

초음파 분무 열분해법으로 제조한 ZnO막의 전기적, 구조적 특성에 미치는 인듐 확산 효과

Indium Diffusion Effects on the Structural and Electrical Properties of ZnO Films Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis

심대근*, 배성찬**, 마대영***
(Dae Keun Shim*, Sung Chan Bae**, Tae Young Ma***)

Abstract

Zinc oxide (ZnO) films deposited on indium (In) films were post-annealed in a rapid thermal annealing (RTA) system. The ZnO/In films were RTA-treated in air or a vacuum ambient. The crystallographic properties and surface morphologies of the films were studied before and after the RTA by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The resistivity variation of the films with RTA temperature and time was measured by the 4-point probe method. Auger electron spectroscopy (AES) was carried out to figure out the redistribution of indium atoms in the ZnO films. The resistivity of the ZnO/In films decreased to $2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ by diffusion of the In. The In diffusion into the ZnO films roughened the surface of the ZnO films. The results of depth profile by AES showed a hump of In atoms around ZnO/In interface after the RTA at 800 °C. The effects of temperature, time and ambient during the RTA on the structural and electrical properties of the ZnO/In films were discussed.

Key Words : ZnO/In, ultrasonic spray pyrolysis, RTA

1. 서 론

ZnO막은 가스센서 [1, 2], 투명전극 [3-5], 압전 소자 [6], 표면탄성파소자(SAW, Surface Acoustic Wave devices) [7] 등으로 널리 연구되어 왔다.

특히 ZnO막은 도핑의 용이함 [8, 9], 저가, 무독성, 수소분위기 내에서의 안정성 [11, 12]때문에 투명도전막과 가스센서로서 많은 관심을 끌고있다. ZnO막을 투명전극이나 가스센서로 사용하기 위해서는 ZnO막의 구조적, 전기적 특성을 변화시켜야 하며, 이를 위하여 불순물을 첨가하여 왔다. 여러 도핑된 ZnO막 중에서 인듐이 도핑된 ZnO막 (ZnO:In)은 가스센서 [13]와 투명전극 [14]의 좋은 후보물질로 보고되고 있다.

ZnO막을 제조하기 위해 분무열분해법(spray pyrolysis) [15-17], rf magnetron sputtering [18-20], 졸겔법(Sol-Gel) [21, 22] 및 유기금속화학 증착법(MOCVD, metal organic chemical vapor deposition) [23, 24] 등이 사용되어 왔다. 그 중에

* : 경상대학교 전기공학과 석사과정 및 공학연구원
연구원

(경남 진주시 가좌동 900,
Fax : 055-759-2723

E-mail : tyima@nongae.gsnu.ac.kr)

** : 경북대학교 전자공학과 박사과정

*** : 경상대학교 전기전자공학부 교수 및 공학연구원
연구원

2001년 6월 12일 접수, 2001년 6월 29일 1차심사완료
2001년 8월 6일 2차심사완료, 2001년 8월 22일 3차심사
완료

서 초음파분무법은 장치의 간단함과 사용원료의 낮은 가격 때문에 매우 유용한 방법으로 간주된다. [25] ZnO:In막 제조를 위한 초음파분무 소스로는 일반적으로 알코올 용액에 희석시킨 zinc acetate와 indium chloride를 사용한다. 그러나 본 연구팀의 실험결과, 인듐이 함유된 분무소스로 ZnO:In막을 제조하는 방법은 불순물 분포의 재현성과 균질성 관점에서 효과적이지 않다는 것을 알았다.

본 연구에서는 가스센서 등 그 응용범위가 넓은 ZnO:In막을 간단하며 경제적으로 제조할 수 있는 방법을 개발하고자 한다. 먼저 진공증착법으로 제조한 In막 위에 초음파분무법으로 ZnO막(ZnO/In)을 성장시킨 후 급속열처리(RTA)함으로써 ZnO:In막을 제조하였다. 급속열처리과정에서 인듐원자들의 확산이 일어나 ZnO:In막이 형성된다. 제조된 ZnO:In막의 구조적, 전기적 특성에 미치는 급속열처리의 영향을 조사하였으며, 급속열처리에 의한 인듐 원자들의 재분포를 관찰하였다.

