

## RF 마그네트론 스퍼터링을 이용한 Bismuth 박막의 제조와 그 전기적 특성 연구

김동호\*, 이건환

한국기계연구원 재료기술연구소 표면연구부

### Preparation of Bismuth Thin Films by RF Magnetron Sputtering and Study on Their Electrical Transport Properties

Dong-Ho Kim\*, Gun-Hwan Lee

Korea Institute of Machinery and Materials, Department of Surface Engineering,  
Changwon 641-010, Korea

(Received 11 January 2005 ; accepted 14 February 2005)

#### Abstract

Bismuth thin films were prepared on glass substrate with RF magnetron sputtering and effects of substrate temperature on surface morphology and their electrical transport properties were investigated. Grain growth of bismuth after nucleation and the onset of coalescence of grains at 393 K were observed with field emission secondary electron microscopy. Continuous thin films could not be obtained above 473 K because of grain segregation and island formation. Hall effect measurements showed that substrate heating yields the decrease of carrier density and the increase of mobility. Resistivity of bismuth film has its minimum (about  $0.7 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ) in range of 403~433 K. Annealing of bismuth films deposited at room temperature was carried out in a radiation furnace with flowing hydrogen gas. The change of resistivity was not significant due to cancellation of the decrease of carrier density and the increase of mobility. The abrupt change of electrical properties of film annealed above 523 K was found to be caused by partial oxidation of bismuth layer in x-ray diffraction analysis.

*Keywords* : Bismuth, Thermoelectric thin film, Sputtering, Hall effect measurement

## 1. 서 론

온도 차이에 따른 전하의 이동으로 전계가 형성되거나 전류를 흘림으로써 재료접합부의 양단에서 발열 또는 냉각이 이루어지는 열전현상을 이용하면, 열에너지와 전기에너지를 직접적으로 상호 변환시킬 수 있는 열전소자(thermoelectric devices)를 제조할 수 있다. 이것에 사용되는 재료로는 열전도도가 낮고 전기전도도가 높은 반도체재료가 주로 사용되고 있다. 오늘날 전기 및 전자통신 산업에 널리 사용되는 반도체물질은 1950대에 발견될 당시에만 해도 전자부품을 제조하는 재료로 이용될 뿐만 아니라,

그 열전특성을 이용하여 기계적 구동요소가 없는 냉각장치나 발전장치를 제조하는데 사용될 것으로 예상되었다. 그러나 그 후 40여 년 동안 열전재료 및 열전소자에 대한 연구는 이렇다할 진전을 보지 못하다가 1990년대에 들어 미국의 정부지원 프로젝트가 추진되면서 본격적인 연구개발이 진행되고 있다.

지금까지 열전소자를 적용한 제품으로는 자동차 실내 전원을 이용하는 열전냉각 피크닉상자, 소규모의 냉각장치인 화장품냉장고, 체온을 이용한 전기발전으로 구동되는 손목시계 등이 소개된 바 있다. 그리고 우주왕복기나 심해탐사기와 같은 극한 환경에서의 전력공급을 위해 일부 적용되고 있으나, 아직까지는 일상생활이나 산업적으로 널리 활

\*Corresponding author. E-mail : dhkim2@kmail.kimm.re.kr

용되고 있지 못한 실정이다<sup>1)</sup>. 최근에는 광통신소자와 DNA 분석 및 조작 등과 같은 첨단 정밀산업 분야에서 국부적인 영역의 세밀한 온도제어가 요구되기 때문에, 열전소자를 이용한 냉각장치 개발이 활발히 진행되고 있다.

그러나 열전소자의 보다 광범위하고 실용적인 적용을 위해서는 열전에너지변환효율을 획기적으로 높여야한다. 이를 위해선 열전소자의 설계 및 제조 기법에 대한 공학적 접근은 물론이고 열전재료에 대한 물성을 근본적으로 파악하고 개선하는 기초연구가 절실히 필요하다. 재료의 열전특성을 나타내는 성능지수(figure of merit)로는 ZT 값이 이용되며 다음과 같이 나타낸다.

