

Spray Pyrolysis 방법으로 증착된 SnO₂ 박막의 전기 및 광학적 특성

김혜동 · 박민수 · 이범주 · 안병태
한국과학기술원 재료공학과

Electrical and Optical Properties of SnO₂ Films Prepared by Spray Pyrolysis Method

Hye Dong Kim, Min Soo Park, Bum Joo Lee and Byung Tae Ahn
Dept. of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science
and Technology, Taejon, Korea

초 록 태양전지의 앞면전극으로 사용될 SnO₂ 박막을 spray pyrolysis 방법으로 증착하여 증착 조건에 따른 박막 특성을 연구하였다. 증착온도가 증가함에 따라 SnO₂ 박막의 우선방위가 (200) 면에서 면밀도가 더 높은 (211), (110)면으로 바뀌었고 막의 미세구조도 거칠고 각진 구조에서 평탄한 구조로 변화하였다. 또한 더 안정된 결정면 성장과 온도 증가에 의해 Cl, F 등의 불순물 흡착이 어려워져 전자 전하농도가 감소하고 비저항 값이 증가하였다. 특히 500°C 이상에서는 전하농도가 크게 감소하여 비저항이 크게 증가하였다. NH₄F/Sn=2.3인 용액으로 400°C에서 증착된 SnO₂ 박막은 약 90% 이상의 광투과도를 갖고 균일한 도핑으로 인해 약 $4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 낮은 비저항 값을 나타내었다. 두께에 따른 판저항과 광투과도의 상반된 효과를 고려한 figure of merit으로부터 투명전극으로써 가장 적절한 두께는 약 500nm이었다.

Abstract SnO₂ thin films for front electrode of solar cells were prepared by spray pyrolysis. As the deposition temperature increased, the texture plane of SnO₂ changed from (200) plane to denser (211) and (110) planes. Consequently, the surface morphology was changed from rough and faceted morphology to flat morphology. Also less possibility of Cl and F adsorption by both the formation of stable planes and higher temperature resulted in the decrease of electron carrier concentration and the increase of electrical resistivity. Especially, the carrier concentration sharply decreased and the resistivity sharply increased, when the deposition temperature was above 500°C. The F-doped SnO₂ films deposited at 400°C from the solution with NH₄F/Sn=2.3 showed the transmittance of over 90% and the resistivity of $4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. The optimum thickness as for transparent conducting electrode was about 500nm according to the figure of merit that counted sheet resistance and transmittance as a function of film thickness.

1. 서 론

Tin oxide(SnO₂)는 약 4eV의 넓은 에너지 갭을 가져 가시광선 영역에서는 높은 광투과도를, 적외선 영역에서는 높은 반사율의 광학적 특성을 가지며, 낮은 비저항의 전기적 특성과 높은 내마모성과 화학적 안정성을 가진 물질이다. 그 활용으로는 높은 적외선 반사율을 이용한 heater mirror나 투명 전도성을 이용한 photovoltaics, photoelectrochemical cells, liquid crystal display, electroluminescent dis-

play 등에서의 전극 그리고 gas나 ethanol sensor 등으로 널리 사용되어 지고 있다. 여러 제조방법에 의해 얻어지는 도핑하지 않은 SnO₂ 박막의 경우는 비저항이 비화학양론적인 구조와 제조시 들어가는 불순물에 의해 비교적 낮은 약 $10^{-1} \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 값을 나타낸다. 그러나 태양전지 등의 앞면전극으로 사용되어지기 위해서는 높은 광투과도를 유지하면서 비저항이 약 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하로 충분히 낮은 값을 가져야하기 때문에 F, Sb 등이 불순물 도핑이 필수적이다. F-doped SnO₂를 앞면

전극으로 사용한 CdS/CdTe 태양전지는 현재 15.7%의 높은 광전압 효율을 보이고 있다¹⁾.

제조 방법으로는 spray pyrolysis^{2,3)}, sputtering^{4,5)}, CVD^{6,7)} 등 여러 방법들이 사용되어지고 있으나, 대면적 저 가격의 tin oxide 박막을 제조하기 위해서는 pyrolysis 방법이 가장 적절한 것으로 사료된다. 본 연구는 태양전지의 앞면전극으로 사용될 tin oxide 박막을 spray pyrolysis와 chemical mist deposition (CMD) 방법으로 제조하였고, 증착조건에 따른 미세구조 변화와 이에 따른 전기적, 광학적 특성 변화를 조사하였다. 그러나, CMD법에 의한 결과는 재현성이 없어서 본 논문에서는 spray pyrolysis법에 의한 결과만 보고하였다. 이 방법에서 증착온도와 F/Sn비를 변화시켜 SnO₂박막의 미세구조, 전기 비저항, 및 광학적 특성 변화를 고찰하였다.

