

■原著論文/ORIGINAL PAPER■

ダイヤモンド薄膜の燃焼合成における基板温度の影響
—成長速度と結晶状態について—Effects of Substrate Temperature in Flame CVD of Diamond Films
—Growth Rate and Morphology—新富 雅仁¹・江上 智昭²・牧野 敦³・荒木 信幸⁴SHINTOMI, Masahito¹, EGAMI, Tomoaki², MAKINO, Atsushi³, and ARAKI, Nobuyuki⁴¹沼津工業高等専門学校 〒410-8501 沼津市大岡3600
Numazu College of Technology, 3600 Ooka, Numazu, Shizuoka 410-8501, Japan²静岡大学大学院理工学研究科 〒432-8561 浜松市城北3-5-1
Graduate School of Science and Technology, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Hamamatsu, Shizuoka 432-8561, Japan³宇宙航空研究開発機構 〒182-8522 調布市深大寺東7-44-1
Japan Aerospace Exploration Agency, 7-44-1 Jindaiji-Higashi, Chofu, Tokyo 182-8522, Japan⁴静岡大学工学部 〒432-8561 浜松市城北3-5-1
Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Hamamatsu, Shizuoka 432-8561, Japan

2004年7月1日受付, 2004年7月24日受理 / Received 1 July, 2004; Accepted 24 July, 2004

Abstract : Effects of substrate temperature on the growth rate and morphology of diamond films synthesized by the flame CVD has been investigated. Experiments have been conducted with the flat premixed acetylene/hydrogen/oxygen flames of the velocity gradient of 3500 s^{-1} and the equivalence ratio of 2.35, 2.40 and 2.45. The nucleus growth rate of diamond at high substrate temperature is higher than that at low substrate temperature. The growth rate of diamond films is found to be sensitive to the substrate temperature when the equivalence ratio is 2.45 and found to become higher with the substrate temperature. On the other hand, crystallites come to contain many "reentry grooves" that can be the sites of secondary nucleation, yielding deterioration of the film quality, at substrate temperatures higher than about 1200 K. When the equivalence ratio is 2.40 or lower, the growth rate is found to decrease in the temperature range 1100-1200 K of the substrate. In addition, it is further observed that crystallites with {111} facets are dominant at temperatures lower than 1200 K, while some crystallites with {100} facets are observed at temperatures higher than 1200 K. These experimental observations strongly suggest that the growth mechanism of the diamond film changes at the substrate temperature around 1200 K according to the change of precursors and the enhancement of etching of sp^3 diamond.

Key Words : Diamond film, Flame CVD, Substrate temperature, Growth rate, Morphology, Growth Mechanism

1. 緒言

低圧下でのダイヤモンド薄膜の合成は, 1982年の無機材質研究所における熱フィラメント法開発の成功[1]により大きく前進し, 現在では, 切削工具のコーティング, 音響部品, ダイヤモンドのヒートシンクのなど, さまざまな分野での実用化が進んでいる。また, 近年では半導体素子の製作も成功しつつあり, その応用範囲はさらに広がりつつある[2-4]。

燃焼炎法は, 低圧法の主流であるCVD法(化学気相成長法)のひとつで, 火炎をプラズマ源として反応ガスの活性化に用いる方法で, 1988年に広瀬ら[5]により報告されている。この方法は, 当量比 ϕ が2.5以上のアセチレン/酸素火炎に現れる還元性雰囲気の内炎中に基板を挿入し, 基板表面にダイヤモンド薄膜を合成するもので, 特徴としては, 大気開放下での合成が可能で, 反応容器を必要とせず装置が簡便なこと, 他のCVD法と比較して合成速度が最大で数十倍程度速いことなどが挙げられる[6]。さらに, 平面火炎を使用することにより, 析出面の大面积化も可能である。しかも, 平面火炎は一次元性を有しているため, 化学種濃度の計算モデルとしても最適で, 合成機構の解明に

¹ Corresponding author. E-mail: shintomi@numazu-ct.ac.jp

も使用可能である。

燃焼炎法に関する実験的研究は、影響因子の影響に関するもの、先駆物質の同定を含む合成機構の解明を目的としたものなど様々である。著者らも、平面火炎を用いて、ダイヤモンド薄膜の成長速度ならびに結晶状態に与える影響因子について実験を行い、当量比はもとより速度勾配が大きな影響を与えること報告してきた[7,8]。

