

마이크로웨이브 플라즈마 화학증착법에 의해 메탄, 수소, 산소의 혼합가스로 부터 다이아몬드 박막의 합성

이길용·제정호

포항공과대학 재료금속공학과

(1990년 3월 16일 접수)

Diamond Film Deposition by Microwave Plasma CVD Using a Mixture of CH₄, H₂, O₂

Gill Yong Lee and Jung Ho Je

Dept. of Materials Science and Engineering, Pohang Institute of Science and Technology

(Received March 16, 1990)

요 약

메탄, 수소, 산소의 혼합가스로 부터 마이크로웨이브 플라즈마 화학증착법을 이용하여 실리콘 웨이퍼 기판 위에 다이아몬드 박막을 증착시켰다. 다이아몬드 박막합성에 있어 기판의 사전처리 효과와 산소 첨가의 효과에 대해 연구하고자 하였다. 다이아몬드 박막을 얻기위해 3가지 방법을 사용하여 기판의 사전처리를 행하였다. 25 μ m 다이아몬드 페이스트를 분산시킨 에탄올 용액에서 초음파 진동을 사용하여 얻은 기판에 가장 치밀한 박막을 얻을 수 있었다. 메탄과 수소 가스에 산소를 소량 혼입함으로써 다이아몬드 박막의 결정성이 향상되었고 증착속도도 2배 이상 증가 하였다.

ABSTRACT

Diamond film was deposited on Si wafer substrate from a gas mixture of methane, hydrogen and oxygen by microwave plasma-assisted chemical vapor deposition. The effects of the pre-treatments of the substrate and of the oxygen addition on the diamond film synthesis are described. In order to obtain diamond film, the substrate was pre-treated with 3 kinds of methods. When the substrate was ultrasonically vibrated within the ethyl alcohol dispersed with 25 μ m diamond powder, the densest diamond film was deposited. Addition of oxygen in the gas mixture of methane and hydrogen improved the crystallinity of the deposited diamond film and also increased the deposition rate of the diamond film more than two times.

1. 서 론

다이아몬드 박막은 많은 분야에 응용이 기대되고 있는 이상적인 재료이다. 이와 같은 이유는 다이아몬드 필름이 새로운 기술 개발에 의해 저렴하고 비교적 용이하게 얻어지고 있는 반면, 그 독특한 특성으로 여러 특수한 분야에

걸쳐 광범위하게 이용될 수 있기 때문이다. 다이아몬드는 현재 알려진 물질중 경도가 제일 높고 상온에서의 열전도도가 구리나 은의 두 세배로 역시 제일 높다. 반면 전기적으로는 우수한 절연체로 band gap 이 5.47eV로 매우 크나 doping에 의해 쉽게 p-형 또는 n-형 반도체가 될 수 있다. 또한 큰 hole mobility를 지니며, 작은 유전상수를

가지고, 탄성계수는 아주 크나 열팽창계수는 작다. 광학적으로는 적외선부터 가시광선에 걸쳐 투명하고, 굴절률은 2.417로 크다. 다이아몬드는 화학적으로 안정하며, 산소분위기만 아니면 내고온성이 좋다. 또한 X-선, 감마선, 자외선, 핵입자에 대한 저항성도 좋다. 따라서 다이아몬드 박막은 전자 산업의 heat sink, 반도체, 광학재료, 연삭재료 등의 첨단 공학과 극한 조건의 재료로서 응용이 기대되고 있다

현재 다이아몬드 박막을 합성하는 데 있어 문제점은 박막성장속도가 낮은 것과 기술적으로 양질의 균일한 박막을 보다 넓은 기판 위에 증착시키기 어렵다는 데 있다. 카본을 함유한 가스의 유량을 높이는 것은 성장속도를 높여 주기는 하지만 증착된 다이아몬드 박막의 결정화도를 낮추고 비다이아몬드상을 생성시킨다. 따라서 양질의 박막을 유지하면서 성장속도를 높이기 위해서 여러가지 새로운 방법들이 시도되고 있다. 또한 균일한 박막을 얻기 위해서는 균일한 플라즈마 형성과 기판의 균일하고 효과적인 사전 처리가 요구된다. 본 연구에서는 박막의 성장속도를 높이고 더 좋은 결정화도를 얻기 위해 메탄과 수소 혼합가스에 산소를 혼합시켰고, 균일한 플라즈마를 발생시키기 위하여 마이크로웨이브 플라즈마 화학증착법을 사용하였다. 실리콘 기판의 사전 처리는 3가지의 방법으로 행하였고 각 기판 조건이 증착된 박막의 미세구조에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. 또한 산소 첨가에 따른 다이아몬드박막의 미세구조와 성장속도의 변화에 대해 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 마이크로웨이브 플라즈마 화학증착 시스템은 가스(5% 메탄-수소, 수소, 산소)유량 조절 장치, 마이크로웨이브 발생 장치, 반응관, 압력 조절 장치 및 진공 펌프로 구성되어 있으며, Fig.1에 개략적으로 나타내었다. 각 부분의 기능은 이전의 연구¹⁾에서 밝힌 바와 같다.

