

분말 타겟을 이용하여 증착된 ITO 박막의 열처리 특성

Effects of Heat Treatment on the Properties of ITO Films Deposited with Powder Target

이재형^{1,a}
(Jae-Hyeong Lee^{1,a})

Abstract

Indium tin oxide (ITO) films have been prepared by DC magnetron sputtering. In order to improve the utilization efficiency of the target and reduce the cost of the film deposition processes, the powder target was used instead of the conventional ceramic target. As-deposited films were annealed at temperatures between 200 °C and 500 °C for 30 min in air. Also, the film was annealed in various atmospheres such as air, O₂, H₂, N₂, and vacuum at 400 °C for 30 min. Effects of the heat treatment conditions on structural, electrical, and optical properties of ITO films were investigated. The annealing temperature of 400 °C and atmospheres of H₂ and N₂ seem to be the most suitable conditions for post processing.

Key Words : ITO film, Heat treatment, Magnetron sputtering, Powder target

1. 서 론

ITO(Indium-Tin-Oxide)는 n-type 전도 특성을 갖는 산화물 반도체로서 SnO₂ 및 ZnO와 같은 물질에 비해 상대적으로 가시광 영역에서의 높은 광투과율 및 낮은 전기 비저항을 나타내기 때문에 태양전지, 액정디스플레이(liquid crystal display), 터치스크린(touch screen) 등의 투명전극 재료, 전계발광(electroluminescent) 소자, 표면발열체, 열반사 재료 등 다양한 분야에 응용되고 있다[1-3].

ITO 박막은 화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD)[4], spray-pyrolysis법[5], 진공 증착법(vacuum evaporation)[6], 전자빔 증착법(e-beam evaporation)[7], 스퍼터(sputter)법[8-13] 등과 같이 다양한 방법으로 제조가 가능하다. 이

가운데 마그네트론 스퍼터법(magnetron sputter)의 경우, 다른 방법들에서는 얻기 어려운 매우 얇은 두께의 박막 증착이 가능하며, 균일성 또한 우수하다. 따라서 상용화 기술로는 대부분 마그네트론 스퍼터법을 채택하고 있다. 한편, ITO의 경우 산화물 자체가 전류를 통하기 때문에 스퍼터 타겟으로 사용이 가능하다. 산화물을 타겟으로 사용할 경우, In-Sn 합금을 타겟으로 사용할 경우와는 달리 별도의 산소 공급이 필요하지 않고, 재현성이 우수한 물성을 얻을 수 있는 장점이 있다. 그러나 합금 타겟에 비해 취급상의 주의가 요구되며, 지나치게 스퍼터 전력이 높을 경우 타겟이 파괴되는 현상이 발생할 수 있으므로 실험 도중 많은 주의가 요구된다[14]. 한편, ITO와 같이 재료 가격이 비싼 경우, 타겟 이용의 효율성은 박막 제조비용 측면에서 매우 중요하다. 일반적으로 스퍼터 타겟의 국부적인 소모로 인해 이용 효율은 보통 20 % 이하이다[15]. 따라서 타겟 이용 효율의 향상은 박막의 제조비용을 감소시키고, 타겟 교환에 소비되는 시간을 줄여주게 된다. 본 연구에서는 타겟 제작에 드는 비용을 줄이고, 타겟 이용의 효율성을 높이기

1. 군산대학교 전자정보공학부
(전북 군산시 미룡동 산 68)

a. Corresponding Author : jhyi@kunsan.ac.kr

접수일자 : 2005. 9. 8

1차 심사 : 2005. 9. 23

2차 심사 : 2005. 10. 4

3차 심사 : 2005. 10. 24

심사완료 : 2005. 11. 6

위해 기존의 세라믹 타겟 대신 분말 타겟을 사용하여 ITO 박막을 제조하였다. 그러나 기존의 소결된 세라믹 타겟에 비해 분말 타겟으로 제조한 ITO 박막의 경우, 상대적으로 높은 비저항과 낮은 광투과 특성을 나타낸다. 따라서 실제 소자 제작에 사용되기 위해서는 높은 기판온도에서 증착하거나, 증착 후 열처리 과정을 통해 전기적, 광학적 특성을 향상시킬 필요가 있다.

