

비행시간형 직충돌 이온산란 분광법을 사용한 TiC(001)면에 성장된 MgO막의 구조해석

황 연 · 左右田龍太郎*

한국자원연구소 자원활용소재부, *無機材質研究所
(1997년 2월 3일 접수)

Structure of epitaxial MgO layers on TiC(001) studied by time-of-flight impact-collision ion scattering spectroscopy

Yeon Hwang and Ryutarō Souda*

Minerals Utilization & Materials Division, Korea Institute of Geology,
Mining & Materials, Taejon 305-350, Korea

*National Institute for Research in Inorganic Materials,

1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

(Received February 3, 1997)

요 약 - TiC(001) 면위에 Mg 금속을 증착시킨 후 상온에서 산소를 노출시키는 방법으로 hetero-epitaxial MgO 막을 성장시켰으며, 성장된 MgO epitaxial 막의 구조를 비행시간형 직충돌 이온산란분광법을 사용하여 해석하였다. MgO 막은 산화 직후 무질서한 배열을 갖으나, 약 300°C의 가열에 의해서 1×1 구조로 전환된다. TiC(001) 위에 성장된 MgO 막은 다음과 같은 구조를 갖고 있음이 밝혀졌다. Mg 및 O 원자는 TiC의 on-top site에 위치하고, 면내방향의 격자상수는 TiC의 격자상수와 일치하며, MgO 막의 대부분은 2층 이내의 원자층으로 구성되어 있다.

Abstract - Time-of-flight impact-collision ion scattering spectroscopy (TOF-ICISS) was applied to study the geometrical structure of epitaxially grown MgO layers on a TiC(001). The hetero-epitaxial MgO layer was able to be deposited by thermal evaporation of magnesium onto the TiC(001) surface and subsequent exposure of oxygen at room temperature. A slight heating of the substrate at around 300°C was necessary to overcome a thermal barrier for the ordering. The well-ordered MgO structure was confirmed with the 1×1 LEED pattern. TOF-ICISS was useful in studying interface structure between oxide and substrate. The results revealed that the MgO layer is formed at the on-top sites of the TiC(001) substrate and the lateral lattice constant of MgO layer is the same as that of the TiC substrate. The MgO was deposited within two layers on the most parts of the surface.

1. 서 론

산화물을 센서 또는 촉매담체 등으로 이용할 때 산화물의 표면물성이 중요한 역할을 한다. 특히 소결성, 기계적 성질, 부식 등의 분야에서 표면 및 계면특성의 상세한 이해를 필요로 한다[1]. 그러나 산화물의 표면물성, 예를 들면 표면/계면층의 결정구조, 결합구조, 불순물 편석 등과 같은 물성 분야에서 분광학적 방법을 적

용할 때 산화물의 전기적 절연성으로 인하여 표면의 전하축적이라는 문제점이 발생하게 된다. 이러한 결점을 극복하기 위하여 각종 금속의 표면층을 산화시켜 산화물층을 성장시키는 연구가 시도되고 있다[2-4]. 그러나 이 방법은 조성의 조절(stoichiometry), 막의 두께 조절(uniformity), 배향 조절(directionality) 등이 어렵다는 결점이 있다.

이온 결합을 갖는 알칼리 할로젠 화합물의 결정성장

은 금속이나 반도체와는 다른 성장기구를 갖고 있는 것으로 알려져 있다[5]. 알칼리 할로겐 화합물은 격자상수의 mismatch가 크다고 하더라도 성장면의 끝에서의 매우 강한 결합력 및 면 위에서의 약한 결합력에 기인하여 epitaxial 성장이 가능하다. 성장특성은 알칼리 금속과 할로겐 사이의 강한 결합력으로 설명된다. 알칼리 할로겐 화합물과 마찬가지로 이온 결합성인 MgO는 140 K 정도의 매우 낮은 온도에서도 homo-epitaxy 성장이 가능한 것으로 알려져 있으므로[6], 적당한 기판 위에서 epitaxial 성장을 이룰 확율이 클 것으로 예상된다. 최근 금속을 기판으로 사용하여 산화물을 epitaxy 성장시킨 연구가 몇가지 산화물에 대하여 보고되고 있으나[7-10], 아직까지 성공적으로 성장된 산화물계는 많지 않다.

