

# 바이어스 스퍼터링 법으로 제조된 LiCoO<sub>2</sub> 박막 I. 전기화학적 특성

이영재<sup>†</sup> · 박호영\* · 조병원\*\* · 조원일\*\* · 김광범

연세대학교 금속시스템 공학과

\*고려대학교 금속공학과, \*\*한국과학기술연구원 나노환경센터

(2003년 10월 24일 접수 : 2003년 11월 13일 채택)

## LiCoO<sub>2</sub> Thin Film Deposited by Bias Sputtering Method I. Electrochemical Characteristics

Y. J. LEE<sup>†</sup>, H. Y. Park\*, W. I. Cho\*\*, B. W. Cho\*\*, and K. B. Kim

Dept. of Material Science & Engineering, Yonsei Univ., Seoul 120-749, Korea

\*\*Eco-Nano Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

\*Dept. of Material Science & Engineering, Korea Univ., Seoul 136-701, Korea

(Received October 24, 2003 : Accepted November 13, 2003)

### 초 록

박막전지의 제조과정 중 열처리 공정은 많은 문제점들을 가지고 있다. 본 연구에서는 열처리 공정 없이 박막의 구조 변화를 유발하는 바이어스 스퍼터링(Bias sputtering) 방법으로 LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질 박막을 제조하여 그 특성을 고찰하였다. 제조된 박막은 다양한 분석 방법을 이용하여 결정구조, 표면형상, 방전용량을 관찰하였다. 제조된 LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질 박막 중 -50 V의 기판 바이어스 전압(substrate bias voltage: V<sub>b</sub>)을 인가하여 제조된 LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질 박막에서 약 60 μAh/cm<sup>2</sup>μm의 초기 방전 용량을 가짐을 확인하였다. 본 연구는 열처리 공정 없이도 박막전지의 양극 활물질로서 LiCoO<sub>2</sub> 박막을 사용할 수 있음을 알 수 있었다.

**Abstract:** The heat treatment process of thin film microbatteries manufacturing processes has several problems. This study, without heat treatment, considered the characteristics of LiCoO<sub>2</sub> thin films deposited by bias sputtering method inducing the structural change of the thin film. The properties of deposited LiCoO<sub>2</sub> thin films such as crystal structure, morphology, and discharge capacity were observed by various analysis methods. Among LiCoO<sub>2</sub> thin films deposited by substrate bias voltage(V<sub>b</sub>), the one deposited by substrate bias voltage of -50 V had the highest initial discharge capacity of about 60 μAh/cm<sup>2</sup>μm. We confirmed that LiCoO<sub>2</sub> thin film could be used as cathode material of lithium thin film microbatteries without annealing.

**Key words:** LiCoO<sub>2</sub>, Thin film, Substrate bias, Sputtering, Microbatteries.

### 1. 서 론

최근 반도체 산업의 고도화 및 미세화에 따라 이를 기본으로 한 초소형 정밀 기계 부품 소자와 같은 미세 소자의 제작을 위한 마이크로 공정 기술 개발이 세계적으로 급격하게 진행되어지고 있다. 마이크로 공정을 이용한 초소형 정밀 기계 소자는 공정 기술과 재료 기술의 발전에 의하여 더욱 소형화되고 있으며, 특히 기능을 갖는 부분과 이 부분을 제어 하는 주변회로의 on-chip화의 요구가 증가되기 시작하였다. 이와 같은 추세에 있어서의 문제점은 초소형 정밀 기계 부품 소자의 구동을 위한 에너지

원의 개발이다. 즉, 소자의 크기가 작아진 것에 부합되는 초소형의 전지가 필요하게 된 것이다. 따라서 보다 완전한 초소형 정밀 기계 및 마이크로 소자의 구현을 위하여 마이크로 소자와 혼성되어 이용될 수 있는 고성능, 초소형 및 초경량 전지의 개발이 필수적이다. 이러한 조건을 모두 만족하는 전지가 전 고상 박막전지(All Solid thin-film microbattery)이다. 이러한 전 고상 박막전지의 응용분야로는 초소형 전자, 전기 소자는 물론이며 조만간 실현될 스마트카드, 셀룰러폰 및 PCS와 같은 개인용 휴대 통신 장비 또는 생체 주입형 의료전자 소자의 전력 공급체로의 응용이 가능할 뿐만 아니라 장수명, 고에너지밀도를 갖는 초소형의 전지를 필요로 하는 microelectronics, 미세 전자 기계 소자(Microelectromechanical system: MEMS)등에 이용될 수 있다.