본 논문에서는 ITO 박막을 분말 타겟을 이용하여 DC magnetron sputtering법에 의해 제조하고, 열처리 온도 및 분위기에 따른 전기적, 광학적 물성 변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

ITO 박막을 증착할 기판으로 Corning 7059 유리를 사용하였다. 준비된 기판은 아세톤, 메탄올 순으로 20분간 초음파 세척하고, 탈이온수로 rinse한 후 질소 gun으로 물기를 제거하여 사용하였다. ITO 박막 제조를 위해 본 실험에서는 DC 마그네트론 스퍼터 장비를 사용하였다. 타겟으로는 ITO ($In_2O_3+10\text{ wt\% SnO}_2$) 분말을 2 인치의 구리 용기에 넣고 press하여 사용하였다. 시편 제조를 위해 먼저 챔버(chamber) 안을 mechanical pump와 turbo pump를 이용하여 10-6 Torr 이하로 배기한 후 아르곤 가스를 주입하여 원하는 압력을 유지시켜 시편을 제조하였다. 표 1에는 ITO 박막 제조에 사용된 제조조건을 나타내었다. 증착된 ITO 박막은 공기 중에서 200-500 °C의 온도로 30분간 열처리하였다. 또한 열처리 분위기에 따른 박막의 물성 변화를 조사하기 위해 산소, 질소, 수소 분위기 및 진공 중에서 400 °C의 온도로 30분간 열처리하였다.

3. 결과 및 고찰

열처리 온도에 따른 ITO 박막의 결정구조를 알아보기 위하여 X-선 회절검사를 하여 그 결과를 그림 1에 나타내었다. 이때 ITO 박막은 기판을 가열하지 않고 증착하여 공기 중에서 30분간 열처리하였다. XRD 회절 검사 결과, 열처리 하지 않은 시편에서는 In_2O_3 에 대응하는 어떠한 peak도 관찰되지 않는데, 이것은 증착된 ITO 박막이 비정질 형태의 결정구조를 가지고 성장했음을 의미한다. $2\theta=20^\circ$ 와 30° 사이에서 관찰되는 넓은 폭의 peak은

표 1. ITO 박막의 제조조건.

Table 1. Deposition conditions for ITO thin films.

Deposition parameter	Condition
Target-substrate distance	60 mm
Sputtering power	20 Watt
Working pressure	6 mTorr
Substrate temperature	room
Thickness	100 nm

유리 기판에 기인한 것이다. 일반적으로 상온에서 증착된 ITO 박막은 거의 비정질 형태로 성장된다고 알려져 있다[17]. 기판온도가 낮은 경우, 기판에 도달하는 원자들 또는 입자들의 이동도가 감소하고, 그 결과 이들 입자 사이의 상호작용이 감소하여 비정질 형태의 박막이 성장된다. 이러한 비정질 형태의 박막은 구조적으로 많은 결함을 가지고 있으며, 비화학양론적 조성을 나타낸다[17]. 한편, 200 °C의 온도로 열처리함에 따라 cubic phase In_2O_3 의 (222)면에 대응하는 peak가 나타나기 시작하는데, 이는 박막의 결정구조가 비정질에서 다결정 형태로 변화함을 의미한다. 비정질 ITO 박막의 결정화 온도(T_c)는 160~180 °C로 보고되고 있으며 [18,19], 본 실험 결과도 이와 일치함을 알 수 있다. 열처리 온도가 300 °C로 높아짐에 따라 이전 열처리 온도에서는 관찰되지 않았던 $2\theta=30.8^\circ, 35.7^\circ, 46^\circ, 51.3^\circ, 61^\circ$ 에서의 회절 peak들이 나타나는데, 이는 cubic phase In_2O_3 의 (2 2 2), (4 0 0), (4 3 1), (4 4 0), (6 2 2) 면에 해당한다. 열처리에 의해 In_2O_{3-x} 와 SnO_{2-x} 같은 비화학양론적 조성은 산화될 수 있으며[16], 안정한 다결정 형태로 원자들이 재배열하게 된다. 공기 분위기의 경우, 공기 중의 산소가 박막과 반응할 수 있고, 그 결과 결정구조는 보다 더 안정하게 된다. Ryabova 등 [20]은 열처리에 의해 In_2O_3 matrix 내에서 Sn 원자의 확산의 결과로 ITO 박막의 균질성(homogeneity)이 증가하였다고 보고하였다. 한편, 열처리 온도를 500 °C로 더욱 증가시킴에 따라 (222)면 peak 세기가 상대적으로 조금 감소할 뿐 결정구조에는 큰 변화를 관찰할 수 없었다. 이러한 결과로부터 기판을 가열하지 않고 증착한 ITO 박막의 재결정화에 필요한 최소의 열처리 온도는 200 °C임을 알 수 있다.

