극의 광전류-전압 특성을 나타낸 것이다. 기판의 온도가 증가함에 따라 광전류는 증가하다가 400°C에서 최대의 광전류값을 보이고 더 이상의 증착 온도 증가에 따라서는 광전류가 감소하였다.

Schottky barrier model에 근거하여¹⁶⁾ 총 전류치는 두 가지로 구성된다. 즉 공핍층 내에서 생성된 carrier에 의한 전류와 bulk에서 생성되어 공핍층내로 확산되는 전류의 합이다.

공핍층 영역에서 생성된 carrier에 의한 전류는

$$J_{dep} = -q\psi_0[\exp(-\alpha W) - 1] \dots\dots\dots (1)$$

- q : electronic charge
- ψ_0 : photon flux
- α : optical absorption coefficient
- W : depletion-layer width

여기서 공핍층의 두께, W는 다음과 같이 주어진다.

$$W = \left(\frac{2\epsilon\epsilon_0}{qN_D}\right)^{1/2} (V - V_{fb})^{1/2} \dots\dots\dots (2)$$

- ϵ : dielectric constant
- ϵ_0 : permittivity of a vacuum
- N_D : donor concentration
- V : applied potential
- V_{fb} : flat-band potential

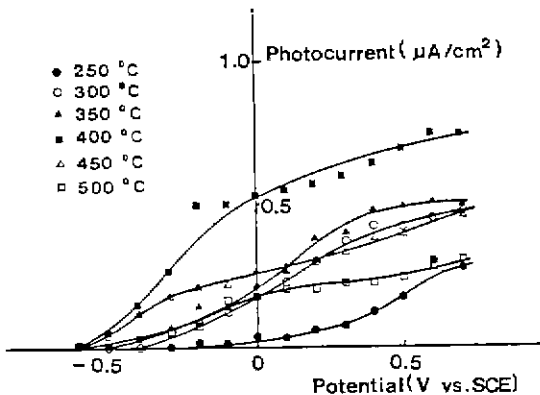


Fig.2. I-V curves in SnO₂ film electrodes as a function of deposition temperature.

그리고 공핍층 내에서의 전기장은 다음과 같다.

$$F = \frac{V - V_{fb}}{W} \dots\dots\dots (3)$$

또, 확산 전류는 다음과 같이 주어진다.

$$J_{diff} = q\psi_0 \frac{\alpha L_p}{1 + \alpha L_p} \exp(-\alpha W) + qp_0 \frac{D_p}{L_p} \dots\dots\dots (4)$$

- L_p : hole diffusion length
- D_p : hole diffusion constant
- p₀ : equilibrium hole concentration with no illumination

그런데, band gap이 큰 n형 반도체의 경우에 p₀는 거의 없으므로 식(4)의 뒷부분은 무시할 수 있다.

따라서 총 전류치, J는

$$J = J_{dep} + J_{diff} = \psi_0 \left\{ 1 - \frac{\exp[-\alpha W_0 (V - V_{fb})^{1/2}]}{1 + \alpha L_p} \right\} \dots\dots\dots (5)$$

이다.

그리고 광전류는 공핍층 내에서 여기된 전자에 주로 기인한다고 하였다¹⁵⁾. 따라서 공핍층의 폭이 넓어지면 공핍층 내에서 빛에 의해 여기되는 전자의 수가 많아져서 광전류는 증가할 것이다.

또한 효과적인 광변환 특성을 나타내기 위해서는 반도체 전극이 갖추어야 하는 몇가지 조건이 있다¹⁷⁾. 물을 분해하기 위해서는 H⁺/H₂ level과 OH⁻/O₂ level의 간격인 1.23eV보다 큰 에너지가 필요하다. 그러나 광전기 화학 변환에서는 외부회로를 통하여 계속적으로 전지가 작동하기 위한 손실과 지구 표면에 입사되는 태양광의 파장을 고려할 때 반도체 전극의 band gap은 2.0eV 이상이 되어야 한다.

