

전기 분해법을 이용한 다이아몬드 상 탄소 박막 증착에서의 암모니아수 첨가 효과

권민철 · 김은미 · 박홍준 · 김 용 · 이재열 · 신동혁*

동아대학교 물리학과, *동국대학교 물리학과
(1999년 10월 2일 접수)

Adding effect of ammonia solution on deposition of diamond phase carbon thin films by electrolysis method

Mincheol Kweon, Eunmi Kim, Hongjun Bark, Yong Kim,
Jaeyel Yi and Donghyuk Shin*

Department of Physics, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea

*Department of Physics, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

(Received October 2, 1999)

요 약 - 메탄올을 전기분해 하여 실리콘 기판에 다이아몬드 상 탄소 박막을 증착하였다. 메탄올 용액의 전도성을 향상시키기 위하여 암모니아수를 미량 첨가하였다. 증착된 박막의 결정구조와 morphology는 XRD와 SEM으로 조사하였다. 실험결과 메탄올 용액만을 전기분해 하였을 경우 1500 V 이상의 고전압을 인가하여야 나타나던 다이아몬드 피크가 암모니아수를 첨가한 경우에는 300 V의 낮은 전압에서 (111), (220), (311) 면을 갖춘 더욱 명확한 피크로 나타남으로써 더 나은 다이아몬드 박막을 증착할 수 있었다. 낮은 전압을 인가한 결과 용액의 온도를 40°C 근방에서 평형상태로 유지할 수 있었으며 용액의 비등에 의한 기판 근처의 기포 발생도 억제할 수 있었고 전류밀도 또한 80 mA/cm²로 증가하였다. 따라서 암모니아수의 첨가는 낮은 인가전압에서 다이아몬드 상 카본 박막을 증착할 수 있도록 촉매의 역할을 하는 것으로 생각된다. 이에 대한 화학반응적 논의를 하였다.

Abstract - We deposited diamond phase carbon thin films on Si substrate by the electrolysis of methanol solution. A little amount of ammonia solution was added to increase the current density of the electrolyte. We analyzed films by XRD and SEM. The chemical change of electrolyte during the electrolysis process was characterized by FTIR. We obtained better quality diamond phase carbon films at a lower applying voltage (300 V) and temperature (40°C) by adding ammonia solution to methanol electrolyte. Diamond (111), (220), (311) peaks were shown distinctively in XRD graph. Addition of ammonia solution resulted in lowering the applying bias voltage to 300 V and the substrate temperature to 40°C still maintaining a high current density at 80 mA/cm², which prohibited a great loss of solution from vaporization. Possible change of chemical reaction due to the addition of ammonia solution was also discussed.

1. 서 론

다이아몬드는 높은 경도와 화학적 안정성, 넓은 광투과성, 그리고 열전도성과 절연성이 매우 우수한 물질로서 산업의 여러 분야에 활발히 이용되고 있다. 최근에는 이와 같이 우수한 물성을 고루 갖춘 다이아몬드 질소 [1,2]나 보론 [3,4]과 같은 불순물을 도핑하여 실리콘을 대체할 반도체소자로 응용하기 위한 연구와 다이아몬드

자체의 우수한 물성을 이용하여 센서 [5,6]로 활용하기 위한 연구 등이 진행되고 있다. 초기에 고온고압의 bulk 상태로 인공합성 되었던 다이아몬드는 Deryagin에 의해 저압 기상 합성 [7,8]에서의 증착 가능성이 확인되면서 다양한 합성방법이 연구되기 시작하였다. 그 결과 다이아몬드의 물리적 기상 증착 방법(PVD) [9,10]이나 화학적 기상 증착 방법(CVD) [11,12]은 널리 보급되어 실용화되어 있다. 그러나 이러한 합성 방법들은 박막 증

착 시 수 mTorr에서 수십 Torr에 달하는 진공상태를 유지하기 위한 고가의 증착 장비가 필요하다. 또한, 증착하는 동안 수 백 도 이상의 고온을 유지해야 하므로 이러한 고온에 견딜 수 있는 기판만을 사용해야 하는 제약이 따른다. 그러므로 온도를 낮추어 증착할 수 있다면 용접이 낮은 다양한 소재들을 기판으로 사용할 수 있으며 증착된 박막의 내부 스트레스와 기판 손상을 줄일 수 있을 것이다. 이와 같이 고가의 진공 증착 장비와 고온에 의한 기판선택의 문제점을 해결하기 위한 방법으로 기상이나 고상이 아닌 액상에서의 다이아몬드 박막 증착에 관한 연구가 시도되었다.

