

単原子操作技術の現状と将来

青 野 正 和・中 山 知 信

理化学研究所 〒351-01 和光市広沢 2-1

(1995年 2 月16日受理)

Technology and Science of Single-Atom Manipulation

Masakazu AONO and Tomonobu NAKAYAMA

The Institute of Physical and Chemical Research
Hirosawa 2-1, Wako-shi, Saitama 351-01

(Received February 16, 1995)

走査トンネル顕微鏡 (STM) の探針を用いた原子操作の研究が最近急速に進みつつある。STM の探針を用いれば、究極ともいえる原子 1 個ずつの単原子操作から、原子 100~1000 個単位でのナノメーター加工までが可能である。最近の研究は、後者の場合が多いが、本稿では未来の応用を見つめた単原子操作について議論する。単原子操作の基本は、原子を 1 個ずつ「除去する」、「供給する」、「移動する」ことである。これらの原子操作をリアルタイムで何らかの電気信号によって「検出する」ことも重要である。これらのおのおのについて、二、三の例を挙げながら現状を紹介する。

1. は じ め に

原子を 1 個ずつあたかも指先でつまむように操って物質の構造を制御することは、材料科学者の一つの夢である。そのような“単原子操作”は、1980年代の幕開けまでは不可能であったが、今日それが可能になりつつある。そのきっかけは Binnig と Rohrer¹⁾ による走査トンネル顕微鏡 (STM) の発明によってもたらされた。STM は鋭い金属の探針をピエゾ駆動機構などによって試料表面に 1 nm 程度の近距離まで接近させ、かつそれを試料表面に平行に 2 次元的に走査する方法である。探針と試料の間に適当な電圧を加えておくと、両者の間にはトンネル電流が流れるが、これを一定に保つように探針の高さにフィードバックを掛けながら探針を 2 次元走査すると、個々の原子の凹凸までもを反映したトポグラフィ像が得られる (実際には電子状態の像であるが)。

STM が発明された当時、筆者らの関心事はさまざまな表面の原子配列を正しく知ることにあつたので、STM の発明を知ってたいへんな興奮を覚えた。しかし、その興奮の中味の大部分は、「STM は個々の原子を見るだけでなく、個々の原子を操る道具としても使えるに違いない

い」と思ったからである。その可能性はほとんど自明に見えた。探針先端の原子は試料表面の原子と 1 nm 程度の近距離にあるので、両原子の間には原子間力が働く。探針に 1 V の電圧を掛けても、近距離のために両原子の間には大きな静電力が生ずるはずである。電圧を急速に変化させてやれば、表面原子の運動を励起できるかもしれない。トンネル電流は 1 nA 程度であるが、それがほぼ原子 1 個の領域に流れるので電流密度は巨大であり、表面原子の結合状態は変わるかもしれない。

同じような考えをもった研究者が当然のことながら何人もいた。最初の論文は Becker, Golovchenko, Swartzentruber²⁾ によって書かれた。彼らは Ge(111) 表面に接近させた W 探針にやや高い電圧 (3V) を短時間だけ加えることによって、その表面上に原子 1 個の大きさの突起を造りうることを示した。この仕事は人類が原子 1 個の単位の構造物を作ることに成功した最初の事例として記録に残るであろう。ほどなくして、1990年に Eigler と Schweizer³⁾ は衝撃的な報告を行った。彼らは全系を 4K に冷却したきわめて安定な STM を用いて、Ni(001) 表面上にゆるく無秩序に物理吸着した Xe 原子を 1 個ずつ丹念に探針を用いて移動させ、IBM という文

字を描いてみせた。この仕事はわれわれ人間が原子1個ずつを操る方法を手中に納めつつあることを如実に示した点でやはり記録に残るであろう。同じ頃にわが国で行われた特筆すべき仕事として、細木ら⁴⁾は層状化合物 MoS_2 の表面からS原子を1個ずつ引き抜いて文字を描いてみせた。Eiglerのグループはその後同じ装置を用いてつぎつぎと印象的な成果を挙げつつあるが、その一例を図1に示す⁵⁾。彼らは $\text{Cu}(001)$ 表面に4Kで無秩序に吸着させたFe原子をSTMの探針を用いて1個ずつ移動させて円形の囲いを造り、その中に生じる表面電子の定在波をきわめて安定なSTMを用いて観察した。

