アーク放電蒸着法による酸化亜鉛薄膜の物性制御*

山本 哲也*¹・酒見 俊之*²・栗井 清*³・白方 祥*⁴

(受理2003年12月8日, 掲載決定2004年7月3日)

Control of Properties of ZnO Thin Films Prepared
by DC-Arc Ion Plating Method

Tetsuya YAMAMOTO*¹, Toshiyuki SAKEMI*²,
Kiyoshi AWAI*³ and Sho SHIRAKATA*⁴

*¹Department of Frontier Engineering, Kochi University of Technology,
Miyanokuchi 185, Tosayamada-cho, Kami-gun, 782-8502 Kochi

*²Sumitomo Heavy Industries, Ltd., Soubiraki-cho 5-2, Niihama, 792-8588 Ehime

*³S.H.I. Examination & Inspection, Ltd., Soubiraki-cho 5-2, Niihama, 792-0011 Ehime

*⁴Ehime University, Bunkyo-cho 3, Matsuyama, 790-8577 Ehime

(Received December 8, 2003, Accepted July 3, 2004)

1. 緒 言

21世紀は省エネルギー問題, 資源問題が大きな課題である。クリーン・エネルギー源としての太陽電池では, 光電変換効率の更なる向上, モジュールの大面积化とともに製造時の低消費電力化, 加えてコスト安を実現出来れば, 太陽電池製品の普及と需要とは大幅に増えることが期待される。素子の薄膜化が進む中で, その一部である窓層および電極(透明導電膜)はエネルギー変換効率向上のため高移動度を伴ったより低抵抗化が求められるとともに, 大面积化を考慮すると資源が豊富でかつ安価な材料を用いた低プロセスコストの実現が必須である。加えて, 高分子フィルム等の安価な材料を基板として使用することが可能となるよう成膜温度の低温化が求められる。また, 今後ますます世界市場が大きくなると考え

られる表示装置, 例えば液晶表示装置では, 液晶を駆動する透明電極に利用されている錫添加酸化インジウム(ITO)におけるインジウムの資源問題(埋蔵量, 生産地の独占状態とその結果である価格の高騰)を抱えており, 早急な代替材料の研究開発が望まれる。

本研究の目的は, 資源問題に拘わらない, 安価でかつ, 製造時の低消費電力を実現させる透明導電膜を研究開発することである。材料としては最近, 近紫外発光素子への応用などでも国内外で研究が盛んとなっているマテリアルコストが低く, かつ資源供給として安定なワイドバンドギャップ半導体である酸化亜鉛(ZnO)をベースとする。

目的を達成させる本研究におけるコアテクノロジーは, 薄膜成長法としてアーク放電を利用した蒸着法であるイオンプレーティング法(IP法)¹⁾である。

目標は, 低温成膜($\leq 200^{\circ}\text{C}$)の下, ドーピング効果による低温・低抵抗・大面积成膜技術を確立することである。物性としては比抵抗 $3\mu\Omega\text{m}$ 以下, 及び可視光領域(380-780 nm)からおおよそ波長1000 nmまでの波長領域で透過率85%以上を得ることを第1目標とした。これは今後, 積層構造を伴った高効率光変換素子(例: 薄膜太陽電池)への応用をもにらんだものである。われわ

* 平成15年9月24日 日本真空協会スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会第85回定例研究会で発表

*¹ 高知工科大学フロンティア工学教室 (〒782-8502 高知県香美郡土佐山田町宮ノ口185)

*² 住友重機械工業株式会社 (〒792-8588 愛媛県新居浜市惣開町5番2号)

*³ 住重試験検査株式会社 (〒792-0011 愛媛県新居浜市西原町1丁目1番77号)

*⁴ 愛媛大学 (〒790-8577 愛媛県松山市文京町3番)

れは昨年度、 $0.55\text{ m} \times 0.65\text{ m}$ の成膜を行い、大面積化実現への目処を確認^{2,3)}、つい最近、 1 m 角クラスのサイズにおいて上記物性値を有した酸化亜鉛薄膜の成膜に成功した。