그리고 식 (1)-(5)에 따라 공핍층 폭, W와 정공 확산 거리, L_p가 커야 한다. 공핍층 폭이 커지기 위해서는 유진 상수가 크고 donor 농도가 작아야 한다. 또 정공 확산 거리가 커지기 위해서도 donor 농도가 감소하여 ionized impurity에 의한 scattering이 감소하여야 한다. 그런데 공핍층 내에서 생성된 전자-정공의 재결합을 방지하고 전자를 이동시키는 힘이 공핍층 내에 걸리는 전기장이다. donor 농도가 너무 적어서 공핍층 폭이 너무 커지면 이 전기장의 세기가 약하게되어 생성된 전자-정공은 분리되어 이동하지 못하고 공핍층 내에서 재결합하게 된다. 따라서

donor 농도, N_D 가 적당한 값을 가져야 한다.

전자를 효과적으로 분리하기 위해 전자 친화력이 또한 작아야 한다¹⁶⁾. 전자 친화력이란 진도대의 최하단으로부터 하나의 전자를 진공 준위로 옮기는 데 필요한 에너지로써¹⁹⁾ 증성원자에 붙어 있는 전자의 결합 에너지와 같다²⁰⁾. 따라서 전자 친화력이 작아야 생성된 전자를 효과적으로 분리하여 이동시킬 수가 있다. Flat band potential은 반도체 전극에 가해 주었을 때 표면에서의 band가 평활해지는 potential인데(주로 기준 전극에 대한 값으로 표시한다), 전자 친화력과 관계가 다음과 같으므로 이 flat band potential로부터 반도체의 전자 친화력을 알 수 있다.

$$EA = E_0 + V_{fb} \dots\dots\dots (6)$$

여기서 EA는 전해질 용액 내에서 반도체의 전자 친화력이고 E_0 는 vacuum level에 대한 기준 전극의 위치로서 본 실험에서 사용한 SCE의 경우, 약 $-4.74eV$ 이다¹⁹⁾. 그리고 flat band potential로부터 반도체와 전해질 용액의 상대적 Fermi level이 결정되므로 반도체-전해질 계면에서의 band bending의 크기를 알 수 있다.

이 flat band potential은 Mott-Schottky plot을 이용한 capacitance 측정방법으로부터 구할 수 있다. 그러나 광전기 화학전지 내에서의 capacitance는 전극제작이나 전해질에 따라 매우 민감하게 반응하므로 Mott-Schottky plot을 얻기는 매우 어렵다. 따라서 광응답 측정방법으로 구하는 것이 더 정확하다고 할 수 있다²¹⁾.

식 (5)에서 $\alpha L_p \ll 1$ 이라고 하면

$$J = q\psi_0 \{1 - \exp[-\alpha W_0 (V - V_{fb})^{1/2}]\} \dots\dots\dots (7)$$

이 된다. 여기서, $\alpha W_0 (V - V_{fb})^{1/2} \ll 1$ 일 때에 식 (7)을 Taylor 급수 전개하면 총 전류는,

$$J = q\psi_0 [\alpha W_0 (V - V_{fb})^{1/2}] \dots\dots\dots (8)$$

이며 식 (8)의 양변을 제곱하여 정리하면,

$$V - V_{fb} = (J/q\psi_0\alpha W_0)^2 \dots\dots\dots (9)$$

이 된다.

따라서 측정된 광전류값을 applied potential에 대하여 plot했을 때 직선이 potential 축과 만나는 점이 flat band potential이며 식 (6)으로부터 전자 친화력을 알 수 있다.

