

PECVD법에 의해 제조된 Sb-doped SnO₂ 박막의 증착거동 및 전기적 특성

김근수 · 서지윤 · 이희영* · 김광호

부산대학교 무기재료공학과

*영남대학교 재료금속공학부

(2000년 1월 24일 접수)

Depositon Behaviors and Electrical Properties of Sb-doped SnO₂ Films by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

Keun Soo Kim, Ji Youn Seo, Hee Young Lee* and Kwang Ho Kim

Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Department of Metallurgical and Materials Engineering, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea

(Received January 24, 2000)

초 록

SnCl₄/SbCl₃/O₂/Ar 반응 가스계를 사용하는 플라즈마 화학증착법에 의해 Sb-doped SnO₂ 박막을 Corning glass 1737 기판 위에 제조하였다. 플라즈마 증착공정이 박막성장에 미치는 영향과 증착온도, r.f. power 및 Sb doping량이 박막의 전기적 특성에 미치는 영향을 연구하였다. 열화학증착법에 비해 플라즈마 화학증착법은 박막의 증착속도를 크게 향상시켰으며, 막 표면형상을 보다 균일하게 하였다. Sb의 초기 doping이 진행됨에 따라 carrier 농도의 증가에 기인하여 전기비저항은 점차 감소하였으나 Sb의 과량 doping시 결정성 감소와 함께 carrier 농도 및 mobility 감소로 인하여 박막의 전기비저항은 증가하였다. 또한 증착온도와 r.f. power가 증가할 경우 증착된 박막 내에 존재하는 chlorine의 량이 감소하였다.

ABSTRACT

Sb-doped tin oxide films were deposited on Corning glass 1737 substrate by plasma enhanced chemical vapor deposition(PECVD) technique using a gas mixture of SnCl₄/SbCl₃/O₂/Ar. The deposition behaviors of tin oxide films by PECVD were compared with those by thermal CVD, and effects of deposition temperature, r.f. power and Sb doping on the electrical properties of tin oxide films were investigated. PECVD technique largely increased the deposition rate and smoothed the surface of tin oxide films compared with thermal CVD. Electrical resistivity decreased with doping of Sb due to the increase of carrier concentration. However, large doping of Sb diminished carrier concentration and mobility due to the decrease of crystallinity, which resulted in the increase of electrical resistivity. As the deposition temperature and r.f. power increased, Cl content in the film decreased.

Key words : Tin oxide, Sb doping, PECVD, Deposition rate, Surface roughness, Electrical resistivity

1. 서 론

투명전극막은 optoelectronic application에 있어서 중요하게 응용되고 있으며, 그 특성으로는 높은 광학적 투과도와 우수한 전기전도성이 요구되고 있다. 광학적 투과도와 전기전도도는 가능한 한 동시에 높아야 하기 때문에 많은 투명전도성 박막들에 대하여 이 두 변수들을 개선하기 위하여 많은 노력들을 경주해 오고 있다.

SnO₂ 박막은 3.5 eV이상의 넓은 optical band gap을 갖는 n-type 반도체로서^[1,2] 가시광선 영역에서 투명하며 높은 전기전도성을 가지므로 투명전극재료,^[3] display devices,^[4] 태양전지,^[5] 뿐만 아니라 반도체 가스센서^[6,7] 등에도 사용되고 있는 중요한 소재이다. 이러한 용도의 SnO₂ 박막은 화학증착법(chemical vapor deposition, CVD),^[1,7,8] spray pyrolysis,^[9,10]

sputtering,^[11] dc glow discharge^[12] 등의 여러 방법으로 제조되고 있다.

SnO₂의 전기전도성은 tin과 oxygen사이의 비화학양론성에 기인하는데^[13] 실제로 비화학양론성을 이용하여 전기전도성을 제어한다는 것이 매우 어렵고 여기에 적절한 dopant를 첨가하면 controlled valency기구에 의해 전기전도성을 비교적 정확히 조절할 수 있을 뿐만 아니라 그 물질자체의 높은 광학적 투과도를 유지하면서도 전기전도성을 더 높일 수 있어 보다 우수한 투명전극 재료로서의 활용이 기대되어진다.^[14]

Dopant물질로서 Sb,^[2,10] Cl,^[3] In,^[14] F,^[15] 등을 사용하여 많은 연구들이 진행되어 있는데 이 중 Sb는 dopant로서 가장 널리 사용되고 있다. 5족원소인 Sb를 doping시 SnO₂ 박막에 donor electron을 제공하여 계속적인 전기비저항의 감소가 기대되지만 어느 농도 이상의 Sb가 첨가되면 박막의 광학적 투과도

