

# Printer 용 a-Si:H 감광체의 연구동향

梁 洪 根

(三星半導體通信綜合(研)先任研究員)

차 레

1. 서 론
  2. a-Si:H 감광체의 제조방법
  3. a-Si:H 감광체의 문제점과 연구동향
    - 3.1 대전성 향상
    - 3.2 표면 내구성의 강화
    - 3.3 근적외영역에서의 광민감도 개선
    - 3.4 대량생산을 위한 고속 성막기술
  4. 결 론
- 참고문헌

## 1. 서 론

최근 비충격식 프린터(non-impact printer)로서 광주사(laser scanning) 기술과 전자사진기술(electrophotography)을 결합한 광프린터(laser printer, LED printer, LCS printer)제품이 O.A 기기의 다양화와 더불어 크게 증가하는 추세이다.<sup>1)</sup> 이들중 가스나 반도체를 사용하는 laser printer는 인자품질이 우수하여 그림이나 한자출력에 적당하고 인쇄의 다양성(일반용지사용, 고속인쇄, overlay인쇄, 여러문자의 동시인쇄등) 및 소음이 거의 없다는 장점이 있으나 가격이 비싸고 자주 보수를 해야하며 신뢰성이 낮다는 단점이 있어 이의 개선을 위해 노력하고 있다.

laser printer의 구성은 기구부, 전기광학부, 제어부, 광 전자사진부등으로 나눌 수 있는데 전자사진부의 인쇄과정은 PPC(plain paper copier)의 그과정과 거의 비슷하나 노광(exposure)을 laser주사에 의하는 것이 다르다.<sup>2)</sup> 그림1에는 전자사진의 기본 원리를 나타낸 것인데 평가된 단점은 주로 감광체(그림1의 photorecepotor)에서 특성열화(degradation)가 그 원인이 되고 있다. 감광체의 수명을 결정하는 열화는 전기광학적 특성의 열화(대전성저하, 암감쇠증가, 분광감도저하, 잔류전위증가등), 화학적 특성의 열화(열, 습기, 코로나방전으로  $O_3^-$ ,  $NO_2^-$ 등의 화학 물질에 의한 변질과 결정화등), 기계적 특성

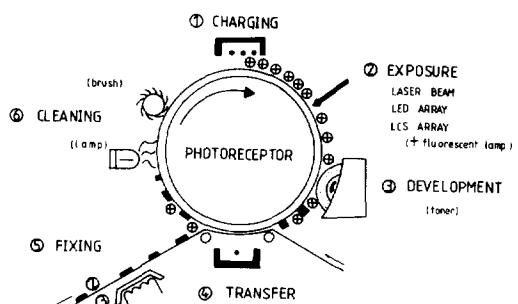


그림1. 광 printer의 인쇄원리

의 열화(감광체표면의 마모나 손상등)로 미시적으로 볼때 감광체에서의 trap증가, 공간전하의 누적, 전극으로부터의 전하주입, 전하이동도의 감소등에 의해 생긴다.

반도체 laser용 감광체는 현재 PPC에서 사용되는 재료를 laser 발진파장(750~830 nm)에 감광도를 높게 개량하여 사용하고 있고 a-Si:H 감광체는 점차 성능 개선후 대체될 전망이다.

표1에는 각종 laser printer용 감광체를 비교 분석한 것이다. PPC에서 주류를 이루고 있는 a-Se계(a-As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>,<sup>3)</sup> a-Se<sub>90</sub>Te<sub>10</sub><sup>4)</sup> 또는 a-Se-As-Te<sup>5)</sup> 등)는 장파장영역 특성 개선이 진행되고 있으나 CdS나ZnO—수지분산계와 같이 독극물이고 균적외영역에서 분광감도가 높지 못하여 장래 수요는 적을 것으로 예상하고 있다. 또 P-VK-TNF를 비롯한 OPC(organic photoconductor)<sup>6)</sup>는 우수한 전자사진 특성을 보이고 가격, 성능면에서 소형 광프린트에 많이 채용되고 있거나 마모가 심해 2만매 정도 인쇄후에 교체해야 하는 단점이 있다. 표1에 비교한 바와 같이 a-Si:H감광체는 개선후의 제반 특성이 a-Se계와 OPC의 결점을 해결할 수 있을 것으로 보이며 제조가격을 낮추기만 하면 laser printer용 감광체의 주류가 될 것으로 전망된다.