2. 실험 방법

SnO₂박막 증착을 위한 pyrolysis방법은 고압을 이용한 spray 방법과 진동자를 이용한 CMD법이 있다. CMD법은 진동자의 진동으로 용액이 공진 후 용액 표면에 cavitation이 발생하여 미세하게 분무되는 현상을 이용하여 증착하는 방법이다. 진동자에 의해 발생된 mist의 크기는 주로 진동수에 의존하고 그 발생된 입자의 크기분포는 매우 좁은 영역을 차지하며 균일하여 균질한 박막을 얻을 수 있다. 350~475°C의 증착온도 범위에서 CMD법을 사용한 경우, 매우 균일한 SnO₂박막이 얻어졌다. 그러나 여러 번 증착시 진동자의 내식성을 위해 코팅했던 Cr막의 degradation, 계속되는 진동으로 인해 증가되는 용액온도, 과부하로 인한 진동자의 성능감퇴 등 여러 요인으로 인해 그 실험의 재현성 문제가 발생하여 추후 연구과제로 남기고 본 실험은 spray 방식을 채택하였다.

Fig. 1은 본 실험에서 사용된 spray pyrolysis 장비의 개략도이다. Chamber의 크기는 높이가 35cm, 반경이 15cm, heater의 직경은 25cm 그리고 uniform zone이 약 10cm이다. Spray법에서 nozzle의 직경은 0.4mm로 하여 Pyrex유리로 제작되었다. 분무의 발생과 기관으로의 수송의 역할은 공기를 사용하였으며, 15~25 l/min 사이로 flow rate를 변화시켜 적

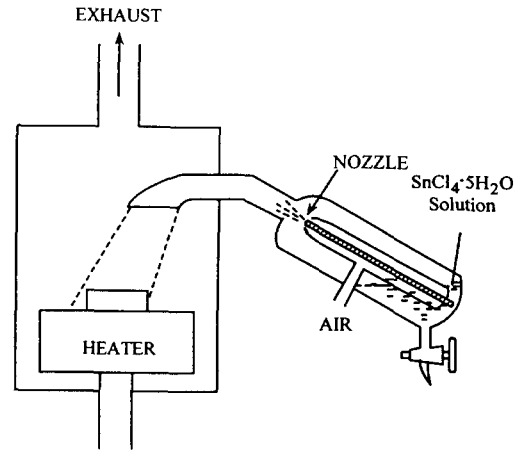
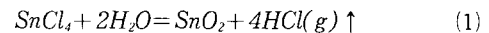


Fig. 1. Schematic of Spray pyrolysis for the preparation of tin oxide films.

정 조건을 찾아보았다. Heater와 mist outlet 사이의 각도는 박막의 균질성을 위해 약 60°로 기울여 증착하였다.

용액 중에 포함된 물이 다음과 같은 반응을 일으켜 SnO₂박막을 형성시킨다.



물의 표면장력⁸⁾은 상온에서 $7.2 \times 10^{-2} \text{N/m}$ 이어서 분무시 큰 분무 입자를 형성하여 증착된 박막이 불균일해지는 문제점이 있다. 이를 해결하기 위해 표면장력이 $2.28 \times 10^{-2} \text{N/m}$ 로 훨씬 작은 에탄올을 첨가하여 mist 입자의 크기를 작게 해주었다. 예비실험 결과로 물과 에탄올의 비가 3:7인 부피분율의 경우가 박막의 균질성이나 물성에 가장 적절하여 이 값으로 고정하였다. 물/에탄올=3/7인 용매에 용질인 SnCl₄·5H₂O를 0.3~0.5mol, F-도핑 시에는 NH₄F를 F/Sn 비가 0.3~2.3으로 되게 변화시키면서 첨가하였고, 용액에서 용질의 용해성을 증가시켜 증착된 SnO₂ 막의 투명도를 증가시키는 역할을 하는 HCl을 SnCl₄:HCl=1:1 몰 비가 되도록 혼입한 후 마그네틱 스티러로 잘 혼합하여 초기용액을 제조하였다. 기관으로는 borosilicate glass를 사용하였으며 trichloro-ethylene, acetone, methanol 순으로 각각 세 번씩 초음파세척 후 질소가스로 건조하였다. 증착온도는 300~500°C에서 3~30min 간으로 변화시키며 증착하였다.

광투과도와 반사율은 200~820nm 구간에서 Shimadzu UV-3101PC spectrophotometer를 이용하여 기록하였으며 미세조직 형상이나 구조변화는 Philips 515 scanning electron microscope(SEM)과 Rigagu D/MAX-RC X-ray diffractometer(XRD)를 각각 이용하였다. 박막의 두께는 photoresistor를 이용하여 pattern을 만든 후 HCl 용액에 Zn powder와 같이 넣어 부분적으로 etching하여 step을 만든 후 Tencor 200 α -step 으로 측정하였다. 박막의 조성은 Phi 6300 secondary ion mass spectroscopy(SIMS)로 분석하였다. 제작된 시편의 전기 비저항은 4-point probe 방법을 이용하여 측정하였다. 양단의 전류는 current source를 이용하여 전류를 발생시켰으며 이때 발생하는 전압 강하는 nanovoltmeter을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Undoped SnO₂ 박막의 물성변화