ダイヤモンド薄膜の燃焼合成に及ぼす基板温度の影響に関しては、結晶状態については Takahashi ら[9]が、成長速度については Hahn ら[10]が報告しているものの、これらを統合した詳細な研究は未だ報告例がないのが現状である。しかも、基板温度の影響について調べることは、合成の最適条件を得るためだけでなく、合成機構解明の一助となる非常に重要な研究課題でもある。本研究では、基板温度が析出物の結晶状態ならびに成長速度に及ぼす影響について実験的に観察を行っている。

2. 実験装置および実験方法

図1に実験装置の概略図を示す。装置はアセチレン、水素および酸素の各種ポンプ、流量制御装置、平面火炎バーナおよび基板などから構成されている。平面火炎バーナは Murayama ら[11]のバーナを基にしており、口径 2.0 mm の主ノズルとこれと同心円の口径 3.5 mm の外周ノズル(主ノズルとの隙間 0.75 mm のドーナツ状ノズル)などから構成されている。外周ノズルからは水素を流すことにより、主流のアセチレン/水素/酸素火炎をバーナリムより浮き上がらせている。そして、この火炎の内炎中に基板を挿入することで、火炎の白心部分を基板表面の前方よどみ流れ中に直径約 6 mm の平面火炎として形成させることが可能である。このため、平面火炎の大きさに対応した範囲で厚さや結晶状態の均一な薄膜を合成することが可能となっている[7]。

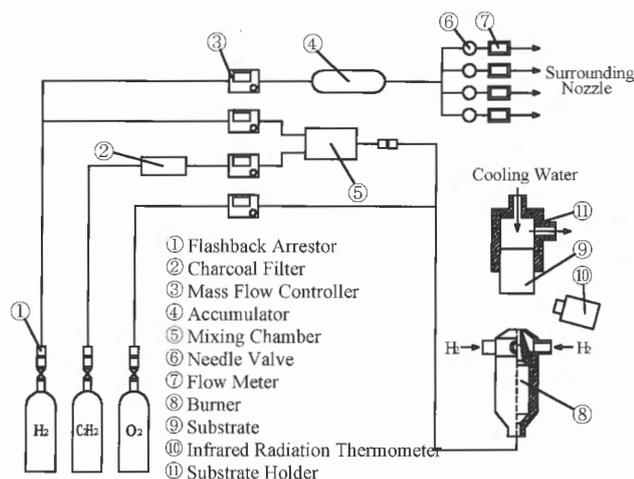


Fig. 1 Schematic drawing of the experimental setup.

ダイヤモンドを析出させる基板には直径 15 mm のモリブデン丸棒(ニラコ製、純度 99.95%)を使用しており、基板表面は核生成促進のため、平均粒径 15 μm のアルミナ粉末を用いて傷つけ処理を施している。燃焼炎法においても基板の表面粗さがダイヤモンド薄膜の成長速度に及ぼす影響は大きく[7]、本研究のように基板温度のみの影響を調査する場合、すべての実験で基板の表面状態が一様であることが要求される。図2に傷つけ処理後の基板表面の状態を示すが、走査型電子顕微鏡(SEM)写真ならびに凹凸に関する画像からも均一な傷つけ処理が施されていることが分かる。なお、基板表面粗さは、ダイヤモンド薄膜の成長速度が最大となる算術平均粗さ $R_a = 0.15 \mu\text{m}$ [7]を選択するとともに、凹凸間の平均間隔 S_m は 2.5 μm を選択しており、すべての実験で同一としている。

基板温度は、実験に使用する基板の長さにより調節可能で、本研究では約 870~1300 K の範囲で実験を実施している。しかも、実験中の基板温度は、基板背面の冷却水量の調節により ± 10 K の範囲で制御している。なお、基板温度の測定には、燃焼ガスの影響を受けにくい波長 2.2 μm 使用の赤外線放射温度計(Chino製 IR-AP2 CPR、測定径 2 mm)を、放射率 0.7[11]として用いている。なお、ダイヤモンド析出にともない放射率が変化すると危惧が存在するが、これに対しては、熱電対での温度計測を併用した上で、ダイヤモンド薄膜析出後のモリブデン基板を電気炉にて 900 K に加熱し、定常状態にて基板表面の露出部とダイヤモンド析出部を赤外線放射温度計(放射率 0.7)で測定するという予備実験を実施している。この結果はそれぞれ 896 K と 902 K と得られており、これゆえ、本研究ではダイヤモンドの析出にともなう放射率変化は無視できるものとしている。