일반적으로 기상에서 증착되는 대부분의 물질은 전기 도금법(electroplating technique)을 이용하여 액상에서도 증착시킬 수 있다. 도금이란 양극(anode)에 도금할 금속을 놓고 음극(cathode)에 도금될 물질을 놓아 그 표면에 금속이온이 환원 석출되도록 하여 금속박막을 증착시키는 기술로서 주로 이온화 경향이 높은 전이 금속을 양극(anode)으로 사용한다. 그러나 탄소의 경우는 도금이 되지 않는 물질이므로 탄소전극의 탄소성분을 기판에 증착시킬 수 없다. 따라서 탄소를 함유한 전해액을 사용하여 기판에 탄소박막을 증착시켜야 한다.

Namba [13]는 이와 같은 사실을 바탕으로 탄소를 포함한 전해질을 전기분해하여 기상이나 고상이 아닌 액상에서 최초로 다이아몬드 박막 증착을 시도하였다. 탄소가 포함된 에탄올(C_2H_5OH)을 전해질로 사용하고 전극은 탄소 막대를 사용하였으며 (-) 전극에는 실리콘 기판을 부착하여 60°C의 온도에서 8시간 동안 1000 V의 전압을 가하였다. 그 결과 2 mA/cm²의 전류밀도일 때 실리콘 기판 위에 다이아몬드 상 탄소 박막을 얻을 수 있었다. 그러나 전류밀도를 증가시키기 위하여 인가 전압을 증가시킨 경우 에탄올이 비등점에 이르러 더 이상의 전류밀도를 증가시킬 수 없었다. 이후 Suzuki [14]는 Namba 실험의 문제점이었던 고전압 인가에 따른 전해질의 비등점을 높이기 위하여 비등점이 약 200°C에 달하는 에틸렌글리콜($H_2O-HOCH_2CH_2OH$)을 전해질로 사용하였다. 비등점이 높아졌기 때문에 70 mol% 용액에 약 2000 V의 전압을 인가하여 용액의 온도를 120°C까지 끌어올린 결과 전류밀도가 50 mA/cm²으로 증가하였으며 XRD 분석결과 다이아몬드 (111) 면에 해당하는 44°를 전후로 40~50°에 이르는 넓은 영역에 걸친 밴드를 얻을 수 있었다. Raman 조사 결과에서도 흑연 피크인 1574 cm⁻¹을 전후로 넓은 영역에 걸친 밴

드를 얻을 수 있었다. 그러나 이 실험에서 사용한 에틸렌글리콜은 점성이 있어 증착 후 기판의 세척이 추가되어야 하는 번거로움이 생긴다. 이러한 문제점을 해결하고 전류밀도를 높이기 위한 연구가 이후 Wang [15]에 의해 계속되었는데, 그는 메탄올(CH_3OH)을 전해질로 이용하였다. 메탄올은 그 구조가 다이아몬드와 유사하며 기존에 사용하였던 다른 전해질 보다 전도성이 우수하다는 것에 착안하였다. 60°C의 용액에 1600 V의 전압을 인가하여 10시간 가량 전기분해 한 결과 전류밀도가 20 mA/cm²로 증가되었으며, Raman 분석 결과 다이아몬드에 가까운 DLC박막을 얻을 수 있었다. 그러나 Suzuki의 실험에서와 마찬가지로 전류밀도를 높이기 위하여 전압을 증가시킨 경우 용액이 끓는점에 이르러 더 이상 전류밀도를 높일 수 없었다.

탄소를 함유한 모든 용액이 전해질로 사용되는 것은 아니다. Wang [16]은 연이은 실험에서 메탄올(CH_3OH), 에탄올(CH_3CH_2OH), 프로판($(CH_3)_2CHOH$), 아세톤(CH_3COCH_3)과 같은 탄소 함유 용액의 전류밀도를 비교 측정한 바 있다. 60°C, 2400 V의 동일한 실험조건에서 전류밀도 20 mA/cm²인 메탄올에 비해 다른 용액들은 용액 자체의 내부 저항이 커서 전류가 수 μA 이하로 적게 흘렸으며 이와 같은 성질은 박막성장을 위한 전해질로는 적합하지 않았다.

