

기판온도 및 스퍼터가스에 따른 ZnO 박막의 우선배향성, 화학조성, 물리적특성 변화

김병진 · 조남희

인하대학교 무기재료공학과

(1997년 11월 18일 접수)

Effects of Substrate Temperature and Sputter Gas on the Physical Characteristics, Chemical Composition and Preferred Orientation of ZnO Thin Films

B. J. Kim and N.-H. Cho

Dept. of Ceramic Engineering, Inha University

(Received November 18, 1997)

요약

고주파 마그네트론 스퍼터법으로 ZnO박막을 증착하였으며, 기판온도(R.T.-500°C)와 스퍼터 가스의 변화(O₂/Ar=0-50%)에 따른 증착된 박막의 결정성, 미세구조, 화학조성, 그리고 광학적특성을 조사하였다. 기판온도 500°C에서 순수한 아르곤가스를 스퍼터가스로 사용하는 경우와, 상온의 기판온도에서 산소-아르곤 혼합가스(O₂/Ar=2%)를 이용하여 제조된 박막은 강한 (002) 우선배향성을 나타낸다. (002) 우선배향된 박막의 화학조성, 밴드갭, 그리고 충진밀도는 Zn/O=1.01, 3.3eV, 그리고 98%이었다.

ABSTRACT

ZnO thin films were prepared by rf-magnetron sputter at various conditions. Crystallinity, microstructure, chemical composition, and optical properties of the films were investigated as functions of substrate temperature (R.T.-500°C) and sputter gas (O₂/Ar=0-50%). ZnO thin films grown at 500°C with sputter gas of pure argon as well as at R.T. with sputter gas of a mixture of argon & oxygen(O₂/Ar=2%) exhibit a strong tendency of (002) preferred orientation, compared with a considerable random orientation at the other conditions. The thin films with (002) preferred orientation has a chemical stoichiometry of Zn/O=1.01, a band gap of 3.3eV, and a packing density of 98%, respectively.

Key words : ZnO thin film, Rf-magnetron sputter, Preferred orientation, Chemical stoichiometry.

I. 서 론

ZnO 박막은 표면탄성파 소자¹⁻⁵⁾, 공진기⁶⁾, 투명전도막, 광학소자⁷⁻⁹⁾와 센서^{10,11)}등으로 응용되고 있다. 이를 박막은 스퍼터^{12,13)}, 이온플레이팅, 화학기상법(CVD) 등의 증착방법에 의해 제조되고 있으며, 특히 스퍼터법은 장치가 단순하며, 높은 증착율(0.5-5 μm/min), 낮은 기판온도(~100°C), 그리고 넓은 증착면적 등의 이점을 갖는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 표면탄성파 소자로 이용되는 ZnO 박막은 C축 우선배향성, 높은 비저항 및 균일한 표면형상 등의 물성이 요구되며, 이와같은 박막을 얻기위해 사파이어, 다이아몬드/실리콘 등의 기판 위에서 증착

을 시도하고 있다. 또한, 광학소자나 센서로의 응용에는 높은 전기전도성을 갖는 ZnO 박막이 요구되며, 이를 위하여 증착후 열처리와 특정원소의 첨가에 의한 전하운반자 농도 및 미세구조 제어가 시도되고 있다. 이와같이 응용분야에 따른 서로 상반되는 요구조건 때문에, ZnO 박막의 증착공정변수가 배향성, 미세구조, 그리고 전기적 광학적특성에 미치는 영향은 학계 및 산업계에서 많은 관심을 모으고 있다.

ZnO 박막에 대한 많은 연구와 응용에도 불구하고, 증착공정변수가 ZnO 박막의 결정성 및 미세구조에 미치는 영향과 물리적특성과의 상관관계 등에 대한 규명은 아직까지 미흡한 실정이다.^{1,7,14)}

본 실험에서는 실용성이 큰 고주파 마그네트론 스퍼터법을 이용하여 ZnO 박막을 증착시, 증착면수가 박막의 결정성, 미세구조, 박막의 화학조성 변화에 미치는 영향과 이들의 광학적 특성을 조사하였으며, 이들의 상관관계를 고찰하였다. 특히, 증착공정변수로 R.T.-500°C 범위의 기판온도와 O₂/Ar=0-50%의 스퍼터가스 변화를 선택하였으며, 이를 변수에 따른 박막의 화학조성(Zn/O 비), 우선배향성, 그리고 광투과성 등을 고찰하였다.