본 연구에서 행한 실험조건은 그 동안의 예비 실험결과들로부터 가장 적합한 조건들을 찾아 정하였고, 그후 메탄과 산소의 농도만을 변수로 택하여 실험을 행하였다. 각 조건은 아래와 같다.

메탄 농도,	1.0-5.0vol%
산소 농도,	0.0-1.5vol%

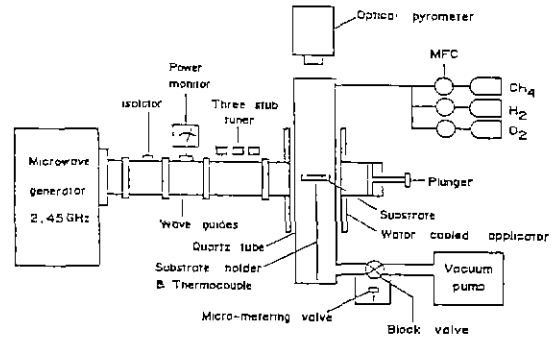


Fig.1. Schematic diagram of the microwave plasma CVD system.

수소 농도,	나머지 양
총가스유량,	100 sccm
반응 압력,	40 torr
마이크로웨이브 전력,	600 W
기판 온도,	800 °C
반응 시간,	5 hr

다이아몬드 박막을 형성하는 데 있어 기판의 사전 처리는 매우 중요하다. 이제까지의 보고들에 의하면 기판의 사전 처리가 이루어지지 않은 경우에는 다이아몬드 박막이 거의 증착되지 않고 있다^{2,3)}. 여기서 사전 처리라함은 기판 위에 핵생성에 필요한 자리를 만들어 주는 것을 말한다. 본 실험에서도 기판의 사전 처리 없이는 박막을 성장시키지 못하였다. 이로 부터 불균일 핵생성이 증착층 형성에 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있다⁴⁾. 여기서는 기판 재료로 n-형(100)면의 실리콘 웨이퍼를 택하여 3가지의 방법으로 사전 처리를 하였다. 첫째 방법은 vibrator를 이용하여 44 μ m SiC 분말로 4시간 동안 기계적 진동을 가하는 것이었고, 둘째 방법은 6 μ m 다이아몬드 페이스트로 10분간 연마한 것이었다. 마지막으로 25 μ m 다이아몬드 페이스트를 분산시킨 에탄올 용액에서 2시간 동안 초음파 진동을 가한 방법으로 실리콘 기판을 준비하였다. 이렇게 준비된 모든 기판은 증착시키기 전에 아세톤으로 초음파 세척 후 사용하였다. 각 경우에서 준비된 기판들을 증착시키기 전과 후의 표면 상태 및 구조를 비교 관찰하였다.

기판에 증착된 다이아몬드 박막은 광학현미경 및 전자현미경을 사용하여 표면의 구조를 관찰하였으며, 전자현미경을 이용하여 증착층의 두께를 측정하였다. 결정 구조와 증착 물질의 구성을 밝혀내기 위해서는 X-선 회절기에

마이크로웨이브 플라즈마 화학증착법에 의한 메탄, 수소, 산소의 혼합기스로 부터 다이아몬드 박막의 형성

의한 X-선 회절을 이용하였다. 또한 XRD나 SEM으로 부터 관찰하지 못한 비다이아몬드상을 검출하기 위해 Raman microprobe 분광기(SPEX Computerized Ramalog-10I, Ar ion laser)를 이용하였다. 이는 Raman 분광기가 다이아몬드 보다는 흑연이나 비정질 탄소에 더욱 민감하기 때문이다. 천연 다이아몬드의 경우는 1332

cm^{-1} 에서 sharp한 피크가 나오며⁴⁾, 비정질 카본은 1500 cm^{-1} 부근에서 넓은 밴드가 형성된다⁵⁾. 특히 Raman microprobe 분광기는 laser beam의 크기를 수 μm 까지 집적시킬 수 있으므로 입자들로 성장한 경우의 분석에도 유용하다. 박막의 성장속도는 증착층의 두께를 측정함으로써 결정하였다. 이로 부터 실험조건에 따른 증착층의 특

