

Characterization of transparent Sb-doped SnO₂ conducting films by XPS analysis

Tae-Young Lim[†], Chang-Yeoul Kim, Kwang-Bo Shim* and Keun-Ho Auh*

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

*Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received September 24, 2003)

(Accepted October 6, 2003)

Abstract In the fabrication process of transparent conducting thin films of the ATO (antimony-doped tin oxide) on a soda lime glass substrate by a sol-gel dip coating method, the effects of the SiO₂ buffer layer formed on the substrate and N₂ annealing treatment were investigated by XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) analysis. Optical transmittance and electrical resistivity of the 400 nm-thick ATO thin films which were deposited on SiO₂ buffer layer/soda lime glass and then annealed under nitrogen atmosphere were 84 % and $5.0 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$, respectively. The XPS analysis confirmed that a SiO₂ buffer layer inhibited Na ion diffusion from the substrate, resulting in prohibiting the formation of a secondary phase such as Na₂SnO₃ and SnO and increasing Sb ion concentration and ratio of Sb⁵⁺/Sb³⁺ in the film. And it was also found that N₂ annealing treatment leads to the reduction of Sn⁴⁺ as well as Sb⁵⁺, however the reduction of Sn⁴⁺ is more effective and therefore consequently results in decrease in the electrical resistivity to produce an excellent electrical properties of the film.

Key words Transparent conducting thin film, Sb-doped SnO₂, SiO₂ barrier, N₂ annealing, XPS analysis

XPS를 이용한 Sb-doped SnO₂ 투명전도막의 특성 분석

임태영[†], 김창열, 심광보*, 오근호*

요업기술원 유리 디스플레이팀, 서울, 153-801

*한양대학교 세라믹공학과, 서울, 133-791

(2003년 9월 24일 접수)

(2003년 10월 6일 심사완료)

요 약 Sol-gel dip coating법으로 soda lime glass 기판 위에 ATO(antimony-doped tin oxide) 투명전도막을 제조할 때, 기판 위에 형성된 SiO₂ barrier 층 및 N₂ gas annealing 에 따른 광투과율 및 전기적 특성에 대한 효과를 정량적으로 측정하고, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 통해 고찰하였다. SiO₂ barrier층을 갖는 glass 기판 위에 코팅된 400 nm 두께의 ATO 박막을 질소분위기에서 annealing한 결과, 광 투과율은 84 % 그리고 전기저항은 약 $5.0 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 로 측정되었다. XPS 분석결과 이러한 우수한 전기전도성은 SiO₂ buffer층이 glass 기판으로부터 Na 이온의 확산을 막아 ATO막 내에 Na₂SnO₃ 및 SnO와 같은 2차상 불순물의 형성을 억제하여 막 내부의 Sb의 농도 및 Sb⁵⁺/Sb³⁺ 비를 증가시키고, N₂ annealing은 Sb⁵⁺도 환원시키지만 Sn⁴⁺를 환원시키는 효과가 크게 작용하였기 때문에 사료된다.

1. 서 론

투명전도막의 제조는 평판 디스플레이(FPD, Flat Panel Display)의 제조에 있어서 매우 중요한 기술로서, liquid crystal display(LCD), plasma display panel(PDP), electro-luminescence display(EL)와 같은 디스플레이분야에

서 많은 주목을 받고 있고, 또한 solar cell, infrared-reflection window glass, anti-reflection coating, anti-frost coating, antenna 등 다양한 분야에 응용되고 있다 [1-5]. 이러한 투명전도막 재료 중의 하나로서 SnO₂는 우수한 특성을 가지고 있는 것으로 알려져 있으며, 주로 rf-magnetron sputtering, spray pyrolysis coating, chemical vapor deposition(CVD) 및 sol-gel법 등과 같은 다양한 제조방법으로 폭넓게 연구되고 있다. 한편, sol-gel 방법은 sputtering 혹은 CVD 방법에 비해 전기적 및 광학적 특성이 다소 떨어지지만 제조하기에 매우 간편하고

[†]Corresponding author
Tel: +82-2-3282-2426
Fax: +82-2-3282-2430
E-mail: tylim@kicet.re.kr

경제적인 방법으로 알려져 있고, Chatelon 등은 sol-gel 방법으로 Sb-doped SnO₂ 박막을 제조한 결과, 전기저항이 약 $4.5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 인 양질의 막을 형성하였다고 보고하고 있다[6, 7]. 또한, 가시광선 투과율이 높은 상태에서 낮은 전기저항을 가질수록 투명전도막의 특성이 증진되는데, 본 연구에서는 일반 soda lime 조성의 glass 기판과 SnO 막 사이에 SiO₂ barrier를 형성하여 기판으로 사용하고, 형성된 SnO₂ 막을 질소분위기에서 annealing 함으로써, 광 투과율과 전기저항 특성을 향상시켰다. 아울러서 XPS 분석을 통해 이러한 광학적인 특성과 전기적인 특성의 변화가 발생하는 요인을 고찰하였다.