<sup>†</sup>E-mail: ttottoru@yonsei.ac.kr

양극 활물질들이 전지에서 우수한 특성을 나타내기 위해서는 반드시 층상 구조(layered structure:  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ )나 스피넬 구조(spinel structure:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )를 가지는 박막을 성장 시켜야 하는데, 이러한 구조를 얻기 위해서는 양극박막을 증착 후  $700^\circ\text{C}$  이상의 고온에서 열처리를 해야만 한다.<sup>1)</sup> 하지만, 결정화를 위한 고온열처리는 많은 문제점들을 가지고 있다. 첫째, 전류집전체(current collector)와 양극 박막과의 반응을 야기하여 양극박막 표면에 미소균열(micro crack), 기공 등의 결함을 유발하게 되므로 전지성능 저하의 문제점을 가져오며, 둘째, 용접이 낮은 금속기판 등은 사용하지 못하고 세라믹과 같은 용접이 높은 물질을 사용해야 하는 기판 선택의 문제점, 셋째, 박막 전지를 실용화하기 위한 On-Chip구현의 문제점, 넷째, 박막전지의 용량증가를 위한 다층박막전지 제조의 어려움등 전지제조에 많은 문제점들을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로는 열처리를 하지 않고 상온에서 양극박막의 결정 구조를 변화시켜야 한다. 그 방법으로는 증착 과정 중 기판가열(substrate heating)과 이온 충돌(ion bombardment)에 의한 성장 박막으로의 에너지 전달을 통한 방법과 기판과 박막사이에 interlayer의 삽입에 의한 방법이 보고 되었다.<sup>2)</sup>

이러한 방법 중 박막증착동안 이온 충돌 효과는 성장하는 박막의 원자 이동을 증가 시키며, 원자들의 재배열을 증가시키게 되어 박막의 미세구조와 물리적 특성에 큰 영향을 주는 것으로 이미 보고 되었다.<sup>3-7)</sup>

본 연구에서는 이러한 이온 충돌 효과를 관찰하기 위하여 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 기판(substrate)에 음의 바이어스(bias)를 인가하는 바이어스 스퍼터링(Bias sputtering)법으로  $\text{LiCoO}_2$  양극 박막을 증착하였으며, 증착된  $\text{LiCoO}_2$  박막은  $700^\circ\text{C}$  이상의 고온 열처리 공정 없이도 박막전지에서의 양극 활물질로서 사용할 수 있는 우수한 전기화학적 특성을 가짐을 확인하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. $\text{LiCoO}_2$ 타겟 제작

$\text{LiCoO}_2$  타겟을 제조하기 위하여  $\text{LiCoO}_2$  분말(Seimi)을 사용하였다.  $\text{LiCoO}_2$  분말 약 250 g을  $500^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 하소하였고, 하소된 분말을 5 wt% PVA와 함께 물에서 24시간 불밀링 하였다. 불 밀링 후, 충분히 건조를 한 다음 유발에서 grinding을 하였으며, grinding된  $\text{LiCoO}_2$  분말을 성형 mold에 넣어서 디스크 형태로 가압성형 후,  $1000^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 소결하여 스퍼터링용 타겟을 제작하였다.

### 2.2. 박막 증착

Fig. 1에 본 연구에서 리튬전이금속 산화물인  $\text{LiCoO}_2$  박막을 증착하기 위하여 사용된 바이어스 스퍼터링 장치의 개략도를 나타내었다. 바이어스 스퍼터링 장치는 기판에 바이어스 전압(substrate bias voltage:  $V_b$ )을 인가하여 증착할 수 있는 장비로서 인가된 바이어스 전압은 박막 증착시 증착되는 물질의 이온 충돌을 증가시키기 위한 것이다.

