

# ヘテロ界面での自己酸化還元反応に基づく p 型酸化物半導体へのキャリア注入制御

工学院大学 工学部電気電子工学科 相川慎也

Control of Carrier Injection into p-Type Oxide Semiconductor based on  
Self-Redox Reaction at Hetero Interface

Shinya Aikawa

Department of Electrical and Electronic Engineering, Kogakuin University

両極性伝導を示す酸化スズ ( $\text{SnO}_x$ ) 薄膜のスパッタ成膜条件およびポストアニール条件を検討し、p 型挙動が得られる条件探索を行った後、金属電極と  $\text{SnO}_x$  界面での酸化還元反応によるキャリア注入の振る舞いを調査するため、ギブス自由エネルギーの異なる 3 種類の金属を用いてダイオードを作製した。スパッタ成膜時の酸素分圧を調整することで、Hall 移動度  $1.38 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、キャリア密度  $9.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  の p 型  $\text{SnO}_x$  が得られた。このスパッタ成膜条件の検討に基づき作製した金属-半導体接触ダイオードにおいて、 $\text{SnO}_x$  への電流注入は金属との仕事関数マッチングよりも、ギブス自由エネルギーに相関して接触界面に自己形成される酸化物層の影響を強く受けることが示唆される。

In this study, we examined sputtering conditions and post-deposition annealing conditions for tin oxide ( $\text{SnO}_x$ ) exhibiting ambipolar conduction, and investigated finding the optimized condition for p-type behavior. In order to study the behavior of carrier injection influenced by a redox reaction at the interface between metal electrode and  $\text{SnO}_x$  film, we then fabricated diode structure using three kinds of metals with different Gibbs free energies. A p-type  $\text{SnO}_x$  with Hall mobility of  $1.38 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  and carrier density of  $9.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  was obtained by adjusting the oxygen partial pressure during sputtering deposition. On the metal-semiconductor junction diode fabricated based on the investigation of the sputtering conditions, it is suggested that current injection into  $\text{SnO}_x$  is more affected by a self-formed oxide layer at the contact interface than by the work function alignment with the metal electrode.

## 1. はじめに

次世代の省エネルギーかつ低環境負荷なエレクトロニクス機器製造の実現に向けて、大面積かつ室温成膜可能で高移動度を有する酸化物半導体の特長が大きく注目されている<sup>1,2)</sup>。中でも、酸化スズ ( $\text{SnO}_x$ ) は両極性伝導を示し、酸化状態の違いにより n 型にも p 型にもなりうる。 $\text{SnO}_2$  では、酸素 2p 軌道による電子パスが支配的となり n 型伝導を示す。一方で、 $\text{SnO}$  は、スズ 5s 軌道による正孔パスのため p 型伝導が可能となる<sup>3)</sup>。単一材料で薄膜トランジスタ (TFT) の p 型および n 型特性が実現できることから、 $\text{SnO}_x$  による相補型回路が実証されている<sup>4-7)</sup>。しかしながら、p 型  $\text{SnO}$  半導体は酸素分圧に敏感なため、成膜ウィンドウが非常に狭く、成膜条件の調整のみで再現性に優れる p 型 TFT を大面積

基板上に均一に形成するのが困難である。また、 $\text{SnO}_x$  薄膜は、室温成膜下でも容易に結晶化するためエッチング加工が難しく、素子微細化のバリアとなっている。

