

## Le dépôt de films minces par ablation laser : un procédé confiné à des niches industrielles ?

D. Chambonnet

Alcatel CIT, Établissement de Marcoussis, route de Nozay, 91460 Marcoussis, France

**Résumé :** Le procédé PLD permet la réalisation de films minces de composition complexe, en particulier des oxydes. Les principaux mécanismes intervenant dans le procédé sont rappelés, notamment celui à l'origine de la production des gouttelettes, qui constitue le principal défaut du procédé. L'application à des niches industrielles est ensuite évoquée pour les supraconducteurs à haute température critique, le carbone adamantin et les films d'oxydes à gradient de composition. Enfin, une géométrie ainsi qu'une technique d'élimination des gouttelettes sont présentées.

### 1. INTRODUCTION

Parmi les techniques de dépôt qui ont émergé depuis dix ans, la plus fréquemment utilisée dans les laboratoires de recherches est sans doute la technique dite d'ablation laser (Pulsed Laser assisted Deposition – PLD). Proposée dès 1965 [1], cette méthode s'est surtout développée à la fin des années 80 avec la découverte concomitante des Supraconducteurs à Haute Température Critique (SHTc) et de sources laser UV pulsées énergétiques et fiables. Après des succès dans l'élaboration de films minces de pérovskites SHTc comme  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  (YBCO) [2] puis ferroélectriques [3], réputée pour reproduire en films minces la composition de cibles, y compris de composition complexe, elle est aujourd'hui utilisée pour traiter une très grande variété de matériaux [4] essentiellement à base d'oxydes dans les domaines de l'électronique, de l'optique et de l'optoélectronique.

Cependant, pour les transferts industriels, la technique PLD reste en compétition avec les méthodes utilisées, parfois depuis plus de trente ans, par l'industrie, comme la pulvérisation cathodique, l'évaporation, l'OMCVD et l'EJM, où les critères de choix sont fiabilité et productivité (taille des substrats et vitesse de dépôt). Or, la technique PLD présente le défaut de produire des "gouttelettes" et soulève des questions quant à l'obtention sur de grandes surfaces de dépôts uniformes à des vitesses acceptables. C'est pourquoi, la technique PLD, très répandue dans les laboratoires de recherches, ne s'est guère développée dans le monde industriel. Cet article a pour but de décrire brièvement les principes fondamentaux du procédé PLD puis d'aborder, à partir de l'expérience acquise dans notre laboratoire, trois applications sur des marchés-niches - SHTc, carbone adamantin (ou Diamond Like Carbon, DLC) et couches à gradient de composition - où le procédé PLD apparaît d'ores et déjà très compétitif. Un quatrième cas, celui des films d'alliages métalliques de type AuSn ne sera pas évoqué ici [5]. Enfin, une géométrie susceptible de résoudre les problèmes principaux du procédé PLD et une technique prometteuse d'élimination des gouttelettes au moyen d'une pression partielle d'hélium seront proposées.

### 2. PRINCIPAUX PHENOMENES MIS EN JEU DANS LA PLD

#### 2.1 Interaction laser-matière

Le procédé PLD consiste à réaliser un film de composition cationique donnée en irradiant une cible de même composition au moyen d'un laser pulsé de longueur d'onde le plus souvent dans le domaine de l'ultra-violet (UV). Pour qu'il y ait transfert congruent de la composition et s'éloigner des conditions de l'évaporation thermique classique, il est nécessaire que le flux de puissance crête du faisceau laser soit de l'ordre de  $10^8 \text{W/cm}^2$  ce qui correspond à une densité d'environ  $10^{13}$ - $10^{14} \text{W/cm}^3$ . En général, ces valeurs sont atteintes en réunissant trois conditions : une longueur d'onde dans l'UV permettant d'obtenir une profondeur de pénétration de l'énergie lumineuse voisine de 10-100nm, une durée d'impulsion  $\tau$

