

CBD 방법에 의한 ZnS 버퍼층 형성의 착화제 농도에 따른 영향

권상직¹, 유인상^{2,a}

¹ 가천대학교 전자공학과

² 가천대학교 화공생명공학과

Effect of the Concentration of Complexing Agent on the Formation of ZnS Buffer Layer by CBD Method

Sang Jik Kwon¹ and In Sang Yoo^{2,a}

¹ Department of Electronics Engineering, Gachon University, Seongnam 13120, Korea

² Department of Chemical and Biological Engineering, Gachon University, Seongnam 13120, Korea

(Received July 20, 2017; Revised August 18, 2017; Accepted September 1, 2017)

Abstract: ZnS was chemically deposited as a buffer layer alternative to CdS, for use as a Cd-free buffer layer in Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ (CIGS) solar cells. The deposition of a thin film of ZnS was carried out by chemical bath deposition, following which the structural and optical properties of the ZnS layer were studied. For the experiments, zinc sulfate hepta-hydrate (ZnSO₄·7H₂O), thiourea (SC(NH₂)₂), and ammonia (NH₄OH) were used as the reacting agents. The mole concentrations of ZnSO₄ and SC(NH₂)₂ were fixed at 0.03 M and 0.8 M, respectively, while that of ammonia, which acts as a complexing agent, was varied from 0.3 M to 3.5 M. By varying the mole concentration of ammonia, optimal values for parameters like optical transmission, deposition rate, and surface morphology were determined. For the fixed mole concentrations of 0.03 M ZnSO₄·7H₂O and 0.8 M SC(NH₂)₂, it was established that 3.0 M of ammonia could provide optimal values of the deposition rate (5.5 nm/min), average optical transmittance (81%), and energy band gap (3.81 eV), rendering the chemically deposited ZnS suitable for use as a Cd-free buffer layer in CIGS solar cells.

Keywords: CIGS, Solar-cell, Buffer layer, Cd-free, ZnS, CBD

1. 서론

Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS)는 박막형 화합물 반도체 태양 전지로서 지금까지 셀 효율이 20% 이상 확보된 유망한 광흡수층 물질이다 [1-4]. 버퍼층은 CIGS 흡수층

상에 ZnO 막을 스퍼터링 방법으로 증착시 프라즈마에 의한 CIGS 층의 손상을 보호하고 또한 p형의 광흡수층 (CIGS 층, 밴드갭 약 1.4 eV)과 n형의 윈도우층 (ZnO, 밴드갭 약 3.3 eV) 사이에 밴드갭 완충 역할을 제공하기 위하여 필요하다. 지금까지 CIGS용 버퍼층으로는 S 화합물질로서 Cd가 도핑된 CdS를 가장 많이 사용하고 있다 [5,6]. CdS는 에너지 밴드갭이 약 2.45 eV인 물질로서 CIGS와 p-n 접합을 형성함으로써 CIGS의 효율을 높이는데 중요한 역할을 한다. 그러나 Cd는 독성이 높은 물질로서 인체에 위험하다는 문제점

a. Corresponding author; isyoo@gachon.ac.kr

Copyright ©2017 KIEEME. 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.

이 있다. CdS를 사용하는 경우 또 하나의 문제점은 에너지 밴드 갭이 2.45 eV 이기 때문에 단파장 대역의 가시광선을 CdS 층이 흡수하여 광전 효율을 감소시키는 문제를 갖고 있다 [7,8]. 따라서 이를 대체하는 신규 물질이 버퍼층으로서 요구되고 있다. CdS를 대체하기 위한 기술로서는 InS 재료를 CBD (chemical bath deposition) 방법으로 성막하는 기술, Zn(S, O, OH) 재료를 CBD 방법으로 성막하는 기술, In_2S_3 재료를 ALCVD (atomic layer chemical vapor deposition) 방법으로 성막하는 기술, (Zn, Mg)O 재료를 ALCVD 방법으로 성막하는 기술 등이 있다 [9-14].

