SiGeC 界面緩衝層を用いた 3C-SiC/Si ヘテロエピタキシー

冬木 隆・畑山 智亮

奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 ☎ 630-0101 奈良県生駒市高山町 8916-5

(2000 年 2 月 9 日受理)

Heteroepitaxy of 3C-SiC on Si Using SiGeC Buffer Layer

Takashi FUYUKI and Tomoaki HATAYAMA

Nara Institute of Science and Technology, Graduate School of Materials Science
8916-5 Takayama, Ikoma, Nara 630-0101

(Received February 9, 2000)

Heteroepitaxy of 3C-SiC on Si(001) in gas source molecular beam epitaxy has been carried out by a combination of the formation of a SiGeC buffer layer and subsequent 3C-SiC growth. The SiGeC buffer layer was formed by the use of dimethylgermane $((\text{CH}_3)_2\text{GeH}_2)$ to convert the surface region chemically into 3C-SiC. It was found that single-crystalline 3C-SiC with a smooth surface could be obtained reproducibly at as low as 650 °C, and Ge atoms could be introduced successfully in the carbonized layer. Single crystalline 3C-SiC showing a single-domain (3×2) surface superstructure could be grown at as low as 910 °C on the SiGeC buffer layer. By the precise control of the disilane (Si_2H_6) flux, a smooth surface without pits and Si-islands was realized successfully. The activation energy of growth rate became lower from 27.4 kcal/mol in the three-dimensional growth to 12.7 kcal/mol in the step-flow growth with the increase of growth temperature. Growth mechanisms in the 3C-SiC/Si heteroepitaxial system and the effects of Ge incorporation in the buffer layer are discussed.

1. は じ め に

SiC (シリコンカーバイド) は多数の結晶多形を持つ IV-IV 族化合物半導体である。半導体材料としては、広い禁制帯幅 (3.3 eV ~ 2.2 eV) と高い絶縁破壊電界 ($\sim 3 \times 10^6$ V/cm) を持つことから高温、高耐圧電子デバイスを目指して盛んに研究が行われている¹⁾。3C-SiC (立方晶 SiC) は禁制帯幅が 2.2 eV と他の結晶多形に比べて小さいが、比較的大きな電子移動度 ($1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) を持つので高温デバイスの材料として有望である。しかし、3C-SiC は昇華法や液相成長法では極めて小さな結晶 (数 mm^2) しか得られず、大面積の結晶を得るためには異種基板上へのヘテロエピタキシャル成長を採らざるを得ない。ヘテロエピタキシャル成長の基板には Si が用いられるが、単結晶 3C-SiC を得ることは困難であった。そこで Si 炭化 (Si 表面を化学的に薄い 3C-SiC に変える) プロセスを用いた成長法が CVD (化学的気相堆積) 法で開発され²⁾、単結晶 3C-SiC が再現性良く得られた。現在、6 インチ Si 基板上にヘテロエピタキシャル成長

した大面積 3C-SiC 基板が入手可能になった³⁾。また電子デバイスも試作され、3C-SiC ヘテロエピタキシャル成長層はエレクトロニクスの適用範囲を広げる可能性を十分に持っていることが示された。

しかし、3C-SiC と Si の間には約 8% の熱膨張係数差と約 20% の大きな格子不整合 (格子定数: $a_{3\text{C-SiC}} = 4.36 \text{ \AA}$, $a_{\text{Si}} = 5.43 \text{ \AA}$) があるために 3C-SiC ヘテロ成長層に高密度 ($> 10^9 \text{ cm}^{-2}$) の結晶欠陥 (転位や積層欠陥) が存在する⁴⁾。CVD 法では 1350 °C 程度の高い成長温度を必要とするので、成長温度を低くすることにより結晶欠陥の密度低減が期待できる。我々はガスソース MBE (分子線エピタキシー) 法に注目し⁵⁾、 C_2H_2 (アセチレン) を用いたとき、炭化層は基板温度 970 °C で形成できることを報告した。しかし単結晶を得るための条件 (C_2H_2 の流量や基板の昇温速度) が狭く、表面に多数のピットやヒロックが形成され、多結晶の 3C-SiC になりやすいなど問題点があった⁵⁾。 C_3H_8 (プロパン) を熱分解した分子線を用いた場合、平坦な表面を持つ炭化層が 750 °C という従来よりも 220 °C 低い基板温度で再現性良く形成できることを見いだした⁶⁾。 C_3H_8 を熱分解したときに生じる化学的に活性な CH_3 (メチル) 基を活用したので