2. 실험

이산화규소가 입혀진 Si wafer를 기판으로 사용하였다. 약 10 nm 두께의 인듐막을 진공증착법으로 기판 위에 증착한 후 약 300 nm 두께의 ZnO막을 초음파분무법으로 인듐막 위에 성장시켰다. 초음파분무장치는 [26] 지금까지 많이 연구되고 있다. ZnO 증착을 위해 메탄올에 희석된 zinc acetate를 zinc의 전구체(precursor)로 선택하였다. 메탄올 내의 zinc acetate의 농도는 0.03 mol/l 이다. 미립자화된 에어로 졸은 반응가스인 질소가스에 의해 운반되어 기판에 이른다. 반응가스의 유속(flow rate)은 1 l/min이고 기판온도는 230℃로 하였다. ZnO막 내부에 인듐원자들을 확산시키기 위하여 급속열처리장치(MILA-3000, ULVAC)속에서 ZnO/In막을 열처리하였다. 열처리 온도는 600℃, 800℃, 1000℃이고 열처리 시간은 10 초에서 4 분까지 변화시켰다. 막두께는 α -step(Tencor Instruments 500)을 사용하여 측정하였다. XRD와 SEM을 사용하여 막의 결정학적 특성들과 형태학적 특성들을 조사하였다. X-선 원은 Cu-K α (λ =0.1542 nm)를 사용하였고 주사각은 20°에서 60°까지로 하였다. 막의 비저항은 4단자법으로 측정하였다. 급속열처리에 의한 인듐분포의 변화를 AES로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 비저항 및 조성

알루미늄(Al) 불순물이 ZnO막내에 도핑되면, Zn²⁺자리에 Al³⁺가 대체 불순물이 되어 하나의 자유전자를 생성한다. 따라서 알루미늄 불순물은 ZnO안에서 효과적인 도너의 역할을 수행한다. [27, 28] 같은 이유로, 인듐 또한 ZnO막내에서 도너의 기능을 할 것으로 생각된다. 그림 1은 공기 중에서 급속열처리시간에 따른 ZnO/In막의 비저항 변화를 나타낸 것이다. 열처리 중에 시료를 꺼집어 내어 비저항을 측정 후 다시 열처리하였다. 따라서 급속열처리시간은 측정된 전체 열처리시간을 뜻한다. 600℃의 경우, 급속열처리시간 4 분동안 비저항이 감소하였다. 그러나 800℃와 1000℃에서 열처리한 막의 비저항은 각각 40 초와 10 초의 급속열처리시간에서 최소값에 도달한 후 다시 증가하였다. ZnO막내에 도핑된 인듐원자에 의해 증가된 전자 밀도와 급속열처리에 의하여 커진 입자들은 ZnO막의 비저항을 감소시키는 반면 급속열처리동안 일어나는 ZnO막에 대한 산소보상과 인듐원자들의 외부확산(out-diffusion)은 막의 비저항을 증가시킨다. 급속열처리온도 800℃, 급속열처리시간 30초 및 4분으로 열처리한 ZnO/In막의 SEM사진에서 입자크기의 차이는 발견할 수 없었다. 최저값 후의 비저항의 증가는 ZnO막에 대한 산소 보상과 인듐원자들의 외부확산이 원인인 것으로 생각된다. 진공에서 열처리된 ZnO/In막의 급속열처리시간에 따른 비저항의 변화를 그림 2에 나타내었다. 4 분 동안 열처리하였다. 1000℃에서 10 초 동안 열처리함에 따라 비저항이 $2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 까지 감소하였으나, 그 이후의 열처리에 의해 비저항은 증가하였다. 한편 800℃에서 열처리한 ZnO막의 비저항은 급속열처리시간 4분까지 계속 감소하였다. 그림 1과 2를 통하여 다음의 결론을 얻었다. 급속열처리 온도 800℃에서의 비저항 증가는 산소보상, 1000℃에서의 비저항 증가는 산소보상 및 인듐의 외부확산에 의한 것이다. 그림 3은 800℃에서 10 초 동안 열처리한 ZnO/In막의 AES 결과이다. ZnO막의 표면까지 인듐이 확산되었음을 알 수 있다. 그림 4는 800℃에서 10 초 동안 열처리한 ZnO/In막의 깊이 방향 분석(depth profile) 결과이다. 인듐원자들의 밀집지역이 ZnO/SiO₂ 계면 근처에서 발견되었다. 이 인듐 밀집지역은 급속열처리시간을 늘려도 뚜렷한 감소를 보이지 않았다.

