

## Characteristics of Al-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method

Yong-Nam Kim, Seoung-Soo Lee, Jun-Kwang Song, Tai-Min Noh\*, Jung-Woo Kim\* and Hee-Soo Lee\*<sup>†</sup>

Korea Testing Laboratory Material Analysis Team, Seoul 152-718, Korea

\*School of Material Science of Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received January 18, 2008)

(Accepted January 31, 2008)

**Abstract** Al-doped ZnO(AZO) thin films have been fabricated on glass substrate by sol-gel method, and the effect of Al precursors and post-annealing temperature on the characteristics of AZO thin films was investigated. The sol was prepared with zinc acetate, EtOH, MEA and Al precursors. In order to dope Al in ZnO, two types of aluminum nitrate and aluminum chloride were used as Al precursor. Zinc concentration was 0.5 mol/l and the content of Al precursor was 1 at% of Zn in the sol. The sol was spin-coated on glass substrate, and the coated films were annealed at 550°C for 2 h and were post-annealed at temperature ranges of 300~500°C for 2 h in reducing atmosphere ( $N_2/H_2 = 9/1$ ). Structural, electrical and optical properties of the fabricated AZO thin films were analyzed by XRD, FE-SEM, AFM, hall effect measurement system and UV-visible spectroscopy. Optical and electrical properties of AZO thin films prepared with aluminum nitrate as Al precursor were better than those of films prepared with aluminum chloride. The electrical resistivity and the optical transmittance of films decreased with increasing post-annealing temperatures. The minimum electrical resistivity of  $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  and the maximum optical transmittance of 91 % were obtained for the AZO thin films post-annealed at 550°C and 300°C, respectively.

**Key words** Al-doped ZnO, Sol-gel, Spin-coating, Al precursor, Post-annealing temperature, Resistivity, Transmittance

## 졸-겔법으로 제조한 Al-doped ZnO 박막의 특성에 관한 연구

김용남, 이승수, 송준광, 노태민\*, 김정우\*, 이희수\*<sup>†</sup>

한국산업기술시험원 재료평가팀, 서울, 152-718

\*\*부산대학교 재료공학부, 부산, 609-735

(2008년 1월 18일 접수)

(2008년 1월 31일 심사완료)

**요약** 졸-겔 공정을 이용하여 유리기판 위에 Al-doped ZnO(AZO) 박막을 제조하였고, AZO 박막의 특성에 대하여 Al 전구체 종류 및 post-annealing 온도가 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. AZO 박막 제조용 졸은 zinc acetate, EtOH, MEA 등을 사용하여 제조하였고, Al doping을 위한 전구체로는 aluminum nitrate와 aluminum chloride를 사용하였다. Sol 내의 Zn 농도는 0.5 mol/l로 하였고, Al doping 양은 Zn 대비 1 at%로 고정하였다. 유리기판 위에 졸을 spin-coating한 후 550°C에서 2시간 동안 열처리한 후,  $N_2$ 와  $H_2$ 의 비가 9:1인 환원 분위기 내에서 300°C, 400°C, 500°C인 온도에서 2시간 동안 post-annealing을 진행하였다. 제조된 AZO 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성은 XRD, FE-SEM, AFM, Hall effect measurement system 및 UV-Visible spectroscopy를 이용하여 분석하였다. Al 전구체로서 aluminum nitrate를 사용한 경우가 aluminum chloride를 사용하여 제조한 AZO 박막보다 우수한 광학적, 전기적 특성을 나타내었으며, post-annealing 온도가 증가함에 따라 비저항과 투과율은 감소하였다. 500°C에서 post-annealing한 AZO 박막의 전기비저항 값은  $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 이었고, 투과율은 300°C에서 91 %로 가장 높게 나타났다.

### 1. 서론

최근 각종 평판 디스플레이 산업의 발달에 따라 투명 전극용 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 우수

한 투명전도성산화물(Transparent Conductive Oxide (TCO))은 낮은 비저항과 가시광 영역에서의 높은 투과도, 소자 제조공정 중 열에 의한 특성변화가 적어야 하는 등의 조건을 갖추어야 한다[1].