본고에서는 기판으로서 전이금속 탄화물(transition metal carbides; TMC)을 사용하고 기판 위에 금속의 증착 및 산화공정에 의하여 MgO epitaxial 막을 증착하였다. 증착된 MgO 막의 원자구조를 비행시간형 직충돌 이온산란 분광법(time-of-flight impact-collision ion scattering spectroscopy; TOF-ICISS)을 사용하여 해석하였다. 기판으로는 TiC(001) 면을 사용하였는데, TiC와 MgO는 암염형 결정구조를 갖고 있고 격자상수 차이가 2.6%로서 매우 작다. 또한 TiC의 비저항이 낮아서[11] 분광법을 사용한 구조해석시 전하의 축적을 막을 수 있기 때문에 TiC를 기판으로 선정하였다.

저에너지(LE) ISS는 고체표면의 원자구조 해석에 유용한 도구로 알려져 있다[12,13]. LEISS의 뛰어난 표면민감성은 표면에서의 효과적인 이온 중성화 과정에 기인한다. He⁺, Ne⁺, Ar⁺ 등과 같은 이온은 Auger 중성화 과정에 의하여 쉽게 중성원자화 되고, 중성화 확률의 타겟에 대한 의존성이 낮기 때문에[14] 이온빔으로서 종종 사용된다. 그 반면에 Li⁺, Na⁺, K⁺와 같은 알칼리 금속은 쉽게 중성화 되지않는다. 따라서 알칼리 금속을 사용한 LEISS에서는 수 원자층 이상의 깊은 층까지 구조해석이 가능하다[15]. TOF 분석기에서는 이온 뿐만 아니라 산란과정에서 중성화된 원자도 검출할 수 있기 때문에 알칼리 금속을 사용한 LEISS와 비슷한 특성을 TOF 분석기를 채용한 시스템에서 구현할 수 있다. 또한 이 방법은 비활성 가스 이온을 사용할 수 있다는 장점도 갖고 있다[16]. LEISS의 특수한 형태로 산란각도를 180°로 설정한 경우 산란된 이온의 궤적이 입사궤도와 거의 동일하기 때문에 산란궤적의 계산이 간단해지고, 수 층 깊이의 원자구조의 해석이 가능해진다. 따라서 TOF와

ICISS 방법의 병용으로 표면 수층의 원자배열에 관한 정보를 얻을 수 있으며, TiC(001) 위에 성장된 MgO epilayer의 구조해석에 이를 적용하였다.

2. 실험방법

TOF-ICISS를 사용한 MgO 층의 구조해석은 저에너지 전자회절(low energy electron diffraction; LEED)장치가 부착된 초고진공조(UHV chamber)에서 행하여졌다. TOF-ICISS는 이온 발생기, 펄스화된 이온빔의 도입구, 산란입자의 측정부 등으로 구성되어 있으며, 그림 1에 그 개략도를 나타내었다. 방전형 이온발생기에서 2 keV He⁺ 이온을 발생시켰으며 Wien filter로 질량을 측정하였다. 이온빔의 에너지는 0.5 keV에서 3 keV까지 변화시킬 수 있다. 후방산란된 이온이나 중성원자가 시편으로부터 분석기까지 비행하는 시간을 측정함으로써 에너지를 구하였다. 이온빔을 정전편향형 전극으로 chopping 함으로써 최대 30 ns의 반가폭을 가진 pulsed beam을 발생시켰다. 산란된 입자는 시편으로부터 69 cm 거리에 놓인 microchannel plate(MCP)로 검출하였다. 모든 스펙트럼은 0.1 nA의 시편전류에서 60 s 동안 측정하였다.

MgO의 epitaxial 성장을 위한 기판으로서 부유대용용법(floating-zone method)으로 성장시킨 TiC를 사용하였고, 그 성장방법은 다른 논문에서 상세히 설명되어 있다[17]. 시편을 TiC 단결정 봉으로부터(001) 면방향으로 방전가공법에 의하여 두께 1 mm로 절단한 후 B,C 분말

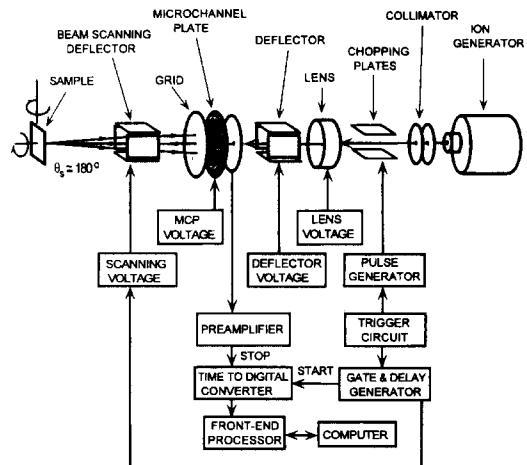


그림 1. 비행시간형 직충돌 이온산란 분광 장치의 시스템 구성도.

