

졸-겔법에 의해 제조된 Al-Doped ZnO 박막의 후열처리 온도에 따른 전기 및 광학적 특성

고석배 · 최문순 · 고희덕 · 이충선* · 태원필** · 서수정 · 김용성[†]
성균관대학교 정보통신용 신기능성 소재 및 공정연구센터
*아주대학교 물리학과
**인하대학교 소재연구소
(2004년 5월 18일 접수; 2004년 8월 13일 승인)

Optical and Electrical Properties with Various Post-Heating Temperatures in the Al-Doped ZnO Thin Films by Sol-Gel Process

Seok-Bae Ko, Moon-Sun Choi, Hyungduk Ko, Chung-Sun Lee,* Weon-Pil Tai,**
Su-Jeong Suh, and Young-Sung Kim[†]

Advanced Material Process of Information Technology, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

*Department of Physics, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

**Institute of Advanced Materials, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received May 18, 2004; Accepted August 13, 2004)

초 록

비등점이 낮은 용매인 isopropanol에 용질농도 0.7 mol/l Zn acetate를 용해시키고 dopant로 Al chloride를 첨가하여 균일하고 안정한 sol을 합성하였다. 졸-겔법에 의한 Al-doped ZnO(AZO) 박막의 제조시 500~700°C의 범위에서 후열처리 온도를 제어하여 박막의 전기 및 광학적 특성을 조사하였다. 후열처리 온도가 증가할수록 (002) 면으로의 c-축 결정배향성은 증가하였고, 박막 표면은 균일한 나노입자의 미세구조를 형성하였다. 광 투과도는 650°C 이하의 후열처리 온도에서 86% 이상이었으나, 700°C에서는 감소하였다. 박막의 전기 비저항 값은 650°C 이하에서 열처리 온도가 증가함에 따라 73에서 22 Ω-cm로 감소하였으나 700°C에서 580 Ω-cm로 급격히 증가하였다. 후열처리 온도 700°C에서 AZO 박막의 전기 및 광학적 특성의 열화는 XPS 분석결과, 박막 표면에 석출된 Al₂O₃ 상에 기인하였다. AZO 박막의 전기 및 광학적 특성 향상을 위한 최적의 후열처리 온도는 600°C였다.

ABSTRACT

Isopropanol of low boiling point was used as a solvent to prepare Al-doped ZnO(AZO) thin films. A homogeneous and stable sol was made from Zn acetate, a solute whose mole concentration was 0.7 mol/l and Al chloride as a dopant. Al-doped ZnO thin films were prepared by sol-gel method as a function of post-heating temperature from 500 to 700°C and the optical and electrical properties were investigated. The c-axis orientation along (002) plane was enhanced with the increasing of post-heating temperature and the surface morphology of the films showed a homogeneous and nano-sized microstructure. The optical transmittance of the films post-heated below 650°C was over 86%, but decreased at 700°C. The electrical resistivity of the thin films decreased from 73 to 22 Ω-cm as the post-heating temperature increased up to 650°C, but increased greatly to 580 Ω-cm at 700°C. XPS analysis indicated that the deterioration of electrical and optical properties was attributed to the precipitation of Al₂O₃ phase on the surface of AZO thin film. This result suggests that the optimum post-heating temperature to improve electrical and optical properties is 600°C.

Key words : Al-doped ZnO(AZO), Sol-gel method, Electrical properties, Optical properties

1. 서 론

최근 LCD(Liquid Crystal Display), PDP(Plasma Display Panel), 유기 EL(Electroluminescence) 등 각종 평판 디스플레이

레이의 발달에 따라 투명전극용 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 우수한 투명전도막은 낮은 비저항과 가시광선 영역에서의 높은 광 투과율, 소자 제조공정 중 열에 의한 특성변화가 적어야 하는 등의 조건을 가져야 한다.¹⁾ 현재, 투명전도막으로 가장 널리 쓰이는 재료는 ITO(Indium Tin Oxide)로서 전기적, 광학적 특성이 매우 우수하나 indium의 생산단가가 높고 플라즈마 분위기에 서 불안정한 문제점이 발생한다. 이에 반해 ZnO는 우수

[†]Corresponding author : Young-Sung Kim
E-mail : youngsk@skku.edu
Tel : +82-31-299-6702 Fax : +82-31-290-5644