2. 실험 방법

Dip coating용 투명 산화막을 제조하기 위해 sol 용액은 oxide 파우더와 박막의 제조에 일반적으로 이용되고 있는 Pechini법으로 합성하였다[8, 9]. Tin chloride 0.03 M 을 무수에틸알코올 100 ml에 용해한 후 citric acid와 ethylene glycol을 첨가하였고, 그 몰 비는 8 : 1 : 2(에틸알코올 : 시트릭산 : 에틸렌글리콜)로 하였으며 magnetic stirrer로 60°C에서 2시간 동안 교반하였다. 합성된 용액에 antimony tri-chloride가 Sn에 대해 10 mol% 만큼 첨가되었다(10 mol% Sb-doped SnO₂ 박막을 ATO로 칭함).

반응 후 얻어진 투명한 용액은 대기 중에서 수개월 동안 안정된 상태를 유지하였다. 그리고 수분이 존재하는 경우에 antimony tri-chloride는 쉽게 수화반응하여 SbOCl의 백색침전물을 형성하게 되므로 주의하여야 함을 알 수 있었다.

Dip-coating용 기판으로서 일반 soda lime glass(SLG로 칭함) 및 SiO₂ barrier가 코팅된 SLG(SBC로 칭함)를 사용하였다. SiO₂ 막은 0.5 M tetra-ethyl-ortho-silicate sol 용액을 사용하여 dip coating에 의해 준비하였다. SiO₂ barrier의 두께는 약 30 nm인 것으로 확인되었고, 코팅용액으로부터 유리기판의 withdrawal speed는 50 mm/min로 적용하였다. SnO₂ 막을 코팅한 후 150°C에서 15분 동안 건조하였으며, 건조 후 550°C의 air 분위기에서 2시간 동안 열처리 하였다. 그리고 추가적으로 열처리된 시편을 질소 분위기에서 500°C, 2시간 동안 annealing 하였다. 원하는 막의 두께와 특성을 얻기 위하여 코팅, 건조 및 열처리의 프로세스가 1회에서 5회까지 반복되었다.

박막의 두께 및 미세구조는 FE-SEM(JEOL JSM-6700F, 15 keV)으로 관찰하였다. 박막의 두께는 코팅횟수 및 withdrawal speed에 따라 변화하였다. 막의 광 투과도는 UV/VIS Spectrophotometer(Simazu 2401, wavelength accuracy 0.3 nm)에 의해 측정되었으며, 막의 전기저항은 4 point probe 방법(CMT-SR1000, 10 mA, 2000 mV,