このような p 型  $\text{SnO}$  の成膜条件の狭さに対し、Yabuta らはキャッピングレイヤーを用いることで p 型条件のマージン拡張を報告している<sup>4)</sup>。また、Nayak らは、TFT のゲート絶縁膜として用いる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の成膜方法に依存した p 型および n 型挙動 TFT の作り分けを行っている<sup>6)</sup>。これら先行研究による  $\text{SnO}_x$  薄膜との接触界面で  $\text{SnO}_x$  の酸化状態を制御して p 型挙動を実証する試みに着想を得るとともに、我々のこれまでの研究で、n 型  $\text{InSiO}$  ( $\text{In}_2\text{O}_3$  に  $\text{SiO}_2$  を添加)を用いて作製した TFT において<sup>8)</sup>、①  $\text{InSiO}$  薄膜 / Cu 電極界面に自己形成された  $\text{CuO}_x$  膜がキャリア注入に効果的な役割を果たすこと<sup>9)</sup>、②  $\text{SiO}_2$  添加量に依存して  $\text{InSiO}$  薄膜表面での酸化還元状態が著しく異なり、キャリア伝導に大きな影響を及ぼすこと<sup>10,11)</sup>、および③積層による酸素リッチな膜から酸素プアな膜への界面酸素補償とそれに基づく高移動度・高安定性を両立する n 型  $\text{InSiO}$  TFT を実現可能なことを明らかにしてきた<sup>12)</sup>。

本研究では、 $\text{SnO}_x$  上に堆積する金属と  $\text{SnO}_x$  界面での自己酸化還元反応を活用し、p 型  $\text{SnO}_x$  薄膜の作製と界面に自己形成される中間層による  $\text{SnO}_x$  薄膜へのキャリア注入制御を試みた。

## 2. 実験方法

p 型  $\text{SnO}_x$  薄膜を得るため、まず、酸素分圧を 0~0.01 Pa まで変化させた Ar/ $\text{O}_2$  比率の下で  $\text{SnO}_x$  膜を準備した。 $\text{SnO}_x$  膜は、酸化膜付き Si 基板(酸化膜厚: 200 nm)上に RF マグネトロンスパッタリング装置を用いて堆積させた。スパッタターゲットとして、 $\text{SnO}_2$  焼結体を用い、スパッタパワー RF 300 W、全圧 0.09 Pa にて膜厚が 100 nm となるように成膜時間を調整した。 $\text{SnO}_x$  薄膜の電気特性評価は、Hall 効果測定装置 (ACCENT HL5500 PC) を用いた。Hall 効果測定は、Van der Pauw 法であり、磁束密度は 0.5 T、室温・暗所で行った。成膜後未熱処理の as-depo 膜の特性に対し、空气中 300 °C で 1 時間アニールしたもの(酸化雰囲気)および Ar/ $\text{H}_2$  中 550 °C で 1 時間アニールしたもの(還元雰囲気)も評価し比較した。

Hall 効果測定の結果に基づき、p 型伝導を含むスパッタ条件で成膜した  $\text{SnO}_x$  薄膜を用いて金属-半導体接触ダイオードを作製した。Fig. 1 に作製プロセスのフローと作製したダイオード構造の断面概略図を示す。下部電極として Si 基板全面に Au/Ti を成膜後、フォトリソグラフィにより異なるサイズの円形パターン (0.1 mm  $\phi$ , 0.2 mm  $\phi$ , 0.5 mm  $\phi$ , 1.0 mm  $\phi$ , 2.0 mm  $\phi$ ) を形成した後、RF スパッタリングにより  $\text{SnO}_x$  膜を 110 nm 堆積させた。成膜時の酸素分圧は、1.3, 2.7, 3.1

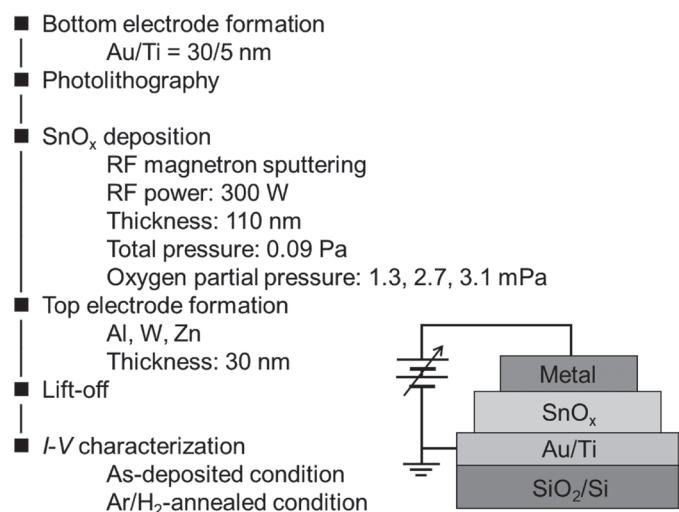


Fig. 1 Process flow of  $\text{SnO}_x$ -metal diode structure. The inset shows a schematic cross-sectional diagram of the diode.

