仕事関数の成り立ち，調整法とバンドアライメント

吉 武 道 子

物質・材料研究機構 ☎ 305-0003 茨城県つくば市桜 3-13

(2007 年 11 月 22 日受理)

How Work Function is Determined, Modified and Applied for Band Alignment?

Michiko YOSHITAKE

National Institute for Materials Science
3-13 Sakura, Tsukuba, Ibaraki 305-0003

(Received November 22, 2007)

Using a universal definition of work function as an electronic chemical potential that determines equilibrium of electron transfer, the origins of work function are treated by dividing terms from bulk and surface. The general methodology of modifying work function is presented. The electronic chemical potential view of work function is extended to interfaces and the methodology of band alignment between electrodes and device materials is discussed.

KEYWORDS : work function, interface modification, band alignment, Fermi level, Schottky barrier

1. は じ め に

仕事関数は，表面科学の分野では昔から計測されてきたよく知られた物性量であるが，近年，電子デバイスや光デバイスにおいて，デバイス-電極界面における電子のやり取りや電位差の発生における電極材料の仕事関数の影響が注目されるようになり，応用分野における仕事関数の重要性が増している。仕事関数は，物質の電子系が真空との界面からみてどれだけ深いポテンシャルの中にいるか，すなわち表面を通して真空と電子を出し入れする際の電子的ポテンシャルエネルギーと捉えることができる。応用分野における問題は，電極となる金属とデバイス材料である半導体・絶縁体との間の電子的ポテンシャル障壁高さであり，その基本形は金属-半導体の理想的ショットキー接合 (Fig. 1) である。バンド曲がり量 (ΔE) は金属の仕事関数 ϕ_m と半導体の仕事関数 ϕ_s の差に等しい。ショットキー障壁高さ (SBH) はバンド曲がり量に半導体の (フェルミ準位と伝導帯のエネルギーレベルの差) を足したものであるから，SBH を考え

る上で，金属と半導体の仕事関数の値が重要である。MOS や電界効果トランジスターに使われる，金属と半導体の間に絶縁膜が挟まれた構造の理想形では，絶縁層は電子の行き来を妨げる以外の作用を持たないと仮定するので，半導体のバンド曲がり量は Fig. 1 と同じようになる。金属側に電圧を印加して金属のフェルミ準位を ΔE だけ下げると，バンド曲がり量がゼロになりフラットバンド状態が実現する。このとき，フラットバンド電圧 V_{FB} は $\Delta E = \phi_m - \phi_s$ となる。これが，フラットバンド電圧の制御のためにゲート電極となる金属材料の仕事関数が重要と考えられる理由である。

本稿では，仕事関数を，物質と真空との間での電子の出し入れの平衡状態を決めるエネルギーとして捉え，その成り立ちを，個々の物質の電子状態に由来するバルク依存の項と表面から真空中に広がる電子分布に由来する表面項に分けて，仕事関数の値を調整する方法論について述べる。それを金属と半導体・絶縁体との界面へと拡張し電極-デバイスの界面の電気特性制御へと展開する。個々の応用分野によって電極と接する材料は無機半導体，有機半導体，絶縁体と異なっており，それぞれに固有の問題が存在し，それについては個々に解説される

Fig. 1. (color online). Model energy diagram of ideal Schottky contact with a metal (work function ϕ_m) and a n-type semi-conductor (work function ϕ_s , ionization potential IP, and electron affinity EA).

が、ここでは共通に扱える概念について述べる。

2. 仕事関数の成り立ち

表面の分野では仕事関数の値が同じ金属でも結晶方位によって違うことは良く知られている。しかし、バンドモデルに基づくエネルギー図では、仕事関数はフェルミ準位と真空準位とのエネルギー差として表され、物質が決まれば結晶方位に依らず一義的に決まるはずということになる。そこでまず、本稿における仕事関数の定義を明確にしておく。それは本特集の用語解説の定義¹⁾で、これは仕事関数を、物質と真空との間での電子の出し入れの化学平衡を決める際の電子のポテンシャルエネルギーとして捉えるもので、基準をバンドモデルでいうフェルミ準位とし、真空準位が表面から真空中に広がる電子分布に依存すると考えるものである。これは、金属の場合には「電子を固体から取り出すために必要なエネルギー」と一致する。

