

真空中加熱によりSi表面に生じた熱ピット

高 橋 徹 夫

電子技術総合研究所 〒305 茨城県新治郡桜村梅園 1-1-4
(1980年10月28日受理)

Thermal Pits Formed on Si Surfaces by Vacuum Heating

Tetsuo Takahashi

Electro-Technical Laboratory
Sakuramura Umezono 1-1-4 Niiharigun, Ibaragi
(Received October 28, 1980)

An experimental investigation was made of the formation of thermal pits and hillocks produced on (111) and (100) surfaces of silicon by heating in the temperature range 800°C—1,300°C in a high vacuum at 3×10^{-7} Torr and 3×10^{-8} Torr. It was found that the formation of the thermal pits are caused by preferential thermal etching of surfaces contaminated with initial adsorbates and adsorption of residual gases. Contamination by initial adsorbates was found to form the oriented thermal pits. Residual gases at 3×10^{-7} Torr were found to form hillocks due to reaction with Si. The presence of β -SiC was always observed on RHEED patterns obtained from surfaces having the thermal pits and hillocks. The effect of thin oxide films on silicon were also investigated. No thermal pits were observed on the surfaces heated with oxide films, even at 3×10^{-7} Torr.

1. ま え が き

近年, 超高真空中で半導体薄膜のエピタキシャル成長を行う, いわゆる分子線蒸着法 (MBE 法)⁽¹⁾ が注目されている。MBE 法は一般に成長温度が低温であることから従来法 (例えば CVD 法, LPE 法, 又は熱拡散法, イオン注入法など) では不可能であった極薄多層ヘテロ構造⁽²⁾ や急峻な不純物分布を持った多層構造デバイス⁽³⁾ 等の実現に可能性を持つからである。

筆者らもこの利点に着目して Si のホモエピタキシャル成長或は Silicon on Sapphire 等のヘテロエピタキシャル成長を試みているが, 成長膜の特性を決定する最も重要な因子の一つは下地基板の結晶性を含めた清浄性であろうと思われる。こ

れまでも真空中で高温熱処理を行なうことで Si 基板の清浄表面が得られることが Auger 電子分光や低速電子線回析 (LEED) 等により報告されており⁽⁴⁾ 又真空中加熱で Si 及び Ge 表面に生じるサーマルピットについての報告もある⁽⁵⁾⁽⁶⁾。さらに成長前の熱処理条件と成長膜の特性との関係についても多くの報告がある⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾。又エチレンやアセチレン等のガスを導入してピットや突起物 (hillock) を生じさせた報告もある⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。しかしサーマルピットの発生原因や吸着汚染物と, 加熱雰囲気中の残留ガスの影響等については不明な点が残されている。

ここでは Si 単結晶基板表面を清浄化する目的で真空中で加熱すると基板結晶の面方位に対応した方位性を持つサーマルピットが発生し表面に凹

凸を生じてしまうことを観察し、特にこの現象が油拡散ポンプ系での真空中で顕著に観察されることから、その原因を調べた結果、基板表面に吸着した汚染物と残留ガスの影響及びサーマルピットの生成の抑制法の一つとして提唱⁽⁹⁾されている薄い酸化膜の効果について若干の知見を得たので以下に報告する。

2. 実験方法

実験に用いた真空装置は通常の油拡散ポンプ系の蒸着装置であり、その概略図を Fig. 1 に示す。

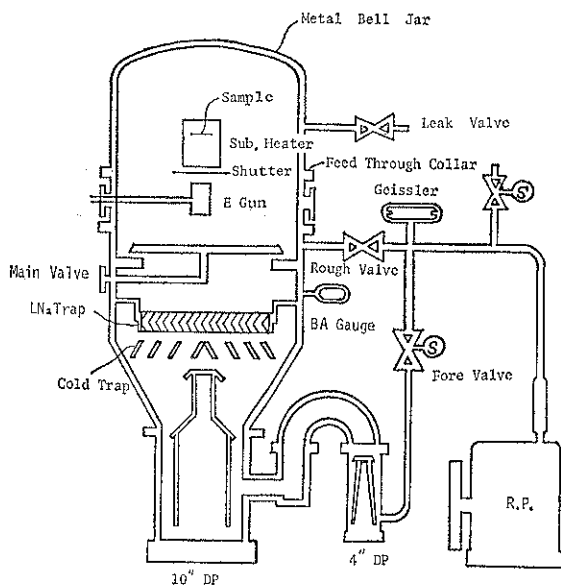


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental system

10" と 4" の油拡散ポンプの二段直列式でフロンガスによる冷凍バッフルとシェブロンタイプの液体窒素トラップ付である。拡散ポンプ油には DC-705 をロータリーポンプ油には SANVAC 105 を使用している。

