

## 산소와 질소의 첨가에 따른 DLC막의 광학적 특성의 변화

황민선 · 이종무 · 문 종\*

인하대학교 공과대학 금속공학과

\*APEX Co., Ltd

### Effects of Oxygen and Nitrogen Addition on the Optical Properties of Diamond-Like Carbon Films

Min-Sun Hwang, Chong-Mu Lee and Jong Moon

Department of Metallurgical Engineering, Inha University, Incheon, 407-751

\*APEX Co., Ltd

(1997년 7월 16일 받음, 1997년 10월 10일 최종수정본 받음)

**초 록** CH<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>의 혼합가스에 미량의 질소와 산소를 첨가하여 rf-플라즈마 CVD법으로 DLC막을 합성하였다. 이 때 챔버 내 압력은 430 mtorr, 기판에 인가된 전력은 80W였으며, H<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 비율은 1:1이었다. 이 시편들에 대해 가시광선 영역과 자외선 영역에서의 투과도를 비교하였으며, 결합구조의 변화를 알아보기 위하여 FTIR 분석을 실시하였다. 질소의 경우 첨가량이 6.3%에서 17.4%으로 증가됨에 따라 전체적인 투과도값이 증가하였으며, FTIR 분석결과 wavenumber 3500 cm<sup>-1</sup>의 위치에 N-H stretching band가 나타나고 2300 cm<sup>-1</sup>에는 nitrile의 피크가 나타났다. 이 피크들의 존재는 질소의 첨가에 의하여 interlink를 감소시킴으로써 막의 잔류응력을 현저히 감소시킬 수 있음을 의미한다. 2% O<sub>2</sub>를 첨가한 경우 막의 투과도는 질소를 첨가한 경우보다 월등히 더 향상되었다. 질소첨가량을 증가시킴에 따라 optical band gap 또한 증가되는 경향을 보였으며, 2% O<sub>2</sub>를 첨가하였을 때 막의 optical band gap은 0.5까지 감소하였다.

**Abstract** Diamond-like carbon (DLC) films were synthesized using the rf-plasma CVD technique with the addition of small amounts of nitrogen and oxygen to the mixture gas of CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>. The pressure, rf-power, and CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> ratio were 430 mtorr, 80W, and 1:1, respectively, in the deposition process. The transmittance of the DLC films deposited with and without the addition of nitrogen or oxygen were compared in the visible light and ultraviolet light regions. FTIR analysis were performed to see the bond structures. Transmittance of the DLC film measured by UV/VIS spectrometry increased with increasing the nitrogen content from 6.3% to 17.4%. A N-H stretching band and a nitrile peak appeared at the wavenumbers of 3500 and 2300 cm<sup>-1</sup>, respectively. The appearance of these two peaks implies that the residual stress can be substantially reduced by the addition of nitrogen. Transmittance of the DLC film was much more enhanced by oxygen addition than by nitrogen addition. Nitrogen addition increased the optical band gap of DLC, while 2% oxygen addition decreased it to 0.5.

### 1. 서 론

Diamond-like carbon(DLC)는 비정질 고상 탄소의 하나로 다이아몬드와 유사한 높은 경도, 내마모성, 윤활성, 전기절연성, 화학적 안정성을 가지고 있는 재료이다. 이러한 우수한 특성 때문에 DLC는 박막의 형태로 여러 가지 보호코팅에 많이 응용되고 있다<sup>1)</sup>. 또한 DLC는 optical band gap이 크고 굴절률의 변화가 용이하므로 적외선 영역에서의 투과성을 이용한 적외선 창외 보호코팅<sup>2)</sup>, 2.0μm 근처의 굴절률을 이용한 태양전지에서의 무반사코팅 등<sup>3)</sup> 그 응용 범위가 다양하다.

