

Hydrogen ion effect on the formation of DLC thin film by negative carbon ion beam

Dong Won Han, Yong Hwan Kim, Dong Jun Choi and Hong Koo Baik

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received May 30, 2000)

Abstract We investigated the effect of hydrogen ion beam on the formation of DLC thin film, which is deposited on the Si substrate with negative carbon ion by Cs^+ ion sputtering and positive hydrogen ion by Kaufmann type ion source. The amount of hydrogen in the DLC films increased as increasing hydrogen gas flow rate from 0 sccm to 12 sccm. As increasing hydrogen flow rate, sp^2 bonding structure increased. The reason is that the hydrogen ions have relatively high energy, although total amount of hydrogen is very small compared with that of CVD process. These results suggest that the physical energy transfer plays a dominant role on the formation of DLC film.

탄소 음이온빔으로 증착되는 DLC 박막 제조에 미치는 수소 이온의 영향

한동원, 김용환, 최동준, 백홍구

연세대학교 금속공학과, 서울, 120-749

(2000년 5월 30일 접수)

요약 상온에서 Cs^+ ion sputtering에 의해 발생된 탄소 음이온 빔과 Kaufmann type ion source를 이용하여 발생된 수소 양이온 빔을 Si기판 위에 동시에 증착함으로써 얻어지는 DLC 박막의 특성을 분석하여 DLC 박막의 증착에 미치는 수소 이온의 영향을 관찰하였다. 수소 가스의 flow rate를 0 sccm부터 12 sccm까지 변화 시킴에 따라 박막 내에 포함되는 수소의 양이 증가하였으며, 수소의 증가에 따라 박막 내에 sp^2 구조가 증가하는 것을 알 수 있었다. 수소에 의한 sp^2 결합이 증가되는 현상은 증착시 박막 내에 주입되는 수소의 양이 CVD에 비해 매우 적은 양이지만, 상대적으로 높은 에너지를 지니고 기판에 충돌하기 때문에 물리적 에너지 전달 효과가 DLC박막의 형성에 크게 작용하였음을 알 수 있었다.

1. 서론

DLC 박막은 다이아몬드에 버금가는 화학적 안정성, 고강도와 높은 내마모성과 같은 우수한 기계적 특성으로 인해 널리 연구의 대상이 되어왔다. 우수한 기계적 특성을 이용한 다양한 보호 코팅에의 응용이 이루어졌다[1, 2]. 뿐만 아니라 DLC의 우수한 전기적, 광학적 특성을 이용하여 다양한 전자재료분야에서 응용이 시도되고 있다[3, 4]. 지금까지의 DLC 증착을 위한 여러 공정 중에서 가장 기본적인 것은 플라즈마 화학 증착법(Chemical Vapor Deposition)과 물리 기상 증착법(Physical Vapor Deposition)이 있었다. 플라즈마 화학 증착법은 고온에서 메탄이나 여러 hydrocarbon과 hydrogen의 혼합 가스를 사용하여 증착한다[5, 6]. Sputtering, laser ablation, cathodic arc 등과 같은 PVD 공정은 저온에서 가속된 탄소 입자의 직접 증

착을 통해 DLC를 합성한다[1, 7-9].

CVD 공정에서 a-C:H의 경우에 수소는 sp^3 결합을 안정시켜 DLC의 특성을 좌우하는 매우 중요한 역할을 한다는 것은 널리 알려진 사실이다[5]. 그러나 일반적인 CVD 공정에서는 hydrocarbon이 DLC 합성을 위한 매개물로 사용되기 때문에 증착 과정에서 매우 다양한 수소를 포함하는 라디칼과 수소원자, 수소이온이 반응에 참여하게 된다. 따라서 a-C:H를 증착하는데 있어서 수소의 역할을 독립적으로 관찰하는 것은 매우 어려운 일이며, DLC의 성장기구를 연구하는데 있어서 수소의 역할에 대해 명확한 이해가 이루어지지 않고있다. 그러나 이온 빔 증착법에서는 순수 탄소 이온을 증착하기 때문에 여기에 수소이온을 동시 증착하면 수소이온의 역할을 독립적으로 관찰 할 수 있다.