이러한 실험결과를 종합해 보면 우선 전해질 자체의 전도성이 다이아몬드 박막형성에 가장 중요한 요소임을 알 수 있다. 또한 고전압 인가에 따른 용액의 비등과 그에 따른 증발은 지속적인 증착을 어렵게 하는 요인으로 작용한다. 따라서 액상에서 다이아몬드 박막을 증착하기 위해서는 전도성이 우수한 용액과 증착 시 용액의 비등을 방지하기 위한 낮은 인가전압이 요구됨을 알 수 있다.

본 실험에서는 이러한 조건을 만족시키기 위하여 메탄올 용액에 암모니아수를 첨가함으로써 용액 자체의 전도성을 향상시키고 그에 따라 인가전압도 낮출 수 있는 방법을 최초로 시도하였다. 또한 용액증발로 인한 기판 표면의 변화를 방지하기 위하여 용액의 수위를 일정하게 유지할 수 있는 수위조절장치를 부착하여 실험하였다.

2. 실험방법

그림 1은 다이아몬드 상 탄소 박막을 증착하기 위해 본 실험에서 사용한 전기 분해장치의 개략도이다. 3000

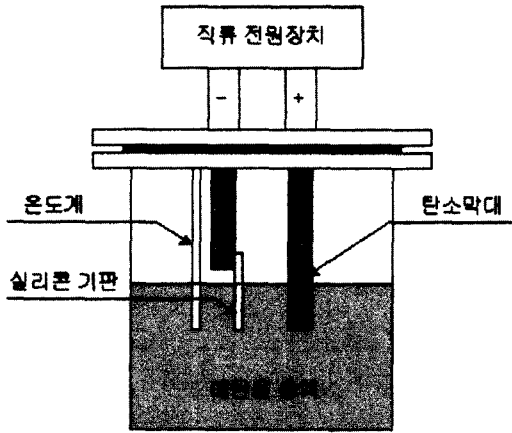


그림 1. Schematic diagram of electrolysis system.

V, 1 A의 출력을 가진 직류전원장치(DC Power supply)에 전압계와 전류계를 부착하여 인가전압과 전류를 측정하였다. 전극은 순도 99.5%의 탄소판을 사용하였으며 (-) 전극에 $10 \times 20 \times 0.5 \text{ mm}^2$ 크기의 n형 (111) 실리콘 기판을 부착하였다. (+) 전극과 시료사이의 거리는 8 mm로 유지시켰으며 기판의 뒷면에 저온용 T-type 열전대를 설치하여 전해질의 반응온도를 측정하였다. 온도 상승으로 인한 용액의 증발을 방지하기 위하여 반응용기와 전극 도입부에 각각 베이클라이트판을 부착하고 판 사이에는 O-ring을 끼워 밀폐시켰다. 손실된 용액을 보충하고 용액의 수위를 일정하게 유지하기 위하여 외부에서 용액을 주입하는 수위조절장치를 부착하였다. 모든 작동과 기록은 컴퓨터에 인터페이스하여 실행하였다.

1000 ml의 유리용기에 전해질로 사용할 99.5%의 메탄올 용액(CH_3OH)을 500 ml 넣고 전도성을 높이기 위하여 암모니아수(NH_4OH)를 50:1의 부피비로 미량 첨가하였다. 증착률을 높이기 위해 직경 $0.1 \mu\text{m}$ 다이아몬드 서스펜션으로 실리콘 기판에 스크래치를 낸 뒤 알콜에 30분간 초음파 세척하였다. 기판에 입혀진 SiO_2 산화막을 제거하기 위하여 10% HF 용액에 5분간 에칭 후 다시 에탄올로 10분간 초음파 세척하여 기판면적이 100 mm^2 잠기도록 실험장치에 실리콘 기판을 장착하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전류밀도 결과

그림 2는 메탄올 용액에 각각 2000 V, 2200 V 그리고 2600 V의 전압을 인가하여 10시간 동안 전기 분해

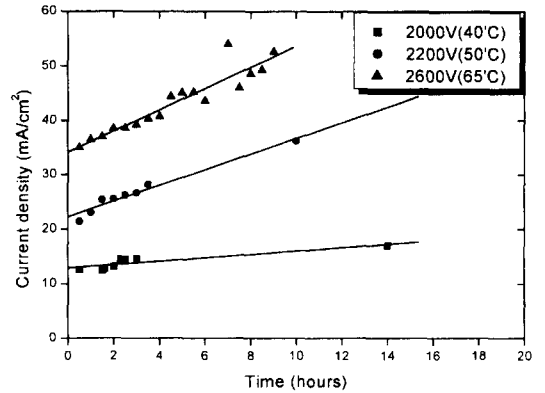


그림 2. Dependence of the current density on deposition time at different temperatures.