inférieure à 30ns et une fluence  $F$  sur la cible de l'ordre de  $2J/cm^2$ . L'absorption de ces énergies très élevées au voisinage de la surface engendre dans la zone d'impact à partir de  $F_{seuil}$  l'émission suivant un panache de particules (ions, électrons et radicaux) qui se condensent sur un substrat. L'axe de ce panache est en général perpendiculaire à la surface d'impact. A partir de ce seuil, qui dépend du matériau (respectivement 3, 1, 2,3 et  $0,2J/cm^2$  pour Al, Sn, Ti et YBCO [6]), la vitesse de dépôt croît linéairement avec la fluence. Ce phénomène s'accompagne de l'émission de gouttelettes dont la contribution à la masse totale est voisine du pour cent. L'échelle des temps des phénomènes mis en jeu est indiquée Fig. 1. Le calcul du couplage de l'énergie optique à la cible montre que le volume de matière couplé est d'autant plus petit que la longueur d'onde de l'impulsion laser est courte [7]. C'est pourquoi, les lasers usuels en PLD sont les lasers Nd:YAG, en mode triplé (354nm) ou quadruplé (266nm) avec des durées d'impulsion comprises entre 4 et 12ns, et les lasers à excimères ArF (193nm), KrF (248nm), XeCl (308nm) et XeF (351nm) dont les durées d'impulsions sont comprises entre 20 et 30ns. Plus récemment, les lasers à base de  $F_2$  développés pour la photolithographie permettent d'atteindre la longueur d'onde de 157nm avec une durée d'impulsion comparable.

**2.2 Dynamique du plasma**

Trois étapes de la dynamique du plasma ont été identifiées dans le procédé PLD [7, 8] : (i) l'interaction laser-matière au cours de laquelle il y a fusion puis vaporisation des espèces de la cible (la température maximum atteint quelques milliers de kelvins), (ii) la formation d'un plasma isotherme à la surface de la cible et, après la fin de l'impulsion laser, (iii) la détente adiabatique de ce plasma suivie de la condensation des espèces sur le substrat. Au cours de la deuxième étape, pendant le tir laser, les espèces évaporées, en flux d'autant plus grand que la température de la surface est plus élevée, sont en partie ionisées par émission thermo-ionique, photo-ionisation ou autres mécanismes [9]. Ce phénomène conduit à la formation d'un plasma quasi-isotherme qui élève encore la température des espèces par absorption du rayonnement laser (effet "Bremsstrahlung" inverse) ou collisions moléculaires. A la fin de l'impulsion laser, le plasma se caractérise par une température de  $10^4$ - $2.10^4K$  et par des dimensions de  $10^{-3}$ - $10^{-2}cm$  selon la normale à la cible et de quelques millimètres dans le plan transverse. Après l'impulsion laser, le plasma subit une détente adiabatique décrite par la relation de Dawson [10] qui montre que l'accélération des espèces selon la normale à la cible est supérieure d'un à deux ordres de grandeur à celle dans le plan transverse. Ceci explique le caractère très "directif" du dépôt par PLD, observé expérimentalement par [12], qui conduit à une distribution d'épaisseur de la forme  $Acos^4\theta + Bcos^n\theta$  pour un substrat parallèle à la cible, où  $2\theta$  est l'angle d'ouverture du cône du panache et  $n$  varie de 7 à 20 selon les conditions d'ablation. Sous vide, l'énergie cinétique des espèces déposées est 10-100eV, typiquement un à deux ordres de grandeur au dessus de celle obtenue avec le seul processus d'évaporation thermique. Leur vitesse est de l'ordre de  $10^6cm/s$ . Cette énergie peut être considérablement réduite par l'introduction d'un gaz. La vitesse de dépôt dépend de la nature du matériau, de la pression de travail  $P$ , de la fluence  $F$  et de la distance

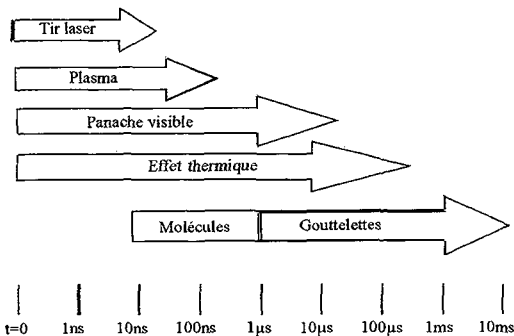


Figure 1 : Echelles de temps dans le procédé PLD (d'après [11]).