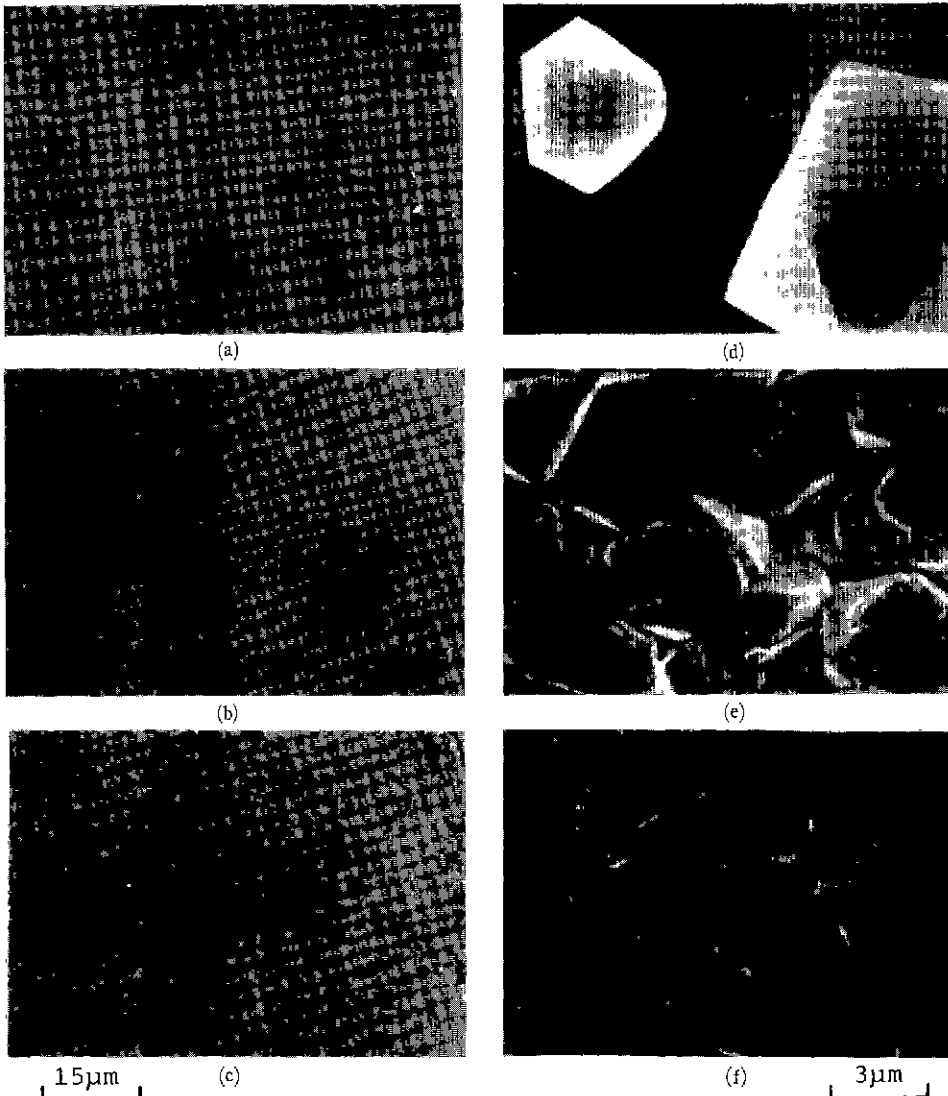


Fig. 2. Optical micrographs((a), (b), (c)) of the pre-treated Si substrates and SEM micrographs((d), (e), (f)) of the diamonds deposited on them at the following condition : methane ; 2.07%, oxygen ; 1.0%, total flow rate ; 100 sccm, microwave power ; 600 w, substrate temperature ; 800°C, pressure ; 40 torr, rxn time ; 5 hr, (a) & (d) ; mechanically vibrated for 4 hrs within 44 μm SiC powder, (b) & (e) ; polished with 6 μm diamond paste for 10 min, (c) & (f) ; ultrasonically cleaned for 2 hrs within ethyl alcohol dispersed with 25 μm diamond powder.

성과 구조의 변화를 관찰하여, 다이아몬드 박막의 특성과 증착조건 사이의 관계를 조사하였다.

3. 실험결과 및 토의

3.1. 기판 사전 처리의 영향

저온, 저압에서 증착된 다이아몬드의 미세구조가 기판의 사전 처리에 매우 민감하다는 것은 이미 잘 알려져 있다. Fig.2(a), (b), (c)는 세 가지의 서로 다른 사전 처리에 의해 준비된 기판의 표면 상태를 보여주며, Fig.2(d), (e), (f)는 이렇게 준비된 기판 위에 증착된 다이아몬드의 미세구조를 각각 보여준다.