表面では原子配列が途切れており、電子を感じるポテンシャルは、四方八方を原子核に取り囲まれているバルク中で感じるポテンシャルとは異なっている。バンドモデルでいうフェルミエネルギーはバルクの化学ポテンシャルに相当する。表面の電子は、表面とバルクの化学ポテンシャルが同じになるように（平衡条件）再配列を起こし、表面近傍の真空準位はバンドモデルで言う真空準位とは異なっている。表面近傍の電子は原子核の正電荷に引き付けられる力が弱く、真空中にしみ出している。これがフェルミエネルギーに表面の効果として加わり、仕事関数はバンドモデルで言うフェルミエネルギーに表面の効果を足したものとなる。ジェリウムモデルを使って仕事関数をバルクポテンシャルと表面寄与分に分けて計算した結果²⁾を、Wigner-Seitz 半径（ボーア半径=0.52

Fig. 2. (color online). Portions of bulk-derived term and surface-derived term in work function as a function of Wigner-Seitz cell radius.

Å 単位) を横軸として示したのが **Fig. 2** である。表面の寄与が仕事関数に与える影響はかなり大きいことがわかる。

また、Fig. 1 にあるように、金属と半導体が接触したときにフェルミ準位を描いて描くが、これは金属と半導体のバルク同士は電子的に平衡状態にあることを示している。真空準位が界面で連続的に変化しているのは、界面とバルクが平衡状態になるような電子分布がつくるポテンシャル変化である。Fig. 1 からは、バンドギャップのある物質では、光電効果の閾値を与える光子エネルギーはイオン化ポテンシャル (IP) であり、仕事関数とは異なることが理解できる。また、電子親和力 (EA) が一定に保たれるようにバンドが曲がることもわかる。

一方、半導体デバイス分野では界面に対して「実効仕事関数」という用語がしばしば用いられる。Fig. 1 の理想ショットキー接合では、SBH は金属の仕事関数 ϕ_m と $SBH = \phi_m - EA$ 、理想 MOS ではフラットバンド電圧は $V_{FB} = \Delta E = \phi_m - \phi_s$ の関係にあるが、実際に電気特性を測定してみるとそのようになっていないことが往々にしてある。そこで、ショットキー障壁高さ、あるいはフラットバンド電圧の上式を満たすような ϕ をその金属の「実効仕事関数」と呼び、実効仕事関数が ϕ_m とは違っているとしている。

3. 仕事関数の調整法

Fig. 1 を見れば、ショットキー障壁高さを制御したいときに金属の仕事関数を変えようというのは自然なことである。単体金属の仕事関数の一般的傾向は金属の電気陰性度で相関づけられ、Pauling の電気陰性度を χ とし、 $\phi = 2.3\chi + 0.34$ と書ける³⁾。ただし注意すべきは、同一金属でも結晶方位により仕事関数が異なるというこ

とである。これは、先に述べたように、仕事関数はバルクと表面の二つの影響を受けており、同一の金属ならバルク項は同じであるが、表面の結晶方位により表面項に違いがあるためである。原子が密に並んでいる結晶方位では原子間の隙間が少ないので電子が真空中にしみ出して仕事関数が大きく、原子が粗に並んでいる結晶方位では原子間の広い隙間に電子がひきつけられて真空中にしみ出す分が少なく仕事関数が小さいという一般的傾向が見られる¹⁾。したがって、電極金属の結晶方位がばらばらだと、結晶粒より大きい範囲では値がばらつく原因となる。

金属の種類を変えて得られる仕事関数は飛び飛びの値であり、仕事関数の異なる二つの金属を混ぜてチューニングしようというのは自然な発想である。二つの金属を混ぜた場合に、仕事関数はバルク項とともに表面項も変化する。二つの金属の状態図を元に、二つの金属 A と B が固溶するか、金属間化合物を作るか、miscibility gap を生成するかによって、一般的にその振る舞いを分類することができる。

固溶する系では、仕事関数は A (ϕ_A) と B (ϕ_B) の間の値が得られる (Fig. 3 (a))。表面偏析が起こる系があるので必ずしも組成に線形に仕事関数に変化するとは限らないが^{4,5)}、適切な組成を選ぶことで ϕ_A と ϕ_B の間の任意の仕事関数を実現できる。金属間化合物を作る場合、状態図上で化合物を形成する組成のところで階段状の仕事関数変化をする (Fig. 3 (b))。例として文献 6)。

Fig. 3. General relations between phase diagram and work function with composition variation in three types of systems.