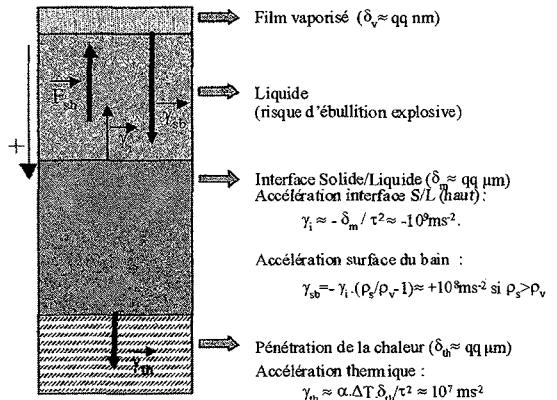


Figure 2 : Dynamique de l'interface liquide-solide.

cible-substrat D : par exemple, pour  $D=5\text{cm}$  et  $F=2\text{J}/\text{cm}^2$ , la vitesse de dépôt est voisine de  $0,2\text{\AA}/\text{s}$  pour des films de pérovskites déposés sous pression d'oxygène ( $0,2\text{mbar}$ ) ou supérieure à  $10\text{\AA}/\text{s}$  pour des films métalliques déposés sous vide. Les études du dépôt PLD d'oxydes ont montré qu'il existait trois modes de propagation pour le panache : une détente sous vide, un régime d'onde de choc et un régime diffusionnel. Si aux pressions extrêmes, correspondent des régimes bien identifiés (détente pour  $P \ll 0,1\text{mbar}$  et régime diffusionnel de Stokes pour  $P > 1\text{mbar}$ ), aux pressions intermédiaires, pour des distances cible-substrat comprises entre 3 et  $10\text{cm}$ , le régime d'onde de choc ("blast wave") est gouverné par la valeur du produit  $P^{1/2}D^{-3/2}$  choisie par l'expérimentateur [13].

### 2.3 Ejection des gouttelettes

L'éjection des gouttelettes est liée à la dynamique de l'interface liquide-solide. Il s'agit maintenant d'un phénomène bien compris grâce à des études conduites sur des films d'or [14]. La position de cette interface subit une accélération  $\gamma_i \approx -2\delta_m \cdot \tau^{-2}$ , où  $\delta_m$  est la profondeur de pénétration de l'interface à la fin de l'impulsion laser (quelques  $\mu\text{m}$ ), dirigée vers l'extérieur de la cible et quasi constante lors des phases de fusion et de solidification (Fig. 2). Son module peut atteindre des valeurs très élevées de l'ordre de  $10^9\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ . Cette accélération purement cinématique permet un transfert de quantité de mouvement par le changement d'état induit à l'interface liquide-solide. La position de la surface du bain subit ainsi une accélération  $\gamma_{sb} = -\gamma_i (\rho_s/\rho_l - 1)$ , où  $\rho_s$  et  $\rho_l$  sont les masses volumiques du solide et du liquide. Ce vecteur est dirigé vers l'intérieur de la cible si  $\rho_s < \rho_l$  (cas général hors le silicium) et son module est voisin de  $10^8\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ . Par suite, la zone fondue est soumise à une accélération  $-\gamma_{sb}$ , ce qui peut conduire à des instabilités hydrodynamiques de surface.

La dilatation thermique brutale du solide situé sous la zone fondue est à l'origine d'une autre cause importante de déstabilisation du bain caractérisée par une accélération  $\gamma_{th} \approx \alpha \cdot \Delta T \cdot \delta_{th} \cdot \tau^{-2}$ , où  $\delta_{th}$  est la profondeur de pénétration thermique,  $\alpha$  le coefficient de dilatation thermique et  $\Delta T$  l'élévation de la température du solide. Le module de cette accélération, toujours déstabilisante pour le bain, est de l'ordre de  $10^7\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$  pour les lasers UV usuels, soit sensiblement plus faible que  $\gamma_{sb}$ . L'effet de  $\gamma_{th}$  peut être réduit par le préchauffage au moyen d'un deuxième laser à impulsion longue synchronisée avec le premier [15].

