절연성 TaN_x 박막의 전기전도 기구

류성연·최병준[†]

서울과학기술대학교 신소재공학과

Electrical Conduction Mechanism in the Insulating TaN_x Film

Sungyeon Ryu and Byung Joon Choi[†]

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology

(Received November 14, 2016 : Revised November 28, 2016 : Accepted November 28, 2016)

Abstract Insulating TaN_x films were grown by plasma enhanced atomic layer deposition using butylimido tris dimethylamido tantalum and N_2 +H₂ mixed gas as metalorganic source and reactance gas, respectively. Crossbar devices having a Pt/TaN_x/Pt stack were fabricated and their electrical properties were examined. The crossbar devices exhibited temperature-dependent nonlinear I (current) - V (voltage) characteristics in the temperature range of 90-300 K. Various electrical conduction mechanisms were adopted to understand the governing electrical conduction mechanism in the device. Among them, the Poole-Frenkel emission model, which uses a bulk-limited conduction mechanism, may successfully fit with the I - V characteristics of the devices with 5- and 18-nm-thick TaN_x films. Values of ~0.4 eV of trap energy and ~20 of dielectric constant were extracted from the fitting. These results can be well explained by the amorphous micro-structure and point defects, such as oxygen substitution (O_N) and interstitial nitrogen (N_i) in the TaN_x films, which were revealed by transmission electron microscopy and UV-Visible spectroscopy. The nonlinear conduction characteristics of TaN_x film can make this film useful as a selector device for a crossbar array of a resistive switching random access memory or a synaptic device.

Key words TaN film, electrical transport, Poole-Frenkel emission, plasma enhanced atomic layer deposition.

1. 서 론

TaN_x박막은 기계적으로 단단하고 화학적으로 불활성이 라 높은 열적 안정성을 가지고 있고, 온도에 따른 저항 변화의 크기가 낮다.^{1,2)} 이러한 특성으로 인해 TaN_x박막 은 Cu 같은 확산도 높은 전극 물질에 대한 확산 방지 막이나 NAND Flash 메모리의 콘트롤 게이트(control gate) 전극층으로 널리 쓰이고 있다.³⁻⁶⁾

TaN_x에서는 N의 조성에 따라 전기적 특성이 크게 변 화하게 되는데, Ta₂N이나 TaN과 같이 Ta조성이 높은 물 질은 전도성이 높고, Ta₃N₅와 같이 N함량이 높은 물질 은 전도성이 비교적 낮아 반도체성 특성을 갖는다.^{1,7)} 전 기적 특성이 변화함에 따라 응용되는 분야도 달라지게 되는데, 전도성 TaN은 잘 알려진 Cu 전극에서의 확산 방지막으로 쓰이거나 음의 계수를 갖는 얇은 박막 저항 체,⁸⁾ 페르미(Fermi) 준위에서의 더 작은 상태 밀도를 이 용하여 단일 광자 탐지기⁹⁾ 등으로 사용된다. 반도체성 Ta₃N₅는 2.1 eV의 밴드갭을 가지고 비선형적인 전류-전 압(I-V) 특성을 가지고 있고 산소 이온의 용해도가 높 아서 크로스바형 저항변화메모리의 선택 소자 또는 산 소 저장층으로 쓰이기도 한다.¹⁰⁻¹³⁾

TaN_x 박막 증착은 보통 반응성 스퍼트링(reactive sputtering) 이루어진다. 이때, 반응 가스에서 질소 분압이 증가 할수록 박막 내 질소의 조성이 증가하게 되어, 증착되 는 박막의 저항이 증가하는 것으로 알려져 있다.^{1,7)} 질 소 조성이 증가함에 따라 비저항이 증가하다가 Ta₃N₅ 박 막에서 비저항이 10^6 μΩcm로 음의 저항온도계수(temperature coefficient of resistance)를 갖는 절연성을 띄게 된다.

[†]Corresponding author

E-Mail:bjchoi@seoultech.ac.kr (B. J. Choi, Seoul Nat'l Univ. Sci. and Technol.)

