MgO(100)表面上にエピタキシャル成長した チタン酸化物表面形態の研究： 非接触 AFM による研究[†]

久保 利隆・野副 尚一

物質工学工業技術研究所 ☎ 305-8565 茨城県つくば市東 1-1

(2000 年 2 月 26 日受付；2000 年 4 月 12 日掲載決定)

Study of the Surface Morphology of Titanium Oxide Films Epitaxially Grown on MgO(100) by Non-contact AFM

Toshitaka KUBO and Hisakazu NOZOYE

National Institute of Materials and Chemical Research
1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565

(Received February 26, 2000 ; Accepted April 12, 2000)

The surface morphology of very thin titanium oxide films grown on MgO(100) was studied by use of non-contact atomic force microscopy (AFM). When Ti was deposited, in an O₂ atmosphere of 2.6×10^{-6} Pa, on MgO(100) maintained at 600 °C, rectangular structures of spinel nano-crystals were observed. Solid state reactions simultaneously occur during film deposition. When the surface was heated at 900 °C in an O₂ atmosphere of 2.6×10^{-6} Pa, a long range stripe structure was observed. The structure is related to the modulated structure characteristics of the Mg₂TiO₄(100) surface. A titanium oxide-MgO interfacial reaction proceeded by prolonged annealing. The stripe structure disappeared and atomically flat terraces with a step height of 0.2 nm were observed.

1. は じ め に

酸化物系の素材には、それらが持つ光学的、誘電的、触媒的な機能により、工業的な応用面から非常に有用な物質が数多く存在する。1986 年のセラミック系高温超伝導体の発見以来、人工的に酸化物格子を形成させ、これまでにない特性を発揮する物質の創製、つまり、人工酸化物格子・薄膜の研究が盛んに行われるようになった。その中でも、チタン酸化物薄膜は、最近、超親水性、光機能触媒、触媒反応、保護膜などの応用への興味から最も注目を浴びている物質の 1 つである。高品質の薄膜を創るためには、製膜プロセスのコントロールが重要であり、TiO₂ に関しては、これまで多くの手法、例えば、

PVD¹⁾, sputtering²⁻⁵⁾, CVD^{6, 7)}, sol-gel 法⁸⁾, molecular beam deposition⁹⁾ や radical beam deposition¹⁰⁾ で薄膜生成の研究が行われている。一方、MgO は酸化物薄膜成長基板として広く用いられており、TiO₂ の成長基板としての研究も数多くなされている^{5, 9, 10)}。膜厚がある程度厚いときには (~50 nm) ルチルおよびアナターゼ構造を持つ TiO₂ 結晶の成長が報告されている^{5, 10)}。しかし、膜厚がごく薄い領域において、どのような結晶構造をとるかは良くわかっておらず、これらを知ることは、今後の薄膜化、ひいては酸化物薄膜の成長初期過程研究において非常に重要であると考えられる。

本研究は、MgO(100) 表面上に非常に薄いチタン酸化物薄膜を成長させ、非接触原子間力顕微鏡 (AFM) を用いてその形状観察を行った。非接触 AFM を用いることにより、表面を非破壊で、ほぼ原子レベルの分解能で観測することができる。また、同時にカンチレバーを

[†] 第 19 回表面科学講演大会 (1999 年 12 月 2 日～12 月 3 日) にて発表

E-mail: tkubo@nimc.go.jp

局所ケルビンプローブとして用いることにより、同一表面の局所的な物性に関する情報を得ることができる。今回、表面上に形成された薄膜は、基板との固相反応によるスピネルがエピタキシャル成長していることが明らかになった。また、形成された薄膜は、すべてが一様ではなく、いくつかの非化学量論的な状態にあることが確認されたので報告する。

2. 実験方法

実験は、超高真空非接触 AFM (JEOL; JAFM-4400) (真空度 1.4×10^{-8} Pa) を用いて行った。円錐形の先端形状を持つカンチレバー ($f_0 = 120\text{--}380$ kHz, $k = 4\text{--}14$ N/m, Silicon-MDT Ltd.) は、B ドープ ($0.002 \Omega \text{ cm}$) された Si 製で、側面は W_2C (25 nm thick, $30 \mu\Omega$) でコーティングされているものを用いた。今回観測した AFM 像は全て、周波数シフト一定の条件で観測したトポグラフ像で、シフト量は数十～百 Hz で、像が最も鮮明に観測される条件下で行った。測定を行った視野は広く、主に表面形態を中心に観測を行ったため、像の凹凸などに周波数シフト依存性は見られなかった。 $7 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$ の $\text{MgO}(100)$ 基板は、実験直前に大気中で劈開した。この基板はシリコン製のヒーターを用い、準備チャンパー内 (base pressure = 2×10^{-8} Pa) で真空中、 900°C 1 時間のアニールを行った後に蒸着を行った。