Fig. 2는 증착온도 변화에 따른 XRD pattern 변화를 보여준다. 이때 증착막 두께는 5700 Å으로 고정하였다. 400°C의 경우 SnO₂의 모든 peak들이 골고루 나타났으며 500°C 경우 (200) peak이 매우 작고 (211)과 (110)면의 peak의 강도가 크게 증가하였음을 알 수 있다. 분말 XRD pattern에서는 (200) peak 강도가 (110) peak 강도의 5%이나 SnO₂박막의 경우 저온에서는 (200) peak의 (110) peak에 대한 상대적인 강도가 매우 높다. 그러므로, 저온에서는 SnO₂ 박막은 $2\theta=37.95^\circ$ 인 (200)면의 우선방향성을 보여주는 것으로 사료되며 증착온도가 증가할수록 (110)과 (211) peak의 강도가 (200) peak의 강도에 비해 상대적으로 더 증가하여 500°C에서는 (200) peak의 상대적인 강도가 크게 줄어들었다. SnO₂는 격자상수가 $a=4.7372\text{ \AA}$, $c=3.186\text{ \AA}$ 인 rutile structure를 가지며 단위 cell 당 Sn⁴⁺ 이온 2개, O²⁻ 이온은 4개로 팔면체를 이루며 배치되어있다⁹⁾. 이 결정구조로부터 구한 (200), (211), (110)면의 면밀도는 각각 50.68, 58.96, 71.68%이었다. 이 결과로부터 (110)면의 surface energy가 가장 낮은 면으로 사료된다. 저온의 증착온도에서는 증착된 표면 원자들이 충분히 높은 운동에너지

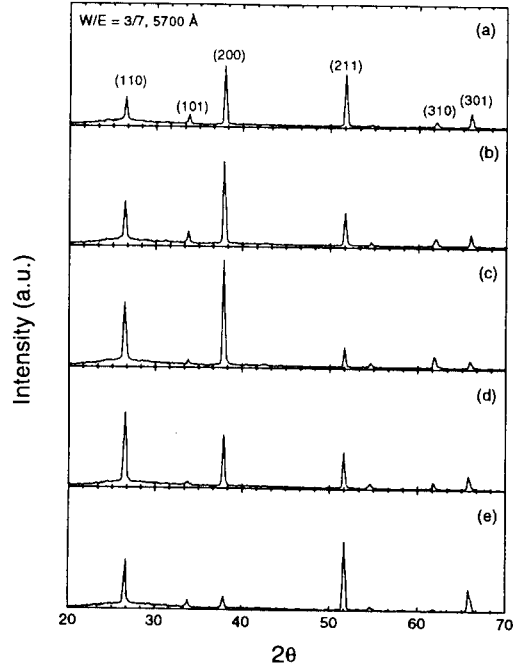


Fig. 2. XRD patterns of SnO₂ films deposited at various substrate temperatures : (a) 400, (b) 425, (c) 450, (d) 475, and (e) 500°C. The volumetric ratio of D.I. water /ethanol in solution was 3/7.

를 갖지 못해 (200)면의 우선 방향을 갖지만 온도가 증가할수록 더 큰 운동에너지를 가지며 막 표면에서 확산을 하여 에너지 상태가 좀 더 안정된 (211)이나 (110)면으로 우선 성장하는 것으로 사료된다.

Fig. 3은 증착온도를 350, 400, 450, 500°C로 변화시킴에 따른 SnO₂ 박막의 SEM 표면 미세조직 사진이다. 그림에서 볼 수 있듯이 (200) 우선방향성을 보여주는 400~450°C 영역에서는 grain이 거칠고 각진 구조를 이루며 성장하며 (110)과 (211)면이 우세한 500°C에서는 완전히 평탄한 미세구조를 나타내어 우선방향 성장에 의해 막의 미세구조가 변하는 것을 보여주었다.

SnO₂ 박막의 증착온도에 따른 전기적 특성 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 이때 증착된 SnO₂ 두께는 약 5700 Å이었다. 350°C에서 425°C까지는 비저항이 약 $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 도핑이 되지 않은 상태에서도 매우 낮다. 이 낮은 비저항은 박막에 도핑되어 있는 Cl이나, 고배율 TEM 관찰에 의해 보고^{10, 11)} 되고 있는