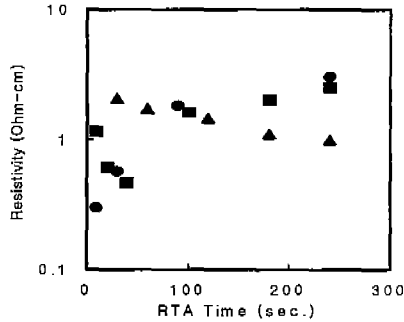


그림 1. 공기 중에서 열처리한 ZnO/In막의 급속열처리 시간에 따른 비저항 변화: 600 °C (▲), 800 °C (■) 및 1000 °C (●).

Fig. 1. Resistivity variation of ZnO/In films with RTA time. The samples were annealed at 600 °C (▲), 800 °C (■) and 1000 °C (●) in air.

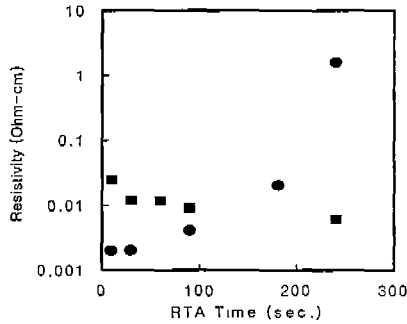


그림 2. 급속열처리시간에 따른 ZnO/In막의 비저항 변화: 800 °C (■)와 1000 °C (●).

Fig. 2. Resistivity dependence of ZnO/In films on RTA time. The samples were annealed at 800 °C (■) and 1000 °C (●) in a vacuum.

3.2 구조적 특성

그림 5는 다양한 온도에서 급속열처리로 열처리한 ZnO/In막들의 XRD 피크를 나타낸 것이다. 초음파분무법으로 제조한 ZnO/In막의 경우 열처리하지 않은 상태에서는 결정성을 갖지 않으며 높은 비저항 값을 나타낸다. [29]

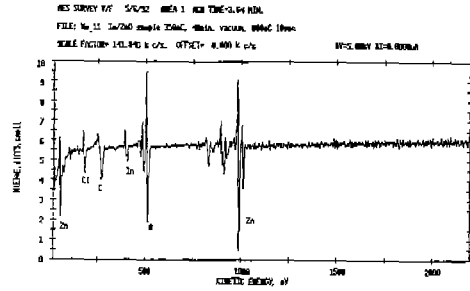


그림 3. 800 °C에서 10 초 동안 열처리한 ZnO/In막에 대한 AES 결과.

Fig. 3. AES result for ZnO/In films annealed at 800 °C for 10 sec.

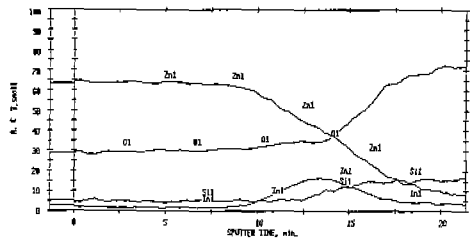


그림 4. 800 °C에서 10 초 동안 열처리한 ZnO/In막에 대한 Auger depth profile.

