

## 진공증착된 금속박막의 전기전도성에 대한 온도와 분위기 의존성

김명균 · 박현수

전남대학교 공과대학 무기재료공학과  
(1991년 1월 3일 접수)

### Temperature and Atmosphere Dependence of the Electrical Conduction of the Vacuum Evaporated Thin Metal Films on Glass Substrate

Myeong-Kyun Kim and Hyun-Soo Park

Department of Inorganic Materials Engineering Chonnam National University  
(Received January 3, 1991)

#### 요 약

진공증착된 금속박막의 온도와 분위기 변화로 전기저항과 구조변화를 연구하였다. 금속박막은 온도가 상승함에 따라 상대 전기저항이 초기에는 증가하다가 점차 감소하였다. 저항 감소 최대온도를 지나면서 부터는 저항은 증가하기 시작하여 급격한 변화를 보였다.

초기 저항 증가영역은 박막의 결정구조 전이현상에서 일어나는 결과로 여겨진다. 저항 감소는 증착 동안에 발생한 결함의 감소로 인한 원자 재배열과 조적이 치밀해지기 때문이며, 급격한 저항 증가영역은 열에 의한 물질 이동으로 박막이 붕괴한 것으로 생각된다. 박막의 붕괴온도는 구리, 은 박막에서는 분위기가 O<sub>2</sub>, Air, Vacuum, N<sub>2</sub>, Ar 순으로 바뀔에 따라 고온으로 이동하였고, 금 박막에서는 Air, Vacuum, N<sub>2</sub>, Ar 순으로 고온 이동하였으며, 온도가 증가함에 따라 박막은 (III) 결정면으로 우선 배위를 나타냈다.

#### ABSTRACT

Temperature and atmosphere dependence of electrical conduction of the thin metal Cu, Ag, Au films, vacuum evaporated on glass, was investigated. The structural changes of the metal films were examined by SEM and high temperature XRD.

The electrical resistance slightly increased with initial temperature increase up to the inflection point and decreased to minimum value, after this rapidly increased with further temperature increased below minimum. These phenomena were caused by the thermally induced film failure as a result of the mass transport. The temperature for the film failure increased in the order of O<sub>2</sub>, Air, Vacuum, N<sub>2</sub>, Ar in Cu, Ag films and Air, Vacuum, N<sub>2</sub>, Ar in Au film. The increase of resistance at the lower temperature range was attributed to the lattice distortion by disordered crystal structure, while the decreasing resistance was attributed to the removal of structural defects and film densification.

#### 1. 서 론

박막은 다가올 세대에 광학적 목적과 전자 공업적 목적으로 가장 널리 응용되고 있는 분야이다. 광학적 목적으로는 방사방지막, 광학 filter, 태양열 에너지의 반사경 등에 쓰이고 있으며, 전자공업 분야에서는 각종 microcircuits내의 interconnector, transistor, capacitor, sensor, MOS, magnetic device 등과 초전도 박막화에

응용되고 있다<sup>1-3)</sup>.

박막의 특성은 bulk에 비하여 많은 구조적 결함을 지니고 있어 외부의 물리적, 화학적 조건에 의하여 쉽게 그 특성이 변화한다<sup>4,5)</sup>. 특히 전계에 있어서의 electromigration<sup>6)</sup>, 온도상승에 따른 thermomigration의 물질이동은 전기전도도의 감소<sup>7)</sup>, 응력의 발생<sup>8)</sup>, 회로내에서의 shorting<sup>9)</sup>, reflectance의 감소<sup>10)</sup> 등으로 박막의 안정성의 측면에서 문제점으로 남아 있다.

금속박막은 온도상승 조건에서 hillock formation, hillock growth, hole formation, hole growth, island formation의 과정을 거친다<sup>11-13</sup>). 박막내에서 hole의 생성은 결합의 농도가 높은 곳에서 일어나지만 Gimpl<sup>14</sup>)의 하민 기존의 미세 hole이 성장되어 가는 과정으로 생각했다. Mullin<sup>12</sup>)은 표면장력에 의한 grain boundary grooving이라는 입장을 취하였으며, Robertson<sup>15</sup>)은 표면확산효과를 감안한 grain boundary grooving의 절충적인 입장을 취하였다.

