RF 마그네트론 스퍼터링을 이용한 p 타입 투명전도 산화물 SrCu₂O₂ 박막의 제조

석혜원*** · 김세기*[†] · 이현석* · 임태영* · 황종희* · 최덕균**

*한국세라믹기술원, **한양대학교 대학원 신소재공학부

Fabrication of P-type Transparent Oxide Semiconductor SrCu₂O₂ Thin Films by RF Magnetron Sputtering

Hyewon Seok***, Seiki Kim*[†], Hyunseok Lee*, Tae Young Lim*,
Jong Hee Hwang* and Duckkyun Choi**

*Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology (KICET), 233-5 Gasan-dong,
Geumcheon-gu, Seoul, 153-801, Korea

**Department of Materials Science and Engineering, Han Yang University, 17 Heangdang-dong,
Seongdong-gu, Seoul, 133-791, Korea

(2010년 10월 31일 접수 : 2010년 11월 18일 최종수정 : 2010년 11월 19일 채택)

Abstract Most TCOs such as ITO, AZO(Al-doped ZnO), FTO(F-doped SnO₂) etc., which have been widely used in LCD, touch panel, solar cell, and organic LEDs etc. as transparent electrode material reveal n-type conductivity. But in order to realize transparent circuit, transparent p-n junction, and introduction of transparent p-type materials are prerequisite. Additional prerequisite condition is optical transparency in visible spectral region. Oxide based materials usually have a wide optical band-gap more than ~3.0 eV. In this study, single-phase transparent semiconductor of SrCu₂O₂, which shows p-type conductivity, have been synthesized by 2-step solid state reaction at 950°C under N₂ atmosphere, and single-phase SrCu₂O₂ thin films of p-type TCOs have been deposited by RF magnetron sputtering on alkali-free glass substrate from single-phase target at 500°C, 1% H₂/(Ar + H₂) atmosphere. 3% H₂/(Ar + H₂) resulted in formation of second phases. Hall measurements confirmed the p-type nature of the fabricated SrCu₂O₂ thin films. The electrical conductivity, mobility of carrier and carrier density 5.27×10^{-2} S/cm, $2.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $1.53 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ at a room temperature, respectively. Transmittance and optical band-gap of the SrCu₂O₂ thin films revealed 62% at 550 nm and 3.28 eV. The electrical and optical properties of the obtained SrCu₂O₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering were compared with those deposited by PLD and e-beam.

Key words thin film, sputtering, p-type, transparent conductive oxide, SrCu₂O₂.

1. 서 론

TCO란 높은 전기전도도를 갖는 동시에 가시광선 또는 적외선 영역에서 빛을 투과하는 성질을 가진 소재를 말한다. 전류, 전압과 같은 전기적 신호를 처리하기 위해서는 전도성이 필요하며, 평판 디스플레이에서와 같이 화상을 표현하여 볼 수 있거나 태양 전지에서와 같이 빛을 소자에 이용하기 위해서는 투광성이 중요한 요인으로 작용한다. 따라서 투명 전도성 산화물은 가시광 영역(400 nm~700 nm)에서 높은 광투과도를 가져야 하며 높은 전기 전도도 값을 요구한다. 이를 위해서는 약 3eV

이상의 밴드갭 에너지를 갖고 있어야 한다.

가장 많이 이용되고 있는 ITO, AZO (Al-doped ZnO),¹⁾ FTO (F-doped SnO₂) 등의 투명 전도성 산화물은 가시광 영역에서의 높은 투명성과 전도도로 LCD 등의 디스플레이, 터치패널, 태양전지 및 유기 발광 다이오드 등의 전극 소재로 폭넓게 활용되고 있으나, 모두 n형에 국한되어 있다. 최근 투명 전자회로의 구현을 통한 투명 디바이스에 대한 기대가 높아지고 있으며, 이미 n-채널을 가진 IGZO계 투명 TFT에서는 높은 이동도가 구현되고 있다. 그러나 투명회로의 구현을 위해서는 투명 p-n접합이 이루어져야 하고 결과적으로 투명 p형 반도체의 개발이 필요하다.