Fig.2(a)는 44 μm SiC 분말로 4시간 진동시킨 후 기판의 미세구조를 나타낸 것이다. 작은 검은 점들은 기판에 원래 존재하던 것이고, 화살표로 가리킨 것이 SiC 분말의 진동으로 인해 생성된 결함이다. 이 방법으로는 높은 밀도의 결함을 생성시킬 수 없었다. Fig.2(d)는 이 기판 위에 성장시킨 다이아몬드의 형태이다. 박막대신 단결정 다이아몬드 입자가 얻어진 것을 볼 수 있다. 이것은 Fig. 2(a)에 나타나듯이 기판위에 생성된 결함들의 낮은 밀도에 직접적으로 관련된다.

기판을 6 μm 다이아몬드 페이스트로 10분간 연마한 경우 Fig.2(b)에서와 같이 매우 많은 선결함들이 발생하였다 Fig.2(e)는 증착후의 표면구조를 나타낸다. 이 경우 다이아몬드 박막이 용이하게 얻어짐을 볼 수 있다. 증착된 박막은 약 4 μm 정도의 다이아몬드 입자들로 구성되어 있으며 등성등성 약간의 틈을 가지는 균일치 못한 형태를 나타냈다. 이로 부터 기판의 높은 선결함 밀도에도 불구하고 다이아몬드에 적합한 핵생성 밀도는 높지 않음을 알 수 있다.

반면, 25 μm 다이아몬드를 분산시킨 에탄올로 2시간 동안 초음파 진동시킨 기판을 사용하였을 경우 Fig.2(c)에서 보듯이 선결함 대신 수 μm 의 결함들이 기판 표면에 생성되어 있음을 볼 수 있다. Fig.2(f)는 반응후 기판상에 2-3 μm 크기의 결정들로 이루어진 치밀한 다이아몬드 박막이 증착되었음을 보여주고 있다. 이는 Fig.2(b)의 경우보다 Fig.2(c)의 경우가 다이아몬드 형성에 필요한 핵생성 밀도가 더 높다는 것을 의미한다. Fig.2(b)와 Fig. 2(c)를 비교해 보면 후자의 경우가 결함밀도는 작지만 더 크고 다양한 결함크기를 가짐을 알 수 있다. 이로 부터 기판표면의 사전 처리에 따른 다이아몬드 박막의 미세구조

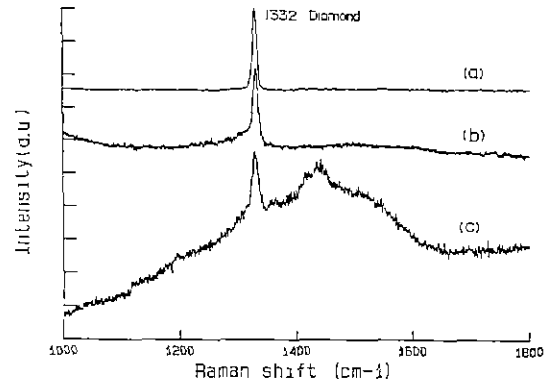


Fig.3. Raman spectra for the microwave plasma CVD diamond films deposited on silicon wafer ; (a), (b), (c) are respectively corresponding to (d), (e), (f) of Fig.2.

변화로 부터 다이아몬드 핵생성에 필요한 결함의 크기가 어느정도 이상 커야 되는 것처럼 보인다. 그러나 다이아몬드의 임계핵의 크기는 수십 Å 정도이기 때문에 이러한 결함들의 크기가 다이아몬드의 임계핵 형성에 직접 관련 될 것으로 보이지는 않는다. 또한 Raman 관찰로 부터는 Fig.3에 나타난 바와 같이 핵생성이 많이 되어 박막형성이 잘 된 것일수록 비다이아몬드 상을 많이 포함하는 것으로 나타났다. 이 결과로 부터 다이아몬드가 입자로 성장할 경우에는 비정질 카본이 전혀 혼입되지 않은 단결정으로 성장을 하고, 박막으로 성장할 경우에는 방향성은 가지나 다결정과 비정질이 혼합되어 성장을 한다는 것을 유추할 수 있다. 박막으로 성장하는 동시에 비정질이 전혀 혼입되지 않은 결정상으로 성장을 유도하기 위해서는 좀 더 효과적인 핵생성자리 마련과 플라즈마 내의 유효 화학종들을 조절하는 것이 요구될 것으로 생각된다.

3.2. 산소 첨가의 영향

3.2.1. 미세구조

산소 첨가에 관한 연구에서는 25 μm 다이아몬드 페이스트를 분산시킨 에탄올 용액에서 초음파 진동으로 준비된 실리콘(100) n-형 웨이퍼를 기판으로 사용하였다. 우선 산소를 첨가하지 않은 경우 메탄농도에 따른 증착층의 미세구조에 대해 논하고 그후 각 메탄 농도에서 산소 첨가에 따른 박막의 미세구조에 대해 논하겠다.