Chaudhari<sup>7</sup>)는 박막과 기판의 열팽창계수의 차이에 의한 응력의 발생이 자기표면확산을 촉진함으로써 hillock이 형성한다고 하였다. Presland 등<sup>16</sup>)은 은박막에서 분위기의 영향에 대한 연구를 하였는데 산소분압이 증가함에 따라 hole growth rate가 증가함을 확인하였다. Rhead<sup>17</sup>)은 은의 표면확산계수는 산소분압이 증가할수록 증가한다는 결과를 인용, 산소가 은박막의 thermomigration을 촉진한다고 결론을 내렸다.

지금까지 박막의 성질에서 온도의 영향에 관한 연구 보고는 많이 되어 있지만 온도상승에 의한 박막의 조직변화에 미치는 분위기의 영향에 관한 연구는 별로 없는 실정이다. 그러므로, 본 연구는 온도상승에 따른 물질이동이 분위기에 따라 어떻게 변화해 가는지를 실험하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 재료 및 시편제작

본 실험에 사용한 기판은 미국 CGW 7740 유리이며, 기판을 15×35×1 mm의 크기로 절단하여 표면의 불순물을 제거하기 위하여 NaOH 5 wt% 용액에 5분간 침적시킨 다음 이온 교환수로 여러번 헹군 후 이온 교환수와 함께 초음파 세척을 30분 동안 하였으며, 그 다음으로 isopropyl alcohol로 씻었으며, 마지막으로 hot dry 하였다. 이렇게 처리된 기판은 150°C의 전기 건조로에서 2시간 동안 건조시켰다<sup>18</sup>). 이와 같이 처리된 기판 위에 일정한 크기와 모양을 얻기 위하여 mask를 사용하여 Johnson Matthey사제 Puratronic급 wire type의 구리, 은, 금을 일정한 크기로 절단하여 일정위치에서 진공 증착하였다. 증착장치는 Denton사 DV-502형이며 증착 진공도는 5×10<sup>-5</sup> torr 이하로 유지하였고, 발열체로는 W metal basket을 사용하였다<sup>19</sup>). 박막 두께의 측정부분은 50±5 nm, 전극부분은 150±5 nm로 일정하게 증착하였으며, 증착된 박막의 두께는 미국 Varian사의 9802-4000/4006 model의 광간섭계로 측정하였으며, 광원으로는 Na-D ray를 사용하였다.

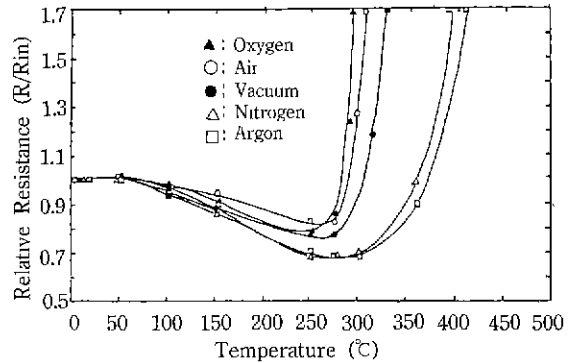


Fig. 1. Temperature dependence of the relative resistance for Cu films on the 7740 glass in various atmosphere.

### 2.2. 전기저항 측정

온도변화에 따른 전기저항 측정은 Fluke사 8050A형의 digital multimeter로 하였으며, 장치의 정확한 온도조절을 위하여 Rigaku사 TPC-10B형 프로그램 온도장치를 사용하였으며, 승온속도는 3°C/min으로 고정하였다. 기체 조절은 유량을 10 cc/min으로 하고, 기체에 포함된 수분을 제거하기 위하여 수분제거 장치를 사용하였다. 측정저항은 초기저항에 대한 상대저항값(R/Rin)으로 하였다.