본 연구에서는 Cs^+ Ion Gun Sputter Deposition System(Cs^+ IGS)과 Kaufmann type hydrogen ion source

를 이용하여 DLC 박막의 성장 시 미치는 수소이온의 역할을 관찰하였다. Cs⁺ IGSDS는 에너지와 유량이 독립적으로 조절된 탄소음이온을 직접 증착할 수 있다. 에너지를 조절할 수 있는 음이온 빔 증착의 장점은 기존의 연구를 통해 이미 알려진 바이다[10]. 본 연구에서는 수소의 유량을 변화 시키면서 탄소 음이온과 수소 양이온을 동시 증착하여 합성된 DLC 박막의 특성으로부터 수소이온의 영향을 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험은 탄소 음이온의 안정적 증착 조건에서 탄소음이온과 수소이온의 에너지를 고정하고 수소의 flow rate을 변화 시키면서 실험하여 수소 이온의 영향을 독립적으로 관찰하고자 하였다.

탄소 음이온 발생 장치인 Cs⁺ ion gun sputtering deposition system(Cs⁺ IGSDS)은 Cs를 표면 이온화의 방법으로 이온화 된 Cs⁺ 이온을 집속 및 가속시켜 흑연 타겟을 sputtering할 수 있도록 설계되었다[11-14]. Cs⁺ 이온 sputtering에 의해 발생된 탄소 음이온은 에너지를 조절하여 기판에 증착 되며, 이와 함께 Kaufmann type ion source를 이용하여 발생된 수소 이온이 기판에 동시 증착 되었다.

시편은 탄소 음이온 에너지와 수소 이온에너지를 각각 80 eV, 100 eV로 고정한 상태에서 수소의 flow rate을 0 sccm에서 12 sccm으로 변화하면서 증착 하였고, 수소 이온 빔의 형성을 원활하게 하기 위해 3 sccm의 Ar 가스를

부가적으로 첨가 하였다. Fig. 1에는 증착 장비의 개략도를 나타내었다.

기판은 15×15×0.5 mm 크기의 표준 세척한 Si (100) 기판을 사용하여 두 시간동안 증착 하였으며, 증착된 시편은 SEM(Hitachi 2700)을 이용하여 두께를 측정하였다. 수소의 flow rate의 변화에 따라 박막 내에 포함되는 수소의 함량을 시편간에 상대비교하고 박막 내의 수소가 sp², sp³ 결합에 미치는 영향을 상호 비교하기 위하여 Secondary Ion Mass Spectroscopy(SIMS) 분석을 행하였다. 증착된 DLC 박막내의 탄소의 화학적 결합 상태는 AES(Perkin Elmer Co. Phi-670) carbon KLL line의 미세 변화와 XPS(VG Scientific Co., Al Kα: 1486.6 eV)의 carbon plasmon loss를 통하여 관찰하였다.

이와 함께 Raman spectroscopy와 FT-IR 분석을 통하여 탄소의 결합 상태 및 수소와 탄소의 결합 상태를 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

두 시간의 증착을 통해 얻어진 DLC 박막의 단면을 관찰한 결과 두께는 약 1150 Å이었고 증착 속도는 9.6 Å/min으로 측정되었다.

SIMS 분석을 통해 각 조건별로 얻어진 수소함량의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 분석결과 수소 이온의 에너지가 100 eV로 일정한 상태에서 수소의 flow rate이 0~12 sccm으로 증가함에 따라 수소의 함량이 미세하게 증가하는 것을 알 수 있는데 여기서 얻어진 수소량의 증가는 시편간

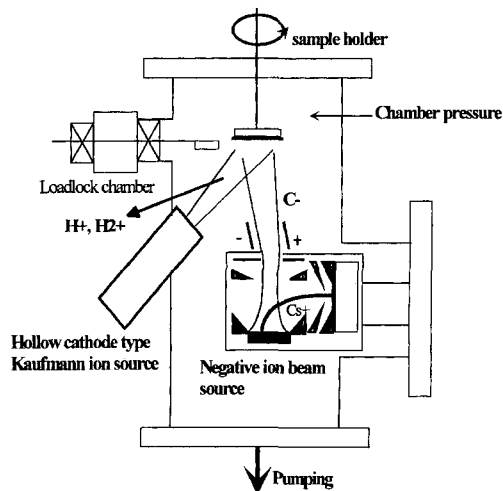


Fig. 1. Schematic diagram of Cs⁺ IGSDS for the deposition of DLC film.