ベルジャーはバイトンシールのステンレス製 (450φ×500H) で 150°C までのペーキングと水冷が可能である。到達真空度は LN₂ トラップ使用で 10⁻⁹ Torr 台に入るが試料加熱時は 10⁻⁸ Torr 台であり、LN₂ トラップを作動させないと 10⁻⁷ Torr 台である。

試料の加熱は Fig. 2 に示すような 1 mm φ の Ta 線のスパイラルヒーター、高純度アルミナ磁

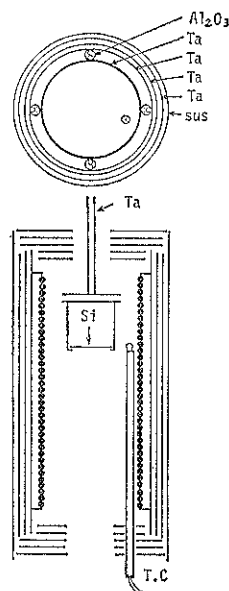


Fig. 2. Schematic drawing for the substrate heater

器による絶縁物、三重の Ta 板によるシールド構造により、輻射加熱で行ない、試料の保持は Ta ホルダーに単に吊す方式として機械的な歪みを与えないような構造にした。又試料の寸法は 10×10 mm が 4 枚同時に加熱可能として基板条件の違いを見た。

加熱温度の計測は白金熱電対 (PR 13%) を図のように試料近くに配置して行った。昇温は直流安定化電源を用いて 600 W 入力で約 5 分間で 1400°C に達し安定する。降温は自然冷却により約 100 分後に 100°C まで下り、それから試料を取り出す。

試料の加熱前にはヒーター自身を十分空焼して脱ガスしておく。

用いた試料は Si 単結晶の片面鏡面ラップ仕上げのウェファで、面方位 (100), (111) で比較し、又炭素濃度による違いと見る目的で CZ, FZ の比較をした。又不純物の種類と濃度による違いを調べるために、p 型, n 型各々、<0.001Ωcm, ~>500Ωcm の範囲で比較した。さらに、エッチピット密度の違いとして <10⁵cm⁻² と >10⁵cm⁻² のウェファで比較した。

試料の洗浄方法は次の手順で行った。有機溶媒による超音波洗浄→水洗→王水酸洗→水洗→HF

→水洗→硝酸ボイル→水洗→HF→水洗→N₂ガスブロー→真空槽へ入れる。

洗浄方法の違いを調べる目的で王水酸洗の有無、硝酸ボイルの有無、さらに、硝酸ボイルによる薄い酸化膜の作製法に代って $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ ボイルによる酸化膜¹⁰⁾ についても比較した。又、酸化膜形成後に HF 処理の有無で酸化膜の有無の効果を調べた。

真空引きは、まずベルジャのベーキング中に試料をセットし、RP ポンプで 0.1 Torr 程度まで約 5 分間荒引き後、DP ポンプで排気し、ベルジャを水冷しながら 2×10^{-7} Torr に達するまで約 90 分間排気する。真空度による違いを調べる場合には最初から LN₂ トラップを作動させておくことによって約 2×10^{-8} Torr に達する。次に試料加熱を開始し、加熱ヒーターへの入力は約 1 分間で所定の電力まで入力すると 800°C の場合には約 10 分後に、1300°C の場合には約 5 分後に各々の平衡温度に達する。この昇温時間を含めた所定の加熱時間後にヒーター入力を OFF にして自然冷却させる。加熱温度は 600°C ~ 1300°C の範囲で温度依存性を調べ、加熱時間は 10 分 ~ 225 分の範囲で時間依存性を調べた。又残留ガスの影響を調べるために次節で述べる二段階加熱或は三段階加

熱を行った。

試料の表面モロロジーの観察にはノマルスキー式の微分干渉顕微鏡を用い、表面の結晶性と SiC の観察には 50 KeV の高速反射電子線回折装置 (RHEED) により行った。