한 전기적, 광학적 특성을 가지면서도 원료물질의 생산단가가 낮고 플라즈마에 대한 우수한 내구성을 가지며, 저온공정을 실현할 수 있는 장점을 갖는다.²⁾ 그러나 불순물이 첨가되지 않은 ZnO 박막은 대기 중에 장시간 노출되었을 경우 산소의 영향으로 Zn과 O의 화학양론비 변화에 따라 전기적 성질의 변화가 발생하고, 고온 분위기에서 안정하지 못하게 되어 아직 완전한 상용화를 이루지 못하고 있는 실정이다.³⁾ 이러한 문제점을 해결하기 위해 Al, In, Ga, B 등의 불순물을 사용하여 전기전도도를 높이고 대기 중에서도 안정한 ZnO 박막을 제조하기 위한 연구가 진행되고 있으며,⁴⁾ 특히, Al dopant 첨가량에 따른 비저항 변화에 있어서 1~2 at%를 첨가한 박막이 우수한 비저항 특성을 보인다고 보고된 바 있다.⁵⁾

ZnO 박막을 제작하기 위한 공정에는 R.F. sputtering,⁶⁾ spray pyrolysis,⁷⁾ sol-gel,⁸⁻¹¹⁾ PLD(Pulsed Laser Deposition),^{12,13)} CVD(Chemical Vapor Deposition),¹⁴⁻¹⁶⁾ laser molecular beam epitaxy,¹⁷⁾ electron beam evaporation¹⁸⁾ 등 다양한 방법이 있으나, 그 중 졸-겔법은 조성제어가 용이하며 낮은 결정화 온도로 저가의 박막을 제작할 수 있는 큰 장점을 가지고 있다.¹⁹⁾ 기존의 졸-겔법에 의해 제조된 ZnO 박막 연구중 2-methoxyethanol - MEA를 용매로 사용하였을 때 뛰어난 c-축 방향으로의 결정배향성을 나타낸다.^{3,8)} 그러나 최근 낮은 끓는점을 갖는 isopropanol을 용매로 사용하여 저온에서도 우수한 c-축 결정배향성을 갖는 ZnO 박막의 제조가 가능하며, 이때 ZnO 박막의 결정성장 특성의 제어는 열처리 방법 및 온도에 매우 민감한 것으로 보고되고 있다.^{10,11)}

본 연구에서는 저온박막공정이 가능하다고 보고된 zinc acetate dihydrate-isopropanol-monoethanolamine(MEA) 용액에 dopant로 aluminum chloride hexahydrate를 첨가하여 Al이 1 at% 도핑된 균일하고 안정한 ZnO sol을 합성한 후, 유리기판 위에 졸-겔 스펀코팅법으로 Al-doped ZnO(AZO) 박막을 제조하였다. 이때 ZnO 박막 내부에 도핑된 Al이 열처리 방법 및 온도에 따라 결정성장 특성, 전기 및 광학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 이 때 예열처리 온도는 보고된 최적온도조건 275°C로 고정하고, 후열처리 온도를 500°C부터 700°C까지 50°C 간격으로 변화시켰다. 제작된 박막에 대해 XRD, SEM으로 결정배향성 및 미세조직을 조사하였고, XPS 분석을 통해 Al의 결합상태를 확인하였다. 또한 UV-vis., 직류 2전자법 등을 통해 전기 및 광학적인 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

출발물질로 zinc acetate dihydrate($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)와 aluminum chloride hexahydrate($AlCl_3 \cdot 6H_2O$)를 사용하여 isopropanol($(CH_3)_2CHOH$)에 용해하였다. 이때 isopro-

panol에 대한 용해도가 매우 낮으므로 여기에 monoethanolamine(MEA : $H_2NCH_2CH_2OH$)를 첨가하였다. 상온에서 isopropanol과 MEA 용액에 zinc acetate dihydrate(Zn acetate)와 aluminum chloride hexahydrate(Al chloride)를 용해하였으며, 이때 Zn acetate와 MEA의 몰 비는 1:1로, Zn acetate의 농도는 0.7 mol/l, 그리고 dopant로서 Al 양은 1.0 at%로 결정하였다. 균질하고 투명한 sol 용액을 얻기 위해 50°C에서 약 1시간동안 교반하며 용해시킨 후 24시간동안 aging 하였다. Corning 7059 glass 위에 3000 rpm에서 20초동안 스펀코팅한 후 275°C에서 10분간 예열처리하고, 이 공정을 5회 반복하여 코팅한 후 500, 550, 600, 650, 700°C에서 1시간동안 후열처리하여 박막을 제작하였다. 후열처리 후 AZO 박막의 결정배향성을 조사하기 위해 X-선 회절기(Rigaku Rotaflex D/max system)를 이용하였으며, 표면의 미세구조는 SEM(XL30 ESEM-FEG, FEI company)을 이용하여 관찰하였다. 박막 내에 존재하는 ZnO 및 Al의 화학적 결합상태를 조사하기 위해 XPS(ESCA 2000, VG Microtech)을 이용하였으며, UV-vis. spectrometer를 이용하여 투과도를 측정하고 광학적 밴드갭 에너지를 계산하였다. 비저항 값은 직류 2전자법을 통해 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 275°C에서 10분간 예열처리를 한 후 후열처리 온도를 500, 550, 600, 650, 700°C로 제어하여 제조한 AZO 박막의 XRD 결과이다. 후열처리 온도가 증가함에 따라 (002) 면에 대한 c-축 결정배향성이 증가하는 것을 알 수 있다. 졸-겔법에 의한 ZnO 박막의 제조에 있어서 박막의 결정화는 용매의 종류와 예열처리 온도, 후열처리 온도 등에 따라 크게 변화하였으며, 예열처리 온도에 포함된 유기물의 분해를, 후열처리 온도는 박막의 결정성장을 결정하는 것으로 알려져 있다.⁸⁾ 즉, 이 실험에

