

СЕГРЕГАЦИЯ МЫШЬЯКА НА ПОВЕРХНОСТИ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ, ВЫРАЩЕННОГО МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

© Ю.С.Гордеев, В.М.Микушкин, С.Ю.Никонов,
С.Е.Сысоев, В.В.Чалдышев

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 14 июня 1996 г.)

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выполнено сравнительное исследование арсенида галлия, выращенного с избыточным содержанием мышьяка (1.5%) методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой температуре (LTMBE-GaAs), и обычного арсенида галлия. Обнаружен эффект сегрегации избыточного мышьяка на поверхности LTMBE-GaAs, приводящий к образованию пленки толщиной в несколько атомных слоев. Измерен фотоэлектронный спектр валентных электронов этой квазидвумерной пленки, отражающий распределение плотности состояний валентных электронов. Показано, что уровень Ферми практически совпадает с краем заполненных состояний, что свидетельствует о наличии у пленки свойств металла. Определены высота разрыва зон спонтанно образованной наноструктуры GaAs/As и высота потенциального барьера Шоттки, которые оказались равными 0.5 ± 0.1 eV.

В последние годы большой интерес вызывает арсенид галлия, выращиваемый методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой (около 200 °C) температуре (см., например, [1-3]). Полученный в таких условиях материал (LTMBE-GaAs) содержит до 1.5-2% избыточного мышьяка, который исходно равномерно распределен по объему пленки преимущественно в виде междоузлий и антиструктурных дефектов (As_{Ga}). Отжиг такого материала приводит к формированию в его объеме наноразмерных кластеров мышьяка. Ответственная за формирование физических свойств электронная структура LTMBE-GaAs изучалась в работах [4-7] методами фотопоглощения, фотоотражения и другими методами. Было установлено, что в исходном (as grown) и отожженном материале уровень Ферми закрепляется глубоко в запрещенной зоне: в первом случае энергия уровня Ферми E_F , отсчитанная от дна зоны проводимости E_c , равна $E_c - E_F = 0.38$ eV [4,5] (0.47 eV [6], 0.4-0.5 eV [7]), а во втором — $E_c - E_F = 0.65$ eV [5] (0.67 eV [6]). Фиксирование уровня Ферми в исходном LTMBE-GaAs обуславливается связанным с антиструктурными дефектами донорным уровнем, энергия которого равна $E_{Dc} = 0.42$ eV [4,5] (0.57 eV [6], ≈ 0.4 eV [7]). В отожженном материале

следует также принять во внимание фиксацию уровня Ферми на границе раздела между металлическими кластерами и окружающей полупроводниковой матрицей. Высокое удельное сопротивление и чрезвычайно малое время жизни носителей заряда делают LTMBE-GaAs перспективным для ряда применений, например для использования его в качестве полуизолирующих буферов в интегральных микросхемах, а также для создания сверхбыстродействующих фотоприемников. В [4-7] была также продемонстрирована возможность понижения потенциальной энергии поверхности структур на основе GaAs путем использования внешнего слоя (cap) неотожженного LTMBE-GaAs толщиной в несколько сотен ангстрем. В [5] такое понижение с обычного значения 0.7 eV до 0.5 eV было убедительно продемонстрировано сравнением данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), полученных для образцов с указанным слоем и без него.

Таким образом, следует отметить, что основное внимание исследователей было сконцентрировано на электронной структуре объемной области LTMBE-GaAs. Свойства же приповерхностной области LTMBE-GaAs остаются малоизученными. Нам известна лишь одна работа [5], в которой экспонированный на воздухе образец LTMBE-GaAs исследовался в поверхностно-чувствительным методом РФЭС. Вместе с тем известно, что свойства поверхности могут оказывать существенное влияние на свойства всего объекта. Характер и плотность поверхностных состояний кардинально влияют на величину потенциальной энергии поверхности. Поэтому целью настоящей работы было исследование неокисленной приповерхностной области нового материала LTMBE-GaAs методом РФЭС.

1. Техника эксперимента

Работа выполнена на электронном спектрометре LHS-11 фирмы «Leybold AG». Спектры рентгеновских фотоэлектронов получались в результате воздействия на образцы излучения AlK_{α} (1486.6 eV). Полное энергетическое разрешение в РФЭС-экспериментах $\Delta E = 1.1$ eV.