L'équilibre de ces forces déstabilisantes et de la tension superficielle (stabilisantes) gouverne la croissance des instabilités de surface. Le diamètre critique de ces instabilités,  $d_c \approx (12\sigma/(\rho_l \gamma_{sb}))^{1/2}$ , est de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}$ , où  $\sigma$  est la tension superficielle. Les vitesses d'éjection des gouttelettes sont voisines de  $10^4\text{cm}/\text{s}$ . Une étude récente [16] a montré que des faibles valeurs de  $\sigma$  pouvaient favoriser l'émergence d'aiguilles à la surface de la cible, sans éjection de gouttelettes. Au contraire, de fortes valeurs de  $\sigma$  empêchent la croissance d'instabilités. Enfin, d'autres effets, qui ne seront pas détaillés ici, contribuent à la texturation des cibles et l'éjection de gouttelettes : il s'agit essentiellement des pressions de recul induites par le départ des espèces vaporisées qui, atteignant  $10^7\text{Pa}$ , peuvent provoquer un "effet de souffle" sur des gouttelettes ou des aspérités d'une surface de cible en voie de texturation.

On peut remarquer l'avantage que constitue l'utilisation, chaque fois que cela est possible, d'une cible liquide qui supprime les principales causes de formation et d'éjection des gouttelettes. Par ailleurs, l'emploi de lasers à durée d'impulsion beaucoup plus courte que celles des lasers à excimères actuels utilisés en PLD permettrait de réduire les effets thermiques à l'origine de ces défauts.

### 2.4 Avantages – Inconvénients de la PLD

L'avantage de la PLD est lié principalement au transfert congruent de la composition cationique de la cible vers le film. Cependant, si ce transfert est congruent vers le panache d'ablation, il n'en est pas forcément de même vers le substrat, ceci dépendant d'autres facteurs comme la re-pulvérisation des espèces ou la stabilité thermodynamique du film déposé. La congruence du transfert, alliée au passage facile d'une cible à une autre, permet le dépôt de films à composition cationique complexe, de couches à gradient de composition et de structures artificielles [17]. Les autres avantages du procédé PLD sont la possibilité d'utiliser une très grande dynamique de pression (de l'ultravide à  $1\text{mbar}$ ), permettant de

contrôler l'énergie des espèces déposées, le faible volume porté à haute température, l'absence de contamination par le creuset ou l'environnement, l'absence de précurseurs carbonés et la compatibilité avec des sources d'espèces atomiques par exemple de type ECR (Electron Cyclotron Resonance) ou ICP (plasma à couplage inductif). Les inconvénients principaux du procédé PLD proviennent des incertitudes sur son potentiel de productivité résultant de faibles vitesses de dépôt (en général moins de  $10\text{\AA}/\text{s}$ ) et de petites dimensions de substrats (en général moins de  $75\text{mm}$ , maximum  $150\text{mm}$  [18]). L'éjection de gouttelettes constitue aussi un inconvénient majeur que de nombreuses études ont tenté d'éliminer. Une revue de ces différentes techniques est présentée en [7] et la meilleure solution suggérée en section 4.

Dans l'industrie, ces incertitudes renforcent les doutes et les hésitations liées à une technologie nouvelle, elle même combinaison de technologies lasers UV et couches minces. Enfin l'absence de fournisseurs d'équipements complets est un frein au développement de cette technologie.

### 3. APPLICATIONS DE LA PLD

Dans cette section, sont abordés trois exemples d'applications du procédé PLD à l'industrie qui sont en phase de croissance (cas des SHTc), représentent un gisement important d'applications (cas du carbone DLC) ou constituent un domaine générique suffisamment large pour connaître un débouché industriel (cas des films à gradient de composition). Cette liste n'a pas de caractère exhaustif.

Concernant les SHTc, l'avantage principal du procédé PLD est la possibilité de contrôler la composition des films jusqu'à cinq cations. Les réalisations industrielles les plus marquantes proviennent, d'une part, de la société STI qui développe des filtres hyperfréquence à base de films YBCO destinés aux stations de base pour la téléphonie mobile ou aux satellites de télécommunications [19], d'autre part, du groupe Sumitomo qui fabrique par PLD des SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) à base du composé  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  pour applications à l'instrumentation (SQUID à transformateur de flux avec une résolution de  $13\text{fT}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$  à  $1\text{kHz}$ ) et au domaine biomédical (magnétocardiogrammes) [20].