본고에서는 laser printer의 여러 구성부분 중 화질과 직접 관련된 감광체재료의 부분에 초점을 두는 한편 새로운 재료의 응용으로서 다양한 실험과 개선을 하고 있는 반도체 laser printer용 a-Si:H감광체의 기술동향과 문제점을 살펴보고 향후 개발방향을 기술하고자 한다.

## 2. a-Si : H 감광체의 제조방법

a-Si:H감광체는 대개 Al원통형 기판에 두께 10 μm 이상을 sputtering법<sup>7,8)</sup> 글로우 방전 분해법,<sup>9,10)</sup> 광CVD법<sup>11)</sup> 등으로 제조하고 있는데 sputtering법으로 제조한 막은 특성이 열등하므로 대부분 글로우 방전분해법으로 막을 형성하거나 최근에는 광CVD법으로 연구가 진행중이다.

현재 많이 사용하는 글로우 방전분해 법에는 그림2(A),(B)에 개략적으로 나타낸 바와같이 inductively coupled system<sup>9)</sup>과 capacitively coupled system<sup>10)</sup>의 2가지 방법이 있는데 (A)의 경우가 성막속도가 빠른 것으로 알려져 있고 막 형성 변수는 표2에 나타난 바와 같이 R.F전력, 가스압력, 가스유량, 기판온도 등이다.

가스는 주로 Ar이나 H<sub>2</sub>에 희석한 SiH<sub>4</sub>에 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, PH<sub>3</sub>로 doping가스를 섞고 MFC로 가

표 1. 각종 Laser Printer용 감광체의 특성비교

감광체		a-Se계	ZnO(CdS)-수지분산계	OPC계	( ) 안은 개선후
전기 공학적	대 전극 성	—	+ (-)	—	+, —
	가시역분광감도	○	○	○	○
	근적외역분광감도	×	×	○	○(○)
	대 전성	○	○	○	△(○)
	암 저항	○	○	○	△(○)
기계적	경 도	△	○	×	○
	인쇄 매수	~10만	~10만	~ 2 만	반영구적
	내 열성	×	○	○	○
화학적	내 습성	○	△	○	△(○)
	무해독성	×	×	△	○
	제조방법	전공증착	혼합·분산·도포·건조	방전분해	
기술적	막 두께	-50 μm	10~15 μm	10~15 μm	10~25 μm
	제조Cost	△	○	○	×
	장래수요	×	×	○	○

(○ ○ △ ×의 순으로 만족도를 표시)