II. 실험방법 및 분석방법

Fig. 1은 본 연구에서 사용한 rf-magnetron 스퍼터장치의 개략도이다. 증착 전에 확산펌프를 이용하여 10⁻⁶ torr의 챔버 진공도를 유지시킨 후 Ar-O₂ 혼합가스를 스퍼터가스로 사용하고자 챔버 내로 주입시켰다. 타겟과 기판과의 거리 4.5 cm, O₂/Ar의 유입비 0%-50%, 증착 진공도 3mtorr, 예비 스퍼터시간 10분, 기판의 온도 R.T.-500°C, rf의 인가전력 50-250W의 조건에서 ZnO 박막을 증착시켰다. 구체적인 박막공정변수를 Table 1에 요약하였다.

증착한 박막두께 측정은 Ellipsometer(Plas-Mos SD 2302)를 사용하였으며, SEM을 이용한 박막판단면 조사에 의해 Ellipsometer로 측정한 박막의 두께를 보정하였다. ZnO 박막의 결정성, 우선배향성은 박막용 X-선

Table 1. Deposition Conditions of the ZnO Thin Films

| Deposition parameter | Experimental range |
|---------------------------|--|
| Target(2" × 1/6") | ZnO(99.9%) |
| Substrate | slide glass |
| Sputter power(watt) | 50-250(rf) |
| Sputter gas | Ar, Ar-O ₂ (O ₂ /Ar=0-50%) |
| Background pressure(torr) | 10 ⁻⁶ |
| Working pressure(torr) | 10 ⁻³ |
| Substrate temperature(°C) | R.T.-500 |

회절분석기(Philips사의 PW3719)를 이용하였다. 분석조건은 기속전압 40kV, 입사빔의 각도 1.5°, Cu 타겟, 주사속도 0.08°/sec, 2θ는 20-60°이었다.

증착된 박막의 표면형상을 분석하기 위해 주사전자현미경(Hitachi, X-650)을 이용하였다.

ZnO 박막의 광학적 투과율을 UV-Visible Spectrometer(UV-2401)을 사용하여 측정하였다. 박막을 증착시키지 않은 유리기판을 기준시편으로 사용하여 투과율과 밴드갭을 계산하였으며, 변형포락선법(Modified Envelop Method)^{15,16)}을 이용하여 박막의 굴절률과 충진밀도를 계산하였다.

증착된 ZnO 박막의 화학조성분석은 RBS(Rutherford Backscattering Spectroscopy) 기법을 사용하였으며, RUMP 프로그램을 이용한 시뮬레이션에 의해 박막의 화학조성을 구하였다. 이때 오차는 약 3%이다.

III. 결과 및 고찰

3.1. 박막성장

Fig. 2는 기판온도와 인가전력에 따른 박막의 두께를 나타내고 있다. 본 실험조건에서 1시간 동안 증착된 박막은 인가전력이 50에서 250 W로 증가함에 따라 두께가 0.1로부터 1 μm까지 증가하였다. 인가전력이 3배(50-150 W) 또는 5배증가(50-250 W)할때, 두께가 2,000 Å으로부터 6,000 Å와 10,000 Å의 두께로 증가하여 각각 3배와 5배로 증가하고 있음을 관찰할 수 있다. 즉 본 실험조건에서 박막두께는 인가전력에 선형적인 변화를 나타내었다. 사용한 온도범위의 기판온도는, 가해준 인가전력하에서, 증착된 박막의 두께에는 큰 영향을 미치지 않았다.

아르곤과 산소의 혼합가스를 스퍼터가스로 사용할 경우, 산소의 함유량이 증가할수록 박막의 두께는 감소하였다(Fig. 3). 특히, 약 20% 산소를 함유한 스퍼터가스를 사용할 경우, 생성된 박막의 두께는 순수한 아르곤가스를 사용한 경우의 약 40%에 해당하였다. 스퍼터링시, 산소의 분압비에 따른 박막두께의 차이는 스퍼터가스내

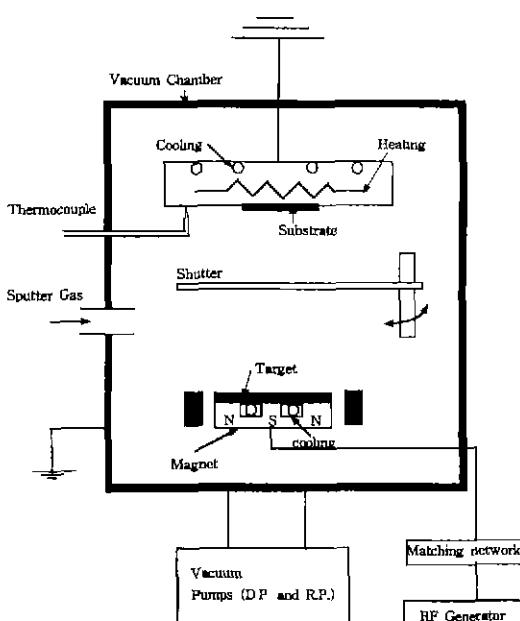


Fig. 1. Schematic diagram of the RF magnetron sputter system.