p형 투명 반도체는 1997년 Hosono 그룹에서 최초의 p형 소자로 CuAlO₂²⁾가 보고된 이후, CuGaO₂,³⁾ CuInO₂,⁴⁾

[†]Corresponding author
E-Mail : kimseiki@kicet.re.kr (S. Kim)

CuScO_2 ⁵⁾ 등의 델라포사이트(delafoosite) 구조의 p형 투명 전도성 소재가 연구되어 왔다. 그 중 SrCu_2O_2 는 비 델라포사이트계 p형 투명 반도체 소재로서 1998년 Kudo 등이 PLD를 이용하여 유리 기판 위에 성막한 결과를 최초로 보고하였다.⁶⁾ Kudo 등에 따르면, PLD 법으로 제조한 K-doping SrCu_2O_2 박막은 $\sim 3.3\text{eV}$ 의 밴드갭을 가지는 고투과율의 광학적 특성을 지니며, 전기 전도도 $4.8 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$, 이동도 $0.46 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 캐리어 밀도 $6.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 의 p형의 전도 특성을 나타낸다고 보고하였으며, E.L. Papadopoulos,⁷⁾ E. Bobeico⁸⁾ 등이 각각 PLD와 E-Beam을 이용하여 SrCu_2O_2 박막의 연구를 진행하였다.

이처럼 SrCu_2O_2 는 PLD나 E-beam 방식으로 350°C 이하의 저온에서 결정화가 가능하여 유리나 플라스틱 등의 저가 기판을 소재로 투명 소자의 제작이 기대되고 있으나, PLD나 E-beam의 방식으로 기판에 박막을 성막할 경우에는 대면적 성막에 어려움이 있다.

따라서 본 연구에서는 고상법으로 SrCu_2O_2 단일상을 합성하고 타겟을 제조하여 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 500°C 의 비교적 저온에서 유리 기판 상에 단일 조성의 SrCu_2O_2 박막을 성막하였고, 기존의 연구결과와 동등 이상의 특성을 발현하는 것을 확인하였다.

2. 실험 방법

99.9%의 SrCO_3 와 99.9%의 CuO 고순도 원료로부터 고상합성법으로 스퍼터링 타겟용 SrCu_2O_2 단일상 조성의 원료 분말을 합성하였다. 각 원료는 화학양론비로 칭량한 후 20시간 동안 습식 볼 밀링으로 혼합하였고, 혼합된 시료는 진공 건조기(SB-651, EYELA, Japan)를 사용하여 건조한 후, 950°C 에서 72시간 동안 N_2 gas 분위기 내에서 하소 한 뒤, 분쇄하여 100mesh 체로 분급한 뒤, 다시 같은 조건에서 24시간 동안 하소하여 단일상의 목적 조성을 얻었다. 하소하여 얻어진 분체는 170mesh로 분쇄, 분급한 후 다시 고속 분쇄기(PM400, Retsch, Germany)를 사용하여 250rpm에서 30분간 분쇄하고 400 kg/cm^2 성형압으로 1차 성형한 후, 1200 kg/cm^2 로 2차 정수압 성형하여 900°C 에서 10시간 동안 N_2 gas 분위기에서 소결하고 표면을 연마하여 타겟을 제조하였다.

제조한 SrCu_2O_2 단일상 조성의 타겟을 RF magnetron sputtering (JLSS-01, J&L Tech, Korea)에 장착하고, 세정 전처리한 alkali-free glass (eagle 2000, corning, USA) 기판 상에 성막하였다. 성막 시의 초기 진공도는 $6 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 이하였으며, 성막 중에는 2.6Pa 압력에서 박막을 제조하였다. 성막 시의 출력은 예비 실험을 통하여 최적 조건으로 도출된 3 W/cm^2 로 고정하였다. 기판의 온도는 $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$, 가스의 분위기를 100% Ar의 분위기에서 3% H_2 /

(Ar + H_2)분위기로 변화시켜가며 성막하였다.