1971년 S. Aigenberg 등에 의해 본격적으로 DLC박막의 합성이 시작된 이후 DLC박막의 형성 방법에 대한 집중적인 연구가 이루어져 왔다. DLC막을 합성하기 위해서는 충분히 높은 에너지를 갖는 이온을 발생시키는 장치가 필요

하다. 막성장시에 고에너지의 이온이 기판 표면에 충돌하지 않으면, 경도가 높고 치밀한 DLC막이 얻어지지 못하기 때문이다. 이온에너지가 낮을 경우에는 sp<sup>2</sup>결합이 많은 비정질 탄소나 수소를 다량 함유하는 polymer막이 얻어진다. 이를테면, evaporation 법으로 증착하여 합성한 탄소막은 전기를 전도하는 graphite-like carbon 막의 특성을 나타낸다. 그러나 이온의 에너지가 너무 커지면, 다시 원자들의 재배치에 의하여 graphite-like carbon 막이 얻어진다.

지금까지 알려진 DLC막의 주요 합성 방법에는 이온빔에 크닉, 플라즈마 CVD법, 스퍼터링법, laser ablation법 등이 있다. 이 중에서 특히 플라즈마 CVD방식은<sup>4)</sup> 증착속도가 크고 대면적 증착이 용이하며, 소위 step coverage가 좋으므로 복잡한 형상의 코팅에 유력한 방법이다. 본 실험에서는 플라즈마 CVD법에 속하는 용량결합형 rf-plasma CVD법을 이용하여 DLC 막을 합성하였다. rf-plasma

CVD법이란 기판에 rf(radio-frequency : 13.56MHz)의 전기장을 가하여 반응가스를 플라즈마 상태로 여기시킴으로써 낮은 온도에서도 화학적 반응을 유도하여 기판에 원하는 원소를 증착시키는 방법을 말하는데, 인가전력에 의해 가속된 이온이 기판에 물리적으로 충돌하므로 증착조건에 따라 화학적 반응에 의한 증착과 이온 충돌에 의한 스퍼터링이 동시에 일어나게 된다. 특히 DLC박막과 같이 막내에 C-C결합 뿐만 아니라 C-H 결합이 혼재하여 있는 경우는 이온 에너지를 좌우하는 증착조건에 따라서 결합에너지가 상대적으로 약한 C-H결합의 농도를 변화시킬 수 있는 것으로 알려져 있다<sup>5-6)</sup>. 따라서 막내의 C-H결합에 의한 수소 농도에 크게 의존하는 DLC박막의 광학적 성질은<sup>7)</sup> 이온에너지의 크기를 결정짓는 공정변수에 의해 크게 달라질 것으로 예상되며 공정변수의 적절한 조절에 의해 원하는 optical band gap을 가지는 DLC박막의 합성이 가능할 것이다.

DLC박막을 광학적으로 응용하기 위해서는 optical band gap의 조절이 아주 중요하므로 본 연구에서는 rf-plasma CVD법으로 DLC박막형성시 DC self bias 및 원료가스의 변화, 보조가스를 첨가하였을 때의 각각의 optical band gap의 변화를 관찰하였다. 특히 주반응기체인 CH<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub> 외에 O<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>를 첨가하여, 이 기체들이 막내의 수소함량 및 원자 결합구조에 미치는 효과를 조사하는 데에 역점을 두었다. 특히, 반응기체중 산소물에 첨가하면, 그 결과 형성되는 DLC의 막질이 더 향상되고 다이아몬드 및 DLC가 생성되는 탄화수소의 농도범위가 확장되므로 더 유리한 것으로 보고된 바 있다<sup>8)</sup>. 이것은 산소의 첨가가 반응기체 혼합물 내에서의 탄화수소의 기(radical)의 농도를 증가시키는 효과를 가져다주고, 이러한 탄화수소기의 농도 증가는 다시 흑연성분을 우선적으로 에칭하는 효과를 가져오기 때문이라고 한다. 또한 DLC합성시 반응기체 중에 첨가하는 질소함량의 변화에 따라 sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup>결합비가 변하고, 그 결과 막의 물리적 특성도 변한다고 한다<sup>9)</sup>. 이것은 질소 원자가 탄소원자와 결합하여 nitrile(C≡N)과 imine(C=N)그룹을 생성하기 때문인 것으로 추정되고 있다.