チタン酸化物の膜成長はチタン (99.6%)、酸素 (>99.5 mol%) を同時に露出して行った。チタンの蒸着はチタン細線をタングステン線に巻き付け、通電加熱することで行った。チタンの蒸着速度は水晶振動子膜厚計でモニターし、試料温度はオプティカルパイロメーターを用い測定した。また、膜の構造を調べるため、試料を超高真空装置から取り出した後に、X 線回折法 (XRD)、低速電子回折法 (LEED) の測定を行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に、 $\text{MgO}(100)$ 劈開表面の AFM 像 ($300 \times 300 \text{ nm}^2$) を示す。ステップはバルクの MgO の $[001]$ 方向に観測される。ステップ高さは 0.2-- 数 nm 程度、幅は数十 nm 程度のもので多く観察された。この結果は、これまでに報告されている劈開表面の結果とほぼ同様であった¹¹⁾。

Fig. 2 に、 $\text{MgO}(100)$ 表面にチタン酸化物薄膜を成長させたときの AFM 像 ($300 \times 300 \text{ nm}^2$) を示す。Ti 原子の蒸着速度を約 $2 \text{ \AA}/\text{min}$ として、試料温度を 600°C に保ち、酸素雰囲気 (2.6×10^{-6} Pa) 下で 10 分間の薄膜成長を行った。 MgO に起因する $[001]$ 方向のステップに加え、新たに $[0\bar{1}1]$ および $[011]$ 方向の構造を確認し

た。

次にこの膜の結晶構造を調べるために、XRD 測定を行った (Fig. 3)。これまでに $\text{MgO}(100)$ 表面上で Ti 蒸着と酸素種 (分子やラジカル) の照射を同時に行うことにより、ルチルおよびアナターゼ構造を持つ TiO_2 薄膜を成長させたという報告が Aoki ら⁹⁾ や Imai ら¹⁰⁾ によってなされている。彼等の XRD の結果によると膜厚が 50

Fig. 1 AFM image ($300 \times 300 \text{ nm}^2$) of a cleaved $\text{MgO}(100)$. The inset shows the structure of an $\text{MgO}(100)$.

Fig. 2 AFM image ($300 \times 300 \text{ nm}^2$) of a film deposited on the $\text{MgO}(100)$ surface in an O_2 atmosphere at 600°C for 10 min.

Fig. 3 XRD spectra of a film deposited on the MgO(100) surface in an O_2 atmosphere at 600 °C for 10 min.

nm 程度のものでも TiO_2 に起因するピークを観測している。しかし、今回、ルチル構造あるいは、アナターゼ構造に由来するピークは共に観測されなかった。この実験は Ti の蒸着量を数十 nm まで厚くして計測を行った際にも同様であった。つまり、この実験条件で TiO_2 は生成されないことがわかる。Aoki らの実験でも Ti 原子と酸素の露出を交互に行うと TiO_2 は生成されないと報告されているが、今回の結果は、よりそちらの条件に近かったのではないかと考えられる。XRD の結果より、新たにピークが観測されなかったことから今回成長した薄膜に関しては、MgO と格子定数が非常に近いことが予想される。まして表面の超薄膜の格子定数は、基板の影響を受け、より基板のそれに近くなっていることも想像される。つまり、薄膜の主たる回折ピークが基板 MgO のピークに重なってしまっていると考えられる。

さて、格子定数が近いと仮定すると、薄膜構造の可能性として以下の 2 つがあげられる。1 つめは、 TiO である。Ti 原子をパイレックスガラス基板¹²⁾や、食塩基板上¹³⁾に蒸着すると、その膜厚が非常に薄い時には TiO 薄膜が形成されるとの報告がある。これらは、活性な Ti 原子が、パイレックスガラスとの界面の酸素や、食塩バルク中に含まれる水と反応することにより形成されると結論付けられている。 TiO も MgO も共に岩塩型構造を持ち、その格子定数も TiO (4.18 Å), MgO (4.21 Å) とほぼ等しいため、MgO(100) 基板上に TiO (100) 薄膜がエピタキシャル成長するという考えは容易に受け入れられる。しかし、そのように考えた場合、1 つの大きな問題が残される。それは、 TiO 薄膜のステップ方向が [011] および [011] 方向に観測されているということである。岩塩結晶におけるこの方向は、エネルギー的に不利なイオン性のステップ方向であり^{14, 15)}、この方向のステップ