TCO 박막 중 ITO(Indium tin oxide) 박막은 우수한 전기적 및 광학적 특성으로 인하여 투명전도성산화물로 널리 사용되어 왔다. 그러나 ITO 박막은 indium의 높은 생산단가, 취약한 내화학적, 고온에서의 불안정성과 수소

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-51-510-2388

Fax: +82-51-512-0528

E-mail: heesoo@pusan.ac.kr

플라즈마 분위기에서의 열화현상 등 여러가지 문제점을 가지고 있다. 이로 인하여 ITO를 대체할 소재에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. ZnO는 3.3 eV의 넓은 에너지 밴드갭을 갖는 II-VI족 화합물 반도체로서 In, Al, Ga 같은 III족 원소의 적절한 도핑을 통해서 높은 전기전도도와 가시광 영역에서 높은 광투과율 특성을 나타낸다고 알려져 있다. 특히, 1~2 at% 정도의 적은 양의 Al이 도핑된 AZO 박막은 원료 물질의 생산단가가 낮고 제조방법이 비교적 간단하며, 우수한 비저항 특성 및 수소 플라즈마 분위기에서의 높은 안정성을 갖는다고 보고되고 있다[2, 3].

AZO 박막을 제작하기 위해 sputtering[4, 5], spray pyrolysis[6], sol-gel[7-12], PLD(Pulsed Laser Deposition) [13], CVD(Chemical Vapor Deposition)[14], electron beam evaporation[15] 등이 사용되고 있다. 이 중에서 졸-겔법은 박막의 조성 제어가 용이하며 낮은 결정화 온도와 넓은 면적의 코팅 및 저비용으로 AZO 박막을 제작할 수 있다는 장점을 가지고 있다[16]. 기존의 졸-겔법에 의해 제조된 ZnO 박막 연구 중 MEA를 용매로 사용하였을 경우, 뛰어난 c-축 방향으로의 결정 배향성을 나타내며 이때 ZnO 박막 결정의 특성 제어는 열처리 방법 및 온도에 매우 민감한 것으로 보고되고 있다[17].

본 연구에서는 sol-gel 공정과 spin-coating 방법을 이용하여 AZO 박막을 제조하였고, Al 전구체 종류 및 환원 분위기 내에서의 post-annealing 온도에 따른 AZO 박막의 구조적, 광학적, 전기적 특성 변화에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

출발 물질로는 zinc acetate dihydrate ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , 98+%, Sigma-Aldrich)와 ethanol(99.9%, J.T. Baker), sol stabilizer로서 monoethanolamine(MEA,  $C_2H_7NO$ ,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich)을 사용하였고, Al 도핑을 위한 전구체로는 aluminum chloride hydrate( $AlCl_3 \cdot xH_2O$ , 99.999%, Aldrich)와 aluminum nitrate nonahydrate ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , 99.997%, Aldrich)를 각각 사용하였다. 이때, Zn와 MEA는 1:1의 몰비로 하였고, Al 도핑 농도는 Zn 농도의 1 at%로 고정하였다. Al-doped ZnO sol의 제조를 위해 상온에서 zinc acetate를 ethanol에 용해시킨 후, MEA와 Al 전구체를 혼합하여 혼합용액을 제조하였다. 투명하고 균질한 용액을 얻기 위해 혼합용액을 70°C에서 3시간 동안 교반시킨 후 대기 중에서 냉각시켜 코팅 용액의 제조를 완료하였다. 박막의 유기물 탈지 및 열처리 온도를 결정하기 위하여 합성한 sol에 대해 10°C/min의 승온 속도로 1000°C까지 TG 분석을