Fig.4는 산소를 첨가하지 않았을 경우 메탄농도를 1-5%까지 변화시켰을 때 증착된 박막의 미세구조이다. 메탄농도 1%에서는 Fig.4(a)에서와 같이 {100}면으로 성장

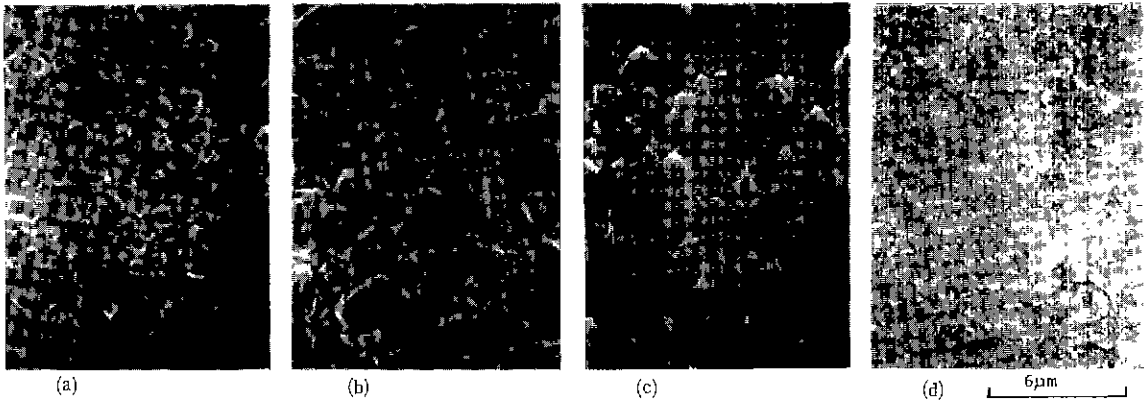


Fig. 4. SEM micrographs for the microwave plasma CVD diamond deposited on Si (100) without oxygen addition at the following condition : microwave power ; 600W, pressure , 40torr, total flow rate ; 100sccm, substrate temperature , 800°C, rxn time ; 5hr, methane concentration , (a) 1.0% , (b) 2.07% , (c) 4.15% (d) 5.0% .

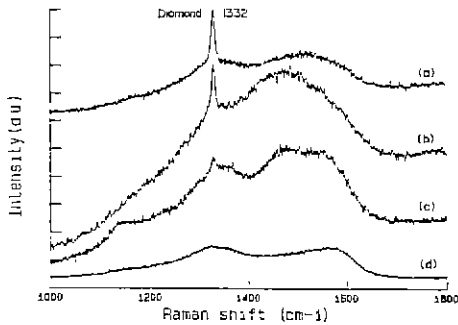


Fig. 5. Raman spectra for the microwave plasma CVD diamond films deposited on silicon wafer at the same condition as Fig.4.

된 다이아몬드 박막을 얻었다. 메탄농도가 2.07%로 증가함에 따라 결정질의 양은 줄어들었고 메탄농도가 4.15% 이상으로 더욱 증가함에 따라 결정질 다이아몬드의 형상은 Fig.4(c), (d)에서와 같이 찾아볼 수가 없었다. 한편 각 메탄 농도에서 증착된 박막의 X-선 회절 패턴으로 부터도 메탄 농도가 증가함에 따라 다이아몬드 (111)면의 피크가 급격히 감소함을 보여 주었다. 더욱이, 5% 메탄농도에서는 약하고 넓은 피크의 다이아몬드 (111)면만이 검출되었다. Fig. 5에서 보듯이, Raman 관찰로 부터도 메탄 농도가 증가함에 따라 1332cm⁻¹에서의 다이아몬드 피크가 작아지고 1500cm⁻¹근처에서의 sp²결합에 대한 피크