実験に用いたアセチレン/水素/酸素火炎の当量比 ϕ は、膜質の良いダイヤモンド薄膜が得られる $\phi = 2.40$ 、成長速度が速い $\phi = 2.45$ ならびにダイヤモンド薄膜析出下限に近い $\phi = 2.35$ である。主流への水素添加は平面火炎の安定化を図るため、添加量は酸素体積流量の 20% とした。また、流れ場の条件は、比較的成長速度が速く、しかも平面

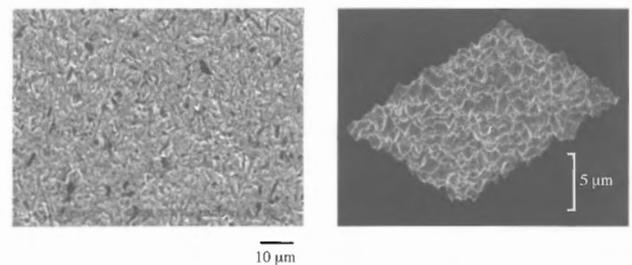
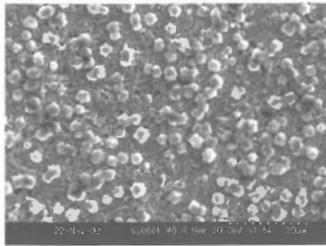
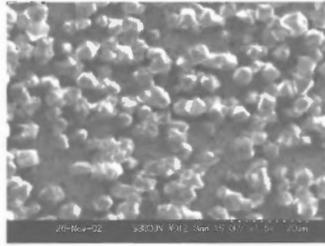


Fig. 2 SEM photograph and topographic image of substrate scratched with Al_2O_3 powder.

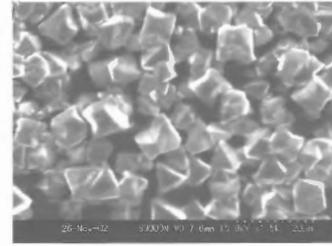
$T_s = 980 \text{ K}$



(a) $t = 15 \text{ min}$

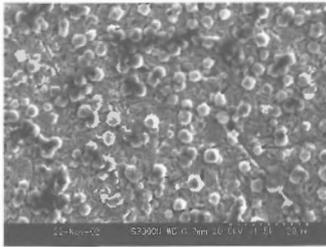


(b) $t = 30 \text{ min}$

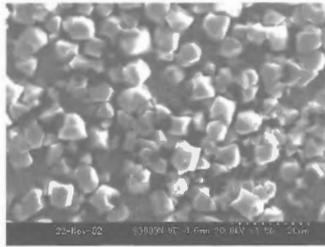


(c) $t = 60 \text{ min}$

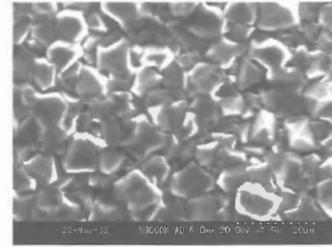
$T_s = 1100 \text{ K}$



(d) $t = 15 \text{ min}$



(e) $t = 30 \text{ min}$



(f) $t = 60 \text{ min}$

10 μm

Fig. 3 Growth process of diamond films at different substrate temperatures.

火炎が安定して得られる原料ガスの噴出し速度 45 m/s, パーナ - 基板表面間距離 6.43 mm とし, 速度勾配 a を 3500 s^{-1} で一定に保った. なお, 実験時間は特に断りのない限り 120 分としている.

合成されたダイヤモンド薄膜とモリブデン基板には熱膨張率の差があるため, 薄膜を剥離させることは比較的容易である. 成長速度の測定に関しては, 析出部中心において薄膜の一部を剥離させ, 光学顕微鏡を用いて, 析出部表面から基板に付着していた面までの焦点の移動距離を測定するという方法を用いている. また, 結晶状態の観察には光学顕微鏡および SEM を用いている.