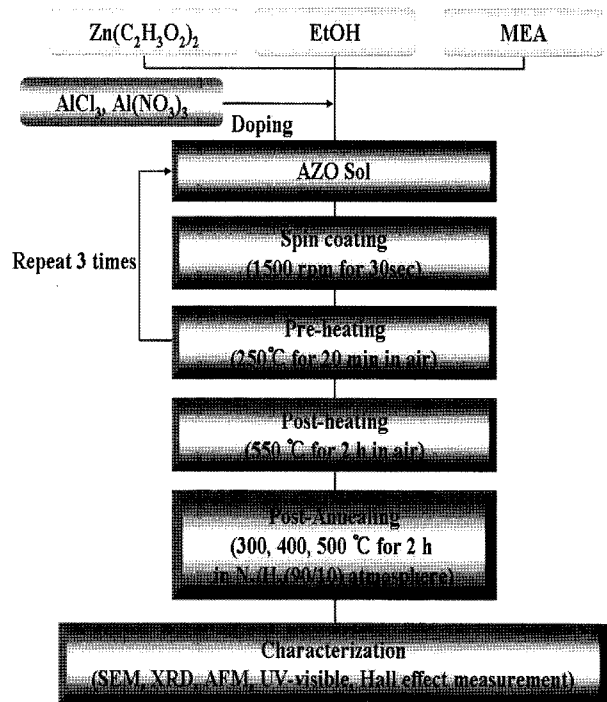


Fig. 1. Schematic diagram for fabrication of Al-doped ZnO thin films.

하였다.

본 연구에 사용된 PD200 glass 기판을 30×30 mm 크기로 절단한 후 에탄올에 세척하여 코팅용 기판으로 사용하였다. 제조한 Al-doped ZnO sol을 spin-coating 방법을 통해서 1500 rpm으로 30초간 코팅한 후 250°C에서 20분간 건조하는 과정을 3회 반복 후 550°C에서 2시간 동안 열처리하여 Al-doped ZnO 박막을 제조하였다. 전기적 특성을 향상시키기 위해  $N_2/H_2(90/10)$ 의 환원 분위기 내에서 300, 400, 500°C의 온도로 2시간 동안 post-annealing한 후 박막의 특성을 평가하였다. 제조된 Al-doped ZnO 박막을 XRD를 통해서 결정성 및 결정상을 분석하였고, hall effect measurement를 통해서 전기적인 특성을 분석하였다. 또한, 표면의 미세구조 및 surface roughness는 FE-SEM 및 AFM을 이용하여 각각 분석하였고, UV-Visible spectroscopy를 이용하여 제조된 박막의 광투과율을 측정하였다. Fig. 1은 본 연구에서 사용한 박막제조 공정 및 평가에 대한 공정도를 나타낸 것이다.

## 3. 결과 및 고찰

코팅에 사용된 Al-doped ZnO sol에 대해서 TG 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 300°C까지 완만한 질량 감소는 건조 분말 내부에 포함되어 있는 수분 및 에탄올의

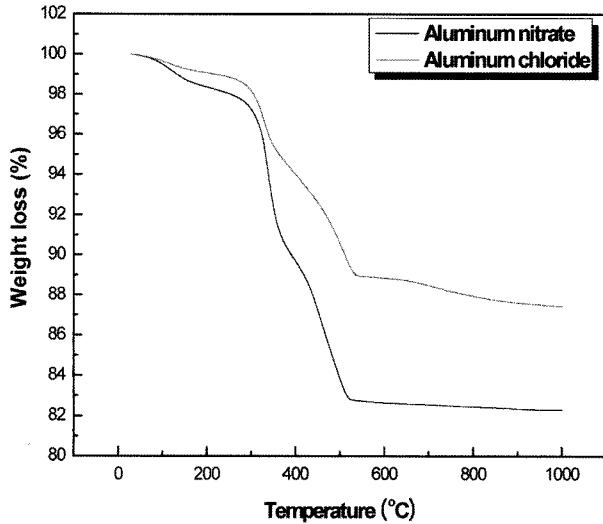


Fig. 2. Thermogravimetric curve for Al-doped ZnO sols.

증발로 사료되며, 300~500°C에서의 급격한 질량 감소는 Zn와 결합되어 있는 에톡시기 및 MEA와 같은 잔류 유기물의 연소에 의한 것으로 판단된다[18]. 이러한 TG 분석을 바탕으로 열처리 조건을 550°C로 결정하였다.