## 2. 실험 방법

rf-플라즈마CVD법에 의해 DLC 박막을 n-type Si (100) 기판 위에 합성하였으며, 탄소 소스가스로는 CH<sub>4</sub> gas를 보조 gas로는 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>를 사용하였다. 기판에는 rf-전력을 인가하기 위하여 13.56 MHz의 discharging frequency를 가지는 generator를 사용하였다. 전력을 걸어준 전극과 접지시킨 전극 사이의 거리는 6.5 cm였으며, 전력을 걸어준 전극은 직경이 314 cm<sup>2</sup>였다. 각 시편은 증착전 피라나 클리닝법을 사용하여 세정하였으며, 증착시의 초기진공은 1×10<sup>-5</sup>torr 수준으로 유지하였다. 증착중 기판은 냉각수로 냉각하였다. N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>의 첨가가 막에 미치는 영향을 알아보기 위하여 이미 여러번 발표된 H<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>을 혼합한 상태에서 DLC막을 증착한 시편과 같은 조건 하에서 미량의 질소와 산소를 첨가하여 DLC막을 증착한 시

편을 만들었다. 이 때 챔버내 압력은 430 mTorr, 기판에 인가된 전력은 80W였으며 H<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 비율은 1 : 1이었다. 먼저 XRD 분석에 의하여 비정질 다이아몬드 카본상임을 확인하고, ellipsometer에 의한 굴절률 측정으로 실험변수의 범위를 결정하였다.

FTIR spectroscopy를 사용하여 막의 원자결합구조와 수소의 함량에 대한 정보를 얻었는데, FTIR 측정을 위하여 사용한 시편에서의 DLC막의 두께는 수천 Å 정도였다. 막의 두께는 ellipsometer를 이용하여 측정하였는데, 파장은 1280 nm였으며, 입사빔의 각은 45°였다. 한편, 막의 투과도는 UV/VIS 투과도 측정을 위해 일반적인 cover glass 위에 DLC 막을 증착하였으며, 막을 증착한 cover glass의 투과도 측정값은 막을 증착하지 않은 cover glass의 투과도 측정값을 기초로 하여 보정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 CH<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>의 비율을 1 : 9로 하여 합성한 DLC 막에 대한 굴절률의 측정결과이다. 이 결과로부터 기판에 인가된 rf-전력이 증가함에 따라 막의 밀도가 증가함을 알 수 있다. 이것은 물론 rf-전력이 증가함에 따라 이온들의 에너지가 증가하고, 그 결과 이온들이 기판에 더욱 거센 힘으로 충돌하기 때문일 것이다.

그림 2는 막형성시 N<sub>2</sub>의 첨가에 따른 DLC박막의 FTIR 스펙트럼들이다. 각 스펙트럼상의 숫자는 막중착시 N<sub>2</sub>의 양을 나타낸다. DLC막 증착시 챔버내 압력은 430 mtorr이었으며 인가된 rf-전력은 80W이었다. CH<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>만을 1 : 1의 비율로 혼합한 기체를 사용하여 합성한 막의 경우에는 wavenumber 2900 cm<sup>-1</sup> 근처에서 나타나는 C-H stretching band와 1000-1500 cm<sup>-1</sup>의 넓은 범위에서 나타나는 C-CH<sub>3</sub> bending band, 그리고 1600 cm<sup>-1</sup> 근처의 sp<sup>2</sup> C=C stretching band가 관찰되는데, 이것은 DLC박막의 전형적인 흡수 스펙트럼이다. 2900 cm<sup>-1</sup> 외에 3500 cm<sup>-1</sup> 근처와 3000 cm<sup>-1</sup> 이하에서도 C-H stretching band가 나타나는데, 2900 cm<sup>-1</sup>의 것에는 sp<sup>2</sup>결합과 sp<sup>3</sup>결합이 모두 포함되어 있는 반면, 3050 cm<sup>-1</sup>의 것에는 sp<sup>2</sup>결합만, 3000 cm<sup>-1</sup> 이하의 것에는 sp<sup>3</sup>결합만 포함되어있다. 본 DLC막은 C-H stretching band가 3100 cm<sup>-1</sup> 근처에 shoulder를 가지고 있고 3000 cm<sup>-1</sup> 이상에서도 흡수

