

공기 중에 노출된 a-C : H 박막의 ESR 스펙트럼 변화

윤원주 · 이정근†

전북대학교 물리학과
(2003년 10월 9일 접수)

ESR spectrum change for the a-C : H films exposed in the atmosphere

W. J. Yun and J. K. Lee†

Department of Physics, Chonbuk National University
(Received October 9, 2003)

요 약

PECVD 방법으로 증착된 a-C : H 박막들이 공기 중에 노출되었을 때 나타나는 ESR 스펙트럼의 변화가 조사되었다. 증착 조건에 따라 차이는 있으나, 대체적으로 공기 중에서 노출된 시간이 늘어남에 따라 ESR 신호높이가 점차로 줄어들고 ESR 신호폭은 점점 더 넓어지는 것이 관찰되었다. 스핀밀도는 샘플에 따라서 40-80% 정도의 감소를 보였다. 공기 중에 노출된 a-C : H 박막의 스핀밀도의 감소는 공기 중의 수분의 침투와 후속적인 수소 확산 및 재배치에 의한 것으로 간주되었다. 그리고 공기 중에 있던 샘플들을 다시 진공 중에 놓아 두면 ESR 신호 높이는 다시 증가하고 신호폭은 다시 감소되었는데, 이것은 샘플에서 산소가 다시 빠져나감에 기인하는 것으로 생각되었다. 결과적으로 공기 중에서 a-C : H 박막의 ESR 스펙트럼 변화는 이러한 스핀밀도의 감소 및 산소 침투와 복합적으로 관련되어 있는 것으로 추정되었다.

주제어 : PECVD, a-C : H, ESR

Abstract

ESR spectrum change has been investigated for the PECVD deposited a-C : H films exposed in the atmosphere. Though depending on the deposition conditions, it was observed that generally ESR signal height decreased and linewidth increased as the exposure time increased. The spin density decreased down to 40-80% depending on samples. The decrease of spin density of the a-C : H films in the air was attributed to permeation of moisture into the films and subsequent migration and redistribution of hydrogens. And the ESR signal height increased again and the linewidth decreased when the a-C : H samples were placed again in the vacuum, which was attributed to oxygens extracted from the samples. Consequently, the ESR spectrum change for the a-C : H films exposed in the air was regarded to be associated with the decrease of spin density as well as the permeation of oxygens into films.

Key Words : PECVD, a-C : H, ESR

1. 서 론

수소화된 비정질 탄소 (hydrogenated amorphous carbon : a-C : H) 박막은 hard a-C : H과 soft a-C : H으로 분류되는데, diamondlike a-C : H (DLC) 박막은 hard a-C : H에 속하며 고강도, 높은 전기저항, 빛의 투과성 등의 많은 장점을 갖는다. 한편 electron spin resonance (ESR) 스핀밀도(N_s)는 a-C : H 박막의 특성을 결정짓는 중요한 요인들 중의 하나이며 [1], a-C : H 박막들에서는 $10^{16} - 10^{22} \text{cm}^{-3}$ 정도의 다양한 스핀밀도가 보고되고 있다[2]. 그리고 그 동안의 ESR 관련 논문에서는 대부분의 스핀밀도가, 특별히 가열되지 않는 이상, 상온에서는 일정한 값을 갖는 것으로 간주되었다. 한편 soft a-C : H 박막들이 공기 중에 노출되었을 때 대기 중으로부터 수분의 흡수로 인하여 IR 스펙트럼이 변하는 것이 보고되기도 하였다[3,4]. 그러나 공기중에 노출된 a-C : H 박막의 ESR 스핀밀도에 대한 시간 의존성은 아직 보고되지 않고 있다.

본 연구에서는 상온에서 공기 중에 노출된 a-C : H 박막의 ESR 신호높이 (signal height) 및 선폭 (linewidth), 그리고 스핀밀도가 실제로 시간에 따라 어떻게 변하는지 조사되었으며, 그리고 이것이 공기 중의 O_2 및 H_2O 침투와 어떻게 관련되어 있는지 조사되었다.