유리기판 위에 졸을 3회 코팅한 후 550°C에서 2시간 동안 열처리함으로써 AZO 박막을 제조하였다. 전기적 특성을 향상시키기 위해 N<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>를 혼합한 환원 분위기에서 post-annealing을 실시하였고, 각기 다른 온도에서 post-annealing한 AZO 박막의 XRD 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 결과로부터 박막이 hexagonal wurtzite 구조로 존재해 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 전구체의 종류에 상관없이 제조된 AZO 박막 모두 XRD pattern에서 (002) peak가 강하게 나타났으며, 이는 (002)면을 따라서 우선 배향되었음을 나타낸다. ZnO 박막의 결정성장 방향은 가장 낮은 값을 갖는 표면자유 에너지의 영향을 받고 그 외에 solvent의 종류, pre-heating 온도 및 post-heating 온도로부터 영향을 받는데, preheating 온도는 sol에 포함된 유기물의 분해를, post-heating 온도는 박막의 결정성장에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[17, 21, 22]. Al이 도핑이 되지 않은 ZnO 박막에서는 (002) 결정면 외에도 (100)면과 (101)면의 성장이 소량 일어나며, 1 at% 미만의 Al이 doping된 AZO 박막의 경우 (100)면과 (101)면의 성장이 억제되어 c-축 결정성장을 향상시킨다고 보고되고 있다.[19] 본 연구에서는 550°C에서의 post-heating으로 인해 (002)면에 대한 결정배향성이 증가하였음을 확인할 수 있었고, 1 at% Al의 도핑으로 인해서 (100)면과 (101)면의 성장이 억제되었던 c-축 결정성장이 이루어진 것으로 판단되며, post-annealing 온도에 따른 XRD peak 변화는 관찰할 수 없었다. 이는 post-heating의 단계를 통해

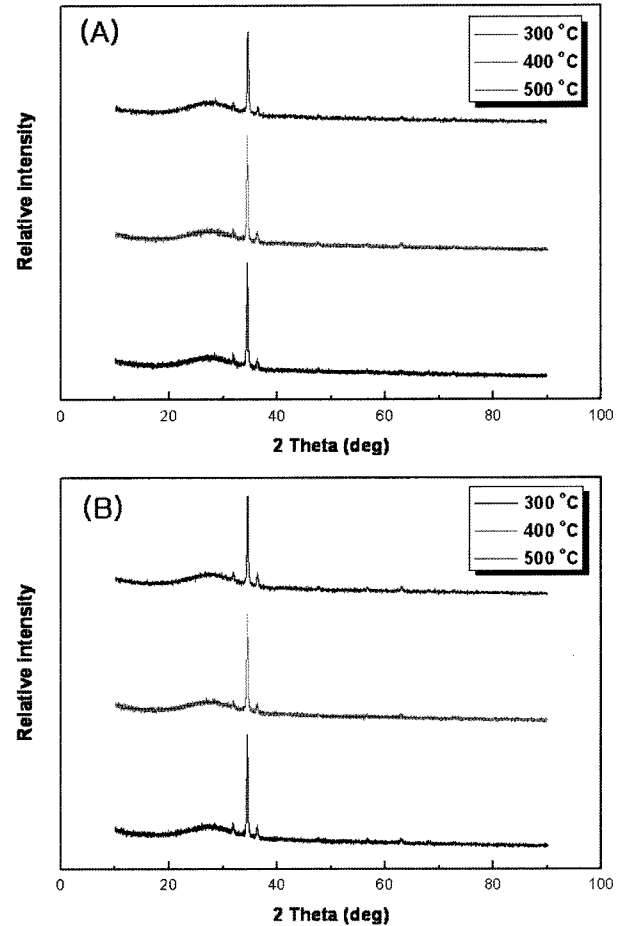


Fig. 3. XRD patterns of Al-doped ZnO thin films post-annealed at different temperatures in reducing atmosphere; (A) AlCl<sub>3</sub> precursor, and (B) Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> precursor.

서 이미 결정 성장이 완료되어진 것으로 판단되며, 따라서 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 환원 분위기에서의 post-annealing 열처리는 peak 변화에는 크게 기여를 하지 못했음을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 AZO 박막의 post-annealing 온도 및 Al 전구체에 따른 미세구조를 나타낸 것으로 박막의 두께는 약 190 nm이며, 결정립들은 비교적 균일한 미세구조를 나타내고 있다. 300°C에서 post-annealing한 박막의 표면에서 다수의 기공들이 관찰되었는데, 표면에서의 기공은 전구체의 분해반응과 gel film 내 잔류 유기물의 분해와 연관이 있는 것으로 보고되고 있다[16]. Post-annealing 온도가 증가함에 따라 표면에 존재하던 기공이 소멸하면서 치밀화가 진행되었고, 또한 결정립 크기가 성장하고 있음을 확인할 수 있었다.