E-mail: fuyuki@ms.aist-nara.ac.jp

炭化温度が低減できたと考えられる⁷⁾。

3C-SiC 成長層中の結晶欠陥密度をさらに低減するためには、3C-SiC と Si の間のヘテロ界面で格子不整合を十分に緩和することが必要である。そこで、Si (原子半径 1.32 Å) や C (0.91 Å) よりも原子サイズが大きく、しかも同じ IV 族元素の Ge (1.37 Å) をヘテロ界面に導入して、これら問題点の解決を図った⁸⁾。Si-Ge-C 三元系において、カーボンは数%程度固溶することが知られている⁹⁾。SiGe/Si ヘテロ系ではカーボンを数%添加した $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$ ($x < 0.95$, $y < 0.05$) を用いて、バンドギャップの制御⁹⁾やヘテロ構造の格子不整合緩和¹⁰⁾を図っている。本研究では、SiC/Si ヘテロ系に Ge を導入してヘテロ界面の格子不整合の緩和を行う。

本稿では $(\text{CH}_3)_2\text{GeH}_2$ (ジメチルゲルマン) を用いた SiGeC 緩衝層の形成について述べた後、その上に成長した 3C-SiC ヘテロエピタキシャル層の結晶性について紹介する。

2. 実験方法

3C-SiC のヘテロエピタキシーはガスソース MBE 法により行った。成長室の到達真空度は $10^{-7} \sim 10^{-8}$ Pa, 成長中の圧力は $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Pa である。原料ガスは高純度 $(\text{CH}_3)_2\text{GeH}_2$ (100%) と Si_2H_6 (ジシラン, 100%) を用いた。照射量はしきい値イオン化質量分析法を用いて定量化し⁷⁾, 典型的な照射量は $7.4 \times 10^{13} \sim 7.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($(\text{CH}_3)_2\text{GeH}_2$) と $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Si_2H_6) である。基板は Si (001) 面を用い、洗浄後ただちに成長室へ搬送した。Si 基板は裏面より輻射加熱され、基板温度はパイロメータで測定した。Fig. 1 に成長プログラムを示す。高真空中 850°C で Si (2×1) 構造を示す清浄表面を得た後、 $(\text{CH}_3)_2\text{GeH}_2$ を Si 基板へ照射して SiGeC 緩衝層を形

成した。その後、昇温して $(\text{CH}_3)_2\text{GeH}_2$ と Si_2H_6 を同時照射して 3C-SiC を成長した。成長表面の結晶性は、In-situ RHEED (その場観察反射高速電子線回折) 装置を用いて評価した。回折像はビデオカメラで記録・画像処理し、回折強度の時間変化を解析した。成長層の Ge 量は RBS (ラザフォード後方散乱) 法を用いて求めた。3C-SiC 成長層の膜厚はエリプソメータと表面段差計で測定した。表面モフォロジーは走査型電子顕微鏡で観察した。

3. SiGeC 界面緩衝層の形成

$(\text{CH}_3)_2\text{GeH}_2$ を用いたとき、熱分解した C_2H_6 を用いた場合⁶⁾より 100°C 低い 650°C で Si (2×1) 清浄表面を再現性良く炭化することができた。Si 表面に吸着した $(\text{CH}_3)_2\text{GeH}_2$ は約 350°C 以上で分解し¹¹⁾, 表面に CH_3 基や Ge が吸着することが知られている¹²⁾。基板炭化温度が低減できた理由は、 $(\text{CH}_3)_2\text{GeH}_2$ 中に含まれる化学的に活性な CH_3 基が基板の Si 原子と反応したことが考えられる。