RF스퍼터로 성막한 박막의 결정상은 X-Ray diffraction (D/max 220V/pc, Rigaku, Japan - 40 kV, 30 mA/Cu $\text{K}\alpha 1$)을 이용하여 상분석을 행하였다. 박막의 두께는 surface profiler (alpha-step 500, Tencor, USA)를 이용하여 막 두께 및 조도를 측정 하였다. 홀 계수와 전기전도도, 이동도 및 캐리어밀도의 온도 의존성을 관찰하기 위하여 홀 계수 측정장치(HMS-3000, ECOPIA, KOREA)를 이용하여 상온 $\sim 150^\circ\text{C}$ 범위에서 RT, 50°C , 100°C , 150°C 구간에서 전기적 물성을 측정 하였으며, 측정온도에서의 샘플의 온도 안정화를 위하여 측정 온도 도달 시, 15분간 온도 안정화를 거친 뒤 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

SrCu_2O_2 단일상 조성 분말을 얻기 위하여 N_2 및 H_2 와의 여러 조성 혼합가스 분위기에서 예비 실험한 결과, SrCu_2O_2 를 950°C , N_2 분위기에서 72시간 동안 합성한 경우, p형 전도성과 투명성을 발현하는 Cu^{1+} 가 존재하는 SrCu_2O_2 외에 2차상으로 Cu^{2+} 가 존재하는 CuO , SrCuO_2 상이 나타났다. 이 합성한 분말을 분쇄 및 $150 \mu\text{m}$ 이하로 분급하여 같은 조건에서 24시간 동안의 2차 열처리를 통하여 목적인 SrCu_2O_2 단일상 조성의 분말을 얻을 수 있었으며, 이는 Suzuki⁹⁾ 등이 보고한 상태도와 결과적으로는 유사한 결과를 나타내었으나, 느린 반응속도로 매우 긴 반응시간을 필요로 함을 알 수 있었다. SrCu_2O_2 를 합성 시, 산소분압이 낮은 고온의 온도에서 단일상으로 합성이 가능하기 때문에 본 연구에서 합성을 진행하는 온도인 950°C 에서는 약 $1 \sim 10^{-4} \text{ Torr}$ 의 산소 분압에서 합성이 가능하기 때문에 N_2 gas 분위기에서 합성을 진행하여 단일상을 얻었다. 합성한 분말을 성형하여 900°C 에서 10시간 동안 소결하여 얻은 타겟 시편을 X선 회절분석을 통하여 단일상 조성의 SrCu_2O_2 상이 형성되어 있음을 재 확인하였다. 타겟의 소결 밀도는 5.07로 5.55인 이론 밀도(JCPDS 38-1178)에 비해 약 91.5%의 상대 밀도를 나타내었고, 0.004 S/cm 의 전기전도도와 $2.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 의 캐리어 밀도, 이동도 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 및 $+228 \text{ cm}^3/\text{C}$ 의 p형 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

이렇게 하여 제조한 타겟 SrCu_2O_2 를 RF 마그네트론 스퍼터에 장착하고 무 알칼리 유리 기판 상에 성막하여, 성막온도에 따른 SrCu_2O_2 조성 박막의 결정성을 X선 회절 분석을 통하여 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었는데, 막 두께는 약 200 nm(성막 속도 340 nm/h)이었고, 300°C 에서 성막한 경우는 비정질로 관찰되었고 400°C 이상에서 결정화되는 것을 알 수 있으나, 결정 형성이 미약한 것을 알 수 있다. 성막 온도 500°C 에서는 비교적 양호한 결정 피

Fig. 1. X-Ray diffraction pattern of SrCu_2O_2 thin film at various substrate temperature. (a) 300°C, (b) 400°C and (c) 500°C.

Fig. 2. X-Ray diffraction pattern of SrCu_2O_2 thin film at various atmosphere. (a) 100%Ar, (b) 1% $\text{H}_2/(\text{Ar}+\text{H}_2)$, (c) 2% $\text{H}_2/(\text{Ar}+\text{H}_2)$ and (d) 3% $\text{H}_2/(\text{Ar}+\text{H}_2)$.

