

RF 마그네트론 스퍼터링 법으로 사파이어 기판 위에 성장시킨 ZnO: Ga 박막의 RTA 처리에 따른 photoluminescence 특성변화

조 정* · 나종범* · 오민석* · 윤기현 · 정형진* · 최원국**

연세대학교 세라믹 공학과, *한국과학기술연구원 박막기술연구센터
(논문접수일 : 2001년 5월 23일)

Enhancement of photoluminescence and electrical properties of Ga doped ZnO thin film grown on α -Al₂O₃ (0001) single crystal substrate by RF magnetron sputtering through rapid thermal annealing

Jung Cho*, Jong Bum Nah*, Min Seok Oh*, Ki Hyun Yoon, Hyung Jin Jung*, and Won Kook Choi**

Department of Ceramic engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

**Thin Film Technology Research Center, KIST, 130-650, Korea*

(Received May 23, 2001)

요 약

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 사파이어 기판 위에 Ga를 1 wt% 첨가한 ZnO 박막(GZO)을 기판온도 550°C에서 성장시켜 다결정 박막을 제조하였다. 이러한 박막은 불충분한 전기적 특성이나 PL(Photoluminescence) 특성을 보이고 있다. 이러한 전하농도, 이동도 그리고 PL 특성 등과 같은 전기적 광학적 특성을 향상시키고자 질소분위기 하에서 RTA(Rapid Thermal Annealing) 법으로 800°C와 900°C에서 각각 3분씩 후열처리 하였다. RTA법으로 후열처리한 GZO박막의 비저항은 $2.6 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 였으며 전자농도와 이동도는 각각 $3.9 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 과 $60 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 였다. 이러한 물리적 성질들의 향상은 열처리시 원자 크기가 비슷한 도핑된 Ga 원자들이 일부 휘발되는 Zn 빈자리로 치환 하면서 침입자리 보다는 치환자리로의 전이에 기인한 것으로 생각된다.

Abstract

Ga₂O₃(1 wt%)-doped ZnO(GZO) thin films were grown on α -Al₂O₃ (0001) by rf magnetron sputtering at 550°C, whose crystal structure was polycrystalline. As-grown GZO thin film shows poor electrical properties and photoluminescence (PL) spectra. To improve these properties, GZO thin films were annealed at 800-900°C in N₂ atmosphere for 3 min. After the rapid thermal annealing(RTA), deep defect-level emission disappears and near-band emission is greatly enhanced. Annealed GZO thin films show very low resistivity of $2.6 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ with $3.9 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ carrier concentration and exceptionally high mobility of $60 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. These improved physical properties are explained in terms of translation of doped-Ga atoms from interstitial to substitutional site.

1. 서 론

II-VI ZnO 반도체는 상온에서 큰 엑시톤 결합 에너지 (60 meV)와 광학적 에너지 갭이 3.37 eV로 잘 알려진 물질이다. 그리고 최근에 와서는 GaN를 대신할 수 있는 UV와 청색 발광소자로써 크게 주목되고 있으며 많은 연구가 진행되고 있는 실정이다. ZnO를 기반으로하는 발광소자나 레이저 다이오드를 제조하는데 있어서 n-type 결합구조를 생성시키는 낮은 엔탈피 에너지에 따른 자기-보상효과를 극복 해야하기 때문에 p-type ZnO를 만들기가 매우 힘들다. 이는 V_{Zn} 과 O_i 형태의 p-type 억셉터보다 Zn_i 나 V_O 의 n 형태의 결합을 생성하는데 필요한 엔탈피 에너지가 낮으므로 고 불순물 p-type ZnO를 만드는 데 장애요인으로 작용한다. 이런 문제점과 관련하여 p-type 도핑에 대한 여러 결과들은 확산공정 [1], 상호도핑 공정 [2], 화학기상증착(CVD) [3], 엑시머 레이저 도핑 [4], 라디칼 빔을 보조하는 Zn금속 레이저 조사 [5] 그리고 라디칼 빔 게터링 에피성장 [6] 등과 같은 방법을 통해 생성 가능하다고 보고 되었다. 대부분의 순수한 ZnO 박막이 산소 공극과 같은 결함으로 인해 매우 높은 전도도를 보임에도 불구하고 LED나 LD 광전자 디바이스를 제조하기 위해서는 높게 도핑된 n-type ZnO 박막이 투명전도 산화막이나 a-Si과 Cu(InGa)Se 등과 같은 태양전지에서 전 후면의 접촉전극으로 많이 사용되는데 이러한 ZnO에 전도도를 높이고자 3족 원소인 B [7], In [8], Al [9-11], Ga 등과 같은 원소들을 첨가 시켰다. 그 중에서 Al을 도핑한 ZnO 박막이 연구되어져 왔으며 일부 연구자들은 In을 도핑한 ZnO 박막을 ITO 투명 산화 전극막을 대체하는 물질로 새롭게 제시되고 있다. 비저항, 이동도, 이동 전하농도 그리고 투과율과 같은 전기적 광학적 성질을 밝혀내고자 도핑된 ZnO박막에 대한 광범위한 연구가 계속되어져 오고 있다. 이에 대해서는 ZnO에 3족 원소를 도핑하여 광발광(PL) 연구들이 진행되어져 왔는데 특히 Ga를 0.5~3 wt% 도핑한 후 77K 에서 electroluminescence를 측정 한 Ga-ZnO(GZO) [12] 박막에 관한 보고가 있었으며 그 외에는 극히 미미한 연구만이 이루어지고 있다. Ga이 도핑된 ZnO 박막은 화학기상 증착법 [13,14], 직류 [15] 혹은 rf 자기 스퍼터링법 [16]