[©] Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

한편, 반도체 소자에서는 전극/절연체에서의 전기전도 특성이 중요하게 되면서 그 특성에 영향을 주는 인자인 절연체 물질의 밴드갭, 전자친화도, 절연체 박막 내 불 순물 또는 트랩의 농도, 금속 전극의 일함수, 전극/절연 체 간의 계면 특성이 중요하게 여겨진다.¹⁴⁾ 원자층 증착 법으로 증착한 TaN_x박막은 증착 공정 중 질소 또는 암 모니아 가스가 충분히 공급되기 때문에 저항이 높은 절 연성 TaN_x박막이 주로 증착되는 것이 보고되었다.¹⁵⁻²⁰⁾ 또 한 반응성 스퍼터링과 같은 방식에 비해 금속 전극에 미 치는 sputtering damage와 같은 영향이 낮고 화학흡착에 의한 강한 결합을 형성하기 때문에 금속/절연체 간 계 면 특성이 우수한 것으로 알려져 있다. 하지만 아직 원 자층 증착법으로 형성된 절연성 TaN_x박막의 전기전도 기 구가 연구된 적은 없다.

본 연구에서는 플라즈마 강화 원자층 증착법(plasma enhanced atomic layer deposition)을 이용해 증착한 5, 18 nm 두께의 TaN_x박막이 포함된 Pt/TaN_x/Pt 구조 내에 서 어떤 전기전도 기구를 통해 전도되는지 분석했다. 이 를 통해 TaN_x박막에서 전기전도에 영향을 주는 요인과 두께에 따른 영향을 이해하고자 한다.

2. 실험 방법

소자는 200 nm 두께로 산화시킨 SiO₂가 있는 Si 기판 위에 Fig. 1과 같이 25 nm 두께의 Pt 하부 전극을 Ebeam evaporation으로 쉐도 마스크(shadow mask)를 이 용해 리본 형태로 형성한 후, TBTMET (t-butylimido tris dimethylamido tantalum, SAFC Hitech)와 N₂+H₂ (N₂:H₂= 40:1 SCCM) 혼합 반응 가스를 사용하는 플라스마 강 화 원자층 증착법을 이용해 300 ℃ 증착 온도에서 TaN_x 박막을 5 nm와 18 nm 두께로 증착했다. X선 분광법(XPS; X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 통해 확인한 TaN_x 박막의 조성은 Ta:N = 1:1에 가까웠고 10 % 가량 의 산소를 함유했다. 증착 속도를 분석한 결과, Pt 하부 전극에서의 핵 생성 또는 증착 속도의 차이는 관찰되지



Fig. 1. (a) Schematics of the device structure made of Pt (top electrode) / TaN_x / Pt (bottom electrode). (b) Scanning electron microscope image of the device.

않았다. 20 nm 두께의 상부 전극 Pt를 하부 전극과 마 찬가지의 방법을 통해 하부 전극과 교차시켜 리본 형태 로 형성하였다.

소자의 전기적 특성은 반도체 파라미터 분석 장비 (SPA; semiconductor parameter analyzer, HP-4156)를 이용해 온도를 90K부터 300K까지 변화시켜가며 *I*(전류)-*V*(전압) 특성을 분석했다.

TaN_x박막의 미세구조를 관찰하기 위해 투과전자현미경 (TEM; transmission electron microscopy) 분석을 실시하 였고, TaN_x박막의 광학적 밴드갭 크기를 측정하기 위해 UV-가사흡수 분광기를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 크로스바 구조의 Pt/TaN_x(5 nm, 18 nm)/Pt 소 자를 SPA를 이용하여 90K부터 300K까지 온도를 바꿔 가며 측정한 I-V curve이다. 비선형적인 I-V 특성을 가 지고 있고, 극성에 관계 없이 좌우 대칭이며, 측정 온도 가 증가함에 따라 전도되는 전류 값이 증가함을 확인할 수 있다. 이는 전형적인 금속/절연체 접합의 전기전도 특 성을 나타낸다.