のみが観測されるということは説明が困難であり、受け入れがたい。

2 つめの可能性は、膜成長時の温度で、基板とチタン酸化物の薄膜が固溶し始めているというものである。 TiO_x/MgO 界面の固相反応は 525–600 °C 程度の温度領域で始まるとの報告がある¹⁶⁾。さらに、最近の研究では、室温においても Ti 原子が MgO(100) 基板内に拡散するとの報告¹⁷⁾からも、今回の我々の実験条件が固相反応の起こりうる温度であると考えられる。固相反応による生成物は、 $MgTiO_3$ と Mg_2TiO_4 ^{18, 19)}, spinel 単結晶^{20, 21)}, Mg_2TiO_4 ²²⁾が報告されている。しかし、 $MgTiO_3$ (rhombohedral) は、MgO とは結晶構造が異なるため、界面での成長は考えにくい¹⁶⁾。また、過去の TiO_x/MgO ^{16, 19, 22)}や TiN/MgO 界面^{23, 24)}において観測されるものが Mg_2TiO_4 であることから、観測された微結晶が Mg_2TiO_4 かそれに近い構造を持つ可能性が高い。 Mg_2TiO_4 (逆スピネル) の格子定数は 0.844 nm で、MgO ($2a=0.8424$ nm) との格子定数の差は 0.2 % 以下である。つまり、MgO (100) 表面上に Mg_2TiO_4 (100) がエピタキシャル成長したと考えると Mg_2TiO_4 (100) の Mg 原子は MgO(100) の Mg 2×2 周期の位置にほぼ完全に一致する。図には示さないが、試料を加熱し固相反応を進行させた後の LEED 像は、 2×2 構造であった。

さて、今回のように膜生成が固相反応をとまなう場合は、その膜の性質が一様でない可能性がある。これに関する考察を行うため、カンチレバーの先端をケルビンプローブとし、局所的な表面物性を評価する手法、つまり、AFM を静電気力顕微鏡 (electrostatic force microscopy) として用いてみる^{25, 26)}。Fig. 4 (b) に、薄膜成長初期の AFM 像のサンプルバイアス依存性を示す。これらは明らかにバイアス変化により、コントラストに差が見られる。Fig. 4 (b) より、直線状の領域がバイアス依存性を持っている様子が見られるが、その他にバイアス依存性を持った平面状の領域 (~数百 nm^2) なども表面の各所に観測された。これらは、すべて図に示されたような、ステップ近傍に存在しており、テラスの中央に見られることはなかった。

非接触 AFM はカンチレバーを高周波数で共振させ、先端の感じる力を周波数のシフトとして検知する。AFM 測定時は、カンチレバーの受ける力を一定、つまり周波数シフトが一定となるようにしながら、表面をスキャンするわけである。AFM の測定時にカンチレバーの先端は、ファンデアワールス力やパウリ反発力に加え、探針-試料間の接触電位差 (仕事関数の差) に起因する静電気力を受けている。これは、サンプルとカンチレバー先端とが、真空を挟んで小さなコンデンサーのようになって

Fig. 4 (a) Tip-sample distance against sample bias voltage. (b) Bias-dependent AFM images ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) of a film deposited on the MgO(100) surface in an O_2 atmosphere at 600°C for 10 min.

いるため、両端に接触電位差 (U) が生じていれば電荷が蓄積され、これらの電荷同士の相互作用により、以下に示す静電気力 (F) を感じるのである^{25, 26)}。

$$F = -1/2 U^2 \partial C / \partial Z$$

ここで、 C は有効静電容量、 Z は探針-試料間距離である。さて、試料が導電性を持っていれば、接触電位差 (U) および静電容量 (C) の変化に追従して、電荷移動が起こり、サンプル表面に電荷が生じる。一方で試料が絶縁体であっても、導体上の誘電体極薄膜のような試料であれば、系が真空と絶縁性薄膜の両方をはさんだコンデンサーとなり、絶縁性薄膜の局所的な分極や誘電率などに関係した情報を知ることができる。Bluhm らは、誘電体試料である $\text{GASH}[\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ の AFM 像のバイアス依存性を報告している²⁷⁾。本研究における試料は、絶縁体である MgO 基板上に成長した膜厚数 nm 程度のスピネル薄膜であり、これらは絶縁体であろうとも予想される。しかし、1 mm 厚にもおよぶ MgO 基板をはさんで、カンチレバーと試料加熱用 Si ヒーターの間に働く電場が、スピネル薄膜表面の状態にこれほど大きく影響を受けていることは考えにくい。つま