그리고 이온빔 보조 증착 스퍼터링법 [17] 이 각광을 받고 있다.

본 연구에서는 rf 자기 마그네트론 스퍼터링법에 의하여 사파이어 기판 (0001)위에 Ga를 도핑한 ZnO (GZO) 박막의 전하농도, 이동도 그리고 PL 특성이 RTA 공정을 통하여 향상되었음을 논의 해보고자 한다.

2. 실험방법

타겟은 순도 99.99% Ga_2O_3 1 wt%가 함유된 ZnO 2인치 타겟을 사용 하였다. Ga_2O_3 와 ZnO 분말을 혼합하여 이를 몰드를 이용하여 성형한 후 1100°C 산소 분위기에서 6시간동안 소결하였다. 증착 조건은 120W rf 전원을 이용하여 $\alpha-Al_2O_3$ (0001)에 증착 하였으며 이때 작동 기체는 아르곤과 산소를 1:1의 비율로 주입시킨 후 박막을 성장 시켰으며 기판온도는 600°C 에서 증착하였다. 그리고 작동 압력은 10 mTorr 를 유지 하였다. 보다 자세한 실험 조건은 순수한 ZnO 박막의 성장에서 자세히 기술한 선보고 논문에 잘 나타나있다. [19] 이렇게 성장시킨 박막에 구조적 안정화 및 미세 입자간에 미처 상형성이 제대로 되어있지 않은 박막의 결정성과 전기적 성질의 개선 및 향상 여부를 알아보기 위하여 Rapid Thermal Annealing Process(RTA ; Ulvac, Mila-1000) 법으로 후열처리를 수행 하였는데 800°C 와 900°C 에서 각각 3분간 처리 하였다. 박막의 결정성을 알아보기 위하여 as-grown 시편과 후열 처리한 시편에 대하여 X선 회절분석(XRD; Rigaku/Max-3Cg)을 실시 하였다. 또한 as-grown 시편과 후열 처리한 GZO 박막의 광발광성(Photoluminescence)을 상온에서 He-Cd 광원($\lambda=325$ nm)을 이용하여 측정 하였다. 열처리 효과에 따른 박막의 물성변화를 확인 하고자 GZO 박막의 전기적 특성 즉 비저항, 이동도 그리고 전하농도 등을 측정 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 as-grown 시편과 후열 처리한 GZO 박막에 대한 $\theta-2\theta$ 기법으로 주사한 XRD 패턴 형태를 보여주고 있다. 선행 연구에서는 같은 조건에서 증착

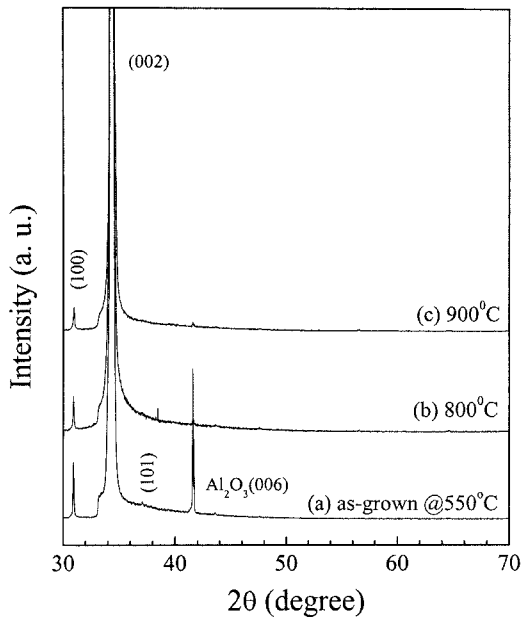


Fig. 1 $\theta - 2\theta$ scanned XRD patterns of GZO films, (a) as-grown @ 550°C, (b) 800°C/3min in N₂ atm (c) 800°C/3min in N₂ atm