기판으로는 5~8.5 ohm·cm의 비저항을 갖는 4인치 p-type의 (100)방위 실리콘 웨이퍼(wafer)상에 실리콘 산화물( $\text{SiO}_2$ )이 형성된 웨이퍼를 사용하였다. 웨이퍼는 박막 증착 전에 Trichloroethylene(TCE), 아세톤, 메탄올에서 순서대로 세척하였다. 세척된 웨이퍼 위에 DC 마그네트론 스퍼터링 법으로 Ti(300Å), Pt(2000Å)을 차례대로 증착하였으며, Ti 박막은 웨

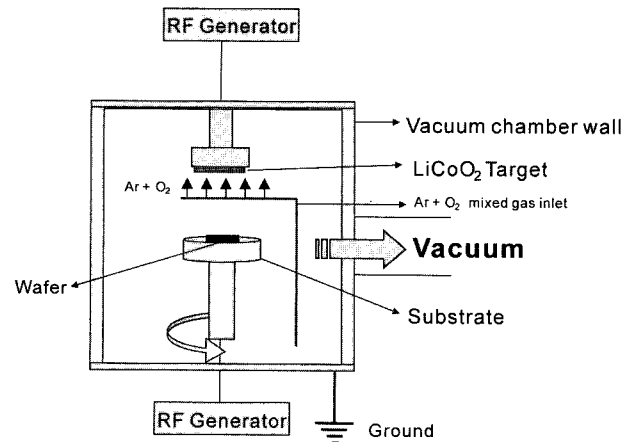


Fig. 1. Schematic diagram of the Bias Sputtering System.

Table 1.  $\text{LiCoO}_2$  film deposition conditions.

Process parameters	Conditions
Base pressure	$5 \times 10^{-6}$ torr
Working pressure	$5 \times 10^{-3}$ torr
Working gas	Ar, $\text{O}_2$
Gas Flow rate	Ar: 45 sccm, $\text{O}_2$ : 5 sccm
Sputtering power(RF)	200 W
Substrate bias	0~-70 V
Substrate heating	No

이퍼위에 증착된 Pt 박막의 접착력을 높이기 위한 glue layer 역할을 한다. Pt 전류 집전체를 증착한 후 그 위에  $\text{LiCoO}_2$  양극 활물질 박막을 바이어스 스퍼터링(Bias Sputtering)법으로 증착하였다.

양극 활물질  $\text{LiCoO}_2$  박막 증착은 아르곤(Ar)과 산소( $\text{O}_2$ )의 혼합가스 분위기에서 증착하였으며, 이때 기판에는 기판 바이어스 전압(substrate bias voltage:  $V_b$ )을 13.56 MHz의 RF generator를 사용하여 0에서 -70 V까지 인가하였다.  $\text{LiCoO}_2$ 의 증착 조건은 Table 1에 나타내었다.

### 2.3. 박막의 물리적, 전기 화학적 분석

Scanning Electron Microscopy(Hitachi S-4100), X-ray diffractor(Rigaku)을 이용하여  $\text{LiCoO}_2$  박막의 표면 형상 및 구조 특성을 관찰하였다. 각각의  $V_b$ 를 인가하여 증착된  $\text{LiCoO}_2$  양극 활물질 박막의 Cyclic Voltammogram과 충방전 특성을 분석하기 위하여 1 mol  $\text{LiPF}_6$  in EC:DEC = 1:1의 액체 전해질과 대전극으로 리튬 금속(Cyprus) 그리고 polypropylene 분리막을 이용하여 반쪽 전지(half-cell)를 제작하였다. Cyclic Voltammogram은 0.5 mV/sec의 scan rate로 3.0~4.3 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ 의 전위영역에서 측정하였다. 전지의 충방전 실험은 3.0~4.2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ 의 전위영역에서 1C rate로 사이클러(Won A Tech WBC 3000)에서 충방전 특성을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. $\text{LiCoO}_2$ 박막의 SEM 분석