$$ZT = \frac{S^2 a T}{k} \quad (1)$$

여기서, S는 제벡(Seebeck) 계수이고, a는 전기전도도, k는 열전도도를 나타내며 T는 절대온도이다. 효율이 높은 열전소자를 제조하기 위해서는 이 열전 성능지수의 값이 큰 재료를 사용하여야 한다. 이를 위해선 수식 (1)에서 볼 수 있듯이, 제벡계수와 전기전도도는 높은 반면 열전도도는 낮은 재료를 개발해야 한다. 그러나 이 세 가지의 물질상수 S, a, k는 서로 독립적이지 않고, 어떤 재료의 S 값을 증가시키면 a 값은 감소하고, a 값을 증가시키면 k 값이 비례하여 증가하는 경향을 보인다(전기전도도와 열전도도와의 상관관계는 Wiedemann-Franz 법칙으로 나타난다). 그렇기 때문에 재료의 열전성능지수를 높이기 위한 노력은 한계에 부딪히게 되었다. Abram F. Ioffe에 의해 반도체물질이 열전재료로 적용되기 시작한 이래 여러 가지 다양한 물질에 대한 열전성능지수 측정과 열전재료 개발이 이루어졌다. 현재까지 벌크(bulk)형태로 사용가능한 열전재료 중에 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Pb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Si-Ge계 합금재료가 각각 300~400 K, 600~800 K, 1000~1400 K 온도영역에서 비교적 좋은 열전성능을 가진 재료로 알려져 있으나, 에너지변환효율은 여전히 낮은 상태이며 그 열전성능지수(ZT) 값이 1정도에 머물러 있는 실정이다<sup>2)</sup>. 열전재료가 가정용 냉장고나 자체 발전기 등과 같이 일상생활에서 광범위한 목적으로 사용되기 위해서는 이 성능지수가 3이상의 값을 가져야하는 것으로 알려져 있다<sup>3)</sup>.

최근에는 나노기술(nano-technology)을 이용한 열전재료개발이 활발히 진행되고 있다. 수 나노미터 크기의 양자점(quantum dot)이나 초격자(superlattice) 구조를 구현함으로써, 양자구속효과를 이용한 전자의 밀도와 이동도 제어가 가능해지고 열전달에 관

여하는 포논(phonon)의 산란을 유도하여 열전에너지변환효율을 향상시킨 연구결과가 보고되고 있다<sup>4)</sup>.

본 연구에서는 단일원소로는 가장 우수한 열전특성을 가진 것으로 알려진 비스무스(bismuth)를 대상으로, RF 스퍼터링 공정을 이용하여 박막을 제조하고 증착공정 중 기판 온도가 박막의 미세구조와 전기적 특성에 미치는 영향을 파악하였다. 비스무스는 아주 큰 비등방성(anisotropy)을 지닌 V족 계열의 반금속(semimetal) 물질로, 일반적인 금속물질에 비해 녹는점(271°C)이 매우 낮고 수 십배 작은 열전도도(8 W/m·K)를 지니고 있으며, 전하의 이동도가 크고 전자의 평균자유경로가 긴 특성을 지니고 있다. 이와 같은 특성으로 인해 지금까지 열전재료로 적용하기 위한 많은 연구가 시도된 바 있다<sup>5-8)</sup>.

## 2. 실험장치 및 방법

비스무스 박막증착을 위해 사용한 실험장비의 구성도를 그림 1에 나타내었다. 증착원으로 2인치 크기의 순도 99.999% 비스무스 타겟을 사용하고 13.56 MHz RF파워를 인가하여 플라즈마를 생성시켰다. 기판으로는 슬라이드 글라스(25 mm×75 mm)를 사용하였으며 하부에 위치한 graphite 히터를 이용하여 기판온도를 조절하였다. 증착 시 기판과 타겟 간의 거리는 50 mm로 유지하고, 균일한 증착을 위해 기판을 약 100 rpm의 속도로 회전시켰다. 증착 챔버의 기본 진공도(base pressure)는 1.5×10<sup>-6</sup> torr 이하로 유지하고, 증착 시 작업 진공도(working pressure)는 0.5×10<sup>-3</sup> torr로 유지하며, 진공도의 측정은 Ion gauge(IG)와 Baratron gauge(MKS, range: 0.1 torr)를 이용하였다. 방전기체로 고순도(99.999%) 아르곤 가스를 사용하고 유량을 3 sccm으로 설정한 상

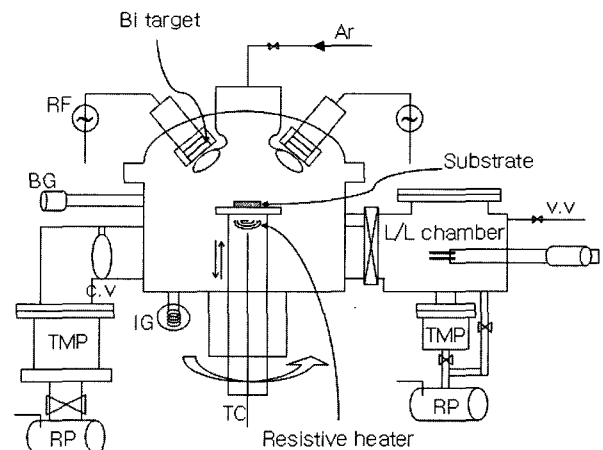


Fig. 1. Schematic diagram of RF magnetron sputtering system.