Concernant le carbone DLC, le procédé PLD permet de tirer partie de la possibilité de contrôler l'énergie cinétique des espèces déposées et d'obtenir à température ambiante des films DLC à liaisons majoritaires de type  $\text{sp}^3$ , ce qu'aucun autre procédé ne permet à l'exception du bombardement ionique. En effet, les films sont graphitiques à dominante  $\text{sp}^2$  ou DLC selon qu'ils sont déposés en PLD respectivement à haute pression ( $P > 10^{-6}$  mbar) et basse pression ( $P < 10^{-6}$  mbar). Les analyses, en particulier la spectroscopie en pertes d'énergie des électrons (EELS, Fig. 3), montrent que les propriétés des films DLC réalisés dans notre laboratoire sont très proches de celles du diamant : leur conductivité thermique est voisine de  $1000\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$  à  $300\text{K}$  (en massif :  $2000$ ) et leur dureté proche de  $40\text{GPa}$  alors qu'elle n'est que de  $2\text{GPa}$  pour les films déposés sous pression d'argon. Ici intervient un autre avantage du procédé : il

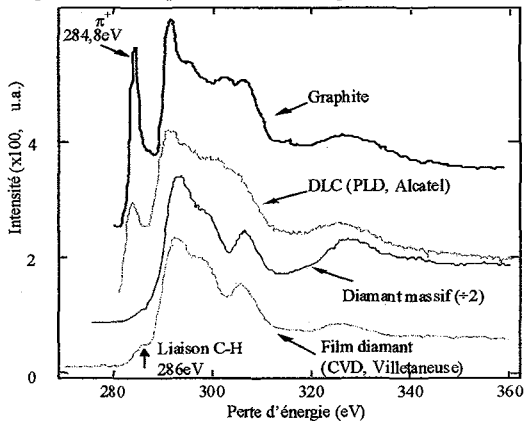


Figure 3 : Diagramme de perte d'énergie (EELS) pour différents matériaux carbonés.

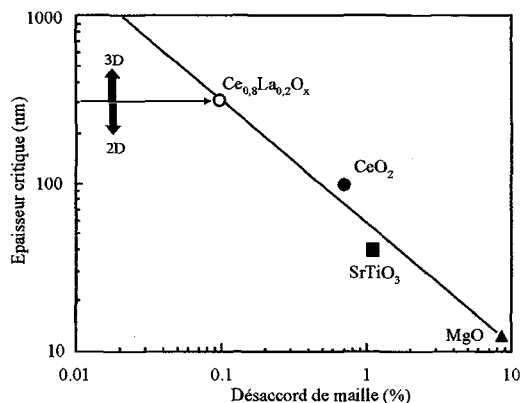


Figure 4 : Epaisseur critique de films YBCO déposés par PLD sur différents substrats.

est en effet possible de déposer un multicouche alternant films déposés à haute et basse pression afin de relaxer les contraintes internes. Ceci a permis la croissance de films DLC d'épaisseur  $12\mu\text{m}$  [21]. Ce dépôt peut être éventuellement localisé par une résine au moyen d'une technique de type "lift-off".