3. 実験結果および考察

3.1. 核生成と成長

低圧法によるダイヤモンド薄膜合成に関しては, 成長過程が①基板表面での核生成 ②核の成長 ③粒子同士の接触 ④厚さ方向への成長という過程を経ることが分かっており [2], 燃焼法においてもこれらの過程は確認されている [7]. そこで, まず, 成長の初期段階における基板温度の影響を調べるため, 基板温度を 980 K ならびに 1100 K とし, その成長過程の様子を観察することとした (図 3). なお, アセチレン/酸素の当量比 ϕ は 2.40 で, 実験時間を 15, 30, 60 分としている.

図 3(a) および (d) が示すように, 実験開始後 15 分においては, いずれの基板温度においても基板表面にダイヤモンドの核が生成されており, その数密度ならびに粒子の大きさに差は生じていない. しかし, 図 3(b) および (e) が示す

ように, 実験開始後 30 分においては, 基板温度が高い方が個々の結晶粒子の成長は速く, 大きな結晶になっている. さらに, 実験開始後 60 分においては, 図 3(c) および (f) が示すように, 高温基板では析出物は膜として成長しているにもかかわらず, 低温基板では所々に基板表面が見える状態で, 完全な膜が形成されてはいない.

このように, 基板温度の変化により, ダイヤモンド薄膜の形成時間に差が生じてくるのであるが, これは「核生成」密度が変化するためではなく, 「核成長」速度が変化するため, 「粒子同士の接触」に至るまでの時間に差が生じるものと考えられる.

3.2. 成長速度と析出状態

図 4 に基板温度とダイヤモンド薄膜の成長速度の関係ならびに各当量比における基板温度 $T_s = 1000, 1200$ および 1300 K での析出状態を示す.

以前, 著者らは 930 K という比較的低い基板温度においても, 当量比の違いにより成長速度に差があることを報告したが [7], 基板温度が高い場合には, 成長速度の違いは顕著になり, 基板温度が 1300 K では, 当量比 ϕ が 2.45 と 2.40 とで 3 倍以上の違いとなっている.

当量比 ϕ が 2.45 の場合 (図中 + 印) には, 成長速度が基板温度の上昇にともない急激に増加しているが, これは薄膜を形成する個々の結晶粒子の大きさが增大しているためである (図 4(a)~(c) 参照). 個々の結晶粒子は, 基板温度が 1100 K までは三角形の $\{111\}$ 面のみが明瞭に観察されているものの, 基板温度が 1200 K になると, 結晶の形状は複