열처리 공정은 양극박막의 결정성을 확실하게 향상시킬 수 있

으나 양극박막과 전류집전체와의 열팽창계수의 차이로 인해 박막의 미세균열(micro-cracks)이나 공공(voids)등의 결함들을 생성시킨다. 또한, Pt 전류집전체의 경우 열처리시 열에너지가 인가될 때 잔류응력을 감소시키기 위해 hillock과 buckling같은 결함들을 발생시킨다. 이러한 결함들은 전 고상 박막전지의 충방전동안 고체전해질의 파괴를 가지고 오며, 결과적으로 전지의 성능저하를 가져오게 된다.

Fig. 2는 LiCoO<sub>2</sub> 양극박막을 기판에 0 V~-70 V 바이어스 전압을 인가하여 증착한 LiCoO<sub>2</sub> 양극박막의 SEM 표면현상 이미지를 나타내었다. 바이어스를 인가하여 증착된 박막의 경우 열처리를 한 양극박막처럼 완전한 결정립(grain) 형상들이 관찰되지는 않지만, V<sub>b</sub>가 증가될 수록 결정립 형상과 유사한 표면의 형상변화를 확인 할 수 있었다. 이러한 표면형상의 변화는 인가된 V<sub>b</sub>의 증가에 따른 이온 충돌 에너지(ion bombardment energy)가 증가하게 되어 LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질 박막의 구조(structure)를 변화시킨 것으로 사료된다.

이온 충돌 효과는 Fig. 3과 같이 증착속도(deposition rate)에도 영향을 주는 것을 알 수 있었다. V<sub>b</sub>가 0 V~-70 V로 증가될 수록 증착속도는 감소되었다. 이러한 증착속도의 변화는 박막의 공공감소에 의한 박막 밀도 증가 또는 성장하는 박막의 재스퍼터링(resputtering)에 의한 것으로 알려져 있다.<sup>8)</sup> 또한, V<sub>b</sub>가 -70 V 이상에서 증착속도가 일정하게 유지됨을 알 수 있는데 이러한 경향은 이전에 본 연구와 같은 방법으로 증착된 TiN 박막의 결과와 유사함을 확인할 수 있었다.<sup>6)</sup>

### 3.2. LiCoO<sub>2</sub> 박막의 XRD 분석

다양한 V<sub>b</sub>를 인가하여 증착된 열처리하지 않은 LiCoO<sub>2</sub> 양극 박막의 XRD pattern을 Fig. 4에 나타내었다. 일반적으로 보고된 열처리 후의 LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질 박막의 XRD pattern같이

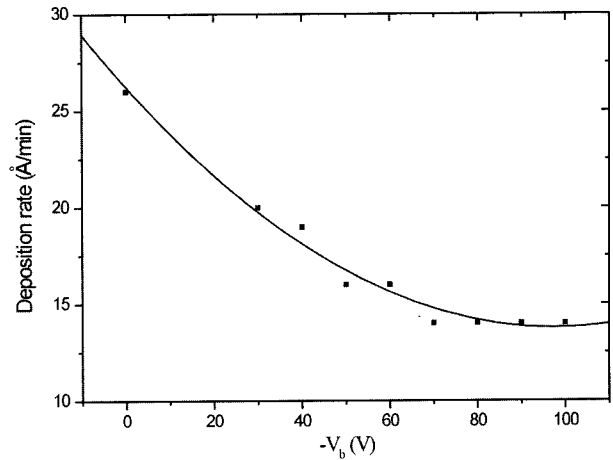


Fig. 3. Deposition rate of LiCoO<sub>2</sub> thin films deposited by different substrate bias.