및 다이아몬드 연마제를 사용하여 거울면 연마 하였다. (001) 면의 경사도는 0.5° 이내였다. 시편을 Ta-holder에 고정시킨 후 load-lock 시스템으로 UHV chamber에 장입하였다. 시편의 후면을 Ta 필라멘트를 사용한 전자총 격벽으로 1500°C 까지 순간가열함으로써 표면의 청정화를 이뤘다. 청정화된 시편은 1×1 LEED pattern을 나타내었다. 순도 99.9%의 Mg 금속을 Ta 필라멘트를 사용하여 TiC(001) 면에 열증착하였다. 증착은 90° 의 입사각도에서 TOF-ICISS로 기관의 Ti 산란 피크가 검출되지 않을 때까지 행하였다. 증착된 Mg는 30 L ($1 \text{ L} = 1 \times 10^{-6} \text{ Torr s}$)의 산소노출에 의해 상온에서 산화시켰다. 산화후 약 300°C 의 기관가열에 의해 1×1 LEED pattern을 얻었다. 30 L의 산소노출량은 증착된 Mg의 산화에 필요한 최소량을 의미하지는 않는다. MgO(001) 표면은 산소흡착이 매우 어려운 것으로 알려져 있으므로[18] 완전한 Mg의 산화를 위해 충분한 양의 산소를 도입하였다. LEED 장치가 부착된 별도의 UHV chamber에서 160° 의 산란각도로 Li^+ -ICISS를 사용하여 스펙트럼을 얻었다. TOF-ICISS 실험으로 결정된 증착조건에서 Mg를 증착시켰으며 LEED로 구조를 확인하였다. Li^+ 이온은 β -eucryptite를 사용한 thermionic emission 형태의 이온발생기에서 발생시켰다. 산란된 이온의 에너지는 channeltron이 부착된 정전형 spherical sector 분석기로 측정하였다. Li^+ 이온 대신에 표면에서 중성화 확률이 높은 He^+ 이온을 사용하여 MgO 막의 조성을 분석하였으나 불순물이 검출되지 않았다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 2 keV He^+ 이온으로 측정된 MgO가 증착된 TiC(001) 면의 TOF 스펙트럼을 나타낸다. He^+ 이온을 기관의[110] 방향으로 입사시켰으며, 입사각도는 10° 에서 90° 까지 변화시켰다. 스펙트럼의 강도는 입사각도에 따라 크게 변함을 알 수 있으며, $5.76 \mu\text{s}$ 및 $6.21 \mu\text{s}$ 위치에서 나타나는 피크는 각각 Ti와 Mg에 의한 산란 피크에 해당된다. 두가지 피크의 입사각도에 대한 강도변화를 그림 3에 표시하였다. 청정 TiC(001) 면의 Ti에 의한 산란강도 변화도 함께 나타내었다. 이 그림에서 He^+ 이온이 표면에서 수층 이하로부터 산란되는 큰 입사각도에서도 focusing 피크가 나타남을 알 수 있다. 이는 서론에서 언급하였듯이 TOF-ICISS 방법의 특징이다.

TiC(001) 면에서 2 keV He^+ 이온을 사용하여[110] 방향

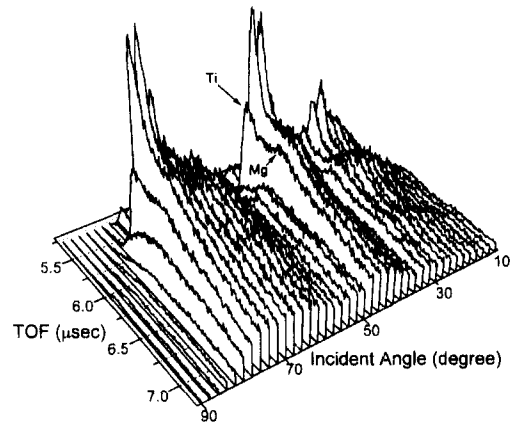


그림 2. 2 keV의 He^+ 이온을 청정 및 MgO가 증착된 TiC(001) 표면으로 입사시켰을 때 얻어진 TOF 스펙트럼. He^+ 이온을 [110] 방향으로 여러 각도에서 입사시켰고, 산란각도는 180° 로 고정시켰다.