RHEED パターンに 3C-SiC の双晶に起因した回折点は見られず、炭化層は単結晶 3C-SiC であった。3C-SiC の回折点は $(\text{CH}_3)_2\text{GeH}_2$ を Si 清浄表面へ照射した直後には現れず、ある一定時間 (incubation time) 後に現れた。Si (001) 表面を低温改質しているときの回折強度の時間変化と RHEED パターンを Fig. 2 に示す。 $(\text{CH}_3)_2\text{GeH}_2$ 照射中、表面構造に変化が見られ Si (2×1) → Si (2×1) + Si c (4×4) → 3C-SiC の順に変化した。3C-SiC の回折点はこれら Si に関係した表面構造が消失した後に現れた。このとき Si (2×1) 構造を形成する Si ダイマーは消失して、最表面の Si 原子は CH_3 基や Ge 原子などで終端されていると思われる。表面構造の変化は熱分解した C_2H_6 分子線⁹⁾を用いた場合と同じなので、基板表面

Fig. 1 Temperature program in heteroepitaxial growth of 3C-SiC.

Fig. 2 Change of RHEED intensities and RHEED-pattern photographs during carbonization at 720°C. The profiles of 3C-SiC, Si(0 1/2) and Si(1 1/4) indicate 3C-SiC spot, Si(2×1) and Si c(4×4) structures, respectively. The start of (CH₃)₂GeH₂ supply is marked with "↓". Marks (a)–(c) correspond to RHEED-pattern photographs of (a) Si(2×1) from the <110> azimuth, (b) Si c(4×4) from the <100> azimuth and (c) 3C-SiC from the <110> azimuth, respectively.

のSi原子と炭化水素吸着種が化学的に反応したことによって生じたと考えられる。Si c(4×4)構造が現れた時、原料ガスの照射を止めると、その構造は維持された。そして、原料ガスを照射せずに超高真空中で昇温すると、Si(2×1)構造へ戻った。一定時間中に見られたSi(2×1)とSi c(4×4)の混在した構造は炭化水素の吸着によって生じた準安定な状態であると思われる。そして表面の炭化水素吸着量が増加し続けると、Si c(4×4)構造はより安定な構造へ変化すると思われる。つまり3C-SiCの成長が始まると考えられる。Si c(4×4)構造は650°CのSi(001)表面にC₆₀が約0.1層存在するときも生じることがSTM(走査型トンネル顕微鏡)で観測されている¹³⁾。また近年、RHEEDとAES(オージェ分光分析)法を同時に用いた実験から、この一定時間中に表面付近でSi_{1-x}C_x(x≤0.2)アロイ層の形成が報告されている¹⁴⁾。

RHEEDによる実時間解析から、3C-SiCの初期成長速度は基板温度に強く依存した。3C-SiCの回折パターンが現れてからSi(2×1)構造が消失するまでの時間の逆

数(s^{-1})を初期成長速度と仮定した。Fig. 3に3C-SiCの初期成長速度のアレニウスプロットを示す。初期成長速度は(CH₃)₂GeH₂照射量にそれほど依存せず基板温度の増加と共に速くなったので、Si表面の炭化は表面反応過程で律速されている。活性化エネルギーは約51.1 kcal/molであり、熱分解したC₂H₆分子線を用いたときの値(約46.9 kcal/mol⁸⁾)に近い。この活性化エネルギーはSi清浄表面上の3C-SiC初期成長に関係した値と考えられる。

RHEED像の鏡面反射点(specular spot)強度の時間変化は、(CH₃)₂GeH₂照射と共に単調に減少せず振動が見られる。Si c(4×4)構造の回折強度が最大になる時間で、鏡面反射点の強度にピーク(Fig. 2 "1st↑")が見られる。表面がほぼ全体Si c(4×4)構造になるため、鏡面反射点の強度が大きくなったと考えられる。Si(2×1)構造がほぼ消失する時、鏡面反射点強度は再度、減少し始めた(Fig. 2 "2nd↑")。

Fig. 4にそれぞれの振動周期("(CH₃)₂GeH₂ start→

Fig. 3 Arrhenius plot of the average speed of initially grown 3C-SiC layers.