Al 전구체의 종류 및 post-annealing 온도에 따른 AZO 박막의 전기적 성질을 hall effect measurement로 측정된 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Al 전구체로서 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>를 사용하여 제조한 AZO 박막의 비저항이 AlCl<sub>3</sub>를 사용하여 제조한 AZO 박막의 비저항보다 낮은

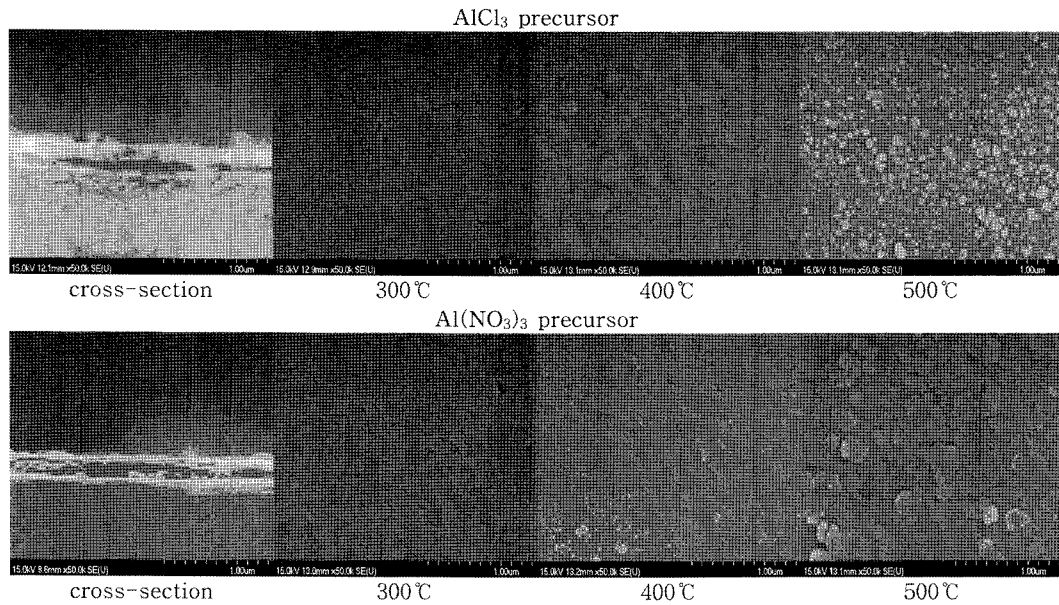


Fig. 4. SEM images of AZO thin films post-annealed at different temperatures in reducing atmosphere.

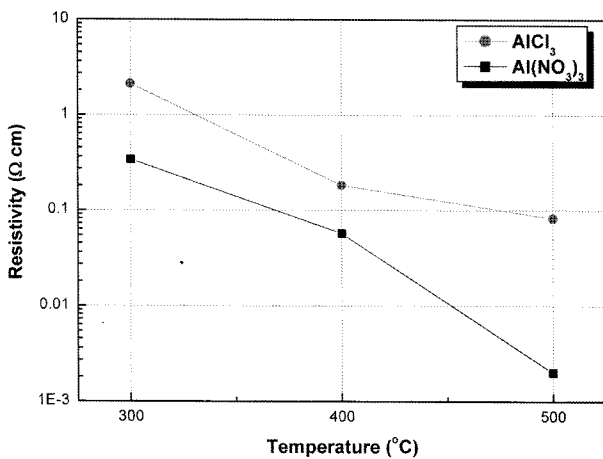


Fig. 5. Resistivity of Al-doped ZnO thin films as a function of annealing temperature.