り、成長した薄膜が導電性を持っているのではないかと考えられる。事実、先に述べた電子線を用いた回折手法である LEED でも、この試料の回折像のはっきりと観測されることから、 S - V 特性を表す程度の導電性が試料にあるものと考えられる。

さて、通常の AFM 測定時は、この静電気力が最小、つまり接触電位差 ($U=0$) になるように、サンプルにバイアス (V) をかけて測定を行う。ここで、カンチレバーを表面に近づけた状態で、サンプルにバイアスを加えていくと、カンチレバーは静電気力による余分な力を感じる。測定プログラムはカンチレバーの感じる力が一定になるようピエゾをコントロールしているため、この余計な静電気力をさける分だけ、カンチレバーは表面から引き離される。このときのピエゾの長さ変化 (S) をサンプルバイアス (V) に対してプロットしたものが、 S - V カーブである。下に凸型の曲線であるが、このときの極点の X 座標は、最も静電気力が軽減される $U=0$ 時のサンプルバイアス、つまりカンチレバーと試料との接触電位差を表している。

Fig. 4 (a) に (b) で示したテラス (A 点) および、

白線近傍 (B 点) の S - V カーブ測定の結果を示す。曲線の最小点のサンプルバイアスから、テラス (A 点) における接触電位差はカンチレバーより 0.1 V 小さく、一方で、線上近傍 (B 点) の局所的な接触電位差は、カンチレバーより 0.7 V だけ大きいことがわかる。つまり、表面の接触電位差が局所的に異なっているのである。ここで、テラス上の静電気力を有効にうち消すサンプルバイアス (-0.1 V) で AFM 測定を行うと、一方の線上 (B 点) 近傍では静電気力による余計な力を受けるため、その部分の像は凸になる。逆に線上近傍の静電気力をうち消すサンプルバイアスを与えると、テラス上で静電気力を感じてしまう。つまり、サンプルバイアスを変えて測定を行うと、カンチレバーの感じる静電気力が測定位置により変わるので、像に静電気力分布によるコントラストが現れるのである。B 位置近傍の触電位差が A の位置より 0.8 eV 大きい原因ははっきりしないが、おそらく、ステップ近傍の酸素密度が高いか結晶構造の違いなどによるものであろうと思われる。薄膜成長初期の表面上には様々の状態の微結晶が混在しており、トポグラフ像では区別が付かなくとも、これらの状態の違いは静電気力顕微鏡で識別することが可能である。

Fig. 5 に、先の表面を、酸素雰囲気 ($2.6 \times 10^{-6}\text{ Pa}$)、サンプル温度 900°C 20 分加熱を行った後の AFM 像 ($300 \times 300\text{ nm}^2$) を示す。表面の形状は、大きく変化した。加熱により、 MgO のステップは表面のチタン酸化物と固溶し、 $[001]$ 方向の MgO に関係するステップは完全に消失する。そして、スピネルの微結晶は、広い領域にわたり長周期の縞状構造を形成する。図には示さないが、 MgO のステップが消失する温度は 650°C であった。Fig. 5 b に示すように線間隔は約 10 nm で、線に沿った最外部のステップは平坦であるのに対し垂直方向はラフである。興味深いことには、ステップが 1 段違うと、線の方向が 90° 回転することである。また、1 ステップの高さは、約 0.2 nm である。

Fig. 6 に MgO とチタン酸化物の固相反応により生成される、スピネル (Mg_2TiO_4) の結晶構造を示す。先に述べたように、 $\text{MgO}(100)$ と $\text{Mg}_2\text{TiO}_4(100)$ は格子の整合性が非常に良いため完全なエピタキシャル成長することが予想される。図からわかるように $\text{Mg}_2\text{TiO}_4(100)$ 表面は Mg 面と MgTiO_4 面が交互に現れる。また、 Mg-Mg 面もしくは $\text{MgTiO}_4\text{-MgTiO}_4$ 面間距離が 0.21 nm であることと、実験結果のステップ高さとを比べると、表面は Mg 面もしくは MgTiO_4 面のどちらかであると考えられる。つまり、エネルギー的に安定な一方の面のみが表面に現れているのである。