와 전기적 성질이 오히려 나빠지는 것이 보고되고 있다.^{2,14,16)}

따라서 본 연구에서는 dopant로서 Sb를 사용하여 모재와의 강한 접착력, 우수한 step coverage, 막의 균일성, 높은 생산성 등의 장점을 가지고 있는 화학증착법에 플라즈마를 보조 에너지원으로 부가시켜 증착률 향상과 저온증착을 할 수 있는 플라즈마 화학증착법(PECVD)¹⁷⁾으로 undoped SnO₂, Sb-doped SnO₂(ATO) 박막을 제조하였고 증착속도, 표면거칠기 등의 증착거동과 증착온도, r.f. power, doping 농도의 변화에 따른 박막의 전기적 특성 변화를 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. ATO 박막의 제조

ATO 박막을 제조하기 위하여 본 연구에서 사용된 PECVD 장치는 크게 반응기체 공급계, 반응로, 저압 유지계 및 r.f. 전원공급장치로 구성되어 있다. 반응기체 공급계는 유량을 조절하는 MFC(mass flow controller)와 SnCl₄ bubbler와 SbCl₅ bubbler로 구성되어 있다. ATO 박막을 증착하기 위한 반응기체로서 고순도 Ar(99.99%), O₂(99.99%) 가스와 액체상태의 SnCl₄, SbCl₅를 사용하였다. SnCl₄ 기체는 0°C로 일정하게 유지된 bubbler 내에서 그리고 SbCl₅는 35°C로 일정하게 유지된 항온조의 bubbler 내에서 Ar에 의해 bubbling 시켜 반응로로 유입시 가스 응축을 방지하기 위해 모든 path line을 60°C 이상으로 가열하였다. 또한 source gas들이 path line 내에서 합성을 방지하기 위해 각기 다른 line으로 반응로에 유입시켰다. 반응로로 유입된 반응기체를 충분하게 혼합하기 위해 shower기를 설치하였으며 K-type 열전대를 이용하여 시편의 증착온도를 조절하였다. 그리고 13.56 MHz의 r.f. 전원공급장치와 로터리 펌프로 일정한 r.f. power와 1 torr의 증착압력을 유지하였다. 기판재료로서 Corning glass 1737를 사용하였으며 증착실험을 위해 적당한 크기(1.5 cm × 1.5 cm)로 절단된 기판을 trichloroethylene, acetone 및 alcohol 순으로 초음파 세척 후 반응로에 장입하였고 99.99% 순도의 Ar 가스로서 반응관 및 반응로 내부를 여러번 purging 한 다음 정해진 온도까지 기판을 가열하였다. 기판 온도가 증착온도에 도달하면 source gas인 SnCl₄, SbCl₅의 증기를 혼합시킨 가스와 O₂ 가스를 반응로 내부로 유입시킨 후 증착반응을 시작하였다. 증착이 끝나면 source gas의 유입을 중단하고 반응로 내부에 남아있는 기체와 반응생성물을 제거하기 위해 Ar 가스로 purging한 후 냉각시켰다. 본 연구에서 사용된 증착 반응변수의 범위는 다음과 같다. 먼저 반응가스 분압의 범위는 undoped SnO₂ 박막의 균질성 및 물성이 비교적 양호하였던 증착조건(PSnCl₄ : 3.8 × 10⁻³ torr, P_{O2} : 5.6 × 10⁻¹ torr, 총압력 : 1 torr)에서 SbCl₅의 반응 분압을 0에서 1 × 10⁻² torr 까지 변화시켰으며, 증착온도의 범위는 250°C에서 500°C까지 또 r.f. power는 15

~90 W까지 변화시켰다.

2.2. ATO 박막의 물성측정

증착된 박막의 두께는 Zn powder와 20% HCl 용액으로 박막의 일부분을 에칭시켜 기판과 박막사이에 스텝을 만들어 그 차이를 측정하는 α-step(Dektak3 : Veeco sloan technology)과 주사전자현미경(SEM : Hitachi, S-4200)을 함께 사용하여 두께를 상호 비교 검토하였다. 박막의 표면형상 관찰을 위해 주사전자현미경과 AFM(Atomic Force Microscope : Digital Instrument 社)을 사용하였다. 그리고 박막의 성분 분석을 위해 EPMA(Electron Probe Microanalysis)를 이용하였다. 또한 증착된 박막의 전기비저항을 조사하기 위해 4-point probe 방법을 사용하였고 이러한 전기비저항에 대한 carrier 농도와 mobility의 관계를 조사하기 위하여 5000 Gauss의 자장하에서 Van der Pauw법을 사용하여 상온에서 Hall 측정을 행하였다. 이때 전극물질로서 In 을 사용하였고 Pt wire을 연결하여 ohmic 접촉됨을 확인한 후 측정을 행하였다. 박막의 결정학적 특성은 X선 회절기(XRD, Rigaku D/Max-2400)와 투과전자현미경(TEM : Philips, Tecnai 20)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ATO 박막의 증착거동