3. 実験結果及び考察

まず、HF 処理で表面の酸化膜を除去した試料を 10^{-7} Torr 台の真空中 (LN₂ トラップを使用しない) で 800°C 30 分以上の加熱を行なうと、Si 表面に曇りを生じ光学顕微鏡で観察可能なサーマルピットが発生し、同時に RHEED パターンに基板の結晶面方位に配向した β -SiC が検出されてくる。温度範囲が 900°C ~ 1200°C で 100 分間の等時間加熱を行った結果発生したピットの表面写真とその表面から得られた RHEED パターンの代表的な写真を各々に挿入して Fig. 3 に示す。1100°C までの加熱温度で生じたピットの形状は (111) 基板では正三角形を示し (a) ~ (c), (100) 基板では正方形或は長方形を示しており (f) ~ (h), 各々基板の面方位に対応した方位性を持ち、しかも (111) 面で抑制されたエッチピットを表わしていることがわかる。これは Si のサーマルエッチング速度が結晶方位依存性を持ったためにいわゆる選択

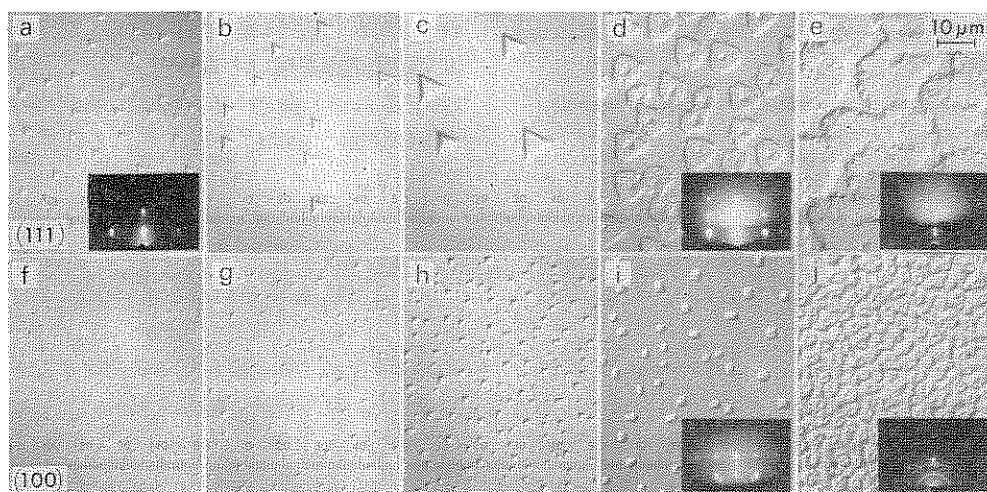


Fig. 3. Nomarski interference contrast micrographs of thermal pits produced by heating at various temperatures for 100 min. at 3×10^{-7} Torr. Insertions show the RHEED patterns, respectively.

(a)~(e): Si(111), (f)~(j): Si(100), (a)(f): 900°C (b)(g): 1000°C, (c)(h): 1100°C, (d)(i): 1150°C (e)(j): 1200°C

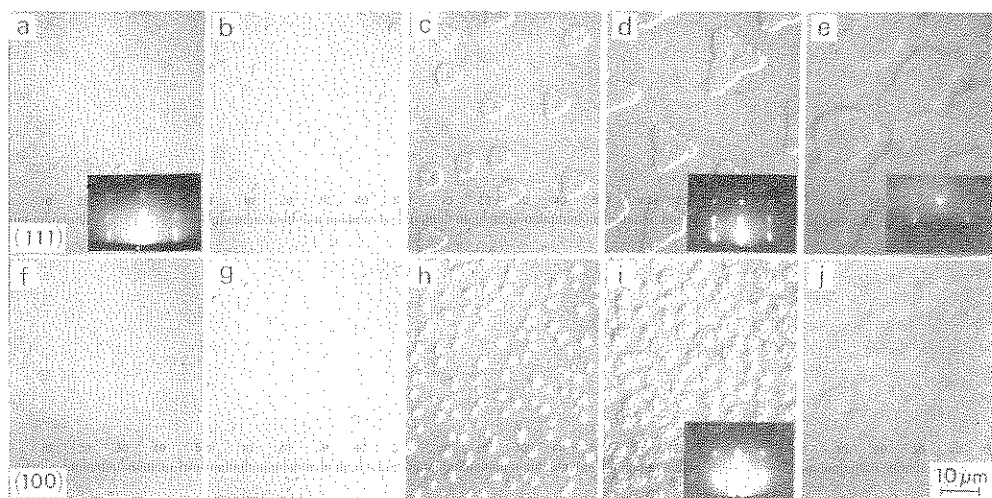


Fig. 4. Micrographs of thermal pits produced by heating at various temperatures for 100 min. at 3×10^{-8} Torr.