태에서 챔버 출구에 위치한 콘덕턴스 밸브를 조정하여 작업 진공도를 조절하였다.

박막의 표면 및 단면을 관찰하기 위하여 전계방출 주사전자현미경(FESEM, JEOL, JSM-6700F)을 이용하고, 증착두께를 확인하기 위하여 Surface profiler(TENCOR P-11)를 이용하였다. 박막의 구조 분석은 X선 회절분석기(RIGAKU, D/Max-2200)를 이용하였으며, 박막의 캐리어 밀도 및 이동도, 전기 저항을 측정하기 위하여 van der Pauw법을 이용하는 홀계수 측정장치(Ecopia, HMS-3000)를 사용하였다.

타겟에 30 W의 RF파워를 인가하여 박막을 증착하고 전자현미경과 Surface profiler를 이용하여 박막의 두께를 측정해 본 결과, 증착율은 약 18 nm/

min으로 관찰되었다. 본 논문에서는 기판 온도가 표면형상과 미세조직, 박막의 전기적 이동특성에 미치는 영향을 파악하기 위하여, 기판 온도를 상온(300 K)에서 섭씨 200도(473 K)까지 변화시키면서 각 온도에서 약 10분간 증착한 비스무스 박막(~180 nm) 시편을 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

전자현미경으로 관찰한 비스무스 박막의 표면 및 단면 사진을 그림 2와 3에 나타내었다. 상온에서 증착한 시편의 경우, 박막이 주로 50~100 nm 크기의 그레인(grain)으로 구성되어 있고 0.5~0.8 μm 크기의 불규칙한 입자상(particulate)이 표면에 약 10<sup>5</sup>/

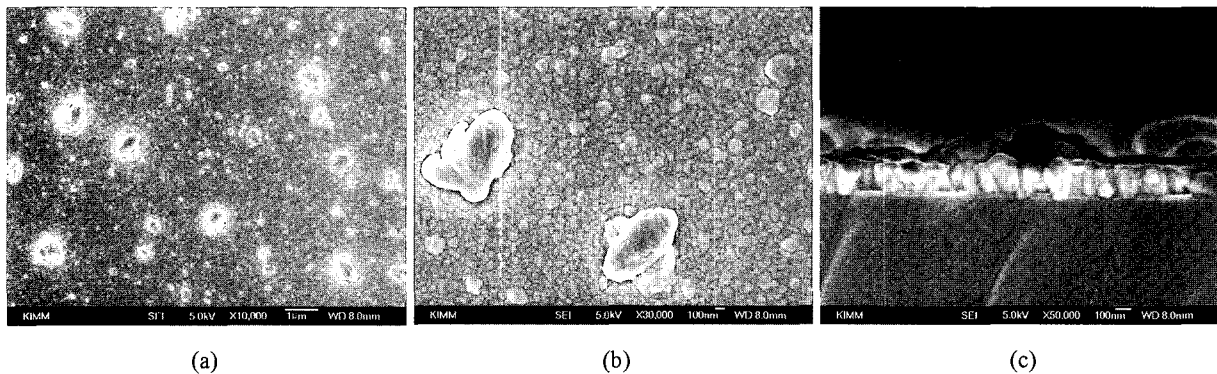


Fig. 2. FESEM images of Bi thin film deposited at 300 K; (a) ×10,000, (b) ×30,000, (c) cross section, ×50,000.