2. 실험 방법

증착조건이 서로 다른 a-C : H 박막들이 plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) 방법으로 증착되었다. 증착 가스는 CH_4 , 기판은 Corning 1747 glass를 사용하였고, 증착 중 가스 압력은 0.1

Torr 이었다. Diamond-like carbon (DLC) 특성을 갖는 박막과 수소희석되어 증착된 박막(hydrogen-diluted carbon : HDC)의 경우 높은 R.F. power에서 실온에서 증착이 시작되었으나 4시간 증착 후에는 기판온도가 70 - 90 °C까지 증가하였다. Polymerlike carbon (PLC) 박막은 낮은 R.F. power에서 증착되었다. 박막의 구조 및 특성은 IR 및 Raman 측정으로 결정되었으며 자세한 내용은 이미 보고된 바 있다 [1]. 특히 DLC로 표기한 샘플의 경우 일반적인 graphitelike a-C : H (GLC) 박막들에 비해 비정형 벤젠 ring 구조와 sp^3 구조를 많이 갖는 구조임이 조사되었다[1]. 상세한 박막들의 증착 조건들은 표 1에 나타나 있다. ESR 측정은 X-band 영역에서 실온 대기 중에서 수행되었다. 스핀밀도는 포화되지 않은 조건 하에서 weak-pitch 표준 샘플과의 적분된 신호 면적 비교로 구해졌다. g-value들은 DPPH와의 비교에 의해서 계산되었다.

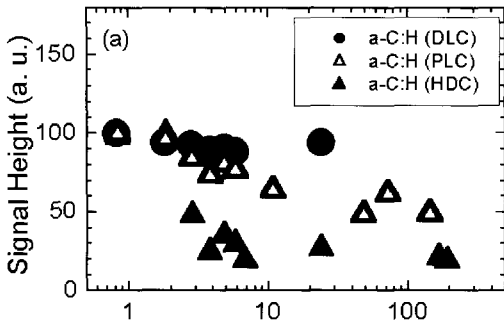
3. 결과 및 고찰

3.1 공기 중에서 ESR 스펙트럼의 변화

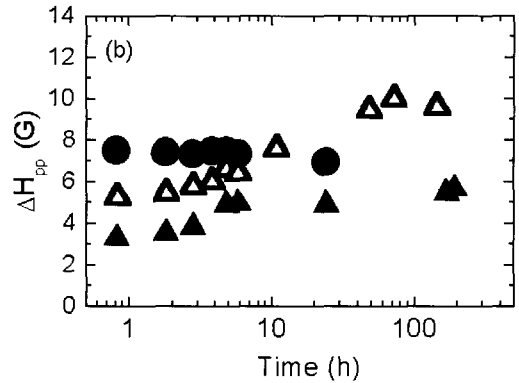
그림 1에서 (a), (b), (c)는 각각 DLC, PLC, HDC의 특성을 갖는 a-C : H 박막들에 대한 공기 중에서의 ESR 스펙트럼의 변화를 보여주고 있다. DLC 특성을 갖고 있는 a-C : H 박막은 공기 중에서 ESR 스펙트럼이 큰 변화를 보이고 있지 않지만, PLC의 특성을 갖고 있는 a-C : H 박막은 시간이 경과함에 따라 ESR 신호높이가 점차로 작아지고 폭은 점차로 넓어지고 있음을 알 수가 있다. 수소희석되어 증착된 HDC 박막의 경우에는 PLC에서 보다는 ESR

표 1. a-C : H 박막들의 증착 조건(증착시간 4시간 공통)

	유량비 (sccm)	RF power (W)	Bias (V)	기판 온도 (°C)	초기 spin density (cm^{-3})	두께 (μm)
a-C : H (DLC)	10 (CH_4)	100	-120	R.T. - 70	2.2×10^{18}	1.4
a-C : H (PLC)	10 (CH_4)	12	0	R.T.	4.0×10^{17}	1.9
a-C : H (HDC)	10 (CH_4), 25 (H_2)	100	-120	R.T. - 90	2.9×10^{18}	0.7



(a) ESR 신호 크기의 공기 중에서의 시간에 따른 변화



(b) 선포의 시간에 따른 변화

그림 2.

신호높이 감소와 신호 폭의 넓어짐이 더욱 뚜렷하다. a-C:H 샘플들의 g-value는 모두 2.003 ± 0.005 정도로서 a-C:H의 비공유전자(unpaired electron)에서 보고되는 g-value 들과 일치하였으며[1,5,6], 샘플들 간의 차이 및 공기 중에서의 시간에 따른 g-value 변화도 두드러지게 나타나지는 않았다.