본 연구에서는 CdS를 대체하기 위한 물질로서 ZnS를 CBD 방법으로 형성하는 방법에 대해 기술하였다. 형성된 ZnS 박막에 대해 원자현미경(AFM, Park systems, XE-150)으로 표면의 거칠기를 측정하였으며 광투과도 측정 장비(UV-vis, Cary 100 Cone)를 통해 투과도를 측정하였다.

2. 실험 방법

CBD 방법으로 ZnS 박막을 증착하기 위한 실험 장치는 그림 1에서 보는 바와 같이 물 용기(water bath), 달걀판(hot plate) 및 온도 조절기로 구성된다. ZnS를 증착하기 위한 기판은 ITO (indium tin oxide)가 증착된 소다라임(soda-lime) 유리 기판이다.

유리기판 상에 ITO 막을 입힌 이유는 ZnS 막이 bare 유리에는 잘 흡착되지 않고 ITO 막 상에서는 흡착이 잘 이루어지기 때문이다. ZnS 박막 형성을 얻기 위해 사용된 용액은 세 가지로 구성되었다.

먼저 Zn^{2+} 이온을 얻기 위한 전구체(precursor)로서 ZnSO_4 가 사용되었고, S^{2-} 를 얻기 위한 전구체로서 티오 요소(thiourea)인 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 용액이 사용되었다. 마지막으로 착화제(complexing agent)로서 암모니아수(NH_4OH)가 사용되었다. ITO가 코팅된 유리기판 상에 ZnS 박막을 증착하기 위한 순서는 다음과 같았다.

먼저 ZnSO_4 와 NH_4OH 가 물이 채워진 반응용기 안에 첨가되었다. 동시에 ITO가 코팅된 깨끗한 유리기판을 반응용기 속에 수직 방향으로 집어넣고, 3분 동안 자석 교반기(magnetic stirrer)로 혼합하였다. 그런 다음 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 를 첨가한 후 온도를 달걀판에 의해 80°C 까지 상승시켰다. 이 과정에서 용액은 300 rpm으로 계속해서 stirring 하였다. 이와 같은 CBD 장치의 구성도와 증착시편의 단면구조가 그림 1에 보여 있다.

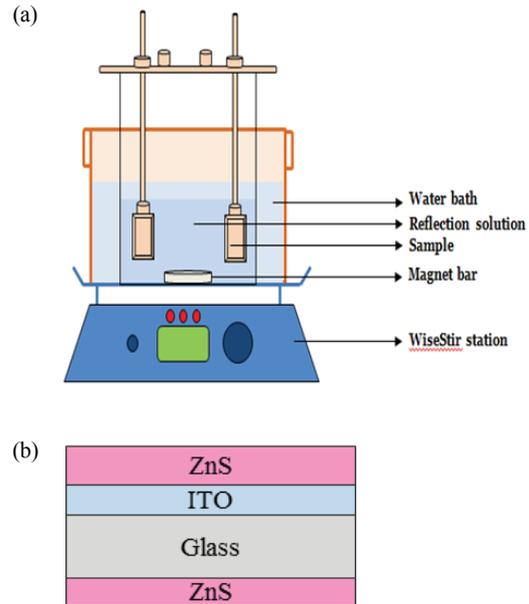


Fig. 1. (a) Configuration of the CBD process setup for ZnS film deposition and (b) cross-sectional structure of the ZnS deposited sample.