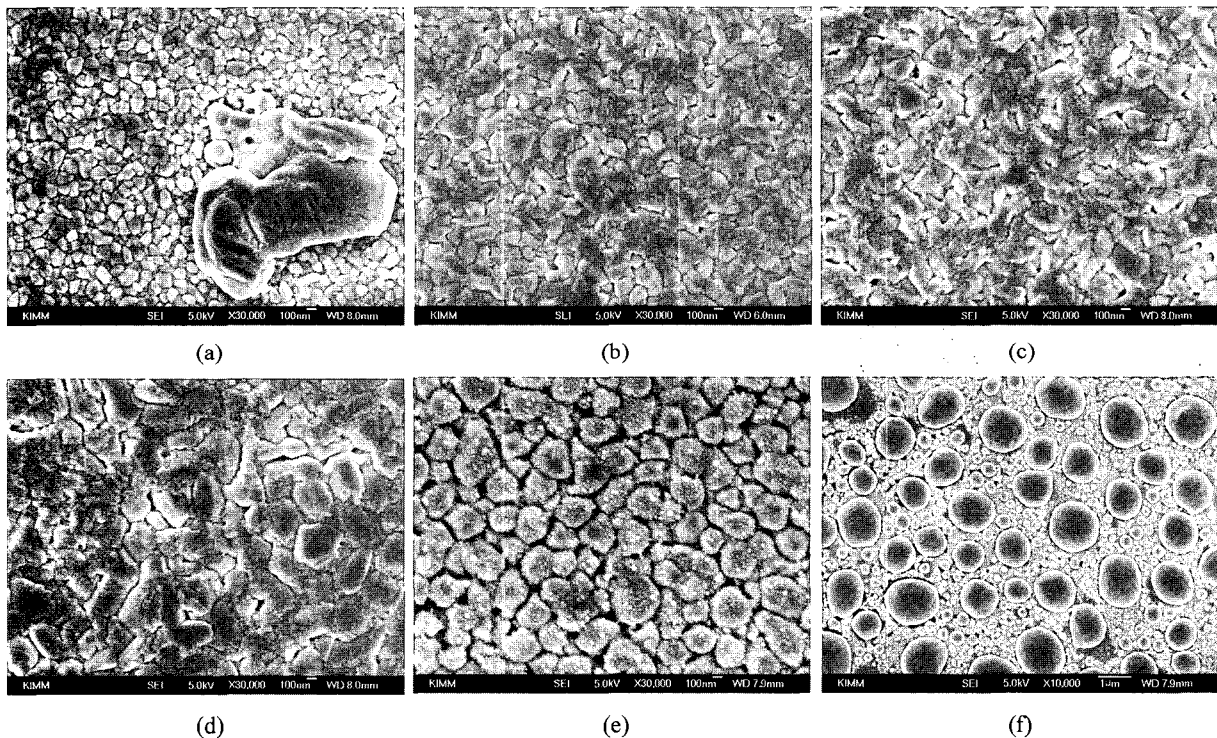


Fig. 3. FESEM images of Bi thin film deposited at (a) 373 K, (b) 393 K, (c) 413 K, (d) 433 K, (e) 448 K, (f) 473 K.

mm<sup>2</sup>의 밀도로 존재하고 있음을 확인할 수 있다. 그리고 단면사진(그림 2(c))을 보면 비스무스 박막의 미세구조가 주상(column) 형태의 그레인 성장을 통해 이루어졌음을 알 수 있다. 이것은 이후에 제시되는 X선 회절분석 결과와도 일치된 것으로, XRD 그래프(그림 6) 상에서 Bi (012) 결정면 피크가 확연히 부각되어 나타난다. DC 스퍼터링을 이용한 증착에서도 위와 같은 결과가 보고 되는데, 주상식 그레인(columnar grain) 성장과 거대 입자상의 존재로 인하여 상온에서 증착한 비스무스 박막은 표면 거칠기가 크고 결정 특성이 좋지 않아 그 전자기적 특성과 광학적 특성이 떨어지는 것으로 알려져 있다<sup>9,10</sup>.

그림 3은 증착 과정에서 기판의 온도가 박막의 성장에 어떠한 영향을 미치는지 나타내고 있다. 상온(300 K)에서 증착한 시편과 비교해 보면, 373 K에서 증착한 박막(그림 3(a))은 그레인의 크기가 평균적으로 약 100 nm로 일정하고 그 경계면(grain boundary) 또한 뚜렷하게 관찰된다. 이는 기판이 가열되어 표면에 산재하는 비스무스 입자들의 움직임이 활발해지면서 인접한 그레인에 합쳐지는 그레인 성장(growth)의 결과로 볼 수 있다. 기판 온도가 393 K에 이르게 되면 “nucleation & growth” 메커니즘을 통해 생성된 그레인들이 서로 뭉쳐지는 합체(coalescence) 현상이 본격적으로 나타나기 시작한다(그림 3(b)). 기판의 가열로 인하여 표면에 도달한 비스무스 입자들의 이동은 물론 이미 형성된 그레인들의 이동과 확산이 일어나기 때문이다. 한편, 표면에 존재하는 거대한 입자상도 기판온도를 높임으로써 성장하는 것을 관찰할 수 있는데, 393 K에서는 2 μm 이상의 크기를 지닌 것도 관찰되나 그 밀도는 약  $8 \times 10^3/\text{mm}^2$ 로 줄어들었다. 413 K 이상에서는 합쳐진 그레인의 크기가 300 nm 이상에 이르게 되고 거대 입자상의 개수가 현저히 줄어 표면에서 거의 관찰되지 않았으며, 반 이상의 그레인 경계면이 겹침(overlap)이나 비스무스 미립자의 메움으로 인하여 뚜렷이 관찰되지 않는다.