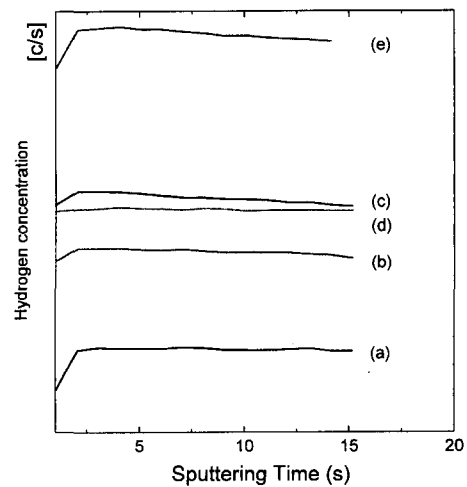


Fig. 2. Relative hydrogen concentration in the films by SIMS as a function of hydrogen flow rate. (a) 0 sccm, (b) 3 sccm, (c) 6 sccm, (d) 9 sccm, (e) 12 sccm.

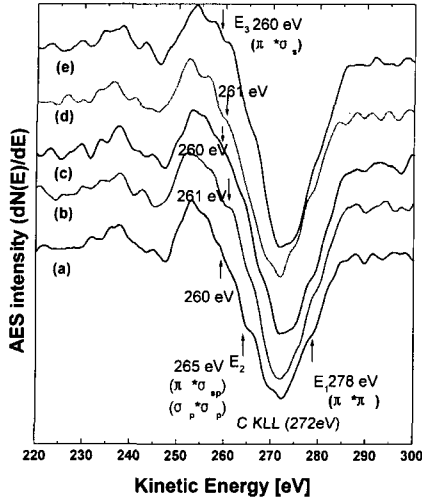


Fig. 3. Auger spectra of the carbon KLL Auger line of the DLC films. (a) 0 sccm, (b) 3 sccm, (c) 6 sccm, (d) 9 sccm, (e) 12 sccm.

의 상대적인 수치이므로 DLC 내에 포함된 수소의 절대량을 나타내지는 않는 것이다.

Fig. 3에는 수소의 flow rate의 변화에 따른 Auger spectra를 제시하였다. Carbon KLL peak의 미세 구조의 변화를 통해서 박막내의 π 결합과 σ 결합의 변화 양상을 알아낼 수 있는데, 이러한 AES에서 carbon KLL line의 미세구조변화는 원자간 결합 valence band의 차이 때문에 발생하는 것으로 알려져 있다[15]. 천연 다이아몬드와 흑연 그리고 비정질 탄소의 경우와 비교해 볼 때 0 sccm~3 sccm까지는 비정질 탄소박막의 모양과 가장 유사한 결과를 나타내고 있으며, 실험조건 9 sccm과 12 sccm의 경우에 흑연에 대한 결과와 가장 흡사한 peak 모양을 나타내고 있다.

일반적으로 AES carbon KLL line의 미세 구조는 DLC 박막 내의 탄소의 π 와 σ 결합 상태에 관한 정보를 포함하고 있고, 따라서 여러 가지 형태의 탄소 결합을 구분해 낼 수 있다[15]. π state를 포함하고 있는 흑연의 valence band는 $4.7 \text{ eV} < E < 11 \text{ eV}$ 범위의 에너지 상태를 갖는다. 만약 관찰된 valence band의 에너지가 12 eV라면, 그 valence band를 형성하는 전자들은 π 결합을 할 수 없는 것이다. 반면 σ state는 $\sigma_p, \sigma_{sp}, \sigma_s$ 로 구성되어 있으며, $9 \text{ eV} < E(\sigma_p: 9\sim 16 \text{ eV}, \sigma_{sp}: 15\sim 20 \text{ eV}, \sigma_s: 19\sim 26 \text{ eV})$ 의 에너지 범위를 갖는다[16]. 따라서 관찰된 valence band의 에너지가 9 eV 이하의 값이라면 σ state를 포함할 수 없다.