### 2.3. X-선 회절분석 및 전자현미경 관찰

시편의 조직 및 화합물의 생성여부를 확인하기 위하여 일본 Rigaku사 Geigerflex X-선회절기를 사용하였다. 이때 분석조건은 CuKα, Ni filter 가속전압 35 KV-15 mA, CPS 2×10<sup>9</sup>~4×10<sup>9</sup>, 주사속도 2°/mm으로 하였다. 또한 고온 X-선 회절분석의 경우 승온속도는 5°C/min으로 하였으며, 일정온도에서 10분간 유지한 후 다시 승온하는 단계적 가열 계획에 따라 행하였다 그리고, 조직 관찰을 SEM으로 분석하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 전기저항 변화의 측정

Fig. 1은 구리박막을 승온속도 3°C/mm으로 유지하고 여러가지 분위기에서 온도상승에 따른 상대 전기저항 변화를 측정된 결과이다. 어느 분위기에서도 구리박막은 75±5°C까지 저항이 약간 증가하다가 감소하기 시작한다. 이 감소경향은 고온으로 오랫동안 지속하다가 감소 최대온도인 260±10°C를 지나면서 급격히 증가하기 시작하였다. 상대 전기저항의 증가영역에서 R/Rin=1.6으로

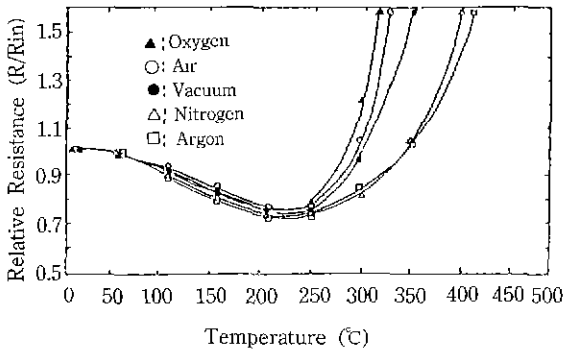


Fig. 2. Temperature dependence of the relative resistance for Ag films on the 7740 glass in various atmosphere.

하였을 때 분위기 변화에 따라 온도 이동현상을 보였다. 즉, O<sub>2</sub>에서는 290±5°C, air에서는 300±5°C, vacuum에서는 320±10°C, N<sub>2</sub>에서는 370±10°C, Ar에서는 385±5°C인 고온으로 이동하였다.

Fig. 2는 은 박막에 대한 결과로써 초기 저항증가 온도영역의 빈곡점은 80±5°C이었으며, 저항감소 최대온도는 240±10°C이었다. 급격한 저항 증가영역에서 상대 전기저항(R/Rin)을 1.6으로 하였을 때 구리박막과 같은 분위기 변화에 따라 온도이동현상을 보였다. 고온으로 이동하는 순서는 구리박막과 같은 경향이며, 온도는 O<sub>2</sub> 분위기에서는 305±10°C, air에서는 315±10°C, vacuum에서는 330±10°C, N<sub>2</sub>에서는 400±10°C인 고온으로 이동하였다.

Fig. 3은 금 박막에 대한 결과이다. 초기 전기저항 증가영역의 빈곡점은 100±10°C이었으며, 상대 전기저항의 감소 최대온도는 380±10°C이었다. 급격한 저항 증가영역에서 R/Rin을 1.6으로 하였을 때 air에서는 440±10°C, vacuum에서는 460±10°C, N<sub>2</sub>에서는 555±10°C, Ar에서는 560±10°C인 고온으로 이동하였다.

초기의 상대 전기저항의 증가현상은 박막이 온도 영향에 의하여 quasicrystalline 상태에서 결정상태로 전이함에 따라 불인정된 구조를 갖는 상태에서 일어나는 결과로 생각된다. 상대 전기저항 감소영역은 Vand<sup>20)</sup>에 의하면 증착동안에 생성된 결함들이 온도상승에 의하여 감소되면서 원자의 재배열이 일어나고, 격자 질서가 이루어짐과 함께 defect scattering<sup>21,22)</sup>이 감소하기 때문에 저항값이 감소한다고 하였다. Lloyd<sup>23)</sup>와 Sharma<sup>11)</sup> 등의 연구결과에서도 역시 열처리에 의하여 구조적 결함이 감소한다고 하였다.

