

Al이 도핑된 ZnO 소재의 PLD 박막 두께 변화가 특성에 미치는 영향

빈민욱¹, 배기열¹, 박미선¹, 이원재^{1,a}

¹ 동의대학교 나노공학과, 전자세라믹스센터

Effect of Thickness on the Properties of Al Doped ZnO Thin Films Deposited by Using PLD

Min-Wook Pin¹, Ki-Ryeol Bae¹, Mi-Seon Park¹, and Won-Jae Lee^{1,a}

¹ Department of Nano Engineering and Electronics Ceramics Center, Dong-Eui University, Busan 614-714, Korea

(Received January 24, 2011; Revised May 22, 2011; Accepted May 31, 2011)

Abstract: AZO (Al doped ZnO) thin films were deposited on the quartz substrates with thickness variation from 25 to 300 nm by using PLD (pulsed laser deposition). XRD (x-ray diffractometer), SPM (scanning probe microscopy), Hall effect measurement and uv-visible spectrophotometer were employed to investigate the structural, morphological, electrical and optical properties of the thin films. XRD results demonstrated that films were preferentially oriented along the c-axis and crystallinity of film was improved with increase of film thickness. As for the surface morphologies, the mean diameter and root mean square of grains were increased as the film thickness was increased. When the film thickness was 200 nm, the lowest resistivity of $4.25 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ obtained with carrier concentration of $6.84 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ and mobility of $21.4 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$. All samples showed more than 80% of transmittance in the visible range. Upon these results, it is found that the samples thickness can affect their structural, morphological, optical and electrical properties. This study suggests that the resistivity can be improved by controlling film thickness.

Keywords: Transparent conducting oxide, Al doped ZnO, Thickness, PLD

1. 서 론

평판디스플레이, LED, 터치패널, 태양전지와 같은 광전소자에서 중요한 역할을 하는 투명 전도막은 현대 사회의 정보통신, 디스플레이, 에너지 산업의 발달에 따라 성능향상, 생산비용 절감 및 신소재 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [1-3]. 이러한 투명 전도막은 우수한 전기전도성과 낮은 저항($1 \sim 5 \times$

$10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$) 그리고 가시광선 영역에서의 높은 광 투과율을(80% 이상) 가지는 재료로써 현재 In_2O_3 에 Sn을 도핑한 ITO가 널리 쓰이고 있다. 낮은 저항과 높은 투과율을 가지는 ITO의 주 재료인 In은 독성을 가지고 있고 수요에 비해 적은 매장량으로 인한 고갈이 큰 문제로 대두되고 있으며 매우 높은 가격대를 형성하고 있는 단점을 가지고 있다 [4]. 이로 인해 대체 물질로 주목받고 있는 재료 중의 하나인 ZnO는 광학적으로 투명한 특성 외에도 가격이 저렴하고 뛰어난 열적, 화학적 안정성을 가지며, 인체에 무해한

a. Corresponding author; leewj@deu.ac.kr

친 환경적인 재료라는 장점을 가진다. 이러한 ZnO는 대칭 육방정계(hexagonal)의 würtzite 구조를 가지는 II-VI족 화합물 반도체 재료로써 도핑을 하지 않은 상태에서도 결정학적인 이방성과 비화학양론적 결합 구조에 의해 n-type 반도체 특성을 가지며, Al, Ga, In 등의 III족 원소를 도펀트로 첨가해주면 우수한 전기전도성과 가시광선 영역에서 높은 투과율을 가지는 투명 전도성 박막을 제조할 수 있는 것으로 알려져 있다 [5-8]. 특히 Al을 도핑한 AZO는 저온 공정이 가능하며 다른 도펀트 재료에 비해서 가격이 저렴하다는 장점으로 인해 ITO를 대체할 유망한 재료로 주목받고 있다 [9]. 지금 까지 보고된 AZO 투명 전도막의 증착은 증발법, 스퍼터링법, 펄스레이저 증착법, 원자층 박막 증착법, 분무열분해법, 졸겔법, 화학적 기상 증착법 등이 사용되고 있다 [10-16]. 이 가운데 펄스레이저 증착법은 고출력의 펄스 레이저를 사용하므로 증착속도가 빠르고 비교적 낮은 온도에서 증착이 가능하며 고품질의 박막을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 산소 분압의 조절이 쉽고, 타겟의 조성에 근접한 박막을 만들 수 있다는 장점이 있다 [17]. AZO가 투명 전도성 박막으로 ITO를 대체하기 위해서는 다양한 공정장비와 공정변수에 대한 연구가 이루어져야 한다. 하지만 두께에 따른 AZO 박막의 전기적 특성 변화에 대한 연구는 상대적으로 도핑농도, 기판의 종류와 온도 및 증착압력에 대한 연구에 비해서는 보고된 바가 적으며, 특히 펄스 레이저 증착법(PLD)을 사용한 AZO 박막의 두께에 따른 전기적 특성변화에 대한 연구는 소수에 불과하다 [18,19]. 본 연구에서는 PLD를 사용하여 수정 기판위에 AZO 투명 전도막의 증착을 시도하였으며, 다양한 두께변화(25-300 nm)에 따른 구조적, 전기적, 광학적 특성 및 표면형상 분석을 실시하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험 장치