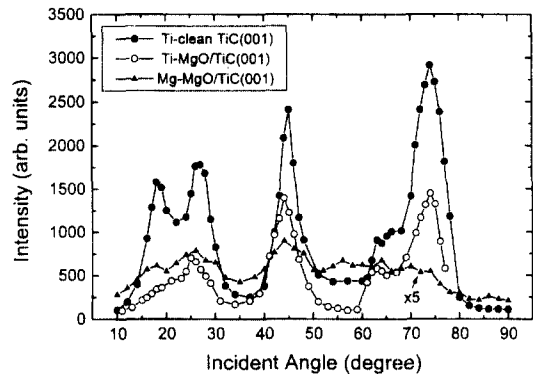


그림 3. 청정 및 MgO가 증착된 TiC(001) 표면의 TOF 스펙트럼에서 Ti와 Mg 피크의 입사각도에 대한 강도 변화. MgO/TiC(001) 표면의 Mg 피크는 5배 증폭되었다.

으로 입사시킨 후 입사각도를 변화시키면 5개의 focusing 피크가 나타날 수 있다. 그 반면에[100] 방향은 원자간 거리가[110] 방향보다 좁기 때문에 3개의 focusing 피크만 나타난다. 같은 이유로[110] 방위에서는 표면 제 1층부터 제 4층까지의 피크가 나타나는데 비하여[100] 방위로는 제 4층의 focusing이 불가능하다. 따라서[110] 방위로 입사각도를 분해함으로써 더욱 효과적으로 원자 배열에 관한 정보를 얻을 수 있다. 본 연구에서는[110] 및 [100] 방위에 대하여 TOF-ICISS 스펙트럼을 얻었으나 [110] 방위에 대해서만 논하고자 한다. 청정 TiC(001) 면의[110] 방위에 대한 5개의 focusing 피크는 Ti과 C 원자의 universal shadow cone을 계산함으로써 설명되고, 그림

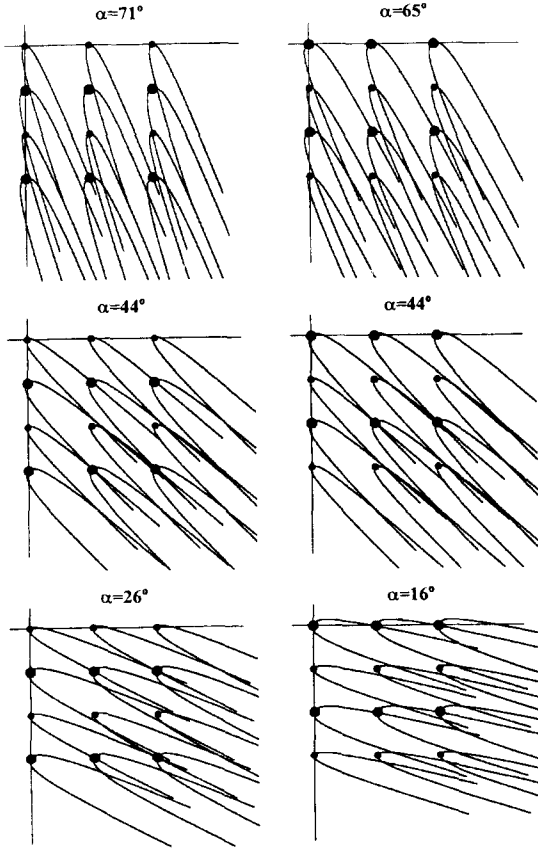


그림 4. TiC(001) 표면의 [110] 방향으로 2 keV의 He⁺ 이온이 입사될 때 나타나는 shadow cone의 개략도. 큰 원은 Ti 원자, 작은 원은 C 원자를 표시한다.