(a)–(e): Si(111), (f)–(j): Si(100), (a)(f): 900°C (b)(g): 1000°C, (c)(h): 1100°C, (d)(i): 1150°C (e)(j): 1200°C

性エッチングの結果生じたものと考えられる。又、ピットの大きさは加熱温度が高くなるに従って大きくなっているが、これはサーマルエッチング速度が速くなったためであり、さらに 1150°C 以上ではピットの方位性が崩れてくるがこれもサーマルエッチング速度が速くなったためと考えられる。しかも特に (111) 基板の場合にはピットの中心部に突起物 (hillocks) が形成され始め、同時に β -SiC の多結晶を示すリングが検出され、 β -SiC の配向性が崩れ始めていることがわかる。(d)(e), (i)(j)。

次に LN_2 トラップを動作させて 10^{-8} 台の真空中で同様な加熱を行った結果、Fig. 4 に示すように 10^{-7} Torr の結果と比較して、特に 900°C の場合にピットの発生密度が小さいがこの理由については不明である。しかし、ピットの大きさはより大きくなっており、又、ピットの中心部に形成された突起物はより小さくなっていることがわかる。(c), (d), (e), 又、1200°C の場合にも 10^{-7} Torr の場合にはエッチされていない面が残っている Fig. 3(e) のに対して Fig. 4(e) では全面がエッチされており、真空度によってサーマルエッチが影響されていることがわかる。さらにピットの方位性は 1000°C 以上で崩れ始めており Fig. 3(d) より 100°C 程低くなっていることが

わかる(b)。これは残留ガス圧が 1 桁低くなったことと、Si のサーマルエッチング速度も 100°C の温度差で約 1 桁遅くなっていることに関連しているものと思われる。ここで注目すべきことは、同じ加熱温度でも残留ガス圧が低くなるとピットの方位性が崩れることである。つまり (111) 面で抑制作用を示す選択エッチング特性は Si 単結晶自身のサーマルエッチング特性を表わしているのではなく、むしろ、Si 表面の吸着汚染物と残留ガスの吸着によってサーマルエッチング速度に結晶方位による選択性が生じたことが示唆される。又、RHEED パターンから 1150°C では β -SiC が検出される(d)が 1200°C では検出されなくなり(e), Herderson⁽⁶⁾ らの示した 10^{-9} Torr の超高真空中で 1100°C 30 分の加熱で β -SiC が検出されなくなる結果に傾向が一致していることがわかる。しかし β -SiC は 1200°C 程度の温度では分解せず安定であると考えられるが、この温度で検出されなくなるのは Si のサーマルエッチング速度が速くなったために β -SiC も Si 表面に留まることが不可能になるからであろうと考えられる。

以上で真空度によってピットの生成に違いを生じることがわかったので、次に 10^{-7} Torr の残留ガスの吸着による影響を調べてみる。先づピットの方位性が崩れる直前の温度、すなわち 1100°C

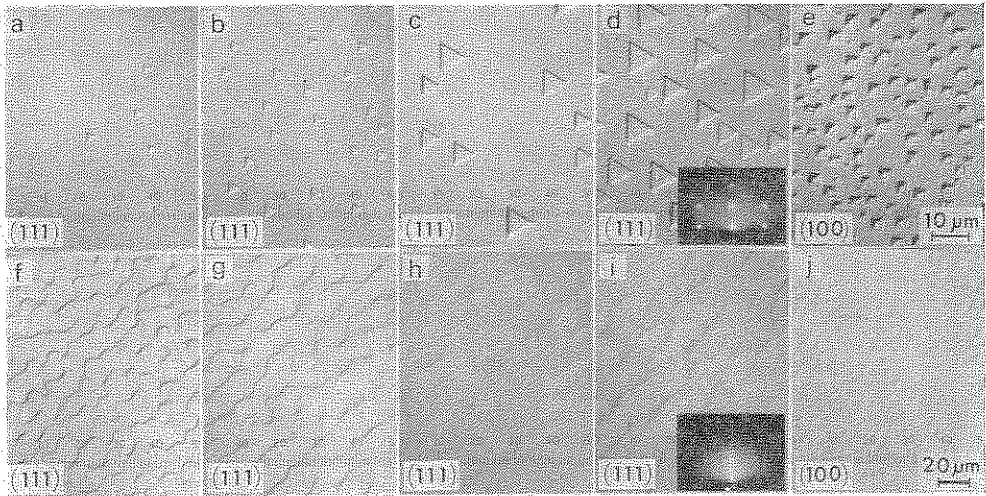


Fig. 5. Variation of sizes of thermal pits and thermally etched surfaces with heating times (a)–(e) at 1100°C, and (f)–(j) at 1300°C in vacuum at 3×10^{-7} Torr.