Fig. 1에 SnCl₄/O₂/Ar의 가스 혼합체로부터 열 화학증착(thermal chemical vapor deposition : TCVD)과 플라즈마 화학증착(plasma enhanced chemical vapor deposition : PECVD)법에 따른 SnO₂ 박막의 증착속도를 증착온도의 함수로서 나타내었다. 증착조건은 TCVD법은 총 압력 1 torr, 반응가스 분압 PSnCl₄ 3.8 × 10⁻³ torr, P_{O2} 5.6 × 10⁻¹ torr, 증착온도 450°C이다. 그리고 PECVD법은 TCVD법과 동일

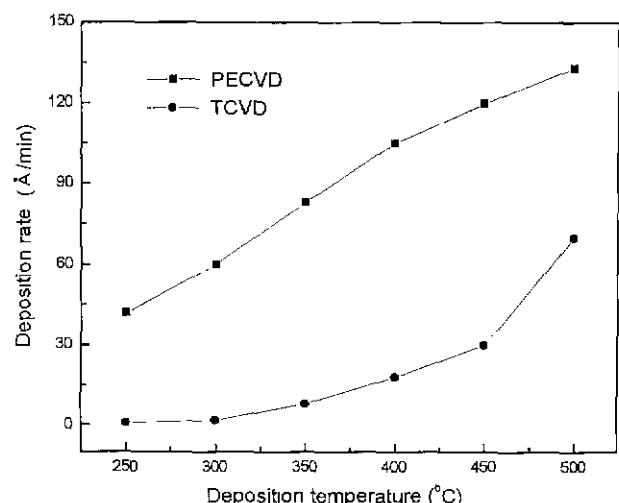


Fig. 1. Comparison of deposition rate of SnO₂ films between TCVD and PECVD techniques.

한 증착조건에서 플라즈마 에너지를 가하기 위해 r.f. power를 30 W 부가하였다.

Fig. 1에서 증착속도는 증착온도의 증가에 따라 증가하는 것을 보여주고 있는데 일반적으로 화학반응은 열 활성화 반응이어서 온도가 증가함에 따라 증착속도가 증가한다. 또한 Fig. 1에서 TCVD법보다 PECVD법에 의해 증착된 박막의 증착속도가 크게 증가함을 알 수 있다. 이는 SnCl_4 의 산화반응이 저온에서는 열 활성화가 충분치 않아 억제되고 있지만 플라즈마 에너지가 부가될 경우 활성화되어짐을 알 수 있다.¹⁸⁾

Fig. 2에는 플라즈마 에너지, 즉 r.f. power의 증가에 따른 SnO_2 박막의 증착속도를 나타내었다. 증착온도가 450°C일 경우 r.f. power가 부가되지 않았을 경우보다 15 W 부가되었을 때 증착속도가 급격히 증가하였으며 그 이상의 r.f. power 증가에서는 거의 일정한 증착속도를 나타내고 있다. 증착온도 350°C에서는 r.f. power 30 W까지 증가할 때 증착속도가 증가하다가 그 이상의 r.f. power에서 일정한 증착속도를 보이고 있다. 30 W 이상의 r.f. power에서 일정한 증착속도를 보이는 것은 SnCl_4 와 O_2 의 화학반응을 위해 더 이상의 플라즈마 활성화 에너지가 필요하지 않음을 의미한다.

Sb-doped SnO_2 (ATO)박막을 제조하기 위해 증착온도 450°C, r.f. power 30 W의 증착조건에서 input gas ratio, R($P_{\text{SbCl}_5}/P_{\text{SnCl}_4}$)값을 변화시켜 증착시켰다. Fig. 3은 R값의 변화에 따라 증착된 ATO 박막의 X선 회절패턴을 나타낸 것이다. X선 분석에 사용된 박막들은 모두 0.15 μm의 유사한 두께를 갖도록 준비되었다. Fig. 3에서 증착된 박막들은 tetragonal rutile 구조를 갖는 다결정질 SnO_2 임을 알 수 있다. Fig. 3에서 증착층의 우선 배향(preferred orientation)은 R=1.81 이상에서부터 나타나고 있다. 또한 R값이 무척 커질 때 증착층은 비정질화 되는 것을 알 수 있다. Sb doping에 따른 SnO_2 박막의 구조적인 변화에 대해서 Rohatgi¹⁹⁾ 등은 박막의 crystallographic orientation의 큰 변화를 야기

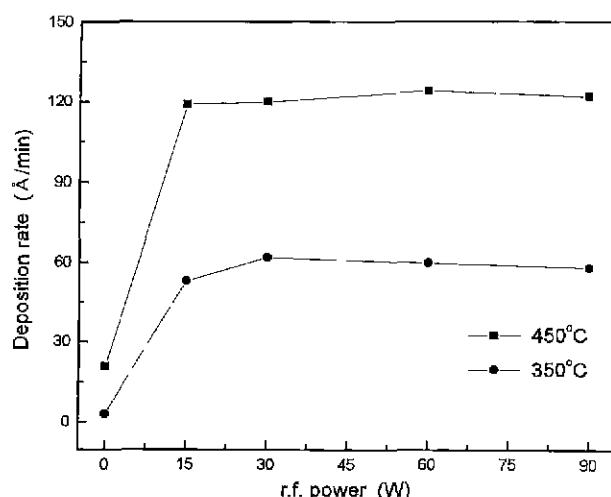


Fig. 2. Deposition rate of SnO_2 films as a function of r.f. power.