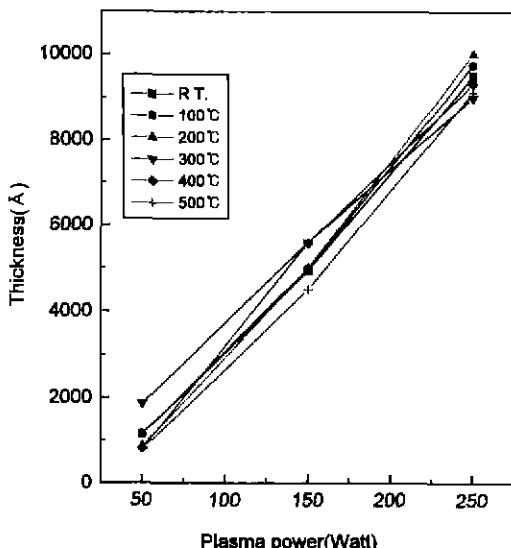


Fig. 2. Thickness of the films as functions of plasma power and deposition temperature. The films were grown for 1 hour at each condition.

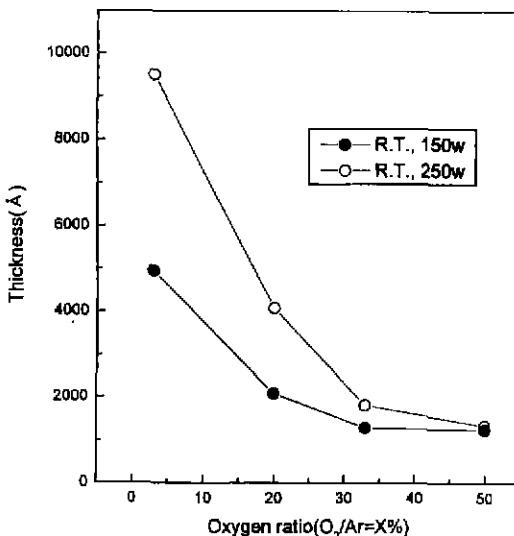


Fig. 3. Thickness of the films as a function of sputter gas. The films were grown for 1 hour at each condition.

의 산소이온들이 스퍼터과정, 스퍼터입자들의 기판으로의 전달과정에 미치는 영향때문으로 여겨진다. 즉 아르곤과 산소의 이온화에너지는 각각 15.76 eV과 13.61 eV이며, 아르곤에 비해 산소의 낮은 이온화에너지를 통해 타겟에 도달한 이온화된 입자중에 산소량이 증가하여 스퍼터율이 감소할 것이며, 증착과정중 스퍼터된 Zn가 이온화된 산소와 결합하여 Zn-O의 결합체 등의

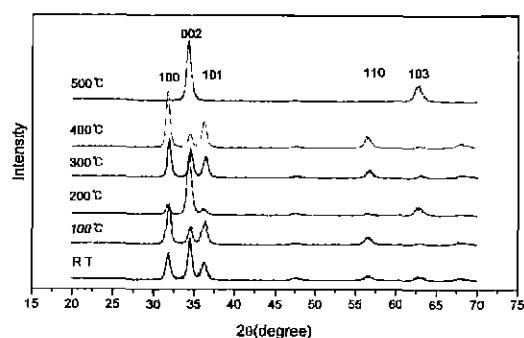


Fig. 4. XRD curves of the films as a function of deposition temperature. The films were deposited with a sputter power of 250 W and argon sputter gas.

원자응집체(aggregates)가 증가할 것이다.¹⁷⁾ 이와같은 요인은 박막의 증착속도와 결정성 저하를 유발하며, 특히 산소분압비가 20% 이상으로 증가할수록 이러한 현상이 크게 작용했을 것으로 판단된다.

3.2. 박막의 결정성, 미세구조, 화학조성

Fig. 4는 250 W 인가전력에서 R.T.-500°C의 기판온도범위에서 제조된 ZnO 박막의 XRD 회절패턴을 나타낸 것이다. 상온으로부터 400°C까지의 기판온도 조건에서 제조된 ZnO 박막은 002, 101, 100, 102 회절피크가 관찰되고 있으며, 500°C의 기판온도를 사용하여 제조된 박막은 (002) 결정면이 기판에 평행하게 놓이는 C축 우선배향성을 보이고 있다. 이를 회절피크들에 상관된 결정면들은 다른 면들과 비교하여 충진밀도(단위 면적당 격자점 갯수)가 높으며, 이를 결정면이 박막과 기판사이의 경계면에, 핵생성시, 평행하게 놓일경우, 입자의 자유에너지(interfacial free energy) 감소가 ZnO 박막내의 우선배향성 발생에 큰 역할을 하고 있음을 유추할 수 있다.^{18,19)} 또한 기판온도가 500°C로 높아짐에 따라서 (002)의 특정 결정면만이 선택되어 나타남을 볼 수 있으며, 이 결정면은 Fig. 5에서 보이듯이 충진밀도가 가장 높은면에 해당한다. 따라서 상대적으로 높은 기판온도에 기인한 높은 표면이동도에 의해 표면에너지가 가장 낮은 최밀충진면을 따라 성장한 것으로 판단된다. Fig. 6은 스퍼터가스로 O₂/Ar=0-50%를 사용하고 250 W 인가전력과 R.T.에서 증착한 박막의 XRD 회절패턴을 나타내고 있다. 스퍼터가스로서, 순수한 아르곤가스를 사용하는 경우로 부터 2% 이내의 소량의 산소가 함유될 경우, (100), (002), (101) 결정면이 우선배향된 ZnO 박막으로부터 (002) 결정면이 우선배향된(C축 우선배향성) 박막으로 변화를 보이고 있