4에서 발생될 수 있는 6개의 focusing 피크를 표시하였다. Universal shadow cone은 Thomas-Fermi-Moliere(TFM) 포텐셜 및 Firsov가 제안한 screening length를 사용하여 계산되었다[19]. 표면 제 1층에 속한 C 또는 Ti 원자에 의하여 생성된 shadow cone은 제 1층 부터 제 4층에 속한 Ti 원자에 대하여 16°, 26°, 44°, 65° 및 71°의 입사각도에서 focusing 효과를 나타내고, 계산결과는 그림 3의 실험 결과와 잘 일치한다. 이로부터 TiC 위에 형성된 MgO 막의 부착 위치 및 막두께에 대한 몇가지 정보를 얻을 수 있다.

첫째, channeling이 일어나고 최외층의 원자만이 관찰되는 입사각도인 $\alpha=90^\circ$ 에서 기관의 Ti 원자가 관찰되지 않는다. 입사각도가 90° 로부터 작아지면서 TiC와의 다중산란에 의한 이온이 background를 형성하게 되고, $\alpha=80^\circ$ 보다 작은 각도에서 직층들에 의한 Ti의 산란피크가

관찰되기 시작한다. 따라서 Mg와 O 원자는 기관의 on-top site에 놓여 있음을 알 수 있다. 그러나 Mg와 O의 shadow cone 반경이 비슷하기 때문에 Mg와 O 원자가 Ti site 또는 C site 중 어느 자리에 위치하는지 결정짓기는 어렵다.

둘째, MgO가 증착된 뒤에도 청정 TiC(001) 면에서 보이는 제 4층의 focusing 피크가 관찰된다. 이는 증착된 MgO 막이 3층 이내로 구성되어 있음을 의미한다. 또한 MgO 막의 제 1층 및 제 2층에 존재하는 Mg에 의한 focusing 피크도 나타나고 있다. MgO의 증착방법은 Mg 금속을 먼저 증착한 후에 이를 산화시키는 2단계로 나뉘어져 있다. MgO는 NaCl 구조를 갖고 있으므로 그림 5에 나타낸 바와 같이 단일 원자층의 Mg은 산화된 후 2원자층의 MgO로 변환될 것으로 생각된다. 이 증착 과정에서 최종 MgO 막의 두께는 초기의 Mg 증착량에 의하여 결정된다. 본 실험에서 Mg의 증착은 TOF-ICISS로 $\alpha=90^\circ$ 에서 기관의 산란 피크가 관찰되지 않는 시점에서 완료하였으므로 2원자층 이상의 Mg가 증착되었을 가능성을 배제하지 못한다. 2층 이상의 Mg는 산화 후 4층 이상의 MgO로 변환될 것이다. 그러나 그림 3에서 제 4층으로부터의 Ti focusing 피크($\alpha=74^\circ$)가 뚜렷히 나타나고 있고, MgO의 제 1층에 속한 Mg의 focusing 피크($\alpha=18^\circ$)가 관찰되고 있으므로 4층 이상의 island는 존재한다고 하여도 그 면적은 작을 것으로 판단된다. 따라서 증착된 MgO 막의 대부분은 2원자층으로 구성되어 있다고 생각된다.

셋째, MgO/TiC(001) 표면에서 Ti과 Mg 피크의 위치, 즉 입사각도가 실험오차 이내에서 서로 일치하고 있으며, Ti 피크의 위치 역시 증착전후를 통하여 변함이 없다. 또한 전 입사각도에 걸쳐서 청정 및 MgO가 증착된 TiC(001) 표면의 Ti 강도비율이 거의 일정하다는 점이

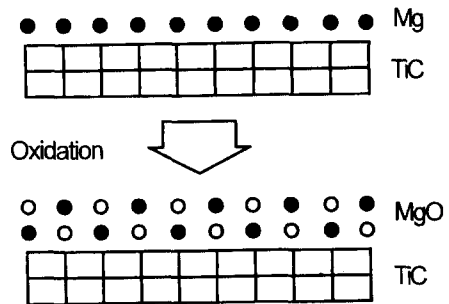


그림 5. 단일원자층의 Mg가 2원자층의 MgO로 산화되는 과정을 보여주는 개략도.