상대 전기저항 감소의 최대점을 지난 후 급격한 저

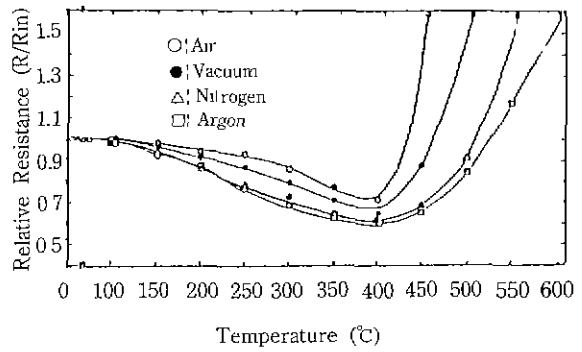


Fig. 3. Temperature dependence of the relative resistance for Au films on the 7740 glass in various atmosphere.

항증가는 박막의 조직변화와 관계가 있는 것으로 생각된다. Kane<sup>22)</sup> 등은 박막의 열처리 과정을 전자현미경으로 관찰하고 전기저항을 측정된 결과 hillock의 생성과 성장, hole 생성과 성장, agglomeration, island의 생성으로 인한 열에 의한 물질이동 과정이 진행되면서 전기저항이 증가한다고 하였다. 박막의 조직변화에 따른 전기저항의 증가현상<sup>7,10)</sup>은 본 실험에서도 주사전자현미경 관찰 결과 급격한 상대 전기저항의 증가는 박막의 조직변화와 관계가 있음을 확인하였다(Fig. 7).

Fig 2의 결과에서도 은 박막의 물질이동은 분위기의 영향을 받을 수 있으며, 급격한 저항 증가영역에서 분위기가 O<sub>2</sub>, air, vacuum, N<sub>2</sub>, Ar으로 바뀔 때 따라 박막의 붕괴온도가 고온으로 이동한 것은 온도상승에 의한 물질이동이 기체 분위기에 영향을 받고 있음을 의미하고 있다. Presland<sup>11)</sup>, Rhead<sup>17)</sup> 등은 은 박막은 산소 분위기에서 산소가 박막의 빈자리에 화학흡착함으로써 원자의 뭉뚱기 거리가 상대적으로 길어지고, 이로 인하여 원자의 표면확산이 촉진되기 때문에 박막의 hole 성장속도가 증가한다고 하였다. 본 실험에서도 산소 분위기에서 붕괴온도가 낮아진 것은 산소가 은 원자의 표면확산을 촉진하기 때문에 상대적으로 물질이동이 빨리 진행된 것으로 생각된다. air 분위기에서는 순수한 산소 분위기보다도 산소량이 적기 때문에 박막의 붕괴온도가 고온으로 이동한 것으로 생각된다. N<sub>2</sub>, Ar에서의 박막 붕괴가 고온으로 이동한 것은 이들 기체원자의 화학흡착 정도 차이에 의하여 원자이동거리를 달리함으로써 은 원자의 표면확산에 있어서 차이가 생겼기 때문으로 생각된다. Wortman<sup>21)</sup>은 열처리 과정에서 N<sub>2</sub>, Ar 분위기에서 O<sub>2</sub>보다 흡착 정도의 차이에 의하여 안정하다는 보고가 있다. Bradshaw<sup>25)</sup> 등은 구리의 표면확산은 vacuum,

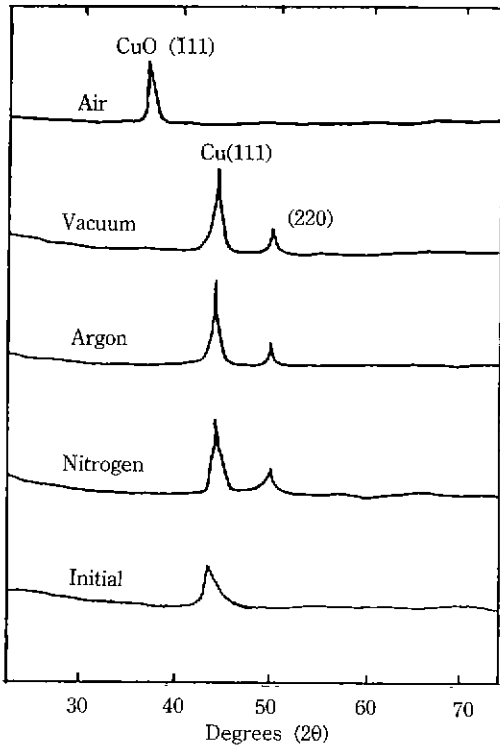


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the vacuum evaporated Cu films on the 7740 glass treated at 310 °C in various atmosphere.