Auger 전자의 에너지는 다음과 같이 정의된다.

$$E_A = E_k - E_v - E_v \quad \text{식(1)}$$

여기서 E_A 는 Auger 전자의 에너지이고, E_k 는 carbon의

1s(K) state의 이온화 포텐셜, E_v , E_v carbon의 valence (L_1, L_2) state의 이온화 포텐셜을 나타낸다.

$$E_{vv} = E_v + E_v = E_k - E_A \quad \text{식(2)}$$

따라서 E_{vv} 이 8 eV라고 하면, 관찰된 valence band는 σ state는 포함할 수가 없고 π state로 형성되어 있다고 할 수 있다. 즉, AES에서 나타나는 8 eV의 E_{vv} peak은 흑연 결합에 의해서 나타나는 것이라 할 수 있다.

증착된 박막 내의 탄소 결합상태를 알아보기 위해 Fig. 3에 나타난 미세 peak을 화살표로 표시하였다. 각 peak의 에너지는 $E_1 = 278 \text{ eV}$, $E_2 = 265 \text{ eV}$, $E_3 = 257\sim 261 \text{ eV}$ 이다. 따라서 식(2)의 계산에 의해서 E_{vv} 를 구하면 탄소 1s(K) level의 이온화 포텐셜은 $E_k = 290 \text{ eV}$ 이므로 $E_{vv}(1) = 12 \text{ eV}$, $E_{vv}(2) = 25 \text{ eV}$, $E_{vv}(3) = 29\sim 33 \text{ eV}$ 이다. 여기서 얻어진 각각의 에너지를 형성할 수 있는 모든 결합의 가능성을 고려해 보면 π state의 에너지 범위는 앞에서 제시된 바와 같이 11 eV 이하이고, σ state의 에너지 범위는 9 eV 이상이므로 $E_{vv}(1)$ 은 에너지 범위가 11 eV 이하인 π state만이 결합에 참여한 결과 나타난 peak이고, $E_{vv}(2)$ 는 결합에 π 와 σ state가 관련된 결과 나타난 peak이며, $E_{vv}(3)$ 는 σ state가 결합에 관련되었기 때문에 나타난 peak으로 볼 수 있다. 그러므로 278 eV에서 나타나는 peak이 모든 조건에 대해서 나타나고 있는 것으로 볼 때, 증착된 모든 DLC 내에는 일정량의 π bonding이 존재 하고 있음을 알 수 있다. 또한 265 eV에서 나타나는 peak이 수소의 flow rate이 증가함에 따라 점차 감소하면서 약 260 eV에서 π 와 σ state가 결합에 관련됨으로써 나타나는 peak이 증가

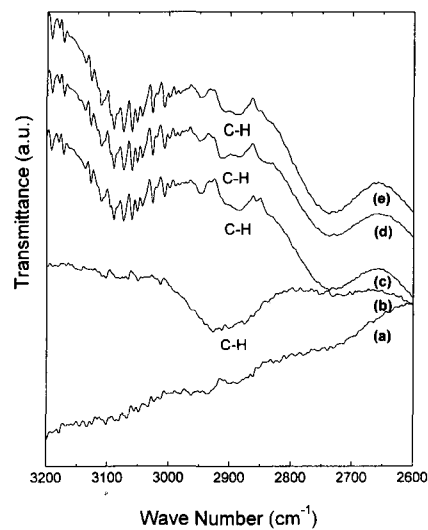


Fig. 4. FT-IR spectra of DLC films as a function of hydrogen flow rate. (a) 0 sccm, (b) 3 sccm, (c) 6 sccm, (d) 9 sccm, (e) 12 sccm.

하는 경향을 나타내고 있다. 이는 수소 flow rate의 증가에 따라서 원자간 결합에 π state가 상대적으로 증가하였음을 나타내고 있다.

Fig. 4에는 증착된 박막의 FT-IR 스펙트럼을 제시하였다. FT-IR 분석결과 2900 cm^{-1} 근방에서 나타나는 C-H 결합에 의한 흡수 peak이 수소의 flow가 있는 경우에만 broad하게 나타나고 있다. 이는 박막내의 C-H stretching vibration에 의해 발생하는 peak으로 박막 내에 탄소와 수소가 화학적으로 결합하고 있음을 나타낸다. 수소의 flow rate의 증가에 따라서 C-H 결합에 의한 흡수 peak의 증가는 관찰되지 않았다.