本稿ではSTMによる“単原子操作”の現状と将来について述べるが、本論に入る前に二つの注意をしておきたい。STMを用いると、原子1個ずつの操作のみならず、もっと大きな加工も可能である。幅数nmの溝を掘るとか、直径数nmのドットを造るとかの“ナノテクノロジー”がそれである。そのような技術は半導体微細加工技術の延長として近未来の応用にとってきわめて重要であろうが、本稿ではそれについては言及しない。STMの能力の真髄としての原子1個ずつあるいは多くとも原子数個の単位での“単原子操作”にこだわりたい。現状では、そのような研究は意外に少ないのであるが。もう一つは、原子1個ずつの操作は今やほぼ確実な技術となりつつあると早計しておられる人々への警鐘である。報告されている印象的な結果の多くは、極低温のような極限的環境、あるいは特殊な物質という限られた系に対して行われたものが多い。すなわち、“単原子操作”をより一般的な技術あるいは科学として確立するためには、一つひとつ乗り越えて行かねばならないハードルが山積している。本稿ではそのような問題点にも言及したい。

原子を1個ずつ操るための基本操作は、1個の原子を「除去する」、「付与する」、「移動する」ことである。

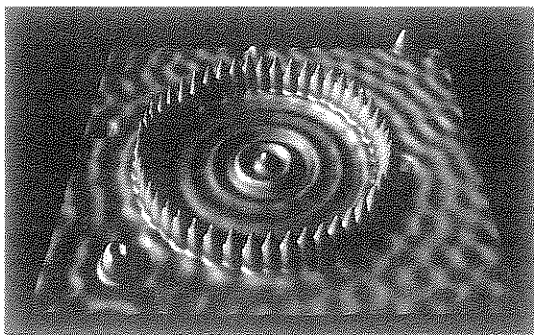


図1 極低温(4 K)において、 $\text{Cu}(001)$ 表面上に吸着させたFe原子をSTMの探針によって移動させて円上に並べ変え、そのとき生じる表面電子の定在波をSTMによって観察したもの⁵⁾

これらの操作が実際にできたかどうかをSTM像を観察して確認することは冗長すぎるので、リアルタイムでそれらの操作を「検出する」ことも重要である。以下の各節でこれらの詳細を述べることにしよう。

2. 原子を「除去する」

STMの探針を用いて原子をつぎつぎと除去する初期の見事な実験が、前節で述べた細木ら⁴⁾によって、W探針による MoS_2 表面のS原子の除去に関して行われた。LyoとAvouris⁶⁾、Huangら⁷⁾、内田ら⁸⁾は、より一般的な物質であるSiの(111)表面からSi原子を1個ずつW探針を用いて除去することに成功した。いずれの場合にも、除去したい原子の直上にW探針を置き、探針と試料との間に適切な電圧(探針と試料との距離に依存する)をパルス状に加える。このとき試料表面の原子が除去される機構は、小林ら⁹⁾によって詳しく研究されたように、電界蒸発¹⁰⁾に類似した機構である。“蒸発”に必要な電界は数V/nm程度である。原子の除去に対するトンネル電流の効果は、小林ら⁹⁾の実験においては見出されなかった。原子が除去される容易さは、その原子の周辺原子との結合エネルギーに密接に関係していることがわかった^{11,12)}。結合エネルギーが約0.1 eV小さいと、同一の電圧パルス条件では、原子が除去される確率は約 10^4 も増大する。ここで“確率”という言葉を使ったが、電界蒸発に類似の過程はポテンシャル障壁を乗り越える確率過程なので、電圧パルスを掛けても原子が100%の確率で除去されるとは限らない。この確率を100%に近づけるためには、電圧パルスの高さまたは幅を増大せしめる必要があるが、そうすると目的の原子のみならず周辺の原子も除去される確率が生じてしまう。原子が除去される相対確率を測定することによって、同一種類の原子が異なる結晶学的位置にあるとき、それらの結合エネルギーの差を逆に求めることができる¹¹⁾。原理的には同じことなのであるが、同じ除去確率を与えるパルス電圧の差から結合エネルギーの差を求めることもできる¹²⁾。原子が除去される確率は一般に欠陥の周辺の原子に対してはより大きい^{13,14)}、その大きさの程度は欠陥の種類およびその原子が欠陥に対してどの方位にあるかに著しく依存する^{13,14)}。例として、 $\text{Si}(001)$ 表面の酸化がそこから始まることで重要な“C型欠陥”の周りのSi原子の除去確率の分布を図2に示す¹³⁾。それはきわめて異方的で、未知であるこの欠陥の構造に示唆を与えるものである。

