

N_2/CH_4 가스비에 따른 Hydrogenated Amorphous Carbon Nitride 박막의 특성

장홍규 · 김근식 · 황보상우 · 이연승 · 황정남 · 유영조* · 김호근*

연세대학교 초미세표면과학연구소 서울, 120-749

*광주과학기술원 신소재공학과 광주, 506-712

(1998년 5월 21일 접수)

Hydrogenated Amorphous Carbon Nitride Films on Si(100) Deposited by DC Saddle Field Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

H. K. Jang, G. S. Kim, S. W. Whangbo, Y. S. Lee, C. N. Whang, Y. Z. Yoo* and H. G. Kim*

Atomic-scale Surface Science Research Center, Yonsei Univ., Seoul, 120-749, Korea

*Dept. of material Science and Engineering, Kwangju Institute of Science & Technology, 572, Ssangam-dong, Kwangsan-ku, Kwangju, 506-712, Korea

(Received May 21, 1998)

요 약 - DC saddle-field-plasma-enhanced chemical-vapor deposition(PECVD) 장치를 이용하여 상온에서 p-type Si (100) 기판위에 hydrogenated amorphous carbon nitride [a-C:H(N)]박막을 증착하였다. 원료가스인 CH_4 과 N_2 의 전체압력은 90 mTorr로 고정하고 N_2/CH_4 비를 0에서 4까지 변화하면서 제작한 a-C:H(N) 박막의 미세 구조의 변화를 연구하였다. 진공조의 도달 진공도는 1×10^{-6} Torr이고, 본 실험시 CH_4+N_2 가스의 유량은 5 sccm으로 고정하고 배기량을 조절하여 진공조의 가스 압력을 90 mTorr로 고정하였으며 기판에 200 V의 직류 bias 전압을 인가하였다. α -step과 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 이용한 분석결과 N_2/CH_4 비가 0에서 0.5로 증가함에 따라 박막 두께는 4840 Å에서 2600 Å으로 급격히 감소하였으며, 박막내의 탄소에 대한 질소함유량(N/C비)는 N_2/CH_4 비가 4일때 최대 0.25로 증가하는 것을 확인하였다. 또한 XPS 스펙트럼의 fitting 결과 N_2/CH_4 비가 증가할수록 CN결합이 증가하였다. Fourier Transformation Infrared (FT-IR) 분석결과 N_2/CH_4 비가 증가함에 따라 박막내의 C-H 결합은 감소하고, N-H, C≡N 결합은 증가하였다. Optical bandgap 측정 결과 N_2/CH_4 비가 0에서 4로 증가함에 따라 a-C:H(N)박막의 bandgap 에너지는 2.53 eV에서 2.3 eV로 감소하는 것을 확인하였다.

Abstract - Hydrogenated amorphous carbon nitride[a-C:H(N)] films were deposited on p-type Si(100) at room temperature with substrate bias voltage of 200 V by DC saddle-field plasma-enhanced chemical vapor deposition. Effects of the ratio of N_2 to CH_4 (N_2/CH_4), in the range of 0 and 4 on such properties as optical properties, microstructure, relative fraction of nitrogen and carbon, etc. of the films have been investigated. The thickness of the a-C:H(N) film was abruptly decreased with the addition of nitrogen, but at $N_2/CH_4 > 0.5$, the thickness of the film gradually decreased with the increase of the N_2/CH_4 . The ratio of N to C(N/C) of the films was saturated at 0.25 with the increase of N_2/CH_4 . N-H, C≡N bonds of the films increased but C-H bond decreased with the increase of N_2/CH_4 . Optical band gap energy of the film decreased from 2.53 eV deposited with pure methane to 2.3 eV at the ratio of $N_2/CH_4=4$.