本稿では成膜技術、ドーパント選択の指針、実験結果とその考察について物質設計・物性制御といった観点からの解説を目的としたい。

2. 成膜法

成膜方法はアーク放電を用いた IP 法（住友重機械工業特許）を採用した。図 1 にその装置の構成をまとめた。IP 法とは、半導体薄膜を成膜するとき、蒸発物や反応ガスのイオン化が伴うためにこのように呼ばれている。その薄膜の電気特性、光学特性などは現在量産装置として最も広く用いられているスパッタ装置で得られる薄膜のそれらに匹敵あるいはそれを上回る性能を有している^{4,5)}。蒸着粒子の生成は、るつぼや電子ビームによる加熱、あるいはアーク放電による加熱などがあるが、本研究ではアーク放電によるものである。生成した蒸着粒子のイオン化は、蒸着源とガラス基板との間に励起した Ar ガスプラズマによって効率よく実現される。それをもたらすプラズマガンは浦本ガン⁶⁾と呼ばれ、陰極部（材料は LaB_6 ）と成膜室との間に中間電極をもたせることで、圧力勾配を実現しているガンであることが特徴である。ガス雰囲気中に曝されず、その結果として陰極構成材料の薄膜への混入もなく、その陰極寿命が長いので長時間成膜が可能となる。IP 法では中性粒子に対するイオンの割合は、およそ数%程度⁷⁾から40%⁸⁾に達成するものが報告されているが、本研究では現在、評価中である。

生産性といった工業面では、本研究における成膜条件での成膜速度は $7 \sim 11\text{ }\mu\text{m/h}$ であり、高速成膜法である。薄膜に与えるダメージについては本研究に用いている成膜装置での、フェラデーカップを用いたフルエンス測定では、飛来粒子のエネルギーが 40 eV 以下である。 ZnO はその1結合当たりの凝集エネルギーが $1.89\text{ eV}^{9)}$ であることを考慮すると格子欠陥の制御を容易にするためにも今後、さらなる飛来粒子のエネルギーの制御を通してダメージレスへの改良をしていきたい。その一方で上記エネルギーをもつ粒子の照射は結晶核成長の促進が期待され、薄膜の緻密化、結晶化において優位となることも考慮せねばならないことを言及したい。実際、飛来粒子のエネルギーが上述した凝集エネルギーより1桁小さい真空蒸着では結晶核成長の促進が期待しがたく、イオン工学技術との複合化による工夫が必要となろう。一方、パルスレーザー蒸着法（PLD: Pulsed Laser Depos-

図1 イオンプレーティング法装置の構成図。

tion) では低抵抗率の ZnO 膜が得られている¹⁰⁾。パワー密度の十分大きいレーザー光を利用すると蒸気圧の異なる多元素の材料を同時に蒸発させることができ、本質的に組成ずれの少ない緻密な成膜が可能と考えられている。しかし、 1 cm 角の成膜面積に留まり、大面積化は原理的にきわめて困難である。 ZnO 成膜は化学的気相成長法でも試みられているが、低温成膜では低抵抗は光を照射する以外では現状ではなかなか得られていない。

本研究の成膜条件としては、プラズマガンの放電電流が 100 A 、Ar 流量は成膜された膜質の評価を行った上で 30 sccm と最適化した。成膜中の圧力は $5 \sim 10^{-2}\text{ Pa}$ （雰囲気ガス分子の平均自由行程は、室温 25°C の Ar でおよそ $0.134\text{ m} \sim 0.7\text{ m}$ ）である。蒸発材料位置と基板ガラスとの距離は 0.6 m である。膜厚はほぼ 200 nm となるようにした。

ZnO 薄膜の膜質を決める重要なパラメータは基板温度と成長中の酸化をアシストする酸素ガス流量とである。本稿では低温成膜と結晶性との両面から 200°C に固定したものを報告するが成長中に 10°C 程上昇していると考えられる。酸素ガス流量は 0 から 40 sccm まで変化した。 20 sccm 以上の酸素ガス流量は抵抗率を急激に増大させる。本稿では 0 から 20 sccm に絞り、その傾向と抵抗率へ与える散乱機構を考察した。

3. ドーパントの選択

ZnO 薄膜は不純物無添加状態において伝導型は n 型である。これは化学量論比 ($\text{Zn}:\text{O}=1:1$) 鉛のずれが原因であり、酸素空孔、あるいは格子間亜鉛が浅いドナーとして振る舞うこととして考えられており、 Zn 過剰組成が熱力学的にも安定である¹¹⁻¹³⁾。