(a) 10min., (b) 30min., (c) 100min., (d) 225min., (e) 225min., (100) (f) 10min., (g) 20min., (h) 30min., (i) 60min., (j) 60min. (100).

での加熱時間依存性を調べた結果、Fig. 5 (a)～(e) に示すように加熱時間と共にピットが大きくなっており、Si サーマルエッチングが進行したことを示す。又、大きさと深さが異なるピットが混在し、これはピットの発生時期が異なっているためと考えられる。

Fig. 5 (d) 及び (e) は各々基板の面方位が (111) 及び (100) の場合を示し、これからもピットの方位性が (111) 面で規定されていることがより明白になっている。又、加熱時間が長い場合でもピットの方位性が崩れてこないのは加熱直前までにSi表面に吸着した汚染物（初期吸着物と名付けておく）によって生じたサーマルエッチングの選択性が 10^{-7} Torr における残留ガスの吸着によって保持されているためであろうと考えられる。つまり、加熱による Si の蒸発が残留ガスの吸着によって (111) 面で抑制されるために結果として方位性を示したピットが形成されるものと考えられる。又、 β -SiC は加熱時間が長い場合でも基板面方位に配向し続けていることがわかる(d)。

次にピットの方位性が十分崩れてしまうような温度すなわち 1300°C での加熱時間依存性を Fig. 5 (f)～(j) に示す。この場合には Si のサーマルエッチング速度が十分速くなって残留ガスの吸着による影響が見掛上弱くなるために加熱時

間とともにサーマルエッチングが進み比較的平坦な表面が得られるものと考えられる。又、 β -SiC が極めて弱く検出されているが、これは残留ガスの吸着によるものと考えられる。

基板の面方位による違いを比較すると (100) 面の方がピットの形状が小さい。したがって以後は観察の容易なことから (111) 基板の結果のみについて報告する。又、ピットの発生密度と形状は、CZ, FZ, 基板の違い、不純物の種類と濃度による違い、又、エッチピット密度 (E. P. D.) の違い、さらに、王水洗浄の有無、或は酸化膜形成法の違いに対していずれも有意な差は観測できなかった。しかし、表面に故意にスクラッチを入れた場合には、そのスクラッチ上に高密度にサーマルピットが発生し、逆にその周辺にはピットが発生しないことを観測した。このことは Mogab^らの結果とも一致し、ピットの発生核として基板表面の欠陥も寄与していることがわかる。

次に Fig. 5 (h) で示したような比較的平坦な面が得られ、しかも表面の吸着汚染物が十分に焼出されていると考えられる条件、すなわち 1300°C 20分間の加熱を行った後、引続いて 800°C～1100°C で 100 分間保持した二段階加熱を行った結果を Fig. 6 (a)～(e) に示す。

ここで注目すべきことはサーマルピットは発生

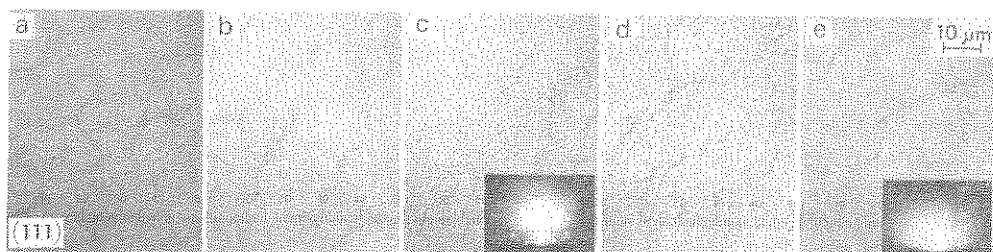


Fig. 6. Micrographs of hillocks produced by continuous two step heating of Si (111) substrates at 3×10^{-7} Torr. The first heating step is at 1300°C for 20min., the second heating steps are at various temperatures for 100min., (a) 800°C , (b) 900°C , (c) 1000°C , (d) 1050°C , (e) 1100°C .