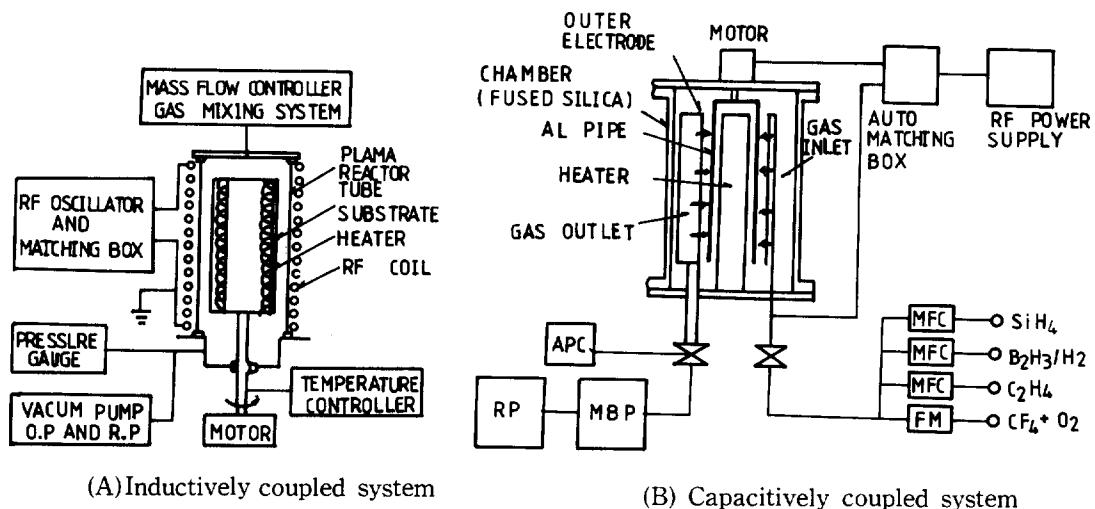


그림2. 글로우 방전분해법에 의한 a-Si : H막의 개략적 제조장치

스랑이 조절되어 반응로 안으로 넣은 후 plasma 상태에서 막 형성이 되게 한다. 한편 성막중의 plasma상태는 주로 mass spectroscopy로 관찰하여 제어 하며 제조된 a-Si:H막의 형태는 IR spectrum으로 측정한다.

### 3. a-Si : H 감광체의 문제점과 연구 동향

a-Si:H감광체가 이상적인 전자사진 특성을 가지기 위해서는 앞서 지적한 대전성과 암감쇠, 표면열화, 분광감도, 양산화 및 제조가격의 문제

표 2. a-Si : H의 성막조건변수

Parameter	Range
RF power (13.56MHz)	0.1~5.0kW
Pressure (Back) (Gas)	$10^{-6} \sim 10^{-7}$ Torr 0.7 ~ 1.0 Torr
Flow rate $\text{SiH}_4$ (10% in $\text{H}_2$ ) $\text{B}_2\text{H}_6$ or $\text{PH}_3$ (40ppm in $\text{H}_2$ )	50~300 sccm 10~100 sccm
Deposition rate	150~300A/min
Substrate temperature	150~250°C
Thickness	10~50 $\mu\text{m}$

를 해결해야 한다. 이하 현재까지의 개량 연구를 중심으로 고찰하고자 한다.

#### 3.1 대전성 향상

그림3은 a-Si:H 감광체의 시간에 따른 전형적인 표면전위의 변화를 나타낸 것이다. a-Si:H감광체가 광민감도를 크게 갖도록 하기 위해서는 암감쇠를 최대한 억제해야 한다. 즉 전극부에서의 전하 주입을 방지하여 감광체 막전체를 전하 결핍 상태로 만들고 광에 의해 발생된 전하를 유효하게 사용하도록 해야 한다.

코로나 방전에 의해 감광체 표면에 대전된  $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  정도되는 표면전하의 이완주기 (relaxation time:  $\tau_r$ )는  $\tau_r = \epsilon\epsilon_0\theta > \tau_p$  ( $\theta$ :감광체의 비

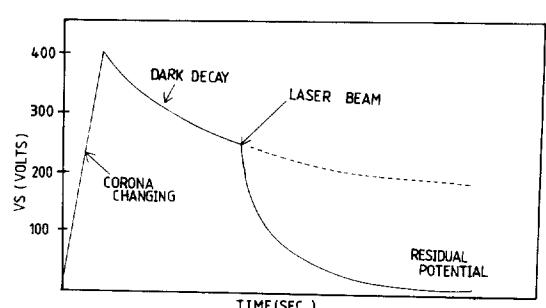


그림3. 감광체의 시간에 따른 표면 전위변화

저항,  $\tau_p$ :process time; ~5 sec)를 만족해야 하므로  $\vartheta$ 값은  $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상이어야 하지만 SiH<sub>4</sub>의 글로우 방전분해에 의한 a-Si:H막의  $\vartheta$ 값은 대체로  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 낮아 충분한 대전전하를 유지하기 어렵다. 따라서 a-Si:H감광체의 대전성을 높히기 위해 a-Si:H의 고저항화와 감광체의 구조의 개선이 제안되고 이에 대한 연구가 진행 중이다.