電気抵抗率は原料の酸化亜鉛焼結体における酸化度、成膜中における酸化をアシストする酸素ガスの流量を制

御することで、無添加 ZnO において、絶縁性から10 $\mu\Omega\text{m}$ まで抵抗率の制御が可能である。それ以上の低抵抗率は現在まではわれわれは実現していない。加えてその電気的特性は熱的にも不安定であり、ドナー不純物をドーピングして、金属並みの低抵抗率 (1 $\mu\Omega\text{m}$ 台) および安定な電気的特性を実現できる。従って、ドーパントの探索を試みた。

n 型ドーパントは次の5つの要求項目を可能な限り満たすものを選択する。

- (1) ZnO への溶解度が高い、
- (2) 蒸気圧がホスト材料の酸化亜鉛に近い、
- (3) 第1イオン化エネルギーが低い、
- (4) 膜中での安定性が高い、
- (5) 低コスト。

ドナー・ドーパントとしては Zn (第II族) 置換元素である第III族、および O (第VI族) 置換元素である第VII族が候補となる。他に Li など侵入型ドーパントが候補としては挙げられるが、この場合、ドーパントとしての熱的あるいは電場などの外場安定性に課題を残すため、上記(4)の観点から本稿では扱わない。

Zn の価電子は $3d^{10}4s^2$ であり、 $4s$ 軌道を閉殻にさせていることを考慮すると、第III族元素はその最外殻の p 軌道に1個のみ電子が占有することから、イオン化エネルギーが小さく、上記(3)の観点から適当なドナーである。

硼素 (B) は最外殻の p 軌道が深いことから、イオン化エネルギーが大きく電子を供与しにくいいため、共有結合を形成するが、この族の他の元素であるアルミニウム (Al)、ガリウム (Ga)、そしてインジウム (In) は、イオン化エネルギーが小さいため、イオン結合を形成する。このことから B は Zn 置換を仮定した場合、その電子の供与性は比較的低く、キャリア密度は上記他の3つのドナーよりも低キャリア密度が生じる一方で、図2が示すように B の $2s$, $2p$ 軌道と O $2p$ 軌道とのエネルギー差が小さいことから、軌道混成による相互の波動関数の重なりが他のドーパントに比べ大きく、その価電子の波動関数は大きく広がる。その結果、高移動度が期待される。Ga は Al, In に比べて s , p 軌道準位のエネルギー差が大きく、よりイオン性の強い結合が生じる。その結果、格子エネルギー (マデルングエネルギー) が大きくなることが予想されるがわれわれの第1原理電子構造計算によってもそれが確認された^{11,14,15}。フッ素 (F) については良いドナーであることが報告されている^{16,17}が、成膜室に与える影響を考えると扱いにくい。関連ドーパントのこれまでの実験報告は南氏の報告が詳しい¹⁸。

本研究では上記5つの項目の中、項目(2)に秀でる Ga

図2 母体半導体を構成する元素 Zn と O およびドナー・ドーパントの最外殻軌道のエネルギー準位。

に絞った。今後は項目(5)にも重きを置き、他のドーパントの試みとその効果を明白にしなければならない。

4. 実験結果と考察

本研究では、ドナー・ドーパントである Ga の最適化をにらんでその蒸発材料での Ga (ZnO と Ga_2O_3 との焼結体) の混入量は 2, 3, 4 wt% と変化させ、電気特性などを調べているが、本稿では 3 wt% に絞る。

成膜された酸化亜鉛薄膜はスパッタリング法、CVD 法、PLD 法に見られる柱状構造を構成する多結晶であることがわかった。そのカラム径は透過型電子顕微鏡 (TEM) 像の解析から、およそ 15–20 nm と評価した。

4.1 X 線回折測定

成膜した ZnO 薄膜の X 線回折 (理学電機, RINT2500, $\text{CuK}\alpha$) パターンの解析から (002) と (004) 以外の信号はほとんど得られなかった。これは 200°C 成膜において膜は結晶化しており、粒界内はいずれの酸素ガス流量においても強い c 軸配向であることを示す。(002) のロックンガープより求めた半値幅は 0 sccm の酸素ガス流量の条件下での ZnO 薄膜で 2.67 度、15 sccm のもので 2.40 度であった。良い結晶性が得られていることから下記に示すように導電性の高い膜が得られた。

4.2 透過率

図3に透過率スペクトルを示した¹⁹。ここではガラス基板の影響を削除している。図3が示すように可視光領域 (380 nm ~ 780 nm) では、変化させた酸素流量いずれもその透過率は 85% 以上である。加えてより長波長の 1000 nm までもその 85% 以上の高透過率を実現された。本研究の薄膜を積層型 (タンデム) の薄膜太陽電池などにおける窓層に利用した場合には、太陽光スペクトルの

図3 ZnO : Ga (3 wt%) 膜の透過率スペクトル.