ϕ_A と ϕ_B の間の任意の仕事関数は実現できないが、金属間化合物の組成の近辺で多少組成がずれても同じ仕事関数が得られるので、仕事関数の値を安定化させるという点ではメリットがある。miscibility gap がある場合は、ギャップの組成ではずっと一定の仕事関数をとる (Fig. 3 (c))。例として文献 7)。

これは、A 寄りの組成の物質と B 寄りの組成の物質とのうち、どちらが表面に存在するのが安定かは決まっているので、ギャップ両端の組成物質の混合物が生成しても、表面は常に安定なほうの物質で覆われるからである。

もう一つ特殊な合金、金属窒化物・炭化物などの侵入型合金では、第一原理計算による遷移金属炭化物の系統的な仕事関数計算が参考になる。この計算によるとフェルミ準位近傍の電子は遷移金属の d 電子バンドによるもので、その仕事関数値は構成遷移金属の仕事関数値と近い値になるという結果が得られている^{8,9)}。また、炭素欠陥の影響について、表面ポテンシャルに寄与している d 電子の分布は表面に炭素欠陥が入ってもそれほど影響を受けず、バルク中の炭素欠陥によりフェルミエネルギーが変化することが示されている¹⁰⁾。同じ遷移金属の窒化物と炭化物では炭化物の仕事関数の方が大きい、これは炭化物のフェルミ準位の方が下にあるためである¹¹⁾。また、窒化物は表面窒素欠陥の影響を受けやすいようである。

次に、表面のみ変化させる場合について述べる (Fig. 4)。化合物では表面終端原子の違う表面を作製することが可能で、ZnO 単結晶では、Zn 終端の (0001) 面、O 終端の (000 $\bar{1}$) 面、非極性の (1010) 面の仕事関数の値が違っていることが知られている¹²⁾。表面に異種原子を吸着・積層 (= 多層吸着)・偏析させることでも仕事関数の表面項を変化させることができる。この場合は、仕事関数

Fig. 4. (color online). Classified methods of modifying surface-derived term of work function.

ϕ_A の金属 A 上に仕事関数 ϕ_B の金属 B を吸着・偏析させたとき、仕事関数の変化は単純に吸着量に比例して ϕ_A から ϕ_B と変化するわけではない。ただし、3 原子層ぐらい B を積層すると、その仕事関数はほぼ ϕ_B になることが知られている¹³⁾。偏析は吸着と似ているが、外側から第 2 の元素が供給される吸着に対し、材料内部から第 2 の元素が供給されるところが違っている。多くの場合、吸着では蒸着量を増やすことで連続的に吸着量に変化するのに対し、偏析は基板との平衡で実現している状態なので、吸着量がある量で自動的に止まり熱的に安定である¹⁴⁾。また、偏析原子が剥ぎ取られても再生が可能という点が吸着と異なる。仕事関数が、単純に吸着量に比例して ϕ_A から ϕ_B と変化するわけではないのは吸着と同じである。

4. 仕事関数の異なる物質の界面—バンドアライメント—

仕事関数の表面項は、バルクと真空との界面で電子的平衡状態を実現するために表面付近で電子が再配置することによるものである。同様に界面では、金属のバルクと半導体・絶縁体のバルクとが化学平衡に達するために界面付近で電子が再配置し、表面項に相当する「界面項」とも呼ぶべき部分が生じる。 ϕ_m がバルク材料と表面の結晶方位が決まれば、原理的には一義的に決まる物理量であるのに対し、界面項は金属材料とその界面結晶方位に加え、相手となる半導体・絶縁体材料に依存する。相手が真空なら電子は好きなように再配置できるが、相手がバンドギャップを持つ物質だと、仕事関数 ϕ_s の半導体・絶縁体との界面に局在した準位が形成される場合が多い。その局在準位に電子が入ると界面電荷が発生し、それによるポテンシャルギャップ Δ と半導体・絶縁体中のバンド曲がり ΔE で最終的に帳尻を合わせた状態が実現し、そのポテンシャルダイヤグラムは一般的に Fig. 5 (a) のように描けると考えられる。 Δ は金属電子の半導体・絶縁体中へのしみ出しのパラメータ、バンド曲がり ΔE は、その深さ W が半導体・絶縁体中のキャリア密度で決まるような部分と考えられる。「界面項」とは概念的には“ $\Delta + \Delta E$ ”に相当する。(ここでは界面に局在した準位が金属電子のしみ出しによる半導体・絶縁体の価電子帯・伝導帯の縮退の破れ(MIGS モデル)に依るか、半導体・絶縁体のダングリングボンド(Bardeen モデル)に依るかは問わない。)