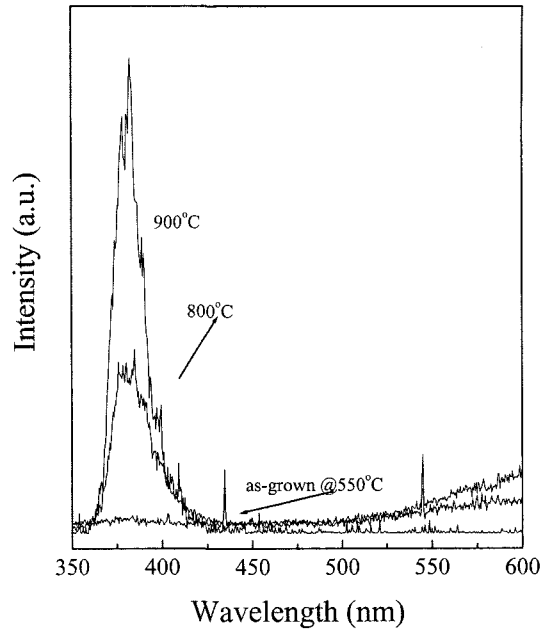


Fig. 2 PL spectra of GZO films at Room Temp., (a) as-grown @ 550°C, (b) 800°C/3min in N₂ atm (c) 800°C/3min in N₂ atm

한 순수한 ZnO 박막의 경우 사파이어 기판 (0001) 위에서 XRD 회절 피크가 오직 (002) 피크만을 갖는 쪽으로 에피 성장 하였으며 ZnO와 사파이어 기판 사이에 in-plane 단결정 성장은 ZnO[1010] || Al₂O₃[1120]으로 4원형 방위각 XRD와 RBS의 ϕ 스캔 으로부터 확인되었다 [18,19]. 바로 성장시킨 것과 이를 후열 처리한 GZO 박막간에 XRD 패턴은 (002) 방향을 따라 매우 높게 우선 배향된 다결정 육방정계의 wurtzite 구조 ($a=3.250 \text{ \AA}$, $c=5.207 \text{ \AA}$)를 나타내고 있다. 이때 2θ 값을 보면 30.94°와 34.34°인 두개의 주피크가 보이는데 이는 ZnO 결정구조에서 각각 (100)방향과 (002) 방향에 해당한다. 2θ 각도 차이는 34.34°와 34.42° 사이의 영역을 보이며 이는 실험오차 범위내에 드는 34.47°의 값과 일치함을 알 수 있다. 이는 어떠한 단일물질의 결정구조의 비틀림 현상은 GZO 박막 내에서 보이지는 않고 있으며 (002) 방향에서의 FWHM (반폭치, $\Delta\theta$)는 550°C에서 성장시킨 시편의 경우 0.162° 정도의 차이를 보이고 있고 이를 800°C와 900°C에서 후열처리 했을 경우의 FWHM은 0.168° 및 0.194°로 약간 증가함을 알 수 있다. 이

결과로부터 GZO박막의 평균 입계크기 (t)는 Scherrer formula [20]로부터 다음과 같은 식을 이용하여 얻을 수 있는데

$$t = 0.94 \lambda / \Delta\theta \cos(\theta_B) \quad (1)$$

이고 여기서 λ 는 x-ray 파장, $\Delta\theta$ 는 (002) 피크의 반폭치를 나타내며 θ_B 는 Bragg 회절 각도를 의미한다. 이 식으로부터 구한 박막들의 평균 입계 크기는 RTA 처리 온도에 따라 각각 541 Å, 522 Å 그리고 445 Å이다. 그림 2는 as-grown 박막과 800°C 및 900°C에서 각각 급속 열처리(RTA; Rapid Thermal Annealing)법으로 후열 처리한 GZO박막의 상온 PL특성을 나타내는 그림이다. as-grown GZO박막의 PL스펙트럼은 에너지 겹에 가장 가까운(NBE ; Near Band Edge) 방출 없이 500-650 nm 파장 근처에서 매우 광범위한 녹색-적색 deep-level 방출을 보이고 있다. 이 deep-level 방출은 ZnO 격자에서 산소 공공이나 Zn 침입에 의한 상호 결합에 의해 발생된 것이다 [21,23]. 결국 deep-level 방출은 열처리 특성에 따라 감소하는