AZO (3 at.%) 타겟을 제작하기 위해 ZnO 분말 (high purity chemicals, 99.999%, 1 μ m)과 Al₂O₃분말 (high purity chemicals, 99.99%, 1 μ m)을 원료로 하여 정해진 양을 플라스틱 용기에 에탄올 및 불과 함께 넣고 24시간 동안 습식 볼 밀링(ball milling)을 하였다. 볼 밀링 이후 24시간 동안 자연건조를 하고 다시

Table 1. Deposition condition of AZO thin films prepared by PLD.

Parameter	Condition
Target	AZO (3 at.%)
Substrate	Quartz
Pulse energy	200 mJ
Pulse repetition	5 Hz
T-S distance	45 mm
Temperature	150°C
Base pressure	3.0×10 ⁻⁶ Torr
Working pressure	3 mTorr
Thickness	25 nm - 300 nm

4시간 동안 80°C의 오븐에서 건조하였다. 디스크 형태의 타겟을 얻기 위해서 700 kg/cm²의 힘으로 일축 가압성형을 하고, 24,000 kg/cm²의 힘으로 정수압 성형(cold isostatic pressing)을 실시하였다. 성형체를 전기로를 이용하여 1,200°C에서 6시간 동안 소결하여 디스크 형태의 직경 1 inch의 AZO 타겟을 얻었다. 제작된 AZO 박막은 KrF 엑시머 펄스 레이저(Lambda Physik COMPexPro 110, λ = 248 nm τ = 20 ns)를 사용하여 레이저 ablation 방법으로 제작하였다. 레이저는 45° 각도로 타겟에 조사 시켰고 펄스 에너지와 반복 횟수는 각각 200 mJ과 5 Hz로 설정 하였다. 챔버 내부의 초기 진공은 TMP (turbo molecular pump)를 이용하여 3.0×10⁻⁶ Torr로 형성하였다. 기판과 타겟의 거리는 45 mm로 조절하였으며 AZO 타겟은 화학양론적인 박막의 증착을 위해서 3 rpm의 속도로 회전시켰다. 막 두께에 따른 AZO 박막의 특성변화를 조사하기 위해서 기판의 온도를 150°C, 산소분압을 3 mTorr로 고정하고 증착시간의 변화를 통해서 25 nm에서 300 nm 까지 증착하였으며, 표 1에는 AZO 박막의 제작 조건을 나타내었다.

2.2 분석 장치

각각의 조건에 따라 제작된 박막의 두께는 절단면을 전계방출 주사전자 현미경 (Quanta 200 FEG, FEI COMPANY)을 사용하여 측정하였다. 결정구조는 X선 회절분석 장치 (Cu-K α radiation with λ = 1.5406 Å, X'pertPRO, PANalytical, Netherlands)를 사용하여 $\theta - 2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$ 구간에서 분석하였다. 표면 조도 및 결정립 크기는 주사 탐침 현미경 (SPA-400,