Исследовался образец LTMBE-GaAs, выращенный методом молекулярно-лучевой эпитаксии при температуре 200 °C на подложке полуизолирующего GaAs ориентации (100). Эпитаксиальный слой имел толщину 1 μm . Концентрация избыточного мышьяка в исследованном образце, определенная методом рентгеноспектрального анализа и из измерений параметра решетки методом рентгеновской дифракции, составляла ≈ 1.5 at.%. Для выделения вклада матрицы GaAs в РФЭС-спектры исследования одновременно проводились как на образце LTMBE-GaAs, так и на контрольном образце обычного легированного полуизолирующего арсенида галлия, выращенного методом Чохральского с жидкостной герметизацией расплава (SILEC-GaAs). В последнем случае отклонения от стехиометрического состава As/Ga весьма малы и находятся в пределах области гомогенности материала.

Исходная поверхностная область образцов, помещенных в высоковакуумную камеру, представляет собой довольно толстый (10-20 Å) слой собственных оксидов, покрытый слоем адсорбированных молекул атмосферы. Идеальным способом приготовления чистой поверхности с ненарушенной кристаллической структурой является скол. Однако образец LTMBE-GaAs представлял собой тонкую пленку, поэтому ни

сколом, ни скрайбированием воспользоваться было невозможно. Поверхность очищалась ионами Ag^+ в двух режимах. Сначала энергия ионов задавалась достаточно высокой ($E_k = 2.5 \text{ keV}$) для того, чтобы эффективно удалить собственные оксиды. Травление продолжалось до тех пор, пока не исчезали линии углерода и кислорода. Затем энергия ионов понижалась до $E_k = 500 \text{ eV}$. В сочетании с довольно малым углом падения пучка (30°) это позволяло резко уменьшить глубину проникновения ионов Ag^+ и практически полностью удалить аморфизированный в процессе жесткого травления слой GaAs. Данные работы [8] позволяют оценить глубину проникновения ионов: в указанном режиме она, а следовательно, и толщина аморфизированного слоя не превышают одного-двух атомных слоев.

2. Результаты измерений и обсуждение

Данные о рентгеновских фотоэлектронных спектрах были использованы для анализа элементного состава приповерхностной области образцов. С этой целью измерялись интенсивности линий мышьяка, соответствующие фотоионизации основных оболочек $\text{As}2p$ и $\text{As}3d$. Энергии связи электронов этих оболочек $E_{2p} = 1323.0 \text{ eV}$ и $E_{3d} = 41.3 \text{ eV}$, а кинетические энергии фотоэлектронов $E_{2p}^k = 163.6 \text{ eV}$ и $E_{3d}^k = 1445.3 \text{ eV}$ [9-11]. При этом рассчитанные по [12] длины свободного пробега медленного $2p$ - и быстрого $3d$ -фотоэлектронов соответственно равны $\lambda_{2p} = 7 \text{ \AA}$, $\lambda_{3d} = 27 \text{ \AA}$. Таким образом, линия $\text{As}2p$ несет информацию о поверхности, а линия $\text{As}3d$ — в большей мере об объеме образца.

Оказалось, что отношение интенсивностей линий $I_{\text{As}2p}/I_{\text{As}3d}$ для образца LTMBE-GaAs существенно больше, чем для образца SILEC-GaAs, что указывает на заметное обогащение мышьяком поверхностного слоя LTMBE-GaAs. Данный вывод подтверждается также сравнением интенсивностей $3d$ -линий мышьяка и галлия для обоих образцов, которое можно сделать на основе рис. 1: для LTMBE-GaAs интенсивности линии $\text{As}3d$ выше, а линии $\text{Ga}3d$ ниже, чем интенсивности соответствующих линий стехиометрического образца.