しておらず、逆に方位性を持たない突起物 (hillocks) が形成されていることである。

一段目の加熱で Si 表面は清浄化されたと仮定できるから、二段階目の加熱の結果は 10^{-7} Torr の残留ガスの影響と Si のサーマルエッチングの結果を表わしていることになる。つまり、ここで生じた突起物は残留ガスと Si との反応生成物であって RHEED パターンから β -SiC の多結晶であろうと思われる。又、二段目の加熱温度が高くなる程、この突起物は大きくなり、しかも発生密度が少なくなっているのはサーマルエッチング速度と反応速度が速くなったためであろうと考えられる。したがって前述の Fig. 3 (d), (e) で示したピットの中心部に生じた突起物も同様に残留ガスと Si の反応で生じたものと考えられる。

さらに、 10^{-7} Torr における残留ガスの吸着による影響を調べるために次に述べるような二種類の三段階加熱を行ってみた。先づ Fig. 6 と同様に一段目として 1300°C 20 分間の加熱後、引続いた二段目として $1000^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の違った温度まで冷却し、冷却時間を含めて 40 分間その温度に保持し、或は 130 分間自然冷却して 80°C に降温してから再び三段目として 1100°C 100 分間の加熱を行った結果を Fig. 7 (a)~(e) に示す。これより、 1000°C で 40 分間保持した試料(a)では Fig. 6 (c) と同様に突起物が形成されるが、 800°C 以下で保持した場合には引続いた 1100°C 100 分間の加熱によってサーマルピットが発生し、ピットの形状は二段目の保持温度が低くなるに従って小さくなり、しかも方位性を表わし始めることがわかる(d) (e)。

同様に二段階目を今度は 300°C で保持しておく

時間を 0~120 分間の範囲で変化し、或は自然冷却後に一度大気を導入し、直ちに真空排気を行ってから再び三段階目の加熱を行った結果を Fig. 7 (f)~(j) に示す。これより 300°C に保持しておく時間が長い程引続いた 1100°C 100 分間の加熱で生じたサーマルピットの形状に方位性が表われてくることがわかる。これら二種類の三段階加熱の結果は二段階目における残留ガスの吸着量に依存していることを示し、吸着量が多くなる程前述の初期吸着汚染物の作用と同じ影響を示してくるものと考えられる。つまり吸着量が多い程 Si のサーマルエッチングが抑制され、同時に選択性を示すことになる。この結果は Mogab⁽⁴⁾ らのアセチレンガスを 10^{-5} Torr 以上導入して加熱した場合に生じたサーマルピットの形状が導入圧力を低くした場合より小さくなっていくことに傾向が一致している。

次に、 10^{-8} Torr での残留ガスの吸着による影響を調べてみる。Fig. 8 には Fig. 6 で示した二段階加熱の各段階の真空度を変化させた場合の結果を示す。つまり(b)では 10^{-7} Torr で 1300°C 20 分間の加熱後に直ちに LN_2 トラップを作動させて 10^{-8} Torr にしてから 1000°C 100 分間の加熱を行った場合で、(a)で形成されていた突起物は観察されなくなり、 β -SiC も検出されなくなる。さらに、最初から 10^{-8} Torr で同じ二段階加熱を行った場合(c)には(b)よりさらに平坦な表面が得られている。このことから残留ガス圧による違いは明確であり、 10^{-8} Torr における残留ガスはサーマルピット及び突起物の形成には見掛上寄与しないと考えられる。