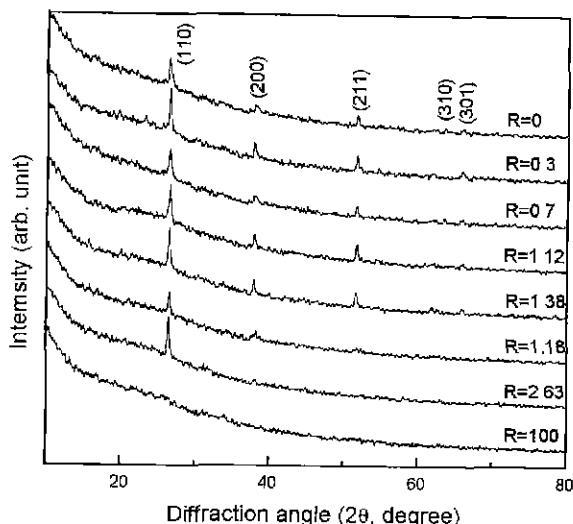


Fig. 3. XRD patterns of Sb-doped SnO_2 films with variation of input gas ratio, R($P_{\text{SbCl}_5}/P_{\text{SnCl}_4}$).

시킨다고 보고하였고, Carroll¹⁴⁾은 Sb의 다행 첨가시 박막의 crystallinity의 상실을 주장하였다. Fig. 4에 증착온도 450°C에서 R=0과 1.12일 경우의 ATO 박막에 대한 투과전자현미경 사진 및 전자회절폐턴을 나타내었다. Fig. 4의 전자회절폐턴 분석으로부터 Sb doping이 진행됨에 따라 solubility 한계에 따른 antimony oxide phase의 존재는 관찰되지 않았다. R=1.12에 해당되는 Sb의 도핑은 SnO_2 결정에 거의 고용되였다고 예상할 수 있다. Fig. 5(a)는 R=1.12, r.f. power 30W의 조건에서 증착온도의 변화에 따른 박막의 X선 회절 pa-

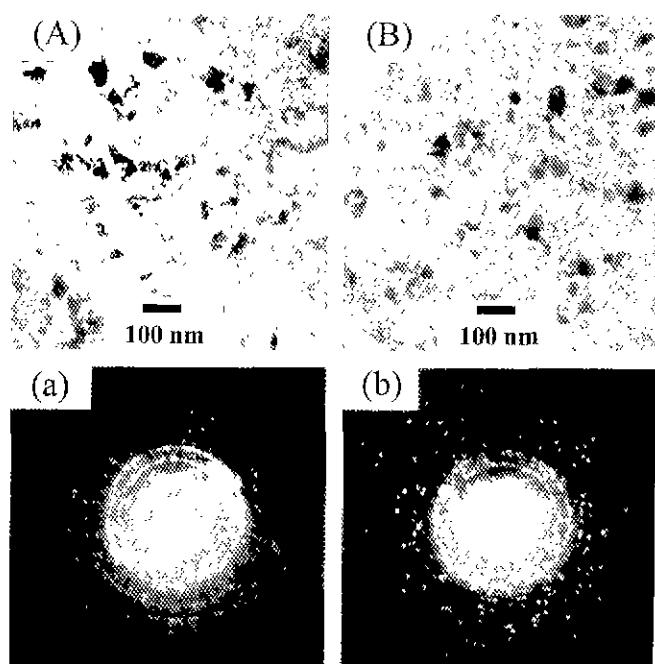


Fig. 4. Transmission electron micrographs and electron diffraction patterns of R=0(A.a) and R=1.12(B.b).