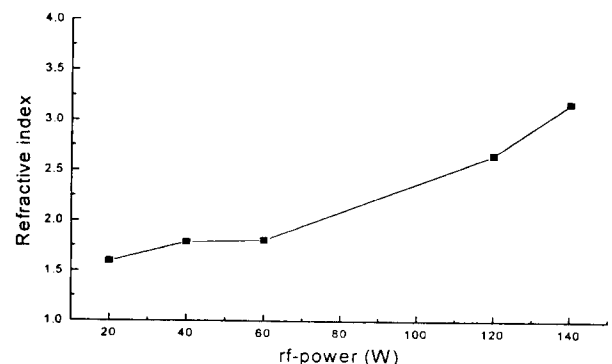


Fig. 1. Refractive index of the DLC film vs. rf-power.

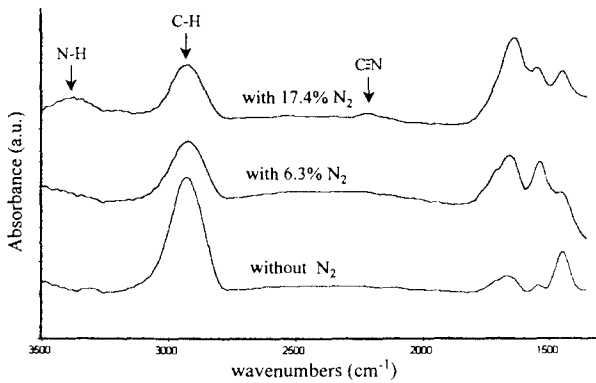


Fig. 2. FTIR spectra of the DLC films for various nitrogen concentrations.

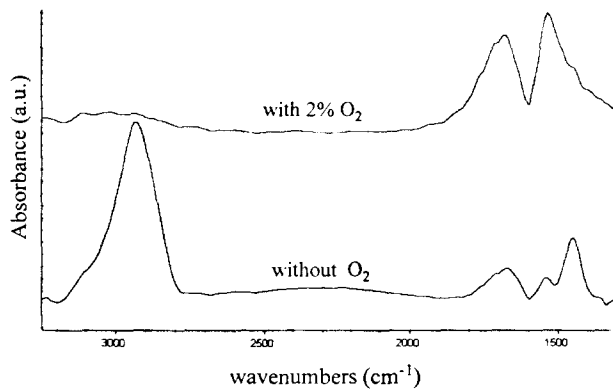


Fig. 3. FTIR spectra of the DLC films.

edge를 가지고 있는 것으로 보아,  $sp^3$  결합 탄소 뿐만 아니라 상당량의  $sp^2$  결합 탄소가 필름 내에 존재하는 것으로 생각된다.

막 증착 시에 첨가하는 질소량의 증가에 따라 FTIR 스펙트럼상의 세 가지 변화를 관찰할 수 있다. 첫 번째는  $3300-3600\text{ cm}^{-1}$  구간의 N-H stretching band는 증가하고  $2900\text{ cm}^{-1}$  부근의 C-H stretching band는 감소한다. 이것은 필름내의 수소가 질소 및 탄소와 결합하고 있으며, 질소함량이 증가함에 따라 질소와 결합하는 수소의 함량도 증가하고 있음을 의미하는 것이다. 두 번째로는  $2200-2300\text{ cm}^{-1}$  부근의 흡수 band가 발달하는데 이는 nitrile기의 stretching에 의한 흡수로서 질소와 탄소의 삼중결합이 존재하고 있음을 의미하는 것이다. 이것은 막내의 질소함량이 증가함에 따라 삼중결합을 하는 질소의 양도 증가하고 있다는 증거이다. 세 번째로는 질소의 첨가에 의해  $1650\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수 band와  $1500-1580\text{ cm}^{-1}$  부근의 흡수 band가 증가한다. 이들은 각각 일차 그리고 이차 amine에 의한 band들로 여겨진다. 그러나 일반적으로 aromatic ring의 흡수 피크들 역시 이 두 band들의 부근에서 나타나므로 이들의 중첩도 고려되어야만 한다.  $1650\text{ cm}^{-1}$  부근에 나타나는 피크의 증가는 합성시의 질소 첨가량의 증가에 따라 형성될 수 있는 aromatic ring stretching들 가운데 C-N aromatic ring stretching의 중첩에 기인한 것으로 사료된다.