さて、多くの酸化物は非化学量論的な物質として振る

Fig. 5 (a) AFM image ($300 \times 300\text{ nm}^2$) of the spinel grown on the $\text{MgO}(100)$ surface after annealing at 900°C in an O_2 atmosphere for 20 min. (b) The vertical profile along the lines (a-b and c-d).

舞うことが知られており、その構造は、1 周期中に副格子や欠陥を生じることにより、数十 nm 周期におよぶこともある²⁸⁾。この縞構造も、チタン酸化物と MgO とが混ざり合い Mg_2TiO_4 構造に近づいていく中間状態に関係する長周期構造ではないかと考えられる。ここで、 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4(100)$ の構造を詳しく見てみると、 MgTiO_4 面の Mg-Ti 原子列は列の方向が 1 ステップ異なるごとに 90° 回転している (Fig. 6 (b))。今回観測された縞構造もその方向がステップごとに直行していることから、この長周期構造が MgTiO_4 面の Mg-Ti 原子列に起因した非化学量論的長周期構造であると考えられる。

次にこの縞構造が実際の表面形状を示しているのか、先程述べたように静電気力的な相互作用により現れてきているのかを明らかにするため、AFM 像のサンプルバイアス依存性を調べた (Fig. 7)。この表面とカンチレバーとの接触電位差は -0.5 V であったため、この電位を

Fig. 6 Optimized model structures of (a) elementary cell and (b) (100) surface of the Mg_2TiO_4 .

Fig. 7 Bias-dependent AFM images ($50 \times 50 \text{ nm}^2$) of the spinel grown on the MgO (100) surface after annealing at 900°C in an O_2 atmosphere for 20 min.

中心に測定を行った。図中の白い円中に小さなクラスターのようなものが見られる。このクラスターは、バイア

スを変化させても、常に縞構造の凸な部分の上に存在している。この表面では先の結果のようにコントラストの

Fig. 8 (a) AFM image ($300 \times 300 \text{ nm}^2$) of the spinel grown on the MgO (100) surface after annealing at 900°C in an O_2 atmosphere for 110 min. (b) The vertical profile along the line (a-b).

変化が見られる領域は全く観測されず、縞構造は実像を表していることがわかる。これは、固相反応が進行することにより、結晶の性質がより一様になったものと思われる。

それではさらに固相反応を進行させてみるとどうなるであろうか。Fig. 8に、酸素雰囲気 ($2.6 \times 10^{-6} \text{ Pa}$)、サンプル温度 900°C 、110分加熱を行った後のAFM像を示す。観測されていた縞構造の多くが消失し、テラス上に数本が観測されるのみとなる。ステップの方向は $[0\bar{1}1]$ および $[011]$ が多く、ステップ高さは約 0.2 nm であった。これは、固相反応が進行することにより、スピネル構造に近づいたため、非化学量論的な副格子が消失していったためと考えられる。残念ながら今回の表面で原子分解能を得ることはできなかった。これは、固相反応で

生成された薄膜は、反応がずいぶん進行した後でも、その膜中には欠陥が存在していると考えられる。先の、ケルビンプローブとして表面を評価したときの結果から、表面-カンチレバー間に働く静電気力は非常に大きいことがわかっているが、結晶中の欠陥からの静電気が、AFMの分解能に影響を与えているのではないかと考えられる。AFM測定においては、欠陥などからの静電気をいかに軽減するかということが重要であるといえる。

今回の結果で、MgOとチタン酸化物は 600°C 程度の温度で容易に固相反応を起こしスピネルが形成されることが明らかとなった。これまでの $\text{TiO}_2\text{-MgO}$ の研究においても固相反応を考慮に入れず議論を行っている報告例が数多くあるように思われるが、これらは、チタン酸化物の膜厚が厚いがために問題視されないだけであり、そ