Fig. 4. Auger depth profiles for ZnO/In films annealed at 800 °C for 10 sec.

ZnO/In막을 각각 600 °C, 1000 °C, 800 °C에서 30 초 동안 열처리하였다. 기판에 수평인 (100)면의 피크와 기판에 수직인 (002)면의 피크가 뚜렷하게 나타났다. 1000 °C의 열처리온도에서는 ZnO/In막의 결정성이 오히려 나빠지는 것으로 보인다. SEM 사진(그림 7)에 의하면 800 °C보다 1000 °C에서 열처리한 박막의 입자가 더 크게 성장된 것으로 나타난다. 따라서 1000 °C로 열처리할 경우 입자의 크기는 증가하나 높은 온도에 의해 전이 등 많은 결함이 발생하는 것으로 사료된다. 두 경우 비저항의 변화는 관찰되지 않는다. 이것은 ZnO/In막의 비저항이 박막의 구조적 특성보다는 도핑된 In에 의해 결정된다는 것을 의미한다.

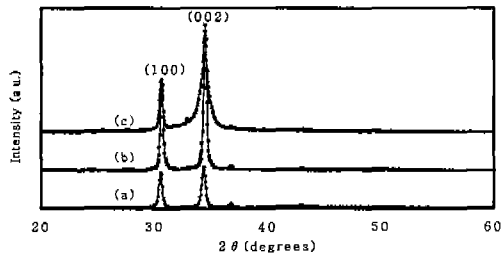


그림 5. (a) 600 °C, (b) 800 °C, (c) 1000 °C에서 30 초동안 열처리한 ZnO/In막의 XRD 피크.

Fig. 5. XRD spectra of ZnO/In films annealed at (a) 600 °C, (b) 800 °C and (c) 1000 °C for 30 sec.

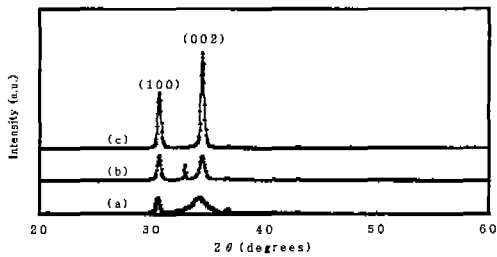
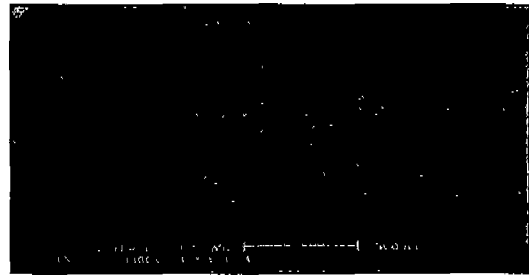


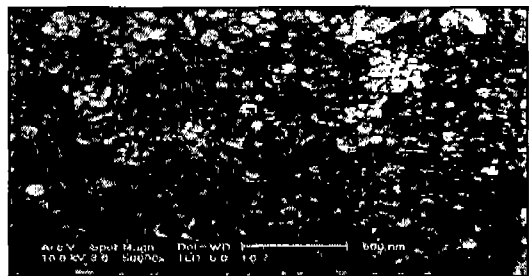
그림 6. (a) 800 °C, (b) 1000 °C에서 30 초 동안 진공분위기내에서 열처리한 ZnO/In막의 XRD 피크, (c) 800 °C에서 30 초 동안 공기분위기내에서 열처리한 ZnO/In막의 XRD 피크.

Fig. 6. XRD spectra of ZnO/In films annealed at (a) 800 °C and (b) 1000 °C for 30 sec in a vacuum. The XRD pattern of the ZnO/In film annealed at 800 °C in air is shown in (c).