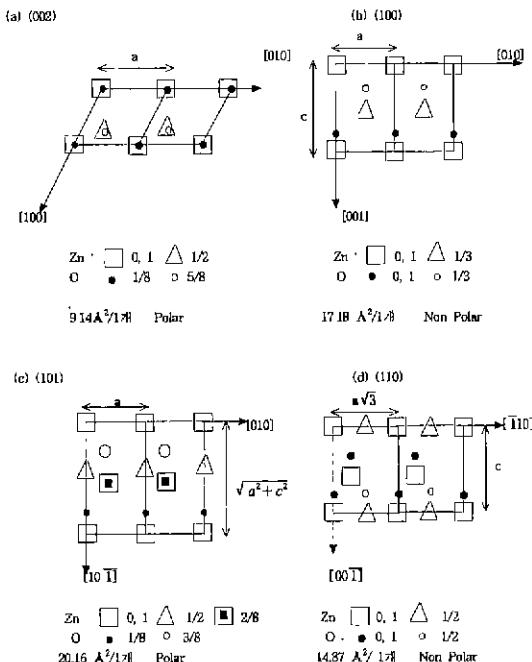


Fig. 5. Atomic arrangement and packing density of the crystallographic planes of ZnO system. ($a=3.2498 \text{ \AA}$, $c=5.2866 \text{ \AA}$)

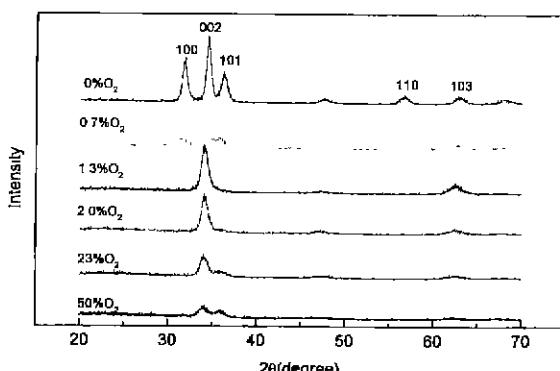


Fig. 6. XRD curves of the films as a function of sputter gas. The films were deposited at room temperature with a sputter power of 250 W.

으며, 산소의 함유량이 20% 이상인 경우는 (002) 피크와 함께 점차로 (101) 피크의 강도가 미소하나마 증가하며 동시에 결정성이 급격히 감소한다. 250 W 인가전력, R.T. 기판온도, $O_2/Ar=0\text{-}50\%$ 스퍼터가스를 이용하여 제조된 박막으로 부터 얻은 XRD 회절패턴의 (002) 피크 반가폭을 Fig. 7에 나타내었다. 스퍼터가스 내의 산소함유가 20% 이상일 경우, 제조된 박막의 결정성은 급격한 저하를 나타내었다. 이는 스퍼터가스내에

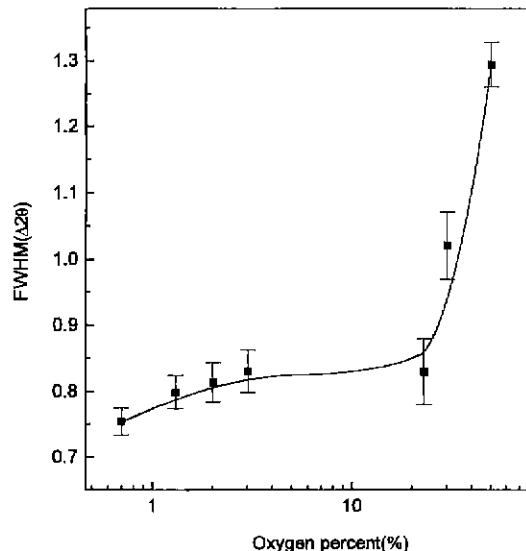


Fig. 7. FWHMs of the XRD peaks shown in Fig. 6. Oxygen ratios of the sputter gases ($O_2/Ar=X\%$) were represented along the horizontal axis.