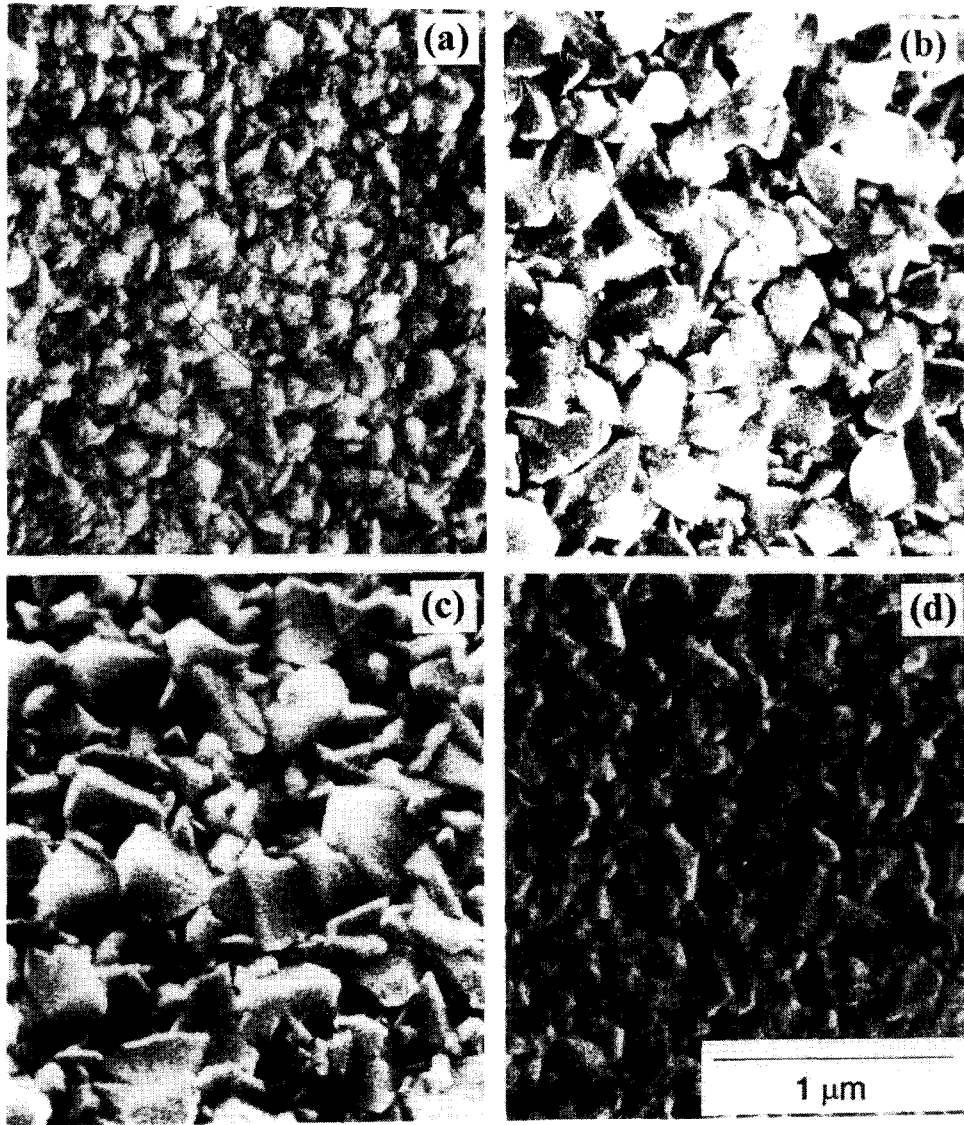


Fig. 3. SEM micrographs of the surface of SnO₂ films deposited for 15 min at various substrate temperatures : (a) 350, (b) 400, (c) 450 and (d) 500°C

산소의 규칙적 ordered deficiency에 의한다. 400°C에서 SIMS 분석결과 Cl은 SnO₂ 박막내에 균일하게 분포하고 있었으며 이 결과는 다음절의 F-doped SnO₂에 제시된 결과와 동일하여 여기서는 data를 생략하였으며 온도에 따른 Cl 변화는 아직 충분히 분석되지 않았다. 350°C에서 약 $5 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 이던 비저항이 증착온도가 475°C로 증가될 경우 약 $5 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 으로 한 order 정도 비저항이 커졌다. 그림에서 볼 수 있듯이 400에서 475°C로

온도가 증가되면 mobility가 약 20에서 $34 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 로 약간 증가한 반면 전하농도는 7×10^{19} 에서 $3 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 까지 급격히 떨어져 이 전하농도의 감소가 비저항 증가의 원인이 되었다. 이때 mobility 증가는 grain이 (200)면 성장에서 (110), (211)면 우선 성장으로 바뀌면서 더 치밀해진 미세구조로 인해 전류 이동시 입계에 의한 scattering 영향이 줄어들기 때문으로 생각된다. 반면 전하농도의 감소원인은 Ferron 등¹³⁾이 보고한 바와 같이 증착온

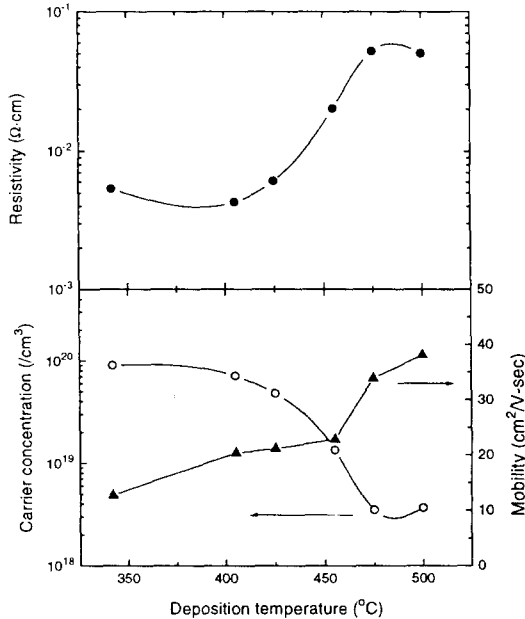


Fig. 4. Electrical properties of SnO₂ films as a function of deposition temperature.