크가 관찰됨을 확인할 수 있었다. 이러한 성막 온도는 Kudo 등⁵⁾의 PLD에 의한 성막 온도 300°C와 Bobeico 등⁷⁾의 전자 빔에 의한 성막 온도 350°C에 비하여 높은 온도로서 Kudo 등⁶⁾의 40~50 nm/h의 성막 속도에 비하여 상대적으로 높은 성막 속도에 기인하는 것으로 여겨진다.

Fig. 2에 기판온도를 500°C로 유지 하면서 챔버 내의 성막 분위기를 100% Ar에서 3% $\text{H}_2/(\text{Ar}+\text{H}_2)$ 으로 변화 시켜가며 성막한 박막 시료의 XRD 결정상 분석 결과를 나타내었다. Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이, 100%Ar의 성막 분위기에서는 결정이 형성되지 않고 비정질의 막이 형성되었고, 낮은 전기 전도도와 광투과율을 나타내었다. 1% $\text{H}_2/(\text{Ar}+\text{H}_2)$ 분위기에서 SrCu_2O_2 를 성막한 경우, SrCu_2O_2 단일상 결정이 형성됨을 확인하였고, 2% H_2 가 함유된 Ar 분위기에서는 미량의 Cu가 관찰됨을 확인할 수 있었다. 3% $\text{H}_2/(\text{Ar}+\text{H}_2)$ 의 분위기에서 성막한 경우는 과

Fig. 3. Optical transmission spectra of SrCu_2O_2 thin film deposited by RF magnetron sputtering. (a) 100%Ar : 20%, (b) 1% $\text{H}_2/(\text{Ar}+\text{H}_2)$: 62%, (c) 2% $\text{H}_2/(\text{Ar}+\text{H}_2)$: 55% and (d) 3% $\text{H}_2/(\text{Ar}+\text{H}_2)$: 43%.

도한 환원 분위기로 인하여 SrCu_2O_2 상의 결정성이 매우 미약하여 금속 Cu 상이 주로 관찰되었다. 이로써 SrCu_2O_2 성막 시는 챔버 내의 산소의 양에 따라서 결정성 및 결정상이 많은 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

또한 성막 분위기에 따른 성막 SrCu_2O_2 박막의 투과율은 Fig. 3에 나타난 바와 같이, 100% Ar 분위기에서 성막한 경우는 비정질 상태로서 550 nm에서 약 20%의 가장 낮은 투과율을 나타내었으며, 1% $\text{H}_2/(\text{Ar}+\text{H}_2)$ 분위기에서 약 62%로 가장 높은 광투과도를 나타내었다. 2~3% H_2 가 함유된 Ar 분위기에서 성막한 박막의 경우는 각각 55%, 43%의 광투과도를 나타내었는데, 특히 3% $\text{H}_2/(\text{Ar}+\text{H}_2)$ 분위기에서 성막한 박막의 경우는 270~400 nm 영역의 광투과율이 높고 400 nm 이상의 가시광 영역에서 낮음을 알 수 있는데, 이는 X선 회절분석에서 확인하였듯이, 금속 Cu가 형성되었고 결정 피크로는 관찰되지 않았으나 SrCu_2O_2 상과 같은 절연성의 2차상의 형성에 기인하는 것으로 여겨진다. 이러한 결과로부터 성막 챔버 분위기에 따라서 조성이 다르게 증착된 박막의 투과율을 측정 함으로 비정질에서 밴드갭 에너지 3.3eV인 SrCu_2O_2 의 결정이 생성되면 가시광 영역의 광투과율이 증가하나, 과도한 환원 분위기에 의하여 금속 Cu의 형성에 따라서 SrCu_2O_2 박막의 투과율을 저하된다는 것을 알 수 있다.