서 산소함유가 증가하면서, 타겟 화합물의 구성원소에 따른 스퍼터효율의 차이에 기인한 박막의 화학양론 변화와 입자배향성 변화에 따른 결정성 저하가 발생하는 것으로 여겨진다. 이와같은 스퍼터가스에 따른 박막의 구조적 특성은 아래의 박막화학조성 분석결과와 함께 고찰하겠다.

Fig. 8은 250 W 인가전력, R.T. 기판온도, $O_2/Ar=0\text{-}50\%$ 스퍼터가스를 이용하여 제조된 다결정 ZnO 박막으로부터 얻은 주사전자현미경 사진이다. 스퍼터가스로 산소를 함유한 경우는 순수한 아르곤만 사용한 경우에 비해 입자성장이 억제되었으며, 비교적 균일한 입경을 갖는 미세구조를 나타내었다. 이는 스퍼터가스내 산소의 함유로 인해 핵생성밀도가 증가하여 보다 균일하고 치밀한 박막을 형성한 것으로 판단된다. Fig. 9는 스퍼터가스로 순수한 아르곤을 사용한 경우와 2%의 산소를 함유하여 제조된 박막의 과단면을 나타내고 있으며, 기판에 수직한 방향으로 박막의 성장을 관찰할 수 있다. 순수한 아르곤을 사용한 경우의 과단면은 기판에 수직한 방향으로 다양한 결정면들이 놓이는 입자성장을 나타내며, 산소가스를 함유한 경우는 뚜렷한 주상모양(C축 우선배향성)의 과단면을 관찰할 수 있다.

증착된 박막으로부터 얻은 RBS결과를 Fig. 10에 나타내었다. 250 W의 인가전력에서 증착한 박막의 경우, $O_2/Ar=0\text{-}30\%$ 범위의 스퍼터가스 조성비에서 Zn/O의 비율이 0.9에서 1.25를 나타내었다. 앞절에서 언급한 우선배향성이 우수한 $O_2/Ar=2\%$ 조성의 스퍼터가스를 이용하여

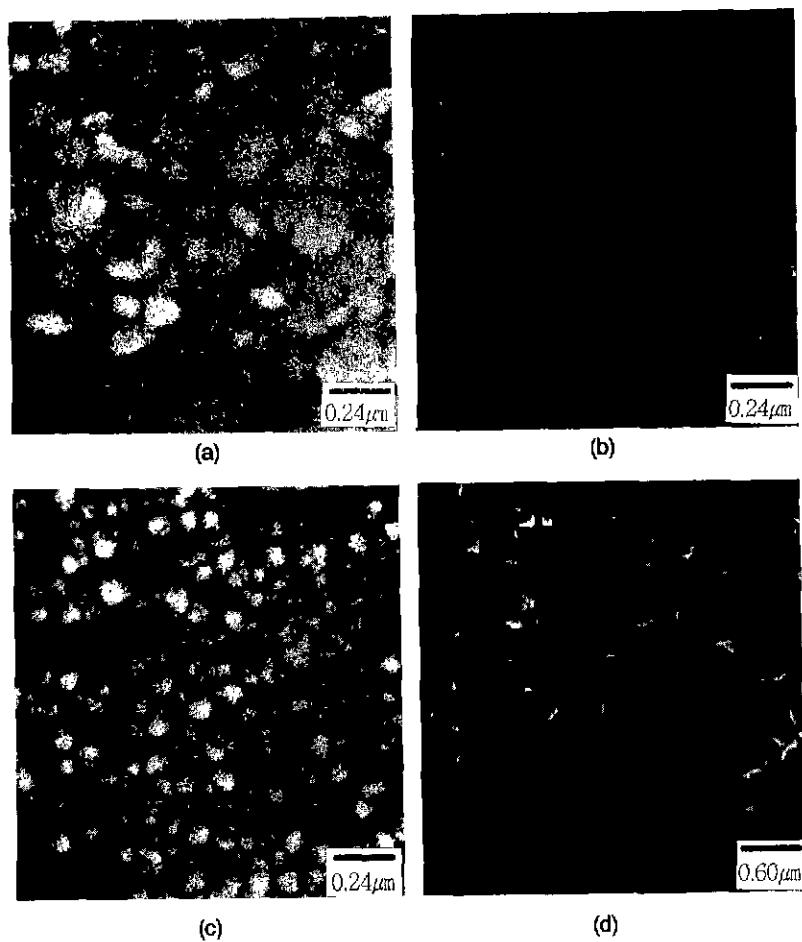


Fig. 8. SEM view of the films. The films were deposited at R.T. for 1 hour with a sputter power of 250 W. Oxygen ratios of the sputter gases were (a) 0.7%, (b) 2%, (c) 50% and (d) 0%, respectively.