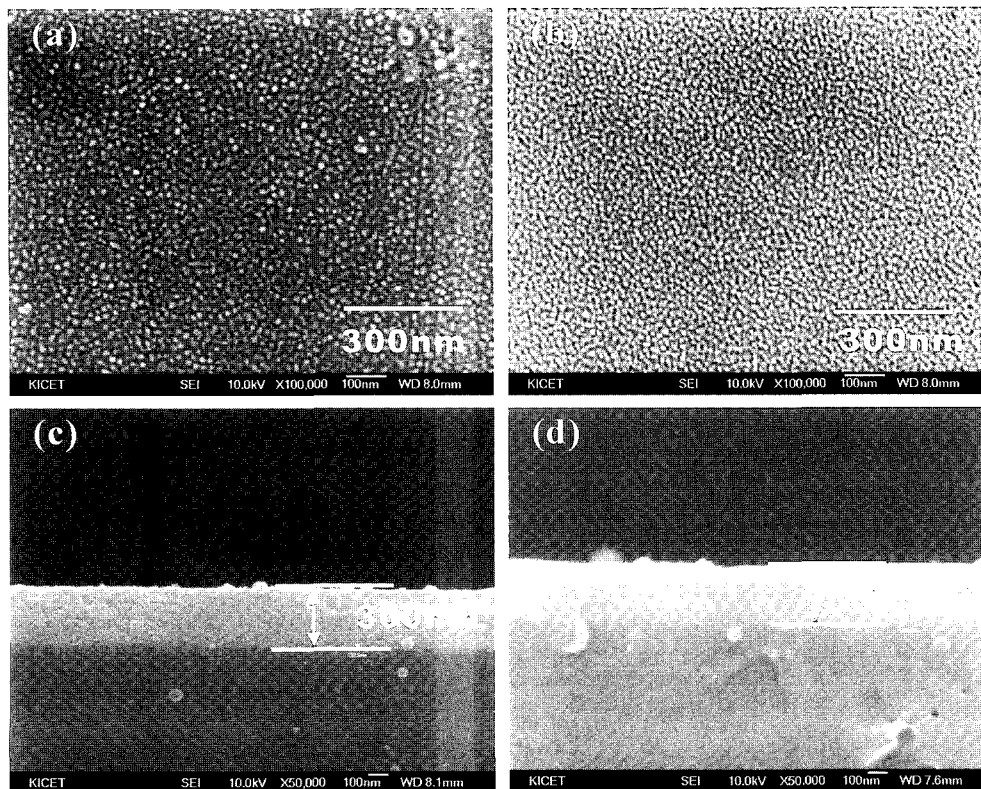


Fig. 1. SEM micrographs of 300 nm-thick ATO films on (a), (c) SLG (soda lime glass) and (b), (d) SBC (SiO₂ barrier coating glass).

measurement accuracy; 0.5 %, frequency 50 Hz)에 의해 측정되었다. SiO_2 barrier 및 N_2 annealing 처리가 박막의 전기저항에 미치는 영향은 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, VG-microtec, ESCA-2000, Mg $K\alpha$ 13.5 KV, 13 mA)로 관찰하였고, XPS 분석에 쓰인 시편의 크기는 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SiO_2 barrier 층의 효과

Fig. 1에 SLG 및 SBC 기판 위에 코팅된 ATO 박막의 SEM image를 나타내었다. SLG 및 SBC 위의 ATO 박막의 두께는 50 mm/min의 withdrawal speed에서 3회 코팅한 경우 2종류의 기판에서 모두 약 300 nm를 나타내었으며, 박막의 평균 grain size는 각각 약 22 nm와 14 nm이었다. SBC-ATO 막의 grain이 SLG-ATO 막에 비해 작고 균일한 형태를 가지고 있는 것은 SiO_2 barrier 층이 Na 이온의 확산을 억제하였기 때문으로 생각된다.

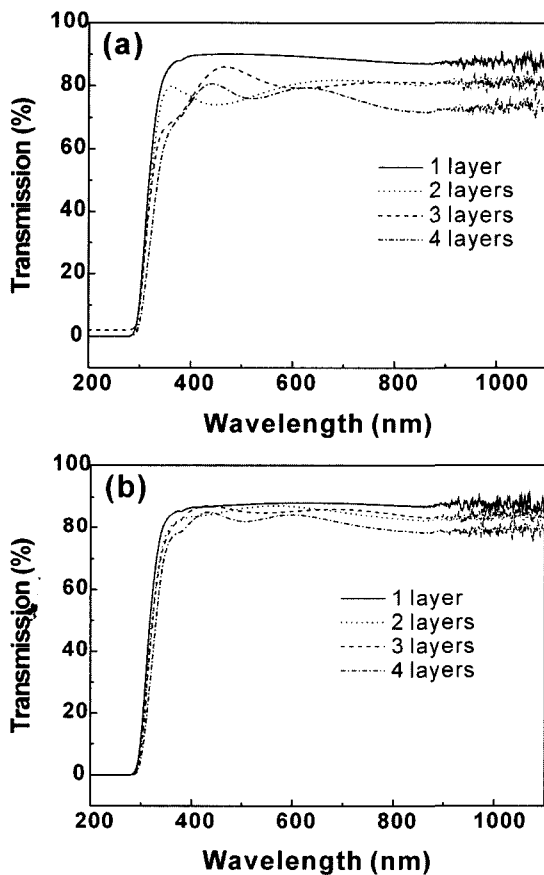


Fig. 2. Optical transmission spectra versus number of layers in ATO films on (a) SLG (soda lime glass) and (b) SBC (SiO_2 barrier coating glass).