그림 2(a)는 그림 1에 보여진 세 종류의 a-C:H 박막들에 대하여 ESR 신호높이의 시간에 대한 변화를 보여준다. DLC의 특성을 갖고 있는 a-C:H 박막은 신호높이의 줄어듬이 작지만, PLC의 특성을 갖고있는 박막과 수소화되어 증착된 HDC의 경우 ESR 신호높이가 크게 감소함을 볼 수 있다. PLC의 경우 거의 50%, HDC의 경우는 거의 20%로까지 줄어든다. 그리고 그림 2(b)는 ESR 신호의 선포가 시간에 따라 변하는 것을 보여주는데, 여기에서 선포는 ESR 미분신호에서 최고 피크값과 최저 피크값에 대응하는 자기장의 간격(ΔH_{pp})으로 나타내었다. DLC의 선포는 신호높이에서와 마찬가지로 약간 감소 내지 변화가 거의 없지만, PLC와 HDC의 경우는 공기 중에 노출된 시간이 늘어날수록 선포가 점차로 증가함을 보여준다.

이러한 선포 증가와 관련하여, 일반적으로 산소 분자와 대상 물질의 스핀들과의 접촉이 ESR 선포 증가를 일으키는 요인이 된다고 알려져 있으며[7], 이러한 결과는 용액에서의 ESR 선포 넓어짐 효과에서도 나타났다[8]. 이 경우 ESR 선포의 넓어짐은 a-C:H의 비공유전자들과 O₂의 triple state 스핀과의 자기적 상호작용에 의존하는 것으로 알려져 있

다[7,9]. 그리고 전도성 polymer 들에서도 O₂ 및 수분이 ESR 선포의 커짐에 영향을 미침이 보고 되었다[9,10]. a-C:H 박막에서도 O₂에 의한 ESR 선포 증가 및 신호높이 감소가 보고되었는데, 이 경우 공기 중에 노출된 a-C:H 샘플들을 진공 중에 놓으면 선포가 다시 좁아지고 ESR 신호높이도 다시 증가하는 가역적인 효과임이 보고 되었다[7]. 그리고 이 경우 스핀밀도는 변함이 없었다 [7].

3.2 공기 중에서 스핀밀도의 변화

그림 3은 그림 2에 나타난 a-C:H 박막들의 공

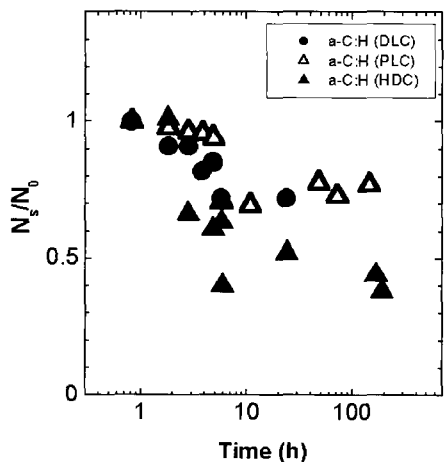


그림 3. 공기 중에 노출된 a-C:H 박막 스핀밀도의 시간에 따른 변화. 처음 스핀밀도는 모두 1로 규격화되었다.

기 노출 시간 증가에 따른 ESR 스핀밀도의 변화를 보여준다. 여기에서 스핀밀도는 초기값(N_0)을 모두 1로 놓았다. 본 결과는 세 종류의 샘플 모든 경우에 스핀밀도가 감소하고 있음을 보여준다. DLC와 PLC 에서는 약 70 - 80% 정도로 감소하고, HDC의 경우에는 40 - 50% 정도로까지 크게 감소하고 있음을 보여주고 있다. 그리고 초기 약 10시간 정도에는 급격한 감소가 나타나지만, 그 이후에는 스핀밀도의 변화가 거의 없다. 앞에서 설명된 바와 같이 a-C : H 에서 O_2 의 침투에 의한 ESR 선폭증가 효과는 신호 높이의 감소를 동반하며, 또 이 경우에 스핀밀도는 아무런 변화가 없다고 알려져 있다[7]. 그러나 그림 3에서는 스핀밀도의 보존이 아닌 스핀밀도의 감소가 뚜렷이 나타나므로, ESR 신호높이의 감소 및 선폭증가는 O_2 침입효과 만이 아니고, 스핀밀도 자체를 감소시키는 다른 효과도 함께 어우러져 있음을 암시한다.