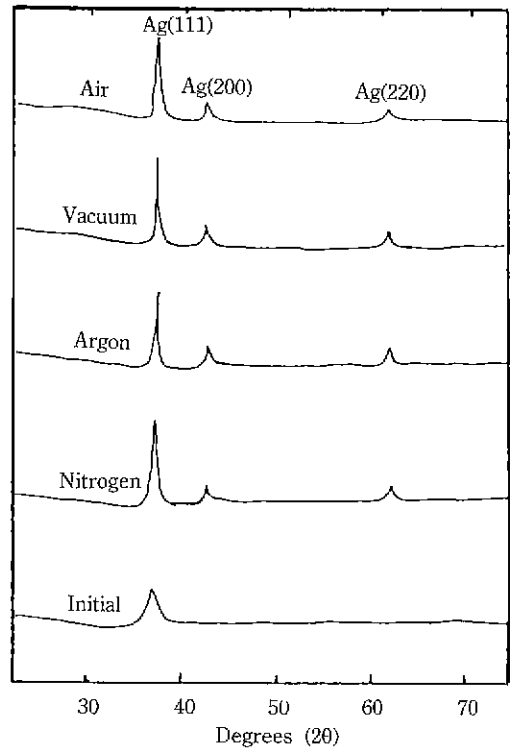


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the vacuum evaporated Ag films on the 7740 glass treated at 280 °C in various atmosphere.

air, O<sub>2</sub>의 순서로 촉진된다고 하였다. 본 실험에서도 thermal grooving<sup>12,15)</sup>에 의한 박막의 붕괴는 O<sub>2</sub>, air, vacuum순으로 고온 이동하여 잘 일치함을 보여 주었다. 상대적으로 불활성 분위기에서 박막이 안정한 것은 이러한 요인이 제거되고 구리원자를 둘러싼 주위의 기체 원자가 구리원자의 표면확산에 영향을 주지만 산소분위기보다는 그 영향이 적기 때문인 것으로 생각된다.

금 박막에 대한 결과(Fig.3)에서도 박막의 붕괴온도 경향은 은, 구리 박막과 비슷한 결과를 보였다. 그러나, 박막의 붕괴에 이르기까지 상대 전기저항은 매우 완만하게 변화되었으며, 박막의 붕괴온도도 역시 고온으로 이동하였다. 이 결과에서 금 박막은 비교적 안정한 금속박막이며, 열에 의한 물질이동에서 metal-gas 상호작용<sup>13,14)</sup>에 의한 영향이 은, 구리 박막보다 상대적으로 적은 것으로 보인다. 일반적으로 금은 기체 흡착의 경우 화학흡착이 아니라 물리흡착을 한다고 알려져 있다<sup>25,26)</sup>. 이것은 금 박막이 열에 의한 물질이동에 큰 영향을 미치는 화학흡착을 않기 때문에 박막의 붕괴온도가 고온으로 이동하는 본 실험결과와 일치함을 보인다.