하였을 때의 시간에 따른 용액의 전류밀도 그래프이다. 시간이 경과할수록 인가전압에 의한 전해질 속의 이온 증가로 인하여 메탄올 용액의 전류밀도가 증가함을 알 수 있다. 인가전압 증가에 의한 용액의 온도 상승도 전류밀도에 큰 영향을 주었는데 이는 용액의 온도가 상승함에 따라 전해질의 활성화에너지가 증가한 결과로 보여진다. 그러나 용액의 온도가 메탄올의 비등점인 68°C 에 접근함에 따라 기판에 많은 기포가 발생하여 전류밀도의 변화가 심하게 일어났다. 1500 V와 2600 V의 전압 범위에서 $10 \sim 55 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류밀도를 나타내었는데 이러한 결과는 Suzuki와 Wang의 실험과 유사한 결과이다.

그림 2에 나타난 바와 같이 용액의 사용 시간이 경과할수록 전류가 증가하므로 처음 사용한 용액과 계속 사용한 용액에 동일한 전압을 인가하였을 경우 계속 사용한 용액의 전류밀도가 더 높은 수치를 나타내었다. 이러한 현상은 계속적인 인가전압에 의한 용액의 성분변화에 기인한 것으로 보인다. 그림 3은 전기분해 과정에서 전해질의 성분변화를 조사하기 위하여 전기분해 하지 않은 메탄올 용액과 30시간동안 전기분해 한 메탄올 용액의 FTIR 스펙트럼이다. 시간이 경과함에 따라 O-H 결합이 큰 폭으로 감소하였으며 C-H 결합도 다소 감소하였음을 알 수 있다. C-O 결합의 경우에는 피크의 형태만 약간 변화였다. O-H 결합량의 감소는 음이온인 O-H가 양극에서 전자를 잃고 $4\text{OH} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ 의 반응을 하여 산소로 환원되어 기체로 방출된 결과로 보인다. C-H 결합의 감소는 $2\text{CH}_3 \rightarrow 2\text{C} + 3\text{H}_2$ 의 반응에 의하여 탄소는 기판에 증착되고 수소는 기체로 방출된 것으로 생각된다. 다이아몬드 박막을 증착하기 위해서는 이 반응

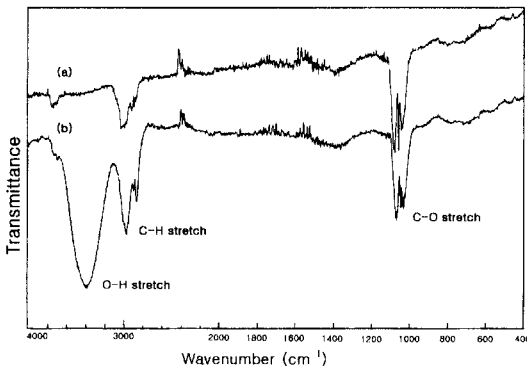


그림 3. Comparison of FTIR spectra between the electrolyte solution electrolyzed for 30 hours and the original methanol solution. (a) electrolyzed solution, (b) original methanol solution.

에서 보다 많은 수의 탄소가 석출되어야 하며 그러기 위해서는 메탄올(CH₃OH)의 분해가 활발히 이루어져야 한다.

메탄올 용액만을 전기 분해 한 경우와 암모니아수를 미량 첨가하여 전기 분해한 경우 두 용액의 전류밀도는 매우 큰 차이를 보였다. 그림 4는 메탄올 용액에 암모니아수를 미량 첨가하고 300 V의 전압을 인가하여 증착한 경우 시간에 대한 전류밀도 변화 그래프이다. 암모니아수의 첨가로 인해 300 V라는 대단히 낮은 인가전압에서도 70~80 mA/cm²의 매우 높은 전류가 흘렀다. 또한 이 경우에는 용액의 온도를 40°C 근방에서 평형상태로 유지할 수 있었으며 기판 근처의 기포 발생도 일어나지 않았다. 암모니아수는 용액 속에서 NH₄OH → NH₄⁺ + OH⁻의 반응에 의하여 NH₄⁺와 OH⁻ 이온 상태로 존재