図4 抵抗率, キャリア密度, および Hall 移動度の酸素流量依存性.

広い波長範囲に渡って光吸収層の光電変換機能を十分に引き出すことが出来る。すなわち, 本研究の ZnO 透明導電膜は有望であることがわかる。

4.3 Hall 効果

シート抵抗, Hall 係数の測定は van der Pauw 法で 0.505 T の磁場を永久磁石で印加する Hall 効果測定装置 (アクセント オプティカル テクノロジーズ 社製, HL5500PC) より室温で得た。キャリア密度 n , Hall 移動度 μ はシート抵抗と Hall 係数から算出した。抵抗率 ρ 算出のための膜厚は膜の成長速度が酸化をアシストする酸素流量に依存するので, 個々のサンプルにおいて測定した。サンプルは 1 cm 角のものである。

結果を図4にまとめた。図4は抵抗率, キャリア密度および Hall 移動度の酸素ガス流量依存性を示している。抵抗率 $2.7 \mu\Omega\text{m}$, Hall 移動度 $2.5 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{Vs}$ の ZnO 薄膜が得られた。図4が示すように酸素流量が10

sccm までは抵抗率, キャリア密度はほぼ一定で, 12.5 sccm, 15.0 sccm と酸素ガス流量がさらに増大すると抵抗率は増加, キャリア密度は減少, 17.5 sccm では急激に抵抗率が増加, キャリア密度は激減する。図4においては, 酸素流量が15.0 sccm まではキャリア密度が減少するとともに Hall 移動度が増大し, 不純物散乱機構がより支配的であることを示していると判断した。これについては後でさらに議論する。一方, より酸素流量が増えた17.5 sccm では, キャリア密度と Hall 移動度とが共に減少している。

4.4 導電機構とキャリア制御

本章では, 第1に蛍光 X 線分光分析により得られた膜中の Ga 濃度と Hall 効果測定から得られたキャリア密度とから, Ga ドーピング効率について検討する。第2に酸素流量が 15 sccm 以下における伝導機構を議論すべく, 縮退したフェルミ電子ガスモデルに基づいて, キャリアの平均自由行程を算出する。第3に散乱機構においてより支配的なのは, 粒界内の不純物散乱なのか粒界なのかを判断すべく, キャリアの平均自由行程と粒界サイズとの比較を行う。

4.4.1 膜中の Ga 濃度とキャリア密度

蒸発材料の Ga_2O_3 の濃度は 3 wt% である。そのときの ZnO 薄膜内の Ga 濃度はドーピング効率100%のときで, 1.10×10^{21} 個/ cm^3 となる。

膜中に取り込まれている Ga 濃度の算定については蛍光 X 線分析 (XRF) を用いた。分析サンプル径を 10 mm ϕ とし, 各分析線の強度測定はスペクトリス製の PW2400 を使用し, 基礎パラメータ (FP) 計算はスペクトリス製のソフト「FP-MULTI」で計算した。ここでは ZnO 薄膜の密度を 5.47 と仮定した。本稿では XRF-FP においては密度を酸素流量に関係なく, 一定としているが, より高精度な評価とするには, 密度変化の補正を加えなければならない。

表1が示すように蒸発材料中の Ga は効率よく膜中に取り込まれている。2点のみの測定であるので, 確かな傾向はつかめないが, 酸素流量が増加すると Ga 濃度が減少している。十分な酸素が供給される成膜環境下では後述する式(2)が示すように膜中に取り込まれる Ga 濃度は抑えられる。加えて Ga 酸化物の標準生成エンタルピーの方が酸化亜鉛のそれよりも十分大きいことを考慮すると, Ga 原子の一部はハース (炉床) から基板に到達する前に, より酸素との親和性が強いことから, 酸素と結合し, Ga-O などの 2 原子分子を形成する可能性が考えられる。このような場合, 現時点では蒸気圧に関する詳細なデータがないために結論はできないが, Ga-O の蒸気圧が大きい場合には膜中に取り込まれるよりは再

表1 各GaドーピングされたZnO薄膜におけるXRF-
FPによるGa濃度 ρ_{Ga} とHall効果測定によ
り得られたキャリア密度 n

サンプル番号	No. 1	No. 2
酸素流量 (SCCM)	0	15
$\rho_{\text{Ga}} (/ \text{cm}^3)$	1.3×10^{21}	0.87×10^{21}
$n (/ \text{cm}^3)$	0.85×10^{21}	0.66×10^{21}