SLG에서 Na 이온이 SnO_2 막의 내부에서 쉽게 확산된다는 것은 잘 알려진 사실로[4], 확산된 Na 이온은 SnO_2 와 반응하여 Na_2SnO_3 와 같은 2차상 불순물을 형성할 수 있다. 비록, 'Na 이온 확산에 의해 SnO_2 박막 내에 상대적으로 큰 grain이 형성된다는 매커니즘에 대해 현재까지 완전히 확인되지는 않았지만, Na 이온을 포함하고 있는 SnO_2 상이 박막 내에서 2차상을 형성하면서 큰 grain을 만드는데 기여한다고 여겨지며, 이러한 Na 이온의 확산현상은 본 연구에서 XPS 분석에 의해 확인되었다.

사용된 두 기판 위에 코팅된 ATO 박막의 코팅횟수에 따른 투과율 변화를 Fig. 2에 나타내었다. SLG-ATO 박막의 투과율은 550 nm 파장영역에서 1회 코팅시 90%에서 4회 코팅시 78%로 12% 감소하였다. 그러나 SBC-ATO 막의 경우는 투과율이 1회 코팅시 87%에서 4회 코팅시 83%로 그 감소폭이 4%로 매우 안정된 값을 나타내었다. SLG와 SBC의 두 기판 위에 형성한 ATO 박막에서 코팅횟수에 따른 투과율의 감소율에 있어서 차이는 ATO 박막 내에서 확산되어 흩어져있는 Na 이온과 불순입자와 관련이 있다고 생각된다. 즉, Na 이온확산이 ATO 막의 조성을 변화시키고 상이한 조성을 가진 막이 광학특성의 변화를 유발하는 것으로 해석된다.

한편, 두 기판 위에 코팅된 ATO 박막의 코팅횟수에 따른 전기저항변화를 Fig. 3에 나타내었다. 두 기판의 종류에 관계없이 ATO 박막의 저항은 코팅횟수의 증가에 따라 감소하였다. SLG 기판 위에 1회 코팅된 ATO 박막의 전기저항은 $3.5\ \Omega\text{cm}$ 였으며, 4회 코팅시 $2.0 \times 10^{-2}\ \Omega\text{cm}$ 로 감소하였다. 한편, SBC기판 위에 코팅된 ATO 막의 저항은 1회 코팅시 $6 \times 10^{-1}\ \Omega\text{cm}$ 에서 4회 코팅시 $1.5 \times 10^{-2}\ \Omega\text{cm}$ 로 감소하였다. 이러한 결과는 SiO_2

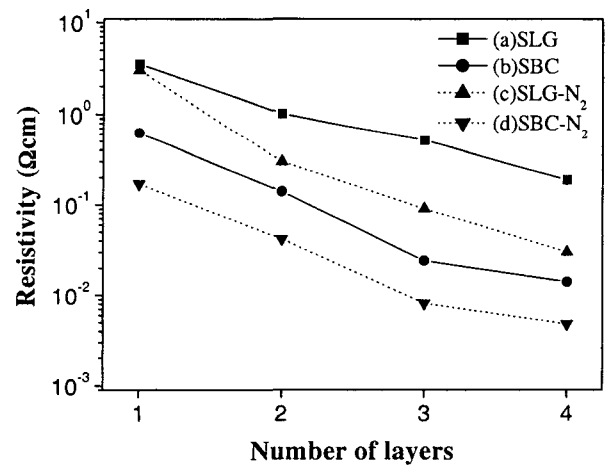


Fig. 3. Electrical resistivity versus number of layers in ATO films on (a) SLG (soda lime glass), (b) SBC (SiO_2 barrier coating glass), (c) SLG with N_2 annealing and (d) SBC with N_2 annealing.