3. 결과 및 분석

앞의 실험 장치에서 설명한 CBD 실험 장치를 이용해서 전구체인 ZnSO_4 의 몰 농도를 0.03 M, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 의 몰농도를 0.8 M으로 고정시키고 착화제인 NH_4OH 의 몰 농도를 0.8 M에서 3.5 M까지 변화시켜 가며 ZnS 박막을 증착하였다. 0.03 M의 ZnSO_4 를 만들기 위하여 먼저 0.5 M 농도의 ZnSO_4 모액(mother solution)을 제조하였다. 이를 위해 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 파우더의 1 M 분자량에 해당하는 질량이 278 g이므로 0.5 M에 해당하는 질량인 139 g을 측정하여 1 L의 물에 녹였다. 마찬가지로 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 의 몰농도를 맞추기 위하여 먼저 2 M 농도인 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 모액을 제조하였다. 이를 위해 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 파우더의 1 M 분자량에 해당하는 질량이 76 g이므로 2 M 분자량에 해당하는 152 g을 측정하여 1 L의 물에 녹였다. 이렇게 제조된 모액들과 암모니아수 및 물을 섞어서 전체 용액의 부피를 600 mL가 되도록 조정하였다. 전체 용액에서 ZnSO_4 의 몰 농도를 0.03 M, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 의 몰농도를 0.8 M으로 유지하기 위하여 0.5 M ZnSO_4 모액과 2 M $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 모액의 부피를 각각 36 mL와 240 mL가 되게 하였다. 나머지 324 mL의 부피 중에서 28% NH_4OH 와 물과의 부피비율을 조정함으로써 600 mL 안에 포함된 혼합용액 내에서의 암

모니아수 몰농도를 0.8 M (NH₄OH 60 mL + H₂O 257 mL)에서 3.5 M (NH₄OH 292 mL + H₂O 32 mL)까지 변화시켜서 CBD 증착하였다. CBD 과정에서 ZnS 박막이 얻어지는 메카니즘은 다음과 같이 예상된다. 먼저 80°C의 반응 용기 온도에서 착화제의 사용을 통해 ZnSO₄로 부터 Zn²⁺ 이온이 생성된다. 동시에 SC(NH₂)₂가 용액 속의 OH⁻ 이온과 결합하여 SH⁻가 생성되며 생성된 SH⁻ 이온은 다시 OH⁻ 이온과 이차 반응을 통해 S²⁻와 H₂O로 전환된다. 위의 두 과정에서 생성된 Zn²⁺ 양이온과 S²⁻ 음이온이 결합하여 ZnS가 형성되면서 기판 상에 흡착된다. 이 과정에 관한 반응식을 기술하면 다음과 같다.



ITO가 코팅된 유리기판상에서 암모니아의 몰농도에 따른 ZnS 증착률을 비교하기 위하여 용기(bath)의 온도를 80°C로 고정시키고 자석 막대(bar)를 300 rpm으로 회전시키며 1 사이클 당 10분씩 3 사이클씩 CBD를 반복하였다. 이 때, 각 사이클마다 용액을 새것으로 교체하며 수행하였다. 이는 CBD 과정의 특성상 주어진 용액에서 일정시간이 경과되면 더 이상 박막 증착이 진행되지 않는 자체 정지(self-limiting) 현상이 발생하기 때문이다. 따라서, 주어진 용액 및 온도 조건에서 증착되는 박막의 최대 두께는 한정되며 원하는 두께를 얻기 위해서는 CBD 과정을 반복해야 한다.

그림 2는 암모니아수의 몰농도에 따라 CBD 증착된 ZnS 박막의 두께를 α-step으로 측정하여 증착률을 구한 결과의 그림을 보여준다. 그림에서 보면, 암모니아수의 농도 3 M까지는 ZnS의 증착률이 거의 선형적으로 증가하다가 3 M 이후에는 다시 감소함을 볼 수 있다. 이는 낮은 암모니아수의 농도에서는 Zn²⁺ 이온의 농도가 상대적으로 높아서 비균질 과정(heterogeneous process)에 의해 표면 상에서 이온과 이온 간의 반응이 발생하여 증착률이 증가하는 것으로 여겨진다. 반면, 암모니아수의 농도가 일정 농도이상으로 높아지면 Zn²⁺ 이온의 농도가 상대적으로 낮아지고 균질과정(homogeneous process)에 의해 용액 상에서 먼저 콜로이드 형태의 입자들이 형성되어 응집된 다음 표면

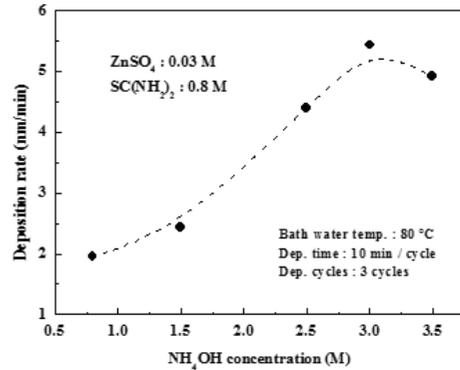


Fig. 2. The deposition rate of ZnS films with different NH₄OH solution concentrations.