### 3.2. X-선 회절분석 및 전자현미경 관찰

구리 박막의 초기시편과 분위기를 바꾸어 가면서 310 °C에서 열처리한 후 급냉하여 처리한 시편을 X-선 회절 분석을 하여 비교 검토한 결과를 Fig.4에 나타냈다. 초기시편에서는 불안정한 결정상의 결과<sup>27)</sup>로 (111)면의 넓은 peak가 나타났다. vacuum, N<sub>2</sub>, Ar 분위기에서 열처리된 시편에서는 다른 화합물의 peak는 나타나지 않고, 온도상승에 따른 결정성장과 우선배위 결과인 (111)면의 강도가 증가, (200)면의 peak가 나타났다<sup>27-29)</sup>. 그러나, air 분위기에서는 CuO(111) peak가 나타났다<sup>30)</sup>. Fig.5는 은 박막에 대하여 분위기를 변화시키고, 280°C에서 열처리한 후 급냉하여 초기시편과 비교 검토한 결과이다. 이 결과, 어느 분위기에서 열처리한 시편에서도 은 화합물은 형성되지 않았다. 다만, 온도의 상승과 함께 결정 성장이 이루어짐을 peak 강도 증가로 미루어 확인할 수 있었다. Fig.6은 금 박막에 대한 초기시편과 420°C에서 분위기 변화에 따른 peak 변화를 나타낸 결과이다. 온도가 고온으로 증가하였지만 어느 분위기에서도 금 화합물은 형성되지 않았다. 금 박막의 X-선 회절분석 결

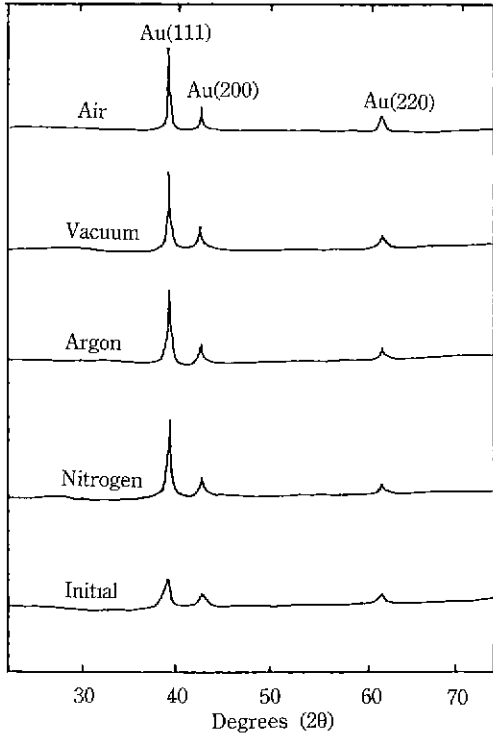


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the vacuum evaporated Au thin films on the 7740 glass treated at 420°C in various atmosphere.

파에 의하면  $100 \pm 10^\circ\text{C}$  부근의 회절강도는 약간 감소하는 경향을 보였다. 이것은 박막의 quasicrystalline에서 결정상으로 전이함에 따라 원자들의 혼란도에 의한 격자뒤틀림 현상으로 인한 결과로 생각되며(Fig. 7). 다시 온도가 증가함에 따라 회절강도가 증가하였다. 이것은 박막의 결정성장이 일어나면서 재결정화가 진행되기 때문으로 생각된다<sup>31)</sup>. 금 박막의 결정성장은 (111)면으로 배위하였으며<sup>32)</sup>, Sen<sup>29)</sup> 등에 의한 우선 배위 factor  $R=1(111)/1(200)$ 을 사용하여 계산하면  $370 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서  $R=3.9$ 을 나타냈다. Halder<sup>31)</sup> 등은 은 박막에서 두께가 증가할수록 우선 배위 factor는 1.8~3.5를 나타낸다고 하였다. 그러나, 본 실험에서는 온도상승에 따른 우선 배위 factor는 그 중간값인 2.3을 나타냈다. Fig. 1~3에서 상대 전기저항이 감소하는 온도영역에서는 박막내의 재결정화가 진행되어 입자성장이 일어나기 때문에 박막은 전체적으로 치밀한 구조로 변화되어 가고 있으며, 온도가 증가함에 따라 연속 박막은 불연속 박막으로 조직이 변화되고 있음을 SEM(Fig. 7) 관찰에서 알 수 있었다. 이 결과는 X-선 회절분석에서 peak 강도의 증가와 잘 일치하였다.