투과율과 반사율의 측정으로부터 SrCu_2O_2 조성 박막의 광학 밴드갭을 하기의 식으로 계산하였고, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

SrCu_2O_2 박막의 실제 투과율 $T_{\text{corr}}(\%)$ 는,

$$T_{\text{corr}} = \frac{100 T(\%)}{100 - R(\%)} \quad (1)$$

여기서, $T(\%)$ 는 SrCu_2O_2 박막의 광학 투과율, $R(\%)$ 은

Fig. 4. (a) Optical transmission spectra of SrCu₂O₂ thin film (500°C, 1%H₂/(Ar+H₂)) and (b) Optical Band gap of SrCu₂O₂ thin film (500°C, 1%H₂/(Ar+H₂)).

SrCu₂O₂ 박막의 광학이며, 구해진 실제 투과율과 SrCu₂O₂ 박막의 두께로부터 광학 흡수계수 α 를 도출해 낼 수 있으며, 광학 밴드갭 E_g 를 다음의 식으로 구할 수 있다.

$$\alpha = \frac{1}{d} \left[\ln \frac{100}{T_{corr}(\%)} \right] \quad (2)$$

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{n}{2}} \quad (3)$$

여기서 $h\nu$ 는 입사된 빛의 에너지를 나타내는 값으로 h 는 Plank 상수를 나타내며, ν 는 진동수이다. SrCu₂O₂ 박막이 직접 천이에 의한 밴드구조를 형성한다고 가정할 때, n 값은 1/2이 되므로, 이 식으로부터 도출된 직접 천이에 의한 SrCu₂O₂ 박막의 광학 밴드 갭은 3.28eV이고, 이 밴드 갭은 구조 등의 기존 연구 결과에서 보고⁶⁾된 값 3.3 eV와 유사한 값을 나타내었다.

Van der Pauw법을 이용하여 SrCu₂O₂ 박막의 전기적 특성을 상온~150°C의 범위에서 측정한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. SrCu₂O₂의 전기전도도는 상온~150°C 구간에서 0.0527~0.173 S/cm을 나타내었으며 온도의 증가에 따라서 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 상온~150°C 구간에서

Fig. 5. Temperature dependence of dc electrical conductivity, mobility and carrier concentration of SrCu₂O₂ thin film.

캐리어 밀도 및 이동도는 각각 $1.53 \times 10^{17}/\text{cm}^3 \sim 1.87 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 으로, 2.2~4.2 cm²/Vs로서 온도의 증가에 따라서 역시 증가하는 경향을 나타내었다. 전기전도도의 온도 변화로부터 Arrhenius plot을 통하여 계산된 활성화 에너지는 약 0.1eV를 나타내었다.

본 연구에서 RF 마그네트론 스퍼터링에 의해 성막한 SrCu₂O₂ 박막의 전기적 특성값을 Table 1에 요약하여 나타내었다. 1% H₂/(Ar + H₂)의 분위기와 500°C의 온도에서 막두께 약 200 nm로 성막한 단일상 SrCu₂O₂ 박막의 전기적 특성은 상온전도도 0.053 S/cm, 이동도 2.2 cm²/Vs, 캐리어 밀도 $1.53 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 홀 계수 +41.8 cm³/C을 나타내었으며, 이는 e-beam으로 유리 기판(Corning 1737)과 석영 기판 상에 성막한 SrCu₂O₂(막 두께 70-100 nm) 박막의 전기적 특성(상온전도도 0.053 S/cm, 이동도 2.2 cm²/Vs, 캐리어 밀도 $1.5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$)과 거의 유사한 결과⁸⁾임을 확인하였고, 광투과도는 62%로서 전자 빔으로 성막한 경우보다 양호한 결과를 얻었으나, PLD로 성막한 경우보다는 낮은 광투과도를 나타내었는데, 이는 성막 시의 산소분압의 차이에 의한 것으로 여겨진다. 즉, Table 1에 제시한 Papadopoulou⁷⁾ 등의 낮은 산소분압(0.05Pa)과 비교하여 본 공정에서는 상대적으로 높은 산소분압(0.5Pa)을 채택하였으며, 높은 산소분압은 높은 전기전도도와 동시에 낮은 광투과도를 초래한다는 결과가 p형 투명전도성의 다른 물질계 등에서 많이 보고^{10,11)}되고 있고 본

Table 1. Summary of electrical properties of SrCu₂O₂ bulk and thin film samples.