Seiko Instruments)의 DFM (dynamic force microscopy) 모드에서 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 범위를 측정 하였다. 전기적 특성은 홀 효과 측정 시스템(HEM-2,000, EGK Corporation)을 사용하여 Van der pauw 법으로 상온에서 실시하였다. 광학적 특성은 분광광도계 (spectro photometer, Vary-5, Australia)를 사용하여 가시광선 영역에서 박막의 투과율을 측정 하였으며, 측정결과를 통해 박막의 밴드갭을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

PLD를 사용하여 제작된 AZO 박막의 절단면을 전계방출 주사전자 현미경(FE-SEM)을 사용해서 두께를 확인 하였으며, 절단면을 그림 1에 나타내었다. 제작된 박막은 증착시간에 따라 각각 25, 50, 100, 200, 300 nm의 두께를 가졌다.

그림 2에는 150°C , 3 mTorr의 압력에서 수정 기판 위에 다양한 두께로 제작한 AZO 박막의 XRD 회절 패턴을 나타내었다. 모든 회절 패턴에서 Al과 관련된 peak를 찾을 수 없었으며, 두께와는 상관없이 모두 표준 ZnO의 회절 각도($2\theta = 34.45^\circ$) 근처에서 peak이 발견되었다. 이것으로 제작된 박막은 c축 방향으로 우선방위 성장했음을 알 수 있다. 박막의 두께가 두꺼워질수록 회절강도가 증가 하였으며, 25 nm에서 300 nm까지 박막의 두께가 두꺼워질수록 제작된 박막의 2θ peak의 위치가 $33.88^\circ \sim 34.28^\circ$ 까지 변화하였다. 표준상태 ZnO의 2θ peak는 34.45° 이며, 박막이 두꺼워 질수록 표준상태 ZnO의 격자 간격에 가까워진다는 것을 알 수 있다. S. Hayamizu *et al.* 등의 연구결과에 따르면 비정질 glass 기판위에 증착된 ZnO는 얇은 박막 일수록 기판으로부터 큰 응력을 받는다고 하였다 [20]. 따라서 제작된 AZO 박막은 비정질 수정 기판위에 증착되었기 때문에 큰 응력을 받아 표준 상태의 ZnO 보다 낮은 각도에서 2θ peak이 관찰된 것으로 여겨진다.

그림 3에는 두께 증가에 의한 표면 형상 및 거칠기의 변화를 관찰하기 위해 수정 기판위에 다양한 두께로 제작된 AZO 박막의 SPM (scanning probe microscopy) 이미지를 나타내었으며, 정확한 표면 거칠기 및 평균 결정립 크기를 표 2에 나타내었다. 박막의 형상을 살펴보면 얇은 박막의 경우, 수직방향으로 주로 성장하는 것처럼 보이며, 점차 박막이 두꺼워 짐에 따라 수평 방향으로도 성장하는 것이 보인다. 이것으로 박막의 성장을 핵생성 단계(25 nm), 수직성장

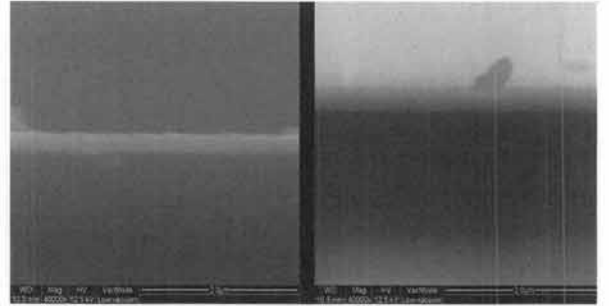


Fig. 1. Cross section image of AZO thin films with thickness of 200 nm(left), 300 nm(right).

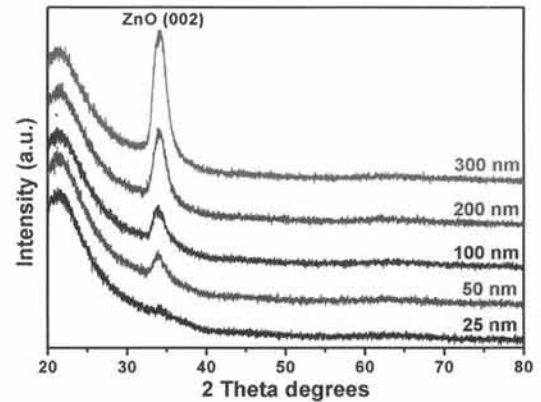


Fig. 2. XRD patterns of AZO thin films on quartz substrate as a function of thickness.