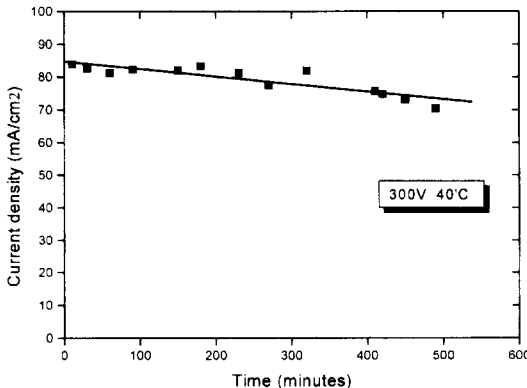


그림 4. Current density of methanol added ammonia solutions versus deposition time under 300 V at 40°C.

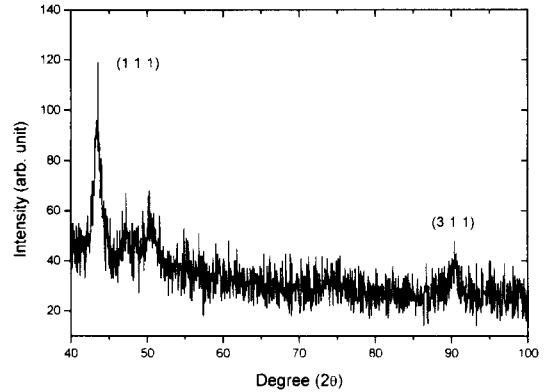


그림 5. XRD pattern of the film deposited in methanol solution for 12 hours under 2000 V at 60°C.

하므로 메탄올 용액만을 전기 분해 했을 때보다 용액 내에 더 많은 이온종이 존재하므로 전류의 흐름이 증가한다. 1000 V의 전압을 인가한 경우에는 온도가 급격히 상승하여 용액이 비등하여 기포가 많이 발생하였다. 전압을 600 V 이하로 낮추었을 때 온도가 용액의 끓는점(68°C) 아래에서 평형을 이루어 수위를 일정하게 유지할 수 있었다. 그러나 그림 4에서 알 수 있는 바와 같이 메탄올 용액의 전기 분해와는 달리 시간에 따라 전류가 감소하였다. 이것은 초기의 전기 분해에서는 전류흐름에 기인하는 이온종의 증가로 전도도가 증가하지만 시간이 경과할수록 이들 이온종 사이의 상호작용으로 이동이 곤란해져 오히려 전류가 감소한 것으로 보인다. 아울러 기판에 비전도성인 다이아몬드가 증착됨으로써 전도성이 감소한 것으로도 생각할 수 있다.

3.2. XRD 결과

그림 5는 메탄올 용액에 2000 V의 전압을 인가하여 12시간동안 전기 분해하여 얻은 박막의 XRD 그래프이다. 증착률이 낮아 세기는 그리 높지 않았으나 43.55°와 90.4°에서 다이아몬드 (111)면과 (311)면에 해당하는 피크가 나타나있다. 이 결과는 이전에 발표된 Suzuki 실험에서 43° 부근의 넓은 밴드보다 매우 향상된 결과이며 반폭치 역시 작아졌음을 알 수 있다. 다이아몬드에 대한 XRD 피크는 (111) (220) (311) 면에 대해 각각 43.195°, 75.302°, 91.495° [17,18]에서 나타난다. 본 실험에서 증착한 박막의 XRD 결과는 다이아몬드 증착시 증착률이 매우 낮거나 또는 증착 조건이 맞지 않아 다이아몬드 cauliflower가 형성되었을 경우의 데이터와

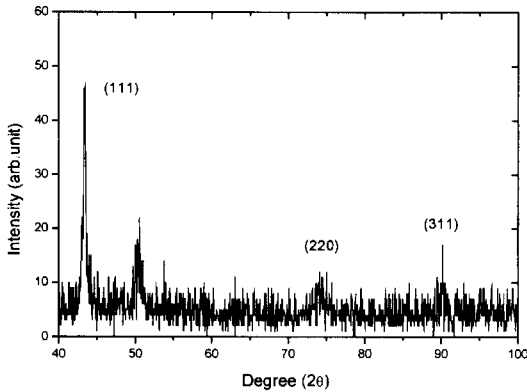


그림 6. XRD pattern of the film deposited in methanol added ammonia solution for 10 hours under 300 V at 40°C.