次に、加熱直前までに試料表面に吸着した初期

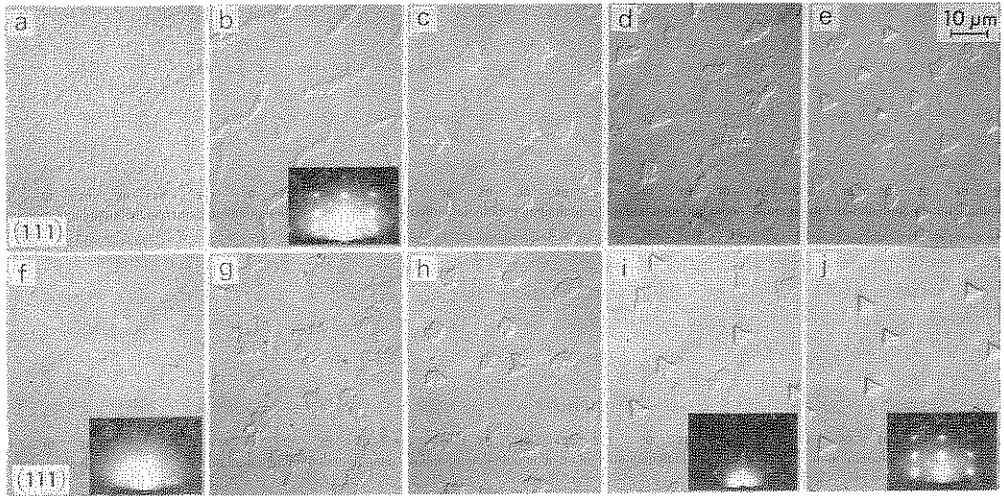


Fig. 7. Variation of thermally etched Si(111) surfaces produced by continuous three step heating at 3×10^{-7} Torr. The first heating step is at 1300°C for 20min., the second heating steps are at various temperatures (a)—(d) for 40min., or at temperature 300°C for various durations (f)—(i), and then the third heating step is at 1100°C for 100min. (a) 1000°C , (b) 800°C , (c) 600°C , (d) 300°C , (e) 80°C (130min.), (f) 0 min., (g) 20min., (h) 60min., (i) 120min., (j) once exposed to air.

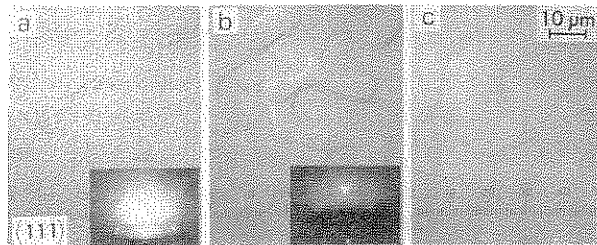


Fig. 8. Variation of thermally etched Si(111) surfaces produced by continuous two step heating at different pressures. (a) 1300°C 20min. $\rightarrow$ 1000°C 100min. at 3×10^{-7} Torr (b) 1300°C 20min. at 3×10^{-7} Torr $\rightarrow$ 1000°C 100min. at 3×10^{-8} Torr (c) 1300°C 20min. $\rightarrow$ 1000°C 100min. at 3×10^{-8} Torr

吸着物の熱的脱離の可能性について調べてみる。サーマルピットが生じないでしかも β -SiC が生成されないような温度、すなわち 770°C で 120 分間の予備加熱後に再び 1100°C 100 分間の加熱を 10^{-8} Torr で行って結果、Fig. 4 (c) に示した表面とはほぼ同じピットが生じ、 770°C の予備加熱の効果は観察されなかった。又、昇温速度を 1/10 程に遅くしてゆっくり加熱した場合でも加熱時間の違いのみでピットの生成に有意な差は得られなかった。したがって初期吸着物の熱的脱離は 770°C までの温度では不可能であり、それ以上の温度では Si と反応して β -SiC を形成してしまうことがわかった。

以上までの結果は HF 処理によって表面酸化膜を除去した試料での結果であるが、最後に酸化膜の効果について調べてみる。硝酸ボイルによる $10 \sim 20\text{\AA}$ の薄い酸化膜を Si 表面に形成したままの試料を前述と同様に 10^{-7} Torr 及び 10^{-8} Torr で加熱した結果を Fig. 9 に示す。

10^{-7} Torr の場合に Fig. 3 (c) ~ (e) と比較すると著しく異なっており、これまで示してきたようなピットは生成されていないことがわかる。RHEED パターンからも同じ 1100°C の場合に、Fig. 3 (c) では β -SiC が基板面方位に配向して存在していたのに対して、Fig. 9 (a) では多結晶となっており、又、 1200°C の場合には、Fig. 3

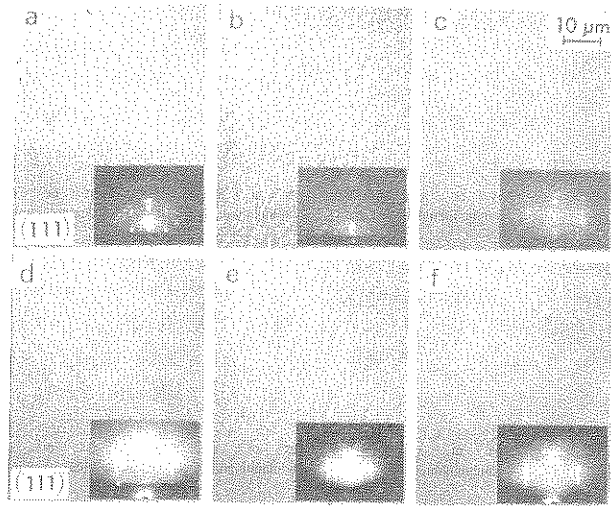


Fig. 9. Micrographs of heated Si (111) substrate with thin oxide films for 60min, at different temperatures. (a)(d): 1100°C, (b)(e): 1150°C, (c)(f): 1200°C and at different pressures(a)(b)(c): 3×10^{-7} Torr, and (d)(e)(f): 3×10^{-8} Torr.