에 흡착됨으로써 두께 증가가 둔화하는 것으로 보인다. 이러한 균질과정은 초기 단계에서는 기판상에 연속적인 박막이 형성되지 않은 비 박막 상(non-film phase)에서 시작하여 증착시간이 증가하기 시작하면 박막의 두께가 증가하는 준 선형상(quasi-linear phase)를 거치고, 일정시간이 지나면 더 이상 박막두께가 증가하지 않는 포화 상(saturation phase)에 접어드는 것으로 예상된다. 결과적으로 암모니아수에 의한 착화제의 농도를 적절히 조절하여 자유로운 Zn²⁺ 이온의 농도를 조절함으로써 ZnS 석출(precipitation)의 발생을 제어할 수 있게 된다.

CBD 증착된 ZnS 박막들에 대해 우선 육안으로 측정된 사진들을 그림 3에 나타내었다.

전체적으로 ZnS 박막은 투명하게 나타났는데 암모

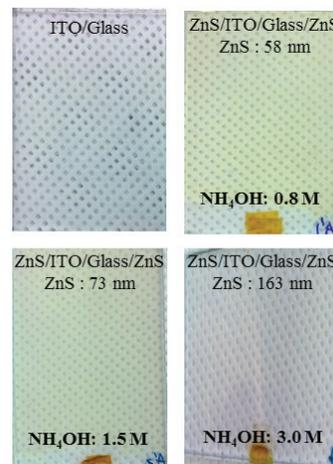


Fig. 3. The photos of ZnS films deposited on the ITO/glass with different NH₄OH solution concentrations.

니아수의 농도가 0.8 M과 1.5 M인 경우는 증착된 ZnS 박막의 색깔이 다소 초록색과 푸른색 범위에서 나타났으며 3.0 M인 경우는 ZnS가 증착되지 않은 ITO/glass 시편과 유사한 색깔을 나타내었다. 이들 시편에 대해 가시광 영역(300~800 nm)에서의 투과도를 측정된 결과가 그림 4에 보여 있다.

그림 4의 투과도에 의하면 암모니아수가 0.3 M과 1.5 M인 경우는 유사한 경향의 투과도를 보여주고 있는데 그림에서 보는 바와 같이 가시광의 파장이 400 nm에서 500 nm인 범위에서 투과도가 현저히 떨어지는 것을 볼 수 있다. 또한 암모니아수의 농도가 3.0 M인 경우는 ITO/glass 시편의 경우와 유사한 경향의 투과도 그래프를 보여 주는데 이와 같은 결과는 그림 3의 육안측정 결과와 매우 비슷하다. 또한 그림 4의 그래프에서 1.5 M인 경우가 0.8 M인 경우에 비해 전반적으로 투과도가 낮게 나타났는데 이는 1.5 M의 경우의 두께가 73 nm로서 0.8 M의 경우의 58 nm에 비해 두껍기 때문으로 여겨진다. 그런데 두께가 가장 높은 3.0 M인 경우 투과도는 다시 크게 증가하는 것으로 나타났다. 이는 박막의 투과도가 두께에 따라 빛의 간섭 현상이 달라지며 따라서 특정 두께에서 반사가 최소가 되는 현상이 발생하기 때문인 것으로 보인다. 이 특정 두께는 막의 굴절률과 밀접한 관련이 있으며 굴절률 또한 빛의 파장에 따라 변하기 때문에 매우 복잡한 인요인이 작용한다. 그림 4의 투과도 그래프에서 특히 빛의 파장이 400~500 nm 범위에서 0.8 M과 1.5 M으로 증착된 ZnS 박막의 투과도가 저하되는 것도 이러한 현상들과 관련이 있을 것으로 추정되며 이에 관해서는 보다 추가적인 실험 및 측정 분석이 필요할 것이다.