さて、試料の表面から原子を1個ずつつぎつぎと除去できれば、原子空孔によって任意のパターンを構築できることになる。これに関して、二つの問題点を指摘して

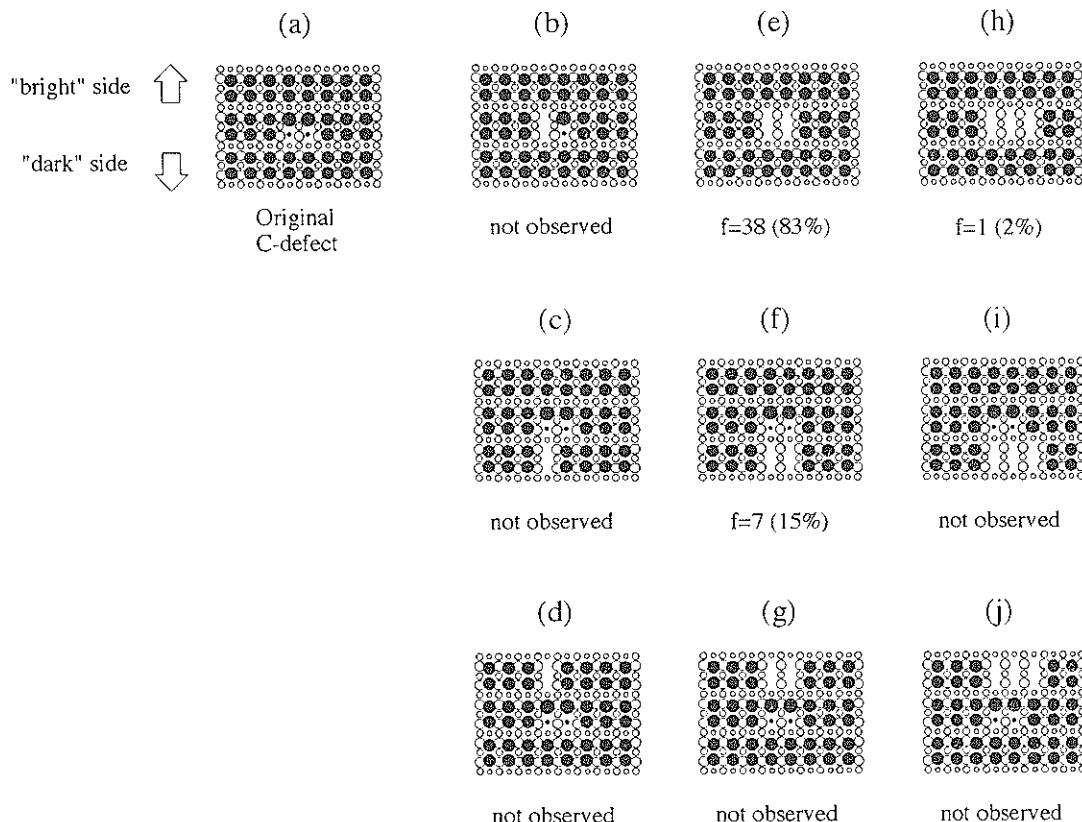


図2 Si(001) 表面の“C型欠陥”(図(a))の周りのSi原子の除去確率の分布

図(b)～(j)は可能なSi原子除去の各場合を示すが、実際には(e)と(f)だけが圧倒的に大きな確率で起こり、周辺のSi原子の除去確率はきわめて異方的である¹³⁾