1. 서 론

Carbon nitride 박막은 Liu와 Cohen[1,2]이 β - C_3N_4 의 정도가 diamond의 정도보다 크다고 예견한 이래로 최

근 수년동안 많은 연구진에 의하여 활발하게 연구되고 있다. β - C_3N_4 는 β - Si_3N_4 와 같은 결정구조를 갖고 있으며 매우 짧은 결합길이(1.47 Å)와 낮은 bond ionicity(~7%)를 갖고 있어 고온 소자에의 응용이 매우 유망하다. 따

라서 C-N의 single bond로 이루어진 β-C₃N₄를 만들기 위해 많은 연구가 활발하게 진행되고 있다. Carbon nitride 박막의 제작 방법으로는 이온선 보조 증착법(ion-assisted deposition)[3-5], 반응성 스퍼터링(reactive sputtering)[6-8], 플라즈마 보조 화학기상증착법(PECVD)[9, 10], 레이저 ablation 증착[11, 12], plasma arc[13], 저에너지 이온주입[14, 15]과 금속 유기 화학 기상증착법[16] 같은 여러 방법이 이용되고 있다. 하지만, β-C₃N₄ 결정을 만들려는 모든 시도는 성공하지 못하였으며, XPS분석에 의하면 만들어진 박막은 주로 N=C의 이중결합과 N≡C의 삼중결합으로 이루어졌다[17, 18].

또한 N₂ 가스와 CH₄[19-20], C₂H₆[21], C₂H₄[21], C₂H₂[21]과 C₃H₈[22]과 같은 탄화수소를 원료가스로 PECVD 법으로 방전시켜 a-C:(H)N 박막을 증착하려는 많은 시도가 있었다. 이와 같이 제작한 a-C:(H)N 박막은 박막내의 질소농도가 20% 미만으로 낮고, 광학적 밴드갭 에너지도 1.0-2.2 eV로 낮은 값을 갖는다[19, 21]. 또한 FT-IR과 XPS분석에 의하면 a-C:(H)N 박막은 수소가 포함되지 않은 carbon nitride 박막과 같이 주로 N=C의 이중결합과 N≡C의 삼중결합으로 이루어졌다. 이 같이 박막내에 N=C의 이중결합과 N≡C의 삼중결합이 많으면 박막은 낮은 질소 함유량과 작은 밴드갭 에너지를 갖는다[22, 23].

본 연구에서는 원료가스로 CH₄과 N₂가스를 사용하여 DC saddle-field PECVD법으로 a-C:H(N)박막을 제작하였다. DC saddle-field PECVD 장치는 DC나 rf PECVD보다 낮은 가스 압력에서 고 효율의 플라즈마를 얻을 수 있는 장점이 있다. 또한 기관 bias 전압과 플라즈마 방전 전압을 독립적으로 조절 할 수 있기 때문에 증착에 참여하는 이온의 에너지를 조절 할 수 있는 장점이 있다[24, 25]. 따라서 방전 전압과 기관 bias 전압을 적절하게 조절하고 증착에 참여하는 원료가스의 비를 적당히 조절하면 N-C 단일결합을 갖는 a-C:H(N)박막의 증착을 기대 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 원료가스인 N₂대 CH₄ 가스비에 따른 a-C:H(N)박막의 미세 구조 변화를 α-step, XPS, FT-IR과 UV로 조사하여 a-C:H(N)박막의 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

기관으로는 p형 Si(100)를 가로, 세로 12 mm×12 mm 정사각형 형태로 절단하여 사용하였다. 기관은 1차

로 아세톤으로 세척하고 증류수로 닦은 다음 2차로 메탄올로 다시 세척한 후 에탄올에 넣어 초음파 세척하고 증류수로 닦은 후 99.99%의 질소 기체로 고속 건조하였다.