도가 증가할수록 제조 중에 포함되는 Cl 이나 O vacancy 등의 불순물이나 결함의 감소에 기인한다. 이 불순물의 감소 및 결함감소는 증착온도가 고온이 될수록 기판에 도달하는 Sn, O 원자가 더 높은 에너지를 가지고 표면에서 확산되어 더욱 안정한 결정구조로 성장하여 이에 따른 Cl의 부착에 어려움이 생기기 때문에 발생하는 것으로 사료된다. 더 낮은 저항값의 SnO₂ 박막을 얻기 위해서는 막의 두께가 증가하여야 하나 광투과도를 떨어뜨리는 문제가 있어, 광투과도가 높고 더 낮은 비저항을 가진 얇은 박막을 제조하기 위해서는 dopant의 첨가가 필수적이다.

물/에탄올=3/7 용액으로 두께가 약 5700 Å으로 일정하게 증착된 SnO₂ 박막의 각 증착온도에 따른 광학적 특성을 알아보기 위해 광투과도와 반사율 변화를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)는 220~820nm의 파장 영역에서 파장에 따른 광투과도이다. 증착온도가 올라갈수록 광투과도는 증가하여 500°C에서 가장 높은 광투과도를 나타내었다. 이 광투과도에서 간섭현상이 일어나는 주기가 각 온도조건에 대해 거의 일치하는 것으로 나타나 박막두께가 거의 일정한 것을 알 수 있으며 고온으로 갈수록 투과곡선의 진폭이 커지는 것으로

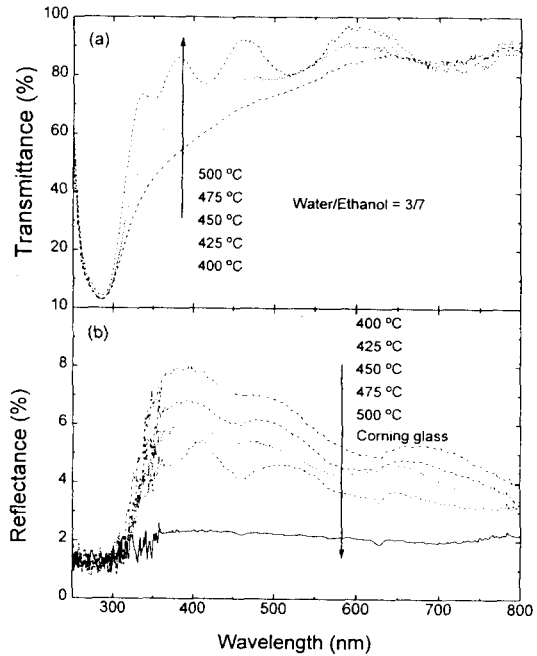


Fig. 5. Transmission and reflection spectra of SnO₂ films prepared at various substrate temperatures.

보아 증착막이 더 균질해짐을 알 수 있다. 저온에서의 낮은 광투과도는 거칠고 각진 구조로 성장한 grain 형상으로 인한 diffuse scattering에 의한 것으로 사료된다. 또한 증착온도가 고온으로 올라갈수록 막내의 grain이 치밀해지고 평탄해짐에 따라 광투과도가 증가한다. Fig. 5(b)의 반사율도 고온에서 증착한 시편의 경우가 가장 낮은 값을 가져 앞서의 광투과도와 같은 원인에 의한 것으로 생각된다.

이들 광학적 특성으로부터 계산한 흡수계수²² 에너지 plot의 기울기로부터 구한 증착온도에 따른 E_g 값은 475°C까지의 증착온도까지는 3.95eV로 거의 일정하다가 500°C에서는 3.99eV로 증가하였다. 물질의 에너지 갭은 물질 내에 photon wave가 지나가는 결정방향에 따라 변하므로 앞서의 에너지 갭 변화는 주로 방향성 변화에 따라 발생한 것으로 사료된다.