おきたい。一つは、除去された原子がもし探針の先端に吸着すると、それが電界蒸発に類似した逆過程によって試料表面に再付与される確率が生じることである。この不都合を回避する二つの方法がある。一つは原子を除去するための電圧パルス(10ms程度)の間に十分な時間間隔(1s程度)を置くことである。除去された原子が探針の先端に吸着しても、この時間間隔の間にその原子は外向きの拡散によって探針先端以外の場所へ逃げる¹⁵⁾。実際、この方法を用いれば、Si原子を吸着しやすいW探針¹⁵⁾を用いても、Si(111)表面から多くのSi原子をつぎつぎと除去することがSi原子の再付与なしに可能である¹⁶⁾。もう一つの回避の方法は、除去された原子を吸着しにくいまたは吸着してもその原子が表面を拡散しやすい物質を探針の材料として選ぶことである。Si原子を除去する場合、W探針よりもPt探針のほうがこの意味で良いことがわかった。図3(a)は、Pt探針を用いて、パルスではなく直流の電圧を加えながら探針を走査して、Si(111)表面上にSi原子空孔の1次元の鎖を造った例である¹⁷⁾。後の議論のために、図3(a)ではそのような原子

空孔の鎖を2本接近して造り、その間にSi原子の1次元の鎖を形成した例が示されているが、両側のSi原子空孔の鎖がSi原子の再付与なしに形成されていることがわかるであろう。

もう一つの問題点を、図3(a)を例として述べよう。図3(b)は図3(a)と同じ領域のSi原子の完全な配列を示す。最も大きい影をつけた丸は最外層のSi原子である。図3(b)を図3(a)と比較すると、図3(b)の矢印AおよびBに沿った最外層のSi原子が図3(a)においては除去されている。つまり、図3(b)の矢印Cに沿った最外層のSi原子が図3(a)において鎖として残されている。しかし、このSi原子の鎖は図3(b)の矢印Cに沿ったSi原子の鎖とは異なる。実際、図3(a)のSi原子の鎖の中に見られる明るい点の位置が図3(c)に黒丸で示されているが、それらは矢印Cに沿ったSi原子の位置とは異なっている。ただし両者の数は完全に一致している。この結果は、矢印Aに沿った溝を造ったあと矢印Bに沿った溝を造ったさい、それらのSi原子が探針に引き付けられて変位したと理解すべきである。この例に見られる

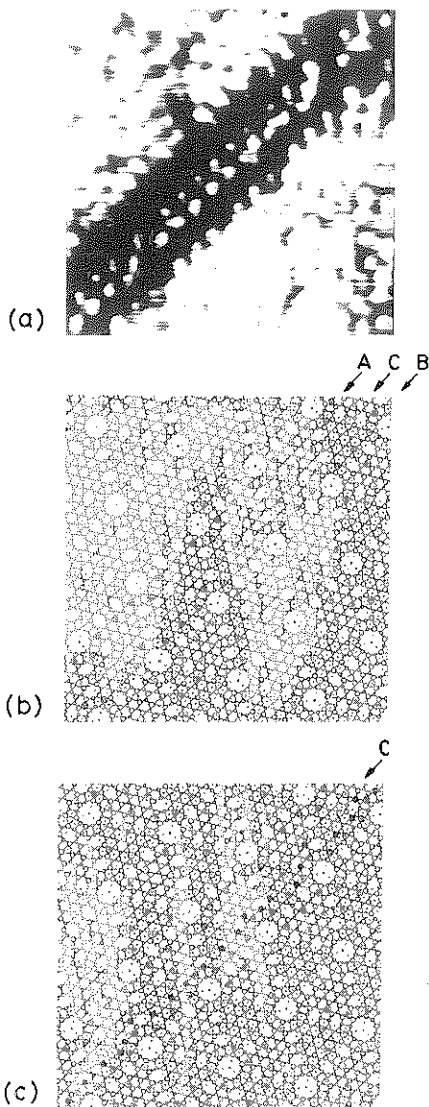


図3 (a) Si(111) 表面からSTMの探針によってSi原子を除去することによってSi原子空孔の鎖を2本並べて造り、その間にSi原子の鎖を1本残した場合のSTM像 (b), (c) 上記の構造を説明する図¹⁷⁾

ように、原子の除去においては周辺原子の変位が伴われる場合があることに注意すべきである。

すなわち、原子をつぎつぎと除去する場合、除去された原子が再付与されることを防ぐ方策を講じる必要があり、また原子が除去される確率は周辺の原子がすでに除去されていることによって影響を受けること、残された近傍の原子は変位する場合があることに注意すべきである。