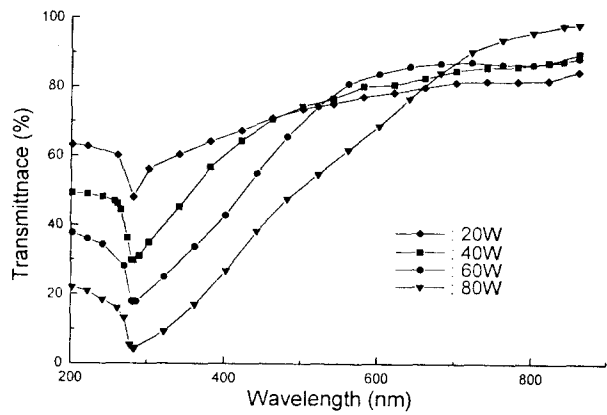


Fig. 4. Transmittance of the DLC film vs. wavelength for various rf-powers

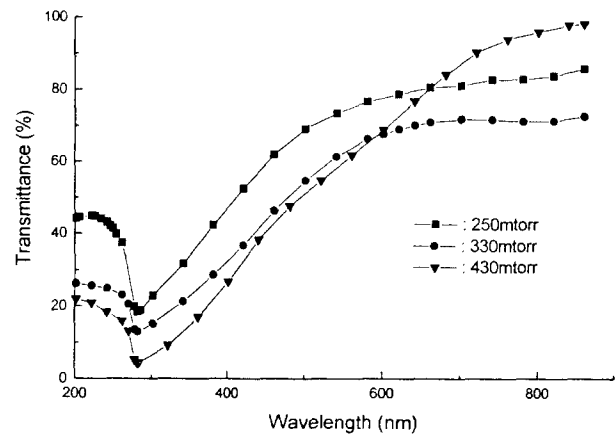


Fig. 5. Transmittance of the DLC film vs. wavelength for various pressures

다. 그리고  $1500-1580\text{ cm}^{-1}$  부근에서 나타나는 흡수 band는 Kaufman 등<sup>10)</sup>이 질소의 isotrope를 이용한 연구에서 DLC막내에 존재하는 벤젠링의 탄소가 질소로 치환됨으로써 벤젠링에 비대칭성이 발생하여 Raman scattering이 증가하는 데에 기인하는 것으로 밝힌 바 있다.

산소를 첨가하여 합성한 DLC막에 대한 FTIR 스펙트럼 (Fig. 3)에서  $\text{CH}_4$ 와  $\text{H}_2$ 의 비율이 1 : 1인 경우와 비교할 때  $2900\text{ cm}^{-1}$  부근에서 나타나는 C-H의 stretching band가 거의 사라진 것을 볼 수 있는데, 이것은 산소의 첨가로 인하여 흑연 성분이 우선적으로 예칭된 데에 기인하는 것이다. 그러나  $1400\text{ cm}^{-1}$  부근의 deformation band가 더욱 더 발달함으로써  $sp^2$  결합과  $sp^3$  결합의 stretching vibration이 감소하고 deformation vibration이 더욱 증가되는 경향을 보인다.