(e)で、 β -SiC の多結晶であったのに対して Fig. 9 (c) では検出されなくなっている。又 10^{-8} Torr での結果は Fig. 4 と比較してさらに平坦な表面が得られている。しかも、1100°C の場合に、Fig. 4(d) で配向した β -SiC が存在していたのに対して、Fig. 9 (d) ではすでに検出されなくなっている。これは熱的に脱離不可能であった初期吸着汚染物が表面の薄い酸化膜と共に、900°C 以上の温度で脱離してしまい、したがって Si との反応が生じないために、 β -SiC の生成が抑制され、同時に、Si のサーマルエッチングに選択性（結晶方位依存性）を示さなくなったためと考えられる。この結果は Henderson⁽⁴⁾ が報告した超高真空中での Si の表面清浄化における酸化膜の効果と一致しており、その効果がより明確に理解できる。

4. 結 言

以上の結果と考察をまとめると、真空中加熱で Si 表面に生じるサーマルピットは加熱前に表面に吸着した汚染物と残留ガスの吸着に起因しており、この吸着量が多い程 Si のサーマルエッチングに選択性を与え、エッチ速度が遅い場合には (111) 面で規定された方位性を示すサーマルピットを生ずることになる。

又、この吸着物は 800°C 程度の加熱では脱離

せず、むしろ Si と反応して β -SiC を形成する。

10^{-7} Torr での残留ガスは Si と反応して突起物を形成し、又ピットの方位性を保持する傾向を持つ。しかし、 10^{-8} Torr では見掛上寄与しなくなる。又硝酸ボイルなどによる薄い酸化膜によって加熱直前までの初期吸着汚染物に起因したピットの生成は抑制可能であることがわかった。しかし、その詳細なピットの発生機構などの解明には、オイルフリーの超高真空中で残留ガスの制御を行ない、“in situ” で試料表面の解析を行なう必要があると思われる。

5. おわりに

本実験は実は Mogab⁽¹⁰⁾ のデーターを知らずに進めてしまったが、サーマルピットの生成原因について定性的ではあるが初期吸着物と残留ガスの作用を分離し、前者の影響が大きいことが指摘できたと考える。読者諸兄の参考になれば幸いであり、又不備な点の御教示をお願いしたい。

本実験を進めるに当たって当所前材料部長伊藤昭夫氏には貴重な御意見をいただき、又前電子デバイス部長駒宮安男氏並びに現部長片岡照栄氏には御鞭撻をいただいた。又半導体デバイス研究室長垂井康夫氏をはじめとして研究室各位、特に坂本統徳氏と川浪仁志氏には有益な討論をいただいた。又法大工の卒論生、佐賀康、白石隆俊の両君には

実験の手伝をお願いした。ここで深謝の意を表わす。

文 献

- (1) A. Y. Cho and J. R. Arthur, Progress in Solid State Chemistry, **10**, part. 3, (1975), 157
- (2) R. Ludeke, L. Esaki and L. L. Chang, Appl. Phys. Lett., **24**, (1974), 417
- (3) G. H. Doller, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 3, (1979), 851
- (4) F. G. Allen, J. Eisnger, H. D. Hagstrum and J. T. Law, J. Appl. Phys. **30**, No. 10, (1959), 1563
- (5) G. J. Russell and D. Haneman, J. Electrochem. Soc., **114**, 4, (1967), 398
- (6) R. C. Henderson, R. B. Marcus and W. J. Polito, J. Appl. Phys., **42**, 3, (1971), 1208
- (7) R. C. Henderson and R. F. Helm, Surface Sci., **30**, (1972), 310
- (8) A. Kimura, Solid-St. Electron., **18**, (1975), 901
- (9) F. W. Smith, B. Meyerson and W. Miller, Appl. Phys. Lett., **31**, 9, (1977), 565
- (10) B. A. Joyce, J. H. Neave and B. E. Watts, Surface Sci., **15**, 1, (1969)
- (11) C. J. Mogab and H. J. Leamy, J. Appl. Phys., **45**, 3, (1974), 1075
- (12) R. C. Henderson, J. Electrochem. Soc., **119**, 6, (1972), 772