蒸発してしまい、その結果、Ga取り込み量の減少がさらに助長される。これは製膜速度の減少をもたらすが、実際、それについては確認をしている。

次に化学平衡論に沿って、Ga濃度の酸素分圧依存性を議論する。Gaの膜中での総量が、ほぼZnサイト置換した Ga_{Zn} と同じであると仮定するとき Ga_{Zn} の量比を x とすると反応式は下記の通りである²⁰⁾。

このとき、Gaは電荷移動によって酸素の価電子軌道レベルを低エネルギー化することで安定化させるといった第1原理電子構造計算の結果^{11,14,15)}を用いて酸素空孔、格子間亜鉛の量はGaドーピング量に比べて十分無視できるとする。この仮定の下、酸素分圧を p_{O_2} とするとキャリア密度は次の関係式で得られる²¹⁾。

$$n = (\text{Ga}_{\text{Zn}}) \propto p_{\text{O}_2}^{-1/8}, \quad (2)$$

式(2)は、キャリア密度が酸素分圧の $-1/8$ 乗に比例することを予想するものである。一方、この関係式は制御の方針を与える。酸素流量を増やす中でHall移動度は不純物散乱機構が散乱機構として支配的と仮定するならば、酸素流量増大と共にキャリア密度が減少する一方、Hall移動度は増大する。キャリア密度とHall移動度の積として与えられる酸化亜鉛薄膜の導電率は酸素ガス流量において最大値をもつことがわかる。換言するならば酸素流量において抵抗率最小をもたらす条件が求まるに違いない。現時点での最小抵抗率をもたらす酸素流量最適条件は10 sccmであるが、図4が示すように必ずしも際立った最小値の振る舞いは示していない。そこでその原因を探るべく上記の仮定の成否を次に議論する。

4.4.2 キャリアの平均自由行程と粒界の大きさ

本研究で得られたGaドーピングされた酸化亜鉛薄膜はその不純物状態が縮退している濃度領域にあることから、電子ガス(Fermi気体)において得られている理論的考察を適用する。キャリア(電子)の平均自由行程 l はHall効果測定で得られた抵抗率 ρ とキャリア密度 n とから次の式で導かれる。

図5 Hall移動度、キャリアの平均自由行程の酸素流量依存性。

$$l = (3\pi^2)^{1/3} (\hbar/e^2) \rho^{-1} n^{-2/3}, \quad (3)$$

$\hbar$ はプランク定数 h を 2π で割った値、 e はキャリアである電子の電荷素量である。

計算されたキャリアの平均自由行程 l とHall移動度との酸素流量依存性を図5に示した。平均自由行程とHall移動度とは正の相関が得られることがわかった。キャリアの平均自由行程 l は酸素流量15 sccmまではほぼ一定で5 nmであることがわかる。一方、酸素流量17.5 sccmで成膜された薄膜の平均自由行程は3.8 nmと激減する。

本章の最初に述べたように成膜された酸化亜鉛薄膜は柱状構造であり、Hall効果の測定に影響する粒界としてのサイズはそのカラム径であり、その値はTEM観察より15-20 nmと評価した。粒界サイズは理論的に計算された平均自由行程よりも十分に大きいとは言えない。これは粒界散乱の影響が無視できないことを意味し、図4が示す酸化亜鉛薄膜の抵抗率の酸素ガス流量依存性において、明確な最小値の振る舞いが見られなかったのはこれが原因の1つかもしれない。それを確認するためにも、また粒界散乱因子を抑えるためにも、粒界サイズの増大を可能とさせる制御が今後、必要である。

最後に酸素ガス流量が15 sccm以上を超えた場合の薄膜特性への影響について触れる。考察すべき対象は、粒界内と粒界とである。前者においてはGaドナーに対するドナー・キラーの生成である。すなわちドナー・ドーピングに伴うアクセプタの生成である。酸素流量増大はII/VI比の減少を誘導し、酸素空孔の減少とともに亜鉛空孔と格子間酸素の生成を促す。これらアクセプタ欠陥はZn位置に置換した Ga_{Zn} と複合欠陥を形成する可能性がある。これは1つの点欠陥に比べて、散乱断面積が大きく増大し、キャリアの平均自由行程の減少をもたら