완전한 결정질의 peak가 형성되지 않았다. 그러나 V<sub>b</sub>를 인가하지 않은 양극박막의 경우 2θ = 19.2°와 38.5°에서 LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질 박막의 (003)과 (006) 피크(peak)가 생성됨을 확인하였다. 그리고 V<sub>b</sub>가 인가된 LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질 박막의 경우에는 V<sub>b</sub>가 인가됨에 따라 (003)과 (006) peak은 없어지고 2θ = 37.3°에서 LiCoO<sub>2</sub>의 (101) peak이 생성됨을 확인했다. 이것은 V<sub>b</sub>가 인가됨에 따라 (101) 방향으로 LiCoO<sub>2</sub>의 상전이(phase transformation)가 일어난 것인데, Bates등은 LiCoO<sub>2</sub>를 양극 활물질로 사용하여 제작한 박막전지는 LiCoO<sub>2</sub> 박막의 결정 방향에 따라 전지특성이 많이 달라진다고 제안했다.<sup>9,10)</sup>

LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질 박막의 경우 (003)방향으로 배열된 결정

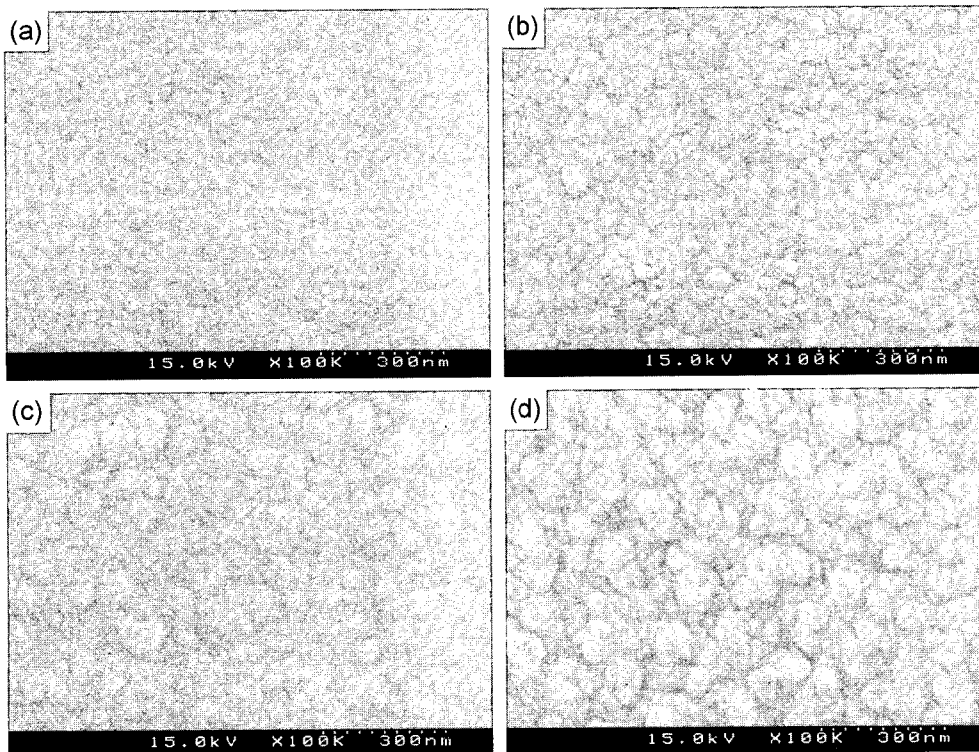


Fig. 2. SEM images of LiCoO<sub>2</sub> thin films deposited by different substrate bias. (a) 0 V, (b) -30 V, (c) -50 V and (d) -70 V

립(grain)보다는 (101)-(104)방향으로 성장된 결정립이 리튬의 탈/삽입(intercalation/deintercalation)이 원활하여 더 우수한 특성을 나타낸다. 이러한 이유는 일반적인 벌크 이차 전지의 LiCoO<sub>2</sub> 활물질과는 다르게 박막 LiCoO<sub>2</sub> 활물질에는 도전제(conductor)가 첨가되어 있지 않으므로 양극 활물질 박막 내에서 리튬이온이 탈/삽입시 저항 및 구조적 변화를 최소화시키기 위해서는 결정방향이 중요한 의미를 갖게 된다. 또한, Fig. 5에서는 인가된 V<sub>b</sub>가 커질수록 2θ = 30.5°와 43.5°에서 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 불순물 peak이 형성됨을 확인하였다, 이러한 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 생성은 충방전

시 리튬의 탈/삽입을 방해하게 되므로 전지 성능 저하에 원인을 제공하게 될 것이다.