Fig. 5 (a) では、金属のフェルミ準位と半導体・絶縁体の伝導帯とのエネルギー差 = ショットキー障壁高さ SBH は $\phi_m - \Delta - EA = \phi_s + \Delta E - EA$ と表される。また、Fig. 5 (a) は仕事関数の異なる二つの金属の界面にも成

Fig. 5. (color online). Model energy diagram of non-ideal Schottky contact, a) in general and b) extreme case of low carrier density.

立し、この場合は電子が自由にしみ出せるので $\Delta = 0$ 、キャリア密度は非常に多いので W が非常に小さく、その深さは 1-2 原子層、異種原子の積層時に積層原子の内殻結合エネルギーに変化がみられる厚さと同程度である。金属の電子がしみ出しただけしみ出すことができ、半導体・絶縁体側の電子が、界面から内部にかけて電子再配列を起こして系が安定化する場合が、 $\Delta = 0$ 、 $\Delta E = \Delta \phi$ である。この場合、 ϕ_m の変化分は ΔE がすべて吸収し、理想ショットキー (Schottky-Mott 則が成立) で、 $SBH = \phi_m - EA$ となり、電気特性の制御は簡単である。

金属の電子のしみ出しが制限される場合は $\Delta \neq 0$ となるが、同一の半導体・絶縁体では経験的に $\frac{dSBH}{d\phi_m}$ が一定になることが知られている。これを S パラメータ $S \equiv \frac{dSBH}{d\phi_m} = 1 - \frac{d\Delta}{d\phi_m}$ と定義し、半導体・絶縁体の界面電荷がゼロになる界面準位である電荷中性点 ϕ_{CNL} を用いて、次の関係式が用いられている。

$$SBH = S(\phi_m - \phi_{CNL}) + (\phi_{CNL} - EA) \quad (1)$$

S は従来、経験的に半導体の誘電率 ϵ_∞ と次式で関係づけられている¹⁵⁾。

$$S = \frac{1}{1 + 0.1(\epsilon_\infty - 1)^2} \quad (2)$$

$\Delta \neq 0$ の場合を $d\Delta/d\phi_m$ の値で場合分けすると、 $d\Delta/d\phi_m = 1$ の場合 ($S = 0$, 完全ピンニング), $SBH = \phi_m - \Delta - EA = \phi_s + \Delta E - EA$ が ϕ_m によらず一定ということで、 Δ は ϕ_m に線形に変化し、 ΔE は一定となっている。すなわち、 ϕ_m の変化分を Δ がすべて吸収して ΔE が一定になる。 $d\Delta/d\phi_m = 0$ の場合 ($S = 1$), Δ は ϕ_m に依存せず $SBH = \phi_m - \Delta - EA = \phi_s + \Delta E - EA$ は ϕ_m の変化分だけ変化する。 $\Delta = 0$ で $S = 1$ の場合は先に述べた理想ショッ

トキーであるが、 $\Delta \neq 0$ で $S=1$ という場合は以下のようなケースである。キャリア密度が極端に低い場合は、バンドが曲がる深さ W が無限に大きく $\Delta E=0$ であるかのように見える (Fig. 5 (b))。そうすると接触前のバルクの金属と半導体のフェルミ準位が接触後に一致しないが、SBH は ϕ_m で調整できる。Au と Cu に有機分子 TPD を蒸着した結果¹⁶⁾ が、これに相当すると考えられる。

多くの場合は、 $0 < d\Delta/d\phi_m < 1$ であるが、最近 $d\Delta/d\phi_m < 0$ ($S > 1$) となる実験結果が得られた。そこで、半導体・絶縁体の界面電荷がゼロになる界面準位である電荷中性点 ϕ_{CNL} は半導体・絶縁体固有の値ではなく、界面における相手の金属との波動関数の重なりに依存するとして generalized CNL という概念が導入され¹⁷⁾、それを用いて (1) 式で SBH を記述することが検討されている。