중요하다. 이로부터 MgO 막의 표면 평행방향의 원자간 거리는 TiC의 원자간 거리와 같음을 알 수 있다. 만약에 MgO 막이 기관과 비정합(incommensurate) 구조를 갖고 있다면 기관으로부터 산란되어 분석기로 들어오는 입사 원자의 수가 현저히 줄어 Ti의 강도는 크게 낮아질 것으로 판단된다. 그 반면에 MgO 막의 표면 수직방향 격자상수 및 MgO 막과 TiC 기관 사이의 거리를 결정하기는 어렵다. 계산에 의해서도 수직방향으로 2.6%의 격자상수 차이는 focusing 피크의 위치에 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있다. 그러나 격자상수의 차이가 작고, 막두께가 수층 정도임을 고려하면 격자상수의 차이에 의하여 발생된 coherent strain은 misfit dislocation을 형성하기 보다는 표면 수직방향으로의 완화(relaxation)에 의하여 감소된다고 판단된다[20].

셋째, 작은 입사각도에서 [110] 및 [100] 방위에 대하여 실험 또는 계산으로 얻은 focusing 피크 이외에 다른 피크가 발견되지 않고 있으므로 표면에는 vacancy가 거의 없는 것으로 판단된다. 또한 광전자분광 및 표면포논을 측정할 결과 상온에서 Mg 금속의 산화과정 만으로도 MgO 산화물 상을 얻을 수 있음이 밝혀졌다[21]. 즉 산화과정 중에 일어나는 Mg와 O 원자의 상호확산에 의하여 MgO 상이 형성되며, 따라서 증착된 MgO 막은 Mg 원자와 산소 원자가 동수로 구성된 화학양론(stoichiometric) 조성을 갖고 있다고 생각된다.

산란각도가 180°와는 다른 각도에서 이온을 조사함으로써 증착막의 원자구조에 대한 추가 정보를 얻을 수 있다. 그림 6은 정전형 에너지 분석기를 채용한 1 keV

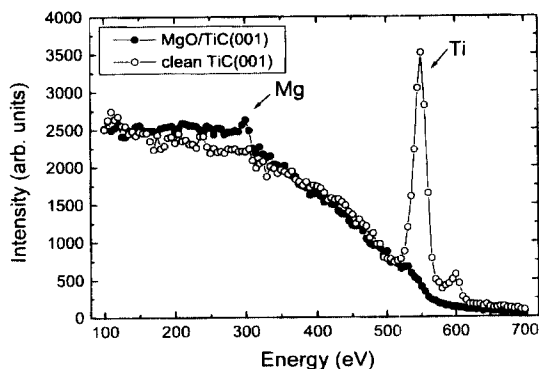


그림 6. 1 keV의 Li⁺ 이온이 청정 및 MgO가 증착된 TiC(001) 표면으로부터 산란된 에너지 스펙트럼. Li⁺ 이온은 [110] 방향으로 80°의 각도로 입사되었고, 산란각도는 160°이다. 스펙트럼의 강도는 시편전류에 대하여 규격화 되었다.

Li⁺-ICISS를 사용하여 입사각도 $\alpha=80^\circ$, 산란각도 $\theta_s=160^\circ$ 에서 측정된 청정 TiC(001) 및 MgO/TiC(001) 면의 이온산란 스펙트럼을 보여주고 있다. 600 eV 근처의 작은 피크는 최외층의 2중산란, 또는 Li 이온원에 함유되어 있는 ⁶Li 동위원소에 의한 산란으로 생각된다. 전체 스펙트럼의 형태는 TOF 스펙트럼과 유사함을 알 수 있다. MgO 증착전후의 스펙트럼을 시편전류에 대하여 규격화시켜서 표시하였다. $\alpha=80^\circ$ 의 입사각도는 최외층에서 직충돌이 일어나고, 알칼리금속 이온이 수층 이하로 침투되는 각도이다. 스펙트럼의 background는 표면의 수층 이하에서 다중산란을 일으킨 원자에 의하여 형성되고, background의 강도는 시편의 원자배열 및 조성에 의하여 결정된다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 2개의 스펙트럼은 표면 피크의 위치를 제외하고는 거의 같다. 이로부터 증착된 MgO 막은 매우 두께가 얇음을 유추할 수 있다. MgO 막이 충분히 두꺼울 경우, 입사된 이온은 TiC가 아닌 MgO 결정과 다중산란을 일으켜서 Mg 표면 피크보다 낮은 에너지 범위에서 background를 형성할 것으로 예상된다. 그러나 MgO가 증착된 후에도 청정 TiC에서 생성된 background와 유사한 background가 관찰되므로 매우 얇은 MgO 막이 증착되었음을 알 수 있다.