3. 原子を「付与する」

STMの探針から任意の原子を試料表面につぎつぎに付与することは、前節で述べた原子の除去よりも、また次節で述べる原子の移動よりも、はるかに重要な意味をもっている。これを行う方法として、つぎの三つが考えられる。

- (1) 探針を構成する原子そのものをつぎつぎと供給する(これは鉛筆で字を書くことに対応する)。
- (2) 試料表面の別の場所において探針に捕獲した試料原子を試料表面につぎつぎと供給する(これはインク壺に漬けたペンで字を書くのに似ている)。
- (3) 探針先端に異種原子を連続的に供給し、それらをつぎつぎと試料表面に付与する(これは万年筆で字を書くことに対応する)。

これらのすべてを試みた筆者らの経験によれば、(1)の方法で原子を1個ずつ制御して付与することは容易でない。AuまたはAuで被覆された探針からAu原子を10000~1000個のかたまりでつぎつぎと供給したMaminら¹⁸⁾および保坂ら¹⁹⁾の研究があるが、冒頭で述べたように、このスケールの加工は本稿では取り扱わない。

(2)の方法で行われた原子の1個ずつの付与の例を図4²⁰⁾、図5²⁰⁾に示す。いずれの場合にも、Si(111)表面のある場所において、前節で述べた原子の除去の方法を用いてW探針にSi原子を捕獲し、そのSi原子を試料表面の別の位置に供給した。Si原子を供給する位置の精度を良くするために、W探針にSi原子を捕獲したあと、おだやかな電圧を探針と試料との間にしばらく加えた。これにより、W探針のさまざまな場所に捕獲されたSi原子が電界誘起移動¹⁵⁾によって電界の最も大きい探針の先端に移動する。その後ただちにそのSi原子を試料表面に供給するための大きな電圧を加えた。

図4(a)はSi(111)表面のSTM像であり、丸で囲まれた部分は自然に存在した欠陥で、位置のマーカーとなる。この表面に、上で述べた方法によって、3個のSi原子を図4(b)に十字印で示したように鎖状に付与した。Si(111)表面に付与されたSi原子は、それが他と十分に離れている場合には、「レストアトム」と呼ばれる第二層目のSi原子の直上付近に吸着することが観測されたが、これは理論的にも支持される²¹⁾。この実験では、付与されたSi原子を再び除去してみた。その結果が図4(b)で、興味深いことに下地のSi原子の配列は初めと同じで乱れていない。図5(a)はSi(111)表面のSi原子空孔を多く含む領域のSTM像である。これらのSi原子空孔に、上で述べた方法によって、Si原子を1個ずつ付与し

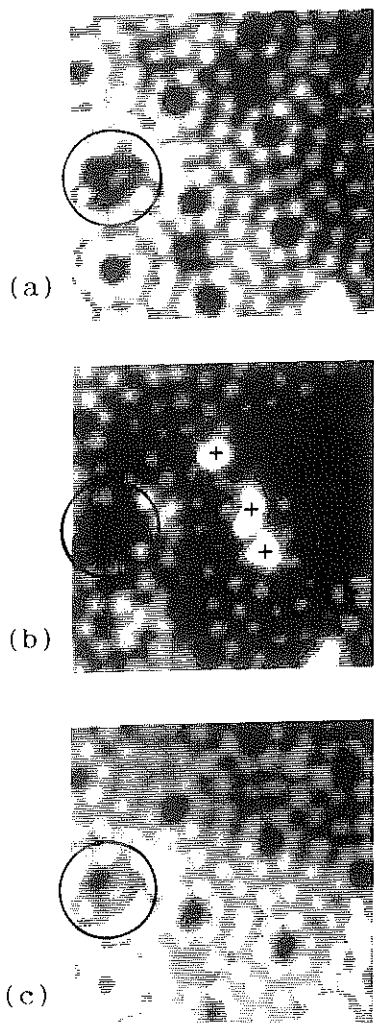


図4 (a) Si(111)表面のSTM像(丸で囲んだものは位置のマーカとなる自然に存在した欠陥)
(b) その表面にSTM探針から3個のSi原子を付与した(十字印)
(c) その後、それらのSi原子を再びSTM探針を用いて除去した²⁰⁾