433 K에서 증착된 시료(그림 3(d))에서는 500 nm에 가까운 크기의 그레인이 관찰되기도 하고 그레인의 경계가 더욱 모호해진다. 기판온도가 448 K(그림 3(e))에 이르면 그레인이 더 이상 성장하거나 합체되지 않고, 그레인이 격리되어 각자 섬(island)을 형성하게 되고 그 사이의 틈새가 존재하여 연속적인 막을 형성할 수 없게 된다. 표면에는 수 십 nm 크기의 구형 입자가 산재되어 있는데, 이는 증착과정에서 기판에 도달한 비스무스 입자가 녹아서 미세한 액적(droplet)을 형성한다는 사실을 보여준

다. 비스무스는 녹는점이 544 K로 낮기 때문에 기판을 보다 더 가열하여 온도가 473 K에 이르게 되면( $T_S/T_M = 0.87$ ) 그림 3(f)에 보이는 바와 같이, 기판상의 거의 모든 비스무스 입자가 용융되어 구형의 액적 형태로 표면에 존재한다. 그리고 액적의 크기는 bimodal 분포를 보이는데, 지름이 약 0.8~1 μm에 이르는 대형과 0.2 μm 이하의 소형 액적들로 주로 이루어져 있다. PLD(pulse laser deposition)법을 이용한 Boffoue 등의 실험에서도 비스무스 박막의 표면이 bimodal 크기 분포를 가진 구형 입자들로

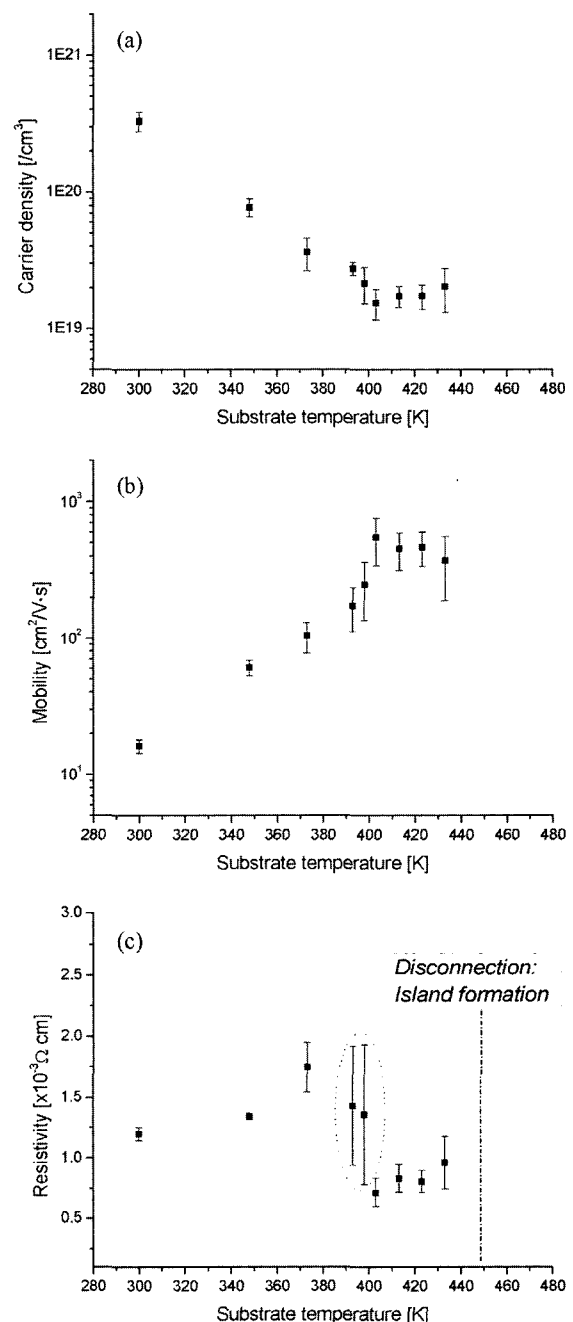


Fig. 4. Effect of substrate temperature on electrical transport properties of Bi thin films.