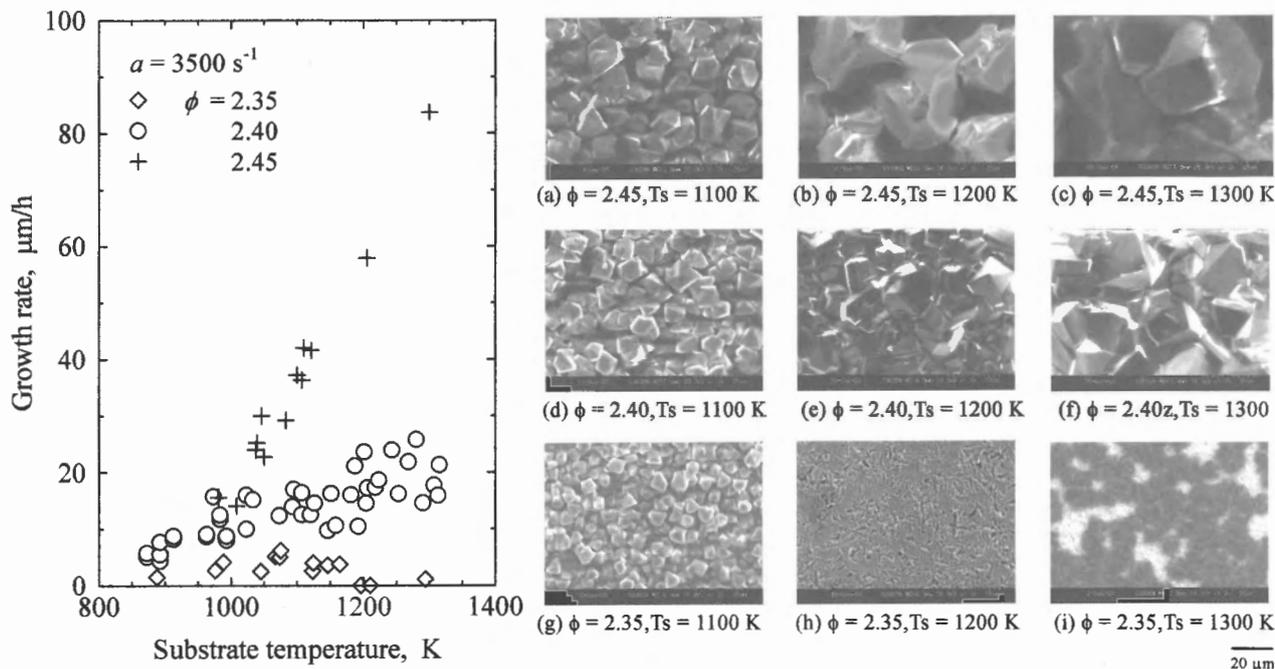


Fig. 4 Growth rate of diamond films as a function of substrate temperature and SEM photographs are those for the diamond films obtained when the substrate temperatures are 1100, 1200 and 1300 K.

雑になり、双晶内部には二次成長の起点となるとともに、膜質低下の原因とされる“reentry groove[12]”と称される「筋」が出現している。なお、基板温度 1300 K では“reentry groove”は消失し、四角形の {100} 面の存在が数多く確認することができるようになる。

また、当量比 ϕ が 2.40 の場合 (図中○印) には、基板温度が 1100 K までは、温度の上昇とともに成長速度が増加するものの、基板温度 1100~1200 K の範囲では、成長速度が一時停滞または低下する傾向が見受けられる。なお、基板温度がさらに高温になると再び成長速度は増加傾向に転じている。図 4(d)~(f) の SEM 写真からは $\phi = 2.45$ の場合と同様、基板温度の上昇とともに結晶粒径の増大が観察されているし、基板温度が 1200 K の時には“reentry groove”も明らかに存在している。さらに、基板温度が 1300 K においては四角形の {100} 面の出現も確認される。

一方、当量比 ϕ が 2.35 の場合 (図中◇印) には、ダイヤモンドが成長しうる当量比の下限[7]に近い場合、成長速度はいずれの基板温度領域でも非常に低い値になっている。しかしながら、 $\phi = 2.40$ の場合と同様に、基板温度が 1100 K 程度に至るまでは、成長速度は基板温度の上昇とともにわずかに増加し、基板温度 1100~1200 K においては成長速度が低下する傾向がある。特筆すべきは $\phi = 2.35$ の場合、基板温度が 1200 K の時、析出がまったく生じないという点である。なお、基板温度をさらに上昇させれば、ダイヤモンドの析出は再開されている。この傾向は図 4(g)~(i) に示した SEM 写真からも明らかで、基板温度 1200 K においてはモリブデン基板表面のみが撮影されているし、基板温

度 1300 K においては {100} 面を含む結晶粒子が析出している。

以上、いずれの当量比においても基板温度 1200 K 付近を境に析出状態に変化が生じており、1300 K では {100} 面の出現が確認された。また、当量比 ϕ が 2.35 と 2.40 においては、基板温度 1100~1200 K において成長速度が一時低下するという結果も得られた。

3.3. 基板温度と結晶状態

本節では基板温度の変化に伴う結晶状態の変化をより明確にするため、当量比 ϕ が 2.40 の場合について、さらに詳細に調べている。

基板温度が 875 K の場合には、図 5(a) が示すように、析出物は完全な膜には成長しておらず、所々に基板表面が見える状態である。個々の結晶粒子は“カリフラワー状”の形状をしており、これはダイヤモンド薄膜成長の初期段階[7]またはアセチレン/酸素の当量比が高い場合[13]に出現する結晶状態である。つまり、基板温度が低い場合には、実験開始後 120 分においても、成長は 3.1 節に記述した「核の成長」という初期段階にあり、このような“カリフラワー状”の結晶が析出したものと考えられる。

基板温度が 1100 K までは、図 5(b) および (c) が示すように、結晶はいずれも双晶を形成しているが、{111} 面のみからなる単純な形状をしている。しかも、薄膜を形成する個々の結晶粒子の大きさは基板温度の上昇とともに増大していることが分かる。