F-doped SnO₂ 박막의 물성변화

F를 doping한 SnO₂ 박막을 얻기 위해 물/에탄올=3/7인 용매에 SnCl₄·5H₂O를 0.3mol, dopant인 NH₄F를 F/Sn비를 0.3에서 2.3으로 변화시켜 제조한 용액을 사용하였다. Fig. 6은 용액내의 F/Sn 비를 변화시키며 450°C에서

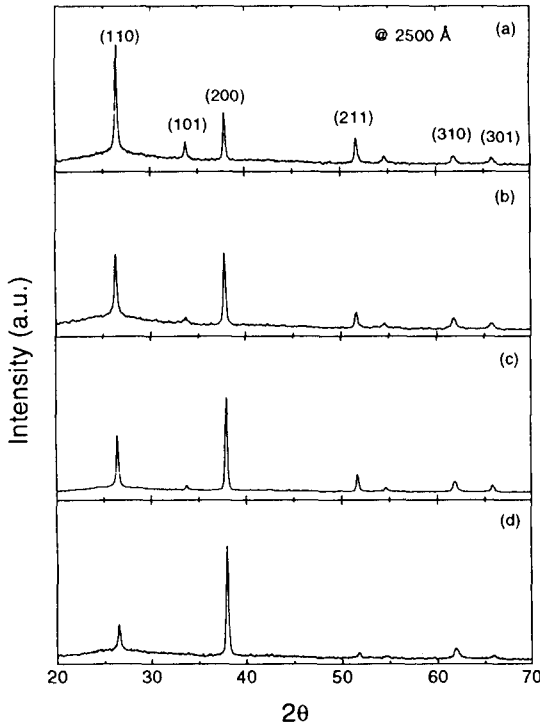


Fig. 6. XRD patterns of SnO₂ : F films deposited at 450 °C from the solution with F/Sn ratio of (a) 0.3, (b) 1.0, (c) 1.5, and (d) 2.35.

증착한 SnO₂ 박막의 XRD pattern이다. 증착막의 두께는 광투과도를 높이기 위해 앞의 도핑되지 않은 경우보다 얇은 약 2500 Å으로 유지시켰다. F/Sn=0.3인 경우는 증착온도 450°C에서 (110)peak이 우세하나 F/Sn이 2.3까지 증가할수록 (200) peak이 다시 더 우세해짐을 알 수 있다. 이것은 증착시 SnO₂에 F 원자가 부착되면서 Sn, O의 안정적 부착을 방해하여 (200)peak이 우선방향성을 갖는 것으로 사료된다.

Fig. 7은 증착온도 450°C에서 용액내의 F/Sn 비에 따른 SnO₂ 박막의 전기비저항 변화를 보여준다. F/Sn이 0.3인 용액으로 증착한 경우 도핑되지 않은 박막보다 저항이 크게 낮아지나 그 이상의 F 농도에 대해서는 서서히 낮아져 F/Sn=2.3에서는 약 $5.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 값을 보여주고 있다. 광투과도는 두께가 얇은 관계로 F 농도에 따른 변화를 관찰하기 어려웠다. Fig. 8은 F/Sn=1.5인 용액으로부터 제조된 SnO₂ 박막의 SIMS depth profile이다. 그림에서 보는 바와 같이 F가 균일하게 도핑

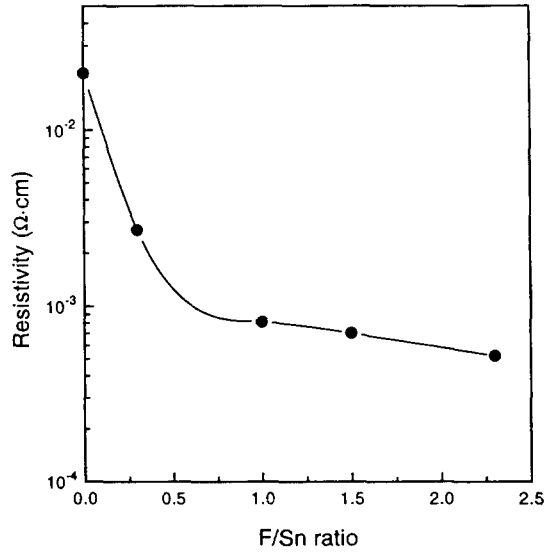


Fig. 7. Electrical resistivity as a function of F/Sn ratio in solution.

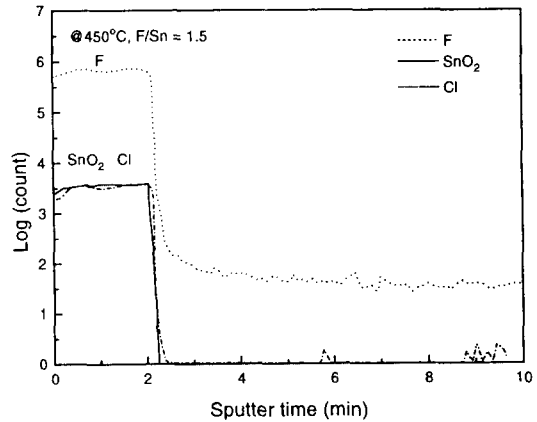


Fig. 8. SIMS depth profiles of a F-doped SnO₂ film deposited at 450°C (F/Sn=1.5)

되어 있음을 보여주고 있다. Cl의 농도는 SnO₂ 박막내에 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있으며 undoped SnO₂박막에서의 경우와 거의 비슷한 정도의 농도로 검출되었다. 증착온도 변화에 따른 Cl과 F의 농도변화는 알려져 있지 않으며 앞으로 수행되어야 할 것으로 사료된다. 본 실험은 태양전지 앞면전극용으로 광투과도가 높고 낮은 비저항의 SnO₂ 박막의 제조가 그 목적이므로 차후의 실험은 F/Sn=2.3으로 고정한 후 증착조건에 따른 전기적, 광학적 특성변화를 알아보았다.