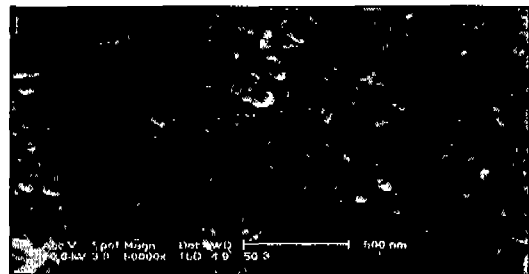
급속열처리에 대한 분위기효과를 조사하기 위해 진공에서 ZnO/In막을 열처리하였다. 진공에서 열처리한 ZnO/In막의 XRD 피크를 그림 6에 보였다. 공기 중에서 열처리한 경우에 비해 결정성이 현저히 약화되었음을 알 수 있다. 진공에서의 활발한 인듐 확산과정이 ZnO막의 재결정화를 방해하는 것으로 사료된다. 그림 6b에서 나타난 (100)과 (002) 사이의 XRD 피크는 기판에 의한 잡음으로 생각된다. 진공에서 열처리한 ZnO/In막의 경우, 결정화는 두드러지게 약화되었으나 비저항은 오히려 크게 감소한다. 이것은 ZnO/In막의 비저항이 결정



(a)



(b)



(c)

그림 7. (a) 600 °C, (b) 800 °C, (c) 1000 °C에서 30 초 동안 열처리한 ZnO/In막의 SEM사진.

Fig. 7. SEM images of ZnO/In films annealed at (a) 600 °C, (b) 800 °C and (c) 1000 °C for 30 sec.

성 보다는 도핑된 In의 영향을 받는다는 위의 결론을 뒷받침하는 결과이다.

다양한 온도에서 급속열처리된 ZnO/In막의 SEM 사진이 그림 7에 나타나 있다. 600 °C에서 열처리된 막은 작은 알갱이들의 집합체처럼 보인다. 입자 크기는 급속열처리온도가 상승함에 따라 증가한다. 0.5 T_m 이상의 온도가 가해지면, 일계면의 수에 따라 입자의 성장 및 소멸이 나타나며 결국에는 평균입자 크기가 증가하는 것으로 알려져 있다. [30] 그림 7에서 보이는 것처럼 급속열처리된 ZnO/In막은 임의의 형태를 갖고, 이것은 육각형의 입자형태를 갖는 ZnO막의 일반적인 입자모양

과는 차이를 나타낸다. ZnO내부로의 인듐 확산은 입자들의 육방정계형상 성장을 막으며, 또한 ZnO막의 표면형태를 거칠게 하는 것으로 보인다.

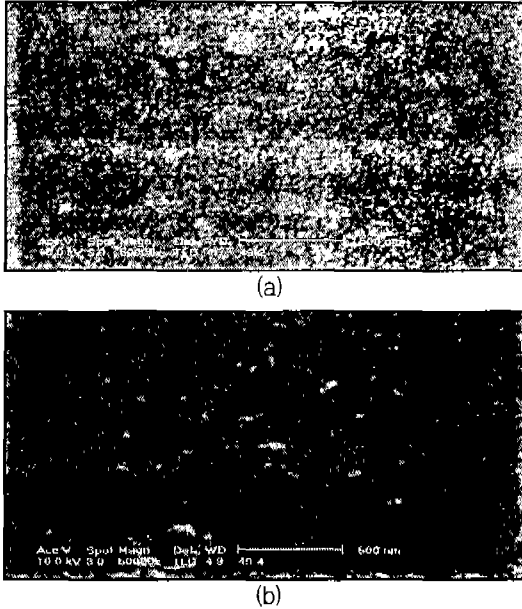


그림 8. (a) 800 °C, (b) 1000 °C에서 30 초 동안 진공분위기에서 열처리한 ZnO/In막의 SEM사진.

Fig. 8. SEM images of ZnO/In films annealed at (a) 800 °C and (b) 1000 °C for 30 sec in the vacuum.