**3.3. LiCoO<sub>2</sub> 박막의 CV 분석**

Fig. 5는 V<sub>b</sub>를 인가하여 증착된 열처리하지 않은 LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질 박막의 CV(Cyclic Voltammogram)의 결과를 나타낸 것이다. CV 실험은 0.5 mV/s의 주사속도(scan rate)로 측정하였으며, (a), (b), (c), (d)는 기판에 각각의 bias 전압을 인가하여 증착시킨 LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질 박막에 1 mol LiPF<sub>6</sub> in EC:DEC = 1:1의 액체전해질과 금속 리튬을 대전극으로 하여 실험한 CV특성을 나타낸 것이다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 일반적으로 열처리를 통한 결정화된 LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질 박막에서와 같은 날카로운 피크(peak)가 형성되지 않았음을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 결정질 LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질 박막을 얻지는 못하였으나 Fig. 5에서와 같이 기판에 인가된 -V<sub>b</sub>가 증가할수록 CV 곡선 상에서 나타나는 LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질 박막의 산화 및 환원 위치의 전류 크기의 형태가 좀더 날카로워짐을 확인할 수 있었다. 이러한 경향은 일반적으로 비정질구조에서 결정질구조로 변화시 전류 peak의 형태가 넓은 모습에서 날카롭게 변화하는 것으로 알려져 있다. 그러므로 Fig. 5에서와 같이 CV 변화는 V<sub>b</sub>의해 증착된 LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질 박막의 결정성이 다소 증가하거나 혹은 비정질구조에서 미세결정 구조로 변화하는 것으로 사료된다.

**3.4. LiCoO<sub>2</sub> 박막을 이용한 박막전지의 충방전시험 분석**

Fig. 6은 동일한 c-rate, 1C로 액체전해질을 이용하여 반쪽 전

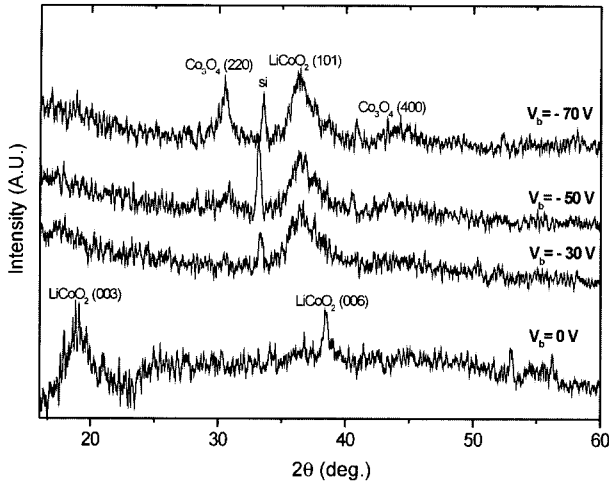


Fig. 4. XRD patterns of LiCoO<sub>2</sub> thin films deposited by different substrate bias.