Fig. 5에는 (a) XPS spectra와 P1 peak을 polynomial fitting하여 얻은 (b) plasmon loss 에너지의 변화를 제시하였다. XPS에서 C-C, C-H의 결합에너지 차이는 0.1 eV 정도로 매우 작기 때문에 일반적인 peak shift 방법으로는

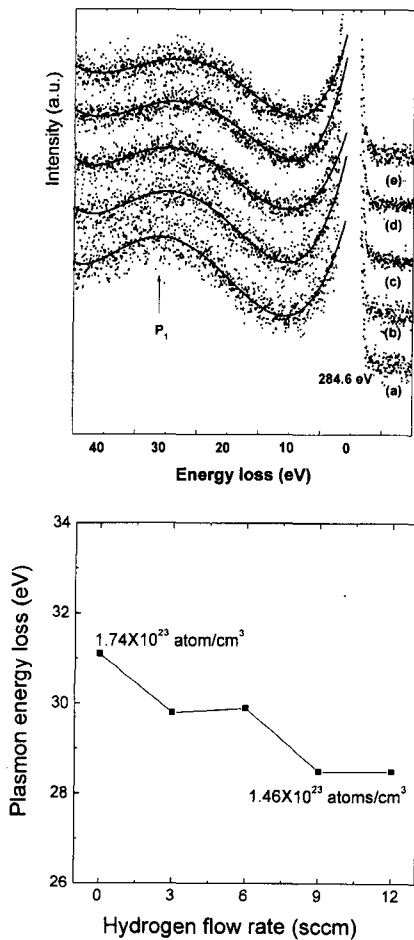


Fig. 5. XPS spectra and the variation of plasmon energy loss by polynomial fitting (a) 0 sccm, (b) 3 sccm, (c) 6 sccm, (d) 9 sccm, (e) 12 sccm.

박막 내의 C-C, C-H 결합을 구분할 수 없다. 따라서 XPS 분석을 통해서 물질의 내부에 존재하는 결합의 변화를 관찰하기 위해서 탄소 1s peak에서의 plasmon energy loss를 관찰하였다. 수소 flow rate의 증가에 따라서 P₁ peak이 31 eV 보다는 낮은 영역으로 shift하고 있음을 알 수 있다. 0 sccm 조건의 경우 plasmon loss energy가 약 31.1 eV로 다이아몬드의 bulk plasmon값에 근사하고 있음을 알 수 있다. Bulk plasmon과 전자 밀도(n_e) 사이의 관계는 다음과 같이 정의 된다[17].

$$E_b = h\omega_p = h(4\pi n_e e^2/m)^{1/2} \quad \text{식(3)}$$

여기서 ω_p 는 plasmon frequency, e 는 전하량, n_e 은 전자 밀도, 그리고 m 은 전자의 유효 질량이다. 얻어진 bulk plasmon loss energy로부터 전자밀도와 bulk plasmon loss energy와의 비례관계를 통해 원자밀도를 구해보면 0 sccm의 경우 $1.74 \times 10^{23}\text{ atom/cm}^3$, 12 sccm의 경우 $1.46 \times 10^{23}\text{ atom/cm}^3$ 를 각각 얻을 수 있다. 다이아몬드의 원자 밀도가 $1.77 \times 10^{23}\text{ atom/cm}^3$ [18]임을 고려할 때 0 sccm에서 얻어진 원자밀도는 bulk plasmon loss의 값이 다이아몬드에 근사한 것과 마찬가지로 매우 높은 값이며, 이 결과는 AES 분석결과 0 sccm 조건에서 sp³ 결합의 분율이 가장 많았던 결과와 일치한다.

Fig. 6에는 Raman 스펙트럼을 제시하였다. 0 sccm 조건을 제외한 모든 조건에서 전형적인 DLC에서 나타나는 G band와 D band로 구분될 수 있는 peak가 나타났다. 0 sccm(Ar 3 sccm)의 경우에 박막의 두께가 얇기 때문에 전체적인 강도는 매우 낮고 G band의 강도가 매우 작게 나타났다. 일반적으로 Raman 스펙트럼에서 나타나는 G