Fig. 3은 증착 온도 변화에 따른 전기적 특성을 나타낸 것이다. 증착 온도가 증가함에 따라 carrier electron의

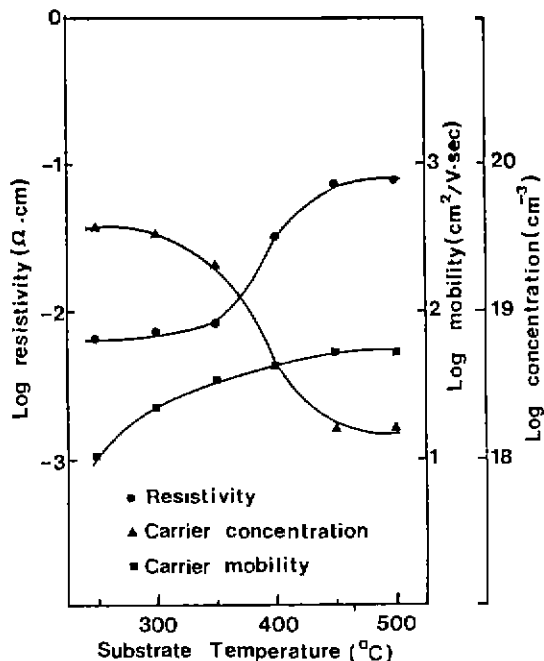


Fig. 3. Electrical properties of SnO₂ film deposited at various deposition temperature (solution concentration : 0.05M, spray pressure : 0.5kg/cm², spray time : 10min).

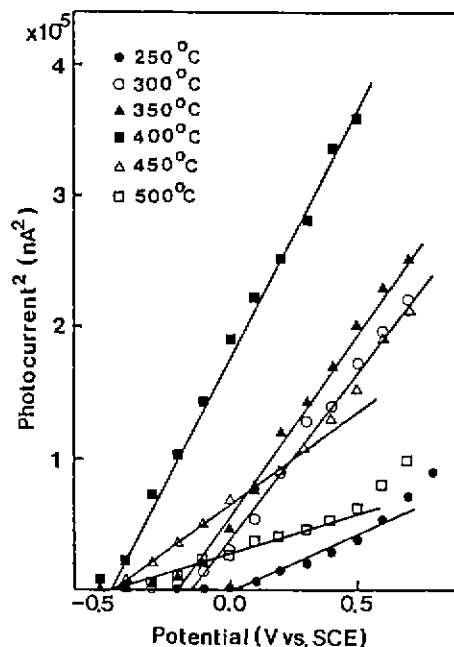


Fig. 4. I²-V plots in SnO₂ film electrodes as a function of deposition temperature.

농도는 감소하고 mobility는 증가한 것을 보았다. 이는 증착 온도 증가에 따라 열 분해 및 산화 반응이 충분히 일어나 증착층의 조성은 stoichiometry에 가까워지며, oxygen vacancy 감소로 인하여 carrier electron의 농도는 감소한다. 또한 oxygen vacancy 감소로 인해 ionized impurity scattering이 감소하므로 mobility는 증가한다. carrier electron의 농도는 donor의 농도에 비례한다. 따라서 carrier electron의 농도가 감소하면 donor의 농도가 감소한 것과 같으므로 식 (2)에서 공핍층의 폭이 넓어지며 또한 mobility도 증가하였다. 그리고 Fig. 4는 분무 용액의 농도가 0.05M, 분무 압력이 0.5kg/cm²일 때 기판 온도 변화에 따른 flat band potential인데 기판 온도가 증가함에 따라 400°C까지는 flat band potential이 감소하는 것을 볼 수 있다. 식 (6)으로부터 flat band potential이 감소하면 전자 친화력은 감소하여 생성된 전자를 효율적으로 이동시킬 수 있으므로 광전류는 증가하였다. 그러나 단결정 SnO₂ 전극의 전자 친화력보다는 컷다²²⁾. 반면 증착 온도가 증가함에 따라 carrier electron의 농도가 계속 감소하고 mobility가 더욱 증가해도 400°C를 넘으면서 광전류는 감소하였다. 공핍층 내에서 생성된 전자-정공은 공핍층 내의 전기장에 의해 분리되어 재결합하지 않고 이동할 수 있게 된다. 그런데 식 (3)에서 공핍층 내에서의 전기장의 세기는 공핍층 폭에 반비례한다. 따라서 증착 온도가 400°C를 넘어서도 전자 친화력에는 변화가 없으나 donor의 농도가 계속 감소하여 공핍층의 폭이 과다하게 증가하여 전기장의 세기가 너무 약해져서 넓은 공핍층 내에서 많은 수의 전자가 여기되어도

그것을 효과적으로 분리하여 이동시키지 못한다¹⁶⁾. 전기장의 세기가 약하므로 J_{dep}이 감소하고, 전극의 비저항이 계속하여 증가함에 따라 J_{diff}도 감소하므로 기판 온도 400°C 이상에서의 광전류는 감소하였다.