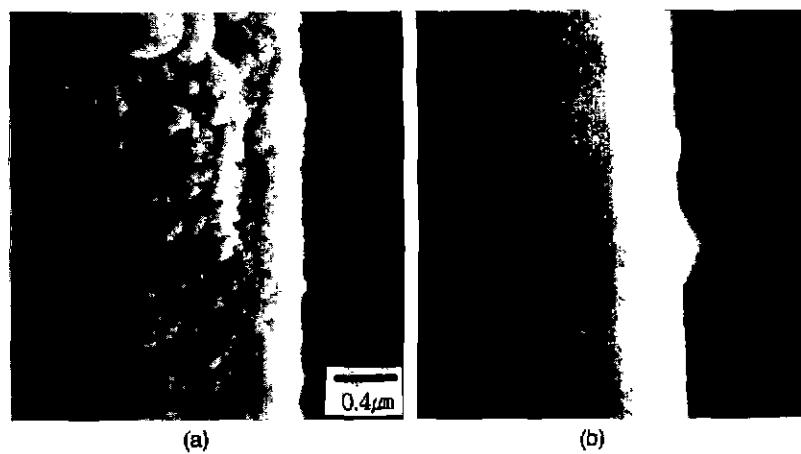


Fig. 9. Cross-section view of the films. The films were deposited at R.T. for 1 hour with a sputter power of 250 W. Oxygen ratios of the sputter gases were (a) 0% and (b) 2%, respectively.

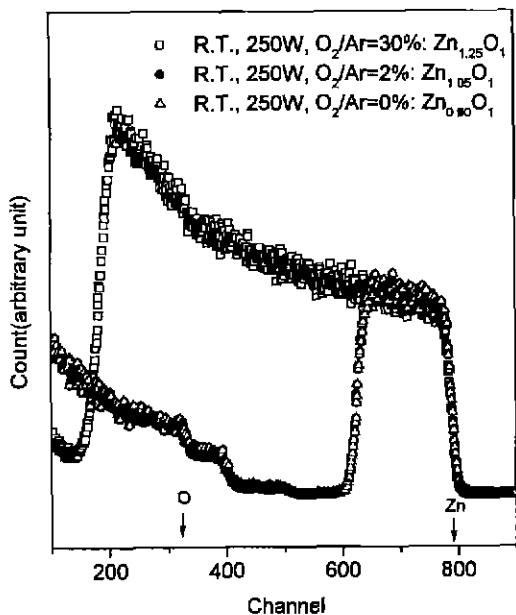


Fig. 10. RBS spectra of the films. The films were grown at R.T. for 1 hour with a sputter power of 250 W. Various sputter gas mixtures were applied for the growth of the films.

증착된 박막의 경우, Zn와 O의 비가 1.05:1로 거의 정량적인 조성을 보였다. 스퍼터가스내의 소량의 산소함유(2%)는 거의 정량적인 화학조성을 갖는 박막을 형성하게 하며, 산소함유가 점차로 증가하였을 경우는 Zn과잉의 박막 화학조성이 나타나고, Fig. 7에서 보이듯이 앞절에서 서술된 박막의 결정성이 감소하는 것으로 판단된다. 박막 내의 화학조성으로부터, 플라즈마내의 Ar⁺이온과 O⁻이온의 타겟충돌에 따른 스퍼터과정에서 전체적인 스퍼터 효율(yield)뿐 아니라, Ar⁻, O⁻이온은 O과 Zn에 대해서 각각 선택적 스퍼터효과를 나타내는 것으로 여겨진다. 이러한 타겟 스퍼터과정은 박막의 조성에 영향을 미치게 되며 박막의 결정성 및 미세구조가 영향을 받는 것으로 생각된다. 핵생성 밀도가 큰 경우에는 임계 핵반경이, 핵생성밀도가 작은 경우에 비하여, 작으며 핵과 기판사이의 입자 자유에너지가 핵생성 자유에너지(ΔG_f)의 전체변화에 중요한 역할을 하게 되는 것으로 여겨진다. 즉 입자에너지를 최소화할 수 있는 최충진밀도를 갖는 (002)면이, 극성면임에도 불구하고, 비교적 정량적인 화학조성에 기인하여, 기판에 평행하게 배향하게 된다. 반면에 임계핵반경이 크거나 비정량적인 경우에는, 밸크 자유에너지 차이가 핵생성 및 성장에 점차로 중요한 역할을 하게되어, 박막 핵과 기판사이의 입자로서 (002), (110), (101), (103) 등의 면이 나타나는 것으로 여겨진다.