전도 기구는 크게 계면 제한 전도 기구(interface-limited conduction mechanism)와 벌크 제한 전도 기구(bulk-limited conduction mechanism)로 나뉜다.¹⁴⁾ 계면 제한 전도 기



Fig. 2. I-V curves of the device measured at 90K - 300K (a) 5 nm TaN_x , (b) 18 nm TaN_x .



Fig. 3. Fitting graph of 5 nm TaN_x film (a) Schottky emission, (b) Thermionic-field emission, (c) Fowler-Nordheim tunneling and (d) Poole-Frenkel emission. (inset) Schematics of the conduction mechanism.

구는 전국과 절연층 사이의 계면 특성에 의해 전도가 결 정되는 경우이고, 벌크 제한 전도 기구는 절연층 내에서 의 전하 트랩 또는 공간 전하의 영향으로 인해 전도가 결정되는 경우이다. 계면 제한 전도 기구로는 Schottky emission, thermionic-field emission, Fowler-Nordheim tunneling, direct tunneling 등이 있는데, 그 중 Schottky emission과 thermionic-field emission, Fowler-Nordheim tunneling을 적용하였고, 벌크 제한 전도 기구로는 Poole-Frenkel emission, space-charge-limited conduction 등이 있는데, 그 중 Poole-Frenkel emission을 적용하였다. Direct tunneling과 space-charge-limited conduction은 전 기전도 기구의 원리 상 온도 의존성이 없기 때문에 제 외하였다.

Fig. 3은 Fig. 2에서 측정한 Pt/TaN_x(5 nm)/Pt 소자의 I-V curve에서 상부전극에 (+) 전압을 걸었을 때의 측정 결과를 여러 전도 모델에 따라 피팅한 결과이다. 그래프 내 그림은 각 전도기구에서 전자가 어떻게 전도되는지를 도식화한 그림이다. 먼저 Fig. 3(a)는 Schottky emission model을 적용한 결과이다. Schottky emission은 금속층 의 페르미 준위 근처에 있는 전자가 열적 여기 (thermal excitation)에 의해 금속-절연체 간 에너지 장벽을 뛰어넘 으면서 전도되는 기구이다. Schottky emission의 식은 다 음과 같다.

$$J = A^* T^2 \exp\left[\frac{-q(\phi_b - \sqrt{qE/4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0})}{kT}\right] (A^* = 4\pi q k^2 m^* / h^3) (1)$$

여기서 J는 전류 밀도, A*는 effective Richardson constant, m*는 유전체에서의 전자의 유효 질량으로 여기서 는 0.5 m₀를 사용하였다. T는 절대온도, q는 전자의 단 위 전하량, qΦ_b는 Schottky 장벽(SBH; Schottky barrier height), E는 전기장, k는 볼츠만 상수, h는 플랑크 상수, ε₀는 진공에서의 유전율, ε_r은 광학 유전상수이다. Fig. 3(a)는 I-V curve를 위 식에 맞게 X축을 E^{1/2}로, Y축을 kTln(J/B)A*T²/q로 변환한 그래프이며, 이때 B는 역방향 전류(backward current)를 고려해 준 보정값이다. 이 그래 프에서 얻어진 직선을 연장 시켰을 때의 Y절편이 Schottky 에너지 장벽값이 되고, 이때의 기울기가 유전 상수와 관 련된다. 피팅 결과 온도에 따라 Schottky 에너지 장벽은 0.2-0.6 eV의 범위를 갖고, 유전 상수는 4-17까지의 값을 가지는 것으로 나타났다. 여기서 얻은 피팅 결과에 대 한 종합적인 논의는 후반부에 하기로 한다.