mPa の 3 条件とした。SnO<sub>x</sub> の堆積後、上部電極としてそれぞれ別々の素子に Al, W, Zn を 30 nm 成膜し、リフトオフによりダイオード構造を形成した。成膜後の試料のアニール処理に対する特性変化を評価するため、as-depo および Ar/H<sub>2</sub> 中 550°C で 1 時間アニールしたものを測定した。ダイオードの電流密度 - 電圧 ( $J$ - $V$ ) 特性は、プレジジョンソース・メジャーユニット (Keysight, B2902A) を用いて、室温・暗所で行った。

### 3. 結果と考察

Fig. 2 に成膜時酸素分圧に対するキャリア密度(a)-(c)および抵抗率(d)-(f)を示す。キャリア密度および抵抗率は Hall 効果測定の結果から抽出した。Hall 効果測定は半導体材料の電荷キャリアとキャリア移動度を決定特定するために最も一般的に使用される測定法である。酸化物半導体では一般に、ホールのドリフト移動度が非常に小さいため、n 型酸化物とは対照的に p 型酸化物での測定結果は高い信頼性が十分に得られない場合があることに注意が必要である。薄膜の不均一性や低移動度などのために<sup>13)</sup>、同条件で成膜したサンプルにもかかわらず、Hall 係数の符号が正であったり負であったりしたケースがあった。このため、導電型が常に同じであった移動度 0.8 cm<sup>2</sup>/Vs 以上サンプルのみをピックアップした。

as-depo 膜において狭い酸素分圧の範囲 ( $P_{O_2} = 0.7 \sim 1.3$  mPa) でのみ p 型挙動が得られた。as-depo 膜については酸素分圧依存性を示したのに対し、アニール後は酸化および還元雰囲気ともに、検討した酸素分圧 1~5 mPa の範囲ではキャリア密度および抵抗率はほぼ一定となり n 型伝導を示した。p 型挙動の酸素分圧領域が狭いことについては、先行研究で報告されているのと同様の傾向であり<sup>14-18)</sup>、as-depo 膜で p 型挙動の高い再現性を得るには高度な成膜環境制御が不可欠であると言える。Yabuta らは、p チャネル TFT を得るには、