a-C : H에서 스핀밀도가 상온에서 줄어드는 결과는 매우 흥미로운 것이다. Tetrahedral a-C : H (ta-C : H) 박막의 경우 가열온도가 200-300 °C 정도로 높아짐에 따라 스핀밀도가 $6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 에서 $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 정도로 약 20 배 정도 줄어들었다는 보고가 있었는데, 이러한 효과는 C-C network에서 수소의 이동에 의해 dangling bond들이 채워지고 약하게 결합된 sp^2 cluster들이 재구성하는 것으로 설명되었다 [11]. 한편 a-C : H 박막이 공기 중에 노출되었을 때, 공기 중의 H_2O 가 a-C : H 박막으로 침투하여 기존의 이중수소결합된 (dihydride) C-H 결합들을 끊어내고, 다시 박막 내에는 C=O 및 O-H가 새로

형성되는 것이 IR 측정 연구에 의하여 보고된 바 있다[4]. 이 경우 후속적인 수소 확산 및 재배치 결합에 의하여 스핀밀도의 감소가 나타나게 된다. 이 경우 수소가 정확히 어떻게 확산되는지는 잘 연구되어있지 않으나 일반적으로 H가 C-C network에서 움직여나가는 것으로 받아들여진다[11].

만약 공기 중에 노출된 a-C : H 박막의 ESR 신호 높이의 감소 및 선폭증가가 O_2 침입효과 만이 아니고, 스핀밀도 자체를 감소시키는 다른 효과 - 즉 H_2O 침투 및 수소 확산 및 재배치에 의한 것이라면, 보고된 ta-C : H에서의 스핀밀도의 감소는 가열된 열이 수소를 움직여주는 원동력이 되지만[11], 본 결과는 (그림 3) H_2O 침투 결과로 인하여 새로이 떨어져 나오는 수소들이 원인이 되어[4] 상온에서도 수소 확산이 유발되는 것으로 생각될 수 있다.

3.3 진공 중에서의 ESR 신호 변화

공기 중에 노출된 a-C : H 박막으로의 O_2 의 침입의 경우에는 스핀밀도가 변하지 않는다고 보고되었지만[7], 그림 3에서는 스핀밀도의 뚜렷한 감소가 나타나므로, O_2 에 의한 효과를 분리 확인하기 위하여, 증착 후 어느 정도 공기 중에 노출된 a-C : H 박막들을 다시 진공 중에 놓아둘 때 나타나는 ESR 스펙트럼 변화들을 조사하였다.

그림 4(a)는 증착 후 공기 중에 노출된 시간이 각기 다른 4개의 a-C : H 샘플들을 10^{-6} Torr의 진공 중에 다시 놓았을 때 나타나는 ESR 신호 높이의 변화를 보여준다. 여기에서 논의되는 a-C : H 샘플들

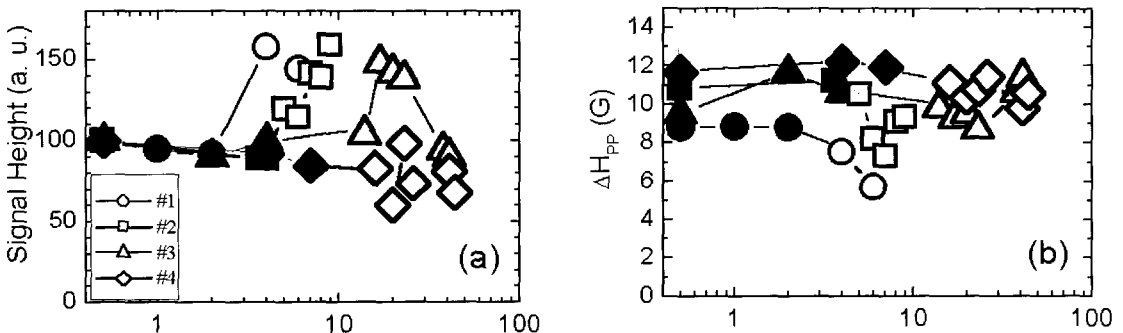


그림 4. 공기 중에 노출된 시간을 달리하여 다시 진공 중에 놓았을 때 나타나는 ESR 신호 크기 (a) 및 선폭의 변화 (b)