경향을 보이며 새로이 발생하는 NBE는 800°C에서 후열 처리한 시편에서 급격히 증가되고 있음을 알 수 있다. 이 PL특성은 900°C에 이르러서는 더욱 그 스펙트럼의 강도가 높아지고 있음을 알 수 있다. GZO 박막을 900°C에서 열처리한 경우 PL peak는 NBE근처인 3.25 eV (381 nm)에서 나타났으며 어떤 deep-level 결함에 관계되는 방출 스펙트럼은 관찰되지 않았다. 이 NBE위치는 일반적으로 기 보고된 자유 엑시톤 스펙트럼 위치를 나타내는 3.26 eV와 매우 근사한 값을 보여주고 있다 [22,23]. 엑셉터 준위에 관계되는 자유 엑시톤 스펙트럼의 위치가 이동 하였는데 이는 에너지 띠 간격의 영향에 의한 양자-제한 효과인 것으로 잘 알려져 있다 [24]. 앞서 언급한 as-grown 박막과 후열처리한 GZO박막의 입계 크기는 45~54 nm정도로 거의 변화가 없으며 10 nm 정도의 변화는 낮은 에너지쪽으로 수 meV 정도 스펙트럼 이동이 가능할 것으로 보이는데 자유 엑시톤 에너지 스펙트럼의 위치는 더 큰 영향이 미치지 않고 있음이 확실하다. 또한 800°C에서 후열 처리한 시편의 반폭치는 310 meV이고 900°C에서 후열 처리한 시편의 경우는 800°C의 반폭치에 비해 250 meV로 낮은 값을 보이고 있다. 이는 기보고된 rf 마그네트론 스퍼터링법이나 MBE법으로 성장시킨 순수한 ZnO 박막의 반폭치인 76 meV [19]와 114 meV [22]에 비해서는 높은 값을 보이고 있다. 낮은 반폭치와 후열처리한 시편의 deep-level 방출의 감소에 따르는 결합농도는 무시할 수 있다는 것을 의미한다.

그림 3은 GZO 박막의 비저항, 전자농도 그리고 Hall 이동도를 보여주고 있다. 비저항은 RTA 열처리 온도에 따라 $\rho=3.7 \Omega\text{cm}$ (as-grown 시편)에서 $6.48 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ (800°C 열처리)와 $2.64 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ (900°C 열처리)로 급격하게 감소하였다. as-grown GZO 시편의 전자농도는 $5.65 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 이며 열처리 온도가 증가함에 따라 $3.9 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 까지 증가함을 알 수 있다. 상온에서 전도대의 유효 상태밀도 (N_c)는 전하유효질량 $m^*=0.38 m_0$ 값을 이용하여 다음과 같은 식을 이용 구할 수 있다 [25,26].

$$N_c = 2(2\pi m^*kT/h^2)^{3/2} \quad (2)$$

여기서 k 는 Boltzmann상수, h 는 Planck 상수이다.

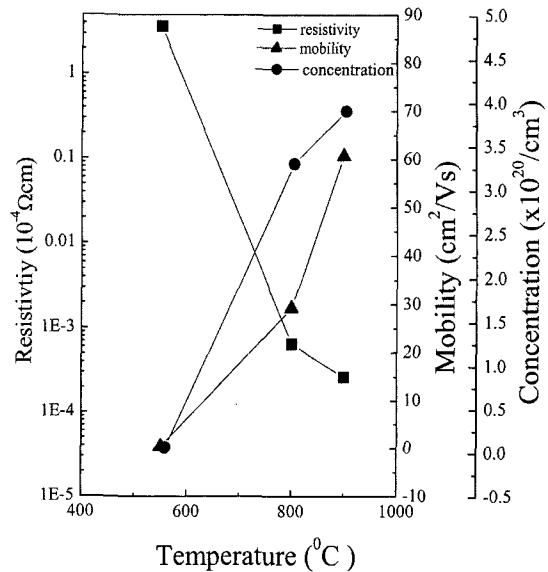


Fig. 3 The resistivity, Hall mobility and Carrier concentration of GZO thin films, (a) as-grown @ 550°C, (b) 800°C/3min in N₂ atm (c) 800°C/3min in N₂ atm