Покажем, что происходит не просто обогащение мышьяком приповерхностного слоя LTMBE-GaAs, а образование на поверхности тонкой пленки этого элемента. Для этого воспользуемся моделью слоя с

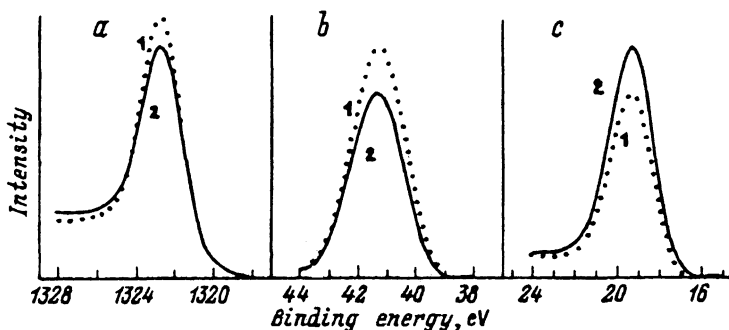


Рис. 1. Спектры рентгеновских фотоэлектронов основных уровней $\text{As}2p$ (a), $\text{As}3d$ (b) и $\text{Ga}3d$ (c) образцов LTMBE-GaAs (1) и SILEC-GaAs (2).

постоянной и усредненной по толщине λ концентрацией исследуемого элемента. Тогда интенсивности фотоэлектронных линий As_{2p} и As_{3d} можно связать с длиной свободного пробега и концентраций следующим образом:

$$I_{As_{2p}} = I_0 \sigma_{2p} T_{2p} S_1 \int_0^{\infty} C_1(x) \exp\left(-\frac{x}{\lambda_{2p}}\right) dx = I_0 \sigma_{2p} T_{2p} S_1 \lambda_{2p} C_1,$$

$$I_{As_{3d}} = I_0 \sigma_{3d} T_{3d} S_2 \int_0^{\infty} C_2(x) \exp\left(-\frac{x}{\lambda_{3d}}\right) dx = I_0 \sigma_{3d} T_{3d} S_2 \lambda_{3d} C_2, \quad (1)$$

где I_0 — интенсивность потока рентгеновских квантов, $\sigma_{2p,3d}$ и $T_{2p,3d}$ — сечение образования соответствующей вакансии и эффективность образования спектрометра (пропускание), $S_{1,2}$ — фактор шероховатости поверхности образца, $\lambda_{2p,3d}$ — длины свободного пробега $2p$ - и $3d$ -фотоэлектронов, $C_{1,2} = \text{const}$ — концентрации мышьяка в слое толщиной λ_{2p} и λ_{3d} .

Связь между концентрацией мышьяка в тонком и толстом слоях можно найти через экспериментально определяемое частное отношений интенсивностей $K_1 = (I_{As_{2p}}/I_{As_{3d}})_L : (I_{As_{2p}}/I_{As_{3d}})_S = 1.4$ для исследуемого LTMBE-GaAs и контрольного SILEC-GaAs образцов. Такой подход исключает погрешности, связанные с определением параметров спектрометра и эксперимента (σ, T, I_0), а также с различной шероховатостью поверхности образцов.

$$K_1 = \frac{(I_{As_{2p}}/I_{As_{3d}})_L}{(I_{As_{2p}}/I_{As_{3d}})_S} = \frac{(C_1/C_2)_L (\lambda_{2p}/\lambda_{3d})_L}{(C_1/C_2)_S (\lambda_{2p}/\lambda_{3d})_S} = \frac{(C_1/C_2)_L}{(C_1/C_2)_S} = 1.4. \quad (2)$$

Полагая отношения длин свободного пробега $2p$ - и $3d$ -фотоэлектронов в SILEC-GaAs и LTMBE-GaAs близкими и принимая во внимание однородный по глубине состав стехиометрического образца $(C_1/C_2)_S = 1$, получаем

$$(C_1)_L = 1.4(C_2)_L. \quad (3)$$

Из выражения (3) следует, что в образце LTMBE-GaAs концентрация мышьяка C_1 в тонком поверхностном слое толщиной λ_{2p} действительно выше концентрации C_2 , усредненной по толстому слою λ_{3d} . Для того чтобы найти отношение $(C_1/C_2)_L$, где C_3 — концентрация мышьяка в слое толщиной $(\lambda_{3d} - \lambda_{2p})$, залегающем под поверхностным слоем λ_{2p} , необходимо учесть равенство

$$C_2 \lambda_{3d} = C_1 \lambda_{2p} + C_3 (\lambda_{3d} - \lambda_{2p}). \quad (4)$$