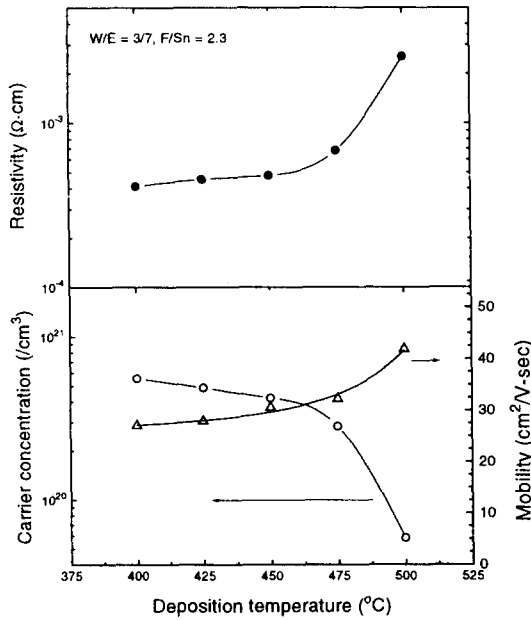


Fig. 9. Electrical properties of F-doped SnO₂ films as a function of deposition temperature.

Fig. 9에는 증착온도에 따른 전기적 특성변화를 나타내었다. F/Sn=2.3인 용액으로 증착한 경우 그림과 같이 증착온도 400에서 450 °C까지는 약 $4 \sim 5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 정도의 낮은 비저항 값을 나타내었다. 온도에 따른 비저항 변화는 undoped SnO₂ 박막의 경우와 같이 증착막의 미세 구조가 변화하는 500°C에서 $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 으로 급격히 증가하였다. Hall 측정결과 carrier 농도는 undoped SnO₂보다도 1 order 높음을 보여주고 있으며, 증착온도 증가로 carrier mobility가 증가하였으나 carrier 농도는 감소하였다. 500°C 부근에서는 carrier 농도가 $6 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 로 감소하였으며 이는 증착온도가 고온으로 갈수록 막내의 dopant인 F의 감소에 의한 것으로 생각된다. 500°C에서 급격히 감소하는 이유는 undoped SnO₂와 마찬가지로 미세구조의 우선 성장방향의 변화로 F 흡착농도가 급격히 줄어들었기 때문으로 사료되어진다.

F/Sn비가 2.3으로 고정된 용액으로 증착한 F-doped SnO₂ 박막의 XRD peak의 온도에 따른 변화는 앞서의 undoped SnO₂ 박막과 거의 유사한 경향을 나타내었다. 광투과도는 얇은 박막의 두께로 인해 450~800nm 영역에서

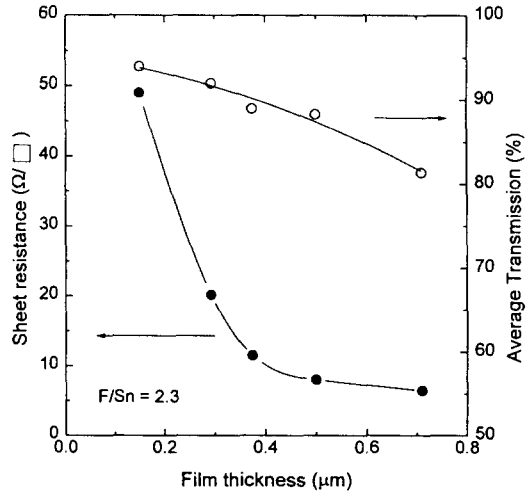


Fig. 10. Sheet resistance and average transmittance of F-doped SnO₂ films as a function of film thickness in the wavelength range of 400-820nm

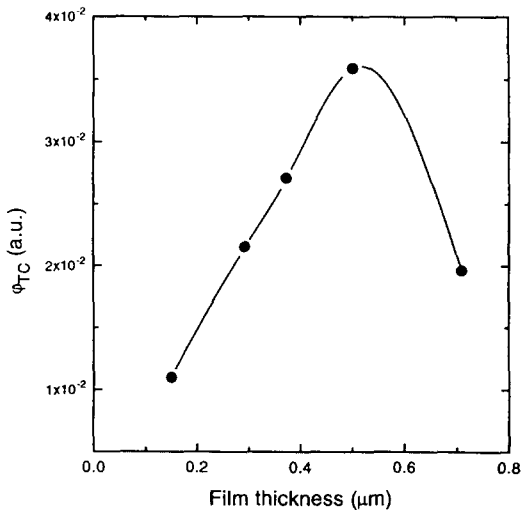


Fig. 11. Figure of merit of F-doped SnO₂ films as a function of film thickness.