### 3.1.1 Boron doping에 의한 저항증가

a-Si:H는 글로우 방전분해법으로 제조한 경우 n형 성질을 가지는 것으로 보고되고 있다. 따라서 진성(intrinsic) 특성을 가지게 하는 경우 저항이 높아지게 될 것으로 생각된다. Spear<sup>12)</sup>는 doping 가스로 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, PH<sub>3</sub>를 사용하여 막을 제조하였는데 이의 결과를 그림4에 나타내었다. doping을 하지 않은 경우 n형이며 저항이  $\sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 이고 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/SiH<sub>4</sub>가  $\sim 10^{-4}$  일 때 제조된 막이 진성을 나타내어 저항이  $\sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 임을 알 수 있다. 이러한 B-doping에 의한 저항의 증가는  $\sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 가 한계라고 짐작되며 a-Si:H감광체의 필요저항치( $\sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ )보다 작으나 P형

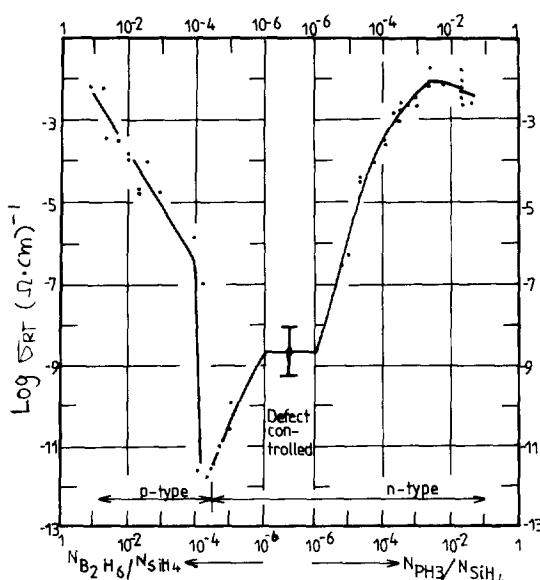


그림4. Doping 가스 량에 따른 a:Si:H 막의 상온에서의 전기전도도

물질의 doping에 의한 효과적인 저항증가의 가능성을 암시한다고 보아진다.

### 3.1.2 수소함유량 증가에 의한 band gap 증가

a-Si:H감광체는 막내의 수소량의 증가에 따라 band gap이 그림5와 같이 증가하는 것으로 알려져 있고<sup>13)</sup> IR spectrum 분석에 의한 a-Si:H 막은 수소함량에 따라 SiH, SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub>와 (SiH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>의 결합mode가 관찰되며<sup>14)</sup> SiH<sub>2</sub>결합이 저항을 증가시키는 주 원인이 된다<sup>9)</sup>고 하고 있다. 한편 SiH<sub>2</sub>량을 제조시의 여러 조건으로 제어하기 위해 RF전력을 높히거나<sup>15)</sup> 기판온도를 낮추어<sup>16)</sup> (그림5 참조) 수소함량을 높힘으로써 band gap을 크게하고 있다.

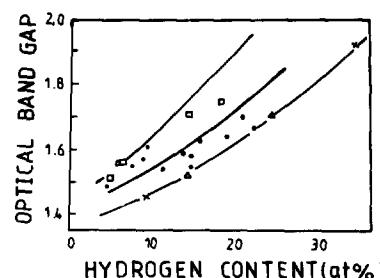


그림5. 광학적 band gap과 막내수소량, 기판온도와의 관계  
(기판온도  $\times$  : 130,  $\triangle$  : 200, ● : 260,  $\square$  : 330°C)

그러나 막 형성 조건을 바꾸어 수소함량을 늘리고 band gap을 크게하는 것은 뒤에 언급할 성막속도를 빠르게 함으로써 얻어질 수 있으나 광전도도, 기계적 강도, 균일성의 문제를 해결하기 어려울 것으로 사료된다.

Hitachi<sup>8)</sup>에서 행한 a-Si:H 막의 연구 결과를 보면 반응성 Sputtering 방법으로 Ar+H<sub>2</sub> 가스와 Si target을 사용하고 기판온도, 200°C, H<sub>2</sub>/Ar+H<sub>2</sub>의 혼합비를 0.6 정도로 제조하였을 때 수소함량은 11~13%였는데 이때의 막 특성은 대전성은 좋으나 600nm 이상의 파장에서 감광도가 크게 떨어지는 것으로 나타났다.