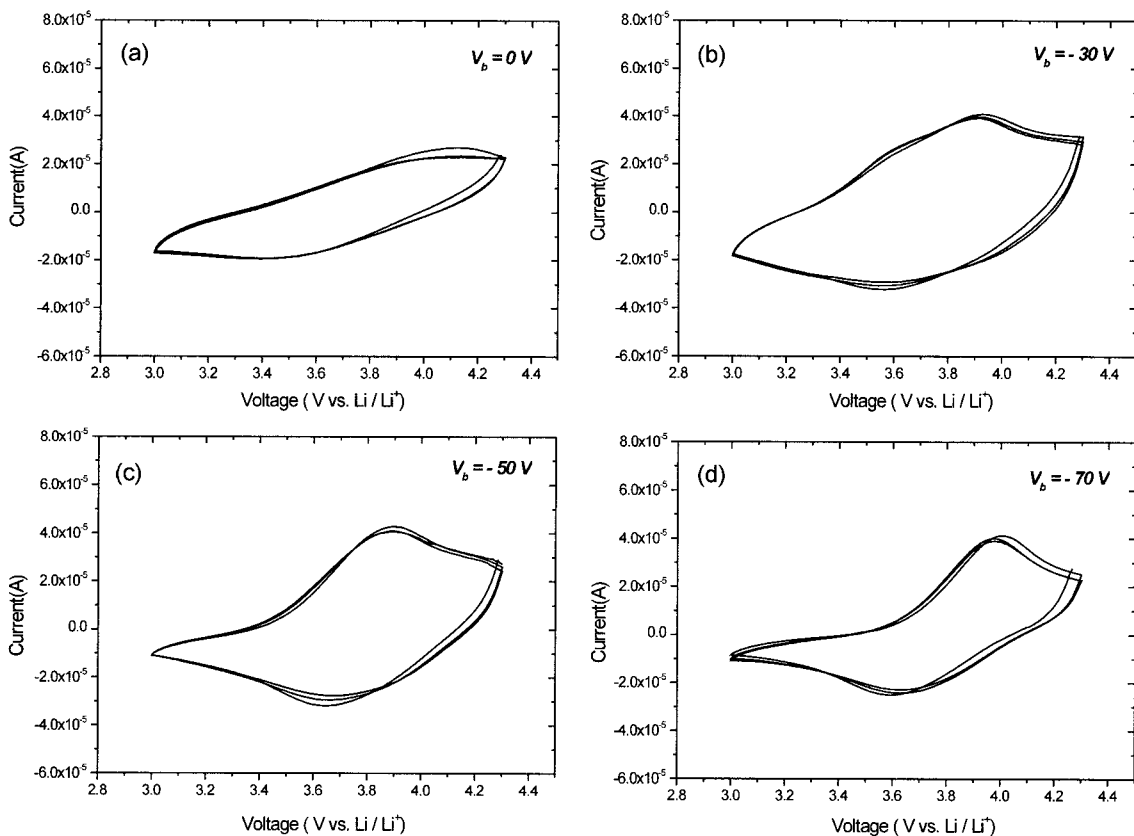


Fig. 5. Cyclic voltammograms of LiCoO<sub>2</sub> thin films deposited by different substrate bias (a) 0 V (b) -30 V (c) -50 V (d) -70, scan rate 0.5 mV/s.

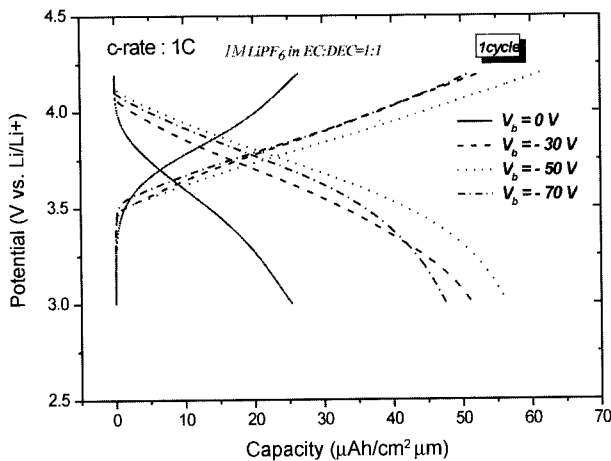


Fig. 6. Charge and discharge curves of LiCoO<sub>2</sub> thin films deposited by different substrate bias.

지(half-cell)을 제작하여 충·방전 용량을 측정하였다.  $V_b$ 를 인가하지 않은 LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질 박막의 초기 방전 용량은 25.4  $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$ 이었으며, -30, -50, -70 V를 인가하여 제조된 LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질 박막의 초기 방전 용량은 각각 51.4, 57.4, 47.6  $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$  이었다.