Fig. 5는 증착 온도를 400°C로 고정하고 분무 압력을 0.5kg/cm²로 할 때 분무 용액의 농도에 따른 SnO₂ 박막 전극의 광전류-전압 특성을 나타낸 것이다. 분무 용액의 농도가 증가함에 따라 0.05M까지는 광전류가 증가하다가 더이상의 농도 증가에 따라 광전류는 감소하였다.

광전기 화학 변환 특성에 있어서 가장 중요한 영향을 주는 전기적 인자는 donor의 농도 즉 carrier electron의 농도와 mobility, 그리고 전자 친화력이므로 적절한 carrier electron의 농도와 큰 mobility, 작은 전자 친화력을 갖는 것이 중요하다. Fig. 6에서 볼 때 carrier electron의 mobility는 0.05M일 때 최대이었고 carrier electron의 농도는 계속 증가하였다. 일정 증착 온도에서 분무 열분해에 의해 산화물이 증착될 때, 산소 분압이 일정하면, 분무 용액의 농도가 증가함에 따라 충분한 산화가 일어나기 어렵기 때문에 증착층에 포함되는 oxygen vacancy의 양

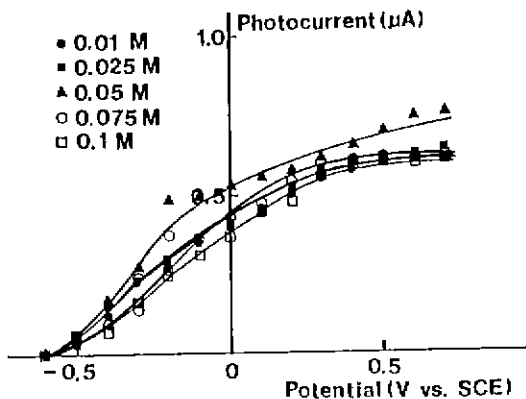


Fig. 5. I-V curves in SnO₂ film electrodes as a function of spray solution concentration.

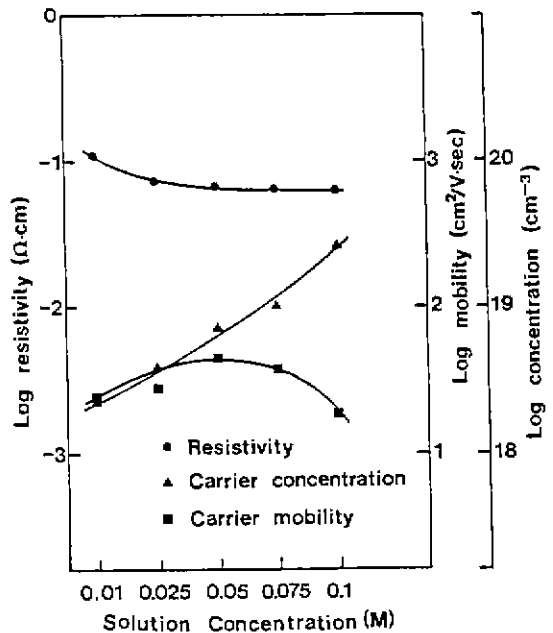


Fig 6 Electrical properties of SnO₂ film deposited at various solution concentration (substrate temperature : 400°C, spray pressure : 0.5kg/cm², spray time : 10min).

은 증가하게 되며, 이에 따라 carrier electron의 농도는 계속 증가하게 된다. 앞에서 관찰한 증착 온도 변화에 따른 광전류-전압 특성에서의 최적의 전기적 조건인 mobility 값과 carrier electron 농도를 갖는 0.05M의 분무 용액 농도에서 광전류는 가장 컸다. 이때의 전기적 특성을 Table 2에 나타내었다. 그런데 Fig.7의 I^2-V plot에서 potential축의 절편이 flat band potential을 나타내므로 분무 용액의 농도 변화에 따른 flat band potential의 변화는 없다. 그러므로 식 (6)에 대하여 전자 친화력은 모두 같고 그에 의한 영향도 같다고 볼 수 있다.