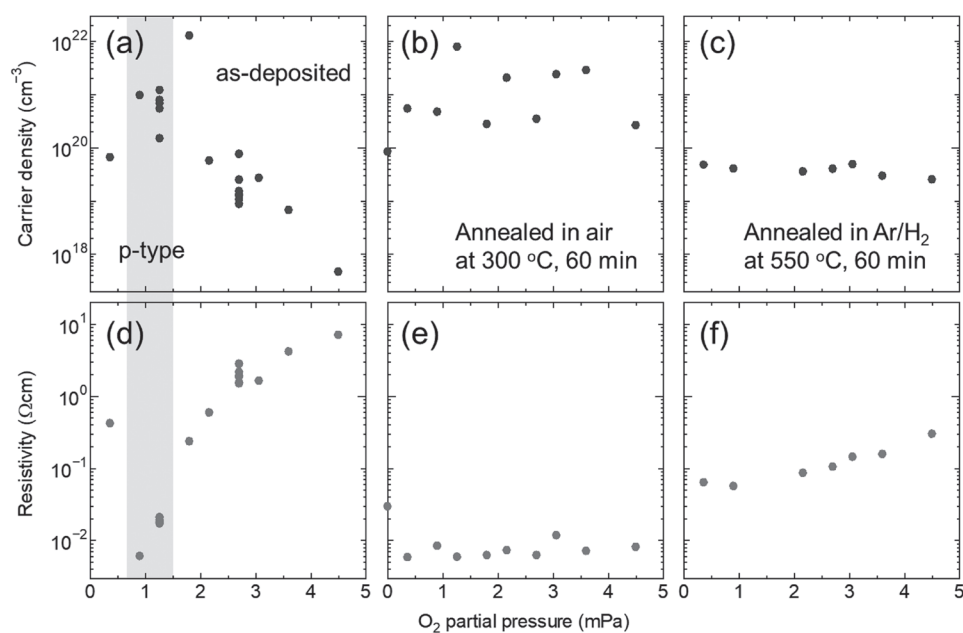


Fig. 2 Evolution of the carrier density and resistivity for SnO<sub>x</sub> thin-films deposited at different oxygen partial pressures with various post-treatment conditions: (a) and (d) for as-deposited, (b) and (e) for annealed in air at 300 °C for 60 min, (c) and (f) for annealed in Ar/H<sub>2</sub> at 550 °C for 60 min. Only the as-deposited films showed p-type behavior with a narrow O<sub>2</sub> partial pressure range.

SnO チャネル層の酸素含有量を正確に制御することが最も重要であり, SnO の酸素状態を制御するために, 最初に室温でスパッタリングによりアモルファス SnO 膜を堆積させ, ポスト熱アニーリングにより結晶化させる必要があると報告している<sup>4)</sup>. また, Varley らは, Sn 空孔への水素吸着が p 型挙動に有効であるとの計算結果を報告しており<sup>19)</sup>, Hsu らはキャリアガスとして Ar に代わり Ar/H<sub>2</sub> を用いたスパッタリングにて SnO<sub>x</sub> 膜内の H<sub>2</sub> 含有量を調整することで p 型挙動の薄膜を再現高く作製することに成功した<sup>20)</sup>. これらの先行研究に基づけば, Sn の酸化状態を制御してやれば幅広い成膜条件で p 型伝導が得られると期待できることから, 低酸素分圧条件(0.9 mPa)および高酸素分圧条件(4.5 mPa)で成膜した SnO<sub>x</sub> 薄膜の酸化および還元アニール前後の特性を比較した. Fig. 3 に as-depo およびアニール後(空气中, Ar/H<sub>2</sub> 中)における Hall 移動度, キャリア密度, 抵抗率の変化を示す. 成膜直後の状態で p 型特性であったとしても(本研究では, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.9 mPa で成膜した as-depo SnO<sub>x</sub>), アニール処理により n 型挙動に変換された. これは, 本研究で検討した酸化および還元条件に無関係であった. 得られた p 型 SnO の Hall 移動度, キャリア密度, および抵抗率は, それぞれ, 1.38 cm<sup>2</sup>/Vs, 9.7 × 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>, および 6.1 × 10<sup>-3</sup> Ω cm であった.

特徴的なこととして, 低酸素分圧条件で成膜した SnO<sub>x</sub> 薄膜はアニール処理により, 酸化あるいは還元雰囲気に関係なく移動度が向上した. これに対し, 高酸素分圧条件では, 還元雰囲気では移動度が低下した. これは, 還元アニールによる p 型への変換過程を示していると考えられる. 先述のように, SnO<sub>x</sub> は酸化状態により伝導型が変換する両極性伝導を有する. 電子およびホールがキャリアとなる両極性半導体における移動度( $\mu_{\text{Hall}}$ )は次式(1)式で与えられる<sup>18)</sup>.

$$\mu_{\text{Hall}} = \frac{n\mu_n^2 - p\mu_p^2}{n\mu_n + p\mu_p} \quad (1)$$

ここで,  $n$ ,  $p$ ,  $\mu_n$  および  $\mu_p$  は, それぞれ電子密度, ホール密度, 電子移動度および正孔移動度を表す. このことより, 薄膜内のホール密度が上昇した結果, 移動度が低下したと考えられる.