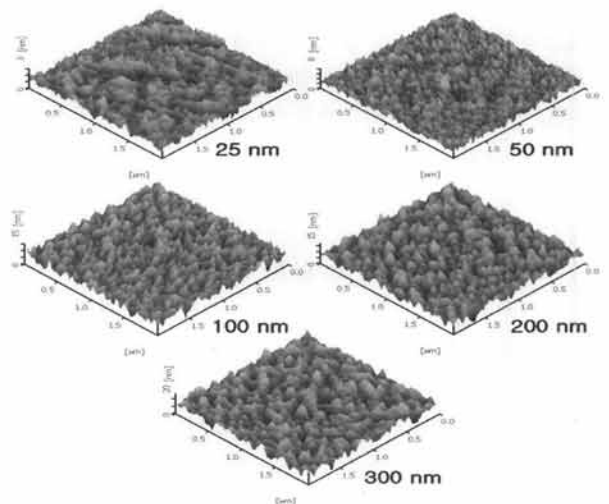


Fig. 3. SPM image of AZO thin films on quartz substrate as a function of thickness.

Table 2. RMS and grain's mean diameter of AZO thin films on quartz substrate as a function of thickness.

Thickness (nm)	25	50	100	200	300
RMS (Å)	3.88	6.94	12.5	18.9	34.2
Mean Diameter (nm)	0.78	1.18	2.02	3.97	7.52

단계(50, 100 nm), 수평성장 단계(200, 300 nm)로 나눌 수 있는데 이러한 성장단계 변화는 박막의 두께 증가에 따른 응력의 감소에 의한 것이라 추정된다 [18,21]. 앞서 XRD 회절 패턴에서 나타났던 기판과 박막의 응력에 따른 격자 간격의 변화와 SPM 이미지에서 나타나는 표면형상의 변화는 S. Hayamizu et al. 등의 연구 결과와도 일치하는 양상을 보인다 [18,20,21]. 제작된 박막은 25 nm에서 300 nm까지 박막의 두께가 증가함에 따라 RMS (root mean square) 값이 3.88 Å에서 34.2 Å까지 증가하는 것을 알 수 있으며, 이는 박막의 입자 크기가 커지므로 RMS 값도 함께 증가한 것으로 볼 수 있다 [18].

제작된 AZO 박막의 전기적 특성의 분석을 위해 홀 효과 측정 시스템을 사용하였으며, 측정 결과는 그림 4에 나타내었다. 캐리어 농도는 25 nm 두께의 박막에서는 $2.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 로 나타났으며, 박막이 두꺼워질수록 급격하게 증가하기 시작해서 100 nm의 두께에서는 $6.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 으로 3배 이상의 값이 나타났다. 하지만 100 nm 이후 200, 300 nm의 박막에서는 각각 6.7, 6.84, $6.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 의 비슷한 값을 보이며, 일정 두께 이상에서는 큰 편차를 보이지 않았다. 얇은 박막에서 낮은 캐리어 농도 값이 나타나는 것은 기판으로부터 받는 큰 응력에 의해 계면에서 형성된 다수의 결함 때문이며, 많은 수의 캐리어들은 이러한 결함에 의해 갇히게 되어 얇은 박막에서는 낮은 캐리어 농도가 나타나는 것으로 보여진다 [18,20]. 이동도는 25 nm에서 $8.55 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$ 로 나타났으며, 박막의 두께가 두꺼워 질수록 증가하였다. 하지만 이동도의 증가 폭은 박막이 두꺼워질수록 둔화되며, 200 nm 이후에는 약 $21.4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$ 정도에서 일정한 값을 가지는 것으로 나타났다. 제작된 박막의 비저항은 25 nm에서 $3.63 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ 로 나타났으며, 박막의 두께가 두꺼워질수록 낮은 비저항을 가지는 것을 알 수 있다. 200 nm의 박막에서 $4.25 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ 의 가장 낮은 비저항이 나타났으며, 300 nm의 박막은 200 nm의 박막보다