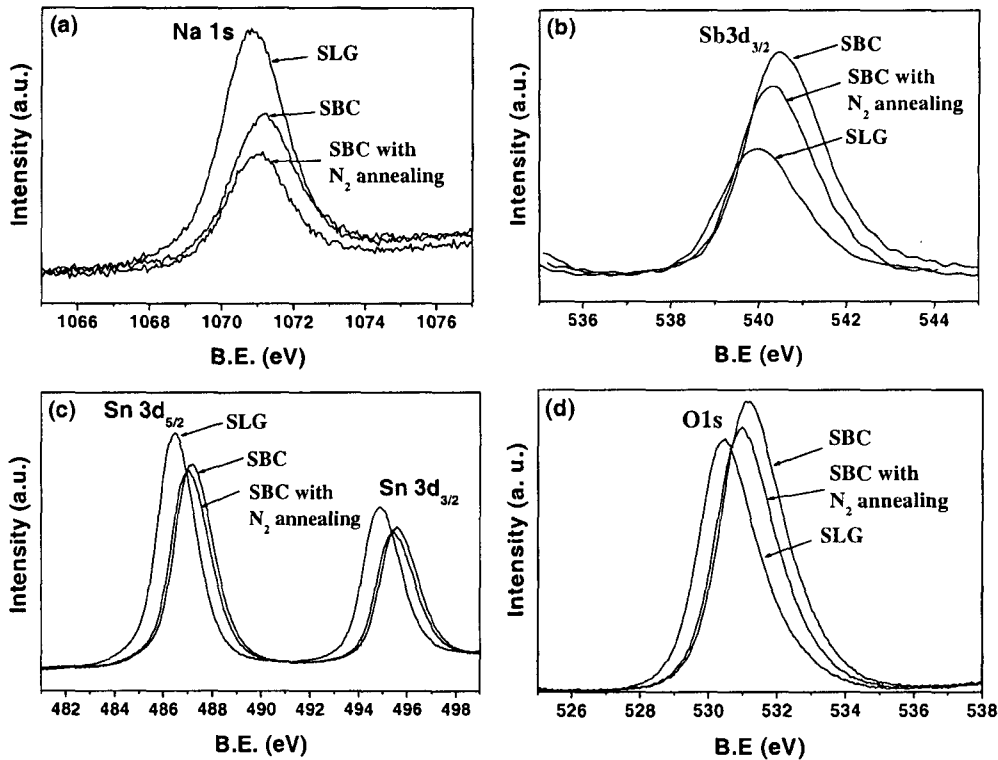


Fig. 4. XPS spectra of (a) Na1s, (b) Sb3d_{3/2}, (c) Sn3d_{5/2}, (d) O1s of 300 nm-thick ATO films on SLG (soda Lime Glass), SBC (SiO₂ barrier coating glass) and SBC with N₂ annealing.

barrier 층이 ATO 박막의 전기저항을 10배 이상 낮추는 역할을 하였음을 알 수 있는데, SiO₂ barrier 층이 박막의 전기전도현상을 억제하는 Na 이온의 확산을 방지하여 전기전도도를 향상시킨 것으로 판단되며, 이와 같은 SiO₂ barrier 층의 Na 이온 확산 방지 역할에 대해서는 XPS 분석을 통해서도 확인되었다.

Fig. 4는 SLG-ATO 박막과, 질소분위기에서 annealing 하기 전 후 SBC-ATO 박막의 Na1s, Sb3d_{3/2}, Sn3d_{5/2} 그리고 O1s의 XPS peak를 보여준다. Fig. 4(a)에서 나타난 박막내 Na 이온 농도는 SLG-ATO막의 경우 8.48%, SBC-ATO막의 경우 4.97%, SBC-ATO막을 질소분위기에서 annealing했을 경우 3.90%로 나타났다. 이 결과를 통해서 SLG와 ATO막 사이에 존재하는 SiO₂ barrier 층이 Na 이온의 확산을 제어하는 데 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 4(b)의 Sb3d_{3/2} spectra에서 Sb의 농도는 SLG-ATO 박막의 경우 1.6%, SBC-ATO 박막의 경우 2.6%, SBC-ATO 막을 질소분위기에서 annealing 했을 경우 2.4%로 나타났다. 따라서 SBC-ATO 박막에 있어서 SLG-ATO 박막에 비해 Sb의 농도가 증가하였음을 알 수 있었다.

이러한 결과로부터, SiO₂ barrier 층은 ATO 박막으로의 Na 이온 확산을 방지하고 Sb의 농도비를 증가시켜, 이러한 농도변화가 ATO 박막의 전기 저항을 감소시킨

것으로 판단되며, 이러한 결과는 이전의 연구에서도 비슷한 경향들이 보고되었으며[10, 11], 이를 본 연구에서도 재확인할 수 있었다.