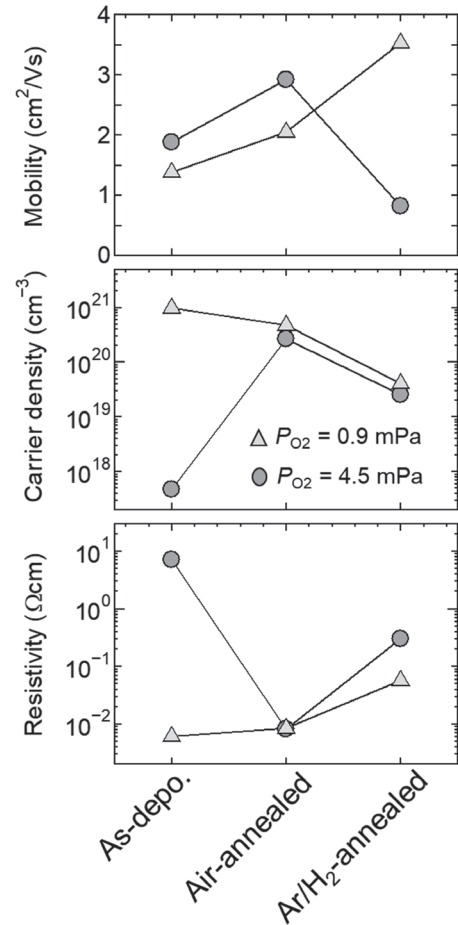


Fig. 3 Changes in the mobility, carrier density, and resistivity of SnO<sub>x</sub> thin-films dependent of thermal annealing conditions: as-deposited, annealed in air at 300 °C for 60 min, and annealed in Ar/H<sub>2</sub> at 550 °C for 60 min. These films were deposited at 0.9 mPa and 4.5 mPa of oxygen partial pressure conditions and showed n-type conduction except for the as-deposited film deposited at 0.9 mPa of oxygen partial pressure.



次に、金属電極をコンタクトさせた場合の3種類の酸素分圧で成膜した  $\text{SnO}_x$  薄膜へのキャリア注入 ( $J$ - $V$ 特性)の結果を Fig. 4 に示す. Fig. 2 (d)に示したように、as-depo 膜の薄膜のみのケースでは、酸素分圧の上昇に伴い、薄膜も高抵抗化した. 一方で、金属電極をコンタクトさせたダイオード構造では、必ずしも同様の傾向とはならなかった. Fig. 4 (a)に上部電極に Al を用いた場合の  $J$ - $V$ 特性を示す. Al contact のケースでは Fig. 2 (d)の場合とは逆に成膜時酸素分圧が高くなるほど低抵抗を示す結果となった. しかしながら、全体として電流密度の値が低く、素子としての直列抵抗が高い. これは、Al/ $\text{SnO}_x$  界面で Al が  $\text{SnO}_x$  膜側から酸素を引き抜き絶縁性の  $\text{AlO}_x$  層を形成していると考えられる<sup>9,12)</sup>. 実際、Al の室温 (300 K) でのギブス自由エネルギー ( $-1059$  kJ/mol) を考慮してみても<sup>21)</sup>、 $\text{SnO}_2$  の酸素結合解離エネルギー (528 kJ/mol)<sup>22)</sup> との比較から、Al は  $\text{SnO}_x$  側から酸素を奪って酸化しやすいことが示唆される. Fig. 4 (b) に示す W contact の場合も同様に、Fig. 2 (d) で示した Hall 測定の結果と異なり、成膜時酸素分圧が高くなるにつれ一旦抵抗は上昇するものの、さらに酸素分圧を上げた場合では低抵抗化した.  $P_{\text{O}_2} = 1.3$  mPa における印加電圧 0.8 V 付近での抵抗上昇の挙動については後で議論する. これらに対して Zn contact [Fig. 4 (c)] では、Hall 測定の結果 [Fig. 2 (d)] を反映した. これは、Zn の 300 K におけるギブス自由エネルギーは、 $-320$  kJ/mol と  $\text{SnO}_2$  の酸素結合解離エネルギーと比べて小さく、Zn は  $\text{SnO}_x$  側から酸素を引き抜けず、界面に酸化膜層を形成できないため、薄膜のみで測定した場合と同様の傾向を示したと考えられる.