てそれらの欠陥を修復した。その結果を図5(b)に示す。

(3)の方法として、倉持ら^{22,23)}はPt探針にH原子を連続的に供給しながら(Hの供給はH₂気体の解離吸着によって供給された)、それらのH原子をSi(111)表面につぎつぎと付与した。一例として、H原子の“インク”によってSi(111)表面に描かれたパターンを図6に示す²³⁾。また、中山ら²⁴⁾は、Pt探針に供給した単原子層程度のAu原子をSi(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面につぎつぎと付与することを試みて成功している。一例として、この方法によって付与された2個のAu単原子のSTM像を

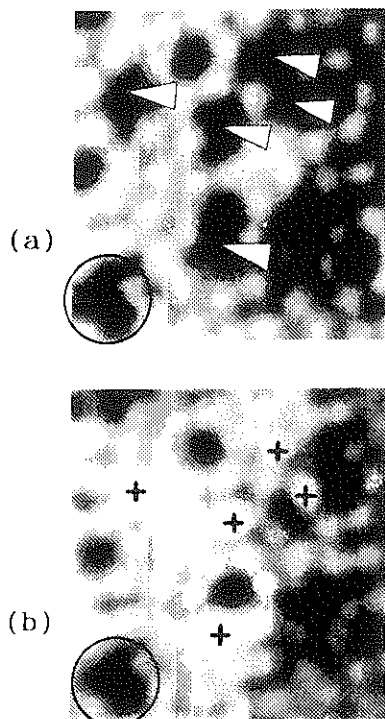


図5 (a) 多くのSi原子空孔(矢印)を含むSi(111)表面のSTM像(丸で囲んだものは位置のマーカとなる特徴的な欠陥)
(b) これらのSi原子空孔にSTM探針からSi原子を1個ずつ付与して、原子空孔を修復した(十字印)²⁰⁾

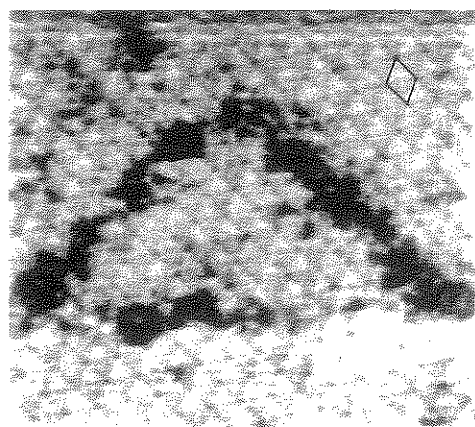


図6 Si(111)表面にSTM探針からH原子をつぎつぎと付与しながらその探針を捜査して描いたパターン
暗く見える部分がH原子が付与された原子位置で、右上の菱形はSi(111)表面の(7×7)単位胞を示す²³⁾

図7に示す²⁴⁾。

このような任意の種類の原子を1個ずつ制御して付与する研究はまだ少ないが、“単原子操作”の将来を考えると、それは中心的重要性をもっているというべき

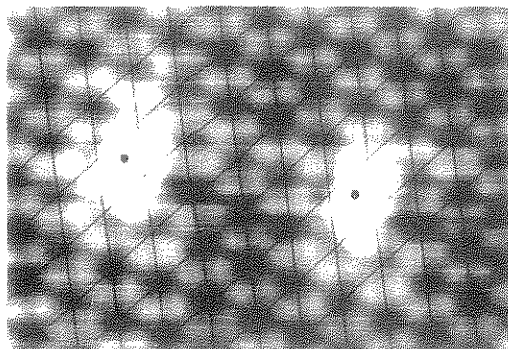


図7 Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面にSTMの探針からつぎつぎと付与された2個のAu原子(黒い点で示されている)のSTM像。図中の線はこの表面の $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 格子を示す²⁴⁾

であり、今後の研究が待たれる。研究すべき問題点としてはつぎのものがある。原子を“任意の位置”に付与するといっても、不安定な位置には付与できない。たとえば、Si(111)表面にはコーナーホールと呼ばれる大きな穴があり、そこにSi原子を埋めようと試みたが、それ