Fig. 3(b)는 thermionic-field emission model을 적용한 결과이다. Thermionic-field emission은 field emission과 Schottky emission의 중간에 위치한 model로서 tunneling electron이 금속의 페르미 준위와 유전체의 전도대 하단 (conduction band-edge) 사이의 에너지를 가질 때 일어 나는 전도기구이다. Thermionic-field emission의 식은 다 음과 같다.

$$J = \frac{q^2 \sqrt{m(kT)^{1/2} E}}{8 \hbar^2 \pi^{5/2}} exp\left(-\frac{q \phi_b}{kT}\right) exp\left[\frac{h^2 q^2 E^2}{24m(kT)^3}\right]$$
(2)

여기서는 X축을 E², Y축을 kTln(J/E)/q로 잡고 그래프 에서 Y절편이 에너지 장벽 값이 될 수 있도록 피팅하 였다. 그 결과, 피팅에서 온도를 고려하였음에도 불구하 고 온도에 따라 barrier height값이 0.4-1.6 eV로 크게 바 뀌는 것을 확인하였다.

다음으로 Fig. 3(c)는 Fowler-Nordheim tunneling model 을 적용한 결과이다. Fowler-Nordheim tunneling model 은 그래프 내 그림과 같이 금속 페르미 준위 근처의 전 자가 밴드 휘어짐(band bending)에 의해 유전체의 전도 대역으로 뚫고 들어갈 수 있게 높은 전기장이 걸렸을 때 발생한다. Fowler-Nordheim tunneling전도 기구의 식은 다음과 같다.

$$J = \frac{q^{3}E^{2}}{8\pi hq \phi_{B}} exp\left[\frac{-8\pi (2qm_{T}^{*})^{1/2}}{3hE}\phi_{B}^{3/2}\right]$$
(3)

 m_T^* 는 유전체에서 tunneling 시 유효질량을 나타내고 Fig. 3(a)와 같이 0.5 m₀를 사용했다. 에너지 장벽값을 구 하기 위해서 $(J/E^2) - 1/E$ 그래프를 그리면 높은 전기장에 서의 그래프의 기울기로부터 (Eq. 4)에 따라 에너지 장 벽을 추출할 수 있다.

$$slope = -6.83 \times 10^7 \sqrt{\left(\frac{m_T^*}{m_0}\right)\phi_B^3} \tag{4}$$

하지만 높은 전기장 영역에서도 온도에 따라 기울기 값 이 달라져서 에너지 장벽값이 5.4-6.4 eV로 바뀌는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 3(d)는 벌크 제한 전도 기구의 하나인 Poole-Frenkel emission model을 이용해 피팅한 결과이다. Poole-Frenkel emission model은 금속층으로부터 열적 여기된 전자가 계 면의 에너지 장벽에 따른 제한을 받지 않고 유전체 내 로 유입된 상태에서 유전체 내의 전하 트랩에 의해 제 한적으로 전도되는 model이다. 전자와 전하 트랩 사이 의 쿨롱 인력을 고려한 Poole-Frenkel emission의 전류 밀도는 다음과 같다.

$$J = q\mu N_C E exp\left[\frac{-q(\phi_T - \sqrt{qE/\pi\varepsilon_i\varepsilon_0})}{kT}\right]$$
(5)

위 식에서 μ는 유전막 내 전자의 이동도, N_c는 유전 막의 전도대 내에서 에너지 밀도(density of state)이다. Φ_r는 유전막 내 전하 트랩의 에너지(potential well 깊이) 를 나타낸다. 이러한 Poole-Frenkel emission은 전기장에 의한 열적 여기로 전도가 발생하기 때문에, 주로 높은 온도와 전기장에서 발생하게 된다. 여기서는 X축을 E^{1/2}, Y축을 kTln(J/E)/q로 피팅한 그래프인 Fig. 3(d)를 보면 온도에 따른 영향을 고려하여 직선 그래프의 Y축 절편 이 트랩 에너지가 되고 기울기로부터 유전 상수값을 계 산한 결과, 온도에 따른 차이 없이 약 0.4 eV 정도의 트 랩 에너지와 약 20의 유전 상수를 갖는다는 것을 알 수 있었다.