Fig. 5 に  $\text{SnO}_x$  薄膜を 1.3 mPa で成膜した場合の Al, W および Zn 各電極におけるダイオードの Ar/ $\text{H}_2$  アニール前後の  $J$ - $V$ 特性の比較を示す. as-depo 膜に対して Ar/ $\text{H}_2$  中でアニールすることで、すべてのケースにおいて素子の直列抵抗が上昇した. Fig. 2 (d) および 2 (f) に示した酸素分圧が 1 mPa 付近のケースでの傾向と一致した. これは、as-depo では p 型挙動を示していたものが、Ar/ $\text{H}_2$  環境でアニールすることで  $\text{SnO}_x$  薄膜が還元され電子密度が上昇し、正味のキャリア密度が低下した結果によるものと考えられる.

Fig. 5 (b) の W コンタクトのケースでは、as-depo 時に印加電圧  $\sim 0.8$  V で電流密度の減少、すなわち高抵抗化が再現高く測定された. これは、W- $\text{SnO}_x$  界面での抵抗変化によるものと推測される<sup>23-26)</sup>. このような抵抗変化現象において、酸化物半導体と金属との接触界

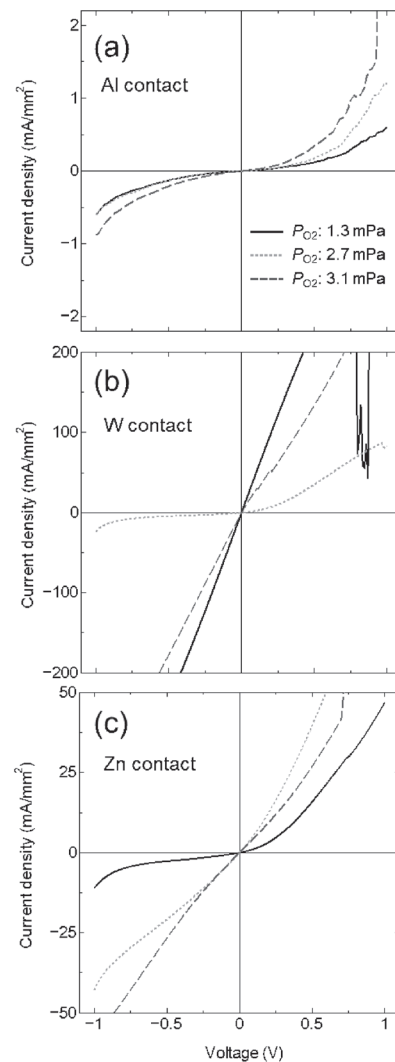


Fig. 4 Current density-voltage ( $J$ - $V$ ) characteristics of fabricated  $\text{SnO}_x$ -metal diodes with different contact electrodes: (a) Al, (b) W, and (c) Zn. These electrical measurement was carried out on the as-deposited condition. The black, red, and blue lines indicate the oxygen partial pressure at which the  $\text{SnO}_x$  layer was deposited.

面では、酸素イオンあるいは金属イオンの移動が生じ、高抵抗および低抵抗状態のサイクルが繰り返される。Chenらによれば、Wは電気化学的に不活性な金属であるため<sup>25)</sup>、WイオンがSnO<sub>x</sub>薄膜中を移動するとは考えにくい。酸素イオンの移動によるものと考えた場合、酸素イオンがSnO<sub>x</sub>側からW側に移動し、SnO<sub>x</sub>は酸素欠乏状態、すなわちp型伝導を示す。逆に、初期に形成された界面WO<sub>x</sub>側(酸素貯蔵層の役割をする)からSnO<sub>x</sub>側への酸素移動が生じた場合、SnO<sub>x</sub>は酸素リッチなn型伝導を示すと考えられる。当然、p型とn型伝導の中間遷移状態では、(1)式で示したように、電子とホールが相殺し、移動度が低下して高抵抗状態になる。Wの300 Kにおけるギブス自由エネルギーは、-529.5 kJ/molとSnO<sub>2</sub>の酸素結合解離エネルギーにほぼ等しい。したがって、SnO<sub>x</sub>薄膜とW電極の間で酸素のやり取りが容易に行えると推測される。