す。その結果、Hall 移動度減少が引き起こされる。この場合、キャリア減少と Hall 移動度減少とが同時に生じ、単純な不純物散乱機構で測定される傾向とは異なる。今後、実験において成膜条件と再現性との両方を詰めていくが、この予想される減少が現段階では確認される。加えて粒界内での Ga 酸化物クラスター形成も考慮する必要がある。後者においては粒径の減少、あるいは Ga 酸化物の粒界偏析である。現時点ではこれらについては十分な解析を行っていない。

5. ま と め

ZnO 薄膜は、低コスト、豊富な資源、各種ドーパントのドーピングが可能、4 配位半導体化合物であることから半導体のこれまでの知見が適応可能となり、ITO に替わる透明導電膜として有望である。抵抗率はほぼ ITO と同じレベルまで実現している。今後は 2 つの共通点、相違点をより詳しく調べ、用途に必要な物性との比較から使い分けていくこととなろう。

本研究での成膜に使用した IP 法には ZnO 成膜において更により電気特性を上げられるであろう未だ制御していない因子がいくつか考えられる。また他の成膜法とのハイブリッドなども考えられよう。これらを今後確実にしていくと伴により広い応用（電子デバイス）への酸化亜鉛改質、*p* 型実現¹¹⁻¹⁵⁾など今後の発展が楽しみな成膜法であることを最後に強調したい。

謝辞

本報告は平成13年度四国経済産業局採択、四国産業技術振興センター（STEP）管理法人による地域新生コンソーシアム研究開発事業「透明導電酸化物薄膜の大面積化への技術開発（研究総括代表者、山本哲也および副研究総括代表者、栗井清）」により支援を受けて行われた研究成果の1部である。解析の1部は旭化成株式会社基盤技術研究所ナノ構造解析グループに依頼分析したもので、今井秀秋博士グループリーダー、河野禎市郎主席研究員、山口富男主席研究員、名雪健史主査に感謝します。金沢工業大学南内嗣教授、名古屋工業大学森川浩志教授には多くの有意義な議論とご指導をして頂いた。コン

ソーシアムを代表してお礼を申し上げます。

本研究での成膜装置名はその成膜機構を直接表す意味において最近、反応性プラズマ蒸着法（RPD: Reactive Plasma Deposition）と我々は呼称している。

〔文 献〕

- 1) 日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第166委員会/編：透明導電膜の技術（オーム社，1999）211.
- 2) 日本経済新聞，平成15年1月17日掲載.
- 3) T. Sakemi, K. Iwata, K. Matsubara, H. Tampo, K. Awai, T. Yamamoto and S. Niki: 2003 MRS Spring Meeting Proceedings, **763** (2003) B7.4.
- 4) 栗井 清：電子材料，**38** (1999) 39.
- 5) 田中 勝，牧野博之，筑後了治，酒見俊之，栗井清：技術試料，**44** (2001) 435.
- 6) 浦本上進：溶融塩，**31** (1988) 47.
- 7) R. P. Howson, J. N. Avaritsiotis, M. J. Ridge and C. A. Bishop: Appl. Phys. Lett., **35** (1979) 161.
- 8) 岡本康治：機能材料，**5** (1988) 48.
- 9) W. A. Harrison: *Electronic Structure and the Properties of Solids* (Dover, New York, 1989) Chapter 7, Table 7-3.
- 10) H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki and M. Okuda: to be published in Thin Solid Films.
- 11) T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida: J. Appl. Phys., **38** (1999) L166.
- 12) S. B. Zhang, S.-H. Wei and A. Zunger: Phys. Rev., **B63** (2001) 075205.
- 13) A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan and C. G. Van de Walle: Phys. Rev., **B61** (2000) 15019.
- 14) T. Yamamoto: Thin Solid Films, **420-421** (2002) 100.
- 15) T. Yamamoto: physica status solidi (a) **193** (2002) 423.
- 16) 鯉沼秀臣，永田俊郎，佐々木基，川崎雅司，高井治，水崎純一郎，笛木和雄：日本セラミックス協会学術論文誌，**97** (1989) 1160.
- 17) R. G. Gordon: MRS Bulletin, **25** (2000) 38.
- 18) T. Minami: MRS Bulletin, **25** (2000) 52.
- 19) S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto: Thin Solid Films, **445** (2003) 278.
- 20) R. Wang and A. W. Sleight: Chem. Mater., **8** (1999) 433.
- 21) F. A. Kröger: *The Chemistry of Imperfect Crystals*, (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1964) Chap. 16, p 692.