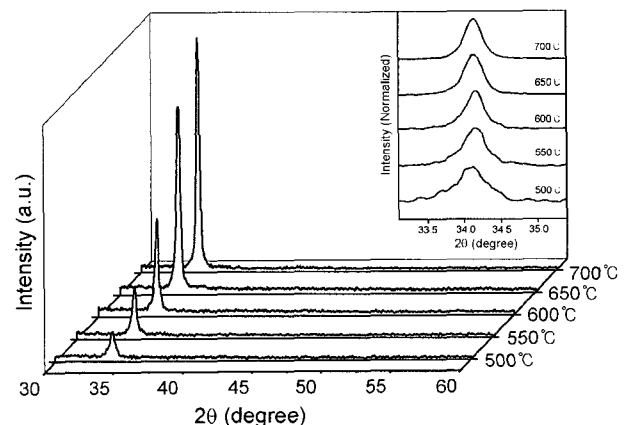


Fig. 1. XRD patterns of Al-doped ZnO films post-heated at various temperatures.

있어서 275°C의 동일한 온도에서 예열처리된 박막이 후열처리 온도가 증가함에 따라 (002) 면에 대한 결정배향성이 증가한 것은 결정 성장에 필요한 열에너지의 증가에 의한 것이라고 판단된다. 또한 XRD 결과로부터 후열처리 온도에 관계없이 (002) 면을 제외한 다른 피크들은 관찰되지 않았다. 본 연구와 동일한 예열온도와 650°C의 후열처리 온도에서 졸-겔법에 의해 제조된 Al이 도핑되지 않은 ZnO 박막에서 (002) 결정면 외에도 (100) 면과 (101)

면의 성장이 소량 일어난 결과¹¹⁾를 보인다. 그러나 Al이 도핑된 AZO 박막의 경우 기판에 수직인 c-축으로 결정배향성이 더욱 우수하게 나타났으며, (100) 면과 (101) 면의 성장은 억제됨을 보였다. ZnO 박막에서 Al이 2 at% 이상 도핑된 경우 c-축으로의 결정배향성이 감소되는 것으로 보고되고 있으나,^{2,20)} 본 연구의 저비등점을 갖는 ZnO 졸-겔 공정에서 1 at% 미만의 Al 도핑은 c-축 결정성장을 향상시키는 것으로 나타났다.

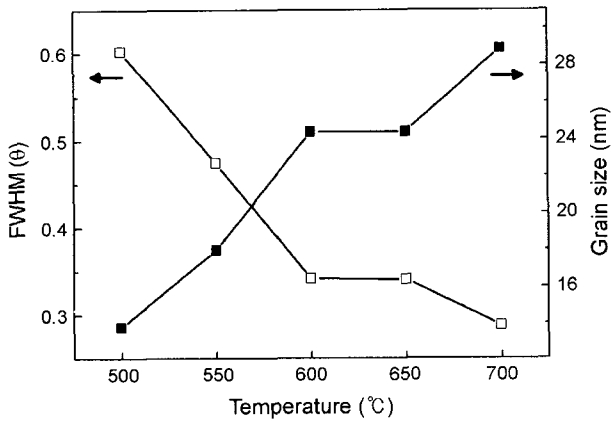


Fig. 2. FWHM of (002) peaks and calculated grain size from the XRD in Fig. 1.

Fig. 2는 (002) 면에 대한 XRD 피크의 반치폭(Full Width at Half Maximum : FWHM)과 결정립의 크기를 나타내었다. 결정립의 크기는 FWHM과 2θ 값을 이용하여 Scherrer 식 $Grain\ Size = 0.9 \times \frac{\lambda}{B \times \cos \theta}$ 으로 계산하였다. 이때, λ는 사용한 X-선의 파장길이, B는 반치폭, θ는 회절각도를 나타낸다. 계산결과, 후열처리 온도가 증가함에 따라 결정립의 크기는 14에서 28 nm로 증가한 것으로 나타났다. 즉 후열처리 온도가 증가함에 따라 결정립이 성장하였음을 알 수 있었다. 또한 후열처리 온도의 증가에 따라 (002) 면에서 FWHM 값이 감소하는 것으로 보아 ZnO 박막의 c-축 결정배향성이 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 3은 3000 rpm에서 20초동안 스핀코팅하여 275°C에서 10분간 예열처리하고 이를 5회 반복코팅한 후 500~700°C에서 1시간동안 후열처리한 AZO 박막의 표면구조이다.