위 피팅 결과들로부터 온도 인자를 보정했을 때 온도 에 따른 에너지 장벽 및 유전 상수와 같은 물성의 변화 가 가장 적은 전도 기구인 Poole-Frenkel emission model 이 가장 적합한 전도 기구로 보인다. 즉 온도에 따른 에 너지 장벽이 0.4 eV로 비교적 일정하고, 기울기로부터 구 한 유전상수는 약 20으로, 알려 진 Ta3N5의 유전 상수인 10-20과 유사했다.¹⁸⁾ Schottky emission model은 저온 측 정 구간에서는 온도 영향성이 비교적 작지만, 온도가 올 라갈수록 온도 영향이 커지면서 계면 제한적인 전도 기 구로의 전환이 이루어지고 있는 것으로 생각 된다. 실 제로 상온 이상에서부터 고온 영역에서 측정한 I-V 피 팅 결과는 Schottky emission model에 잘 맞는 것을 확 인할 수 있었다.¹⁰⁾ 또한 Fig. 2에서 보이는 전압 극성에 따른 I-V curve의 비대칭성이 온도가 올라갈수록 커지는 것도 측정 온도가 증가할수록 계면 제한적인 전도 기구 로의 전환이 일어난다는 것을 뒷받침한다.

Fig. 4는 Fig. 2에서 측정한 18 nm두께의 TaN_x소자의 I-V curve를 가지고 Fig. 3과 같이 4가지의 전도 기구에 맞게 피팅한 결과를 나타냈다. 각 전도 기구를 적용한 결과, Fig. 4(a) Schottky Emission에서는 0.2-0.6 eV정도 의 Schottky 에너지 장벽과 1.6-9정도의 유전 상수가 얻 어졌다. 또한 Fig. 4(b) thermionic-field emission에서는 0.4-1.6 eV의 에너지 장벽, Fig. 4(c) Fowler-Nordheim tunneling에서는 1.8-3.5 eV의 유효 에너지 장벽이 얻어졌 다. 마지막으로 Fig. 4(d) Poole-Frenkel emission은 온 도에 따라 직선의 변화가 적고, Y절편으로부터 약 0.4 eV 의 트랩 에너지를 갖고 직선의 기울기로부터 얻은 유전 상수 역시 약 20으로 Fig. 3(d)의 피팅 결과와 동일하게 나타났다. Poole-Frenkel emission model의 식 (5)로부터 두께의 영향은 없기 때문에 동일한 전기장이 작용할 경 우 두께가 다르더라도 동일한 성질의 TaN, 박막의 특성 상 동일한 트랩 에너지와 유전 상수가 얻어져야 하는 것 이다.

한편 Fig. 3과 Fig. 4의 피팅 결과로부터 TaN_x 박막의 두께 차이를 확인할 수 있는데, Fig. 4(c)의 Fowler-Nordheim tunneling은 두께가 얇거나 전기장이 크게 걸 릴 때 작용하는 model로, Fig. 3(c)는 높은 전기장에서 선형을 보이며 tunneling 효과가 있음을 알 수 있지만 Fig. 4(c)는 두께가 두꺼워지면서 높은 전기장에서 직선 을 갖지 않음을 보인다. 이는 5 nm TaN_x와는 다르게 18



Fig. 4. Fitting graph of 18 nm TaN_x film (a) Schottky emission, (b) Thermionic-field emission, (c) Fowler-Nordheim tunneling and (d) Poole-Frenkel emission.



Fig. 5. (a) Transmission electron microscope image of the device. (inset) reciprocal lattice pattern of the film using Fast Furrier transformation. (b) Tauc plot of TaN_x film on quartz using UV-visible spectrometer.

nm TaN_x에서는 두께 효과로 인해 밴드 휘어짐이 약해 Fowler-Nordheim tunneling이 잘 작용하지 않는 것을 알 수 있다.