は不可能であった。これは当然としても、付与した原子の拡散を抑えてできるだけ“静かに”付与したい。また、付与した原子の吸着位置は、探針の影響によって変わることも見出されている。

4. 原子を「移動する」

STMの探針を用いて原子をある位置から別の位置に移動させるためには、その原子と探針との間に何らかの力(引力または斥力)が働かなければならない。それには(1)物理的原子間力(van der Waals力)、(2)化学的原子間力(化学結合力)、(3)静電力、(4)磁気力などが考えられる。本講の冒頭で述べたように、Eiglerらは極低温で試料表面にゆるく吸着した原子を探針によって移動させる一連の研究を行っており、最近、Cu(111)表面に4Kで吸着させたCs、I原子を移動させてCsI、CsI₂、Cs₂I、Cs₁₈I₁₈のような“人工分子”を造るという驚くべき実験も行っている²⁵⁾。そして、これらにおいて利用されている力は(1)および(2)であると考えられている。

(3)の力を利用した原子移動の実験がWhitmanら²⁶⁾

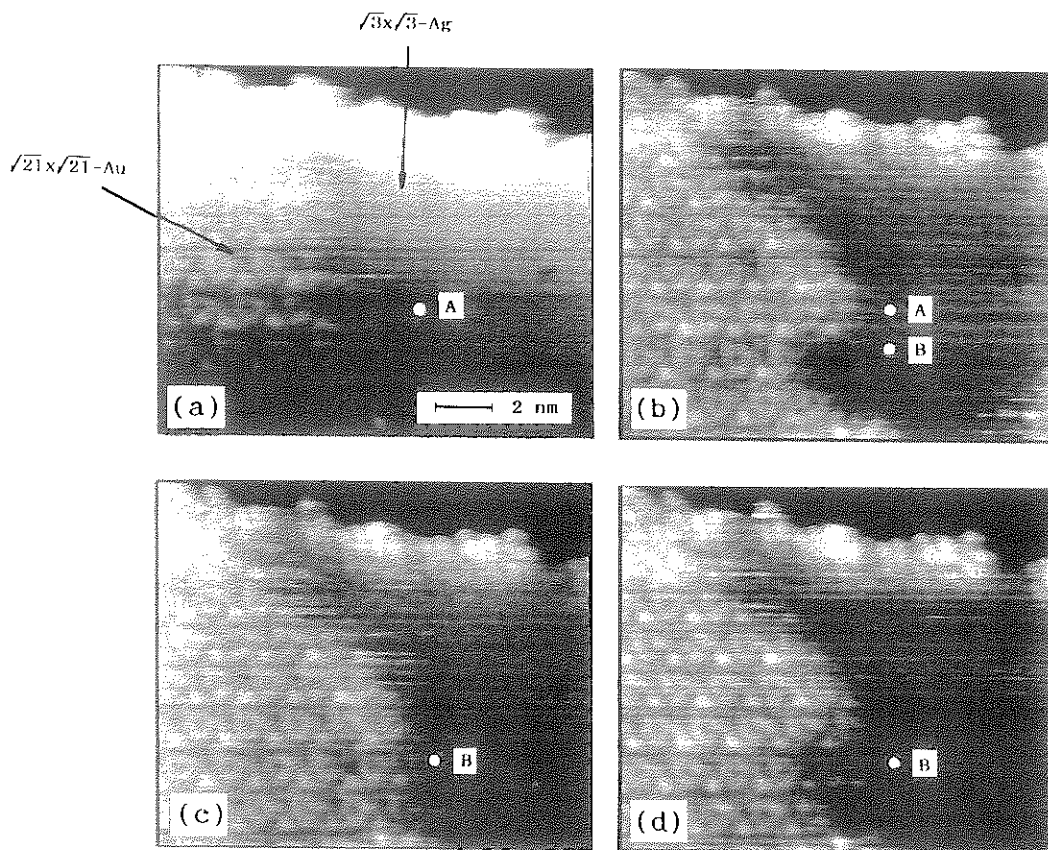


図8 Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面上のAu原子($\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ の周期をもつ2次元の島を形成している)をSTMの探針によってその方向に(図(b)と(c))、また逆方向に(図(d))移動した例。詳細は本文を参照²⁷⁾