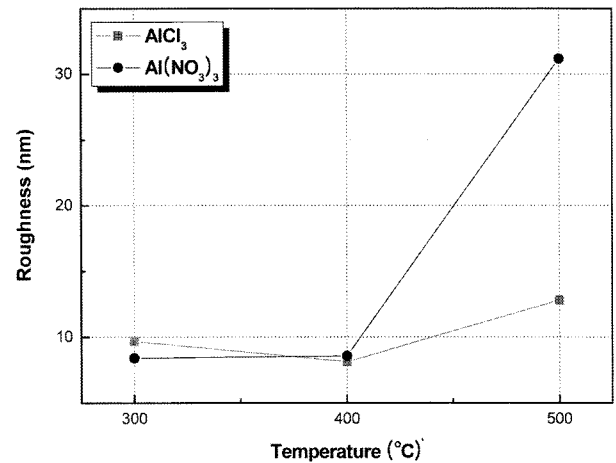


Fig. 6. Variation of surface roughness of AZO thin films as a function of post-annealing temperature.

값을 나타냈으며, 또한 post-annealing 온도가 증가함에 따라 비저항 값은 감소하는 경향을 나타냈다. 산화막의 전기적 특성은 금속 성분의 산화 상태와 박막 내에서 결합된 불순물의 양에 크게 의존한다[8]. Post-annealing 온도가 증가함에 따라 박막의 표면에 존재하는 산소가 환원 분위기 내에서 열처리 시 이탈되어 산소 공공이 발생하였거나 또는 잉여의 Zn이 존재하게 되어 전하운반자 농도가 증가하게 되고, 따라서 비저항이 감소한 것으로 판단된다[20].

Fig. 6은 post-annealing 온도 및 Al 전구체에 따른 AZO 박막의 surface roughness 변화를 나타낸 것이다. 300°C 및 400°C에서 post-annealing하였을 때는 Al 전구체의 종류에 상관없이 AZO 박막의 surface roughness가 거의 유사한 값을 나타내었지만 500°C에서 post-

annealing하였을 때는 두 종류의 AZO 박막 모두에 대해 surface roughness가 증가하였다. 특히, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>를 사용하여 제조한 AZO 박막의 surface roughness가 AlCl<sub>3</sub>를 전구체로 사용하여 제조한 AZO 박막의 surface roughness보다 크게 증가하였다. AZO 박막을 500°C에서 post-annealing하였을 때 surface roughness가 증가한 것은 환원 분위기 내에서 열처리함에 따라 발생한 산소이온 결합에 의한 영향[12] 및 Fig. 4에서 확인한 바와 같이 박막 내에서의 결정성장에 기인한 것으로 판단된다.

Post-annealing 온도 및 전구체 종류에 따른 AZO 박막의 파장별 광투과율을 Fig. 7에 나타내었는데, 자외선 영역에서 입사광의 파장이 감소할수록 투과율은 급격히 낮아지는 것을 확인할 수가 있었다. Al 전구체로서 AlCl<sub>3</sub>