그림 2는 다양한 분위기에서 400 °C의 온도로 열처리 한 ITO 박막의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 진공 중에서 열처리

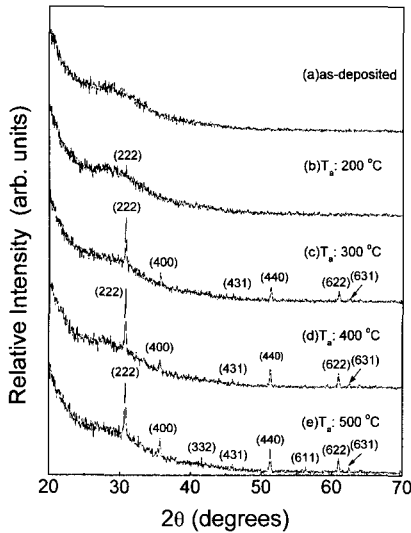


그림 1. 열처리 온도에 따른 ITO 박막의 X-선 회절 결과.

Fig. 1. XRD patterns of the ITO films annealed in air at different temperatures.

된 시편을 제외한 모든 박막은 가장 큰 세기의 (2 2 2)면에 해당하는 peak을 나타내었다. 이는 열처리된 박막이 (2 2 2)면 방향으로의 강한 우선 성장방위를 가짐을 의미한다. 그러나 Wu 등[8]은 열처리에 관계없이 ITO 박막은 (4 4 0)면 방향으로의 우선 성장방위를 나타내며, 열처리 온도가 증가함에 따라 (4 4 0)면 peak 세기가 증가하였다고 보고하였다. 수소 분위기에서 열처리한 시편의 경우, 다른 열처리 분위기와 유사한 결정 구조를 나타내지만, peak들의 세기는 산소나 질소 분위기에 비해 감소함을 알 수 있다. 한편, 진공 중에서 열처리한 시편은 단지 cubic In₂O₃의 (4 1 1)면에 해당하는 peak만 관찰되는데, 이는 결정화된 박막의 우선 방위가 (2 2 2)면으로부터 (4 1 1)면으로 변화함을 의미한다.

다양한 분위기와 온도에서 열처리한 ITO 박막의 전기적 특성을 표 2에 나타내었다. 표로부터 ITO 박막의 비저항은 열처리 조건에 크게 의존함을 알 수 있다. ITO 박막의 비저항은 열처리 온도에 따라 크게 감소하여 400 °C에서 가장 낮은 값을 나타내며, 더욱 열처리 온도를 증가시키에 따라 비저항은 약간 증가한다. ITO 박막의 홀 이동도 (Hall mobility)는 열처리 온도가 증가함에 따라 크게 증가하는 반면, 캐리어 농도는 약간 증가하거나

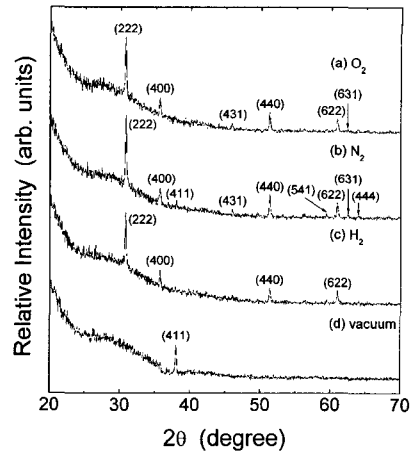


그림 2. 열처리 분위기에 따른 ITO 박막의 X-선 회절 결과.