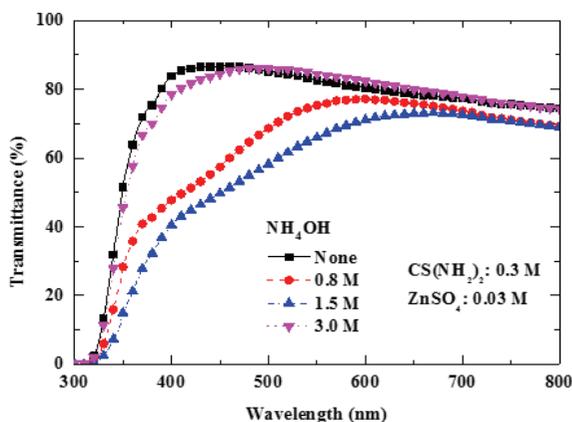


Fig. 4. Transmittance of the ZnS films with different NH_4OH mole concentrations.

Beer-Lambert 법칙 [15]에 의하면, 투과도와 박막의 흡수계수와 관계가 다음 식으로 주어진다.

$$T = e^{-\alpha d} \quad (4)$$

여기서 α 는 광학적 흡수계수이며 d 는 박막의 두께이다. 또한 α 는 반도체 물질의 에너지 밴드갭 E_g 와는 다음과 같은 관계로 주어진다.

$$\alpha h\nu = k(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (5)$$

여기서 k 는 상수이며 n 은 직접 반도체인 경우 1로 주어지는 상수이다 [16]. 식 (5)에 의해 $h\nu$ 를 x-축으로 하는 $(\alpha h\nu)^2$ 값의 그래프를 그리면 x-축의 절편으로부터 물질의 에너지 밴드갭 E_g 값을 얻을 수 있다. 즉, 그림 4의 투과도 그래프로부터 주어진 두께 d 의 박막에 대해 식 (4)의 관계에 의해 주파수(ν)에 따른 흡수계수 α 의 값을 계산할 수 있으며 이를 $h\nu$ 대 $(\alpha h\nu)^2$ 관계 그래프로 다시 그리면 그 x-축 절편으로부터 E_g 값을 구할 수 있게 된다. 이런 과정을 통해 암모니아수의 몰 농도에 따른 ZnS 박막의 E_g 값의 계산 결과를 그림 5에 나타내었다.

그림 5의 결과를 보면 ZnS 박막의 에너지 밴드갭은 암모니아수의 몰 농도에 거의 관계없이 약 3.8에서 3.9 eV에 해당함을 알 수 있다. 이는 CdS가 갖는 에너지 밴드 갭인 2.4 eV에 비해 훨씬 높은 값으로서 CIGS 태양전지의 버퍼층으로써 광흡수 효율을 높이는 데 CdS 보다 더 유리하게 작용할 것으로 기대 된다.

CIGS 태양전지의 버퍼층으로써 ZnS 박막의 표면

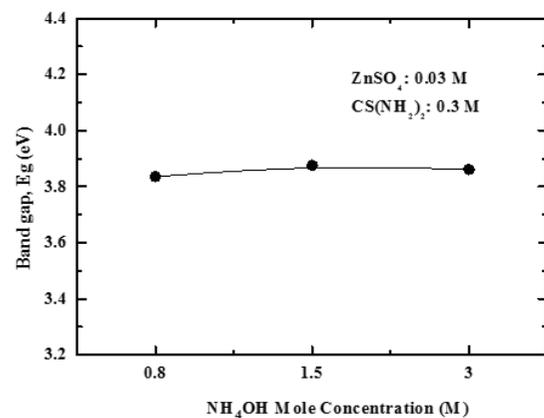


Fig. 5. Energy bandgap of the ZnS films with different NH_4OH mole concentrations.