Тогда

$$C_1/C_3 = \frac{\lambda_{3d} - \lambda_{2p}}{(C_2/C_1)\lambda_{3d} - \lambda_{2p}} = 1.6. \quad (5)$$

Содержание мышьяка C_3 в «объемном» (подповерхностном) слое составляет не менее 50%, поэтому концентрация мышьяка в поверхностном слое равна $C_1 > 80\%$.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что поверхностный слой LTMBE-GaAs толщиной в $\lambda_{2p} = 7 \text{ \AA}$ более чем на 80% состоит из мышьяка. Более точная оценка толщины обогащенного слоя l_0 и концентрации мышьяка в нем C_s , может быть получена на основе модели ступенчатой зависимости концентрации мышьяка от глубины

$$C(x) = \begin{cases} C_s, & x < l_0, \\ C_v, & x > l_0, \end{cases} \quad (6)$$

где C_v — концентрация мышьяка в объеме.

При этом условие (2) примет вид

$$K_1 = \frac{C_s(1 - a^b) + C_v a^b}{C_s(1 - a) + C_v a} = 1.4, \quad (7)$$

где

$$a = \exp\left(-\frac{l_0}{\lambda_{3d}}\right), \quad b = \lambda_{3d}/\lambda_{2p}.$$

Поскольку в модели имеются две неизвестные величины: толщина слоя l_0 и концентрация мышьяка в нем C_s , использовалось дополнительное экспериментальное значение отношения интенсивностей линий Ga3d и As3d в двух образцах, которое также позволяет исключить систематические погрешности, связанные с определением элементной чувствительности и шероховатости, и дает второе уравнение

$$K_2 = \frac{(I_{\text{Ga}3d}/I_{\text{As}3d})L}{(I_{\text{Ga}3d}/I_{\text{As}3d})S} = \frac{(1 - C_s)(1 - a) + C_v a}{C_s(1 - a^c) + C_v a^c} = 0.6, \quad (8)$$

где

$$c = \lambda_{3d\text{Ga}}/\lambda_{3d\text{As}} \approx 1.$$

Совместное численное решение системы уравнений (2) и (8) позволило установить, что на поверхности LTMBE-GaAs спонтанно образуется чистый ($C_s = 100\%$) слой мышьяка толщиной $l_0 = 8 \text{ \AA}$.

В связи с обнаруженным эффектом сегрегации мышьяка на поверхности LTMBE-GaAs интересной представляется задача по исследованию свойств спонтанно возникающей наноструктуры, а также свойств самой двумерной пленки мышьяка. Следует отметить, что метод РФЭС позволяет непосредственно определять такую важную характеристику структуры, как высота потенциального барьера, или величина разрыва зон планарного интерфейса (см., например, [13,14]). При решении этой задачи методом РФЭС большое значение имеют точность определения энергий связи остовных уровней и положение края валентной зоны. Поэтому в этой части работы особое внимание уделялось калибровке энергетической шкалы спектрометра, выполнявшейся по линии $\text{Au}4f_{5/2}$ ($E_{4f} = 83.98 \pm 0.02 \text{ eV}$ [12]) золотого винта, с помощью которого закреплялись образцы. Измерение спектров осуществлялось

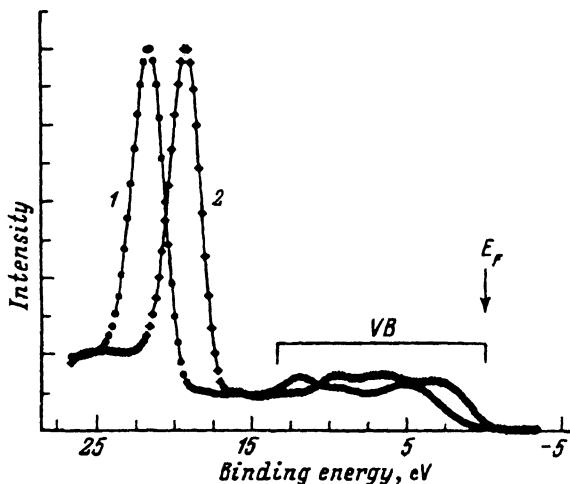


Рис. 2. Спектры рентгеновских фотоэлектронов остоного уровня Ga3d и валентной зоны образцов LTMBE-GaAs (1) и SILEC-GaAs (2). Спектр SILEC-GaAs сдвинут на 2.2 eV вследствие статической зарядки этого образца.