Fig. 2. X-ray diffraction pattern. XRD patterns of ITO films annealed in various atmospheres. The samples were annealed at 400 °C for 30 min.

표 2. 열처리 온도 및 분위기에 따른 ITO 박막의 전기적 특성.

Table 2. Electrical characteristics of ITO films as a function of the annealing temperature and annealing atmosphere.

Annealing temperature (°C)	Annealing Atmosphere	Resistivity (Ω-cm)	Carrier concentration (cm ⁻³)	Mobility (cm ² /V-sec)
as-deposited	-	1.25×10 ⁻²	1.29×10 ²⁰	3.88
200	air	2.82×10 ⁻³	2.0×10 ²⁰	11.1
300	air	1.17×10 ⁻³	3.1×10 ²⁰	20.4
400	air	8.26×10 ⁻⁴	3.3×10 ²⁰	23.6
500	air	1.08×10 ⁻³	2.52×10 ²⁰	23.0
400	O ₂	8.79×10 ⁻⁴	2.59×10 ²⁰	27.5
400	H ₂	3.96×10 ⁻⁴	6.03×10 ²⁰	26.1
400	N ₂	3.39×10 ⁻⁴	6.95×10 ²⁰	26.5
400	vacuum	7.48×10 ⁻³	1.31×10 ²⁰	6.38

거의 일정함을 볼 수 있다. 따라서 200 °C 이상의 온도에서 열처리된 시편에서 관찰되는 비저항의 감소는 캐리어 농도보다는 이동도의 증가 때문임을 알 수 있다. 그러나 높은 열처리 온도(500 °C)의 경우 캐리어 농도 및 이동도의 감소로 인해 비

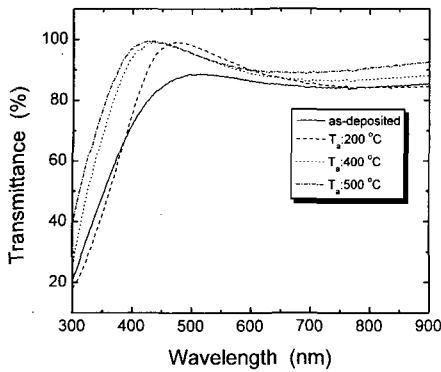


그림 3. 열처리 온도에 따른 ITO박막의 광투과율.
Fig. 3. Optical transmittance spectra of the ITO films annealed in air at different temperatures.

저항이 증가한다. 다결정 ITO 박막 내에서의 캐리어 이동도는 이온화된 불순물 산란(ionized-impurity scattering)과 결정입계 산란(grain-boundary scattering)의 두 기구에 의해 표현될 수 있다[5]. 그림 1에서 볼 수 있듯이 열처리 전 비정질 상태의 ITO 박막은 200 °C 이상의 온도에서 열처리에 의해 결정화되는데, 이것은 박막 내 입자가 열처리에 의해 커짐을 의미한다. 이러한 입자 성장은 결정입계(grain boundary)의 수를 감소시키고, 그 결과 결정입계 산란은 작아져 캐리어의 이동도가 향상된다. 따라서 본 연구에서는 결정입계 산란이 박막 내 캐리어 이동도를 결정짓는 주된 요소를 알 수 있다. 한편, 질소 분위기에서 400 °C의 온도로 열처리된 시편에서 $3.39 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 최소 비저항 값을 나타내었다. 질소 및 수소 분위기에서 열처리한 시편의 캐리어 농도와 이동도가 공기 중에서 열처리한 시편의 경우보다 큰 값을 가지나, 진공 중의 경우 오히려 감소한다.