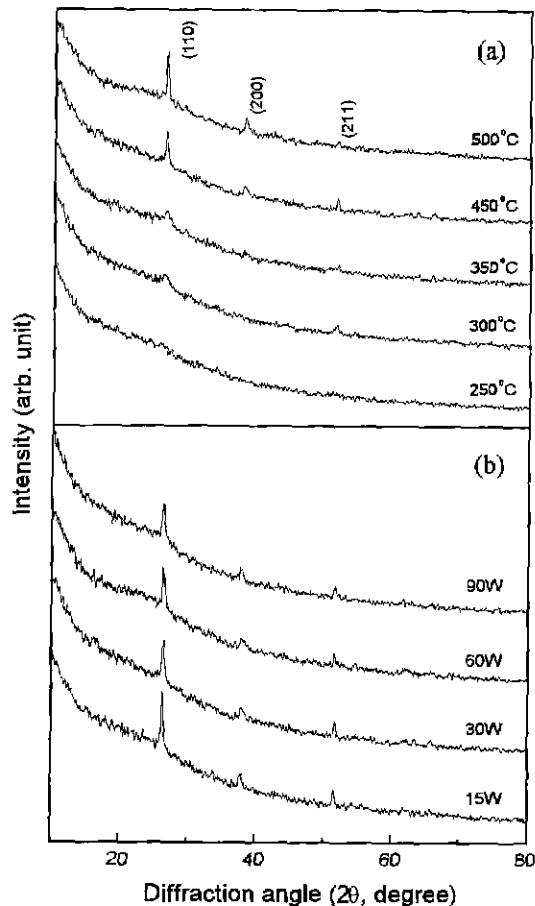


Fig. 5. XRD patterns of Sb-doped SnO₂ films with variations of deposition temperature(a) and r.f. power(b).

ttern을 나타낸 것으로서 증착온도 250°C에서 증착된 박막은 거의 비정질 상태에 가까우며 증착온도가 300°C 이상인 박막은 모두 tetragonal rutile 형태의 다결정질 SnO₂ 구조를 바탕으로 하고 있음을 나타낸다. 그리고 증착온도가 증가함에 따라 결정성이 향상됨을 알 수 있다. Fig. 5(b)에는 증착온도 450°C, R=1.12로 고정하고 r.f. power의 변화에 따른 박막의 X선 회절 pattern을 나타내었는데 박막의 결정성에는 r.f. power가 별 영향을 미치지 않고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6는 SnO₂ 및 ATO 박막들의 표면 형상 및 표면 거칠기를 SEM(scanning electron microscope)과 AFM (atomic force microscope)으로 관찰한 것이다. Fig. 1의 증착조건과 동일한 조건인 TCVD법과 여기에 r.f. power 30 W를 부가한 PECVD법으로 R값 변화, 즉 Sb doping이 증가됨에 따라 증착된 박막들의 표면 형상과 표면 거칠기를 비교하였다. Fig. 6(A),(a)는 증착온도 450°C에서 TCVD법으로 증착한 SnO₂ 박막의 표면 형상 및 거칠기를 나타낸 것으로서 facet 입자들이 관찰되며 입자들이 크고 표면이 거칠음을 알 수 있다. 반면에 PECVD법으로 증착한 SnO₂ 및 ATO 박막들은 Fig. 6(B)-(D)에서 보듯이 facet 모양의 입자 형상이 봉괴되어지고 입자크기가 비교적 미세하여짐을 알 수 있다. 또한

Sb의 doping 량이 증가할수록, 즉 R값이 증가함에 따라 표면이 점점 균일해짐을 Fig. 6(b)-(d)로부터 알 수 있다. Fig. 6에서 비교된 박막들은 모두 0.15 μm의 유사한 두께를 갖고 있다. TCVD법으로 증착된 박막의 경우 핵 생성속도보다 핵 성장속도가 빨라 커다란 입자가 나타났으며 PECVD법에서는 플라즈마 에너지가 핵 생성을 활성화시켜 핵 생성속도가 빨라졌기 때문으로 생각된다. 또한 R값이 증가함에 따라 표면이 균일해지는 것은 Sb가 SnO₂ 결정에 도핑됨에 따라 비정질화가 진행되기 때문이라고 생각된다.

3.2. ATO 박막의 전기적 특성

Fig. 7은 증착온도 450°C, r.f. power 30 W에서 증착된 ATO 박막들의 전기비저항과 이에 영향을 주는 인자인 carrier 농도와 mobility를 R값에 따라 나타내었다. 전기비저항은 R값이 1.12에서 최소값인 $1.15 \times 10^3 \Omega\text{cm}$ 를 보이고 있으며 그 이후 다시 증가함이 관찰된다. R값이 0에서 1.81 까지 증가할 때 carrier 농도의 증가는 Sb가 SnO₂의 Sn을 치환하여 donor electron을 제공하는 것으로 설명될 수 있으나 그 이상의 doping 농도에서는 carrier 농도가 오히려 감소되고 있다. SnO₂에 대한 Sb의 다량 첨가는 X선 회절 분석결과로부터 예상되었듯이 증착된 박막 구조의 disorder를 증가시키고 이것은 band gap내에 trap level을 형성할 수 있다.⁵⁾ 이러한 trap level의 존재는 donor electron의 농도를 감소하였다고 생각된다. 또한 mobility는 R값이 0.7까지는 증가하다가 그 이상의 R값에서는 mobility가 감소되고 있다. 이것은 doping된 impurity에 대한 산란효과²⁾ 뿐 아니라 박막의 결정성감소에 따른 구조의 불규칙¹⁴⁾과 생성될 수 있는 antimony oxide phase의 석출에 의한 계면에서의 carrier electron의 산란이¹⁶⁾ 증가되었기 때문으로 판단된다.