은, 처음에는 같은 PLC 증착조건으로 증착되었으나, 진공 chamber로 들어가기 전, 공기 중에 노출된 시간이 서로 다른 4개의 a-C : H 샘플들을 지칭한다. 각 샘플들은 약 2시간-7시간 정도 사이에서 #1, 2, 3, 4 순서대로 공기 중에 노출되어 있다가 다시 진공 chamber 안에 보관되면서 시간 변화에 따른 ESR 측정을 하게 되었다. 여기에서 ESR 측정시 약 15분 정도 공기 중에 놓이게 된다. 본 샘플들은 명목상 PLC와 동일한 증착 조건으로 증착되었으나, 공기 중의 노출시간이 다르므로 해서 진공 중에 놓이기 이전의 초기 산소 함유량, 수분 함유량, 기타 불순 가스 유입량 뿐만 아니라, 이미 유입된 물질들의 샘플 안에서의 반응 진행 정도 등의 차이도 기대된다. 그림 4(a)에서 검은색 기호는 공기 중에 있을 때 측정된 것이고 흰색 기호는 진공 중에 보관 후 측정된 것임을 나타낸다. 그림에서 #1, #2 샘플에서 보여주는 바와 같이 초기 2-3시간 정도 노출된 후 다시 진공 중에 놓였을 때는 신호높이가 충분히 커지는 효과를 보여주나, 그 후 점차로 공기 중에 노출된 시간이 길어질수록, 다시 진공 중에 놓아둔다 할지라도 ESR 신호높이는 결국은 거의 변화되지 않는 결과를 보여준다(#4 샘플). 동시에 그림 4(b)는 같은 샘플들에 대해서 ESR 선평의 변화를 보여주는데, 여기에서도 대기 중에 있던 샘플들이 진공 chamber로 다시 들어가면 선평들이 다시 감소함을 볼 수 있다. 그러나 그림 4(a)에서 신호높이의 경우와 마찬가지로, 초기에는 충분한 감소 효과를 보여주나 그후 점차로 공기 중에 노출된 시간이 길어질수록 다시 진공 중에 놓아둔다 할지라도 선평의 감소가 일어나지 못하는 것을 보여준다.

진공 중에 놓아둠으로써 나타나는 이러한 ESR 신호높이의 증가 및 선평 감소는, 샘플 안의 O₂가 빠져나감으로써 나타나는 것으로 생각된다. 참고로, 공기 중에 있던 a-C : H 박막들을 다시 진공 중에 놓았을 때 신호높이가 커지고 폭이 작아지는 효과는 O₂의 빠져나감에 의한 것으로 설명된 바 있으며 이 경우 스핀밀도의 변화는 없다고 보고 되었다[7]. 그림 4(a)에서 ESR 신호높이가 초기신호보다 1.5배 정도까지 커지는 것은 as-deposited 샘플에 이미 O₂가 어느 정도 이미 유입되어 있을 수 있을 가능성을 제시한다. PECVD 증착시 증착압력 0.1 Torr 정

도를 유지하기 위해서는 roughing pump valve을 충분히 닫아서 가스 배출량을 줄이게 되는데, chamber가 완벽하지 않을 경우 외부에서 유입되는 O₂ 등의 공기 불순물을 완전히 무시할 수 없다. 또한 공기 중 O₂의 a-C : H 박막으로의 침입 속도가 처음에는 매우 클 수 있다고 볼 때, ESR 측정을 위한 처음 공기 중에서의 15분 간 동안은 충분한 산소 침입 효과를 줄 수도 있을 것이다. 한편 그림 4(a), (b)에서 공기 중에 오래 있었던 샘플들 일수록 신호가 복구되는 시간도 길어지는 일면을 보인다. 결국 O₂에 의한 진공 중에서의 신호높이의 증가 및 선평 감소 효과는 시간이 갈수록 제한받고 있음을 나타낸다고 볼 수 있으며, 그러므로 산소의 유출입 정도는 수소 확산에 의한 network 변화의 진행정도와 상관관계가 있다고 볼 수 있다. 또한 일단 공기 중에 놓여진 샘플들을 다시 진공 중에 계속 놓아둔다해도 신호높이와 폭이 시간이 경과함에 따라 어느 정도 다시 원래의 상태로 돌아가는 경향을 보이는데 이것은 이미 침투한 H₂O가 영향을 주어 샘플 내부의 수소 확산 및 재배치가 어느 정도 진행되었을 가능성을 시사한다.