の界面は、おそらく今回報告したような形態をとっているものと考えられる。さらに付け加えるなら、多くの酸化物は、異なる酸化物と容易に固相反応を起こす性質を本来的に持ち合わせている。つまり、酸化物人工格子を異なる基板上に成長させたときは、その界面で起こる反応をしっかりと評価しないと、間違った解釈をしてしまうということである。しかし、高品質の薄膜を成長させようとしているのに、基板と解け合ってしまったなどの結果は、決して否定的に考えるべきではない。一方でこのような固相反応や非化学量論的な振る舞いこそが、酸化物系素材の物性・特性の多様性を生み出し、今後さらに有用な人工酸化物格子が作り出される可能性を秘めているのである。

4. ま と め

MgO(100) 表面上の酸化チタン成長形態の研究を、非接触 AFM を用いて行った。600℃ でチタン酸化物膜成長を行うと、MgO(100) 表面上には、性質の異なるスピネル微結晶が存在していることを局所ケルビンプローブ顕微鏡により明らかにした。また、900℃ での加熱により固相反応が進行し MgO(100) 表面に Mg_2TiO_4 (100) 薄膜がエピタキシャル成長する。この時、 MgTiO_4 面の Mg-Ti 原子列に起因する 10 nm にもおよぶ長周期縞構造を確認した。

文 献

- 1) K.N. Rao, M.A. Murthy and S. Mohan: *Thin Solid Films* **176**, 181 (1989).
- 2) H. Demiryont and J.R. Sites: *J. Vac. Sci. Technol. A* **2**, 1457 (1984).
- 3) L.-J. Meng and M.P. dos Santos: *Thin Solid Films* **226**, 22 (1993).
- 4) A. Shibata: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L 650 (1991).
- 5) T. Aoki, K. Maki, Q. Tang, Y. Kumagai and S. Matsu-moto: *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 2485 (1997).
- 6) M. Balog, M. Schieber, S. Patai and M. Michman: *J. Cryst. Growth* **17**, 298 (1972).
- 7) S. Hayashi and T. Hirai: *J. Cryst. Growth* **36**, 157 (1976).
- 8) Y. Takahashi and Y. Matsuoka: *J. Mater. Sci.* **23**, 2259 (1988).
- 9) F. Imai, H. Kuramochi, K. Kunimori, T. Uchijima, H. Kondoh, H. Shindo, C. Nishihara, M. Kaise and H. Nozoye: *Appl. Surf. Sci.* **60/61**, 770 (1992).
- 10) F. Imai, K. Kunimori, T. Manabe, T. Kumagai and H. Nozoye: *Thin Solid Films* **310**, 184 (1997).
- 11) N. Ikemiya, A. Kitamura and S. Hara: *J. Cryst. Growth* **160**, 104 (1996).
- 12) S. Iida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L 361 (1990).
- 13) Y. Yamada, Y. Kasukabe and K. Yoshida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 706 (1990).
- 14) H. Shindo and M. Ohashi: *Appl. Phys. A* **66**, S 487 (1998).
- 15) H. Shindo, M. Ohashi, O. Tateishi and A. Seo: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 1169 (1997).
- 16) F. Imai, K. Kunimori, T. Uchijima and H. Nozoye: *Thin Solid Films* **228**, 158 (1993).
- 17) T. Suzuki and R. Souda: *J. Phys. Chem. B* **103**, 5747 (1999).
- 18) Y. Tanaka: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **16**, 428 (1943).
- 19) D. Hesse: *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 1696 (1987).
- 20) G. Yamaguchi and T. Tokuda: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **40**, 843 (1967).
- 21) A.W. Nicol and R. Roy: *J. Matter. Sci.* **5**, 1038 (1970).
- 22) D. Hesse and H. Bethge: *J. Cryst. Growth* **52**, 875 (1981).
- 23) L. Hultman, S.A. Barnett, J.-E. Sundgren and J.E. Greene: *J. Cryst. Growth* **92**, 639 (1988).
- 24) L. Hultman, D. Hesse and W.-A. Chiou: *J. Mater. Res.* **6**, 1744 (1991).
- 25) S. Kitamura and M. Iwatsuki: *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3154 (1998).
- 26) S. Kitamura, K. Suzuki and M. Iwatsuki: *Appl. Surf. Sci.* **140**, 265 (1999).
- 27) H. Bluhm, A. Wadas, R. Wiesendanger, K.-P. Meyer, L. Szczesniak: *Phys. Rev. B* **55**, 4 (1997).
- 28) C.N.R. Rao and B. Raveau: "Transition Metal Oxides" (VCH, New York, 1995) p. 179.