그림 8은 진공에서 열처리된 ZnO/In의 SEM사진이다. 그림 8의 사진에서는 명백한 입계를 찾을 수 없다. 그림 5와 그림 6의 비교를 통해, 진공에서 열처리한 ZnO/In막의 경우 공기 중에서 열처리한 ZnO/In막에 비해 재결정화가 제대로 이루어지지 않는다는 것을 알 수 있다. 그림 7과 그림 8은 재결정화에 대한 위의 결론을 확인시켜준다. 그림 9는 열처리하지 않은 ZnO/In막과 800 °C에서 10초 및 30초 열처리한 ZnO/In막의 SEM 단면사진을 나타낸 것이다. 800 °C에서 10초간 열처리한 경우 기관과의 경계면에 인듐의 흔적이 나타났다. 열처리 시간을 30초로 늘임에 따라 인듐의 흔적이 사라짐과 함께 ZnO막의 두께방향 수축 및 결정의 확장을 확인할 수 있다.

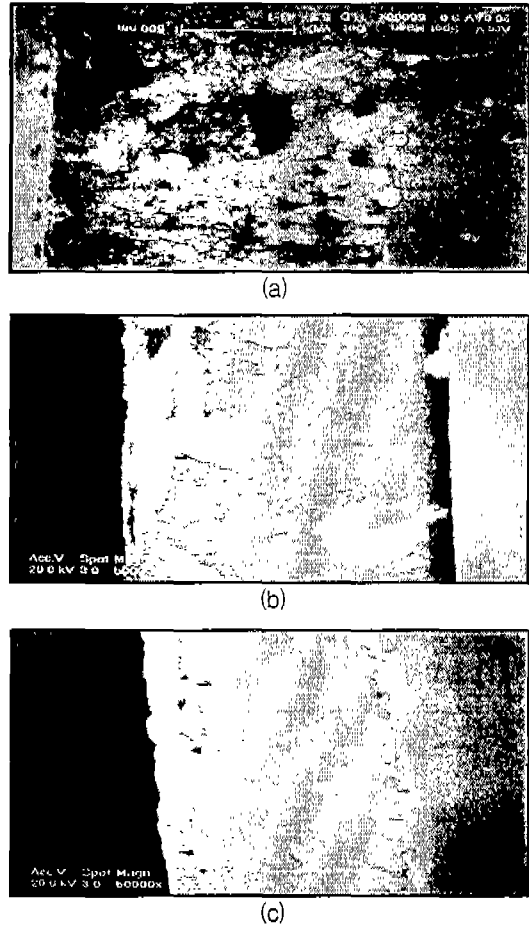


그림 9. 800 °C에서 (a) 0 초, (b) 10 초 (c) 30 초 동안 열처리한 ZnO/In막의 단면사진.

Fig. 9. Cross-section images of ZnO/In films annealed at 800 °C for (a) 0 sec, (b) 10 sec and (c) 30 sec.

4. 결론

약 10 nm두께의 인듐막 위에 초음파분무법으로 제조된 ZnO막을 공기와 진공분위기에서 급속열처리하였다. 800 °C와 1000 °C에서 열처리된 ZnO/In막의 비저항은 각각 40 초와 10 초의 급속열처리 시간에서 최소값에 도달한 후 다시 증가하였다. ZnO막내에 도핑된 인듐원자로부터 생성된 전자와 급속열처리에 의해 성장된 입자들은 막의 비저항을 감소시키는 반면, 급속열처리동안 ZnO막에 대한 산소보상과 인듐원자들의 외부확산은 막의 비

저항을 증가시키는 것으로 생각된다. 열처리하기 전의 ZnO/In막은 뚜렷한 결정방향을 갖지 않으나, 급속열처리 후 ZnO/In막은 (100)과 (002)방향의 두드러진 XRD피크를 나타내었다. 800 °C보다 높은 급속열처리온도는 ZnO/In막의 결정성을 오히려 약화시켰다. 급속열처리시간증가에 의한 결정강화의 증거는 관찰되지 않았다. 진공에서의 활발한 확산공정은 ZnO막의 재결정화를 방해하는 것으로 밝혀졌다. 또한 ZnO막 내부로의 인듐 확산은 입자들의 육방정계형상으로의 성장을 막으며, 이것은 막의 표면을 거칠게 만든다. 본 실험을 통해 급속열처리공정으로 인듐도핑에 의한 ZnO막의 표면 형태와 비저항을 바꿀 수 있었다. 본 실험의 결과는 ZnO막의 응용범위를 넓히게 될 것이다.