### 3. 1. 3 질소, 탄소의 doping에 의한 band gap의 증가

수소외에 가스를 이용한 band gap을 크게 하는 연구가 진행되어 Kurata 등<sup>17)</sup>은 SiH<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> 가스 혼합체로 NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub> mole비를 조절하고 a-Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>:H막을 얻었을 때 광학적 band gap이 1.75~5.5ev까지 변화하였다고 하며 Inoue 등<sup>11)</sup>은 광CVD법으로 band gap이 2.0~2.5ev의 a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H막을 얻었다고 보고하였다. 그러나 질소, 탄소의 doping에 의해 band gap을 증가시키는 방법은 감광체에 요구되는 광민감도를 얻기가 매우 어렵다고 생각된다.<sup>18)</sup>

### 3. 1. 4 산소, 질소의 doping에 의한 drift mobility의 감소

Yamamoto 등<sup>19)</sup>은 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/SiH<sub>4</sub>의 값을 10<sup>-4</sup>로 일정하게 하고 O<sub>2</sub>를 0.01~0.06w/o 첨가하여 파장 632.8nm에서의 감광도와 대전성을 조사하였는데 그 결과를 그림6에 나타내었다. 이 경우 대략 0.02w/o의 산소 doping 때가 양극대전 모두 전자사진 특성이 양호한 감광체를 얻을 수 있을 것으로 보인다. Wakita 등<sup>9)</sup>은 0.01w/o 산소를 첨가하여 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/SiH<sub>4</sub>와 P<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/SiH<sub>4</sub>의 량에 따른 암상태와 조사상태의 전기전도도로부터 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/SiH<sub>4</sub>가 10<sup>-3</sup>~10<sup>-4</sup>에서 10<sup>13</sup>Ω·cm 이상의 저항치를 얻으므로써 Yamamoto 등의 산소 doping 효과를 재확인 하였고 Nakayama 등<sup>20)</sup>이 이 방법으로 실제 제작한 감광체에서 (+)(-)전하 모두에서 특성이 우수하며 수명이 10<sup>5</sup>cycle 이상이고 광피로가 전혀 없다고 한다.

한편 Watanabe 등은 SiH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>(혹은 PH<sub>3</sub>) 가스 혼합체에서 N<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>~1, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/(Si-H<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>)~10<sup>-4</sup>으로 할 때 최고 10<sup>14</sup>Ω·cm의 저항치를 얻을 수 있었는데 이 때 질소의 역할은 주로 drift mobility를 줄이는 것으로 설명하고 있다.<sup>18)</sup>

위에서 언급한 산소, 질소를 a-Si:H막에 doping한 결과를 볼 때 SiH<sub>4</sub>에 산소, 질소의 혼합체 가스로 막을 제조한 경우 저항은 증가하나 광전도 특성이 불안정하고 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>등의 가스를 첨가하면 안정한 감광체를 얻을 수 있다고 보아진다.

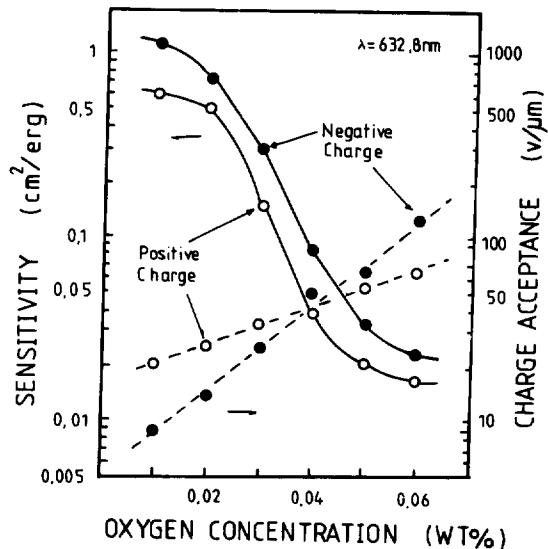


그림6. 산소 함량에 따른 a-Si : H의 광민 강도와 전하 수용도

### 3. 1. 5 보론 및 인의 동시 doping에 의한 drift mobility의 감소

Jansen 등<sup>21)</sup>은 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/PH<sub>3</sub>~1로 하고 (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+PH<sub>3</sub>)/SiH<sub>4</sub>를 4~5000ppm으로 doping한 10μm 두께의 막인 경우 광민 감도, 대전성이 100ppm 근처에서 가장 우수하다고 보고한 바 있다. 이들은 보론, 인을 함께 doping할 때 국재상태(localized state)의 밀도를 증가시켜 전하의 drift mobility를 감소시킨다고 하나 그 역할을 설명하기가 어렵다. 이에 대한 연구는 계속되어질 것으로 추측된다.