본 실험에서 사용한 박막증착장치는 DC saddle-field PECVD로 작동원리는 다음과 같다. 직경 8인치치의 양극을 중심으로 2개의 음극이 대칭으로 배열되어 있는 구조이며 양극과 음극의 전극은 원형고리안에 각 선간이 1 cm로 유지되도록 선경 1 mm인 스텐레스 스틸선을 연결하여 그물망 형태로 만들어 전극사이에서 전자들이 왕복운동을 할 수 있게 되어 있다. 이러한 구조는 기존의 DC나 rf PECVD보다 고효율의 플라즈마를 얻을 수 있어 원료가스의 소모량을 줄일 수 있는 장점이 있다[24-26]. 초기 진공도는 $4 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-6}$ Torr이고, a-C:H(N) 박막증착시 진공도는 모두 90 mTorr 이었으며, 기관에 200 V의 직류 bias 전압을 인가하고 4시간 증착하였다. 원료가스로 사용한 CH₄ 가스와 N₂ 가스는 순도 99.995%를 사용하였으며, 가스 유량 조절은 MKS mass flow controller를 사용하여 5 sccm (ml/min.)으로 고정하였다. 진공조내의 CH₄+N₂ 혼합가스의 압력은 turbomolecular 펌프와 진공조사이에 motorized throttle valve를 설치하여 배기속도를 변화시켜 조절하였다. 혼합(CH₄+N₂) 가스의 방전은 DC 2 kV, 330 mA의 전원을 사용하였다. 본 실험시 방전전압은 550 V 방전전류는 20~25 mA이었으며 기관은 냉각수를 순환하여 상온으로 유지하였다.

증착조건에 따른 a-C:H(N) 박막의 두께변화는 α-step (Tencor, alpha step 500)으로 측정하였다. a-C:H(N) 박막내의 N, C의 상대적비와 결합상태를 구하기 위하여 XPS (Physical Electronics, Esca 5700) 분석을 하였다. Mg K_α선(h =1253.6 eV)을 입사 X-선으로 사용하여 C 1s(284.5 eV)와 N 1s(398.01 eV)의 core level을 측정하였다. a-C:H(N) 박막의 결합구조 변화를 조사하기 위하여 FT-IR 분석을 하였다. FT-IR 분광계(Perkin-Elmer, spectrum 2000)를 사용하였으며 측정범위는 400~4000 cm⁻¹이었고 분해능은 4 cm⁻¹로 하였다. 탐지기로는 Mercury Cadmium Tellurium를 사용하였다.

a-C:H(N)박막의 optical band gap 측정을 위해 사용한 기관은 Corning glass 7509이었으며 Si 기관과 같은 세척과정을 거쳐 동시에 증착하였다. Optical bandgap은 Hitachi사의 u-3501 UV-VIS-NIR 분광계를 이용하여 투과도를 측정한 후 Tauc의 관계식으로 부터 계산하였다[27].

3 결과 및 논의

3.1 α-C:H(N) 박막의 α-step 분석

α-step을 이용하여 구한 a-C:H(N) 박막의 두께를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 알 수 있듯이 a-C:H(N) 박막의 두께는 혼합가스인 N₂ 가스의 분압이 증가함에 따라 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 박막증착시 박막의 두께를 결정하는 주된 요인이 CH₄이기 때문이다. 즉, CH₄의 이온화에너지(12.98 eV)가 N₂의 이온화 에너지(15.581 eV)보다 작고, CH₄의 미분산란 단면적이 N₂의 미분산란단면적보다 크기 때문에 상대적으로 N₂의 이온화에 많은 에너지가 소모 된다. 따라서 N₂/CH₄비가 증가함에 따라 박막증착에 참여하는 전체 이온의 수가 줄어들어 박막 두께가 감소하는 것으로 생각할 수 있다.

3.2 α-C:H(N) 박막의 XPS 분석

a-C:H(N) 박막의 XPS 스펙트럼은 시료표면에 오염되어 있는 물질을 제거하기 위하여 3 keV Ar⁺ 이온빔으로 10초 sputtering 한 후 스펙트럼을 얻었다. Fig. 2과 Fig. 3는 기판 bias 전압을 200 V로 고정하고 원료가스의 N₂/CH₄ 비를 0.5에서 4까지 변화시키면서 제작한 a-C:H(N) 박막의 C 1s와 N 1s 스펙트럼을 보인 것이다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 N₂/CH₄ 가스비가 증가함에 따라 C 1s peak의 세기는 약간 감소하는 것을 볼 수 있지만(N₂/CH₄=4일 때, 약 21%의 면적 감소), N 1s peak의 세기는 크게 증가하는 것을 알 수 있다(N₂/CH₄=4일 때, 약 405%의 면적 증가).