이러한  $V_b$ 에 따른 방전용량의 차이는 LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질 박막의 구조와 관계가 매우 깊다.  $V_b$ 가 증가 할수록 박막의 결정성이 향상됨을 CV 분석을 통해 확인을 했다. 즉  $V_b$  없이 증착된 LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질 박막은 결정성이 다소 떨어지기 때문에 리튬의 이동이 힘들게 되어 활물질 내부에서 리튬이 이동 시 저항이 커지게 되므로 0 V의 bias 전압을 인가한 LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질 박막의 초기 방전 용량이 가장 작음을 알 수 있다. 그러나 -50 V의 bias 전압을 인가하여 얻어진 LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질 박막의 경우는 결정성이 0 V의  $V_b$ 를 인가한 LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질 박막보다는 구조적으로 결정성이 다소 향상되었으며 또한 XRD 분석결과 리튬의 이동이 원활히 이루어지는 (101) 방향을 가지므로 리튬이 큰 저항 없이 원활히 탈·삽입이 이루어 질 수 있었기 때문에 가장 큰 초기 용량을 나타내게 되었다고 사료된다.

그러나 -70 V의 bias 전압을 인가한 시료의 경우는 초기 용량이 -30 V나 -50 V를 인가하여 제조된 LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질 박막보다 방전용량이 작음을 알 수 있었다. 이러한 용량 감소 현상은  $V_b$ 가 증가할 수 록 결정성은 증가하나 XRD 분석에서 알 수 있듯이 LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질 박막내의 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 생성으로 인한 Li의 결핍 및 저항 증가가 발생되기 때문이다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 기판에 다양한 바이어스 전압을 인가할 수 있는 바이어스 스퍼터링 법을 이용하여 LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질 박막을 제조하였다. 박막 증착 과정 중 인가된  $V_b$ 는 이온 충돌 현상을 증가시키게 되어 증착 된 박막의 물리적, 화학적 특성 변화를 야기함을 알 수 있었다. 제조된 박막의 결정구조는 거의 비정질의 구조를 갖거나 부분적으로 미세결정상을 가지고 있음을 XRD와 CV 분석 결과 확인할 수 있었다. 제조된 LiCoO<sub>2</sub> 박막을 양극물질로 하여 반쪽전지 실험결과 바이어스를 인가하지 않고 제조된 LiCoO<sub>2</sub> 박막의 경우 초기 방전 용량이 25.4  $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$ 이었으며, -50 V의 바이어스 전압을 인가하여 제조된 박막의 경우 약 60  $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$ 의 높은 초기 방전 용량을 나타냄을 확인 하였다. 이러한 결과로 인해 바이어스 스퍼터링 법으로 제조된 LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질 박막은 열처리 공정 없이도 박막전지의 양극 활물질로서 우수한 특성을 가짐을 알 수 있었다.

## 감사의 글

이 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업의 일환인 '나노소재기술개발사업'의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. B. Wang, J. B. Bates, F. X. Hart, B. C. Sales, R. A. Zuhr, and J. D. Robertson, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3203 (1996).
2. H. Polakova, M. Kubasek, R. Cerstvy, and J. Musil, *Surf. Coat. Technol.*, **142-144**, 201 (2001).
3. R. Messier, A. P. Giri, and R. A. Roy, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A2**, 500 (1984)
4. P. Y. Jouan, G. Lemperiere, *Thin Solid Films*, **237**, 200 (1994).
5. Ch. Sujatha, G. Mohan Rao, and S. Uthanna, *Mater. Sci. Eng.*, **B94**, 106 (2002).
6. J. Musil, V. Poulek, S. Kadlec, J. Vyskocil, V. Valvoda, R. Cerny, and R. Kuzel Jr., *Nuclear Instrum. Meth. Phys. Res.*, **B37**, 897 (1989).
7. J. Musil and J. Vlcek, *Mater. Chem. Phys.*, **54**, 116 (1998).
8. M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, New York (1992).
9. J. B. Bates, N. J. Dudney, B. J. Neudecker, F. X. Hart, H. P. Jun, and S. A. Hackney, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 59 (2000).
10. F. X. Hart and J. B. Bates, *J. Appl. Phys.*, **83**, 7560 (1998).