### 3. 1. 6 감광체의 구조 개선

앞에서 언급한 대전성 향상 문제에서는 전극 기판 위에 단층의 감광체를 형성할 때 주로 a-Si:H막 자체에 대한 특성의 개선이었다. 감광체가 대전 상태에서 암감쇠(그림3 참조)가 일어나는 것은 전극부에서의 전하주입에 의한 원인이 크므로 이를 차단하는 층을 형성하는 것이 제안되었다.<sup>22)</sup>

그림7에는 전극과 a-Si:H막 사이에 차단층을 형성하는 때의 energy diagram을 개략적으로 나타내었다. (A)는 n,p형 a-Si:H막을 전극

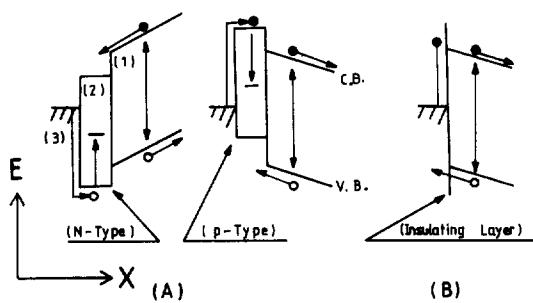


그림7. a-Si:H 감광체에서 차단층, 전극, a-Si:H 층의 energy diagram.  
(1) 감광체막 (2) 차단층 (3) 전극

(3)과 a-Si:H막 사이에 형성하고 (B)에는 절연층을 차단층으로 이용하였다. (A)의 경우 전극(3)에서 주입되는 소수전하의 이동거리(Schubweg, $\mu\tau E$ )를 제한함으로써 대전성을 향상시키는데 n,p형의 차단층으로 a-Si-P:H, a-Si-B:H를 사용하여 차단층의 상태는 doping정도나 두께에 의해 크게 좌우된다.<sup>10)</sup> 한편 (B)의 경우 a-Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>:H, a-SiO<sub>x</sub> 등<sup>18)</sup>을 입혀 전하주입을 저지하는데 이때 차단층의 두께의 조절이 가장 중요하다. 이와 같이 2층 이상의 감광체를 형성하는 것에 대한 대전성 향상 문제는 향후 차단층 물질자체와 함께 계속 연구해야 할 과제로 생각된다.

### 3.2 표면 내구성의 강화

a-Si:H 감광체는 전자사진 과정(그림1참조)의 각 부에서 toner, 종이, brush와 직접 닿고 코로나방전에 의해 생긴 O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, H<sup>+</sup>, N<sup>+</sup> 등의 이온성 물질이 흡착되어 표면저항을 낮추기 때문에 표면전위를 감소 시킨다.

이를 방지하기 위해서 유기 중합체, a-chalcogenide(예AS<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)등을 ~0.1μm정도 표면에 입히거나 이온흡착성, 경도, 대전성을 개선하기 위한 a-Si:H 감광체 표면에 SiN<sub>x</sub>, SiC<sub>x</sub>등의 표면 강화층을 형성한다. 후자의 경우가 앞으로의 감광체에 적용될 것으로 보인다.

### 3.3 근적외 영역에서의 광민감도 개선

a-Si:H는 광민감도로 볼 때 최대치가 650nm 부근이어서 발진파장 660nm의 LED printer용 감광체로는 적당하나 앞으로의 발진파장, 750~830nm GaAlAs반도체 laser용 printer의 감광체로는 그림8에 나타낸 여러 감광체와 비교할 때 근적외 영역에서의 감도가 떨어진다. 이에 대한 해결책으로 a-Si:H에 Ge, Sn등의 doping을 하여 a-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>H, a-Si<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>:H의 막을 제조하였는데 이 경우 근적외 영역에서의 광민감도는 향상되나 암감쇠의 증가, 전하이동도의 저하가 나타나고 있다.<sup>10)</sup> 최근에 Nishikawa 등<sup>10)</sup>에 의하면 Ge doping층을 CGL(carrier generation layer), doping하지 않은 층을 CTL(carrier transport layer)로 제작하여 장파장화를 실현 시켰다고 한다. 즉 a-Si<sub>0.55</sub>Ge<sub>0.45</sub>:H( $E_g \approx 1.5$ ev)를 CGL로 하고 Al/a-Si:H(B:200PPM;0.5μm)/a-Si:H(5μm)/a-SiGe(1μm)/a-SiC로 구성된 다층 감광체를 제작하였다.