a-C:H(N) 박막내의 질소와 탄소의 상대적인 조성비는 감도인자를 고려하여 N 1s와 C 1s peak의 면적비로 부

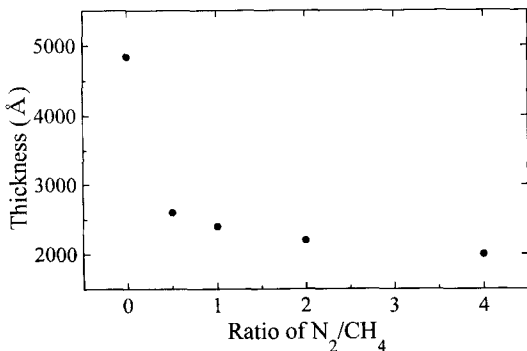


Fig. 1. 가스 유량 5 sccm, 기판 bias 전압 200 V일 때 질소 대 메탄 가스비(N₂/CH₄ 비)의 변화에 따른 a-C:H(N) 박막의 두께 변화.

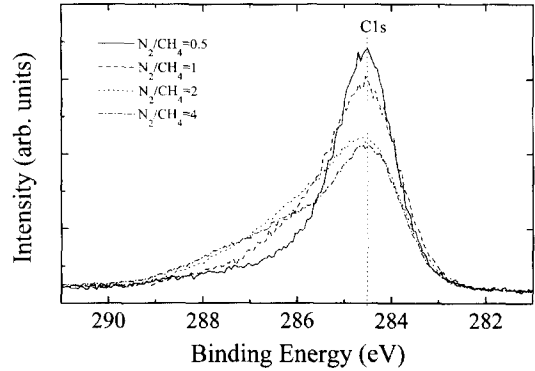


Fig. 2. 가스 유량 5 sccm, 기판 bias 전압 200 V일 때 질소 대 메탄 가스비(N₂/CH₄ 비)의 변화에 따른 a-C:H(N) 박막의 XPS C 1s 스펙트럼 변화

터 구하였다[28]. Fig. 4는 Fig. 2와 Fig. 3의 결과를 이용하여 얻은 원료가스의 혼합비에 따른 a-C:H(N) 박막의 상대적인 농도비(N/C)를 나타낸 것이다. 원료가스에서 N₂/CH₄ 비가 증가함에 따라 박막내의 상대적인 농도비(N/C)는 증가하지만 N₂/CH₄의 비가 2 이상에서는 상대적인 농도비(N/C)는 0.25에 포화하는 것을 알 수 있으며, β-C₃N₄의 화학당량인 N/C가 1.33보다 상당히 작은 것을 알 수 있다.

Fig. 2의 C 1s 스펙트럼에서, 원료가스에 N₂이 증가함에 따라 main peak의 높이가 감소하고 높은 에너지쪽의 shoulder가 증가함으로써 C 1s 스펙트럼의 모양이 변하는 것을 볼 수 있다. 그러나 N 1s 스펙트럼(Fig. 3)에서는, N₂의 증가에 따라 main peak의 높이가 증가하지만, 그 스펙트럼 모양의 변화는 거의 없어 보인다.

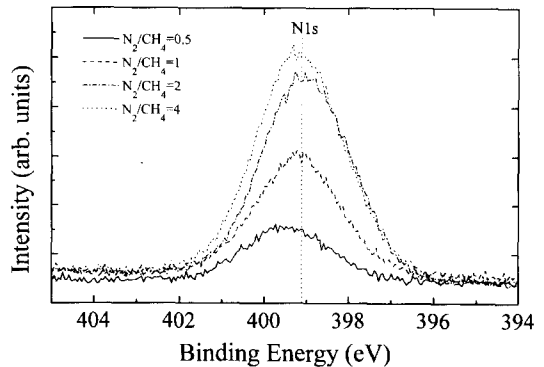


Fig. 3. 가스 유량 5 sccm, 기판 bias 전압 200 V에서 질소 대 메탄 가스비(N₂/CH₄ 비)의 변화에 따른 a-C:H(N) 박막의 XPS N 1s 스펙트럼 변화.