그림 4는 여러 rf-전력에 대해 파장에 따른 DLC막의 투과도를 측정된 결과를 나타낸 그림이다. 각 시편들에서의 DLC막의 두께는 모두 비슷하다. 전체적으로 가시광선 영역에서는 높은 투과도를 나타내지만, 적외선 영역에서는 가시광선 영역에서보다 투과도가 더 낮음을 알 수 있다. 또한 rf-전력이 증가함에 따라 전체적인 투과도가 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이것은 합성시 이온에너지의 증가에 따라 막내의 수소함량이 감소하며,  $sp^2$  결합이 증가하는데, 이러

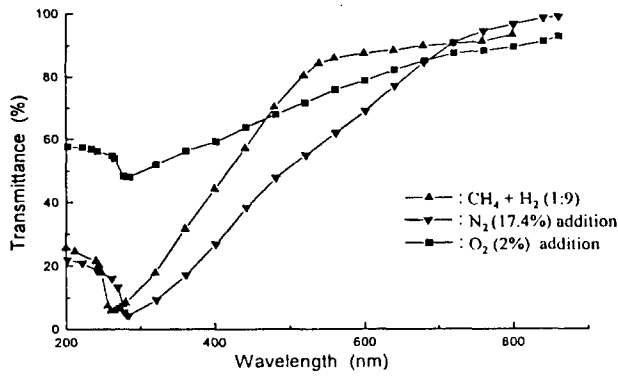


Fig. 6. Transmittance of the DLC film vs. wavelength for various gas pressures

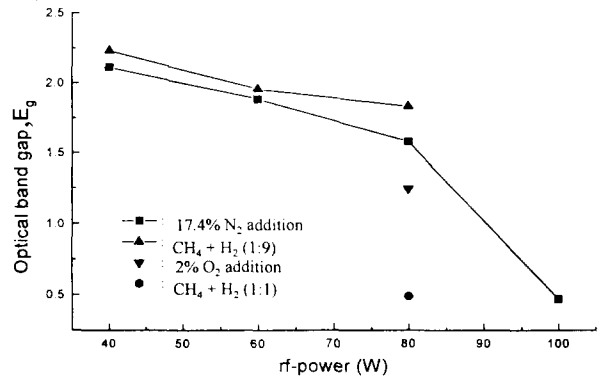


Fig. 8. Optical properties of the DLC film vs. rf-power for various gas mixtures

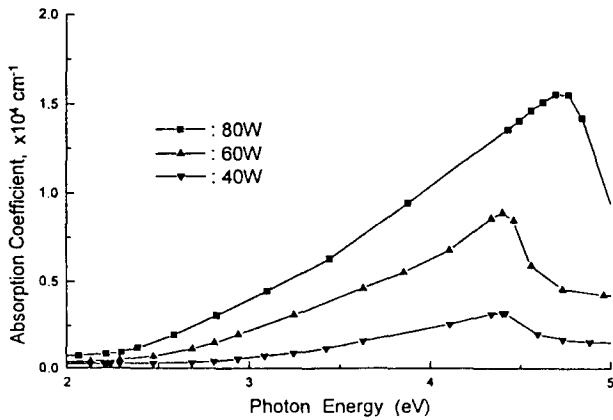


Fig. 7. Absorption coefficient of the DLC film vs. photon energy for various rf-power

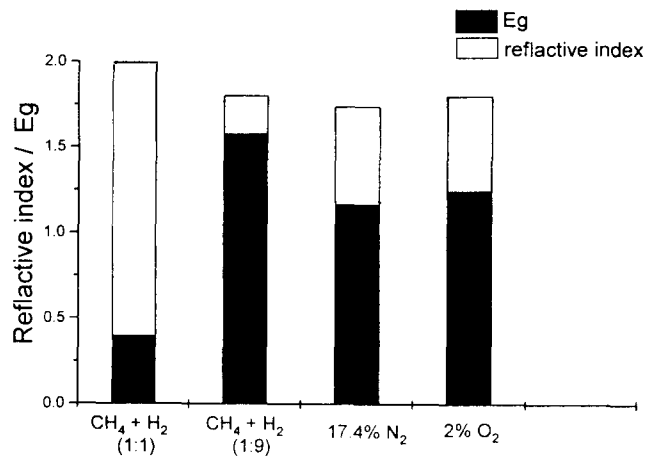


Fig. 9. Optical band gap and refractive index of the DLC film for various gas mixtures

한 결합구조의 변화에 의하여  $\pi$ electron의 density가 증가하고, 그 결과 광흡수도가 증가함으로써 가시광선과 적외선의 투과도가 저하한 것으로 생각된다. 그림 5는 DLC막의 투과도에 대한 압력의 효과를 보인 것인데, 챔버내 압력이 감소함에 따라 이온에너지가 증가하고, 그 결과 전체적인 투과도가 감소한 것으로 나타났다.