Characterization	Sputter	PLD ⁶⁾	E-beam ⁸⁾
Electrical conductivity (S/cm)	5.27×10^{-2}	1×10^{-3}	5.3×10^{-2}
Mobility (cm ² /Vs)	2.26	-	2.2
Carrier concentration (/cm ³)	1.53×10^{17}	1×10^{13}	1.5×10^{17}
Hall-coefficient (cm ³ /C)	41.80	-	-
Transmittance @550 nm (%)	62	65	60
Optical band gap (eV)	3.28	3.3	3.12

Fig. 6. SEM image of SrCu_2O_2 thin film deposited by RF magnetron sputtering. (500°C 1% $\text{H}_2/(\text{Ar} + \text{H}_2)$)

연구에서도 유사한 결과를 나타내는 것으로 여겨진다.

Fig. 6에 무알칼리 유리 기판 상에 RF 마그네트론 스퍼터링으로 성막한 SrCu_2O_2 박막의 전자현미경 관찰 결과를 나타내었다. 1% $\text{H}_2/(\text{Ar} + \text{H}_2)$ 분위기, 500°C 에서 단일상을 형성한 박막은 약한 연노란색을 띠었으며 SrCu_2O_2 박막은 입경 50~100 nm 크기의 입자들로 치밀하게 형성되어 있음을 확인할 수 있었으며, surface profiler 측정으로 11.5 ± 1.5 nm의 비교적 평탄한 표면을 가진 박막이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 p형 투명 전도성 산화물 SrCu_2O_2 단일상 타겟을 제조하여, 대면적 성막이 가능한 Sputtering 법에 의한 alkali-free 유리 기판 상으로의 저온 성막 가능성을 연구한 결과, 온도 500°C , 1% $\text{H}_2/(\text{Ar} + \text{H}_2)$ 의 분위기에

서 단일상의 SrCu_2O_2 박막 제조가 가능함을 확인하였고, 제조된 단일상 박막은 p형 전도성을 나타내었고 전기전도도는 $5.27 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$, 이동도 $2.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 캐리어 밀도 $1.53 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 를 나타내었으며, 550 nm 파장에서의 투과율은 62%, 투과율로부터 계산된 광학 밴드갭은 3.28 eV을 나타내는 등 RF 마그네트론 스퍼터링으로 제조한 SrCu_2O_2 박막의 전기적, 광학적 특성은 기존의 PLD나 E-beam 법으로 제조한 박막과 동등한 성능을 발현함을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. S. J. Tark, M. G. Kang and D. Kim, Kor. J. Mater. Res., **16**(7), 449 (2006) (in Korean).
2. H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hoyodo, M. Kurita, H. Yanagi and H. Hosono, Nature, **389**, 939 (1997).
3. H. Yanagi, H. Kawazoe, A. Kudo, M. Yasukawa and H. Hosono, J. Electron., **4**, 407 (2000).
4. H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda and H. Hosono, Appl. Phys. Lett., **78**, 1583 (2001).
5. N. Duan, A. W. Sleight, M. K. Jayaraj and J. Tate, Appl. Phys. Lett., **77**, 1325 (2000).
6. A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono and H. Kawasoe, Appl. Phys. Lett., **73**, 220 (1998).
7. E. L. Papadopoulou, Z. A. Viskadourakis, A. V. Pennos, G. Huyberechts and E. Aperathitis, Thin Solid Films, **516**(7), 1449 (2008).
8. E. Bobeico, F. Varsano, C. Minarini and F. Roca, Thin Solid Films., **444**, 70 (2003).
9. R. O. Suzuki, P. Bohac and L. J. Gauckler, J. Am. Ceram. Soc., **75**, 2833 (1992).
10. J. Tate, M. K. Jayaraj, A. D. Draeseke, T. Ulbrich, A. W. Sleight, K. A. Vanaja, R. Nagarajan, J. F. Wager and R. L. Hoffman, Thin Solid Films., **411**, 119 (2002).
11. K. Tonooka, K. Shimokawa and O. Nishimura, Thin Solid Films., **411**, 129. (2002).