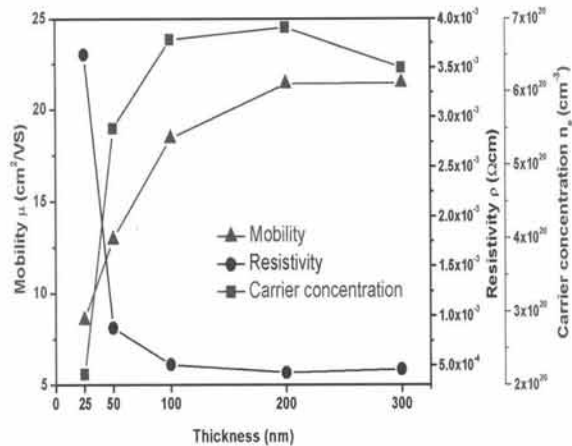


Fig. 4. The hall mobility(μ), resistivity(ρ) and carrier concentration(n) of AZO thin films on quartz substrate as a function of thickness.

약간 높은 $4.61 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ 의 비저항을 지녔다. 박막의 표면 거칠기가 클수록 박막의 부피당 비표면적이 커지며, 표면적이 커질수록 산란이 일어날 확률이 증가한다 [22]. 또한 결정립계는 전자의 이동에 방해물로 작용하여 산란을 유발하며, 이동도에 영향을 미치기 때문에 다수의 결정립계는 높은 비저항을 가지게 한다 [23]. 따라서 박막의 두께가 증가할수록 결정립은 커지고 결정립계는 감소하지만, 그에 따라 표면 거칠기도 증가하게 된다. 200 nm의 박막은 RMS 값의 증가로 인한 산란보다 결정립의 성장으로 인해 감소한 결정립계에 의해 더 낮은 비저항을 가지는 것으로 보여진다 [24]. 따라서 박막의 전기적 특성을 결정하는 것에는 표면 거칠기와 결정립의 크기가 중요한 역할을 하는 것으로 판단되며, 두께의 조절을 통해서 서로 상반되는 두 가지 인자를 적절하게 제어하면 보다 두꺼운 박막보다 낮은 저항을 가지는 얇은 박막을 만들 수 있을 것이라 생각된다 [22].

AZO 박막의 광학적 특성의 분석을 위해 분광광도계를 사용하여 200-800 nm의 파장범위에서 투과율을 측정하였고, 파장범위에 따른 투과율 곡선을 그림 5에 나타내었다. 측정된 모든 박막은 가시광선 영역에서 80% 이상의 투과율 가지는 것을 확인할 수 있었다. 25 nm와 50 nm의 박막에서는 얇은 두께로 인해 다른 박막들 보다 자외선 영역에서 높은 투과율을 보였으며, 100 nm이상의 박막에서는 두께에 의한 간섭효과로 인해 파형의 스펙트럼이 관찰되었다.

그림 6에는 제작된 AZO 박막의 흡수단에서 외삽

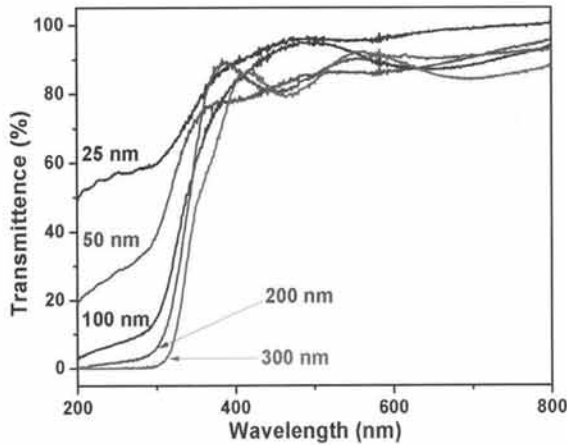


Fig. 5. Optical transmission spectra of AZO thin films on quartz substrate as a function of thickness.