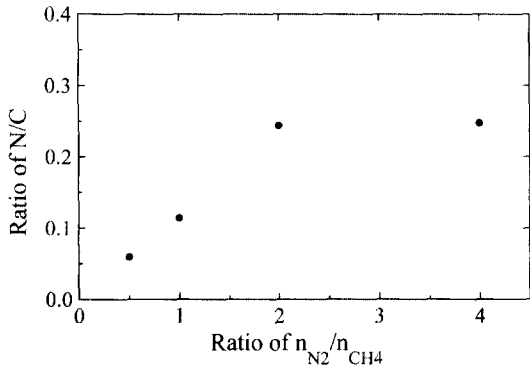


Fig. 4. 그림 2와 그림 3의 XPS결과로부터 구한 a-C:H(N) 박막내의 상대적인 농도(N/C) 변화.

보다 세부적으로 원료가스의 가스비(N₂/CH₄)를 변화 시킴에 따른 각 스펙트럼에서의 화학적 상태를 조사하기 위하여 스펙트럼들을 deconvolution 하였다[29, 30]. Mansour와 Ugolini에 의하여 제안된 2상 혼합 모델에 의하면, C 1s peak은 Fig. 5의 inset에서 볼 수 있듯이 다음과 같이 3부분으로 분리될 수 있다. C 1s peak은 C 원자가 H와 C원자에 둘러싸인 a-C:H상(284.8 eV), C원자가 N과 H원자에 둘러싸인 a-C:H(N)상(286.2~286.4 eV), 그리고 C-O결합(288.5 eV)에 기인하는 상으로 구분할 수 있다. 같은 방법으로 N 1s peak도 3 peak

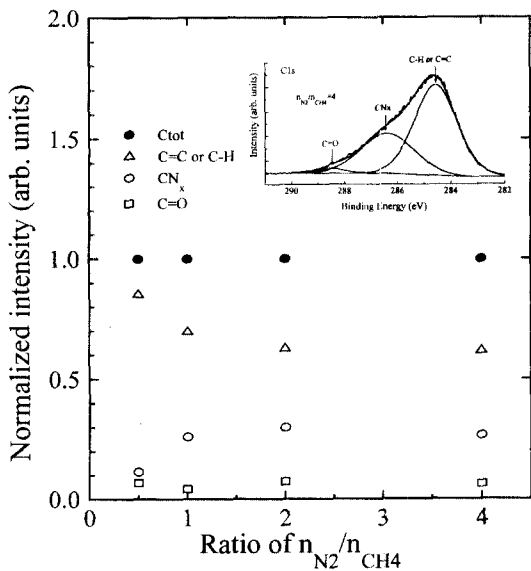


Fig. 5. 그림 2의 XPS C 1s 스펙트럼을 deconvolution하여 구한 C의 결합상태를 나타낸 그림. Inset은 그림 2의 N₂/CH₄=4를 deconvolution 한 그림.

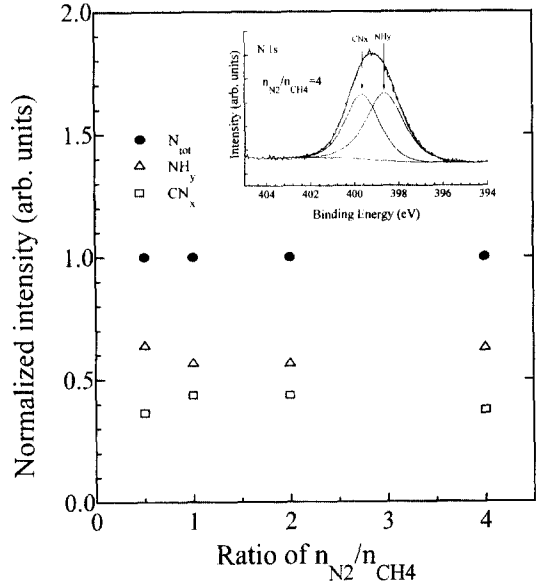


Fig. 6. 그림 3의 XPS N 1s 스펙트럼을 deconvolution하여 구한 N의 결합상태를 나타낸 그림. Inset은 그림 3의 N₂/CH₄=4를 deconvolution 한 그림.