1st”, “1st→2nd”) のアレニウスプロットを示す。振動周期は基板温度に強く依存した。 $(\text{CH}_3)_2\text{GeH}_2$ 照射開始から 1st ピークに関する活性化エネルギーは約 10.4 kcal/mol であった。またこの値は熱分解した C_2H_2 分子線⁹⁾を用いたときの値, 15.6 kcal/mol に近い。したがって, この活性化エネルギーは $(\text{CH}_3)_2\text{GeH}_2$ が表面で分解して生じた CH_3 基が Si 原子と反応して Si c(4×4) 構造を形成するために必要なエネルギーと思われる。

また, 振動期間 (1st→2nd) から求めた活性化エネルギーの値は約 51.1 kcal/mol であり, 炭化層の初期成長速度で求めた値と一致する。2nd ピークが見られる時には 3C-SiC の回折点が現れているので, 鏡面反射点の強度が変化する 1 回目 (1st) と 2 回目 (2nd) の間 (“1st→2nd” 振動期間) で 3C-SiC の核発生が生じていると考えられる。

RBS 法を用いて炭化層の元素分析と結晶性を評価した。炭化層中には Ge 原子が存在し, RBS チャネリング法を用いた解析から Ge 原子の大部分は 3C-SiC の格子位置に存在していることがわかった。

$(\text{CH}_3)_2\text{GeH}_2$ を照射し続けたとき, 炭化層膜厚と Ge 濃度は飽和傾向を示し, 基板温度 720℃ で形成したとき, それぞれ約 40 Å, 0.4% で飽和した。HR-SEM (高分解能走査型電子顕微鏡) で表面モフォロジーを観察した結果, 表面にピット (凹穴) はなく平坦であった。 C_2H_2 ¹⁵⁾ や熱分解した C_2H_2 ⁹⁾ 分子線を用いて Si 清浄表面を炭化した時, 膜厚は照射時間と共に増加し, 表面および炭化

Fig. 4 Arrhenius plot of the inverse of each oscillation period.

層/Si 界面に多数のピットが生じ平坦性が失われる。これは基板の Si 原子が炭化層中を拡散して表面に達するためである¹⁶⁾。 $(\text{CH}_3)_2\text{GeH}_2$ を用いて形成した SiGeC 緩衝層はピットが見られないので, 基板の Si 原子が炭化層表面へ拡散することが抑制されている。炭化層中に存在する Ge は原子サイズが大きいので, 基板の Si 原子の拡散を制限していると思われる。このように $(\text{CH}_3)_2\text{GeH}_2$ は炭化層に Ge を導入した SiGeC 緩衝層を形成できただけでなく, 低温でピットが存在しない平坦な炭化層を形成できるカーボン源として有用である。

4. 高品質 3C-SiC 成長

3C-SiC ヘテロエピタキシャル層は, $(\text{CH}_3)_2\text{GeH}_2$ を用いて形成した SiGeC 緩衝層上へ成長した。カーボン源として $(\text{CH}_3)_2\text{GeH}_2$ をシリコン源として Si_2H_6 を用いて, 同時に照射して成長した。C/Si 比 ($(\text{CH}_3)_2\text{GeH}_2/\text{Si}_2\text{H}_6$ 照射比) が 0.05 のとき, 3C-SiC (3×2) 表面超構造を示すほどの高品質な成長層が, 910℃ という C_2H_2 と Si_2H_6 を用いた場合より約 90℃ 低い温度で得られた。約 600 Å 成長したときの 3C-SiC 成長表面の RHEED パターンを Fig. 5 に示す。3C-SiC の基本回折ストリークの間に $[110]$ 方向では $\frac{1}{3}$ 次 ($(0 \frac{1}{3})^+ \uparrow$) が $[\bar{1}10]$ 方向では $\frac{1}{2}$ 次 ($(0 \frac{1}{2})^+ \uparrow$) の回折ストリークが観測でき, 成長表面はシングルドメイン (3×2) 構造であった。成長層はこのような表面超構造が観測できるので, 原子レベルで平坦な表面であると考えられる。3C-SiC (3×2) 構

造は最表面が約 1.67 層の Si 原子で構成されている¹⁷⁾。

Fig. 6 に SiGeC 緩衝層を用いた 3C-SiC 成長層の RBS スペクトルを示す。3C-SiC 成長層の Ge に関係したスペクトル (380~410 ch) の強度は弱いので、成長層中に Ge はほとんど存在していないことがわかる。これは 3C-SiC の成長温度 (910°C) が SiGeC 緩衝層形成温度 (650°C) より高いので、表面をマイグレーションする Ge 原子が成長層に取りこまれる前に脱離したことが考えられる。RBS スペクトルから SiGeC 緩衝層は 3C-SiC/Si ヘテロ界面に存在していることがわかり、緩衝層は 3C-SiC/Si ヘテロ界面の格子不整合を緩和していると考えられる。[110] 方向から断面透過電子顕微鏡を用いてヘテロ界面付近を広範囲 ($\geq 1 \mu\text{m}$) に観察した結果、3C-SiC ヘテロ成長層に見られる $\langle 111 \rangle$ 方向に沿った面欠