마지막으로 이온 충격에 대한 막의 안정성에 대하여 언급하고자 한다. TiC(001) 면에 증착된 MgO 막은 시편전류가 μA order를 넘는 종래의 He⁺-ISS로 분석할 경우 쉽게 스퍼터되어서 막의 손상을 가져온다. 그러나 본 연구에서 사용한 TOF-ICISS 및 Li⁺-ICISS에서는 종래의 방법보다 3~4 order가 낮은 시편전류로 충분히 높은 산란강도를 얻을 수 있다. 이는 스퍼터링이 심각히 발생하는 부착력이 약한 막에 대하여 유용한 방법임을 보여주며, MgO/TiC 계에 대하여 성공적으로 적용되었다.

4. 결 론

비행시간형 직충돌 이온산란 분광법을 사용하여 TiC(001) 위에 성장시킨 MgO 막의 구조를 해석하였다. TiC(001) 면위에 Mg 금속을 증착시킨 후 상온에서 산화시켜서 hetero-epitaxial MgO 막을 성장시켰다. MgO 막은 산화된 직후 LEED pattern을 보이지 않으나 약 300°C로 가열하면 1×1 구조로 전환된다. TOF-ICISS 스펙트럼의 Mg와 Ti 원자의 산란각도 및 강도를 MgO 막의 증착을 전후하여 비교함으로써 TiC(001) 위에 성장된 MgO 막은 다음과 같은 구조를 갖고 있음을 알 수

있었다. Mg 및 O 원자는 TiC(001) 면의 on-top site에 위치하며, 표면과 평행한 방향의 격자상수는 TiC의 격자상수와 일치한다. 또한 MgO 막의 대부분은 2층 이내의 원자층으로 구성되어 있다.

감사의 글

본 연구는 일한산업기술협력재단의 지원으로 일본무기재질연구소에서 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. V. E. Henrich and P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides* (Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
2. P. A. Thiry, J. Ghijsen, R. Sporken, J. J. Pireaux, R. L. Johnson, and R. Caudano, *Phys. Rev.* **B39**, 3620 (1989).
3. X. D. Peng and M. A. Barteau, *Surf. Sci.* **233**, 283 (1990).
4. P. Gassmann, R. Franchy and H. Ibach, *Surf. Sci.* **319**, 95 (1994).
5. M. H. Yang and C. P. Flynn, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2476 (1989).
6. S. Yadavalli, M. H. Yang and C. P. Flynn, *Phys. Rev.* **B41**, 7961 (1990).
7. M. -C. Wu, C. A. Estrada, J. S. Corneille, and D. W. Goodman, *J. Chem. Phys.* **96**, 3892 (1992).
8. P. J. Chen and D. W. Goodman, *Surf. Sci.* **312**, L767 (1994).
9. J. Günster, M. Brause, Th. Mayer, A. Hitzke and V. Kempter, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **B100**, 411 (1995).
10. J. -W. He, X. Xu, J. S. Corneille and D. W. Goodman, *Surf. Sci.* **279**, 119 (1992).
11. L. E. Tóth, *Transition Metal Carbides and Nitrides* (Academic Press, New York, 1971).
12. M. Aono, C. Oshima, S. Zaima, S. Otani, and Y. Ishizawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, L829 (1981).
13. R. Souda, M. Aono, C. Oshima, S. Otani, and Y. Ishizawa, *Surf. Sci.* **128**, L239 (1984).
14. R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, T. Aizawa, and Y. Ishizawa, *Phys. Rev.* **B51**, 4463 (1995).
15. H. Niehus and G. Comsa, *Surf. Sci.* **140**, 18 (1984).
16. H. Niehus, *Surf. Sci.* **166**, L107 (1986).
17. S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, *J. Cryst. Growth* **92**, 359 (1988).
18. H. Onishi, C. Egawa, T. Aruga, and Y. Iwasawa, *Surf. Sci.* **191**, 479 (1987).
19. O. S. Oen, *Surf. Sci.* **131**, L407 (1983).
20. B. W. Dodson and P. A. Taylor, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 642 (1986).
21. Y. Hwang, R. Souda, T. Aizawa, W. Hayami, S. Otani, and Y. Ishizawa, *Jpn. J. of Appl. Phys.* **36**, 3726 (1997).