그림 5는 그림 4에서 논의된 a-C : H 샘플들의 스핀밀도 변화를 보여준다. 여기에서 공기 중에 노출된 시간이 비교적 짧고 진공 중에서 다시 충분한 ESR 신호높이의 증가 및 선평감소를 보여주었던

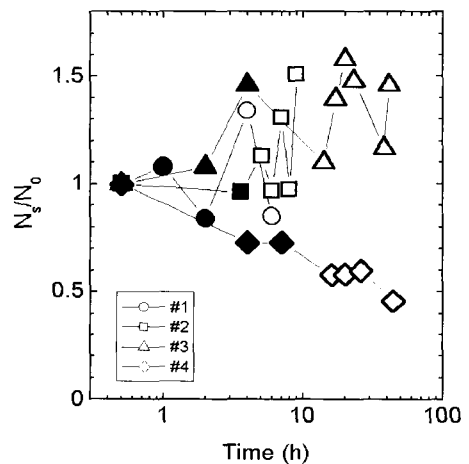


그림 5. 공기 중에 노출된 시간을 달리하여 다시 진공 중에 넣었을 때 나타나는 a-C : H 박막들의 스핀밀도 변화

#1, 2, 3 샘플들은 대체적으로 스핀밀도가 무변화 내지는 약간의 증가 효과를 보여주나, 초기에 공기 중에 노출된 시간이 길어지고 진공 중에서도 신호 변화 효과를 거의 보이지 않은 샘플(#4)은 다시 진공 중에 놓아둔다 할지라도 스핀밀도가 계속 감소함을 보여준다. #4의 경우는 이미 공기 불순물이 충분히 들어가서 H₂O 침투 및 수소 재배치가 충분히 일어난 상태, 즉 샘플에 이미 침투한 H₂O가 충분히 반응을 진행시키고 수소 확산 및 재배치에 의한 스핀밀도 감소가 일어나기 때문으로 볼 수 있다. 그리고 샘플 #1, 2, 3의 경우는 일부 H₂O가 침투했다해도 그 양 및 효과가 스핀밀도의 변화를 뚜렷이 보여주기에는 미미한 것으로 생각된다. 본 결과는 진공 중에서, 즉 H₂O의 침투가 없는 경우에, a-C : H 스핀밀도가 감소하지 않는 것으로부터 H₂O 침투에 의거한 수소 확산의 생각과도 일치함을 보여준다. 또한 앞 그림 4에서 샘플이 진공 중에 놓이게 됨으로써 #1, 2, 3의 경우 산소 퇴출에 의한 ESR 신호 복구 현상이 크게 나타났음에도 불구하고, 그림 5에서는 스핀밀도가 공기 중에서도 진공 중에서 두드러진 차이가 없는 것으로 보아 O₂의 유출입은 스핀밀도 변화와 무관하다고 알려져 있는 것[7]과 일치한다. 그리고 공기 중에 있다가 다시 진공 중에 놓아진 샘플들이 스핀밀도가 일정하지 않고 오히려 약간 증가하는 경향이 있는 것은 초기에 충분히 확산되지 못한 일부 수소 원자들이 진공 중에서 다시 빠져나올 수 있을 가능성도 제시한다. 그리고 여기에서 진공 중의 스핀밀도 측정 편차가 큰 것은 공기 중에서 계속 있을 경우는 process가 꾸준히 계속되나, 진공 chamber 안에서의 역반응시, 공기, 진공 그리고 다시 공기 중에서의 측정이 반복됨으로써 이러한 심한 불안정한 process 들을 거치기 때문일 수도 있다.