평탄도는 셀 효율에 영향을 주는 하나의 중요한 변수가 된다. CIGS 흡수층은 일반적으로 열증착법이나 스퍼터링 증착후 RTP 어닐링법에 의해 이루어지는데, 이때 결정화된 CIGS 흡수층의 두께는 대략 1.5 내지 2.0 μm 의 두께를 가지며 표면의 거칠기가 매우 커서 버퍼층이 없을 경우 계면에서의 전자-전공쌍 재결합에 의한 효율손실이 크게 발생한다. 그렇기 때문에 버퍼층에 의해 표면 거칠기를 완화시켜 재결합 효과를 줄일 수 있어야 한다. 이를 위해서는 CIGS 흡수층 위에 증착되는 버퍼층이 매우 균일하게 증착되어야 흡수층의 굴곡을 따라 완만하게 증착될 수 있다. 이를 위해서는 버퍼층의 표면 거칠기가 가능한 작아야 한다. 암모니아수의 몰

농도에 따라 CBD 방법으로 증착된 ZnS 박막들에 대해 원자현미경(atomic force microscopy, AFM)을 사용하여 표면 상태를 분석한 결과가 그림 6에 보여 있다. 각 사진에 대한 표면 거칠기(surface roughness)의 측정결과 암모니아수 몰 농도가 0.3 M, 1.5 M 및 3.0 M인 경우에 대해 각각 17.3 nm, 19.3 nm 및 13.7 nm로 나타났다. 즉, 암모니아수 몰 농도가 3.0 M인 경우가 다른 경우에 비해 증착 두께가 두꺼움에도 불구하고 표면 거칠기 면에서 매우 낮게 나타났다.

AFM 측정시 0.3 M 조건의 시편을 택한 것은 이 조건이 ZnS 박막이 형성되는 최소의 암모니아 수 몰 값으로서 증착률이 최대인 3.0 M 인 경우와 비교하기 위해서 이다. 결과에서와 같이 3.0 M의 조건으로 증착된 ZnS 박막이 표면 거칠기가 가장 낮기 때문에 CIGS 태양전지의 버퍼층으로 적용하였을 경우 박막의 연속적 도포성이 양호하여 태양전지의 효율 향상에 유리할 것으로 보인다.

결론적으로 말하면, CBD 방법으로 ZnS 박막을 형성한 경우, 전구체인 ZnSO_4 와 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 및 착화제인 NH_4OH 의 몰 농도를 최적화시키면 CIGS의 버퍼층으로서 CdS 대비하여 우수한 특성을 가질 것으로 예상되었다. 특히 증착률, 투과도 및 에너지 밴드갭 측면에서 CIGS의 버퍼층으로 적용하기에 적합한 것으로 나타났다. ZnS의 최적화를 통해 유해한 특성을 갖는 Cd가 배제된 친환경적인 버퍼층의 제조가 가능할 것으로 기대된다.

4. 결론

CBD 방법을 이용한 ZnS 증착실험 결과들로부터 CIGS의 버퍼층으로 Cd가 없는 박막으로 ZnS가 적합하게 적용될 수 있을 것으로 예상되었다. 특히, 전구체인 ZnSO_4 의 몰 농도를 0.03 M, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 의 몰농도를 0.8 M으로 고정시키고 착화제인 NH_4OH 의 몰 농도를 0.3 M에서 3.5 M까지 변화시키는 실험을 진행해 본 결과 NH_4OH 를 3.0 M로 하였을 경우가 증착률이 약 5.5 nm/min으로 가장 높게 나타났으며 가시광 영역에서의 평균 투과율도 약 81%로 가장 높게 나타났다. 에너지 밴드갭도 약 3.86 eV로서 오히려 CdS의 경우에 비해 훨씬 적합한 값을 가지는 것으로 나타났다. 표면 거칠기는 2.5 M의 경우에 비해서는 다소 높게 나타났으나 다른 조건의 경우에 비해서는 가장 양호한 값으로 나타났다.