계산결과 유효상태밀도는 $5.9 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 이다. 이 값은 as-grown GZO시편의 전하농도와 매우 근접한 $5.65 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 이며 이들 두 값을 비교해 보았을 때 전하농도에 대한 입계에서 도너 밀도의 효과는 후열처리한 시편의 전자농도가 $10^{20}/\text{cm}^3$ 오더를 넘어서기 때문에 충분히 반도체 특성을 갖으므로 800°C와 900°C에서 열처리한 시편에서는 무시해도 좋다. GZO 박막에서 두가지 종류의 도너를 생각할 수 있는데 그 하나는 자연발생적 도너인 Zn 침입(Zn)과 산소 공공(V_O)이고 다른 하나는 치환된 Ga 원자를 의미한다. 재료 평형을 고려하였을 때 단순계산으로부터 ZnO에 1 wt% Ga₂O₃를 첨가한 타겟에서 존재하는 Ga 원소의 최대 함유량은 $2.77 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 인데 이 값은 GZO 박막을 800°C와 900°C에서 열처리한 것의 전자농도 보다 낮다. 활성화 효율을 평가하기 위하여 550°C에서 성장시킨 순수한 ZnO 박막의 전하농도의 변화는 잘 정의되어져 있다. 그러므로 열처리과정이 없는 순수한 ZnO박막을 900°C에서 열처리를 한후 전자농도를 측정해 보았다. 그러나 박막의 저항이 매우 높은 다시말해 Zn와 산소가 화학양론적으로 거의 일치하기 때문에 정확한 농도

측정은 불가능 하였고 이는 박막의 증착 조건에 따라 달라지기 때문인 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 전자농도가 $\sim 10^{18}/\text{cm}^3$ 을 넘지 못하는데 이는 활성화된 순수한 결함들이 다량 존재하는 것으로 추측되어진다. 순수한 자연발생적 결함의 기여는 $10^{20}/\text{cm}^3$ 을 고려해 보았을 때 두 오더나 낮은 값을 의미한다. 따라서 치환 도핑에 의해 Ga 원자의 활성화는 주로 전자농도의 증가로 인한 것이라고 예상된다. 타겟에서 Ga원자의 최대 함유량이 GZO박막에서 모두 상호작용을 한다면, 도핑된 Ga은 $800^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 에서 열처리를 통해 모두 활성화 되었다고 생각할 수 있다. Choi와 Im [27]의 보고에 따르면 농도는 $10^{21}/\text{cm}^3$ 까지 지속적으로 증가하며 최대 5 wt%의 Ga을 첨가 하였을 때 까지 계속 유지된다고 하였다. 즉, Ga 원자가 약 5 wt%를 넘어서면 더 이상 Zn자리에 치환되어지지 않고 입경계에서 석출되어 진다고 제안하였다. 그러한 박막에서 Ga의 함유량은 박막 성장 시나 열처리에 상관없이 같은 양을 보인다. 질소 분위기에서 900°C 온도로 3분간 열처리한 시편으로부터, Ga은 짧은 영역의 이동을 통해 적절히 활성화 되었고 이는 다시 말해 ZnO 격자 내에서 침입 자리에서 치환자리로의 이동을 의미한다. ZnO 단결정의 Hall 이동도는 약 $180 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [28] 이고 다결정박막의 경우는 단결정 박막과 같은 수십 cm^2/Vs 의 이동도를 갖는다. As-grown GZO 박막은 $0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 으로 꽤 부족한 이동도를 갖는데 열처리 후 그 값은 30에서 $60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 두 오더 정도 높은 이동도를 갖는다. 우리의 지식으로는 측정치인 $60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 는 지금까지 보고된 값 중 가장 높은 이동도 값을 보이고 있다. 일반적으로 이동도 (μ)는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$1/\mu = 1/\mu_i + 1/\mu_g \quad (3)$$

여기서 μ_i 는 불순물 산란에 의한 이동도를 μ_g 는 입경계산란에 의한 이동도를 의미한다. 일반적으로 이동도는 전자농도가 증가함에 따라 증가하는 이온화도너에 의해 점진적으로 감소하는 것으로 잘 알려져 있다. 본 연구의 경우 이동도의 증가는 Ga원자가 침입 자리에서 치환자리로 전이되는 현상에 밀접한 연관이 있다고 생각된다.