의 합으로 deconvolution할 수 있다. 즉, N 1s peak은 N-H결합(398.3 eV), N-C결합(400.2 eV)과 N-O결합(402.2 eV)으로 deconvolution할 수 있다.

Fig. 5와 Fig. 6는 각각 C 1s peak과 N 1s peak을 규격화하여 deconvolution한 peak의 세기를 나타낸 것이다. Fig. 5에서는, N₂/CH₄의 비가 0에서 4까지 증가함에 따라 C=C결합 또는 C-H결합은 0.86에서 0.59까지 감소하지만, a-C:H(N) 결합은 0.11에서 최대 0.3까지 증가하며, C=O 결합은 N₂/CH₄의 비에 상관없이 거의 일정한 값을 갖는 것을 알 수 있다. Fig. 6의 N 1s peak에서는 N₂/CH₄의 가스비에 따라 NH_y 결합은 0.55-0.65, CN_x 결합은 0.35-0.45 범위 값을 갖는 것을 알 수 있다. 또한 N 1s peak의 deconvolution에서, N-O결합(402.2 eV)에 의한 peak는 나타나지 않았다.

3.3 a-C:H(N) 박막의 FT-IR 분석

Fig. 7은 CH₄+N₂ 혼합 가스의 유량을 5 sccm으로 고정하고 진공조의 압력을 90 torr, 기판 bias 전압은 200 V로 고정하고 N₂/CH₄ 비를 0에서 4까지 변화하며 제작한 박막의 FT-IR 스펙트럼의 변화를 나타내었다. a-C:H(N) 박막의 FT-IR 스펙트럼에서 나타나는 peak 형태는 2800-3000 cm⁻¹ 영역의 C-H 결합, 2190 cm⁻¹ 영역

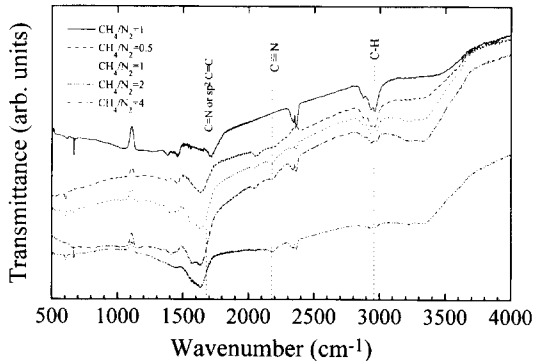


Fig. 7. 가스 유량 5 sccm, 기판 bias 전압 200 V일 때 질소 대 메탄 가스비(N_2/CH_4 비)의 변화에 따른 a-C:H(N) 박막의 FT-IR 스펙트럼.

의 $C\equiv N$ 결합(nitrile group), 1600 cm^{-1} 영역의 $C=N$ (imino group) mode와 sp^2 $C=C$ 진동, 1440 cm^{-1} 영역의 $C-N$ mode와 $1350\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 영역의 sp^3 (C-H)와 sp^2 (C-H 또는 C-C) 결합에 의한 진동으로 구별된다[24]. $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 영역의 C-H 결합에 의한 진동은 원료 가스인 N_2 의 량이 증가함에 따라 크게 감소한다. 또한 2190 cm^{-1} 영역의 $C\equiv N$ 결합에 의한 진동은 N_2 량이 증가함에 따라 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 N_2/CH_4 비가 증가함에 따라 박막내에 함유된 질소 량이 증가하는 XPS 결과(Fig. 4)와 N_2/CH_4 비가 증가함에 따라 박막내의 C와 N의 CN결합이 증가하는 결과(Fig. 5, Fig. 6)와 매우 잘 일치한다. 또한 $C\equiv N$ 의 stretching mode에 기인하는 2190 cm^{-1} 에 있는 작은 peak는 질소의 압력이 증가함에 따라 증가하는 것을 알 수 있다.