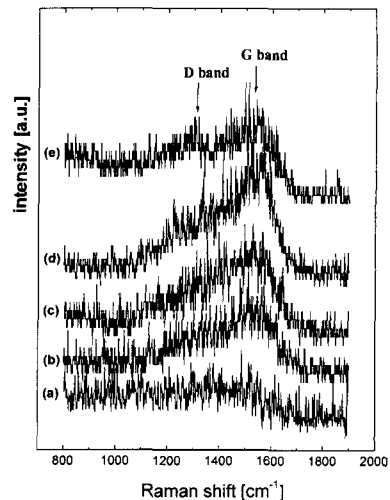


Fig. 6. Raman spectra as a function of hydrogen flow rate. (a) 0 sccm, (b) 3 sccm, (c) 6 sccm, (d) 9 sccm, (e) 12 sccm.

band는 graphitic bonding에 의한 것이고 D band 역시 graphitic bonding의 disorder를 의미하는 것으로 박막 내에 graphitic bonding이 줄어들면 G band와 D band 모두 감소하게 된다. 이것은 Raman 스펙트럼의 sp^3 결합을 하고 있는 물질에 대한 cross-section이 sp^2 결합을 하고 있는 물질의 경우보다 훨씬 낮기 때문이다. 따라서 1550 cm^{-1} 부근에서 나타나는 Raman peak는 sp^3 결합에 의해 나타나는 것이라 볼 수 없다. 따라서 Raman 스펙트럼은 sp^3 결합을 하고있는 matrix내에 sp^2 결합을 하고 있는 물질에 대한 분석에서 sp^2 를 검출하는데 유용하다고 할 수 있다. 그러므로 완전히 sp^3 로만 이루어진 물질의 경우에는 1550 cm^{-1} 에서 Raman peak이 전혀 나타나지 않을 수도 있다[19, 20]. 본 실험 결과로 볼 때 0 sccm 조건에서 1550 cm^{-1} 에서 그 강도가 0에 가깝게 된다는 것은 박막이 상당량의 sp^3 bonding으로 이루어져 있다는 것을 의미한다. 따라서 수소가 박막 내에 개입됨에 따라 graphitic bonding이 증가한 것을 알 수 있다. 이것은 AES의 carbon KLL peak의 미세 구조 변화에서 수소 첨가에 따라 sp^2 결합이 증가한 경향과도 잘 일치하는 것이다.

이상의 분석결과를 종합해보면 SIMS 분석결과를 통해서 증착된 DLC 내에 함유된 수소의 양이 flow rate 증가에 따라 증가하였음을 확인하였고, 그에 따라 흑연화가 진행되었음을 AES, XPS 분석을 통해서 확인하였다. 특히 XPS 분석에서 얻어진 bulk plasmon loss로부터 원자밀도를 계산한 결과를 통해 수소의 함량이 증가할수록 원자밀도가 감소한 사실은 수소가 박막내의 sp^3 결합을 증진시키지 못한 것으로 볼 수 있다. 일반적으로 CVD에 의해 증착된 a-C:H 경우 박막 내의 수소의 함량이 증가함에 따라서 sp^3 결합이 증가하는 것으로 알려져 있으나 본 실험에서 얻은 시편의 경우는 일반 CVD에서 얻은 a-C:H 박막과는 달리 박막 내에 포함되는 수소의 양이 실험변수에 의해 조금씩 증가했음에도 흑연화 경향이 나타났다. 이것은 본 실험에서 사용된 수소의 양이 증착에 유입되는 수소량이 90%에 이르는 일반 CVD의 경우에 비해서 상당히 적은 양이기 때문인 것으로 볼 수 있다. 이렇게 적은 양의 수소가 첨가 되었음에도 수소 첨가에 따라 박막 특성이 변화된 것은 낮은 에너지에서 화학적 반응에 의한 etching이 주된 역할을 하는 CVD의 경우와는 다르게 증착되는 적은 양의 수소가 상대적으로 높은 에너지를 가지고 증착되는 박막에 충돌함으로써 내부에 형성된 탄소 원자간의 결합을 끊고 탄소원자의 dangling bond를 형성시키기 때문이고, 이렇게 형성된 dangling bond는 쉽게 주위의 dangling bond와 결합하여 graphitic bonding을 형성하기 때문인 것으로 볼 수 있다. 따라서 수소 flow rate증가에 의해 sp^2 결합이 증가하는 것이다. 이러한 결과로 볼 때 탄소음이온과 수소 이온의 동시 증착에 의한 DLC의 합성에 있어서 수소이온

의 충돌에 의한 물리적 효과가 수소이온의 화학적인 반응에 의한 효과 보다는 더 주된 역할을 했다고 볼 수 있다.