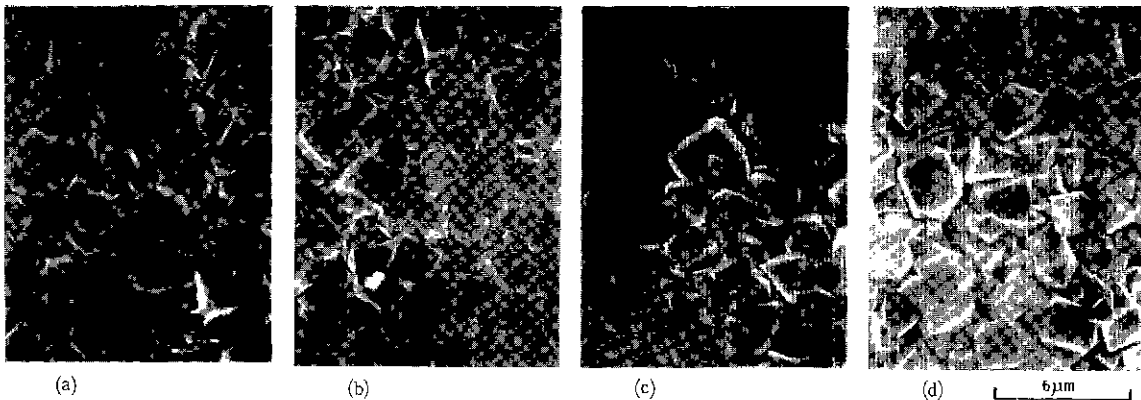


Fig. 6. SEM micrographs for the microwave plasma CVD diamond deposited on Si (100) at the following condition : microwave power ; 600W, pressure , 40torr, total flow rate ; 100sccm, substrate temperature ; 800°C, methane concentration ; 2.07%, rxn time ; 5hr, oxygen concentration ; (a) 0% , (b) 0.75% , (c) 1.0% , (d) 1.5% .

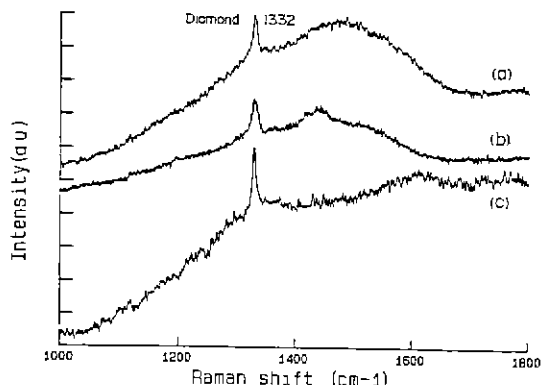


Fig. 7 Raman spectra for the microwave plasma CVD diamond films deposited on silicon wafer at the same condition as Fig.6, oxygen concentration, (a) 0%, (b) 1.0%, (c) 1.5%.

가 증가함을 볼 수 있다. XRD 관찰과 마찬가지로 5% 메탄농도에서는 뚜렷한 다이아몬드의 피크가 관찰되지 않았는데 이는 결정질 다이아몬드 구조가 거의 존재치 않음을 나타낸다. 또한 이때 얻은 박막은 저항 측정으로 부터 전도체임이 밝혀졌다. 따라서 5% 메탄농도에서 증착된 박막은 흑연성 비정질 카본 매트릭스에 미세한 결정질 sp^3 결합이 혼입된 구조를 가지고 있는 것으로 생각된다.

Fig. 6은 메탄 농도 2.07%에서 산소 농도를 0에서 1.5%까지 증가시킬 때 증착된 박막의 미세구조 변화를 나타낸다 산소를 전혀 첨가하지 않았을 경우 결정질 다이아몬드와 비다이아몬드 상이 공존함을 볼 수 있다. 그러나 산소농도가 0.75%로 증가하면 결정질 다이아몬드의 분율이 높아지고 미세구조의 형태가 Fig.6(b)에 나타낸 바와 같이 잘 형성됨을 볼 수 있다. 산소농도가 더욱 증가함에 따라 Fig.6(c), (d)에서와 같이 다이아몬드의 결정질 형태는 훨씬 뚜렷해지고 있다. 이는 Fig.7의 Raman 관찰 결과와도 일치하며, 산소 첨가에 따라 다이아몬드 피크는 증가하는 반면 넓은 비정질카본의 피크는 감소함을 알 수 있다. Fig.8은 각 산소농도에서 증착된 박막으로부터 얻은 X-선 회절 패턴이다. 다이아몬드 (111)면에 대한 피크의 강도가 산소농도 증가에 따라 급격히 증가함을 알 수 있다. 이로 부터 산소첨가가 다이아몬드 형성에 크게 기여하는 것을 알 수 있다.

Fig.9는 메탄농도 5%에서 산소농도가 0에서 1.5%로 증가할 때 증착된 박막의 미세구조 변화이다. 위에서 언급했듯이 산소를 첨가하지 않았을 경우 5% 메탄농도에서

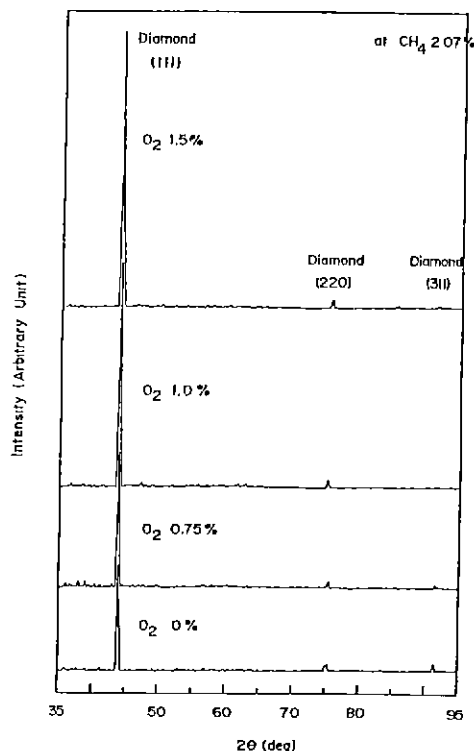


Fig. 8. X-ray diffraction patterns for the microwave plasma CVD diamonds deposited on Si (100) wafer for various oxygen concentrations at the following conditions : microwave power : 600 W, substrate temperature : 800°C, total flow rate : 100sccm, pressure, 40torr, methane concentration, 2.07%.