陥などの結晶欠陥は見られた。しかし SiGeC 緩衝層の Ge 濃度を 1.2% にしたとき、Ge を導入していない炭化層上に成長した場合と比べて平均的な結晶欠陥の数は約 4 割 ($2.3 \times 10^6 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1.4 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$) 低減できた。

成長表面のモフォロジーは Si_2H_6 照射量に依存した。成長表面のピットと Si 島状成長 (Si-islands) 密度の Si_2H_6 照射量依存性を Fig. 7 に示す。 Si_2H_6 照射量が $6.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ より少ないとき、成長表面にピットが生じた。ピット密度は Si_2H_6 照射量の増加と共に減少した。これは平坦な成長表面を得るために必要な Si_2H_6 照射量が不足しているため、表面にピットが発生したと考えられる。一方、 Si_2H_6 照射量が $2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 以上ではピットは見られず SiC 表面に Si 島が多数形成され、Si-islands は $\{113\}_s$ 面をもつファセットであることが RHEED パ

Fig. 5 In-situ RHEED pattern showing the (3×2) structure of 3C-SiC epitaxial surface.

Fig. 6 RBS spectra for a 3C-SiC heteroepilayer.

Fig. 8 Temperature dependence of 3C-SiC growth rate on a SiGeC buffer layer.

Fig. 7 Si_2H_6 flow rate dependence of density of pits and islands, and growth rate.

ターの解析からわかった。 Si -islandsの密度は Si_2H_6 照射量に強く依存せず約 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ であった。 Si_2H_6 照射量が $2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ から $4.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ へ増加したとき、 Si -islandsの平均サイズが $1.0 \mu\text{m}$ から $1.6 \mu\text{m}$ へ大きくなった。成長表面で Si_2H_6 が分解して過剰な Si が Si -islandsを形成したと思われる。したがって、ピットと Si -islandsの密度増加は Si_2H_6 照射量の不足と過剰に起因している。これらの結果は Si_2H_6 照射量を精密に制御することにより、ピットや Si 島状成長の無い平坦な SiC 成長層が得られることを示唆している。平坦な3C-SiC成長表面はC/Si比が0.05のときに得られた。

3C-SiC成長層の結晶性は成長温度に依存した。基板温度(T_{sub}) 910°C 付近を境に成長速度の活性化エネルギーと結晶性が異なった。Fig. 8に成長速度のアレニウスプロットを示す。低温側($T_{\text{sub}} < 910^\circ\text{C}$)では約27.1 kcal/molの活性化エネルギーを示し、これまで報告された値(27 kcal/mol¹⁸⁾)に近い。成長層のRHEED像に表面超構造は観測されずスポットパターンであり、表面には凹凸が多数観測できた。低温側では三次元核成長となっていることが考えられる。吸着種の脱離や三次元核の発生過程が成長を律速していると思われる。

一方、高温側($T_{\text{sub}} \geq 910^\circ\text{C}$)では成長速度の活性化エネルギーは小さくなり、約12.7 kcal/molであった。活性化エネルギーが成長温度によって異なることはCVD法¹⁹⁾やMBE法²⁰⁾による SiC 結晶成長で見られる。成長モードが三次元核成長からステップフロー成長になると活性化エネルギーは小さくなる。したがって高温側で3C-SiCはステップフロー成長していると考えられる。Fig. 9に 950°C で成長した表面のモフォロジーを示す。3C-SiCのステップ構造が明瞭に観察できた。高温側では、成長表面は平坦であり、RHEED像に3C-SiC(3×2)表面超構造が見られた。成長温度の上昇と共に吸着種のマイグレーションが盛んになり、高品質3C-SiCヘテロエピタキシャル層が成長したと考えられる。

5. む す び

ガスソースMBE法を用いた SiGeC 緩衝層の形成と、その上への3C-SiCヘテロエピタキシーを紹介した。 $(\text{CH}_3)_2\text{GeH}_2$ による Si 表面の炭化では 650°C で Si 基板

Fig. 9 High-resolution SEM photograph of 3C-SiC heteroepitaxial layer grown at 950°C.