3.2. N₂ annealing 효과

두 기판 위에 코팅한 ATO 박막을 질소 분위기에서 annealing하였을 때 전기저항 값의 변화를 Fig. 3에 함께 나타내었다. SLG-ATO 박막을 질소 분위기에서 500°C, 2시간 동안 annealing하였을 때, 1회 코팅시 저항이 3.0 Ωcm, 4회 코팅시 3.1×10⁻² Ωcm로 낮아졌다. 한편, 같은 조건에서 SBC-ATO 박막의 경우 1회 코팅시 저항이 1.7×10⁻¹ Ωcm, 4회 코팅시 5.0×10⁻³ Ωcm로 낮아졌다. XPS 분석결과에서도 확인되었지만, 질소 분위기와 같은 비산화 분위기는 ATO 박막의 carrier 농도에 영향을 줄 수 있는 tin과 antimony 원소의 oxidation state를 바꿀 수 있으므로, 질소 분위기에서의 annealing 처리를 통해서 박막내 Sb⁵⁺/Sb³⁺ 조성비가 커져 carrier 농도의 증가를 가져와 전기저항을 낮춘 것으로 사료되며, 이를 XPS 분석을 통해 해석하였다.

Fig. 4에 SLG-ATO 박막과, 질소 분위기에서 annealing하기 전 후 SBC-ATO 박막의 Na1s, Sb3d_{3/2}, Sn3d_{5/2} 그리고 O1s의 XPS spectra를 나타내었다. 앞서서도 언급했듯이 Fig. 4(a)에서 나타난 박막내 Na 이온 농도는

SLG-ATO막의 경우 8.48 %, SBC-ATO막의 경우 4.97 %, SBC-ATO막을 질소 분위기에서 annealing했을 경우 3.90 %로 나타났다. 이 결과를 통해서도 SLG와 ATO막 사이에 존재하는 SiO_2 barrier 층이 Na 이온의 확산을 제어하는 데 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있으며, Fig. 4(b)의 $\text{Sb}3d_{3/2}$ spectra에서 나타난 Sb의 농도는 SLG-ATO막의 경우 1.6 %, SBC-ATO막의 경우 2.6 %, SBC-ATO막을 질소 분위기에서 annealing 했을 경우 2.4 %로 나타났다. $\text{Sb}3d_{3/2}$ 의 peak 위치는, SLG-ATO막의 경우 539.85 eV, SLG-ATO막의 경우 540.41 eV, SBC-ATO막을 질소 분위기에서 annealing했을 경우 540.22 eV로 나타났다. 이와 같은 peak shift는 막 내부의 Sb^{5+} 와 Sb^{3+} 농도비의 차이에 기인한다. Terrier 등은 주 Sb oxidation states가 Sb 이온의 도핑농도가 10 % 이하일 경우엔 Sb^{5+} 로 존재하며, 10 % 이상일 경우엔 Sb^{3+} 로 존재하고, Sb^{5+} peak의 binding energy는 540.1 eV, Sb^{3+} 는 539.2 eV라고 보고하였다[6].

본 연구에서는 Fig. 5에 나타나있듯이 $\text{Sb}3d_{3/2}$ 의 binding energy 위치가 실험한 세가지 조건 모두 540 eV 근방에서 나타났는데, 이는 Sb 이온이 막 내부에서 Sb^{5+} oxidation state로 존재한다는 것을 알 수 있었다. 그리고 SLG-ATO 박막이 $\text{Sb}3d_{3/2}$ 의 spectra에서 가장 낮은 binding energy를 나타냄으로써 Sb^{3+} 의 이온농도는 상대적으로 SBC-ATO 박막에서 보다 높게 나타났다. 또한 SBC-ATO 박막을 질소 분위기에서 annealing 했을 경우, $\text{Sb}3d_{3/2}$ 의 binding energy가 540.41 eV에서 540.22 eV로 낮아졌으며, 이는 Sb^{5+} 의 일부가 Sb^{3+} 로 환원되었음을 의미한다.

한편, SBC-ATO 박막을 질소 분위기에서 annealing할 경우 Na 이온 농도, Sb 농도, 그리고 $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ 농도비가 낮아짐을 알 수 있는 데, ATO 박막내 Na 이온 농도

의 감소가 전기저항을 크게 낮춘 반면, Sb 도핑농도와 $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ 농도비 감소는 미세하게 전기저항을 증가시키는 역할을 했을 것으로 사료된다. 그러나 SBC-ATO 박막을 질소 분위기에서 annealing할 때, Fig. 3에서 볼 수 있듯이 실제로 전기저항이 감소하는 것으로 보아 이는 Sb 도핑농도와 $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ 농도비 감소에 의해 전기저항의 증가요인이 있음에도 불구하고 전기저항을 감소시키는 다른 요인이 있었음을 추정할 수 있었으며, 이에 대해서는 $\text{Sn}3d_{5/2}$ 와 O1s spectra에 대한 XPS 분석을 통해 해석을 할 수 있었다.