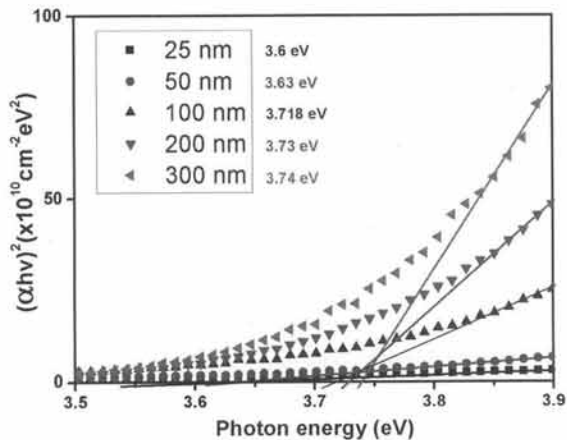


Fig. 6. The calculation method of band gap energy by the linear fitting of the relative absorption edge of AZO thin films on quartz substrate as a function of thickness.

법을 이용해서 계산한 밴드갭 에너지를 나타내었다.

투과율 스펙트럼의 흡수단 근처에서 나타나는 반사율은 무시할 수 있을 정도로 작기 때문에 광투과율은 (1)식과 같이 쓸 수 있다.

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \tag{1}$$

α = 흡수 계수, t = 박막의 두께, T = 투과율

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g) \tag{2}$$

hv = 입사 광자의 에너지, E_g = 밴드갭, A = 상수

밴드갭 에너지는 (2)식에 나타낸 Tauc 접근모델을 사용하여 구할 수 있으며, x축을 입사광자의 에너지 (eV), y축을 흡수 계수 $(\alpha hv)^2$ 로 나타낸 다음 흡수단에 접선을 그어 흡수 계수가 0이 되는 값으로 나타내었다 [25,26]. 계산된 밴드갭은 박막의 두께가 두꺼워질수록 점차 값이 증가 하였으며, 3.6 eV에서 3.74 eV 사이에서 나타났다. 이러한 밴드갭 에너지의 경향성은 Burstein-Moss effect로 설명할 수 있다 [27].

Burstein-Moss effect는 n-type 반도체에서 캐리어의 농도가 증가할 때, 밴드갭 에너지가 같이 증가하는 것을 말한다. 얇은 박막은 두꺼운 박막보다 기판으로부터 큰 응력을 받게 되며 이때, 계면에서 생겨난 결함들이 캐리어를 가두게 된다. 따라서 감소한 캐리어 농도에 의해 얇은 박막은 낮은 밴드갭 에너지를 가지는 것으로 보여지며, 박막이 두꺼워질수록 밴드갭 에너지가 증가한 것으로 생각된다. 이는 앞서 100 nm이상의 두께를 가지는 박막들이 홀 효과 측정을 통해서 공통적으로 $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 정도의 캐리어 농도를 보여준 결과와 유사한 경향성을 보인다.

4. 결 론

본 실험에서는 PLD를 이용하여 수정 기판위에 AZO 박막을 제작하여 두께의 변화에 따른 구조적, 형상학적, 광학적 및 전기적 특성을 조사하였다. 제작된 모든 박막은 c축으로 우선방위 성장을 하였으며, 가시광 영역에서 80% 이상의 투과율을 보였다. 박막의 두께가 증가할수록 X선 회절강도, 결정립크기 및 표면 거칠기가 증가하였으며 특히 결정립의 크기와 표면 거칠기는 박막의 비저항을 결정하는 중요한 요소로 보여진다. 제작된 AZO 박막들 중에서 200 nm의 박막은 $4.25 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항과 3.74 eV의 밴드갭 에너지 및 가시광선 영역에서 약 88%의 투과율을 가지므로 투명 전도막 으로 사용하기에는 충분한 특성을 가지고 있다고 판단되어 진다. 하지만 실용화에 앞서 PLD는 대량생산 공정에 적합하지 않고 AZO는 취약한 내열성 및 내습성 등의 문제가 아직 해결되지 않고 있으므로 추가적인 연구를 통해 개선되어야 할 것이다.