그리고 PLC와 HDC에서 수소가 확산되어 스핀밀도가 줄어들면 선편도 역시 커지는데 이것은 a-C : H 증착 직후에 나타나는 고립된 dangling bond가 아닌 새로운 수소 재배치에 의한 cluster 등의 구조가 형성됨으로써 g-value의 분포가 커지게 될 가능성도 제시한다. 또한 HDC에서 특히 스핀밀도 감소가 큰 것은 이러한 ESR 스펙트럼 변화 메커니즘이 수소와 관련된 구조 유연성에 의존하는 것도 추정하게

한다. 한편 DLC에서는 PLC와 HDC에서와 마찬가지로 스핀밀도는 감소하였으나, 반면에 PLC 및 HDC와는 달리 신호높이의 줄어들이 적고 선편도 오히려 조금 감소한 것은, DLC의 경우 다른 스핀밀도 감소 메커니즘을 가질 가능성도 있으며, 혹은 DLC는 일반 a-C : H과 다른 스핀의 기원을 갖고 있는 것과 [1] 관련되어 있을 가능성도 배제할 수 없다.

결론적으로 본 실험 결과는 다음과 같이 설명되었다. 먼저 공기 중에서 a-C : H 박막의 스핀밀도의 감소는 공기 중의 H₂O의 침투 및 후속적인 수소의 확산 및 재분배 결합에 의한 것으로 간주되었다. 그리고 O₂에 의한 ESR 신호높이 및 선편도의 변화는 스핀밀도 변화와는 무관하며 주로 샘플 network이 재편성되기 이전 초기에 일어난다.

4. 결 론

a-C : H 박막이 공기 중에 노출되었을 때 시간이 지남에 따라서 박막의 특성에 따라 ESR 신호높이의 감소와 선편의 넓어짐이 일어날 수 있는 것이 관찰되었다. 이러한 변화는 공기 중에서 상온에서도 스핀밀도가 40-80% 정도로 감소되는 결과를 수반하였다. 그리고 수 시간 정도 공기 중에 놓인 샘플들을 다시 진공 중에 놓았을 때 ESR 신호높이는 다시 증가하고 선편은 다시 감소하였으며, 이러한 효과는 샘플이 공기 중에 노출된 시간이 길어질수록 감소하였다.

공기 중에서의 스핀밀도의 감소는 공기 중의 수분이 a-C : H 박막으로 침투되고 후속적인 수소의 확산 및 재배치에 의하여 나타나는 것으로 추정되었으며, 진공 중에서의 신호 변화는 산소가 샘플에서 빠져나감에 기인하는 것으로 생각되었다. 결과적으로 공기 중에서의 ESR 신호높이의 감소 및 선편의 증가는 H₂O 침입에 의해 유발된 스핀밀도의 감소와 함께 O₂ 침입에 의한 효과가 함께 어우러져 나타나지는 것으로 추정되었다.

참 고 문 헌

- [1] Y. O. Cho, J. M. Cho, W. J. Yun, O. H. Cha, E. K. Suh, K. H. Yu, S. C. Yu, and J. K. Lee,

- Diamond Relat. Mater. **11**, 1848 (2002).
- [2] K. M. Krishna, H. Ebisu, K. Hagimoto, Y. Hayashi, T. Soga, T. Jimbo, and M. Umeno, Appl. Phys. Lett. **78**, 294 (2001), and references therein.
- [3] N. Ohtani, M. Katsuno, and T. Futagi, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1539 (1991).
- [4] D. P. Manage, J. M. Perz, F. Gaspari, E. Sagnes, and S. Zukotynski, J. Non-Cryst. Solids **270**, 247 (2000).
- [5] J. Gonzalez-Hernandez, R. Asomoza and A. Reyes-Mena, Solid State Commun. **34**, 15 (1980).
- [6] A. Sadki, Y. Bounouh, M. L. Theye, J. Bardeleben, J. Cernogora and J. L. Fave, Diamond Relat. Mater. **5**, 439 (1996).
- [7] M. Hoinkis, E. D. Tober, R. L. White, and M. S. Crowder, Appl. Phys. Lett. **61**, 2653 (1992).
- [8] Y. Deguchi, J. Chem. Phys. **32**, 1584 (1960).
- [9] K. Aasmundtveit, F. Genoud, E. Houze, and M. Nechtschein, Synth. Met. **69**, 193 (1995).
- [10] E. Houze and M. Nechtschein, Synth. Met. **84**, 947 (1997).
- [11] N. M. J. Conway, A. Ilie, J. Robertson, W. I. Milne, and A. Tagliaferro, Appl. Phys. Lett. **73**, 2456 (1998).