따라서 분무 용액의 농도가 0.05M일 때 carrier의 농

Table 2. Electrical Properties of SnO₂ Film Deposited by Spray Pyrolysis (Deposition Temperature : 400°C, Solution Concentration : 0.05 M, Spray Pressure : 0.5kg/cm², Spray Time : 10min).

Resistivity (Ω cm)	Hall mobility (cm ² /V.sec)	Carrier concentration (/cm ³)
3.18×10^{-2}	44.17	4.44×10^{18}

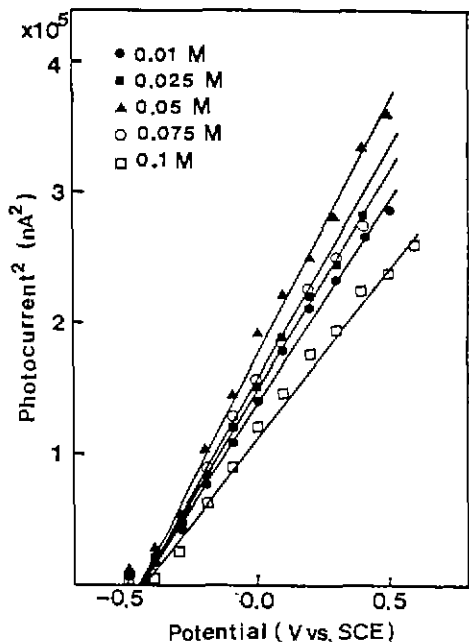


Fig. 7. I^2-V plots in SnO₂ film electrodes as a function of spray solution concentration.

도가 $4.44 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 에 가까워지면서 공핍층 내의 전기장의 세기가 증가하고 mobility도 증가하여 J_{dep} 가 증가하고 비저항이 감소하므로 J_{diff} 도 증가하였다. 0.05M을 넘으면서 계속적인 donor 농도의 증가로 공핍층 폭이 너무 좁아져 빛에 의해 여기되는 전자의 수가 감소하고 과다한 oxygen vacancy가 trap으로 작용하여 ionized impurity scattering이 증가하고^{15,23,24)}, 따라서 mobility도 감소하므로 광전류는 감소하였다.

Fig 8은 증착 온도 400°C, 분무 용액의 농도 0.05M일 때 분무 시간이 따른 SnO₂ 박막의 광전류-전압 특성을 나타낸 것이다. 분무 시간이 길어져 두께가 증가함에 따라 광전류는 증가하다가 약 4600Å에서 최대값을 보이고 감소한다. 총 광전류값은 앞에서 본대로 공핍층 내에서 생성된 전자에 주로 기인한다. 박막의 두께가 증가함에 따라 공핍층의 폭에 가까워지면서 여기되는 전자의 수가 증가하므로 광전류는 증가하였다. 두께가 더욱 증가하면 공핍층 폭 외의 박막은 전기 전도도가 아무리 크더라도 생성된 전자가 이동할 때 저항으로 직용하게 된다. Yoon 등은¹⁵⁾ TiO₂ 박막 전극에서 두께가 증가함에 따라 광전류는 증가하다가 공핍층 폭이라고 생각되는 두께 이상이 되면 공핍층 외의 부분이 저항의 역할을 하여 광전류는 감소하였다고 하였다. Möller 등도²⁵⁾ 세라믹 전극에서 두께가 증가하면 빛에 의해 여기된 전자가 그만큼 먼 거리를 이동하여야 하므로 광전류는 감소한다고 하였다. Fig. 9에서 분무 시간의 변화에 의한 전극의 두께 변화에 따라서 flat

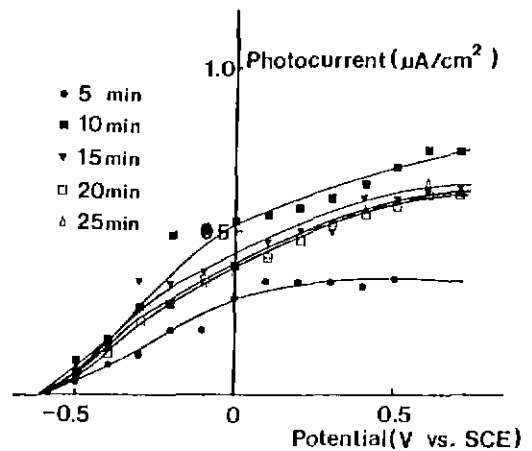


Fig. 8. $I-V$ curves in SnO₂ film electrodes as a function of deposition time.