감사의 글

본 연구는 2000년도 기초전력공학공동연구소(관리번호 00-004)연구비의 지원하에 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] Jeong Duk Choi and Gyeong Man Choi, "Electrical and CO gas sensing properties of layered ZnO/CuO sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 69, No. 1-2, pp. 120, 2000.
- [2] H. Nanto, T. Morita, H. Habara, K. Kondo, T. Minami and Y. Douguchi, "Doping Effect of SnO₂ on Gas Sensing Characteristics of Sputtered ZnO Thin Film Chemical Sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 36, No. 1-3, pp. 384-387, 1998.
- [3] T. Y. Ma, S. C. Lee, "Effects of Aluminum Content and Substrate Temperature on the Structural and Electrical Properties of Al-doped ZnO Films Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis", *J. Mater. Sci.* Vol. 11, pp. 305, 2000.
- [4] K. H. Kim, K. C. Park, T. Y. Ma, "Structural, Electrical and Optical Properties of Al-doped ZnO Films Prepared by Radio Frequency Magnetron Sputtering", *J. Appl. Phys.* Vol. 81, No. 12, pp. 7764, 1997.
- [5] Y. Hagiwara, T. Nakada and A. Kunioka, "Improved Jsc in CIGS Thin Film Solar Cells using a Transparent Conducting ZnO:B Window Layer", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 67, No. 1-4, pp. 267-271, 2001.
- [6] J. G. E. Gardeniers, Z. M. Rittersma, G. J. Burger, "Preferred Orientation and Piezoelectricity in Sputtered ZnO Films", *J. Appl. Phys.* Vol. 83, pp. 7844, 1998.
- [7] V. I. Anisimkin, M. Penza, A. Valentini, F. Quaranta, and L. Vasanelli, "Detection of Combustible Gases by means of a ZnO-on-Si Surface Acoustic Wave (SAW) Delay Line", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 23, No. 2-3, pp. 197-201, 1995.
- [8] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, S. Takata, "Group III Impurities Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.* 125, 1776, 1986.
- [9] Sung-Hyun Park, Jee-Yeol Ryu, Hyda-Hwan Choi and Tae-Ha Kwon, "Zinc Oxide ThinFilm Doped with Al₂O₃, TiO₂ and V₂O₅ as Sensitive Sensor for Trimethylamine Gas", *Sensor Actuat. B-Chem.* Vol. 46, pp. 75, 1998.
- [10] Helder S. Domingos and Paul D. Bristowe, "Electronic structure of twist grain-boundaries in ZnO and the effect of Sb doping", *Computational Materials Science*, Vol. 22, No. 1-2, pp. 38-43, 2001.
- [11] Naoto Koshizaki and Toshie Oyama, "Sensing characteristics of ZnO-based NOx sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 66, No. 1-3, pp. 119, 2000.
- [12] J. Song, G. Kang, K. H. Yoon, W. Cho, K. S. Lim, "Electrical, Optical Properties and Hydrogen Plasma Deposited Durabilities of Pyrosol Deposited ZnO:Al Films", *Korean Appl. Phys* Vol. 7, pp. 387, 1994.
- [13] G. Sberveglieri, S. Gropelli, P. Nelli, A. Tintinelli, G. Giunta, "A Novel Method for the NH₃ Sensors Based on ZnO-In Thin