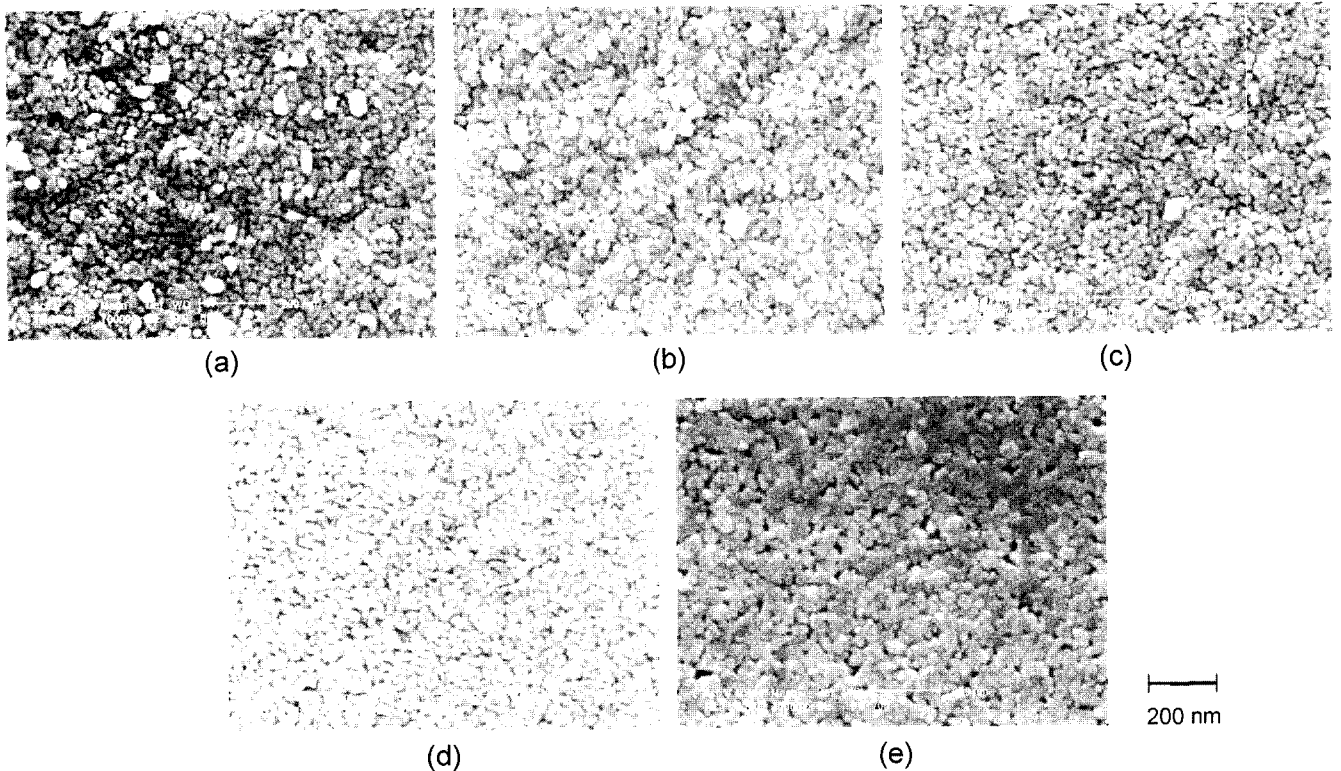


Fig. 3. SEM photographs of Al-doped ZnO films post-heated at various temperatures (a) 500°C, (b) 550°C, (c) 600°C, (d) 650°C, and (e) 700°C.

결정립들은 나노 입자 크기로 균일하고 치밀한 미세구조로 성장하였으며, 후열처리 온도가 증가함에 따라 결정립의 크기가 전반적으로 증가하는 경향을 나타낸다. 이는 XRD 결과에서 나타난 반치폭과 그에 의해 계산된 결정립의 크기를 나타낸 Fig. 2와 동일한 경향을 나타낸다. 특히 후열처리 온도가 700°C로 상승함에 따라 결정립 성장

의 경향은 뚜렷하였으며, 표면의 미세결함의 함체로 인한 표면기공이 부분적으로 형성됨을 관찰할 수 있었다.