다음은 Pt/TaN_x/Pt접합층에서의 주된 전도 기구인 Poole-Frenkel emission 피팅 결과에서 얻은 트랩 에너 지의 유효성을 논의해 보고자 한다. 여기서 트랩은 TaN_x 박막 내에서 전자를 잡을 수 있는 자리를 의미하며, 불 순물 원자에 의한 침입이나 치환, 또는 공공(vacancy)에 의한 점결함이 이러한 트랩이 될 수 있다. 피팅으로 부 터 얻은 결과인 ~0.4 eV의 트랩 에너지로부터, 질소 자 리에 침입한 산소 치환 결함(O_N)과 그로 인해 발생하는 질소 침입형 결함(N_i)이 이러한 트랩 자리로 작용했다는 것을 문헌 조사를 통해 추측해 볼 수 있다.²¹⁾

그리드에 직접 성장 시킨 TaN_x박막을 TEM 분석한 결 과는 Fig. 5(a)에 나타낸 바와 같이 비정질 구조를 가짐 을 알 수 있었다. TEM 사진 하단부의 Fourier transformation 역격자 패턴에서도 뚜렷하지 않은 동심원이 나 타나는 것으로 보아 결정성이 없는 것을 확인할 수 있 었다. XRD 분석에서도 역시 뚜렷한 결정성이 없는 것 을 확인했다.¹⁰⁾ 따라서 비교적 저온 조건인 300 ℃에서



Fig. 6. Schematic energy band diagram of Pt/TaN_x/Pt device.

PEALD 방식으로 성장시킨 TaN_x박막은 결정성이 없고, 이에 따라 박막 내 많은 dangling bond가 트랩 자리로 존재함을 확인했다.

또한 투명한 쿼츠(quartz) 기판에 성장시킨 약 40 nm 두께의 TaN_x박막을 UV-visible spectrometer를 이용하여 파장이 약 400-1800 nm인 빛을 샘플에 투과시켜 그 투 과도를 측정한 후 얻은 흡광도를 이용해 Tauc plot 한 결과를 Fig. 5(b)에 나타냈다. 이때 흡광도 계수가 2.5-3 eV 영역에서 완만하게 변하는 것으로 보아, 비정질 상 태에서 나타나는 밴드 끝단의 트랩 자리에 의한 것임을 알 수 있고, 빛의 흡광도가 급격히 증가하기 시작하는 구간에서의 피팅 직선을 연장하여 얻은 X축 절편을 통 해 TaN_x 박막은 약 2 eV정도의 광학적 밴드 갭을 갖는 다는 것을 알 수 있다.¹⁸

끝으로 Poole-Frenkel emission model 피팅에서 얻은 트랩 에너지와 광학 분석을 통해 구한 밴드 갭을 이용 해 표현한 Pt/TaN_x/Pt 접합의 에너지 밴드 다이어그램을 Fig. 6에 나타냈다. 전자는 2 eV의 밴드 갭을 갖는 TaN_x 박막 내 0.4 eV 정도의 에너지를 갖는 트랩을 통해 전 도된다는 것을 표현했다.

4. 결 론

크로스바 구조의 Pt/TaN_x (5, 18 nm)/Pt 접합에서 90K 부터 300K까지 온도를 바꿔가며 I-V를 측정하여 이를 통 해 주요한 전기전도 기구를 분석했다. 비선형적이고 온 도 의존적인 I-V curve를 이용해 전기장 및 온도에 의존 하는 여러 계면 제한 또는 벌크 제한 전도 기구에 피팅 한 결과, 벌크 제한 전도 기구에 해당하는 Poole-Frenkel emission model이 측정 온도 영역에서 가장 적합한 전 도기구임을 확인할 수 있었다. 이 때 얻은 피팅 결과로 부터 주된 전도 기구인 Poole-Frenkel emission에서의 박 막 내 트랩 에너지는 ~0.4 eV로 측정되었고, 이는 질소 자리에 치환된 산소 결함 및 침입형 질소 결함으로 인 해 생성된 트랩으로 추측된다. 이러한 트랩은 원자층 증 착법으로 저온에서 성장시킨 박막이 비정질을 갖고 있 고 증착 중에 침투하는 산소 불순물 때문에 형성된 트 랩일 것으로 예상된다. 절연성을 갖는 TaN_x 박막을 통 해 전도되는 주요 전도 기구를 확인했고, 이러한 결과는 절연성 TaN_x 박막의 전자 소자 응용에 활용될 수 있을 것으로 기대 된다.