#### 4. まとめと今後の展開

本研究では、SnO<sub>x</sub>薄膜と金属電極界面での自己酸化還元反応を用いたSnO<sub>x</sub>へのキャリア注入制御を目的として、まず、SnO<sub>x</sub>半導体がp型となるスパッタ成膜およびポストデポジションアニール条件を検討した。検討した条件においては、as-depo膜のみが非常に狭い酸素分圧下でHall移動度1.38 cm<sup>2</sup>/Vs、キャリア密度 $9.7 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>を持つp型伝導を示した。次に、3種類の金属電極(Al, W, Zn)をコンタクトさせたSnO<sub>x</sub>-metal接触ダイオードのJ-V特性において、典型的に、Alコンタクトは絶縁性、Wコンタクトは抵抗変化挙動、Znコンタクトは薄膜の特性そのままを反映する結果となった。これは、Alは界面で絶縁性AlO<sub>x</sub>が形成されたことによるもの、WはSnO<sub>x</sub>との界面での酸素のやり取り、Znは界面に中間層の形成がないものと示唆され、ギブス自由エネルギーに基づく異なる材料界面での酸化還元傾向と、それに付随するキャリア注入機構とを大きく関連付けるものと考えられる。

本研究成果の知見を発展させ、金属/酸化物界面での自己酸化還元反応を活用して、絶縁体が形成される金属をゲート電極として用いオーミックコンタクトを形成できる金属をソース・ドレイン電極として用いることで、p型SnO TFTにおける2つの問題を同時に解決する自己整合p型SnO短チャネルTFTの実現につながる。同一平面から3端子を取り出すエッチング不要なプレナー型自己整合構造とすることで、プロセスの簡略化、寄生容量の低減および素子の微細化が期待できる。

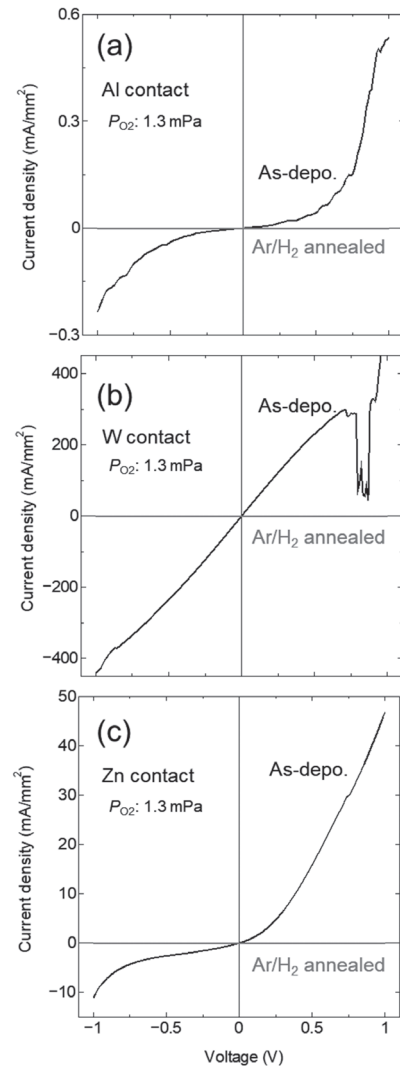


Fig. 5 Comparison of  $J$ - $V$  characteristics of the as-deposited and annealed SnO<sub>x</sub>-metal diodes with different contact electrodes: (a) Al, (b) W, and (c) Zn. The SnO<sub>x</sub> layer was deposited at 1.3 mPa of oxygen partial pressure in all cases.