5. 界面のバンドアライメントの調整法

ショットキー障壁高さが ϕ_m の関数になっている場合は、 S の値が1であろうがなかろうが、その関数に従って望みの SBH が得られる ϕ_m の材料を探せばよい。相手の材料によって Δ の値は違うが、求める材料に対応する Δ の値にしたがって3節で述べたように、まずは金属の種類を変える、二つの金属を混ぜる (Fig. 3)、積層や偏析により界面に挿入層を導入する (Fig. 4 (b), (c)) などの方法が使える。表面の場合の表面終端と同様の考え方で、金属 (M) と2成分以上の元素からなる化合物半導体・絶縁体 (XY) との界面では、大きく分けて3種類の界面、X-M 界面、Y-M 界面、X-M と Y-M が混合した界面が存在しうる。金属のバルクを変える方法は、Fig. 3 の仕事関数の調整法とまったく同じで

あり、界面を変化させる方法については Fig. 6 にまとめた。電極金属や界面終端をさまざまな半導体・絶縁体について系統的に研究した例は、著者の知る限りあまりないが、MOS の high-k 関係では文献 18 がある程度ままとまっている。特定の半導体・絶縁体に対して電極金属や界面終端を研究した例を著者の知る例からいくつかあげておく。金属/6H-SiC 界面の例¹⁹⁾では、金属の種類を変化させて得られた結果に基づき、界面処理によらない電荷中性点の存在と界面処理に依存する S パラメータ値について述べられており、界面処理により界面準位を劇的に減少させた結果、ほぼ理想ショットキーになった例である。この文献の考え方は、同一現象を文献 17 と逆に表現したものと考えられるが、いずれもバンドアライメントのための電極金属探索において界面形成の重要性を示している。MOS 構造のゲート電極金属の組成を連続的に変化させた例²⁰⁾では、組成変化に伴って連続的に仕事関数、フラットバンド電圧が変化しており、Fig. 3 (a) の方法の有用性を示している。ZnO の Zn 終端と O 終端面で同様に電極金属の組成を連続的に変化させた例²¹⁾では、電極金属の組成変化に伴って連続的に SBH が変化しているのに加え、同一金属組成でも界面終端原子の種類の違いによって SBH が異なっており、Fig. 6 (a) の方法の有用性を示している。界面に別の金属の挿入層を入れる例²²⁾では、挿入する金属の種類や厚さによってフラットバンド電圧が変化しており、Fig. 6 (b) の方法の有用性を示している。が、挿入する金属と絶縁膜との界面の均一性、挿入する金属の膜厚の均一性、挿入する金属もとの金属との反応など、実用化へ向けては熱的安定性に関する問題があるようである。界面に偏析層を形成する例²³⁾では、著者らが、金属元素に添加した元素を界面に偏析させて界面終端を変化させ、フェルミ準位に対する価電子帯の位置を制御し、Fig. 6 (c) の方法の有用性を示した。

上にあげた例では、必ずしもショットキー障壁高さと ϕ_m の関係式にしたがって界面調整を行っているわけではない。したがって、ショットキー障壁高さが電極金属に依存するものの、金属の仕事関数に対して単純な関数となっていない場合についても、今までに述べたいずれかの方法で、望みのバンドアライメントを実現する材料を探することができる。ただ、ショットキー障壁高さと ϕ_m の間に関係式が成立しない場合は、金属の種類により界面における電子軌道の相互作用が大きく異なっていると考えられ、残念ながら現状では一般的なガイドラインはない。

Fig. 6. (color online). Classified methods of modifying interface-derived term of band alignment.