구성되어 있는 것으로 관찰되었다<sup>11)</sup>. 이와 같은 3 차원 island 형성은 비스무스가 유리기판과 접하려는 성질보다 자체적으로 응집하려는 성질이 강하기 때문에 나타나며, Volmer-Weber mode의 박막 성장 메카니즘으로 이해된다<sup>12)</sup>. 한편, 유사한 실험조건에서 유리가 아닌 실리콘(100)기판에 비스무스 박막을 증착하였을 경우에는 in-plane 방향으로 박막이 형성되는 epitaxial film growth가 보고된 바 있다<sup>13)</sup>.

앞에서와 같이 박막증착에 있어서 기판 온도는 표면의 형상과 결정성에 영향을 주게 되고 결과적으로 박막의 전기적·광학적 특성도 그에 따라 변하게 된다. 그림 4는 기판 온도에 따른 비스무스 박막의 캐리어 밀도(carrier density), 이동도(mobility), 전기저항(resistivity) 값의 변화를 나타낸다. 기판 온도를 증가시키면 표면에 존재하는 결함(defect)이 감소되어 캐리어 수는 줄어드는 반면, 그래인의 성장으로 인하여 전하의 이동도는 증가하게 된다. 이와 같은 비스무스 박막의 캐리어 밀도 감소와 이동도 증가는 403 K(T<sub>1</sub>)에 이르기까지 지속적으로 변하다가 그 이상에서 433 K(T<sub>2</sub>)전까지 큰 변화를 보이지 않는 것이다. 전자현미경을 이용한 표면 관찰에서 이러한 변화 양상을 해석할 수 있는데, 표면에 핵이 생성되고 그래인의 성장이 활발한 범위에서는 전기적 특성의 변화가 뚜렷하지만 그래인의 충분한 성장이 이루어진 온도(T<sub>1</sub>)에서부터 그래인의 고립(또는, island 형성)이 시작되는 온도(T<sub>2</sub>) 전까지는 그 특성이 그다지 변화하지 않는 것이다. 그리고 그 사이의 증착 온도 범위(T<sub>1</sub>~T<sub>2</sub>)에서 관찰되는 그래인의 합체가 전하의 이동에는 별다른 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

캐리어 밀도와 이동도의 곱으로 결정되는 전기저항도 앞에서 지적한 두 가지 온도 T<sub>1</sub>과 T<sub>2</sub>를 전후로 하여 많은 변화를 보였다. 상온에서 T<sub>1</sub>전까지의 증착온도에서는 비스무스 박막의 전기저항이 1.2×10<sup>-3</sup> Ωcm 이상의 값을 나타낸다. 비스무스 단결정의 전기저항이 상온에서 약 1.3×10<sup>-4</sup> Ωcm인 것을 감안하면 박막 표면에 존재하는 defect와 그래인 경계면에 의한 산란(scattering)으로 인하여 전기저항이 크게 증가함을 보여준다. T<sub>1</sub>~T<sub>2</sub>에서는 전기저항이 약 0.7×10<sup>-3</sup> Ωcm까지 떨어졌으며, 448 K 이상에서는 전자현미경으로 관찰한 바와 같이 연속적인 박막이 형성되지 않아 전기가 흐르지 않았다.

상온에서 10분간 증착한 비스무스 박막 시편을 이용하여 어닐링 효과를 파악하기 위한 실험을 행하였다. 표면의 산화를 억제하기 위하여 수소 기체 분위기에서 1시간 동안 열처리를 수행한 후에 박막의 전기적 특성을 측정하였다. 그림 5를 보면 473