앞으로 반도체 laser가 저가격의 printer광학계를 거의 지배할 것으로 전망해 볼 때 근적외 영역의 민감도 향상을 위한 감광체와 이에 따른 감광체 구조의 연구가 활발히 진행되어 질 것으로 추정된다.

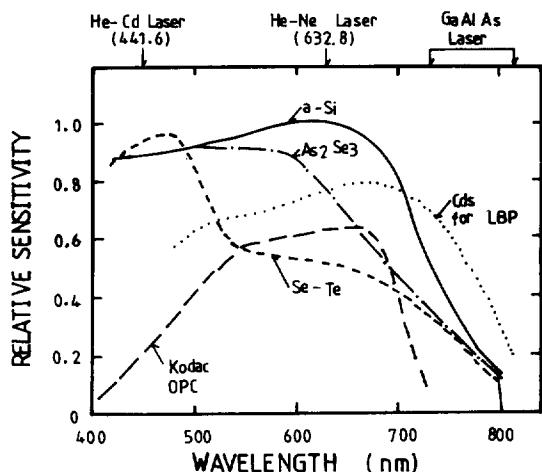


그림8. 여러 감광체의 파장에 따른 상대적 광민감도

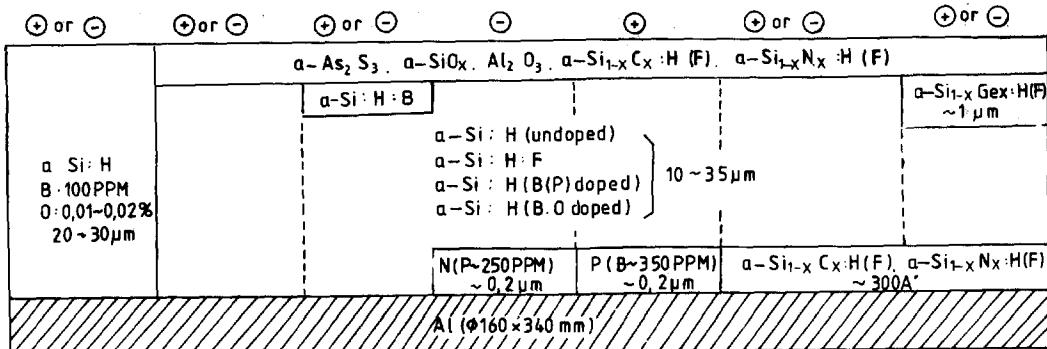


그림 9. 각종 a-Si : H 감광체의 구조

### 3.4 대량생산을 위한 고속 성막기술

일반적인 a-Si:H의 성막속도는 1~5Å° /sec인데 성막속도를 크게하면 기판과의 부착성이 저하되고 광민감도가 떨어진다. 이와 같은 생산성의 결여가 a-Si:H 감광체의 양산화에 큰 장애요인이다.

양산성 향상을 위해서 기관온도, 가스유량, R F전력, 가스 압력등의 성막조건을 바꾸어 10μ m/hr 이상의 고속성막 기술을 얻을려고 시도하고 있으며<sup>10), 15), 16), 23)</sup> SiH<sub>4</sub>가스 대신 Si<sub>n</sub>H<sub>2+2n</sub>(n=2 혹은 3)가스를 사용하여 성막속도를 증가시킴과 동시에 고저항화를 시도한 경우도 있다.<sup>24)</sup> 또 고속성막으로 인한 광전도 현상의 저하를 보상해 주기위해 a-Si:H(F)를 제조하는 법이 제시되고 있다.<sup>25)</sup>

양산화에 대한 기술이 점차 확립되어 가고 있는 단계이나 아직 특성과 결부해서 제조과정을 연구해야 할 것으로 생각된다.