Fig. 8에는 R=1.12 r.f. power 30 W에서 증착된 ATO 박막의 증착온도에 따른 전기비저항 변화와 Hall 측정결과의 carrier 농도와 mobility를 나타내었다. Fig. 8의 결과로부터 증착된 ATO 박막은 증착온도가 250°C에서 450°C로 증가함에 따라 비저항이 감소하다가 증착온도가 500°C로 상승함에 따라 다소 증가함을 볼 수 있다. 증착온도가 증가함에 따라 ATO 박막의 carrier 농도는 비화학양론성 정도가 커져서 carrier 농도가 증가한다는 Shanthi,²⁾ Sundaram¹⁴⁾ 등이 보고하였다. 증착온도의 증가에 따른 mobility의 증가는 Shanthi²⁾의 grain boundary scattering effect로서 설명할 수 있다. 즉, 증착온도가 증가함에 따라 grain size가 커지면서 전자의 입자산란을 감소시키기 때문으로 설명된다.

Fig. 9에는 증착온도 450°C, R=1.12의 증착조건에서 r.f. power 변화에 따른 비저항, carrier 농도 그리고 mobility를 나타내었다. r.f. power의 증가에 따라 carrier 농도의 감소로 인하여 전기비저항이 다소 증가하나 커다란 영향은 주지 않는 것으로 나타났다.

Fig. 10은 Fig. 8과 Fig. 9의 조건에서 증착된 박막들에

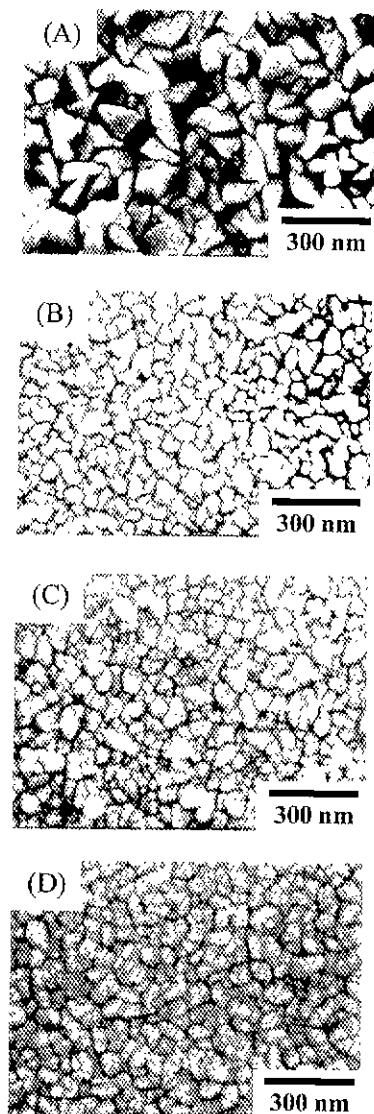


Fig. 6. Surface morphology(A ~ D) and roughness(a ~ d) of undoped and Sb-doped SnO_2 films ; (A,a) undoped SnO_2 films by TCVD, (B,b) undoped SnO_2 films by PECVD, (C,c) Sb-doped SnO_2 films by PECVD($R=1.12$), (D,d) Sb-doped SnO_2 films by PECVD($R=2.63$).

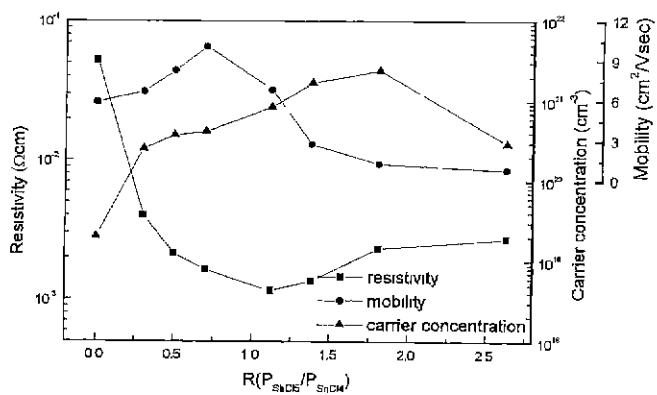


Fig. 7. Resistivity, mobility and carrier concentration of Sb-doped SnO_2 films as a function of input gas ratio, $R(\text{P}_{\text{SbCl}_4}/\text{P}_{\text{SnCl}_4})$; (deposition temperature : 450°C , r.f. power : 30 W).