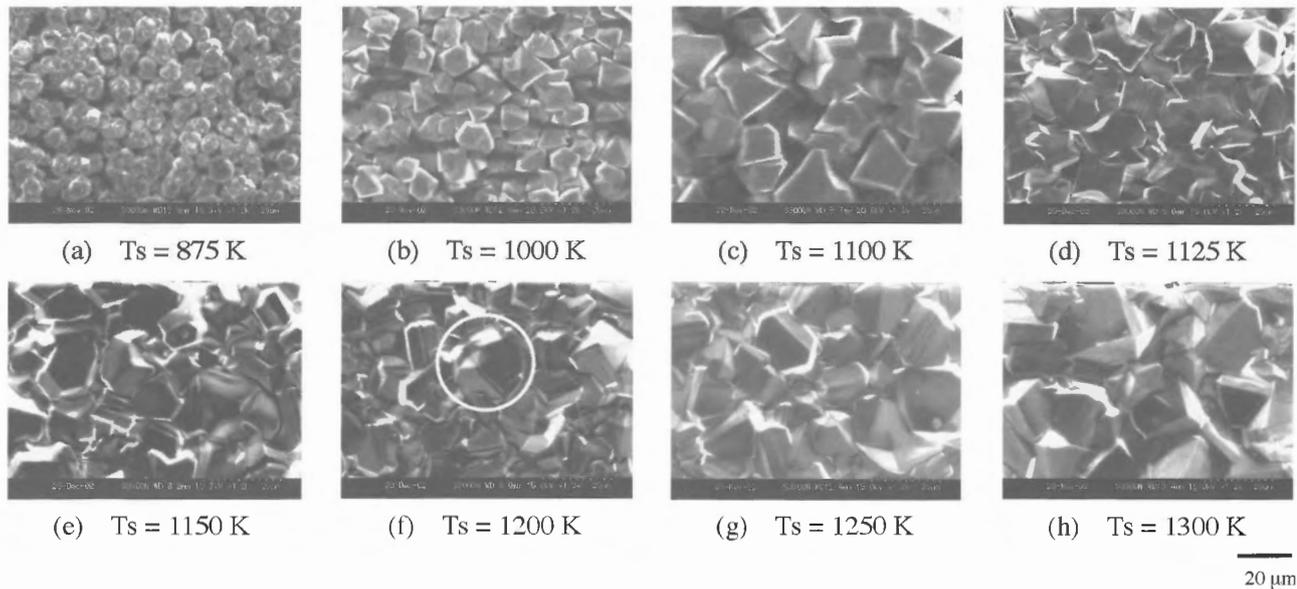


Fig. 5 SEM photographs of diamond films deposited at different substrate temperatures with the equivalence ratio ϕ of 2.40 and the velocity gradient a of 3500 s^{-1} .

基板温度が 1125~1200 K の場合には, 図 5(d)~(f) が示すように, 結晶形状は基板温度の上昇にともない徐々に複雑になり, 双晶の界面には“reentry groove”が出現している。しかも, 基板温度が 1150 K に達すると, {111} 面の多くは形状を六角形に変化させている。ここで注目すべきは, この基板温度の範囲では, 個々の結晶粒子の大きさは基板温度の上昇にもかかわらず, 停滞または減少する傾向が見られる点である。図 4 で基板温度と成長速度については, 成長速度の一時的な停滞または減少傾向を前述したが, 結晶粒径についても同様の傾向が認められる。また, 基板温度 1200 K では, 四角形の {100} 面の出現も確認できるようになり, 結晶面の変化に関しては Takahashi ら[9]の結果と一致している。基板温度 1250 K ならびに 1300 K の場合には, 図 5(g) および (h) が示すように, 基板温度 1200 K にて顕著に観察されていた“reentry groove”が減少するとともに, 六角形の面も明らかに少なくなり, 三角形の {111} 面が再び多く出現するようになる。しかも, 基板温度が 1300 K になると, {100} 面の出現する割合が大きくなっている。さらに, 個々の結晶粒子の大きさは再び基板温度の上昇にともない増大しており, この点については図 4 に示す成長速度の増加傾向と一致している。

ところで, 図 5(f) 中に白丸で囲まれた粒子は, {111} 面のみからなる結晶が 5 個連結した双晶で, この結晶形状は基板温度 1100~1200 K で合成されたダイヤモンド薄膜にのみ出現しており, 他の基板温度では存在が確認されなかった。このことは, 当量比一定の条件では, 結晶形状は基板温度にみにより決定されることを示しており, 基板温度の制御が膜質を左右する重要な要因であることを裏付けている。