Enfin, concernant les couches graduelles, le procédé PLD permet de faire évoluer la composition chimique couche atomique par couche atomique en passant d'une cible à l'autre. L'exemple retenu ici s'appuie sur une étude dédiée aux filtres hyperfréquence et conduite dans le but d'obtenir des films YBCO texturés et bidimensionnels, c'est à dire obtenus par croissance de grains de grande taille orientés  $C_{10}$  et sans dislocations-vis, afin de diminuer leur résistance de surface (la texture  $C_{10}$  signifie que les trois axes cristallographiques du film et du substrat sont parallèles) [22]. Il est maintenant bien établi que des films rugueux, à petite taille de grains et à texture  $C_{10}$  mal contrôlée conduisent à des valeurs de la profondeur de pénétration de London  $\lambda_L$  très supérieures à la valeur intrinsèque de  $150\text{nm}$ . Les épaisseurs de films alors exigées par ces valeurs sont typiquement deux à trois fois supérieures, soit largement au dessus de  $500\text{nm}$ , ce qui est très délicat à réaliser sans une perte significative de qualité cristalline. L'alternative à cette spirale consiste à réaliser des films de qualité cristalline la plus parfaite possible (grande taille de grains, faible rugosité et texture purement  $C_{10}$ ) de façon à obtenir des valeurs de  $\lambda_L$  proches de  $150\text{nm}$ . Ainsi, une épaisseur de films d'environ  $300\text{nm}$  est suffisante. Or, le désordre cristallin des films YBCO conventionnels est principalement causé par le désaccord de maille entre le substrat et le film YBCO. Dans l'étude [22], le procédé PLD permet de constituer une couche tampon à gradient de composition ( $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ) de façon à passer graduellement du paramètre de maille du substrat ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $x=0,30$ ) à celui du film YBCO ( $x=0,15$ ). La couche tampon graduelle d'épaisseur environ  $100\text{nm}$  est obtenue par empilement d'une dizaine de sous-couches de composition constante. Chaque sous-couche est réalisée par dépôt PLD séquentiel à partir de cibles  $\text{CeO}_2$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Le résultat, indiqué Fig. 4, montre que l'épaisseur critique entre les modes de croissance 2D et 3D pour les films YBCO déposés sur couche tampon graduelle est supérieure à  $300\text{nm}$ , ce qui est compatible avec les applications hyperfréquence.

#### 4. VERS UNE MACHINE INDUSTRIELLE

Dans le but d'esquisser les contours d'une future machine PLD susceptible d'éliminer les gouttelettes et d'assurer une uniformité du dépôt sur une grande surface, une géométrie est proposée Fig. 5. Le faisceau laser est fixe, ce qui permet de diminuer le coût des optiques; le substrat est orthogonal à la cible, chacun étant animé de mouvements de translation et de rotation afin d'homogénéiser l'usure de la cible et d'uniformiser le dépôt. Un cache tournant peut être éventuellement interposé afin d'achever l'élimination des gouttelettes. Une configuration analogue sans cache tournant a permis la réalisation de films de diamètre  $75\text{mm}$  avec des variations sur l'épaisseur et la composition de  $\pm 2,3\%$  et  $\pm 0,7\%$ , à une vitesse de

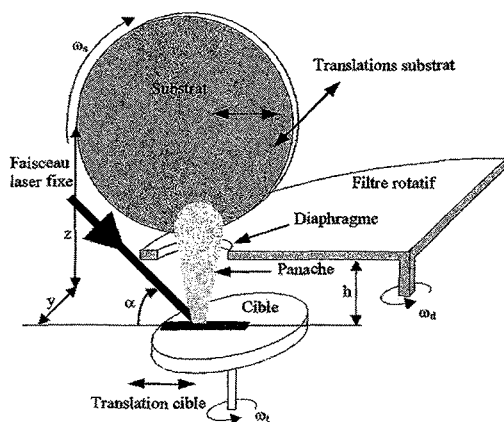


Figure 5 : Schéma de principe d'une machine PLD de nouvelle génération.

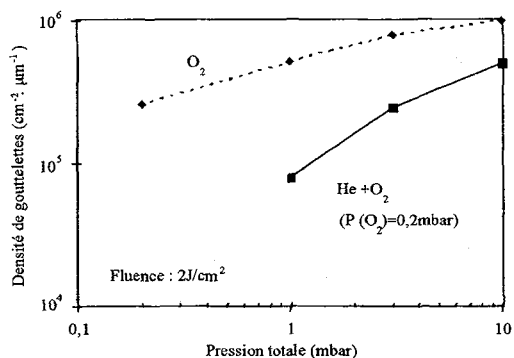


Figure 6 : Influence de la pression sur la densité de gouttelettes lors du dépôt de films  $\text{BaTiO}_3$ .

dépôt de  $1\mu\text{m/h}$ , et avec une densité de gouttelettes de  $10^4\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  [23].

La réduction de la densité de gouttelettes au moyen d'une pression partielle d'hélium apparaît comme une solution complémentaire très facile de mise en œuvre. La Fig. 6 montre clairement une réduction d'un facteur trois pour des films  $\text{BaTiO}_3$ , quasiment de même épaisseur, déposés sous pression partielle d'hélium. Ce résultat pourrait s'expliquer par des modifications de transfert de chaleur au dessus de la zone fondue et corrobore ceux de [24].