그림 6은 질소와 산소의 첨가에 따른 DLC막의 투과도의 변화를 보인 것이다. 질소의 첨가로 인한 투과도의 변화는 특별히 발견할 수 없으나, 산소가 원자결합에 참여함으로써 전체적으로 투과도가 월등히 향상된 것을 볼 수 있다. 일반적으로  $CH_4$ 과  $H_2$ 만으로 합성된 막의 경우, 가시광선영역 내에서의 투과도는 좋은 편이지만, 막의 경도를 높이기 위하여 큰 rf-전력을 인가할 경우 가시광선 영역에서의 투과도도 저하하는 반면, 자외선 영역에서의 투과도는 더욱 더 급격히 저하된다. 그러나 미량의  $O_2$ 가 막에 첨가될 경우에는 광학적 특성이 모든 영역에서 월등히 향상됨을 알 수 있다.

그림 7은 17.43%  $N_2$ 를 첨가한 시편의 투과도 측정결과로부터 흡수계수를 구한 결과이다. 위의 결과로부터 흡수계수(absorption coefficient :  $\alpha$ )의 rf-전력 의존도를 알 수 있다. 일반적으로 세 가지의 흡수영역을 가지는데, 첫 번째 영역은  $Tauc$  흡수영역으로  $\alpha$ 가  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  이상인 영역이

다. 이 영역에서는  $\alpha$ 가 photon energy에 따라 일차원적으로 증가한다. 두 번째 영역은 막의 disorder과 관련된 낮은 photon energy에 위치한 흡수 edge이다. 세 번째 영역은 높은 photon energy에서 나타나는 피크 영역이다. Optical band gap  $E_g$ 가 막의 흑연화 정도와 밀접한 관계를 가짐을 알 수 있다<sup>11)</sup>. 즉, 막내의 흑연성분이 증가함에 따라  $E_g$ 가 감소한다.  $E_g$ 는 valance band로부터 conduction band로 전자를 이동시키는데에 필요한 에너지를 의미하며,  $Tauc$  영역에서의  $\alpha$ 값으로부터 다음 식<sup>11)</sup>을 이용하여 구할 수 있다.

$$(\alpha E)^{1/2} = \beta(E - E_g)$$

여기서  $E$ 는 photon energy이며,  $\beta$ 는 박막재료의 투과도에 따라 다른 값을 갖는 상수이다.  $(\alpha E)^{1/2}$ 과  $E$ 의 plot에서 직선부분을  $E$ 축에 외삽하면  $E$ 축과 만나는 점의  $E$ 값이  $E_g$ 가 된다.

그림 8은 위 식에 의하여 계산된  $E_g$ 값들을 rf-전력의 함수로 나타낸 것이다. 압력은 430mtorr로 고정시켰으며, rf-전력을 각각 40, 60, 80W로 변화시켰다.  $E_g$ 가 rf-전력

이 증가함에 따라 감소하는데 이것은 막내의 흑연화율이 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 또한 rf-전력이 동일한 80W일 때 질소를 첨가한 경우의 optical band gap이 질소를 첨가시키지 않은 경우의 그것보다 더 큰 값을 보이는데, 이것은 첨가된 질소가 탄소와 반응하여 nitrile기를 형성함으로써 막의 흑연화를 감소시킨 결과로 생각된다. 산소 첨가의 경우 역시  $E_g$ 가 감소하였다. 보통 hydrocarbon gas와 산소만으로 증착시킨 막의 경우에는  $E_g$ 가 매우 작다는 보고와는<sup>12)</sup> 상반되는 결론이다. 본 연구에서는 질소를 첨가한 경우에 훨씬 더 큰 값을 나타내었는데, 이것은 DLC의 절연체로서의 특성상상이란 점에서 특별히 주목할만한 현상이다.