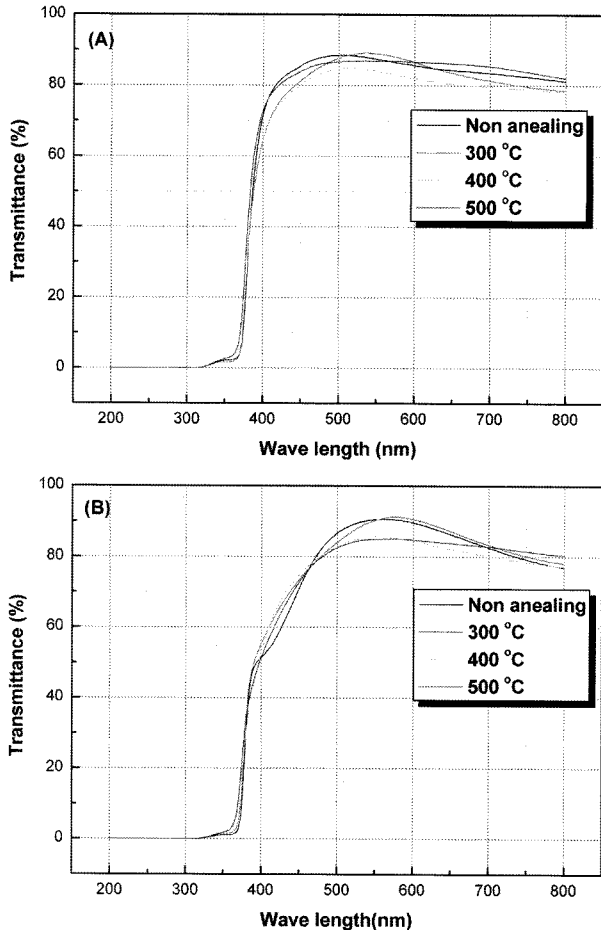


Fig. 7. Transmittance spectra of AZO thin films post-annealed at different temperatures; (A)  $\text{AlCl}_3$  precursor and (B)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  precursor.

를 사용했을 때에는 450 nm 이상의 파장 범위에서 80% 이상의 투과율을 나타내었고  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 의 경우에는 470 nm 이상의 파장 범위에서 80% 이상의 투과율을 나타내었으며, post-annealing 온도가 증가함에 따라 광투과율이 약간 감소하는 경향을 보였다. 그리고 550 nm 영역에서 post-annealing 온도 및 Al 전구체의 종류에 상관없이 모두 85% 이상의 투과율을 보였으며 특히, 300°C에서 post-annealing한 시편의 광투과율이 91%로서 가장 우수한 광학적 특성을 나타내었다. ZnO 박막은 일반적으로 c-축 결정배향성이 강할수록 높은 투과율을 나타낸다고 알려져 있지만, AZO 박막의 경우에는 고온에서 후열처리를 할 때 박막 표면에  $\text{Al}_2\text{O}_3$  성분의 segregation으로 인해 광투과율이 낮아진다고 알려져 있다[3, 17]. 본 연구에서는 300, 400, 500°C에서 post-annealing한 시편 모두에서 두드러진 c-축 결정 배향성을 확인할 수 있었고, 또한 post-annealing 온도가 증가함에 따라 광투과율이 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 미세결합의 결함으로 인한 표면기공이 부분적으로 형성되어 박막의 표면이 고르지 못하기 때문이고, 이외는 별도로

segregation의 영향으로 인해 박막 내에서 산란되는 빛이 증가하였기 때문인 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 졸-겔 공정을 이용하여 유리기관 위에 AZO 박막을 제조하였고, AZO 박막의 특성에 대하여 Al 전구체 종류 및 post-annealing 온도가 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. Post-annealing 온도 및 Al 전구체의 종류에 상관없이 모든 AZO 박막에서 우수한 (002) 배향성을 나타내었다. 박막의 표면에 대하여 미세구조를 분석한 결과, post-annealing 온도가 증가함에 따라 기공 소멸과 함께 박막이 치밀해지면서 결정립 크기가 증가하였고, 이에 따라 surface roughness가 증가하는 경향을 나타내었다. Hall effect measurement 분석을 실시한 결과, Al 전구체로서  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 를 사용하고 500°C에서 post-annealing한 박막의 비저항 값이 가장 낮은 것으로 확인되었고, 이는 환원 분위기에서 산소 이온의 탈착으로 인한 산소 빈자리의 증가로 인해 carrier 농도가 증가하였기 때문인 것으로 판단된다. 광학적 특성을 분석한 결과, 550 nm에서 85% 이상의 광투과율을 나타냈으며 post-annealing 온도가 증가함에 따라 투과율이 다소 감소하였다. 이는 post-annealing 온도 증가에 따른 segregation 및 표면 결함의 형성 등에 기인한 것으로 판단된다. 마지막으로 졸-겔 공정을 이용하여 AZO 박막을 제조할 경우 Al 전구체로서  $\text{AlCl}_3$  보다는  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 를 사용할 때 박막의 전기적 특성 및 광학적 특성이 우수하다는 사실을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부/한국과학재단 국가지정연구실사업(No. R0A-2003-000-10320) 지원으로 수행되었음.

#### 참 고 문 헌

- [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 (2002) 293.
- [2] 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 (2002) 281.
- [3] S.B. Majumder, M. Jain, P.S. Dobal and R.S. Katiyar, "Investigations on solution derived aluminum doped zinc oxide thin films", *Mater. Sci. and Eng. B* 103[1] (2003) 16.