- Films", *Sensor Actuat. B-Chem.* Vol. 24/25, pp. 588, 1995.
- [14] M. Miki-Yoshida, F. Paraguay-Delgado, W. Estrada-Lopez and E. Andrade, "Structural and Morphology of High Quality In-doped ZnO Films obtained by Spray Pyrolysis", *Thin solid Films*, Vol. 376, pp. 99, 2000.
- [15] A. Sanchez-Juarez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, E. P. Zironi, J. Richards, "Electrical and Optical Properties of Fluorine-doped ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis", *Thin Solid Films*, Vol. 333, pp. 196, 1998.
- [16] D. Goyal, P. Solanki, B. Marathe, M. Takwale, V. Bhide, "Deposition of Aluminum-doped Zinc Oxide Thin Films by Spray Pyrolysis", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 31, pp. 361, 1992.
- [17] K. T. Ramakrishna Reddy, R. W. Miles, "Growth and Characterization of Sprayed ZnO:Ga Thin Films", *J. Mater. Sci. Lett.* 17, 279, 1998.
- [18] U. Pal, E. Aguila Almanza, O. Vazquez Cuchillo, N. Koshizaki, T. Sasaki and S. Terauchi, "Preparation of Au/ZnO Nanocomposites by Radio Frequency Co-sputtering", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 70, No. 3, pp. 363, 2001.
- [19] Baosheng Sang, Katsumi Kushiya, Daisuke Okumura and Osamu Yamase, "Performance Improvement of CIGS-based Modules by Depositing High-quality Ga-doped ZnO Windows with Magnetron Sputtering", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 67, No. 1-4, pp. 237-245, 2001.
- [20] T. Minami, H. Nanto, S. Takada, "Optical properties of Al-doped ZnO Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 24, pp. L605, 1985.
- [21] Hong Youl Bae and Gyeong Man Choi, "Electrical and reducing gas sensing properties of ZnO and ZnO-CuO thin films fabricated by spin coating method", *Sensors and Actuators B: Chem.*, Vol. 55, No. 1, pp. 47, 1999.
- [22] A. E. Jimenez Gonzalez and J. A. Soto Urueta, "Optical Transmittance and Photoconductivity Studies on ZnO : Al Thin Films Prepared by the Sol-Gel Technique", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 52, No. 3, pp. 345-353, 1996.
- [23] C. Kunisch and H. Holleck, "Design of Piezoelectric Thin Films in the System AlN-ZnO", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 74-75, Part 2, pp. 1028, 1995.
- [24] M. A. Martinez, M. T. Gutierrez and C. Maffiotte, "Chemical changes of ITO/p and ZnO/p interfaces as a function of deposition parameters", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 110, No. 1-2, pp. 68-72, 1998.
- [25] A. Tiburcio-Silver, J. C. Joubert, M. Labeau, "ZnO Transparent Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis for Solar Energy Conversion", *Thin Solid Films* 197, 195, 1991.
- [26] T. Y. Ma, S. H. Kim, H. Y. Moon, G. C. Park, Y. J. Kim, K. W. Kim, "Substrate Temperature Dependence of ZnO Films Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 35, No. 12A, pp. 6208, 1996.
- [27] J. Hu, R. G. Gordon, "Textured Aluminum-doped Zinc Oxide Thin Films from Atmospheric Pressure Chemical-vapor Deposition", *J. Appl. Phys.* 71, 880, 1992.
- [28] H. Sato, T. Minami, Y. Tamura, S. Takada, T. Mouri, N. Ogawa, "Aluminum Content dependence of Milky Transparent Conducting ZnO:Al Films with Textured Surface Prepared by d. c. Magnetron Sputtering", *Thin Solid Films*, Vol. 246, pp. 86, 1994.
- [29] T. Y. Ma, H. Y. Moon, "Effects of Vapor Annealing on the Properties of the ZnO Films Prepared by Spray Pyrolysis", *J. Mater. Sci.* Vol. 9, pp. 435, 1998.
- [30] D. A. Porter, K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Van Nostrand Reinhold, pp. 131, 1989.