ZnO에 도핑된 Al이 박막 내부에서 Al 혹은 Al₂O₃와 같은 제2상을 형성한다면 각 상은 1at% 미만으로, Fig. 1의 X선 회절법을 통한 정확한 상 분석이 어렵기 때문에 XPS를 통해 상 분리를 수행하였다. Fig. 4는 275°C에서 10분

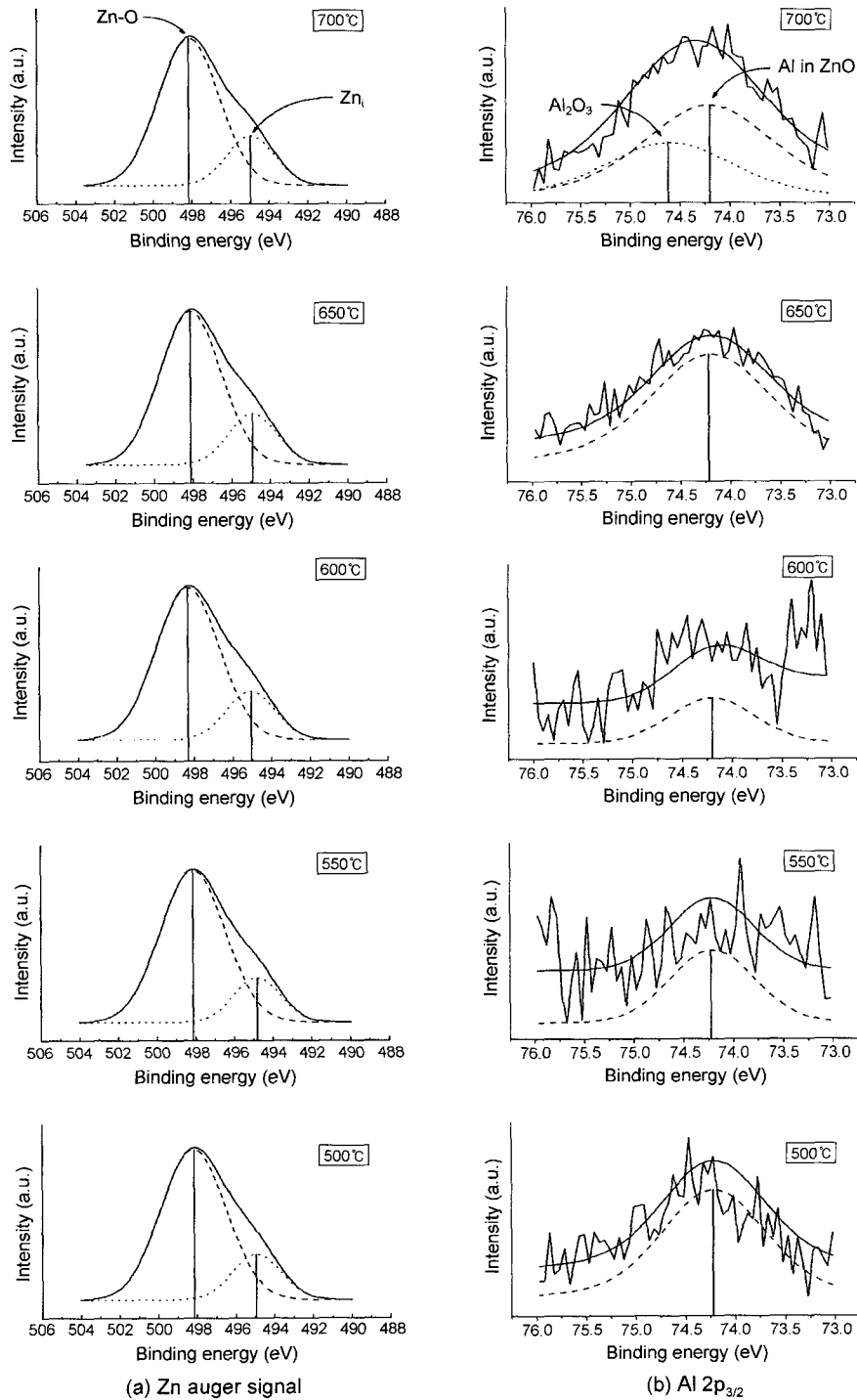


Fig. 4. XPS spectra of Al-doped ZnO films post-heated at various temperatures.

Table 1. The Proportion of Zn_i/Zn_o on Zn AES Peak

Post-heating temperature	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C
Zn _i /Zn _o Total	19.05%	18.43%	20.57%	21.49%	21.77%