그림 3은 ITO 박막의 광투과율을 열처리 온도에 따라 나타낸 것이다. ITO 박막은 공기 중에서 열처리함에 따라 가시광 영역에서의 투과율이 크게 향상되는데, 열처리 전 흡수단 이상의 파장영역에서의 평균 투과율은 80 %였으나, 열처리 후 90 %까지 증가하였다. 이러한 투과율의 증가는 상대적으로 단파장 영역에서 두드러짐을 볼 수 있다. 그림에서 관찰되는 광투과율의 향상은 앞서 XRD 결과에서도 알 수 있듯이 열처리에 의한 ITO 박막의 결정화에 기인한다. 그러나 Meng 등[21]은 공기 중에서 500 °C의 온도로 열처리 할 때 시편의

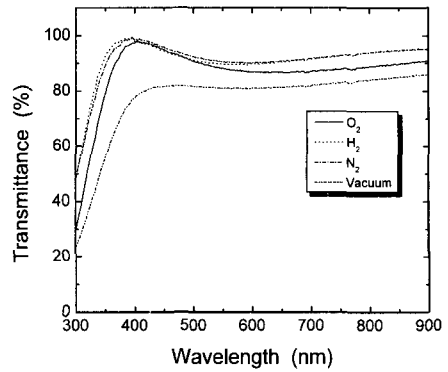


그림 4. 열처리 분위기에 따른 ITO 박막의 광투과율.
Fig. 4. Optical transmittance of ITO films annealed in various atmospheres.

표면 거칠기 변화로 인해 오히려 광투과율이 감소한다고 보고하였다. 한편, ITO와 같이 가전자대(valance band)와 전도대(conduction band)가 parabolic한 상태 밀도를 갖는 직접 천이형 반도체인 경우, 입사 광자 에너지(photon energy)에 따른 흡수계수는 다음과 같이 표현될 수 있다[22].

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2}/h\nu \quad (1)$$

여기서 A는 상수, $h\nu$ 는 광자 에너지(photon energy)이고, E_g 는 광학적 밴드 갭이다. 따라서 식 (1)을 이용하여 $(\alpha \cdot h\nu)^2 - h\nu$ plot의 선형적인 부분에서 광자 에너지 축으로 외삽하여 그 절편으로부터 에너지 밴드 갭을 구할 수 있다. ITO 박막의 에너지 밴드 갭은 열처리 전 3.61 eV이었으나, 400 °C에서 열처리한 후 3.78 eV로 증가하였다. 이 값은 단결정 In_2O_3 의 밴드 갭인 3.75 eV에 가까운 값이다. 이러한 밴드 갭의 증가는 결정성의 향상으로 설명될 수 있다.

그림 4는 열처리 분위기에 따른 ITO 박막의 광투과율을 나타낸 것이다. 이때 열처리 온도 및 시간은 400 °C와 30분으로 일정하게 하였다. 산소 분위기에서 열처리한 시편은 평균 90 % 이상의 높은 광투과율을 나타내었다. 그러나 진공 중에서 열처리한 시편의 경우, 상대적으로 투과율이 감소함을 볼 수 있다. 투과율 곡선으로부터 계산된 에너지 밴드 갭은 산소분위기의 경우 3.79 eV로 진공 중의 3.66 eV보다 높은 값을 갖는다. 수소 및 질소

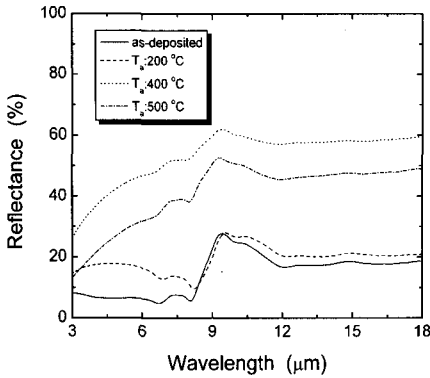


그림 5. 열처리 온도에 따른 적외선 영역에서의 반사율.

Fig. 5. Reflectance in infrared region for ITO films annealed in air at different temperatures.

분위기에서 열처리한 시편이 가장 높은 3.83 eV의 에너지 밴드 갭을 나타내었다.