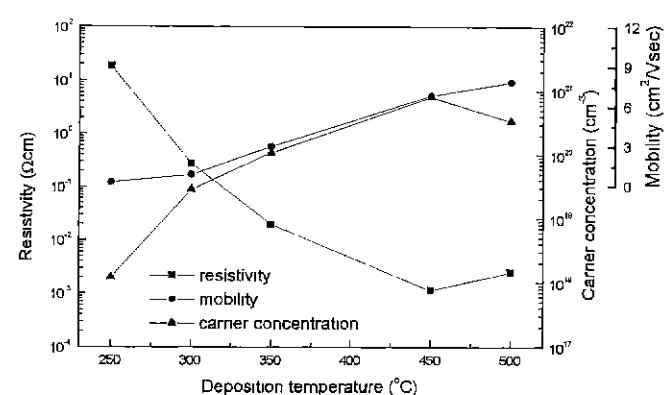


Fig. 8. Resistivity, mobility and carrier concentration of Sb-doped SnO_2 films deposited at various temperatures ; ($R=1.12$, r.f. power : 30 W).

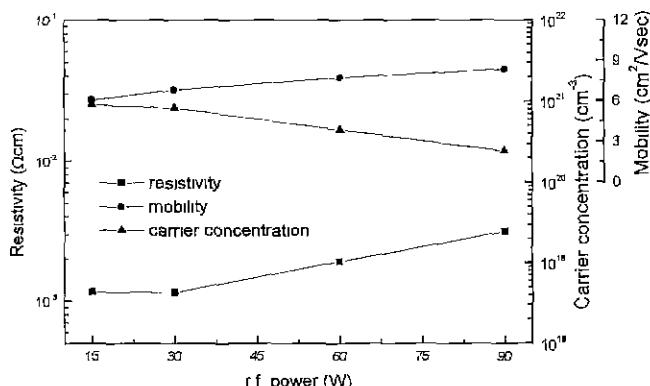


Fig. 9. Resistivity, mobility and carrier concentration of Sb-doped SnO₂ films as a function of r.f. power ; (deposition temperature : 450°C, R=1.12).

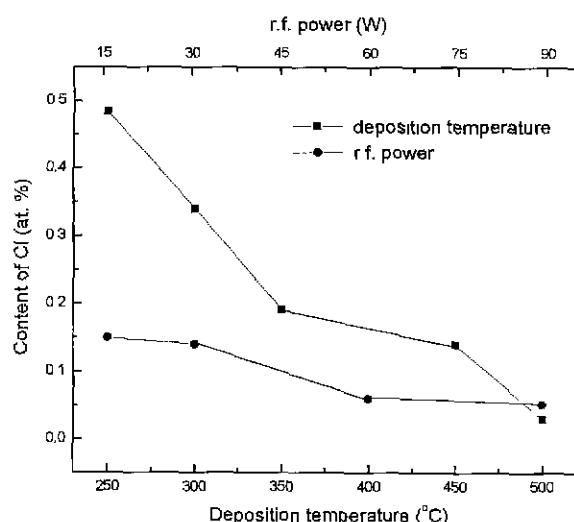


Fig. 10. Cl contents of Sb-doped SnO₂ films as a function of deposition temperatures and r.f. power ; (R=1.12).

존재하는 Cl의 농도를 EPMA를 사용하여 조사하였다. 증착온도와 r.f. power가 증가함에 따라 반응 에너지가 증가하게 되어 source gas인 SnCl₄와 SbCl₅에 존재하는 Sn-Cl, Sb-Cl의 결합을 보다 쉽게 끊어 박막 내에 존재하는 chlorine의 농도를 감소시켰다고 생각된다. ATO 박막 내에서 chlorine의 존재는 donor electron을 생성시켜준다. Tin source로서 SnCl₄를 사용할 경우 SnO₂ 격자내에 침입형 또는 치환형으로 존재할 수 있는 chlorine의 존재가 증착층 내에서 감소할 경우 SnO₂ 박막의 전자 농도를 감소시켜 전기비저항이 증가한다는 Yusta,¹⁾ Bruneaux,²⁾ Ferron¹⁵⁾등의 보고가 있다. Fig. 8에서 증착온도가 증가할 때 비저항이 감소한 이유는 Cl의 농도변화에 기인하는 것 보다는 전술한 비화학양론성에 의한 oxygen vacancy의 농도변화가 더 지배적으로 작용하였기 때문으로 생각한다. 그러나 Fig. 9의 r.f. power 증가에 따른 전기비저항의 증가현상은 r.f. power 증가에 따른 Cl 농도의 감소가 주 영향으로 작용하였기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