는 비정질 카본이 증착되었다. 그러나 산소를 1% 첨가하였을 때 Fig.9(b)에서 보듯이 (100)면으로 성장된 다이아몬드가 형성됨을 볼 수 있다. 산소농도가 1.5%로 더 증가함에 따라 Fig.9(c)에서와 같이 증착된 박막은 결정성이 더 뛰어난 다이아몬드 형상을 가지게 된다. 이러한 결과들로 부터 산소의 첨가는 흑연에 가까운 비정질 카본 박막을 다이아몬드 박막으로 변화시켜줌을 알 수 있다.

3.2.2. 성장속도

Fig.10은 메탄농도가 2.07, 4.15, 5.0%일 때 산소농도의 변화에 따른 성장속도의 변화이다. 메탄농도의 증가에 따른 성장속도의 증가는 별로 크지 않았다. 특히, 5% 메탄 농도에서 산소 첨가 없이 증착된 박막의 성장속도도 흑연성 비정질 박막임에도 불구하고 높지 않음을 알 수 있다. 그러나 산소 농도가 증가할 수록 박막성장속도는 그

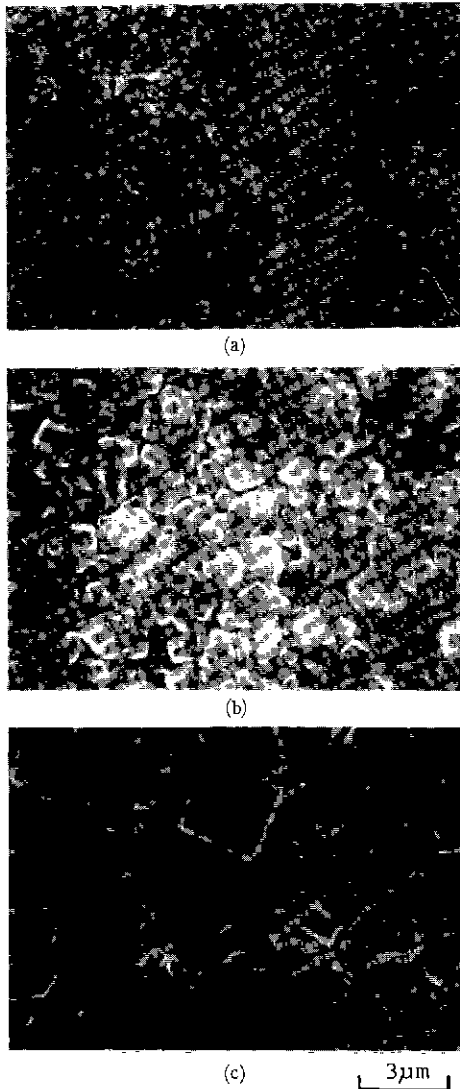


Fig. 9. SEM micrographs for the microwave plasma CVD diamonds deposited on Si (100) wafer at the following condition ; microwave power ; 600W, pressure ; 40torr, total flow rate ; 100 sccm, substrate temperature ; 800°C, methane concentration . 5.0%, rxn time ; 5hr, oxygen concentration ; (a) 0.0%, (b) 1.0%. (c) 1.5%.

에 비례하여 증가함을 알 수 있다. 메탄 5%에서는 산소를 1.5% 혼입했을 때 성장속도가 0.8 μm 에서 1.6 μm 까지 증가하였다. 더욱이 증착층이 비정질 카본에서 다이아몬드 박막으로 변화한 것을 감안하면 실제 순수 다이아몬드의 성장속도는 이보다 훨씬 증가한 것이다.