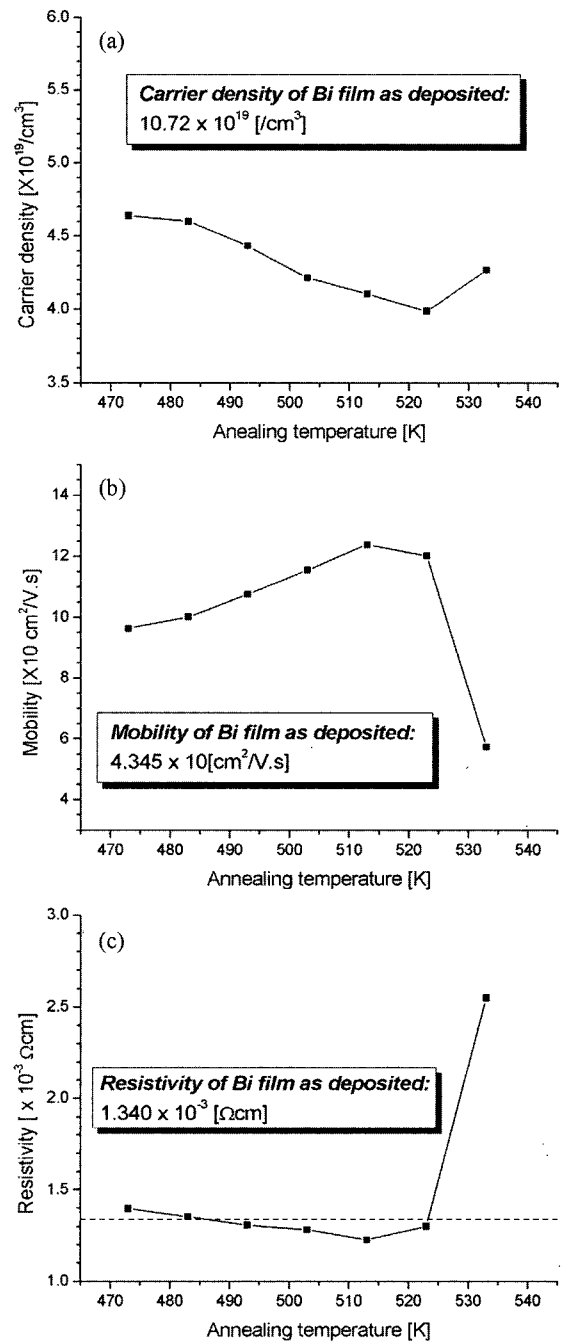


Fig. 5. Effect of post annealing on electrical transport properties of Bi films deposited at 300 K.

K 이상에서 어닐링으로 인하여 캐리어 밀도가 50% 이상 감소한다는 사실을 확인할 수 있는데, 어닐링 온도를 높일수록 계속 그 밀도가 줄어들다가 523 K 이상에서는 다시 약간 증가함을 알 수 있다. 전하의 이동도는 어닐링으로 인하여 표면 결함과 그래인 경계면에서의 산란이 감소하기 때문에 약 3배 가까이 증가하는 것으로 파악되었다. 그러나 533 K 이상의 온도에서 열처리하게 되면 이동도가 오히려 줄어드는 것을 확인할 수가 있다. 그 원인을 파악하기 위하여 전자현미경 사진을 확인해 본 결과, 그

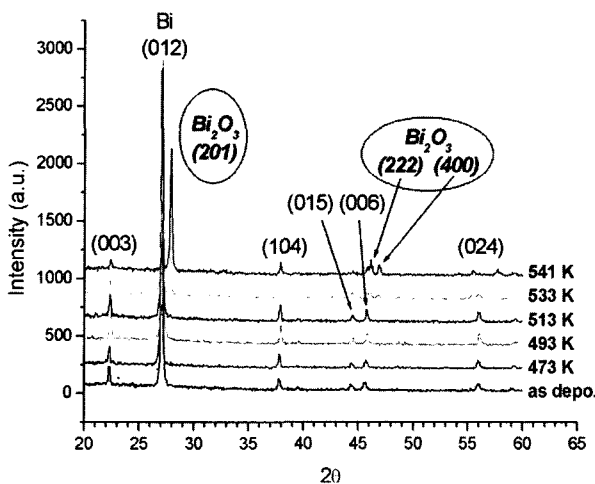


Fig. 6. XRD patterns of Bi thin films after annealing.

레인의 변형이나 island의 형성과 같은 morphology 상의 뚜렷한 변화는 관찰되지 않았다. 그리하여 비스무스 박막에 어떤 변화가 일어났는지 확인하고자 X선 회절 분석을 실행하였다. 그림 6을 보면 533 K 이상에서 Bi(012) 피크가 감소하고 비스무스 산화물인  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 특성 피크가 발생하는 것을 확인할 수 있다. 이는 비록 산화를 억제하기 위하여 수소 분위기에서 열처리하였지만 이미 비스무스 표면에 흡착되거나 유리 기판에 존재하는 산소가 533 K 이상에서는 비스무스와 반응한다는 사실을 나타낸다. 어닐링 효과에 의한 박막의 전기저항의 변화를 나타내는 그림 5(c)에서도 523 K 이상에서 뚜렷한 변화가 역시 확인된다. 그 이하의 온도 범위에서는 캐리어 밀도의 감소와 이동도의 증가 효과가 서로 상쇄되어 박막의 전기저항 값이 어닐링으로 인해 그다지 큰 변화를 보이지 않는 것으로 나타났다. 한편, de Sande 등의 연구에 의하면 스퍼터링으로 증착한 비스무스 박막이 PLD법으로 증착한 박막보다 치밀한 막을 형성하지는 못하지만, 레이저를 조사(irradiation)하여 비스무스 박막의 표면을 처리하면 거칠기(roughness)의 감소와 morphology의 변형을 유도하여 박막의 광학적 특성을 개선시킬 수 있다고 보고된다<sup>9)</sup>.