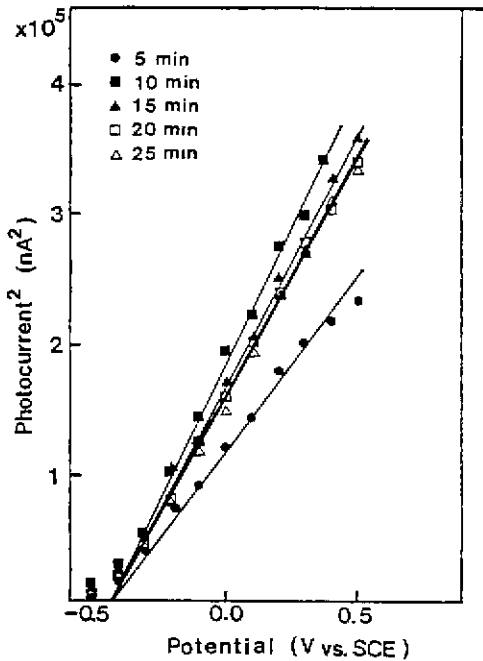


Fig. 9. I²-V plots in SnO₂ film electrodes as a function of deposition time.

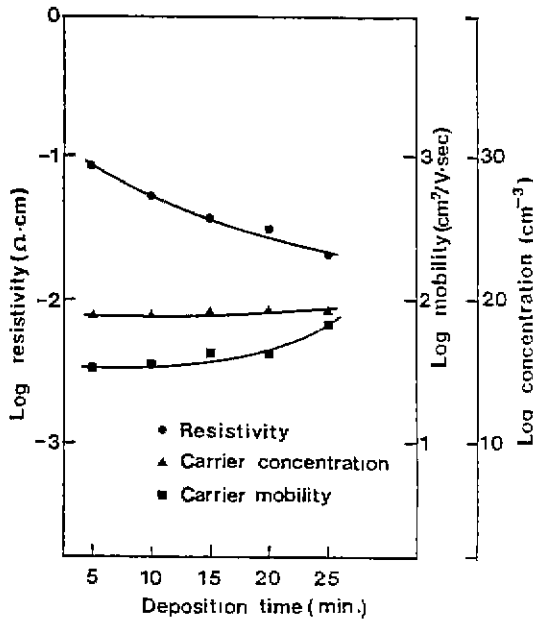


Fig. 10. Electrical properties of SnO₂ film as a function of deposition time (deposition temperature : 400°C, solution concentration : 0.05M, spray pressure : 0.5kg/cm²).

band potential의 변화가 없으므로 전자 친화력에도 변화는 없다. 그리고 Fig. 10에서 분무 시간이 증가함에 따라 carrier electron의 mobility가 증가하고 비저항은 계속 감소하였으나 박막의 두께가 약 4600 Å까지는 광전류가 증가하다가 더 이상 두꺼워지면서 전자가 이동하여야 하는 거리가 증가하여 손실이 커지므로 광전류는 감소하였다.

4. 결론

1) 증착 온도가 증가함에 따라 광전류는 증가하다가 400°C일 때 최대값을 보이고 그 이상의 온도에서는 감소하였다. 이 때의 증착층의 두께는 약 4600 Å, carrier electron의 농도는 $4.44 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, mobility는 $44.17 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$ 이며, 증착 온도가 증가함에 따라 전자 친화력은 감소하였다.

2) 분무 용액의 농도가 증가함에 따라 광전류는 증가하다가 0.05M일 때 최대값을 보이고 감소하였다. 분무 용액의 농도 변화에 따라 전자 친화력에는 변함이 없었다.

3) 증착 시간이 증가하여 증착층의 두께가 증가함에 따라 광전류는 증가하다가 약 4600 Å일 때 최대값을 나타내고 더 이상 두꺼워짐에 따라 감소하였으며 전자 친화력에는 변함이 없었다.