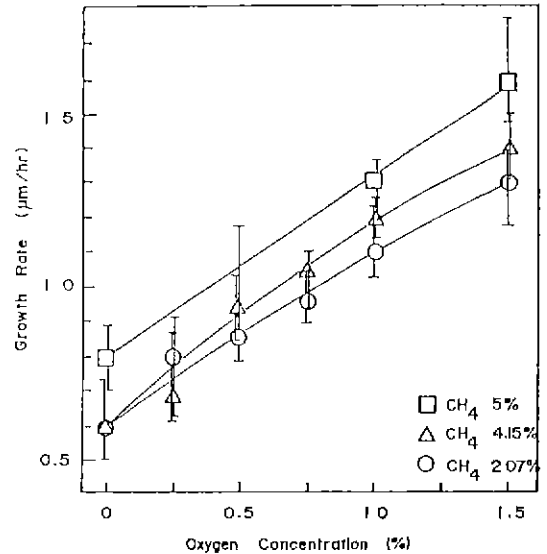


Fig 10. The dependence of growth rate of microwave plasma CVD diamond on the oxygen concentration at three methane concentrations (total flow rate ; 100sccm, substrate temperature ; 800°C, microwave power . 600W, pressure ; 40torr).

이상에서 언급한 결과들로 부터 산소의 첨가는 다이아몬드상의 결정성을 향상시킬 뿐 아니라 증착되는 다이아몬드 박막의 성장속도도 증가시킴을 알 수 있다. Mucha⁶ 등은 다이아몬드 형성 discharge 내의 산소와 수소 역할에 대한 연구를 하였는데, 이들은 여기서 산소첨가가 atomic 수소의 농도를 증가시키고 CH, C₂ 등의 활성화 된 화학종의 농도를 증가시킴을 보였다. 현재 C₂H₂는 다이아몬드 성장을 저해한다고 보고되고 있는데⁷, Kawato와 Kondo는 배기 가스의 분석을 통해 산소 첨가시 반응관 내의 C₂H₂의 농도가 감소되는 것을 보고하였다⁸. 또한 산소의 첨가로 CO와 O의 화학종들이 생성되는데 이는 비다이아몬드상의 산화를 도모할 것으로 여겨진다. 따라서, C₂H₂ 농도 감소, 비다이아몬드 상의 산화, atomic 수소 증가 등으로 인해 흑연과 비정질 카본의 증착이 억제되어 다이아몬드 상의 질이 향상되고 성장속도 역시 증가하는 것으로 유추된다.

4.결 론

미이크로웨이브 플라즈마 화학증착법에 의해 메탄, 수

소, 산소의 혼합가스로 부터 다이아몬드 박막의 합성에 관한 연구로 부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Vibrator 를 이용한 기계적 진동 방법, 다이아몬드 페이스트를 이용한 연마방법, 다이아몬드 페이스트를 분산시킨 에탄올 용액으로 초음파 진동을 가하는 방법등으로 실리콘 웨이퍼 기판을 준비하였는데, 이중 초음파 진동법을 사용하였을 때 가장 치밀한 다이아몬드 박막을 얻었다

2) 입자로 증착되는 경우 순수 다이아몬드로서 비정질 카본이 전혀 혼입되지 않은 단결정으로 성장하는 반면, 박막으로 증착될 경우 비다이아몬드 상이 어느 정도 혼입되어 성장이 일어난다.

3) 산소를 첨가하지 않았을 경우 메탄 농도가 1에서 5%로 증가함에 따라 다이아몬드 상은 감소하였고, 5% 메탄 농도에서는 흑연성 비정질 카본 박막이 형성되었다.

4) 산소 농도가 0에서 1.5%로 증가함에 따라 다이아몬드 상의 결정화도가 향상되었을 뿐 아니라 증착되는 다이아몬드 박막의 성장속도도 증가하였다.

[후 기]

본 연구는 88년도 문교부 신소재분야 연구 지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌음.

REFERENCES

1. 이길용, 제정호, "마이크로웨이브 플라즈마에서 메탄-수소가스로 부터 다이아몬드박막의 화학증착," *요업학회지*, **26**, 331 (1989).
2. Encyclopedia of Chemical Technology, Edited by Kirt and Othmer(Wiley, New York). **4**, p.556, (1980).
3. D.F. Mildner, and J.M. Carpenter, "On the Short Range Atomic Structure of Non-Crystalline Carbon," *J. Non-Cryst. Solids*, **47**, 391 (1982).
4. S. A. Solin and A.K. Ramdas, "Raman Spectrum of Diamond," *Phys. Rev. B* **1**, 1687 (1970).
5. R.J. Nemanich and S.A. Solin, "First- and Second-Order Raman Scattering from Finite-Size Crystals of Graphite," *Phys. Rev. B* **20**, 392 (1979).
6. J.A. Mucha, D.L. Flamm and D.E. Ibbotson, "On the role of Oxygen and Hydrogen in Diamond-Forming Discharges," *J. Appl. Phys.*, **65**, 3448 (1989).
7. K.E. Spear, "Diamond-Ceramic Coating of the Future," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 171 (1989).
8. T. Kawato and K. Kondo, "Effects of Oxygen of CVD Diamond Synthesis." *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 1429 (1987).