## 5. 謝辞

本研究は、平成 29 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

## 6. 参考文献

- 1) T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **11**, 044305 (2010).
- 2) E. Fortunato, P. Barquinha, and R. Martins, *Adv. Mater.* **24**, 2945 (2012).
- 3) Y. Ogo, H. Hiramatsu, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 032113 (2008).
- 4) H. Yabuta, N. Kaji, R. Hayashi, H. Kumomi, K. Nomura, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 072111 (2010).
- 5) K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, *Adv. Mater.* **23**, 3431 (2011).
- 6) P. K. Nayak, J. A. Caraveo-Frescas, Z. Wang, M. N. Hedhili, Q. X. Wang, and H. N. Alshareef, *Sci. Rep.* **4**, 4672 (2014).
- 7) J. Yang, Y. Wang, Y. Li, Y. Yuan, Z. Hu, P. Ma, L. Zhou, Q. Wang, A. Song, and Q. Xin, *IEEE Electron Device Lett.* **39**, 516 (2018).
- 8) S. Aikawa, T. Nabatame, and K. Tsukagoshi, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 172105 (2013).
- 9) X. Gao, S. Aikawa, N. Mitoma, M.-F. Lin, T. Kizu, T. Nabatame, and K. Tsukagoshi, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 023503 (2014).
- 10) S. Aikawa, N. Mitoma, T. Kizu, T. Nabatame, and K. Tsukagoshi, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 192103 (2015).
- 11) N. Mitoma, S. Aikawa, X. Gao, T. Kizu, M. Shimizu, M.-F. Lin, T. Nabatame, and K. Tsukagoshi, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 102103 (2014).
- 12) T. Kizu, S. Aikawa, T. Nabatame, A. Fujiwara, K. Ito, M. Takahashi, and K. Tsukagoshi, *J. Appl. Phys.* **120**, 045702 (2016).
- 13) F. Werner, *J. Appl. Phys.* **122**, 135306 (2017).
- 14) J. A. Caraveo-Frescas, P. K. Nayak, H. A. Al-Jawhari, D. B. Granato, U. Schwingenschlögl, and H. N. Alshareef, *ACS Nano* **7**, 5160 (2013).
- 15) C. Guillén and J. Herrero, *Journal of Materials Science & Technology* **35**, 1706 (2019).
- 16) S. J. Han, S. Kim, J. Ahn, J. K. Jeong, H. Yang, and H. J. Kim, *RSC Adv.* **6**, 71757 (2016).
- 17) C. Kim, S. Kim, and S. E. Kim, *Thin Solid Films* **634**, 175 (2017).
- 18) R. Barros, K. J. Saji, J. C. Waerenborgh, P. Barquinha, L. Pereira, E. Carlos, R. Martins, and E. Fortunato, *Nanomaterials* **9**, 320 (2019).
- 19) J. Varley, A. Schleife, A. Janotti, and C. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 082118 (2013).
- 20) P.-C. Hsu, C.-J. Hsu, C.-H. Chang, S.-P. Tsai, W.-C. Chen, H.-H. Hsieh, and C.-C. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 13724 (2014).
- 21) N. Birks, G. H. Meier, and F. S. Pettit: *Introduction to the high temperature oxidation of metals* (Cambridge University Press, 2006).
- 22) Y.-R. Luo: *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies* (CRC Press, 2007) Chap. 9, p. 455.

- 23) K. P. Biju, X. Liu, E. M. Bourim, I. Kim, S. Jung, M. Siddik, J. Lee, and H. Hwang, *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, 495104 (2010).
- 24) K. P. Biju, X. Liu, J. Shin, I. Kim, S. Jung, M. Siddik, J. Lee, A. Ignatiev, and H. Hwang, *Current Applied Physics* **11**, S102 (2011).
- 25) C. Chen, C. Song, J. Yang, F. Zeng, and F. Pan, *Applied Physics Letters* **100**, 253509 (2012).
- 26) M. H. Boratto, R. A. Ramos, M. Congiu, C. F. O. Graeff, and L. V. A. Scalvi, *Applied Surface Science* **410**, 278 (2017).