#### 4. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링 공정을 이용하여 비스무스 박막을 제조하고, 증착 온도에 따른 박막의 morphology 변화와 그 전기적 특성을 조사하였다. 박막 증착에 있어서 핵 생성과 그레인 성장은 393 K까지 활발히 진행되었고, 403 K 이상에서 그레인의 합체가 본격적으로 나타나기 시작하였다. 448 K

이상에서는 그레인의 분리와 island 형성으로 인하여 균일한 막이 형성되지 않았다. 증착 온도 상승에 따른 박막의 캐리어 밀도 감소와 이동도 증가가 홀 효과 측정을 통하여 확인되었다. 증착 온도 403~433 K 범위에서 제조한 비스무스 박막의 전기저항이 가장 작게 나타났으며, 10분간 증착한 180 nm 두께의 박막은 약  $0.7 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 의 전기저항을 가졌다. 한편, 상온에서 증착한 비스무스 박막을 473 K 이상에서 어닐링하면 캐리어 밀도 감소와 이동도 증가를 관찰할 수 있었지만, 두 효과의 상쇄로 전기저항 값은 뚜렷한 차이를 보이지 않았다. 어닐링을 533 K 이상에서 수행하면 수소 분위기에서도 비스무스가 표면과 기판에 존재하는 산소와 반응하여 산화막을 형성하고 박막의 전기저항이 급격히 증가한다는 것을 알 수 있었다.

특이한 전자적 성질을 지닌 비스무스 박막을 열전재료로 활용하기 위해선 결정성이 좋은 박막을 제조할 수 있어야 한다. MBE(molecular beam epitaxy)나 PLD방법을 이용하면 우수한 결정성을 지닌 비스무스 박막이 얻을 수 있지만<sup>13,14)</sup>, 이러한 방법들은 증착영역에 한계가 있고 증착속도 역시 현저히 떨어지는 문제가 있다. 본 연구에서는 일반적인 증착법인 스퍼터링 공정을 이용함에 있어서도 기판 온도나 어닐링 조건을 최적화함으로써 비교적 좋은 전기적 특성을 지닌 비스무스 박막을 얻을 수 있음을 제시한다. 앞으로 박막의 제벡 계수와 열전도도 측정 실험을 추가하여 비스무스 박막의 열전 특성을 평가할 예정이다.

#### 후 기

본 연구는 산업기술연구회가 지원하는 협동연구사업인 “차세대 냉각시스템 기술개발”의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. C. B. Vining, Nature, 413 (2001) 577.
2. G. Chen, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J.-P. Fleurial, T. Caillat, Int. Mat. Rev., 48 (2003) 1.
3. B. C. Sales, Science, 295 (2002) 1248.
4. A. Majumdar, Science, 303 (2004) 777.
5. M. O. Boffoué, B. Lenoir, A. Jacquot, H. Scherrer, A. Dauscher, M. Stölzer, J. Phys. Chem. Solids, 61 (2000) 1979.
6. D. W. Song, W.-N. Shen, B. Dunn, C. D. Moore, M. S. Goorsky, T. Radetic, R. Gronsky, G. Chen, Appl. Phys. Lett., 84 (2004) 1883.

7. S. Cho, Y. Kim, A. DiVenere, G. K. L. Wong, J. B. Ketterson, J. R. Meyer, *J. Appl. Phys.*, 88 (2000) 808.
8. S. Cho, A. DiVenere, G. K. Wong, J. B. Ketterson, J. R. Meyer, C. A. Hoffman, *Solid State Commun.*, 102 (1997) 673.
9. J. C. G. de Sande, T. Missana, C. N. Afonso, *J. Appl. Phys.*, 80 (1996) 7023.
10. T. Missana, C. N. Afonso, *Appl. Phys. A*, 62 (1996) 513.
11. M. O. Boffoué, B. Lenoir, H. Scherrer, A. Dauscher, *Thin Solid Films*, 322 (1998) 132.
12. D. L. Smith, *Thin-film Deposition*, McGraw-Hill Inc., New York, (1996) 143.
13. A. Dauscher, M. O. Boffoué, B. Lenoir, R. Martin-Lopez, H. Scherrer, *Appl. Surf. Sci.*, 138-139 (1999) 188.
14. S. Yaginuma, T. Nagao, J. T. Sadowski, A. Pucci, Y. Fujikawa, T. Sakurai, *Surf. Sci.*, 547 (2003) L877.