以上, 燃焼法によって析出するダイヤモンド薄膜の結晶形状は基板温度に依存し, 基板温度 1200 K 付近を境に

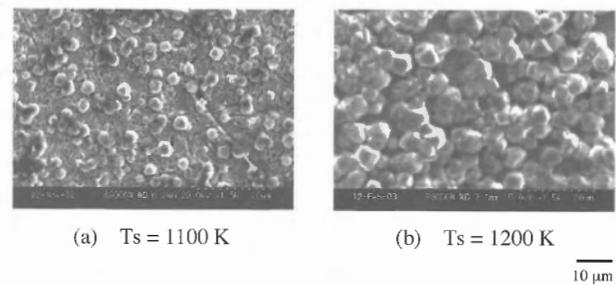


Fig. 6 Diamond morphology in the early stage of deposition; (a) when the substrate temperature T_s is 1100 K, (b) T_s is 1200 K.

して, 基板温度が低い場合には {111} 面のみからなる結晶が, 基板温度が高い場合には {100} 面を含む結晶が析出することが判明した。

なお, 図 6 はダイヤモンドの成長の初期段階において, 基板温度が結晶形状に与える影響を調べた SEM 写真で, 基板温度は 1100 K および 1200 K, 実験時間は 15 分である。基板温度 1100 K の場合には, 析出している結晶はすべて三角形の {111} 面のみからなっているものの, 基板温度 1200 K では六角形の {111} 面が多く存在し, また, 結晶は双晶をなしている。これらの結晶形状は図 5 に示す実験時間 120 分の場合と同じであることから, ダイヤモンド薄膜の結晶形状は, 成長の初期段階ですでに基板温度のみにより決定されるということが分かる。

4. 合成機構に関する考察

低圧法によるダイヤモンド薄膜合成において, 原子状水素や酸素は成長表面における非ダイヤモンド炭素の除去の

役割を果たしており[3,4], 膜質向上の観点からも重要な化学種である。しかも, 成長表面における引き抜き作用は, 非ダイヤモンド炭素のみではなく, sp^3 構造のダイヤモンドにも働くとされている。このため, 燃焼炎法によるダイヤモンド薄膜合成では, 低い当量比のアセチレン/酸素炎炎を用いることで, 質の高い薄膜が得られることが報告されている[14]。本研究でも当量比 ϕ が 2.40 ならびに 2.35 と低い場合には, 欠陥や二次成長の少ないダイヤモンド薄膜が得られているのであるが, これらの当量比では, 基板温度 1100~1200 K で成長速度の停滞または低下が確認され, 特に $\phi = 2.35$ では, 基板温度 1200 K で析出が全く起こらない状態となっている。この現象を検証するため, 当量比 $\phi = 2.40$ でダイヤモンド薄膜を析出させた基板を, $\phi = 2.35$ の炎炎中に挿入し, 基板温度 1200 K に保つという実験を試行したところ, 60 分後には析出物が完全に消失することが確認され, sp^3 構造のダイヤモンドの引き抜き現象を直接検証することができた。このことより, 成長速度の停滞または低下の傾向は, ダイヤモンドの先駆物質濃度の低下ならびにダイヤモンドの引き抜き作用に強く影響されると判断される。一方, 基板温度が 1200 K 以上では, 成長速度は増加に転じていることから, 先駆物質濃度が再び上昇していると考えられるものの, この基板温度を境に, 出現する結晶面は {111} 面から {100} 面へと変化している。出現する結晶面の変化は, 先駆物質となっている化学種が変化することに起因しているという報告[15,16]がなされていることから, 燃焼炎法においては, この基板温度 1100~1200 K において, ダイヤモンドの先駆物質となる化学種が変化していることが考えられる。なお, 先駆物質[2]と考えられている CH_3 ならびに C_2H_2 の影響に関しては, D'Evelyn らの報告[15]では, C_2H_2 のみでは {111} 面の結晶が出現し, {100} 面の出現には CH_3 が影響を及ぼしていると記述している一方, Zhang らの報告[16]では, 濃度比 $[C_2H_2]/[CH_3]$ が高い場合に {100} 面が出現すると記述しているなど, 議論の大きく分かれるところで, 今後の研究の進展に負うところが大きい。

さらに, マイクロ波プラズマ CVD 法によるダイヤモンド薄膜の合成においては, 同じ基板温度においても, 原料ガス中の炭素源であるメタン濃度が低い場合には {111} 面が, 高い場合には {100} 面が出現することが報告されているものの[4], 燃焼炎法の場合においては, 本研究が示しているように, 基板温度が同じであれば, 原料ガス中のアセチレン濃度 (アセチレン/酸素の当量比 ϕ) が変化しても, 出現する結晶面に影響が生じておらず, 膜質の制御という観点からはアセチレンを用いた燃焼炎法の方が取り扱いが容易なことを示唆している。