- [4] Oliver Kluth, Gunnar Schöpe, Bernd Rech, Richard Menner, Mike Oertel, Kay Orgassa and Hans Werner Schock, "Comparative material study on RF and DC magnetron sputtered ZnO : Al films", *Thin Solid Films* 502 (2006) 311.
- [5] Andreas Pflug, Volker Sittinger, Florian Ruske, Bernd Szyszka and Georg Dittmar, "Optical characterization of aluminum-doped zinc oxide films by advanced dispersion theories", *Thin Solid Films* 455-456 (2004) 201.
- [6] M.A. Kaid and A. Ashour, "Preparation of ZnO-doped Al films by spray pyrolysis technique", *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 3029.
- [7] T. Schuler and M.A. Aegerter, "Optical, electrical and structural properties of sol-gel ZnO : Al coatings", *Thin Solid Films* 351 (1999) 125.
- [8] Radhouane Bel Hadh Tahar, "Structural and electrical properties of aluminum-doped zinc oxide films prepared by sol-gel process", *J. Europe. Ceram. Soc.* 25 (2005) 3301.
- [9] S.Y. Kuo, W.C. Chen, F.I. Lai, C.P. Cheng, H.C. Kuo, S.C. Wang and W.F. Hsieh, "Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films", *J. Cryst. Growth* 287 (2006) 78.
- [10] Keh-moh Lin and Pajjay Tsai, "Parametric study on preparation and characterization of ZnO : Al films by sol-gel method for solar cell", *Materials Science and Engineering B* 139 (2007) 81.
- [11] Keh-moh Lin and Pajjay Tsai, "Growth mechanism and Characterization of ZnO : Al multi-layered thin films by sol-gel technique", *Thin Solid Films* 515 (2007) 8601.
- [12] Hong-ming Zhou, Dan-qing Yi, Zhi-ming Yu, Lai-rong Xiao and Jian Li, "Preparation of aluminum doped zinc oxide films and the study of their microstructure, electrical and optical properties", *Thin Solid Films* 515 (2007) 6909.
- [13] Xin. Chen, Wenjie Guan, Guojia Fang and X.Z. Zhao, "Influence of substrate temperature and post-treatment on the properties of ZnO : Al thin films prepared by pulsed laser deposition", *Appl. Surf. Sci.* 252, (2005) 1561.
- [14] A. Martin, J.P. Espinos, A. Justo, J.P. Holgado, F. Yubero and A.R. Gonzales-Eliphe, "Preparation of transparent and conductive Al-doped ZnO thin films by ECR plasma enhanced CVD", *Surface and Coatings Technology* 151-152 (2002) 289.
- [15] D.R. Sahu, S.-Y. Lin and J.-L. Huang, "Investigation of conductive and transparent Al-doped ZnO/Ag/Al-doped ZnO multilayer coatings by electron beam evaporation", *Thin Solid Films* (2007).
- [16] Y.-S. Kim and W.-P. Tai, "Electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films by sol-gel process", *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 4911.
- [17] 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] (1997) 78.
- [18] 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 (1996) 149.
- [19] S.-B. Ko, M.-S. Choi, H. Ko, C.-S. Lee, W.-P. Tai, S.-J. Suh and Y.-S. Kim, "Optical and electrical properties with various post-heating temperatures in the Al-doped ZnO thin films by sol-gel process", *J. Kor. Ceram. Soc.* 41[10] (2004) 742.
- [20] M.N. Islam, M.O. Hakim and H. Rah, "The effect of deposition variables on spray-deposited ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering for transparent electrode applications", *J. Appl. Phys.* 55(4) (1984) 1029.
- [21] H. Gomez-Pozos, A. Maldonado and M. de la L. Olvera, "Effect of the [Al/Zn] ratio in the starting solution and deposition temperature on the physical properties of sprayed ZnO : Al thin films", *Materials Letters* 61 (2007) 1460.
- [22] P. Nunes, E. Fortunato and R. Martins, "Influence of the post-treatment on the properties of ZnO thin films", *Thin Solid Films* 383 (2001) 277.