を炭化でき、単結晶 3C-SiC が得られた。同時に Ge 原子を炭化層内に導入して SiGeC 緩衝層を得た。

SiGeC 緩衝層上の 3C-SiC 成長では、910°C という低い温度で成長した場合でも結晶性は良く 3C-SiC (3×2) 構造を示した。表面超構造が観測できるほど原子レベルで平坦な成長表面が得られた。(CH₃)₂GeH₂ により形成した SiGeC 緩衝層を用いたとき、3C-SiC と Si の間の格子不整合を緩和できる可能性を示した。また成長表面のモフォロジーを向上するには、3C-SiC 成長中の Si₂H₆ 照射量の精密な制御が欠かせない。今後、Ge 導入量の増加とヘテロエピタキシャル中の結晶欠陥のさらなる低減が必要である。

謝 辞

本研究は京都大学大学院工学研究科電子物性工学専攻、松波弘之先生のご指導を戴きました。厚くお礼申し上げます。RBS 分析に関して、多くのご助言とご指導戴きました京都大学工学研究科原子核工学専攻吉田鉦二先生に感謝致します。本研究の一部は財団法人材料科学技術振興財団の助成を受けました。

文 献

- 1) W. Choyke, H. Matsunami and G. Pensl: "Silicon Carbide" (John Wiley & Sons, New York, 1997).
- 2) H. Matsunami, S. Nishino and H. Ono: IEEE Trans. Electron Devices **ED-28**, 1235 (1981).
- 3) H. Nagasawa and K. Yagi: Phys. Sta. Solidi (b) **202**, 335 (1997).
- 4) K. Shibahara, T. Takeuchi, S. Nishino and H. Matsunami: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 1341 (1989).
- 5) T. Yoshinobu, H. Mitsui, Y. Tarui, T. Fuyuki and H. Matsunami: J. Appl. Phys. **72**, 2006 (1992).
- 6) T. Yoshinobu, H. Mitsui, Y. Tarui, T. Fuyuki and H. Matsunami: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L 1580 (1992).
- 7) T. Hatayama, T. Fuyuki and H. Matsunami: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L 1117 (1995).
- 8) T. Fuyuki, T. Hatayama and H. Matsunami: Phys. Sta. Solidi (b) **202**, 359 (1997).
- 9) A.R. Powell, K. Eberl, B.A. Ek and S.S. Iyer: J. Cryst. Growth **127**, 425 (1993).
- 10) P. Boucaud, C. Guedj, F.H. Julien, E. Finkman, S. Bodnar and J.L. Regolini: Thin Solid Films **278**, 114 (1996).
- 11) H. Ishi, Y. Takahashi and K. Fujinaga: JSAP-MRS Int. Conf. on Elec. Mat., 137 (1989).
- 12) H. Namba, T. Yamaguchi and H. Kuroda: Appl. Surf. Sci. **79/80**, 449 (1994).
- 13) D. Chen, M.J. Gallagher and D. Sarid: J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 1947 (1994).
- 14) R. Kosugi, Y. Takakuwa, K. Kim, T. Abukawa and S. Kono: Appl. Phys. Lett. **74**, 3939 (1999).
- 15) C.J. Mogab and H.J. Leamy: J. Appl. Phys. **45**, 1075 (1974).
- 16) J. Graul and E. Wagner: Appl. Phys. Lett. **21**, 67 (1972).
- 17) S. Hara, S. Misawa, S. Yoshida and Y. Aoyagi: Phys. Rev. B **50**, 4548 (1994).
- 18) T. Sugii, T. Aoyama and T. Ito: J. Electrochem. Sci. **136**, 3111 (1989).
- 19) T. Kimoto, A. Itoh and H. Matsunami: Phys. Sta. Solidi (b) **202**, 247 (1997).
- 20) T. Hatayama, S. Nakamura, K. Kurobe, T. Kimoto, T. Fuyuki and H. Matsunami: Mat. Sci. Eng. B **61/62**, 135 (1999).