그림 5와 6은 열처리 온도 및 열처리 분위기에 따른 ITO 박막의 적외선 영역에서의 반사율을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 적외선 영역에서의 반사율은 열처리 온도가 높아짐에 따라 향상됨을 볼 수 있다. 또한 수소 및 질소 분위기가 상대적으로 높은 반사율을 나타내었다. Frank 등 [23]은 적외선 영역에서의 반사율이 다음의 식으로 표현될 수 있음을 보였다.

$$R = 1 - \frac{4\epsilon_0 c_0}{e} \frac{1}{Nd\mu} \quad (2)$$

여기서 R은 반사율, N은 캐리어 농도, d는 박막 두께, 그리고 μ 는 자유 캐리어의 이동도이다. 식 (2)에 따라 반사율은 박막 두께가 일정할 경우, 캐리어 농도와 이동도의 곱에 따라 증가함을 알 수 있다. 표 2에서 볼 수 있듯이 열처리된 시편이 더 큰 이동도와 캐리어 농도 곱을 가진다. 따라서 열처리에 의해 반사율이 증가하는 것은 박막의 비저항이 감소하기 때문임을 알 수 있다. 열처리 분위기도 위와 유사한 결과를 나타내었다.

4. 결론

타겟 제작에 드는 비용을 줄이고, 타겟 이용의 효율성을 높이기 위해 기존의 세라믹 타겟 대신

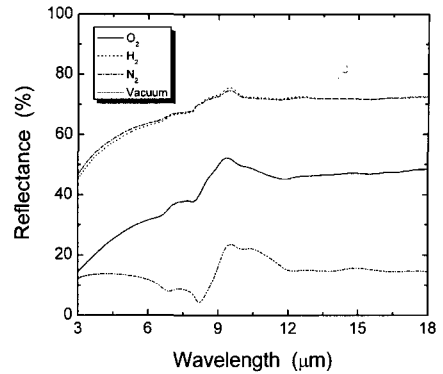


그림 6. 열처리 분위기에 따른 적외선 영역에서의 반사율.

Fig. 6. Reflectance in infrared region for ITO films annealed in various atmospheres.

분말 타겟을 사용하여 유리 기판 상에 ITO 박막을 DC magnetron sputtering법에 의해 제조하고, 열처리 온도 및 열처리 분위기에 따른 ITO 박막의 전기적 광학적 특성을 조사하였다. 기판을 가열하지 않고 증착한 ITO 박막은 비정질 형태로 성장하였고, 재결정화에 필요한 최소의 열처리 온도는 200 °C이었다. 전기 비저항은 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하여 400 °C의 온도에서 최저값을 나타내었다. 질소 및 수소 분위기에서 열처리한 시편이 공기 및 산소 분위기보다 우수한 전기적, 광학적 특성을 나타내었다. 가장 낮은 비저항은 $3.39 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 질소 분위기에서 열처리한 시편에서 얻을 수 있었는데, 광투과율 역시 90 % 이상을 나타내었다. 그러나 진공 중에서 열처리한 경우, 다른 열처리 분위기에 비해 특성 저하가 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력연구원(R-2004-B-119) 주관으로 수행된 과제임.

참고 문헌

- [1] I. Hamburg and C. G. Granquist, "Evaporated Sn-doped In_2O_3 films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows", J. Appl. Phys., Vol. 60, p. R123, 1986.