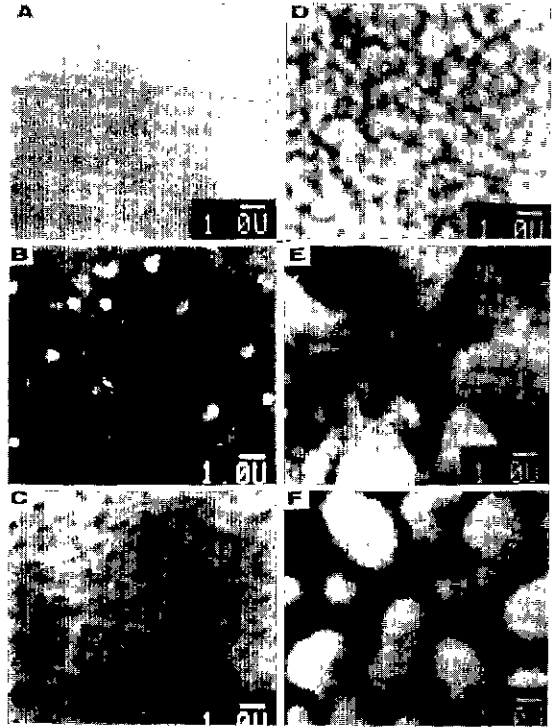


Fig. 7. Scanning Electron Micrographs of the vacuum evaporated Cu films on the 7740 glass (A) initial, (B) 260°C, (C) 300°C, (D) 310, (E) 340°C, (F) 360°C.

#### 4. 결 론

연속 구리, 은과 금 박막의 온도변화에 따르는 상대 전기저항 변화와 박막의 조직변화에 미치는 분위기 영향은 온도가 상승함에 따라 상대 전기저항은 초기에 약간 증가하다가 감소하며, 저항 감소 최대온도를 지나면서 급격한 증가를 보였다. 전기저항의 감소는 박막내의 결합이 제거되고, 입자의 성장이 일어나 조직이 치밀해지기 때문으로 생각된다.

박막의 붕괴온도는 구리, 은 박막에서 분위기가  $\text{O}_2$ , air, vacuum,  $\text{N}_2$ , Ar으로 바뀔때 따라 고온으로 이동하였고, 금 박막에서 air, vacuum,  $\text{N}_2$ , Ar순으로 고온이 이동하였으며, 이들 박막은 온도가 증가함에 따라 (111)면으로 우선 배위를 하였다.