감사의 글

본 논문은 2010년도 동의대학교 교내연구비(2010AA193)에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- [1] B. Y. Oh, M. C. Jeong, T. H. Moon, W. Lee, J. M. Myoung, J. Y. Hwang, and D. S. Seo, *J. Appl. Phys.*, 99, 124505 (2006).
- [2] M. Berginski, J. Hüpkes, W. Reetz, B. Rech, and M. Wuttig, *Thin Solid Films*, 516, 5836 (2008).
- [3] X. Jiang, F. L. Wong, M. K. Fung, and S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 83, 1875 (2003).
- [4] D. Xu, Z. Deng, Y. Xu, J. Xiao, C. Liang, Z. Pei, and C. Sun, *Phys. Lett.*, A346, 148 (2005).
- [5] S. Fay, U. Kroll, C. Bucher, E. V. Sauvain, and A. Shah, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 86, 385 (2005).
- [6] H. Kim, J. S. Horwitz, W. H. Kim, A. J. Mäkinen, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, *Thin Solid Films*, 420, 539 (2002).
- [7] J. Nomoto, M. Konagai, K. Okada, T. Ito, T. Miyata, and T. Minami, *Thin Solid Films*, 518, 2937 (2010).
- [8] T. Minami, T. Yamamoto, Y. Toda, and T. Miyata, *Thin Solid Films*, 373, 189 (2000).
- [9] A. I. Ali, C. H. Kim, J. H. Cho, and Bog. G. Kim, *J. Korean Phys. Soc.*, 49, 652 (2006).
- [10] D. R. Sahu, S. Y. Lin, and J. L. Huang, *J. Microelectron.*, 38, 245 (2007).
- [11] J. W. Kim, D. K. Lee, and H. B. Kim, *J. KIEEME* 24, 177 (2011).
- [12] Y. Liu and J. Lian, *Appl. Surf. Sci.*, 253, 3727 (2007).
- [13] P. Banerjee, W. J. Lee, K. R. Bae, S. B. Lee, and G. W. Rubloff, *J. Appl. Phys.*, 108, 43504 (2010).
- [14] A. F. Aktaruzzaman, G. L. Sharma, and L. K. Malhotra, *Thin Solid Films*, 198, 67 (1991).
- [15] H. M. Zhou, D. Q. Yi, Z. M. Yu, L. R. Xiao, and J. Li, *Thin Solid Films*, 515, 6909 (2007).
- [16] A. Martin, J. P. Espinos, A. Justo, J. P. Holgado, F. Yubero, and A. R. Gonzalez-Elise, *Surf. Coat. Technol.*, 151, 289 (2002).
- [17] H. Kim, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Murata, Z. H. Kafafi, C. M. Gilmore, and D. B. Chrisey, *Thin Solid Films*, 377, 798 (2000).
- [18] B. Z. Dong, G. J. Fang, J. F. Wang, W. J. Guan, and X. Z. Zhao, *J. Appl. Phys.*, 101, 033713 (2007).
- [19] A. Suzuki, M. Nakamura, R. Michihata, T. Aoki, T. Matsushita, and M. Okuda, *Thin Solid Films*, 517, 1478 (2008).
- [20] S. Hayamizu, H. Tabata, H. Tanaka and T. Kawai, *J. Appl. Phys* 80, 787 (1996).
- [21] H. W. Liang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, J. F. Yan, B. H. Li, J. Y. Zhang, Y. C. Liu, and X. W. Fan, *J. Cryst. Growth*, 278, 305 (2005).
- [22] S. S. Lin and J. L. Huang, *Ceram. Int.*, 30, 497 (2004).
- [23] B. S. Kim, E. K. Kim, H. I. Kang, K. I. Lee, T. Y. Lee, and J. T. Song, *J. Korean Vac. Soc.*, 16, 105 (2007).
- [24] B. K. Shin, T. I. Lee, K. I. Park, K. J. Ahn, and J. M. Myoung, *J. Kor. Mater. Res.*, 20, 47 (2010).
- [25] S. H. Cho, *J. KIEEME*, 20, 932 (2007).
- [26] J. Y. Jung and S. H. Cho, *J. KIEEME*, 23, 280 (2010).
- [27] B. E. Semelius, K. F. Berggrea, Z. C. Jin, I. Hamberg, and C. G. Granqvist, *Phys. Rev.*, B37, 10244 (1988).