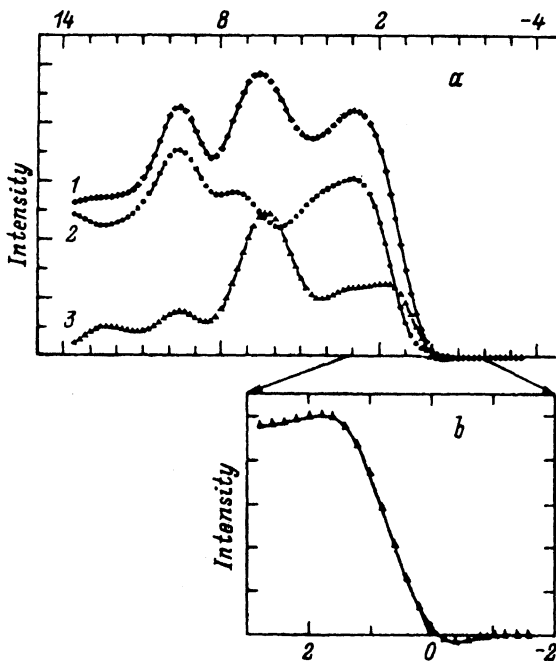


Рис. 3. Спектры рентгеновских фотоэлектронов валентной зоны. а) 1 — LTMBE-GaAs, 2 — 75% спектра SILEC-GaAs, 3 — разностный (1-2) спектр. б) Участок разностного спектра 3 в окрестности уровня Ферми.

путем многократного сканирования напряжения на энергоанализаторе и повторялось с целью контроля устойчивости результатов.

На рис. 2 для обоих образцов приведен участок спектра, включающий вклады остовных Ga3d- и валентных электронов. Более подробно спектр валентной зоны представлен на рис. 3. Определен-

ная по спектру из рис. 2 энергия связи основного Ga3d-электрона для образца с избыточным содержанием мышьяка LTMBE-GaAs равна $E_{\text{Ga3d}} = 19.3 \pm 0.1$ eV. Она практически совпадает со значениями, полученными для монокристалла GaAs, сколотого в вакууме (19.2 [11] и 19.4 eV [15]), подвергнутого химическому травлению (19.3 eV [15]), и на 0.3 eV превышает значение для аморфного GaAs, полученного катодным распылением (19.0 eV [15]). Совпадение E_{Ga3d} с данными для монокристалла свидетельствует о незначительном вкладе и малой толщине слоя, аморфизированного при ионной очистке поверхности, а также об отсутствии статической зарядки образца полуизолирующего LTMBE-GaAs в результате фотоионизации. Последнее обстоятельство указывает на металлические свойства слоя, сегрегированного на поверхности мышьяка. Действием положительной зарядки поверхности нелегированного образца SILEC-GaAs обусловлен сдвиг на 2.2 eV линий его основных уровней (рис. 2). Поэтому положение приведенного на рис. 3, а спектра фотоэлектронов валентной зоны образца SILEC-GaAs было скорректировано на указанную величину.