유사하다[19]. 따라서 기판에 증착된 박막의 결정상태가 다이아몬드와 매우 유사함을 알 수 있다. 50° 부근의 피크는 흑연으로 박막 내에 탄소가 다이아몬드 구조뿐만 아니라 흑연 구조로도 미량 존재함을 나타낸다.

그림 6은 메탄올의 전도성을 향상시키기 위하여 암모니아수를 첨가하여 전기분해 한 박막의 XRD 데이터이다. 메탄올 용액만을 사용한 실험에서는 1500 V 이상 높은 전압을 가해주었을 때 볼 수 있었던 XRD 피크가 암모니아수를 첨가함으로써 상대적으로 매우 낮은 300 V의 전압에서 나타남을 알 수 있다. 이러한 결과는 암모니아수가 $\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ 의 반응에 의하여 이온상태로 존재하므로 메탄올 용액만을 전기 분해 했을 때보다 전류의 흐름이 증가하였기 때문이다. 이 과정에서 생성된 NH_4^+ 는 $\text{NH}_3 + \text{H}^+$ 의 반응을 하게 되고 생성된 H^+ 는 용액 속에 잠시 이온의 상태로 존재한다. 한편 $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{OH}^-$ 반응에서 생성된 CH_3^+ 는 전기력에 의해 (-) 전극으로 이끌리게 되고 (-) 전극에서 $2\text{CH}_3^+ + e^- \rightarrow 2\text{C} + 3\text{H}_2 \uparrow$ 의 반응에 의해 C로 석출된다. 이 과정에서 미처 (-) 전극에 도달하지 못한 CH_3^+ 는 용액 속에 녹아 있던 OH^- 와 함께 높은 온도와 전기력에 의해 $\text{CH}_3^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 \uparrow$ 의 반응을 이루게 된다. 여기서 생성된 C는 H^+ 와 $3\text{H}^+ + \text{C} \rightarrow \text{CH}_3^+$ 의 반응에 의하여 다시 양이온이 되므로 (-) 전극으로 향하게 된다. 따라서 암모니아수를 첨가함으로써 전류밀도의 향상과 C의 생성이 촉진되어 박막에 보다 많은 양의 탄소가 증착된 것으로 생각된다. 그림 5와 비교하면 거의 같은 2θ 지점에서 피크가 나타나 있으며 좀더 명확한 형태를 보이고 있다. 특히 74° 부근의 새

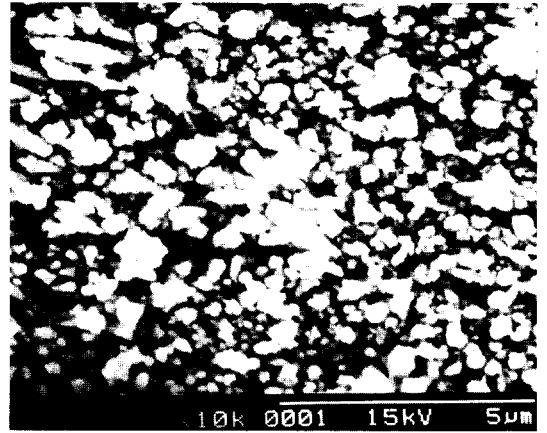


그림 7. SEM micrograph of the film deposited in methanol added ammonia solution for 10 hours under 300 V at 40°C.

로운 피크는 다이아몬드 (220)면에 해당하는 것으로 점차 다이아몬드 구조에 근접함을 알 수 있다. 따라서 암모니아수를 첨가하여 증착한 박막은 다이아몬드의 (111) (220) (311)면에 해당하는 피크를 모두 나타냄으로써 메탄올 용액만을 사용하여 증착한 박막보다 더 나은 다이아몬드 구조를 가짐을 알 수 있다.

3.3. SEM 결과

그림 7은 위의 암모니아수를 첨가하여 전기 분해한 박막의 SEM 사진이다. 증착물이 낮아 매우 미세한 입자가 증착되어 있으며 XRD 결과에 나타난 바와 같이 박막 내에 다이아몬드와 흑연이 혼합되어 존재함으로써 단결정의 형태가 아닌 다이아몬드 cauliflower와 유사한 형태를 보이고 있다.