## 5. CONCLUSION

Le procédé PLD a démontré depuis une dizaine d'années dans les laboratoires de recherches sa capacité à déposer en couches minces une très grande variété de matériaux, en particulier des oxydes à composition complexe. Son développement en milieu industriel est actuellement obéré par les incertitudes relatives à sa productivité réelle et son aptitude à réaliser des films exempts de défaut. Si dans les prochaines années, aucune réponse globale n'est apportée à ces deux problèmes, il est probable que le procédé PLD demeurera confiné à des niches industrielles comme les supraconducteurs à haute température critique ou le carbone adamantin DLC. Dans le cas contraire, avec notamment l'émergence d'équipementiers dédiés à la PLD, il n'est pas exclu que les domaines d'application s'élargissent en particulier vers les alliages métalliques de type AuSn.

## Remerciements

L'auteur remercie C.Belouet (Alcatel) pour sa précieuse collaboration sur le procédé PLD et D.Keller et A.Fages-Bonnery (Alcatel) pour leur collaboration respective sur les dépôts de films DLC et  $\text{BaTiO}_3$ .

## Références

1. H.M.Smith, A.F.Turner, *Appl. Opt.*, 4, 147 (1965).
2. T.Venkatesan et al., *J. Appl. Phys.*, 63, 4591 (1988).
3. M.G.Norton, K.P.B.Crackle, C.B.Carter, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1999 (1992). D.Chambonnet et al., *J. Phys. IV France*, 8, Pr9-213 (1998).
4. C.N.Afonso, in *Insulating materials for optoelectronics, new developments*. Ed. F.Agullo-Lopez, World Scientific Publishing Co. Inc., ISBN 981-02-2230-0, 1 (1995).
5. S.Kerboeuf et al., *J. Electron. Materials*, 28, 2, 83 (1999).
6. R.Timm, P.R.Willmott, J.R.Huber, *J. Appl. Phys.*, 80, 3, 1794 (1996).
7. C.Belouet, à paraître dans les Actes de la Conférence CIMTEC'98, Florence, juin 1998.
8. R.K.Singh, J.Narayan, *Phys. Rev. B*, 41, 8843 (1990).
9. T.Nakayama, M.Okigawa, N.Itoh, *Nucl. Instrum. Methods*, B1, 301 (1984).
10. J.Dawson, P.Kaw, B.Green, *Phys. Fluids*, 12, 4, 875 (1969).
11. P.K.Schenck et al., *Opt. Eng.* 35, 11, 3199 (1996).
12. J.M.Ballesteros, C.N.Afonso, J.Perrière, *Appl. Surf. Science*, 109/110, 322 (1997).
13. W.Kumuduni et al., *J. Appl. Phys.*, 74, 7510 (1993). P. Dyer et al., *J. Appl. Phys.*, 64, 4657 (1988).
14. T.D.Bennet, C.P.Grogopoulos, D.J.Krajnovich, *J. Appl. Phys.*, 77, 849 (1995).
15. S.Witanachchi et al., *Appl. Phys. Lett.*, 66, 1469 (1995).
16. N.Seifert, G.Betz, *Appl. Surf. Science*, 133, 3, 189 (1998).
17. Y.Shibata et al., *Appl. Phys. Lett.*, 61, 1000 (1992).
18. J.A.Greer, M.D.Tabat, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 13, 3, 1175 (1995).
19. R.B.Hammond, D.J.Scalapino, J.R.Schrieffer, B.A.Willemsen, *Microwave Journal*, 41, 10, 94 (1998).
20. H.Itozaki et al., *IEICE Trans. on Electronics*, E80C, 10, 1247 (1997). <http://squid.sei.ci.jp>.
21. D.Keller, C.Belouet, communication privée.
22. D.Chambonnet, D.Keller, C.Belouet, *Physica C*, 302, 198 (1998).
23. T.Nagaishi, H.Hitozaki, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 14, 4, 1995 (1996).
24. R.Bobkowski, R.Fedosejvs, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 14, 4, 1973 (1996).