3.3. 박막의 물리적특성

Fig. 11은 250 W 인가전력, R.T. 기판온도, O₂/Ar=0-50% 범위의 스퍼터가스를 이용하여 증착한 박막의 광학적 투과율을 나타낸다. (002) C축 우선배향성이 뚜렷이 나타나는 박막의 경우가 여러면이 함께 나타나는 박막에 비해 높은 투광성을 나타내었다. 순수한 아르곤을 사용한 경우의 밴드갭은 3.25 eV이며, 스퍼터가스에 산소가 함유된 경우가 3.3 eV을 나타내고 있었다.^{20,21)} 밴드갭 변화(shift)는 ZnO 박막의 결정성 및 박막내의 응력에 따르며, 화학조성분석에서 정량적인 조성을 갖는 2% 산소 함유조건의 박막이 투명성이 우수하며, 별크 ZnO의 밴드갭과 동일한 3.3 eV을 나타내었다.

광투과 스펙트럼을 이용한 간접적인 방법으로부터 아래식에 의하여 박막의 밀도를 구하였다.^{15,16)}

$$f \frac{n_b^2 - n^2}{n_b^2 + 2n^2} + (1-f) \frac{1-n^2}{1+2n^2} = 0$$

여기서 f는 박막의 충진밀도이며, n_b와 n은 각각 별크의 굴절률과 박막의 굴절률이다. 이 수식으로부터 구한 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 박막의 충진밀도가 스퍼터가스의 종류에 따라서 67%로부터 95-98%로 급격히 상승했으며, 특히 O₂/Ar=2% 조성의 스퍼터가스를 사용한 경우 최대충진밀도를 나타내었다. 이는 C축 우선배향성이 박막의 충진밀도를 향상시키는 중요한 요인임을 알 수 있다.

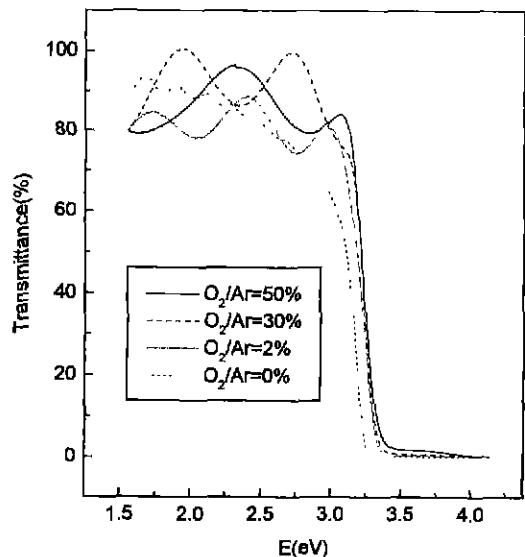


Fig. 11. UV-visible spectra of the films. The films were grown at R.T. for 1 hour with a sputter power of 250 W. Various sputter gas mixtures were applied for the growth of the films.

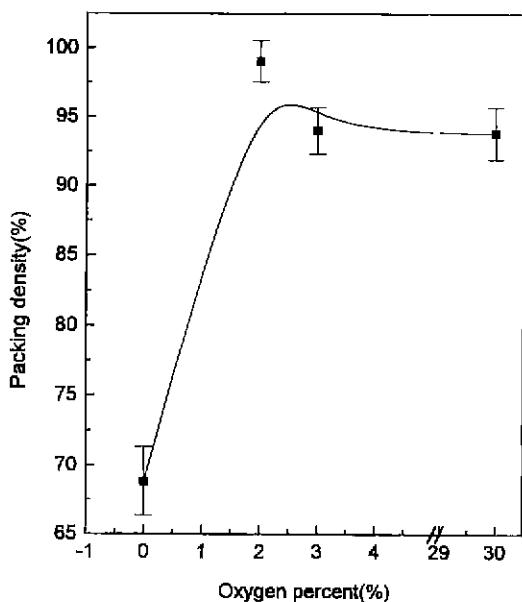


Fig. 12. Calculated packing densities of the films. The films were grown at R.T. for 1 hour with a sputter power of 250 W. Various sputter gas mixtures were applied for the growth of the films.

IV. 결 론

스퍼터기법을 사용하여 ZnO 박막을 증착할 때, 기판온도 및 스퍼터가스 종류에 따른 박막 결정성, 미세구조, 화학조성 그리고 광학적특성을 분석하고 이들의 상관관계들을 고찰하였다.

1. 본 실험에서 사용한 인가전력(50-250 W)과 O₂/Ar의 스퍼터가스 조성비(0-50%)의 범위에서 제조된 ZnO 박막은 충진밀도가 높은 면이 기판에 평행하게 놓이는 우선배향성을 나타냈다. 특히, 고온(500°C)에서 순수한 아르곤가스를 스퍼터가스로 이용하여 제조된 ZnO박막은 높은 표면이동도로 인해 표면에너지가 가장 낮은 최밀충진면(002)을 따라 성장하였다.