그림 9에서는 산소와 질소의 첨가에 의한 굴절률과  $E_g$ 의 변화를 나타내었다. 챔버내 압력이 430mTorr, rf-전력을 80W로 고정한 상태에서 미량의 산소를 첨가하여 DLC막을 합성시킬 때 막의  $E_g$ 는 메탄과 수소로만 합성된 막의  $E_g$ 와 비교하여 더 큰 값을 가지는데, 이것은 산소의 첨가로 인하여 막내의 흑연화율이 급격히 감소하였음을 나타내는 것이다. 그러나 굴절률은 약간 감소하는데, 이것은 질소첨가에 따른 interlink의 감소에 기인하는 것으로 사료된다. 본 연구에서도 기발표된 보고들에서와 마찬가지로 산소를 첨가한 경우 막의 증착속도가 더 빨라졌는데, 산소첨가에 따라 굴절률이 감소하는 것은 이러한 증착속도의 증가에 기인하는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 탄화수소와 수소의 혼합기체에 질소와 산소를 첨가하여 플라즈마 CVD법에 의하여 DLC막을 합성할 때, 질소 및 산소의 첨가가 각각 막의 광학적 특성을 어떻게 변화시키는가를 조사하는 데에 그 초점을 맞추었다. FTIR분석에 의하면, 질소를 첨가한 결과  $3500\text{ cm}^{-1}$ 의 위치에 N-H stretching band가 나타나고  $2300\text{ cm}^{-1}$ 의 위치에 nitrile의 피크가 나타남으로써 interlink가 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이러한 interlink의 감소는 막의 압축응력을 저하시켜 막의 접착강도를 향상시키는 것으로 알려져 있다. 가시광선과 자외선영역에서는 질소의 첨가에 따른 특

별한 변화를 관찰할 수 없었다. 플라즈마 CVD공정에서 반응기체에 산소를 첨가한 결과 DLC막의 광학적 특성이 월등히 향상됨을 발견하였다. 이것은 산소가 합성분위기에 참여함으로써 탄화수소기를 증가시켜 흑연성분을 우선적으로 에칭하기 때문인 것으로 보인다.

#### 감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. H. Kakaue, T. Mitani, H. Kurokawa, Y. Yonezawa and H. Yoshino : Thin Solid films, **212**(1992) 240
2. M. J. Mirtich, D. Nir, D. Swec and B. Banks : J. Vac. Sci. Technol., **A4**(1986) 2680
3. T. J. Moravec and J. C. Lee : J. Vac. Sci. Technol., **20**(1982) 338
4. A. Grill, B. S. Meyerson and V. V. Patel : IBM RES, DEVELOP., **34**(1990) 849
5. J. W. Zou, K. Reichelt, K. Schmidt and B. Dishler : J. Appl. Phys., **65**(1989) 3914
6. J. Gonzales-Hernandez, B. S. Chao and D. A. Pawlik : J. Vac. Sci. Technol. **A7**(1989) 2332
7. H. C. Tsai and D. B. Bogy : J. Vac. Sci. Technol. **A5**(1987) 3287
8. Y. Liou, A. Inspektor, R. Weime, D. Knight and R. Messier, Appl. Phys. Lett., **56**, 437(1990)
9. F. Rossi, et al., J. Mater. Res. **9**, 2440×(1994)
10. J. N. kaufman and S. Metin, Phys. Rev., **B39**, 13053(1989)
11. Jung H. Lee and Young H. Lee, J. Vac. Sci. Technol. **A14**, 2702-2708(1996)
12. Steven F. Durrant, Sandra G. Casco, Jorge I. Cisneros and Nilson C. da Guz and Mario A. Bica de Moraes, J. Vac. Sci. Technol., **A14**, 118-124. (1996)