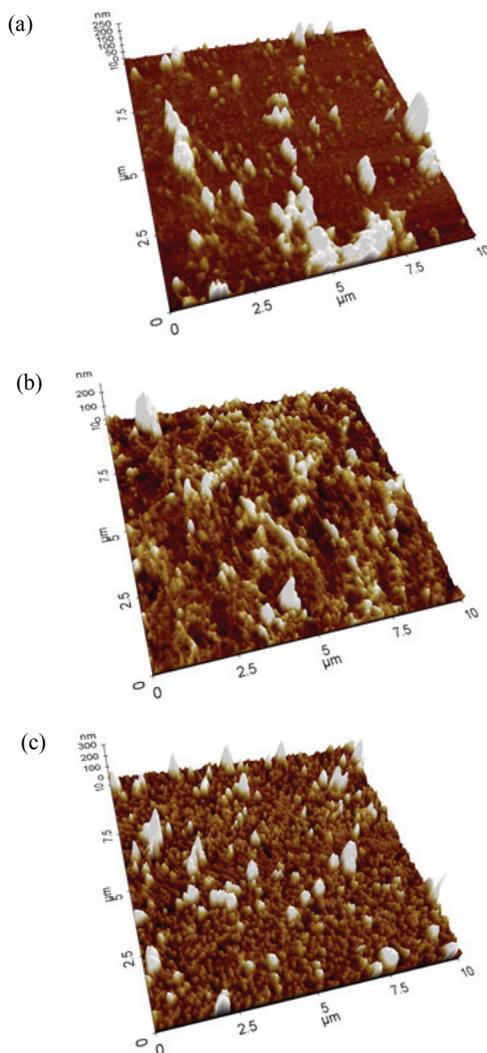


Fig. 6. Atomic force microscopy measurements of the ZnS films with NH_4OH mole concentrations : (a) 0.3 M, (b) 1.5 M, and (c) 3.0 M.

감사의 글

본 논문은 한국 연구재단 기초연구사업(No. 2015R1D1A1A0105850) 및 산업통상자원부 디스플레이 장비부품 전문인력양성사업(N0001415)으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, and M. Powalla, *Prog. Photovoltaics*, **19**, 894 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1002/pip.1078>]
- [2] K. Kushiya, M. Ohshita, I. Hara, Y. Tanaka, B. Sang, Y. Nagoya, M. Tachiyuki, and O. Yamase, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **75**, 171 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00144-7](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00144-7)]
- [3] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald, and H. W. Schock, *J. Appl. Phys.*, **73**, 2902 (1993). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.353020>]
- [4] F. Jacob, N. Barreau, S. Gall, and J. Kessler, *Thin Solid Films*, **515**, 6028 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.052>]
- [5] J. M. Doña and J. Herrero, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 4081 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1838140>]
- [6] R. Ortega-Borges and D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3464 (1993). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2221111>]
- [7] O. L. Arenas, M.T.S. Nair, and P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.*, **12**, 1323 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0268-1242/12/10/022>]
- [8] T. Negami, T. Aoyagi, T. Satoh, S. Shimakawa, S. Hayashi, and Y. Haskimoto, *Proc. Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2002* (IEEE, New Orleans, 2002). p. 656. [DOI: <http://doi.org/10.1109/PVSC.2002.1190650>]
- [9] T. Nakada, M. Hongo, and E. Hayashi, *Thin Solid Films*, **431**, 242 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00265-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00265-7)]
- [10] Q. Liu, M. Guobing, and A. Jianping, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 5711 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.03.059>]
- [11] S. Siebentritt, *Sol. Energy*, **77**, 767 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.06.018>]
- [12] J. M. Doña and J. Herrero, *Thin Solid Films*, **268**, 5 (1995). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)06738-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)06738-8)]
- [13] F. Göde, C. Gümüş, and M. Zor, *J. Cryst. Growth*, **299**, 136 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.10.266>]
- [14] C. Gümüş, C. Ulutaş, R. Esen, O. M. Özkendir, and Y. Ufuktepe, *Thin Solid Films*, **492**, 1 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.06.016>]
- [15] J.D.J. Ingle and S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis* (Prentice Hall, New Jersey, 1988) p. 69.
- [16] A. Antony, K. V. Murali, R. Manoj, and M. K. Jayaraj, *Mater. Chem. Phys.*, **90**, 106 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.10.017>]