즉, Fig. 4(c)와 4(d)에서 보듯이 $\text{Sn}3d_{5/2}$ 의 binding energy가 SLG-ATO 박막의 경우 486.41 eV, SBC-ATO 박막의 경우 487.18 eV, SBC-ATO 박막을 질소 분위기에서 annealing 했을 경우 486.99 eV를 나타내었다. Fig. 5의 $\text{Sn}3d_{5/2}$ spectra에서 binding energy가 486.41 eV 일 경우 Sn^{2+} 혹은 Na_2SnO_3 화합물에 가까우며, 487.18 eV 및 486.99 eV의 경우 Sn^{4+} 원소의 binding energy와 일치한다. 따라서 SLG-ATO 박막의 $\text{Sn}3d_{5/2}$ binding energy의 low shift는 그 박막이 SnO 혹은 Na_2SnO_3 화합물을 많이 포함하고 있음을 의미하고, 반면에, SBC-ATO 박막과 이를 질소 분위기에서 annealing 한 경우에는 SnO 혹은 Na_2SnO_3 화합물과 같은 불순물입자가 거의 없는 SnO_2 로 구성되어 있음을 Fig. 5를 통해 확인할 수 있었다.

O1s XPS spectra에서의 binding energy는 SLG-ATO 박막의 경우 530.40 eV, SBC-ATO 박막의 경우 531.1 eV, SBC-ATO 박막을 질소 분위기에서 annealing 했을 경우 530.87 eV이었다. 이러한 O1s binding energy의 shift는 $\text{Sn}3d_{5/2}$ 의 경우의 결과와 잘 일치하는 데, 즉 표준 SnO_2 binding energy 530.6 eV 보다 낮은 530.4 eV의 binding energy는 SLG-ATO 박막내 O- Sn^{2+} 혹은 Na_2SnO_3 화합물의 형성에 기인한다고 사료된다. SBC-ATO 박막을 질소 분위기에서 annealing 한 후 O1s spectra는 비록 그들이 SnO_2 표준 binding energy 보다 높지만 주로 O- Sn^{4+} 로 이루어진 것으로 사료된다. 그리고 $\text{Sn}3d_{5/2}$ 와 $\text{Sb}3d_{3/2}$ 의 spectra에서 SBC-ATO 박막의 경우에 나타나는 binding energy의 higher shift에 대해서는 표면에 흡착된 산소원자와 같은 것(O_{chem}으로 표현됨)에 의해 sol-gel dip coating으로 제조되는 ATO 박막의 화학적인 변환의 결과로 여겨진다.

결과적으로 SBC-ATO 박막이 질소 분위기에서 annealing되었을 때, O1s의 binding energy가 531.2 eV로부터 530.87 eV로 낮아졌는데 이는 Fig. 5의 O1s spectra에서 볼 수 있듯이 ATO 박막이 환원되면서 shift된 것으로 판단된다. 따라서 이와 같이 질소 분위기 annealing에 의한 SnO_2 의 환원은 전자 농도를 증가시키고 ATO 박막의 저항을 낮추는 역할을 하였음을 알 수 있었다.

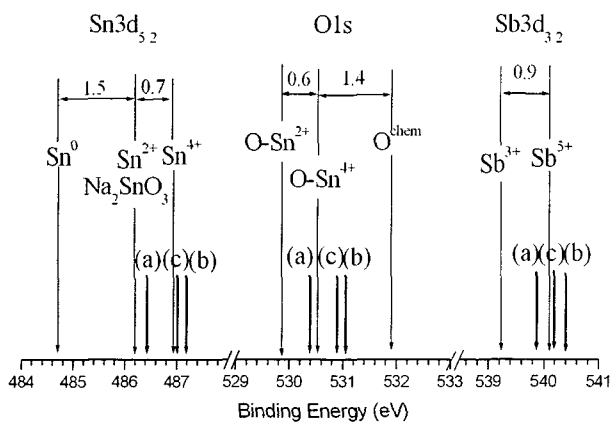


Fig. 5. A schematic diagram for the relative position of the core levels $\text{Sn}3d_{5/2}$, O1s, and $\text{Sb}3d_{3/2}$ peaks. ATO thin films on (a) SLG (soda lime glass), (b) SBC (SiO_2 barrier coating glass) and (c) SBC with N_2 annealing.