2. 250 W 인가전력, R.T. 기판온도에서 증착한 ZnO 박막에서, O₂/Ar의 스퍼터가스 조성비가 증가할수록, Zn의 양도 증가하였으며, O₂/Ar=2% 스퍼터가스를 이용하여 제조한, C축 우선배향성을 나타내는 박막은 거의 화학양론(1.05:1)에 가까운 화학조성을 보이며, 높은 광투과성과 충진밀도(98%)를 나타냈으며, ZnO 벌크의 밴드갭(3.3 eV)과 일치하였다. 정량적인 화학조성으로부터 이탈에 따라서 벌크 상태의 밴드갭으로부터 0.05 eV차이를 보였으며, (002)우선배향성 및 결정성 저하 등을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 핵심전문 연구비(951-0100-001-2)지원으로 수행되었으며, 지원에 감사를 드립니다.

REFERENCES

- Frans C. M. Van De Pol, "Thin-Film ZnO-Properties and Applications," *Ceramic Bull.*, **69**, 1959 (1990).
- Noriyoshi Chubachi, "ZnO Films for Surface Acoustooptic Devices on Nonpiezoelectric Substrates," *Proceedings of the IEEE*, **64**, 772 (1976).
- F. S. Hickernell, "Zinc Oxide Films for Accoustoelectric Device Applications," *IEEE Trans. Sonics Ultrason.*, **SU-32**, **621**, 29 (1985).
- T. Shiosaki and A. Kawabata, "Piezoelectric Thin Films for SAW Applications," *Ferroelectrics*, **42**, 219, 32 (1982).
- D. R. Evans, M. F. Lewis and E. Patterson, "Sputtered ZnO Surface-wave Transducers," *Electron. Lett.*, **7**, 557 (1971).
- S. J. Martin, R. L. Gunshor, R. F. Pierret and G. Gorodetsky, "Uniaxially Strained ZnO/SiO₂/Si SAW Resonators," *Electron. Lett.*, **18**, 1030 (1982).
- H. Nanto, T. Minami, S. Shioji and S. Takata, "Electrical and Optical Properties of Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering for Transparent Electrode Applications," *J. Appl. Phys.*, **55**, 1029 (1984).
- W. H. G. Horsthuis, "ZnO Processing for Integrated Optic Sensors," *Thin Solid Films*, **137**, 185 (1986).
- R. Wang, L. L. H. King and Arthur W. Sleight, "Highly Conducting Transparent Thin Films based on Zinc Oxide," *J. Mater. Res.*, **11**, 1659 (1996).
- U. Lampe and J. Mullerm, "Thin Film Oxygen Sensors Made of Reactively Sputtered ZnO," *Sens. Actuators*, **18**, 269 (1989).
- T. I. Tansley and K. F. Neeley, "Adsorption, Desorption and Conductivity of Sputtered Zinc Oxide Thin Films," *Thin Solid Films*, **121**, 95 (1984).
- J. B. Webb, D. F. Williams and M. Buchanan, "Transparent and Highly Conductive Films of ZnO Prepared by rf Reactive Magnetron Sputtering," *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 640 (1981).
- B. T. Khuri-Yakub and J. G. Smits, "Reactive Magnetron sputtering of ZnO," *J. Appl. Phys.*, **52**, 4772 (1981).
- K. Wasa and S. Hayakawa, "Handbook of Sputter Deposition Technology," pp.32, Noyes, 1992.
- Chien H. Peng and Seshu B. Desu, "Modified Envelope for Obtaining Optical Properties of Weakly Absorbing Thin Films and Its Application to Thin Films of Pb(Zr,Ti)O₃ Solid Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 929 (1994).

16. Y. Qu, T. A. Gessert, T. J. Coutts and R. Noufi, "Study of Ion-beam-sputtered ZnO Films as a Function of Deposition Temperature," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12**, 1507 (1994).
17. James O. Barnes, David J. Leary and A. G. Jordan, "Relationship Between Deposition Conditions and Physical Properties of Sputtered ZnO," *J. Electrochem. Soc.*, **7**, 1636 (1980).
18. A. N. Mariano and R. E. Hanneman, "Crystallographic Polarity of ZnO Crystals," *J. Appl. Phys.*, **34**, 384 (1963).
19. E. P. Warekois, M. C. Lavine, A. N. Mariano and H. C. Gatos, "Crystallographic Polarity in the II-VI Compounds", *J. Appl. Phys.*, **30**, 690 (1962).
20. A. P. Roth, J. B. Webb and D. F. Williams, "Absorption Edge Shift in ZnO Thin Films at high Carrier Densities," *Solid State Comm.*, **39**, 1269 (1981).
21. Swalin, "Thermodynamics of Solids," pp.335-341, Wiley, 1972.