На рис. 3, а изображены РФЭС-спектр валентной зоны образца LTMBE-GaAs (кривая 1) и уменьшенный на четверть спектр стехиометрического образца SILEC-GaAs (кривая 2). Искажающее влияние аппаратной функции прибора в приведенных спектрах устранено обратной сверткой экспериментальных кривых с этой функцией. В соответствии с приведенным выше анализом можно считать, что спектр LTMBE-GaAs формируется пленкой квазидвумерного мышьяка толщиной ≈ 8 Å и нижележащим слоем матрицы GaAs, поток фотоэлектронов которой, проходя через слой мышьяка, ослабляется в $\exp(-l_0/\lambda) \approx 0.75$ раза. Поэтому вычитанием из кривой 1 кривой 2 был получен разностный спектр 3, соответствующий фотоэлектронам валентной зоны квазидвумерной пленки мышьяка. На рис. 3, б в более крупном масштабе приведен край спектра фотоэлектронов LTMBE-GaAs, примыкающий к уровню Ферми. Пересечение прямой, проведенной через характерный участок спектра, с осью энергий дает положение края валентной зоны для полупроводников и диэлектриков или края заселенной части валентной зоны для металлов [10]. Из рисунка видно, что указанная точка для LTMBE-GaAs практически совпадает с уровнем Ферми. Поэтому можно сделать вывод о том, что квазидвумерная пленка мышьяка обладает свойствами металла. Следует, однако, отметить, что полного совпадения свойств исследуемого слоя со свойствами массивного мышьяка нет. Например, энергия связи основного электрона As2p ($E_{\text{As2p}} = 1322.9$ eV) оказывается на 0.5 eV меньше, чем в массивном мышьяке [9].

Анализ электронного строения интерфейса As/GaAs, спонтанно образованного пленкой мышьяка на поверхности LTMBE-GaAs, можно проиллюстрировать схемой, изображенной на рис. 4. Как отмечалось выше, одной из наиболее важных и плохо предсказываемых теорией характеристик электронной структуры интерфейса является величина разрыва зон. Из рис. 4 видно, что для данного интерфейса разрыв валентных зон равен

$$\Delta U = E_{\text{Ga3d}} - E_{\text{Ga3d-VB}}, \quad (9)$$

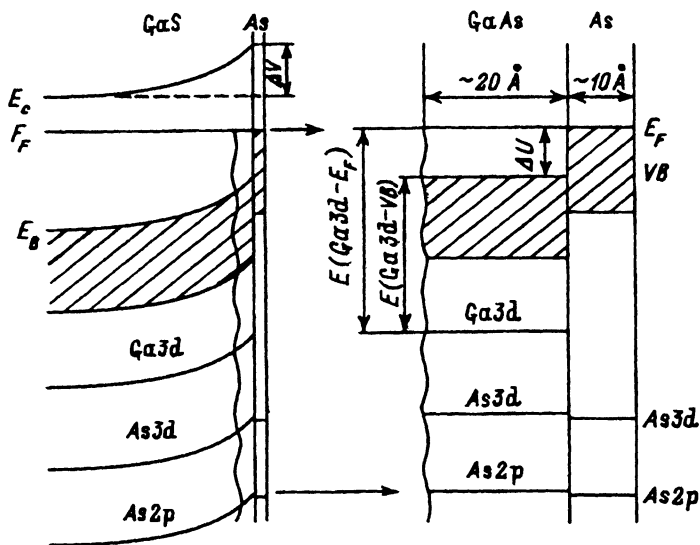


Рис. 4. Схема энергетических электронных уровней наноструктуры GaAs/As, спонтанно возникающей на поверхности LTMBE-GaAs.

где $E_{\text{Ga}3d-\text{VB}}$ — энергия связи электрона основного уровня матрицы, отсчитанная от края валентной зоны (рис. 4). Значение этой энергии для GaAs было с высокой точностью определено в работе [14]: $E_{\text{Ga}3d-\text{VB}} = 18.80 \pm 0.03$ eV. Принимая во внимание приведенное выше значение энергии связи $E_{\text{Ga}3d}$, отсчитанное от уровня Ферми, получаем $\Delta U = 0.5 \pm 0.1$ eV или $E_c - E_F = 0.9$ eV. Таким образом, значение $E_c - E_F$ на поверхности LTMBE-GaAs, покрытой квазидвумерным слоем мышьяка, благодаря влиянию состояний металла оказалось примерно на 0.5 eV больше, чем на поверхности, покрытой слоем собственного оксида [4–7]. Можно предположить, что дозированное окисление сегрегированного мышьяка позволит регулировать высоту барьера исследуемой структуры. Вероятно, к подобному результату могут приводить и другие воздействия, модифицирующие электронную структуру квазидвумерного слоя мышьяка, например дефектообразующее воздействие ионных пучков. Все это в принципе позволяет рассматривать описанную систему как возможный элемент с регулируемыми свойствами в структурах на основе LTMBE-GaAs.