6. ま と め

仕事関数を、物質と真空との間での電子の出し入れの平衡状態を決める電子的ポテンシャルエネルギーとして捉え、その成り立ちを、個々の物質の電子状態に由来するバルク依存の項と表面から真空中に広がる電子分布に由来する表面項に分けて、仕事関数の値を調整する方法論について述べた。その方法は大きく分けて、電極金属を二元系とし仕事関数のバルク項と表面項の両方を変化させる方法と、表面終端や吸着・積層・偏析などにより表面項のみを変化させる方法である。次に、仕事関数の異なる二つの表面の接触＝界面へと仕事関数の化学ポテンシャル的描像を拡張し、デバイス材料における電極で問題となるショットキー障壁高さやフラットバンド電圧など、電極-デバイス材料間のバンドアライメントを調整する方法論へと発展させた。この方法は、仕事関数の調整法を界面に適応したもので、電極金属を二元系としバルク項と界面項の両方を変化させる方法と、界面終端や層挿入・界面偏析などにより界面項のみを変化させる方法である。

文 献

- 1) 塚田 捷：“物理学 One Point 「仕事関数」”(共立出版, 1992).
- 2) N.D. Lang and W. Kohn : Phys. Rev. B **3**, 1215 (1971).
- 3) W. Gordy and W.J. Orville Thomas : J. Chem. Phys. **24**, 439 (1956).
- 4) S.C. Fain, Jr. and J.M. McDavid : Phys. Rev. B **9**, 5099 (1974).
- 5) R. Bouwman, G.J.M. Lippits and W.H.M. Sachtler : J. Catalysis **25**, 350 (1972).
- 6) P.E.C. Franken and V. Ponc : J. Catal. **35**, 417 (1974).
- 7) P.E.C. Franken and V. Ponc : J. Catal. **42**, 398 (1976).
- 8) H.L. Skriver and N.M. Rosengard : Phys. Rev. B **46**, 7157 (1992).
- 9) P.A.P. Lindberg and L.I. Johansson : Surf. Sci. **194**, 199 (1988).
- 10) D.L. Price, B.R. Cooper and J.M. Wills : Phys. Rev. B **48**, 15311 (1993).
- 11) K. Kobayashi : Surf. Sci. **493**, 655 (2001).
- 12) H. Moormann, D. Kohl and G. Heiland : Surf. Sci. **80**, 261 (1979) ; 表面の作製法が値に大きく影響を与える. K. Jacobi, G. Zwicker and A. Gutmann : Surf. Sci. **141**, 109 (1984) や J. Yoshihara, J.M. Campbell and C.T. Campbell : Surf. Sci. **406**, 235 (1998). その引用文献なども参照.
- 13) J. Kolaczkiwicz and E. Bauer : Surf. Sci. **160**, 1 (1985).
- 14) 例えば, 吉武道子 : 応用物理 **71**, 887 (2002) ; Y. Aparna, M. Yoshitake and K. Yoshihara : Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 4447 (2000).
- 15) W. Monch : Surf. Sci. **300**, 928 (1994).
- 16) N. Hayashi, E. Ito, H. Oji, D. Yoshimura and K. Seki : Syn. Metals **119**, 1717 (2001).
- 17) K. Shiraishi, Y. Akasaka, S. Miyazaki, T. Nakayama, T. Nakaoka, G. Nagamura, K. Torii, H. Furutou, A. Ohta, P. Ahmet, K. Ohmori, H. Watanabe, T. Chikyow, M.L. Green, Y. Nara and K. Yamada : 2005 IEDM Tech. Digest, 43 (2005).
- 18) J. Robertson : J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 1785 (2000).
- 19) 原 史朗 : 表面科学 **21**, 791 (2000).
- 20) K. Ohmori, P. Ahmet, M. Yoshitake, T. Chikyow, K. Shiraishi, K. Yamabe, H. Watanabe, Y. Akasaka, Y. Nara, K.-S. Chang, M.L. Green and K. Yamada : J. Appl. Phys. **101**, 084118 (2007).
- 21) T. Nagata, P. Ahmet, Y.Z. Yoo, K. Yamada, K. Tsutsui, Y. Wada and T. Chikyow : Appl. Surf. Sci. **252**, 2503 (2006).
- 22) I.S. Jeon, J. Lee, P. Zhao, P. Sivasubramani, T. Oh, H.J. Kim, D.K. Cha, J. Huang, M.J. Kim, B.E. Gnade, J. Kim and R.M. Wallace : 2004 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM) Technical Digest, San Francisco, CA : Dec. 13-15, 303 (2004).
- 23) M. Yoshitake, W. Song, J. Libra, K. Mašek, F. Šutara, K.C. Prince and V. Matolín : J. Appl. Phys., in press.