대부분 90% 이상을 나타내었고 온도가 증가할수록 약간 증가하여 undoped SnO₂ 박막과 비슷한 경향을 보여 주었다. 투과율과 반사율로부터 구한 F-doped SnO₂ 박막의 에너지 갭은 증착온도와 관계없이 약 4.05eV의 값을 가져 undoped SnO₂ 박막보다 약간 증가하였다. 이는 degenerated 반도체에서 전하농도에 따라 에너지 갭이 커지는 Burstein-Moss shift^{13, 14)}에 의한 것으로 사료된다.

Device에서 투명전극으로 SnO₂ 박막이 사

용되어지기 위해서는 낮은 관저항과 높은 광투과도를 가져야하나, 두께에 따라 두 요소가 상반된 효과를 나타내므로 적절한 두께 조절이 필요하다. Fig. 10은 F/Sn=2.3인 용액으로 증착온도 450°C에서 막의 두께에 따른 400~820nm 파장영역에서의 관저항과 평균 투과도를 나타낸 것으로 두께가 증가할수록 관저항은 감소하나 광투과도도 감소하였다. Haccke¹³⁾는 이 두 요소를 다음과 같은 식으로 나타내어 그 박막의 figure of merit (ψ_{fc})을 표현하였다.

$$\psi_{fc} = \frac{T_{av}^m}{R_{sh}} \quad (2)$$

Fig. 11은 식 (2)를 이용하여 F/Sn=2.3의 용액으로 450°C에서 증착된 F-doped SnO₂ 박막의 figure of merit를 나타낸 것이다. 여기서 T는 400~820nm 파장영역에서의 평균 광투과도이고 R_{sh}는 막의 관저항이다. 두께가 약 5000Å에서 가장 높은 값을 나타내어 4000~5000Å의 박막이 가장 우수한 투명전극 역할을 할 것으로 예상되었다.

4. 결 론

태양전지의 앞면전극으로 사용될 SnO₂ 박막을 spray pyrolysis 방법으로 증착하였고 증착조건에 따라 다음과 같은 특성변화를 나타내었다.

1) 증착온도가 증가할수록 SnO₂막의 우선 방향성이 (200) 면에서 더 안정된 (211)이나 (110)면으로 바뀌면서 grain의 형상이 거칠고 각진 구조에서 평탄한 구조로 바뀌었으며, 전기 비저항과 광투과도도 크게 증가하였다.

2) F/Sn=2.3용액으로부터 증착된 F-doped SnO₂ 박막 경우 증착온도가 400°C에서 약 90% 이상의 광투과도를 나타내었고, SIMS 분석 결과 F가 막내에 균일하게 도핑되어 전기 비저항이 약 $4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 정도로 낮아졌다.

3) 두께 따른 관저항과 광투과도의 상반된

효과를 고려한 figure of merit에서는 F-doped SnO₂ 박막의 두께가 약 5000Å일 때 우수한 투명전극 역할을 기대할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. T. L. Chu, S. S. Chu, C. Ferekides, C. Q. Wu, J. Britt and C. Wang, J. Appl. Phys., 70, 7608 (1991).
2. H. Haitjema, J. J. Ph. Elich and C. J. Hoogendoorn, Solar Energy Materials, 18, 283 (1989).
3. J. S. Maudes and T. Rodriguez, Thin Solid Films, 69, 183 (1980).
4. N. Miyata and H. Kitahata, Thin Solid Films, 125, 33 (1985).
5. R. G. Good Child, J. B. Webb and D. F. Williams, J. Appl. Phys., 57 2308 (1985).
6. C. G. Borman and R. G. Gordon, J. Electrochem. Soc. Vol 136, 3820 (1988).
7. B. J. Baliga and S. Ghandhi, J. Electrochem. Soc. 123 (1976).
8. G. W. C. Kaye and T. H. Laby, edn. "Tables of physical and chemical constants", Longman, London (1970).
9. E. Leja, T. Posarkiewicz and A. Kolodziej, Thin Solid Films, 67, 45 (1980).
10. J. Bruneaux, H. Cachet, M. Froment and A. Messad, Thin Solid Films, 197, 129 (1991).
11. M. Fujimoto, Y. Nishi, A. Ito, T. Mishuku, H. Iida and S. Shirasaki, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988).
12. J. Ferron and R. Arce, Thin Solid Films, 204, 405 (1991).
13. E. Burstein, Phys. Rev. B, 93, 632 (1954).
14. T. S. Moss, Proc. Phys. Soc., London Sect. B, 67, 775 (1954).
15. G. Haacke, J. Appl. Phys., 47, 4086 (1976).