#### 감사의 글

본 연구의 재정적인 일부는 한국과학재단 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

## REFERENCES

1. L.I. Maissel and R. Glang, Handbook of Thin Film Technology, Mcgraw-Hill, New York, 1970
2. L.S. Wen, S.W. Qian, Q.Y. Hu, H.W. Zhao, K. Guan, L.S. Fu, B.H. Yu and Q.Q. Yang, "Plasma-Sprayed High Tc Superconductor Coating," *Thin Solid Films*, **152**, L143-145 (1987).
3. B.Y. Tsaur, M.S. Dilorio and A.J. Strauss, "Preparation of Superconducting  $YBa_2Cu_3O_x$  Thin Films by Oxygen Annealing of Multilayer Metal Films," *Appl. Phys. Lett.*, **51**(11), 858-860 (1987).
4. Hyun Soo Park and Deldert E. Day, "Corrosion of Chemically and vacuum Deposited Ag Films on Glass by Wet HCl Vapor," *Solar Energy Materials*, **13**, 419-432 (1986).
5. Hyun soo Park and Delbert E. Day, "Corrosion of Evaporated Ag Films on Glass by Saturated Water Vapor," *Solar Energy Materials*, **13**, 351-365 (1986).
6. F.M. D'Heurle and R. Rosenberg, "Electromigration in Thin Film," Vol. 7, Thin Film Physics, pp. 257-305, Academic Press, New York, 1982.
7. P. Chaudhari, "Hillock Growth in Thin Films," *J. Appl. Phys.*, **45**(10), 4339-4346 (1974).
8. M. Hershkovith, I.A. Blech and Y. Komen, "Stress Relaxation in Thin Films," *Thin Solid Films*, **130**, 87-93 (1985).
9. R. Rosenberg and M. Ohring, "Void Formation and Growth during Electromigration in Thin Films," *J. Appl. Phys.*, **42**(13), 5671-5679 (1971).
10. Richard Zito, "Surface and Grain Boundary Diffusion," *Thin Solid Films*, **60**, 27-31 (1979).
11. A.E.B. Presland, G.L. Price and D.L. Trim, "Kinetics of Hillock and Island Formation during Annealing of Thin Silver Film," in Vol. 3, Progress in Surface Science, pp. 63-96, Pergamon Press, New York, 1973.
12. W.W. Mullins, "Theory of Thermal Grooving," *J. Appl. Phys.*, **28**(3), 333-339 (1957).
13. S.K. Sharma and J. Spitz, "Hillock Formation, Hole Growth and Agglomeration in Thin Silver Films," *Thin Solid Films*, **65**, 339-350 (1980).
14. M.L. Gimpl, A.D. McMaster and N. Fuschillo, "Amorphous Oxide Layers on Gold and Nickel Films Observed by Electron Microscopy," *J. Appl. Phys.*, **35**, 3572-3575 (1964).
15. W.M. Robertson, "Grain Boundary Grooving by Surface Diffusion for Finite Surface Slopes," *J. Appl. Phys.*, **42**(1), 463-467 (1971).
16. A.E.B. Presland, G.L. Price and D.S. Trim, "The Role of Microstructure and Surface Energy in Hole Growth and Island Formation in Thin Silver Films," *Surf. Sci.*, **29**, 435-446 (1972).
17. G.E. Rhead, "Surface Self-Diffusion of Silver in Various Atmosphere," *Acta, Met.*, **13**, 223-226 (1965).
18. D.Y. Lee and H.S. Park, "Humidity Dependence of Electrical Conductivity of Vacuum Evaporated Au Films on Glass," *J. Kor. Ceram Soc.*, **24**(6), 572-578 (1987).
19. Dipak R. Biswas, "Deposition Processes for Films and Coatings," *J. Mat. Sci.*, **21**, 2217-2223 (1986).
20. Vladimir Vand, "A Theory for the Irreversible Electrical Resistance Changes of Metallic Films Evaporated in vacuum," *Proc. Phys. Soc (London)*, **55**, 222-247 (1943).
21. C.R. Tellier, "Effect of Defect Structure on the Electrical Conduction Mechanism in Metallic Thin Films," *Thin Solid Films*, **116**, 113- (1984).
22. W.M. Kane, J.P. Spratt, L.W. Hershinger, "Effect of Annealing on Thin Gold Films," *J. Appl. Phys.*, **37**(5), 2085-2089 (1966).
23. J.R. Lloyd and Nakahara, "Formation and Growth of Voids and/or Gas Bubbles in Thin Films," *Thin Solid Films*, **93**, 281-286 (1982).
24. J.J. Wortman and K.S. Canady, "Influence of Oxygen on the Resistnace of Gold Films," *Appl. Phys. Lett.*, **9**(2), 75-76 (1966).
25. F.J. Bradshaw, R.H. Brandon and G. Wheeler, "The Surface Self-Diffusion of Copper as Affected Environment," *Acta Met.*, **12**, 1057-1063 (1964).
26. Roberts and McKee, Chemistry of the Metal-Gas Interaction, Oxford, 1978.
27. A. Gangulee, "The Structure of Electroplated and Vapor-Deposited Copper Films: 111. Recrystallization and Grain Growth," *J. Appl. Phys.*, **45**, 3749-3756 (1974).
28. V. Valvoda, "X-ray Analysis of Strain in Titanium Nitride Layers," *Thin Solid Films*, **149**, 49-60 (1987).
29. S.K. Halder, Suchitra Sen and S.P. Sen Gupta, "An X-ray Diffraction Profile Analysis of Vacuum-evaporated Copper Films: Normal and Oblique Vapor Incidence," *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **9**, 1867-1879 (1976).
30. Harold Wieder and A.W. Czanderna, "The Oxidation of Copper Films to CuO 0.67," *Phys. Rev., B*, **66**, 816-821 (1962).
31. Suchitra Sen, S.K. Halder and S.P. Sen Guta, "An X-ray Diffraction Line Profile Analysis in Vacuum-evaporated Silver Films," *J. Phys. D Appl. Phys.*, **8**, 1709-1721 (1975).
32. J. Shirokoff and U. Erb, "Measurement of Preferred Orientation in the Silver-Silica Interface," *Thin Solid Films*, **151**, 65-70 (1987).