4. 결 론

메탄올 용액을 전기분해 하여 다이아몬드 상 탄소 박막을 증착하였다. 메탄올 용액만을 전기분해 하는 경우 박막을 증착하기 위해 1500 V 이상의 높은 전압을 인가해 주어야 하며 고전압 인가에 따른 용액의 온도상승으로 인하여 메탄올의 비등점인 68°C 부근에서 기판에 기포가 발생하고 용액의 많은 양이 증발하여 지속적인 증착을 저해하는 등 전류밀도 증가에 한계가 있었다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 암모니아수를 미량 첨가한 결과 인가전압을 300 V로 낮출 수 있었으며 전류밀도 또한 80 mA/cm²로 증가하였다. 낮은 전압을 인가한

결과 용액의 온도를 40°C 근방에서 평형상태로 유지할 수 있었으며 기판 근처의 기포 발생도 일어나지 않았다. 박막의 성분을 XRD로 분석한 결과 암모니아수를 첨가함으로써 박막 내에 존재하는 탄소가 점차 다이아몬드 (111), (220), (311)면에 해당하는 결정구조를 갖추어 감을 확인 할 수 있었다. 이러한 현상은 암모니아수의 첨가로 인한 용액의 전도성 증가에 기인하는 것으로 생각된다. 그러나 박막 내에 탄소가 흑연의 형태로도 미량 존재함으로써 박막의 morphology는 다이아몬드 단결정에서 벗어난 cauliflower의 형태를 하고 있음을 SEM 사진으로 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 동아대학교 학술조성연구비 및 동국대학교 양자기능반도체연구센터를 통한 한국과학재단의 우수연구센터 지원금에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] S. Jin, T. D. Moustakas, *Appl. Phys. Lett.* **65**(4), 403 (1994).
- [2] M. W. Geis, J. C. Twichell, N. N. Efremow, K. Krohn and T. M. Lyszczarz, *Appl. Phys. Lett.* **68**(16), 2294 (1996).
- [3] S. Sonoda, J. H. Won, H. Yagi, A. Hatta, T. Ito and A. Hiraki, *Appl. Phys. Lett.* **70**(19), 2574 (1997).
- [4] M. Nagao, T. Kondo, Y. Gotoh, H. Tsuji, J. Ishikawa, K. Miyata, and K. Kobashi, *Appl. Phys. Lett.* **71**(19), 2806 (1997).
- [5] D. Wur, J. L. Davidson, W. P. Kang, D. L. Kinser and D. V. Kerns, *Applications of Diamond Films and Related Material Conference: Third International Conference*, 107 (1995).
- [6] C. Gu, Z. Jin, X. Lu, G. Zou and Q. Ming, *Applications of Diamond Films and Related Material Conference: Third International Conference*, 121 (1995).
- [7] B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov and B. V. Deryagin, *J. Cryst. Growth*, **52**, 219 (1981).
- [8] D. V. Fedoseev, V. P. Varnin and B. V. Deryagin, *Russ. Chem. Rev.* **53**, 435 (1984).
- [9] A. Altshuler, *Diamond Technology in the USSR*, Delphic Associates, Falls Church, VA (1990).
- [10] C. V. Deshpandey, and R. F. Bunshah, *J. Vac. Sci. Tech.* **A7**(3), 2294 (1989).
- [11] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka, *J. Mat. Sci.* **17**, 3106 (1982).
- [12] M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka, *J. Cryst. Growth*, **62**, 642 (1983).
- [13] Y. Namba, *J. Vac. Sci. Technol. A.* **10**(5), 3368 (1992).
- [14] T. Suzuki, Y. Manita, T. Yamazaki, S. Wada and T. Noma, *J. Mater. Sci.* **30**, 2067 (1995).
- [15] H. Wang, M. R. Shen, Z. Y. Ning, C. Ye, C. B. Cao, H. Y. Dang and H. S. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* **69**(8), 1074 (1996).
- [16] H. Wang, M. R. Shen, Z. Y. Ning, C. Ye, H. Y. Dang, C. B. Cao and H. S. Zhu, *Thin Solid Films* **293**, 87 (1997).
- [17] K. Susuki, A. Sawabe, H. Yasuda and T. Inuzuka, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 728 (1987).
- [18] K. E. Spear, *J. Am. Soc.* **72**, 171 (1989).
- [19] S. Sattel, J. Gerber and H. Ehrhardt, *phys. stat. sol.* **154**(a), 141 (1996).