4. 결 론

n-type Ga(1 wt%)로 도핑된 ZnO 박막을 rf마그네트론 스퍼터링법으로 사파이어 기판 위에 성장 시켰다. 질소 분위기에서 $800^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 에서 RTA처리를 행한 이후의 GZO 박막의 PL스펙트럼은 deep-level 결함의 감소에 의해 통해 주목할 만큼 증가하였다. 더욱이 열처리 시편은 $3.9 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 의 전자농도를 갖고 $2.64 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 의 낮은 이동도를 보이고 있는데 특히 900°C 에서 열처리한 GZO박막의 이동도는 지금까지 보고된 이동도보다 훨씬 높은 $60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 를 보이고 있다. 이러한 전기적 광학적 성질의 향상은 도핑된 Ga원자들이 모두 침입 자리에서 치환 자리로 전이됨에 따라 활성화 된 것과 열처리에 따른 Zn원자의 휘발로 인한 빈자리를 Ga원자가 치환되어지는 복합적인 결과라고 생각된다.

Reference

- [1] Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong and H. W. White, *J. Cryst. Growth* **216**, 330 (2000).
- [2] M. Joseph, H. Tabata and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L1205 (1999).
- [3] K. Minegishi, Y. Koiwai, Y. Kikuchi, K. Yano, M. Kasuga and A. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1205 (1997).
- [4] T. Aoki, Y. Hatanaka and D.C. Look, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3257 (2000).
- [5] X. L. Guo, H. Tabata and T. Kawai, *J. Cryst. Growth* **223**, 135 (2001).
- [6] A. N. Georgobiani, M. B. Kotlyarevskii, V. V. Kidalov and I. V. Rogozin, *Inorg. Mater.* **33**, 185 (1997).
- [7] B. Sang, A. Yamada and M. Konaghi, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **49**, 19 (1997).
- [8] T. Minami, H. Sato, H. Nanto and S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L781 (1985).
- [9] K. H. Kim, K. C. Park and D. Y. Ma, *J. Appl. Phys.* **81**, 7764 (1997).
- [10] R. Cebulla, R. Wendt and K. Ellmer, *J. Appl.*

- Phys. **83**, 7764 (1998).
- [11] K. Tominaga, N. Umezu, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga and I. Nakabayashi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 1074 (1997).
- [12] B. M. Ataev, A. M. Bagamadova and V. V. Mamedov, *Thin Solid Films* **283**, 5 (1996).
- [13] B. M. Ataev, A. M. Bagamadova, A. M. Djabrailov, V. V. Mamedov, and R. A. Rabadadoc, *Thin Solid Films* **260**, 19 (1995).
- [14] J. Ju and R. G. Gordon, *J. Appl. Phys.* **72**, 5381 (1992).
- [15] Miyazaki, K. Sato, A. Mitsui and H. Nishimura, *J. Non-Crys. Solids* **218**, 323 (1997).
- [16] B. H. Choi, H.B. Im, J. S. Song and K. H. Yoon, *Thin Solid Films* **193 & 194**, 712 (1990).
- [17] D. H. Zhang and D. E. Brodie, *Thin Solid Films* **213**, 109 (1992).
- [18] K. K. Kim, J.-H. Song, H. J. Jung, S.-J. Park, J. H. Song and W. K. Choi, *J. Appl. Phys.* **87**, 3573 (2000).
- [19] K. K. Kim, J.-H. Song, H. J. Jung, S.-J. Park, J. H. Song, J. Y. Lee and W. K. Choi: *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**(6), 2864 (2000).
- [20] B. D. Cullity: *Elements of X-ray Diffraction*(Addition-Wesley, Reading, MA, 1978), pp.102-21.
- [21] S. A. Studeniken, N. Geogo and M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* **84**, 2287 (1998).
- [22] Y. Chen, D. M. Bagnell, H. J. Koh, K. T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu and T. Yao, *J. Appl. Phys.* **84**, 3912 (1998).
- [23] D. M. Bagnell, Y. F. Chen, M. Y. Shen, Z. Zhu, T. Goto and T. Yao: *J. Cryst. Growth* **184/185** 605 (1998).
- [24] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984).
- [25] R. E. Dietz, J. J. Hopfield and D. G. Thomas, *J. Appl. Phys.* **32**, 2282 (1961).
- [26] E. Ziegler, A. Heinrich, H. Oppermann and G. Stover, *Phys. Status Solidi A* **66**, 635 (1981).
- [27] B. H. Choi and H. B. Im, *Thin solid films* **193/194**, 712 (1990).
- [28] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Stzelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cuntwalt and W. C. Harshi: *Solid State Commun.* **105**, 399 (1998).