4. 결 론

DLC 박막의 증착에 있어서 수소의 역할을 관찰하기 위하여 탄소음이온과 수소 이온의 동시 증착을 통해 DLC 박막을 합성하였다. 탄소이온과 수소이온의 에너지는 일정한 값으로 각각 고정된 후 수소의 flow rate를 변화 시킬 때 얻어지는 DLC 박막의 특성을 통하여 수소의 역할을 관찰하였다.

증착된 모든 DLC 박막은 sp^2 , sp^3 가 혼재된 비정질 구조였으며, SIMS 분석결과 수소의 flow rate이 증가함에 따라 박막 내에 포함되는 수소의 함량이 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 이렇게 박막 내에 증가된 수소는 sp^2 결합을 증가 시킨다는 것을 여러 가지 분석을 통해 알 수 있었다. 일반적으로 sp^3 결합을 안정화 시키는 수소가 sp^2 결합의 증가를 가져온 이유는 상대적으로 높은 에너지를 갖는 수소 이온이 박막에 충돌하면서 dangling bond를 증가 시키고, 이렇게 증가된 dangling bond는 쉽게 sp^2 결합을 형성하기 때문인 것으로 볼 수 있다. 이러한 결과로 볼 때 본 실험에서 얻어진 DLC의 합성에 있어서 수소 이온의 역할은 화학적 반응보다는 물리적인 충돌이 더 지배적인 역할을 하였음을 나타낸다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 교육부 연구조성비(신소재분야)의 지원으로 수행되었기에 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] J. Robertson, Surf. Coat. Technol. 50 (1992) 185.
- [2] M. Allon-Alaluf, L. Klibanov, A. Seidman and N. Croitoru, Diamond Relat. Mater. 5 (1996) 1275.
- [3] G. Amaratunga, D. Segal and D. Mcknezie, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 69.
- [4] V. Polyakov, P.I. Perov, M.G. Ermakov and O.N. Ermakova, Thin Solid Films 212 (1992) 226.
- [5] K.E. Spear and J.P. Dismukes, Synthetic Diamond: Emerging CVD science and technology, 1st ed., (John Wiley & Sons, Inc, New York 1994) p. 91.
- [6] J. Suzuki, S. Okada, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) L1218.
- [7] Y. Lifshitz, Diamond Relat. Mater. 5 (1996) 388.

- [8] J.J. Cuomo, D.L. Pappas, J. Bruley, J.P. Doyle and K.L. Seagner, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 1706.
- [9] Erdemir, M. Switala, R. Wei and P. Wilbur, *Surf. Coat. Technol.* 50 (1991) 17.
- [10] J. Ishikawa, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 354 (1995) 99.
- [11] S.I. Kim, Y.O. Ahn and M. Seidl, *Rev. Sci. Instrum.* 53 (1992) 5671.
- [12] Y.W. Ko and S.I. Kim, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 2631.
- [13] D.J. Choi, Y.H. Kim and D.W. Han, *J. Crystal, Growth* 191 (1998) 718.
- [14] D.W. Han, Y.H. Kim, D.J. Choi, E.J. Chi, W.Y. Yoon and H.K. Baik, *Thin Solid Films* 355-356 (1999) 199.
- [15] B.B. Pate, *Surface Science* 165 (1986) 83.
- [16] V.V. Khvostov, M.B. Guseva, V.G. Babaev and O.Y. Rylova, *Surface Science* 169 (1986) L253.
- [17] F. R. McFeely, S.P. Kowalczyk, L. Ley, R.G. Cavell, R.A. Pollak and D.A. Shirley, *Physical Review B* 9 (1974) 5268.
- [18] R.G. Cavell, S.P. Kowalczyk, L. Ley, R.A. Pollak, B. Mills, D.A. Shirley and W. Perry, *Physical Review B* 7 (1973) 5313.
- [19] S. Praver, K.W. Nugent, Y. Lifshitz, G.D. Lempert, E. Grossman, J. Kulik, Avigal and R. Kalish, *Diamond Relat. Mater.* 5 (1996) 433.
- [20] F. Rossi, B. Andre, M.P. Delplancke, W. Gissler, J. Haupt, G. Lucazeau and L. Abello, *J. Appl. Phys.* 75(6) (1994) 3121.