## 4. 결 론

현재까지 laser printer용 a-Si : H 감광체의 개발에서 주요 문제점과 개선방향을 제시하여 여러 연구자들의 보고 결과를 종합하면 그림 9와 같이 나타난다.

a-Si : H 막 자체에 대한 역사가 오래되지 않아 앞으로의 많은 연구에 기대되는 바가 크다. 최근에 SiF<sub>4</sub>에 의한 F doping의 연구가 진행중이며 차단층에서 a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> : H : F, CGL층에서 a-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> : H : F의 응용이 기대된다.

또 성막속도가 매우 빠른 광CVD, microwave CVD 성막기술이 확립되거나 다수의 감광체를 동시 또는 연속제작할 System 제작이 가능하여 a-Si : H 감광체의 제조가격을 낮추는 것도 양산화의 큰 과제이다.

## 참고문헌

- 1) Nikkei Electronics, pp.135-157, 4.8. 1985.
- 2) R.M. Shaffert: Proc. IEEE, 60(4), 348, 1972.
- 3) M. Abkowitz: Phys. Rev. B, 22(8), 3843, 1980
- 4) K. Kiyota, A. Teshima and M. Tanaka: Photographic Sci. and Eng., 24(6), 289, 1980.
- 5) Y. Taniguchi, H. Yamamoto, S. Horigome, S. Saito and E. Maruyama: J. Appl. Phys., 52(12), 7261, 1981.
- 6) K. Arishina, H. Hiratsuka, A. Tate and T. Okada: Appl. phys. Lett., 40(3), 279, 1982.
- 7) K. Tamahashi, S. Onuma, A. Hosoya, M. Wakagi and M. Hanazono: Photographic Sci. and Eng., 22(2), 19, 1984.
- 8) W. Senske, N. Marschall, R. Herkert, K.H. Greeb and M. Frank: J. Non-Cryst. Solids, 59 & 60, 1239, 1983.
- 9) K. Wakita, Y. Nakayama and T. Kawamura: Photographic Sci. and Eng., 26(4), 185, 1982.
- 10) S. Oda, Y. Saito, I. Shimiza and E. Inoue: Philos. Mag. B, 43(6), 1079, 1981
- 11) T. Inoue, T. Tanaka, M. Konagai and K. Takahashi: Appl. Phys. Lett., 44(9), 871, 1984.
- 12) W.E. Spear: Adv. Phys., 26(6), 811, 1977.
- 13) J. Saraie, M. Kobayashi, Y. Fujii and H. Ma-

- tsunami: *Thin Solid Films*, 80, 169, 1981.
- 14) M. Lucovski and T.M. Hayes: *Adv. Phys.*, 26(6), 215, 1977.
- 15) S. Nishikawa, H. Kakinuma, T. Watanabe and K. Nihei: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24(6), 639, 1985.
- 16) J. Shirafuji, M. Kuwagaki, T. Sato and Y. Inuishi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23(10), 1278, 1984.
- 17) H. Kurata, M. Hirose and Y. Osaka: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 20(11), L811, 1981.
- 18) I. Shimizu: *Semiconductors and Semimetals*, Vol.21, part D, 55, 1984.
- 19) N. Yamamoto, K. Katoh and M. Yasui: *Jpn. J. Appl. Phys.*, L341, 1982.
- 20) Y. Nakayama, A. Sugimura, M. Nakano and T. Kawamura: *Photographic Sci. and Eng.*, 26(4), 188, 1982.
- 21) F. Jansen, J. Mort, S. Gramatica and M. Morgan: *J. Appl. Phys.*, 55(11), 4128, 1984.
- 22) T. Tiedje, B. Abeles, D.L. Morel, T.D. Mostakas and C.R. Wronski: *Solid State Com.*, 37, 49, 1980.
- 23) Y. Nakayama, T. Natsuhara, N. Nagasawa and T. Kawamura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21(10), L604C, 1982.
- 24) K. Ogawa, I. Shimizu and E. Inoue: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 20(9), L639, 1981.
- 25) Y. Nakayama, K. Akiyama and T. Kawamura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22(11), L754, 1983.