3.4 a-C:H(N) 박막의 광학적 특성

Fig. 8은 원료가스인 N_2/CH_4 비에 따른 광학적 bandgap 에너지(E_g)를 나타낸 것이다. E_g 는 Tauc 관계식을 이용하여 구하였다. Fig. 8에 보인 것처럼 N_2/CH_4 비가 0에서 4로 증가함에 따라 E_g 는 2.53 eV에서 2.33 eV로 감소하였다. 이러한 감소는 N_2/CH_4 비가 증가함에 따라 박막내에 $N=C$ 의 이중결합과 $N\equiv C$ 의 삼중결합이 많아 지기 때문이다[21, 22]. 그러나 본 시험에서 제작한 a-C:H(N)박막의 E_g 는 탄화수소와 질소가스를 원료로 사용한 다른 연구자의 실험결과인 $1.0 < E_g < 2.2\text{ eV}$ 보다 큰 값을 보인다. 이러한 결과는 본 실험에서 증착한 a-C:H(N)박막내에 N-C 단일결합이 많이 형성된 것

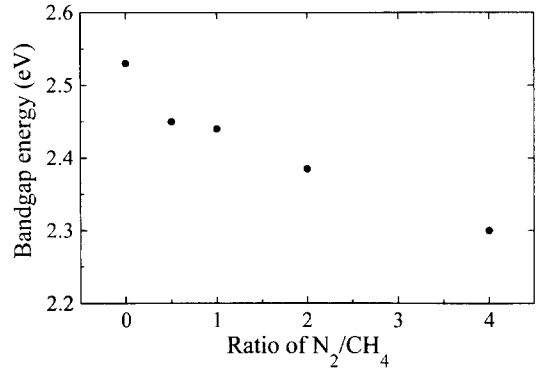


Fig. 8. 가스 유량 5 sccm, 기판 bias 전압 200 V일 때 질소 대 메탄 가스비(N_2/CH_4 비)의 변화에 따른 a-C:H(N) 박막의 bandgap 에너지 변화.

으로 유추 할 수 있다. 하지만 본 실험에서 제작한 a-C:H(N)의 bandgap 에너지가 Liu와 Cohen에 의해서 예견된 $\beta-C_3N_4$ 의 밴드갭 에너지(3.2 eV)보다 모두 적은 값을 보이는 것은 박막내에 $\beta-C_3N_4$ 의 화학당량을 만족하는 N량의 부족과 수소의 결합에 기인하는 것으로 사료된다.

4 결 론

원료가스로 CH_4 와 N_2 가스를 사용하여 Si 기판에 DC saddle field PECVD를 이용하여 원료가스인 N_2/CH_4 비에 따른 a-C:H(N) 박막의 특성을 조사하였다. a-C:H(N) 박막의 증착율, 박막내의 조성, 결합상태와 광학적 bandgap이 N_2/CH_4 비에 따라 변하는 것을 확인하였다. α -step 측정결과 증착된 a-C:H(N) 박막 두께는 원료가스인 N_2/CH_4 비가 0에서 0.5로 증가함에 따라 4840 \AA 에서 2600 \AA 으로 급격히 감소하였다. FT-IR과 XPS 측정결과 박막내에 질소와 탄소의 결합을 확인하였으며, N_2/CH_4 비가 0에서 4까지 증가함에 따라 상대적인 농도비 N/C는 0.25에 접근하는 것을 확인하였다. a-C:H(N) 박막의 광학적 bandgap E_g 는 N_2/CH_4 비가 0에서 4까지 증가함에 따라 2.53 eV에서 2.3 eV로 감소하였다. 하지만 본 시험에서 제작한 a-C:H(N)박막의 E_g 는 탄화수소와 질소가스를 원료로 사용한 다른 연구자의 실험결과인 $1.0 < E_g < 2.2\text{ eV}$ 보다 큰 값을 보이며 이러한 결과는 본 실험에서 DC saddle-field PECVD로 증착한 a-C:H(N)박막내에 N-C 단일결합이 많이 형성되었기 때문이다.