Полную картину электронной структуры поверхностной и объемной областей LTMBE-GaAs можно восстановить, используя упоминавшиеся выше данные работ [4–7] о положении уровня Ферми в объеме этого материала. Используя значение $E_c - E_F \cong 0.4$ eV, получаем величину искривления зон (потенциального барьера Шоттки) $\Delta V = 0.5$ eV (рис. 4).

В заключение можно сделать следующие выводы. В результате обнаруженного эффекта сегрегации избыточного мышьяка на поверхности арсенида галлия, выращенного методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой температуре, образуется пленка толщиной в несколько атомных слоев. Измерен фотоэлектронный спектр валентных электронов этой квазидвумерной пленки, отражающий распреде-

ление плотности состояний валентных электронов. Показано, что уровень Ферми практически совпадает с краем заполненных состояний, что свидетельствует о наличии у пленки свойств металла. Определены высота разрыва зон спонтанно образованной гетероструктуры GaAs/As ($\Delta U = 0.5 \pm 0.1$ eV) и высота потенциального барьера Шоттки ($\Delta V = 0.5$ eV).

Авторы благодарны Д.И.Лубышеву, В.В.Преображенскому и Б.Р.Семягину за предоставление выращенных ими образцов LTMBE-GaAs, а также А.П.Солоницыной за предоставление оригинальной компьютерной программы деконволюции экспериментальных спектров.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТП России, программа «Физика твердотельных наноструктур» (проекты 3-002, 1-001, 2-001).

Список литературы

- [1] F.W. Smith, A.R. Calawa, Chang-Lee Chen, M.J. Mantra, L.J. Mahoney. *IEEE Electron-Devices Lett.* **9**, 77 (1988).
- [2] M. Kaminska, Z. Liliental-Weber, E.R. Weber, T. George, J.B. Kortright, F.W. Smith, B.Y. Tsaur, A.R. Calawa. *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1831 (1989).
- [3] Н.А. Берг, А.И. Вейнгер, М.Д. Вилсова, С.И. Голощапов, И.В. Ивонин, С.В. Козырев, А.Е. Куницын, Л.Г. Лаврентьева, Д.И. Лубышев, В.В. Преображенский, Б.Р. Семягин, В.В. Третьяков, В.В. Чалдышев, М.П. Якубеня. *ФТТ* **35**, 10, 2609 (1993).
- [4] D.C. Look, D.C. Walters, C.E. Stutz, K.R. Evans, J.R. Sizelove. *J. Appl. Phys.* **71**, 12, 5981 (1992).
- [5] D.C. Look, J.T. Grant, J.R. Sizelove. *Appl. Phys. Lett.* **61**, 11, 1329 (1992).
- [6] H. Shen, F.C. Rong, R. Lux, J. Pamulapati, M. Taysing-Lara, M. Dutta, E.H. Poindexter. *Appl. Phys. Lett.* **61**, 13, 1585 (1992).
- [7] A.C. Warren, J.M. Woodall, P.D. Kirchner, X. Yin, F. Pollak, M.R. Melloch, N. Otsuka, K. Mahalingam. *Phys. Rev. B* **46**, 8, 4617 (1992).
- [8] Х. Риссел, И. Пуге. *Ионная имплантация*. Наука. М. (1983). 360 с.
- [9] J.A. Taylor. *J. Vac. Sci. Technol.* **20**, 751 (1982).
- [10] S. Aksela, S. Sivonen. *Phys. Rev. A* **23**, 1243 (1982).
- [11] C.R. Brundle, D. Seybold. *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 1186 (1979).
- [12] Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Пер. с англ. под ред. Д.Бриггса и М.П.Сиха. Мир. М. (1987). 600 с.
- [13] G. Margaritondo. *Surf. Sci.* **168**, 439 (1986).
- [14] R.W. Grant, J.R. Waldrop, S.P. Kowalczyk, E.A. Kraut. *Surf. Sci.* **168**, 498 (1986).
- [15] Y. Mizokawa, H. Iwasaki, R. Nishitani, S. Nakamura. *J. Electron Spectrosc.* **14**, 129 (1978).