4. 결 론

ATO 투명전도막을 sol-gel dip coating방법에 의해 일 반 soda lime glass(SLG) 기판과 SLG 위에 SiO₂ barrier 를 코팅한 기판(SBC) 위에 각각 제조하였다. SLG-ATO 박막의 파장 550 nm 영역에서의 광투과율은 1회 코팅시 90 %에서 4회 코팅시 78 %로 낮아졌다. 그러나, SBC-ATO 박막의 광투과율은 1회 코팅시 87 %, 4회 코팅시 83 %로 단지 4 %의 미세한 감소를 보여 결과적으로 양 호한 광투과율 특성을 나타내었다. ATO 박막의 전기저 항은 SiO₂ barrier가 glass 기판과 ATO 박막 사이에 만 들어졌을 때 $2.0 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ 에서 $1.5 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ 로 1 order 만큼 낮아졌다. 그리고 SBC 기판 위에 400 nm의 두께로 코팅된 ATO 박막을 질소 분위기에서 annealing 했을 때, 또한 $5.0 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 까지 낮아짐으로써 우수한 전 기적 특성을 나타내었다. 박막의 XPS 분석을 통해 SLG-ATO 박막 내에는 Na 이온의 확산에 의해 Na₂SnO₃ 혹 은 SnO 화합물이 형성되었음을 알 수 있었으며, SBC-ATO 박막에서는 ATO 박막과 glass 기판 사이에 코팅된 SiO₂ 층이 Na 이온의 확산을 방지하였고, 막 내부의 Sb 도핑농도와 Sb⁵⁺/Sb³⁺ 농도비를 증가시켰으며, 이에 따라 박막의 전기저항이 낮아짐을 알 수 있었다. SBC-ATO 박막을 질소 분위기에서 annealing 했을 경우 비록 Sb 도핑농도를 감소시키고 Sb⁵⁺/Sb³⁺ 농도비를 낮췄지만, Na 이온의 확산을 막아주고 SnO₂를 환원시켜, 결과적으 로 ATO 박막의 전기 저항을 낮춰주고 전기전도도를 향 상시킴을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] Z.M. Jarzebski and J.P. Marton, "Physical properties of SnO₂ Materials", J. of Electrochem. Soc. 123 (1976) 199.
- [2] K.L. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, "Transparent conductors-A status review", Thin Solid Films 102 (1983) 1.
- [3] W. Gopel, K.D. Shierbaum and H.D. Wiemhofer, "Defect chemistry of tin(iv)-oxide in bulk and boundary layers", Solid State Ionics 32-33 (1989) 440.
- [4] Ray G. Gordon, "Criteria for choosing transparent con ductors", MRS Bulletin 25(8) (2000) 52.
- [5] Orita *et al.* (Japan Society for the Promotion of Sci- ence), "Technology of transparent conducting thin films" (Ohmsha, Tokyo, 1999), pp. 119-128 (in Japanese).
- [6] J.P. Chatelon, C. Terrier and J.A. Roger, "Influence of elaboration parameters on the properties of tin oxide films obtained by the sol-gel process", J. of Sol-Gel Sci. & Tech. 10 (1997) 55.
- [7] C. Terrier, J.P. Chatelon and J.A. Roger, "Electrical and optical properties of Sb:SnO₂ thin films obtained by the sol-gel method", Thin Solid Films 295 (1997) 95.
- [8] M. Pechini, "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor", US Patent 3,330,697 (1967).
- [9] M.I.B. Bernard, E. Longo and J.A. Varela, "Influence of the concentration of Sb₂O₃ and the viscosity of the pre- cursor solution on the electrical and optical properties of SnO₂ thin films produced by the Pechini method", Thin Solid Films 405 (2002) 228.
- [10] C. Terrier, J.P. Chatelon and J.A. Roger, "Analysis of antimony doping in tin oxide thin films obtained by the sol-gel method", J. of Sol-Gel Sci. & Tech. 10 (1997) 75.
- [11] T.M. Racheva and G.W. Critchlow, "SnO₂ thin films prepared by the sol-gel process", Thin Solid Film 292 (1997) 299.
- [1] Z.M. Jarzebski and J.P. Marton, "Physical properties of