Acknowledgements

This study was financially supported by Seoul National University of Science & Technology. We thank G. Gibson for excellent experimental assistance.

References

- C. C. Chang, J. S. Jeng and J. S. Chen, Thin Solid Films, 413, 46 (2002).
- J. Kwon and Y. J. Chabal, Appl. Phys. Lett., 96, 2008 (2010).
- 3. Y. Zhao and G. Lu, Phys. Res. B, 79, 214104 (2009).
- S. M. Kim, G. R. Lee and J. J. Lee, Jpn. J. Appl. Phys., 47, 6953 (2008).
- 5. S. I. Nakao, M. Numata and T. Ohmi, Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap. **38**, 2401 (1999).
- K. Kim and J. Choi, in Proceedings of Non-Volatile Semiconductor Memory Workshop (Monterey, CA, February 2006) (IEEE, USA, 2006) p.9.
- L. Yu, C. Stampfl, D. Marshall, T. Eshrich, V. Narayanan, J. Rowell, N. Newman and A. Freeman, Phys. Rev. B, 65, 245110 (2002).
- 8. A. Malmros, K. Andersson and N. Rorsman, Thin Solid Films, **520**, 2162 (2012).
- A. Engel, A. Aeschbacher, K. Inderbitzin, A. Schilling, K. Il'In, M. Hofherr, M. Siegel, A. Semenov and H. W. Hübers, Appl. Phys. Lett., **100**, 1 (2012).
- B. J. Choi, J. Zhang, K. Norris, G. Gibson, K. M. Kim, W. Jackson, M. X. M. Zhang, Z. Li, J. J. Yang and R. S. Williams, Adv. Mater., 28, 356 (2016).
- T. H. Park, S. J. Song, H. J. Kim, S. G. Kim, S. Chung, B. Y. Kim, K. J. Lee, K. M. Kim, B. J. Choi and C. S. Hwang, Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett., 9, 362 (2015).
- T. H. Park, S. J. Song, H. J. Kim, S. G. Kim, S. Chung, B. Y. Kim, K. J. Lee, K. M. Kim, B. J. Choi and C. S. Hwang, Sci. Rep., 5, 15965 (2015).
- B. J. Choi, A. C. Torrezan, J. P. Strachan, P. G. Kotula, A. J. Lohn, M. J. Marinella, Z. Li, R. S. Williams and J. J. Yang, Adv. Funct. Mater., 26, 5290 (2016).
- 14. F. Chiu, Adv. Mater. Sci. Eng., 2014, 578168 (2014).
- S. Somani, A. Mukhopadhyay and C. Musgrave, J. Phys. Chem. C, 115, 11507 (2011).

- Z. Fang, H. C. Aspinall, R. Odedra and R. J. Potter, J. Cryst. Growth, 331, 33 (2011).
- 17. B. B. Burton, A. R. Lavoie and S. M. George, J. Electrochem. Soc., **155**, D508 (2008).
- M. Ritala, P. Kalsi, D. Riihela, K. Kukli, M. Leskela and J. Jokinen, Chem. Mater., 11, 1712 (1999).
- 19. H. Kim, A. J. Kellock and S. M. Rossnagel, J. Appl.

Phys., 92, 7080 (2002).

- 20. H.-S. Chung, J.-D. Kwon and S.-W. Kang, J. Electrochem. Soc., **153**, C751 (2006).
- C. M. Fang, E. Orhan, G. A. de Wijs, H. T. Hintzen, R. A. de Groot, R. Marchand, J.-Y. Saillard and G. de With, J. Mater. Chem., 11, 1248 (2001).