동안 예열처리한 후, 500~700°C에서 1시간동안 후열처리한 AZO 박막 내에 존재하는 Zn과 Al의 결합상태를 XPS를 이용하여 분석한 결과이다.²¹⁾ Zn의 결합상태는 Auger 신호를 이용하여 분석하였으며, 주피크는 498 eV 부근, 부피크는 495 eV 부근에서 관찰되었다. 이때 주피크는 ZnO 결정내의 O와 결합을 이루는 Zn(L₃M₄₅M₄₅)를 나타내는 반면, 부피크는 ZnO 결정격자 내에 격자간 침입형 원자의 형태로 금속성 Zn이 존재함을 나타낸다.^{21,22)} 이러한 금속성 Zn 원자의 존재는 산소 공공의 형성과 함께 비화학양론적 ZnO의 조성에 기여하며, 전자적으로 n-type의 결합구조를 생성하는데 필요한 자유 에너지를 낮추는 것으로 알려져 있다.^{21,22,23)} Table 1은 Zn Auger 신호에서 금속성의 침입형 Zn 원자와 ZnO 산화물의 상대비를 정량적으로 표시하였다. 금속성의 침입형 Zn 원자는 후열처리 온도의 증가에 따라 전반적으로 미미하게 증가하는 것으로 나타났다. Fig. 4(b)는 Al 2p_{3/2}의 피크이며, 500~600°C에서 후열처리된 박막의 경우 피크가 매우 약하게 나타나지만 650°C와 700°C에서 후열처리된 박막에서는 뚜렷한 Al 피크가 나타나는 것을 알 수 있다. 식각을 하지 않은 상태에서 XPS 측정을 하였으므로 Fig. 4는 표면에 존재하는 원소들의 XPS spectra이며, 이는 곧 고온에서 후열처리를 할 때 박막 내에 존재하는 Al이 표면으로 부분적으로 석출됨을 의미한다. Al 2p_{3/2}의 피크를 분석한 결과, 500~650°C에서 후열처리한 박막에 존재하는 약한 피크는 74.2 eV 부근의 피크로서 이는 ZnO 내에 위치한 Al을 의미한다. 그러나 700°C에서 나타난 피크는 74.2 eV와 74.6 eV 부근의 피크가 혼합된 것으로서, 이때 74.6 eV에 위치한 피크는 표면으로 석출된 Al이 산화되어 나타난 Al₂O₃를 의미한다. 또한 650°C의 Al 피크가 주로 74.2 eV에 위치한 Al에 의해 구성된 것에 반해 700°C의 경우 74.6 eV에 위치한 피크가 상당히 증가하였음을 알 수 있다. 이는 650°C 이상의 고온에서 후열처리를 할 때 박막 표면에 Al₂O₃가 생성됨을 의미한다.

Fig. 5(a)는 후열처리 온도변화에 따른 AZO 박막의 상온에서 200~800 nm 파장영역에서의 투과 스펙트럼이다. 가시광선 영역에서 평균 86~91%의 높은 투과율을 나타내며, 700°C에서 후열처리된 박막의 경우 다소 감소하는 경향을 나타내었다. ZnO 박막은 일반적으로 c-축 결정배향성이 강할수록 높은 투과율을 나타낸다고 알려져 있으나¹¹⁾ 본 연구에서 c-축 결정배향성이 가장 강한 700°C에서 후열처리된 박막의 광 투과도가 낮게 측정된 것은 XPS

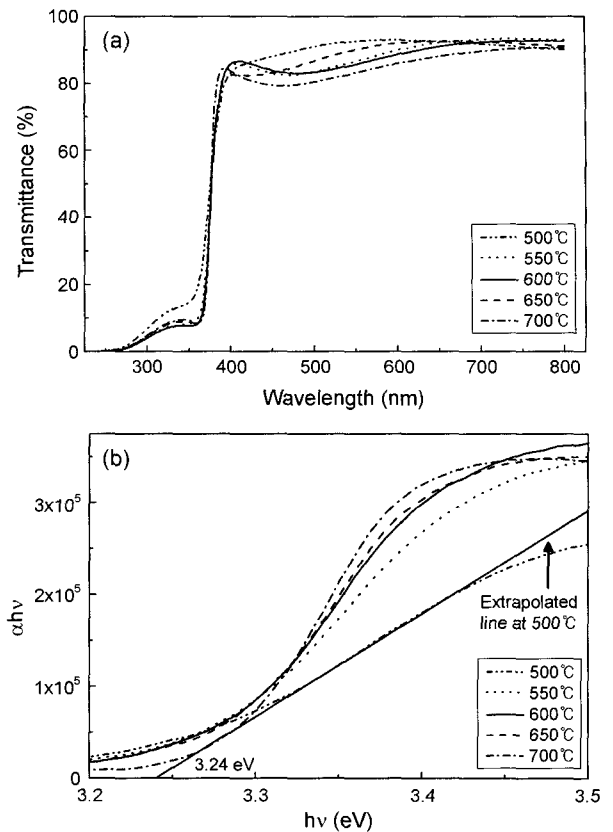


Fig. 5. (a) the optical transmittance spectra of Al-doped ZnO films post-heated at various temperatures and (b) $(\alpha h\nu)$ vs. $h\nu$ plot based on the transmittance spectra of Al-doped ZnO films post-heated at various temperatures.