SnCl₄/SbCl₅/O₂/Ar 반응가스계를 사용하여 플라즈마 화학증착법에 의해 undoped SnO₂ 박막과 Sb-doped SnO₂ 박막을 제조하였고 증착계 및 증착변수에 따른 증착거동 및 전기적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SnCl₄와 O₂ 가스를 사용하여 Thermal CVD법으로 증착한 SnO₂ 박막에 비해 PECVD법은 증착속도를 크게 향상시켰다.
2. PECVD법으로 증착할 경우 보다 균일한 표면의 박막을 얻을 수 있었으며 또한 Sb의 doping량이 증가할 수록 표면이 균일하였다.
3. Input gas ratio, R(PSbCl₅/PSnCl₄)=1.12, 증착온도 450 °C, r.f. power 30 W에서 전기전도도와 증착속도면에서 가장 우수한 ATO 박막을 제조할 수 있었다.
4. Sb의 초기 doping이 진행됨에 따라 carrier 농도의 증가에 기인하여 전기비저항은 점차 감소하였으나 Sb의 과량 doping시 결정성 감소와 함께 carrier 농도 및 mobility 감소로 인하여 박막의 전기비저항은 증가하였다.
5. 증착온도와 r.f. power가 증가할 경우 반응에너지의 증가로 증착된 박막 내에 존재하는 chlorine 농도가 감소함을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 (1998)년 한국학술진흥재단 학술연구조성비에 의하여 지원되었음(1998-017-E00135)

REFERENCES

1. F. J. Yusta, M. L. Hitchman and H. Shamlan, "CVD Preparation and Characterization of Tin Dioxide Films for Electrochemical Application," *J. Mater. Chem.*, **7**(8), 1421-1427 (1997).
2. E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee and K. L. Chopra, "Electrical and Optical Properties of Undoped and Antimony-doped Tin Oxide Films," *J. Appl. Phys.*, **51**(12), 6243-6251 (1981).
3. J. Bruneaux, H. Cachet, M. Froment and A. Messad, "Structural, Electrical and Interfacial Properties of Sprayed SnO₂ Films," *Electrochimica Acta*, **39**(8/9), 1251-1257 (1994).
4. D. Belanger, J. P. Dodelet, B. A. Lombos and J. I. Dickson, "Thickness Dependence of Transport Properties of Doped Polycrystalline Tin Oxide Films," *J. Electrochem. Soc.*, **132**(6), 1398-1405 (1985).
5. N. S. Murty and S. R. Jawalekar, "Characterization of Antimony-doped Tin Oxide Films for Solar Cell Applications," *Thin Solid Films*, **108**, 277-283 (1983).
6. S. G. Ansari, S. W. Gosavi, S. A. Gangal, R. N. Karekar and R. C. Aiyer, "Characterization of SnO₂-based H₂ gas Sensors

- Fabricated by Different Deposition Techniques," *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, **8**, 23-27 (1997).
7. K. H. Kim and C. G. Park, "Electrical Properties and Gas-Sensing Behavior SnO₂ Films Prepared by Chemical Vapor Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, **138**(8), 2408-2412 (1991).
 8. J. Kane, H. P. Schweizer and W. Kern, "Chemical Vapor Deposition of Antimony-Doped Tin Oxide Films Formed from Dibutyl Tin Diacetate," *J. Electrochem. Soc.*, **123**(2), 270-277 (1976).
 9. D. J. Goyal, S. Agashe, B. R. Marathe, M. G. Takwale and V. G. Bhide, "Effect of Dopant Incorporation on Structural and Electrical Properties of Sprayed SnO₂:Sb Films," *J. Appl. Phys.*, **73**(11), 1, 7520-7523 (1993).
 10. S. Shanthi, C. Subramanian and P. Ramasamy, "Growth and Characterization of Antimony Doped Tin Oxide Thin Films," *Journal of Crystal Growth*, **197**, 858-864 (1999).
 11. T. Karasawa and Y. Miyata, "Electrical and Optical Properties of Indium Tin Oxide Thin Films Deposited on Unheated Substrates by D.C. Reactive Sputtering," *Thin Solid Films*, **223**, 135-139 (1993).
 12. D. E. Carlson, "The Deposition of Tin Oxide Films from a D-C Glow Discharge," *J. Electrochem. Soc.* : Solid-State Science and Technology, **122**(10), 1334-1337 (1975).
 13. Z. M. Jarzebski and J. P. Marton, "Physical Properties of SnO₂ Materials," *J. Electrochem. Soc.* : Reviews and News, **123**(7), 199C-205C (1976).
 14. A. F. Carroll and L. H. Slack, "Effects of Additions to SnO₂ Thin Films," *J. Electrochem. Soc.*, **123**(12), 1889-1893 (1976).
 15. J. Ferron and R. Arce, "Anomalous Incorporation of Fluorine in Tin Oxide Films Produced with the Pyrosol Method," *Thin Solid Films*, **204**, 405-411 (1991).
 16. K. H. Kim and S. W. Lee, "Effect of Antimony Addition on Electrical and Optical Properties of Tin Oxide Film," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(4), 915-921 (1994).
 17. M. Orling, The Materials Science of Thin Films, pp. 147-194, Academic press, New York, 1992.
 18. S. Shirakata, A. Yokoyama and S. Isomura, "Preparation of SnO₂ Thin Films by Plasma-Assisted Metalorganic Chemical Vapor Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 722-724 (1996).
 19. A. Rohatgi, T. R. Viverito and L. H. Slack, "Electrical and Optical Properties of Tin Oxide Films," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(6), 278-279 (1974).