REFERENCES

1. R.E. Aitchison, "Transparent Semiconducting Oxide Films," *Australian J. Appl. Sci.*, 5, 10 (1954).
2. Z.M. Jarzebski and J.P. Marton, "Physical Properties of SnO₂ Materials 1. Preparation and Defect Structure," *J. Electrochem. Soc.*, 123, 1990 (1976).
3. R. Singh, M.A. Green, and K. Rajkanan, "Review of Conductor-Insulator-Semiconductor (CIS) Solar Cells," *Sol. Cells.*, 3, 95 (1981)
4. A.L. Dawar and J.C. Joshi, "Review, Semiconducting Transparent Thin Films. Their Properties and Applications," *J. Mat. Sci.*, 19, 1 (1984).
5. K.L. Chopra, S. Major and D.K. Pandya,

- "Transparent Conductors," *Thin Solid Films*, **102**, 1 (1983).
6. D.E. Stilwell and S.M. Park, "Studies on Photoelectrochemical Properties of SnO₂ Films Prepared from Organic Resinate Solution," *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1501 (1982).
 7. H. Kim and H.A. Laitinen, "Photoeffects at Polycrystalline Tin Oxide Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 53 (1975).
 8. K.L. Hardee and A.J. Bard, "Semiconductor Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 215 (1977).
 9. J.C. Vigue and J. Spitz, "Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures," *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 585 (1975).
 10. G. Blandenet, M. Court, and Y. Lagarde, "Thin Layers Deposited by the Pyrosol Process," *Thin Solid Films.*, **77**, 81 (1981).
 11. W. Siefert, "Properties of Thin In₂O₃ and SnO₂ Films Prepared by Corona Spray Pyrolysis and a Discussion of the Spray Pyrolysis Process," *Thin Solid Films.*, **121**, 275 (1984).
 12. H. Kaneko and K. Miyake, "Physical Properties of Antimony-doped Tin Oxide Thick Films," *J. Appl. Phys.*, **53**, 3629 (1982).
 13. E.W. Washburn, "International Critical Tables of Numerical Data Physics Chemistry and Technology," vol. II, McGraw-Hill, New York (1927).
 14. L.J. van der Pauw, "A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape," *Phil. Res. Rep.*, **13**, 1 (1958).
 15. K.H. Yoon, D.H. Kang, K.H. Kim, and J.S. Choi, "Photoeffects due to Thickness and Dopant (Sb₂O₃) in Polycrystalline TiO₂ Electrodes," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 93 (1986).
 16. M.A. Butler, "Photoelectrolysis and Physical Properties of the Semiconducting Electrode WO₃," *J. Appl. Phys.*, **48**, 1914 (1977).
 17. F.P. Koffyberg, "Photoelectrolysis of Water on Semiconducting Oxide Electrodes," *J. Can. Ceram. Soc.*, **148**, 1 (1979).
 18. J.G. Marveoides, J.A. Kafalas, and D.F. Kolesar, "Photoelectrolysis of Water in Cells with SrTiO₃ Anodes," *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 241 (1976).
 19. E.S. Yang, "Fundamentals of Semiconductor Devices," McGraw-Hill, New York (1978).
 20. G. Burns, "Solid State Physics," Academic Press, London (1985).
 21. R.D. Gryse, W.P. Gomes, F. Cardon, and J. Vennik, "On the Interpretation of Mott-Schottky Plots Determined at Semiconductor/Electrolyte System," *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 711 (1975).
 22. M.S. Wrighton, D.L. Morse, A.B. Ellis, D.S. Ginley, and H.B. Abraham, "Photoassisted Electrolysis of Water by Ultraviolet Irradiation of an Antimony Doped Stannic Oxide Electrode," *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 44 (1976).
 23. K.H. Yoon and T.H. Kim, "Photoeffects in Undoped and Doped SrTiO₃ Ceramic Electrodes," *J. Solid State Chem.*, **67**, 359 (1987).
 24. K.H. Yoon, C.H. Kwon, and T.H. Kim, "Photoeffects in La³⁺-doped BaTiO₃ Ceramic Electrodes," *J. Appl. Phys.*, **67**, 868 (1990).
 25. F. Möller, H.J. Tolle, and R. Memming, "On the Origin of the Photocatalytic Deposition of Noble Metals on TiO₂ Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1160 (1974).