결과에서 확인된 바와 같이 주로 Al₂O₃에 의한 영향이라고 판단되며, 이외에도 고온에서 후열처리를 나타내는 결정립간 기공의 성장에 의한 영향도 있을 것이라고 판단된다. Fig. 5(b)는 Fig. 5(a)의 투과율의 관계에서 $(\alpha h\nu)$ 대 $h\nu$ (eV)의 상관관계식으로부터 얻은 광 밴드갭 에너지 곡선이다(α : 흡수계수, h : 플랑크 상수, ν : 주파수). Fig. 5(b)의 곡선의 변곡점에서 직선을 그어 에너지축의 교점까지 외삽을 하면 그 부분이 광 밴드갭 에너지를 나타내는데,^{5,9)} 이 값은 후열처리 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내며 3.24~3.28 eV의 값을 갖는다. 또한 후열처리 온도에 관계없이 모든 AZO 박막은 ZnO 다결정 박막의 광 밴드갭 에너지인 3.2 eV 보다 큰 값을 나타내는데, 이는 Al을 첨가하면 밴드갭 에너지가 상승한다는 Burstein-Moss effect와 잘 일치한다.²⁴⁾

Fig. 6은 직류 2전자법에 의해 측정된 I-V 곡선과 박막의 두께, 길이, 폭의 형상인자를 이용하여 계산한 후열처리 온도에 따른 AZO 박막의 비저항의 변화를 나타내었다. 500~650°C의 온도구간에서 후열처리된 박막의 경우 온도가 증가함에 따라 비저항이 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 XPS 측정시 나타난 침입형 Zn 원자의 증가

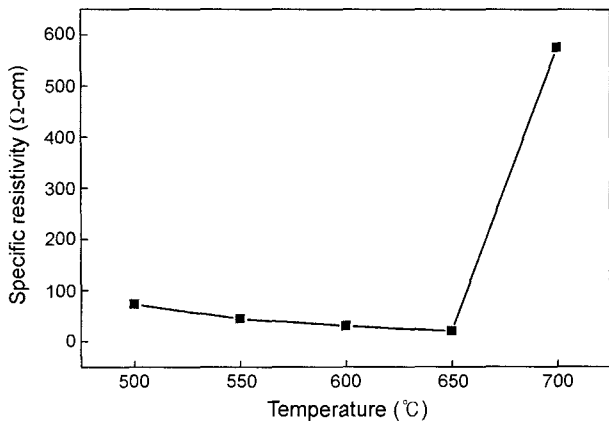


Fig. 6. The resistivity of Al-doped ZnO films post-heated at various temperatures.

에 따른 전도 캐리어 농도 증가와 XRD 및 SEM에서 나타난 결정립 크기의 증가에 기인한 것으로 분석된다. 그러나 700°C에서 제작된 박막의 경우 비저항이 급격하게 증가하는 경향을 나타내는데, 이는 XPS 결과로부터 알 수 있듯이 Al₂O₃ 상의 생성에 기인한 것으로 판단된다. 즉 고온에서 후열처리시 표면으로 석출된 Al의 산화에 의해 발생하는 Al₂O₃가 캐리어의 이동을 방해하는 것으로 판단되며, 이에 따라 700°C에서 후열처리된 박막에서 비저항이 현저하게 증가하는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

비등점이 낮은 용매인 isopropanol을 이용하여 균일하고 안정한 sol을 합성하였으며, 졸-겔법에 의해 Al-doped ZnO 박막을 제조한 후 후열처리 온도의 변화에 따른 구조, 전기 및 광학적 특성변화를 조사하였다. 후열처리 온도가 증가할수록 (002) 면으로 뛰어난 결정배향성을 나타내었고, 박막 표면은 균일한 나노입자의 미세구조를 형성하였다. UV-vis. 측정결과, 400~800 nm 파장대역의 가시광선 영역에서 86~91%의 높은 광 투과율을 나타내었고, 광 밴드갭 에너지(E_{opt})는 온도의 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 2단자법에 의한 전기적 특성의 조사결과, 700°C에서 후열처리된 박막의 경우 표면의 Al₂O₃의 증가로 인해 비저항이 급격히 증가하였다. 따라서, AZO 박막의 전기 및 광학적 특성 향상을 위한 최적의 후열처리 온도는 600°C였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 성균관대학교 정보통신용 신기능성 소재 및 공정연구센터의 지원에 의한 것입니다.