참고문헌

1. A. Y. Liu and M. L. Cohen, *Science* **245**, 841 (1989).
2. A. Y. Liu and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **41**, 10727 (1990).
3. K. Ogata, J. F. D. Chubaci, and F. Fujimoto, *J. Appl. Phys.* **76**, 3791 (1994).
4. J. F. D. Chubaci, T. Sakai, T. Yamamoto, K. Ogata, A. Ebe, and F. Fujimoto, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **80/81**, 463 (1993).
5. D. Marton, K. J. Boyd, A. H. Al-Bayati, S. S. Todorov, and J. W. Rabalais, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 118 (1994).
6. M. Y. Chen, X. Lin, V. P. Dravid, Y. W. Chung, M. S. Wong, and W. D. Sproul, *Surf. Coat. Technol.* **54/55**, 360 (1992).
7. K. M. Yu, M. L. Cohen, E. E. Haller, W. L. Hansen, A. Y. Liu, and I. C. Wu, *Phys. Rev. B* **49**, 5034 (1994).
8. S. Kumar and T. L. Tansley, *J. Appl. Phys.* **76**, 4390 (1994).
9. F. L. Freire, Jr., C. A. Achete, G. Mariotto and R. Canteri, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 1048 (1994).
10. J. H. Kaufman, S. Metin and D. D. Saperstein, *Phys. Rev. B* **39**, 13053 (1989).
11. C. Niu, Y. Z. Lu and C. M. Lieber, *Science*, **261**, 334 (1993).
12. J. Narayan, J. Reddy, N. Biunno, S. M. Kanetkar, P. Tiwari, and N. Parikh, *Mater. Sci. Eng. B* **26**, 49 (1994).
13. O. Matsumoto, T. Kotaki, H. Shikano, K. Takemura and S. Tanaka, *J. Electrochem. Soc.* **141**, L16 (1994).
14. A. Hoffman, I. Gouzman, and R. Brenner, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 845 (1994).
15. I. Gouzman, R. Brenner, and A. Hoffman, *Thin Solid Films* **253**, 90 (1994).
16. J. Kouvetakis, A. Bandari, M. Todd, B. Wilkens, and N. Cave, *Chem. Mater.* **6**, 811 (1994).
17. S. Kobayasi, K. Miyazaki, S. Nozaki, H. Morisaki, S. Fukui, and S. Masaki, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 777 (1996).
18. S. Kobayasi, S. Nozaki, H. Morisaki, S. Fukui, and S. Masaki, *Thin Solid Films* **281-282**, 289 (1996).
19. H.-X. Han and B. J. Feldman, *Solid State Commun.* **65**, 921 (1988).
20. F. L. Freire Jr., C. A. Achete, G. Mariotto and R. Canteri, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 3048 (1994).
21. D. I. Jones and A. D. Stewart, *Philos. Mag. B* **46**, 423 (1982).
22. J. H. Kaufman, S. Metin and D. D. Saperstein, *Phys. Rev. B* **39**, 13053 (1989).
23. X. -A. Zhao, C. W. Ong, Y. C. Tsang, Y. W. Wong, P. W. Chan and C. L. Choy, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2652 (1995).
24. S. Zukotynsky, *Material Science Forum*, **140-142**, 89 (1993).
25. F. Gaspri and S. Zukotynsky, *J. Appl. Phys.* **79**, 2684 (1996).
26. Y-Z. Yoo, H. Kim, H-K. Jang, J. S. Oh, and G. Kim, *J. Kor. Vac. Soc.* **6**, 348 (1997).
27. J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors* (Plenum Press, London, 1994).
28. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobal, and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, 1992).
29. A. Boussetta, M. Lu, and A. Bensaoula, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 1639 (1995).
30. A. Mansour and D. Ugolini, *Phys. Rev. B* **47**, 10201 (1993).