- [2] M. J. Alam and D. C. Cameron, "Investigation of annealing effects on sol-gel deposited indium tin oxide thin films in different atmospheres", *Thin Solid Films*, Vol. 420-421, p. 76, 2002.
- [3] C. G. Granqvist and A. Hultaker, "Transparent and conducting ITO films: New developments and applications", *Thin Solid Films*, Vol. 411, p. 1, 2002.
- [4] T. Maruyama and K. Fukui, "Indium-tin oxide thin films prepared by chemical vapor deposition", *J. Appl. Phys.*, Vol. 70, p. 3848, 1991.
- [5] J. C. Manificier and J. P. Fillard, "Deposition of In_2O_3 - SnO_2 layers on glass substrates using a spraying method", *Thin Solid Films*, Vol. 77, p. 67, 1981.
- [6] P. Nath and R. F. Bunshah, "Preparation of In_2O_3 and tin-doped In_2O_3 films by a novel activated reactive evaporation technique", *Thin Solid Films*, Vol. 69, p. 63, 1980.
- [7] H. Kobayashi, T. Ishida, K. Nakamura, Y. Nakato, and H. Tsubomura, "Properties of indium tin oxide films prepared by the electron beam evaporation method in relation to characteristics of indium tin oxide/silicon oxide/silicon junction solar cells", *J. Appl. Phys.*, Vol. 72, p. 5288, 1992.
- [8] W. Wu and B.-S. Chiou, "Effect of annealing on electrical and optical properties of RF magnetron sputtered indium tin oxide films", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 68, p. 497, 1993.
- [9] K. Zhang, F. Zhu, C. H. A. Huan, and A. T. S. Wee, "Indium tin oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering method at a low processing temperature", *Thin Solid Films*, Vol. 376, p. 255, 2000.
- [10] Y. Hu, X. Diao, C. Wang, W. Hao, and T. Wang, "Effects of heat treatment on properties of ITO films prepared by rf magnetron sputtering", *Vacuum*, Vol. 75, p. 183, 2004.
- [11] S. Uthanna, P. S. Reddy, B. S. Naidu, and P. J. Reddy, "Physical investigations of DC magnetron sputtered indium tin oxide films", *Vacuum*, Vol. 47, p. 91, 1996.
- [12] L. J. Meng, A. Macarico, and R. Martins, "Study of annealed indium tin oxide films prepared by rf reactive magnetron sputtering", *Vacuum*, Vol. 46, p. 673, 1995.
- [13] M. Kamei, Y. Shigesato, and S. Takaki, "Origin of characteristic grain-subgrain structure of tin-doped indium oxide films", *Thin Solid Films*, Vol. 259, p. 38, 1995.
- [14] Y. Zhou and P. J. Kelly, "The properties of tin-doped indium oxide films prepared by pulsed magnetron sputtering from powder targets", *Thin Solid Films*, Vol. 469/470, p. 18, 2004.
- [15] H. Harada, Y. Kamatani, A. Hirata, and T. Koyanagi, "Improvement of sputtering target utilization using dynamic plasma processing", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, p. 884, 1997.
- [16] S. Muranaka, Y. Bando, and T. Takada, "Influence of substrate temperature and film thickness on the structure of reactively evaporated In_2O_3 films", *Thin Solid Films*, Vol. 151, p. 355, 1987.
- [17] Y. Hu, X. Diao, C. Wang, W. Hao, and T. Wang, *Vacuum*, Vol. 75, p. 183, 2004.
- [18] P. K. Song, H. Akao, M. Kamei, Y. Shigesato, and I. Yasui, "Preparation and crystallization of tin-doped and undoped amorphous indium oxide films deposited by sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 38, p. 5224, 1999.
- [19] C. W. O-Yang, D. Spinner, Y. Shigesato, and D. C. Paine, "A time-resolved reflectivity study of the amorphous-to-crystalline transformation kinetics in dc-magnetron sputtered indium tin oxide", *J. Appl. Phys.*, Vol. 83, p. 145, 1998.
- [20] L. A. Ryabova, V. S. Salun, and I. A. Serbinov, "Transparent conductive films of In_2O_3 :Sn prepared by the pyrolysis method", *Thin Solid Films*, Vol. 92, p. 327, 1982.
- [21] L. J. Meng and M. P. dos Santos, "Structure effect on electrical properties of ITO films prepared by RF reactive magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, Vol. 289, p. 65, 1996.

[22] 이재형, D. Mangalaraj, 이준신, "CdS 박막의 구조적 및 광학적 물성에 미치는 아르곤 및 질소 이온 주입 효과", 전기전자재료학회논문지, 15권, 6호, p. 471, 2002.

[23] G. Frank, E. Kauer, and H. Köstlin, "Transparent heat-reflecting coatings based on highly doped semiconductors", Thin Solid Films, Vol. 77, p. 107, 1981.