REFERENCES

1. P. Nunes, D. Costa, E. Fortunato, and R. Martins, "Performances Presented by Zinc Oxide Thin Films Deposited by R.F. Magnetron Sputtering," *Vacuum*, **64** 293-97 (2000).
2. S. M. Hyun, K. Hong, and B. H. Kim, "Preparation and Characterization of Al-Doped ZnO Transparent Conducting Thin Film by Sol-Gel Processing," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** [2] 149-54 (1996).
3. B. O. Park, K. H. Ko, and J. H. Lee, "Electrical and Optical Properties of ZnO Transparent Conducting Films by the Sol-Gel Method," *J. Cryst. Growth*, **247** 119-25 (2003).
4. P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. Braz Fernandes, P. Vilarinho, and R. Martins, "Effect of Different Dopant Elements on the Properties of ZnO Thin Films," *Vacuum*, **64** 281-85 (2002).
5. S. B. Majumder, M. Jain, P. S. Dobal, and R. S. Katiyar, "Investigations on Solution Derived Aluminium Doped Zinc Oxide Thin Films," *Mater. Sci. and Eng.*, **B 103** [1] 16-25 (2003).
6. F. Quaranta, A. Valentini, and F. R. Rizzi, "Dual-Ion-Beam Sputter Deposition of ZnO Films," *J. Appl. Phys.*, **74** [1] 247-48 (1993).
7. A. J. C. Fiddes, K. Durose, and A. W. Brinkman, "Preparation of ZnO Films by Spray Pyrolysis," *J. Cryst. Growth*, **159** [1] 210-13 (1996).
8. M. Ohyama, H. Kozuka, and T. Yoko, "Sol-Gel Preparation of ZnO Films with Extremely Preferred Orientation along (002) Plane from Zinc Acetate Solution," *Thin Solid Films*, **306** [1] 78-85 (1997).
9. D. Bao, H. Gu, and A. Kuang, "Sol-Gel Derived c-axis Oriented ZnO Thin Films," *Thin Solid Films*, **312** 37-9 (1998).
10. H.-C. Han, I.-J. Kim, W.-P. Tae, J.-K. Kim, M.-S. Shim, S.-J. Suh, and Y.-S. Kim, "Structural, Optical, Electrical Properties of ZnO Thin Films with Zn Concentration," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [11] 1113-19 (2003).
11. I.-J. Kim, H.-C. Han, C.-S. Lee, Y.-J. Song, W.-P. Tai, S.-J. Suh, and Y.-S. Kim, "Physical Properties of ZnO Thin Films Grown by Sol-Gel Process with Different Preheating Temperatures," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [2] 136-42 (2004).
12. V. Craciun, J. Elders, and J. G. E. Gardeniers, "Characteristics of High Quality ZnO Thin Films Deposited by Pulsed Laser Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **65** [23] 2963-65 (1994).
13. K. L. Narasimhan, S. P. Pai, V. R. Palkar, and R. Pinto, "High Quality Zinc Oxide Films by Pulsed Laser Ablation," *Thin Solid Films*, **295** 104-06 (1997).
14. S. K. Ghandhi, R. J. Field, and J. R. Shealy, "Highly Oriented Zinc Oxide Films Grown by the Oxidation of Diethylzinc," *Appl. Phys. Lett.*, **37** [5] 449-51 (1980).
15. A. P. Roth and D. F. Williams, "Properties of Zinc Oxide Films Prepared by the Oxidation of Diethyl Zinc," *J. Appl. Phys.*, **52** [11] 6685-92 (1981).
16. Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama, and H. Yanagida, "Low-Temperature Conductivity of ZnO Films Prepared by Chemical Vapor Deposition," *J. Appl. Phys.*, **72** [9] 4203-07 (1992).

17. C. K. Ong and S. J. Wang, "In Situ RHEED Monitor of the Growth of Epitaxial Anatase TiO₂ Thin Films," *Appl. Surf. Sci.*, **185** 47-51 (2001).
18. A. Kuroyanagi, "Properties of Aluminum-Doped ZnO Thin Films Grown by Electron Beam Evaporation," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** 219-22 (1989).
19. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing," Academic press, New York (1990).
20. J. Nishino, S. Ohshio, and K. Kamata, "Preparation of Aluminum-Doped Zinc Oxide Films by a Normal-Pressure CVD Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [12] 3469-72 (1992).
21. M. Chen, *et al.*, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Auger Electron Spectroscopy Studies of Al-Doped ZnO Films," *Appl. Surf. Sci.*, **158** 134-40 (2000).
22. J. Aranovich, A. Ortiz, and R. H. Bube, "Optical and Electrical Properties of ZnO Films Prepared by Spray Pyrolysis for Solar Cell Applications," *J. Vac. Sci. Tech.*, **16** [4] 994-1003 (1979).
23. M. Lorenz and E. M. Kaidashev, "Optical and Electrical Properties of Epitaxial (Mg,Cd)_xZn_{1-x}O, ZnO, ZnO(Ga,Al) Thin Films on c-plane Sapphire Grown by Pulsed Laser Deposition," *Solid State Electronics*, **47** 2205-09 (2003).
24. F. K. Shan and Y. S. Yu, "Band Gap Energy of Pure and Al-Doped ZnO Thin Films," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** [6] 1869-72 (2004).