5. 結論

燃焼炎法によるダイヤモンド薄膜の合成において, 基板温度がダイヤモンド薄膜の成長速度や結晶状態に及ぼす影

響を調べるための実験的研究を行った。実験においては, 平面火炎バーナによるよどみ流れ場中にアセチレン/水素/酸素平面火炎を安定させ, 基板にダイヤモンド薄膜を成長させた。

基板温度 980 K ならびに 1100 K にて, 基板表面に核が生成する段階から成長過程を調査した結果, 核生成密度はいずれの基板温度でも同程度であるが, 核が成長しダイヤモンド粒子同士の接触に至るまでの時間は高温基板の方が速く, これが成長速度の差につながっていることが明らかになった。

当量比を変化させた実験からは, 基板温度に対する成長速度の変化は, 当量比が高いほど顕著であり, しかも, 成長速度と薄膜を形成する個々の結晶粒子の大きさには相関関係があることが判明した。

また, {111} 面のみからなる結晶が 5 個連結した双晶は基板温度が 1100~1200 K 付近で析出したダイヤモンド薄膜にしか存在しておらず, 当量比および速度勾配が一定の条件下では, 結晶状態は基板温度のみによって決定されることが分かった。

さらに, 基板温度が 1100~1200 K で, 当量比 ϕ が 2.40 と 2.35 の場合には, 基板温度の上昇にともない成長速度が減少する傾向が現れ, しかも, この温度範囲を境に結晶状態が変化し, 低温側では {111} 面のみが, 高温側では {100} 面も出現している。結晶状態の変化については, この基板温度でダイヤモンドの先駆物質となる化学種の変化を含む析出機構に変化が生じていることが, 成長速度の低下については, 先駆物質濃度の低下とダイヤモンドの引き抜き作用の影響であることが明らかになった。

謝辞

本研究を実施するにあたり, 静岡大学工学部技官島田和彦氏の御助力を頂いた。ここに記して謝意を表す。

References

1. Matsumoto, S., Sato, Y., Kamo, M. and Setaka, N., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21: L183 (1982).
2. Davis, R. F., *Diamond Films and Coatings*, 12, Noyes (1993).
3. Liu, H. and Dandy, D. S., *Diamond Chemical Vapor Deposition*, (1995), 77, Noyes.
4. Yoshikawa, M., *Kino Zairyo*, 16: 41-47 (1988), (in Japanese).
5. Hirose, Y. and Kondo, N., *Extended Abstracts, 1 st. Int. Conf. on the New Diamond Science and Technology*: 38 (1988).
6. Hirose, Y. and Kondo, N., *Nensho Kenkyu*, 80: 1-17 (1989), (in Japanese).
7. Shintomi, M., Fujii, A., Makino, A. and Araki, N., *JSME*

- Trans B.68*: 3136-3143 (2002), (in Japanese).
8. Shintomi, M., Fujii, A., Makino, A. and Araki, N., *JSME Trans B.69*: 476-481 (2002), (in Japanese).
 9. Takahashi, H., Despres, J-F. and Odawara, O., *J. Appl. Phys.* 85: 3609-3613 (1999).
 10. Hahn, D. W. and McCarty, K. F., *Diamond Relat. Mater.* 7: 1320-1327 (1998).
 11. Murayama, M. and Uchida, K., *Combust. Flame* 91: 239-245 (1992).
 12. Angus, J. C., Sunkara, M., Sahaida, S. R. and Glass, J. T., *J. Mater. Res.* 7: 3001-3009 (1992).
 13. Zhang, B. and Chen, S., *J. Appl. Phys.* 79: 7241-7247 (1999).
 14. Hirose, Y., Amanuma, S. and Komaki, K., *J. Appl. Phys.* 68: 6401-6405 (1990).
 15. D'Evelyna, M. P., Grahamb, J. D. and Martinc, L. R., *J. Crystal Growth* 231: 506-519 (2001).
 16. Zhang, J. Y., Wang, P. F., Ding, S. J., Zhang, D. W., Wang, J. T. and Liu, Z. J., *Thin Solid Films* 368: 266-268 (2000).