によって室温で行われた。彼らは GaAs(001) 表面に無秩序に吸着させた Cs 原子を探针近傍の領域に集めうることを示した。このときの力は Cs 原子の永久電気双極子および誘導電気双極子と探针によって生み出された電界勾配との静電的相互作用と考えられている。この実験では、直径が約 300nm にも及ぶ広い領域の Cs 原子が探针近傍に寄せ集められた。もっと精度のよい nm スケールでの原子移動がこの方法によって可能であろうか？それが可能であることを示す中山ら²⁷⁾の結果を図 8 に示す。図 8 (a) は Au 原子の 2 次元の島 (図の左側にあって $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 構造をもつ) が Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の上に形成された場合の STM 像である。この図の点 A に探针を置き、試料に負のある電圧を加えた。その結果が図 8 (b) に示されており、数個の Au 原子が探针に向って移動している。探针をこの図の点 B に移動し、再び試料に負の電圧を加えた結果が図 8 (c) である。やはり数個の Au 原子が探针に向って移動している。つぎに、探针を点 B に固定したまま今度は試料に正の電圧を加えた。その結果、図 8 (c) に見られるように、数個の Au 原子が探针から遠ざかるように移動した。これは Au 原子の単極電荷および永久電気双極子と探针によって生じる

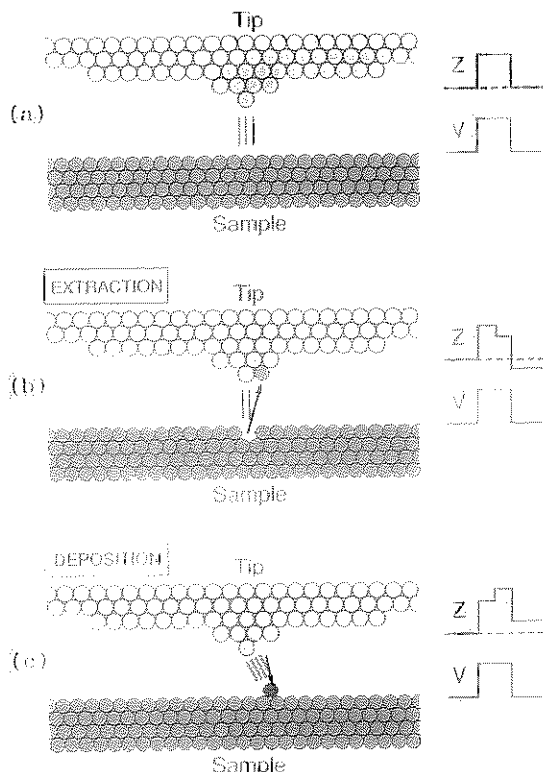


図 9 STM 探针による原子の除去および付与をリアルタイムで検出する方法の原理図

電界およびその勾配との相互作用によって説明できる。このように、静電的な力を用いて原子を nm スケールの精度で移動させることが可能である。

今後は原子を移動させるためのもっとさまざまな方法を試みてそれらの精度と信頼性を検討する研究が必要であろう。

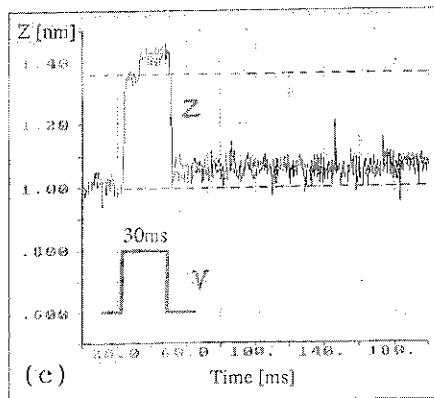
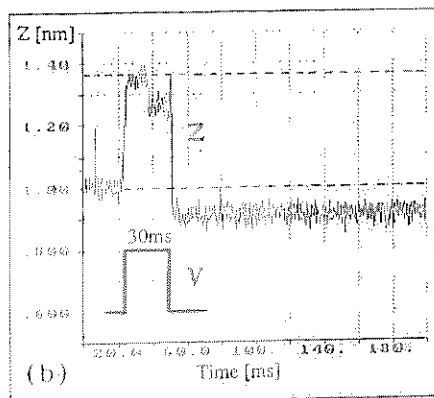
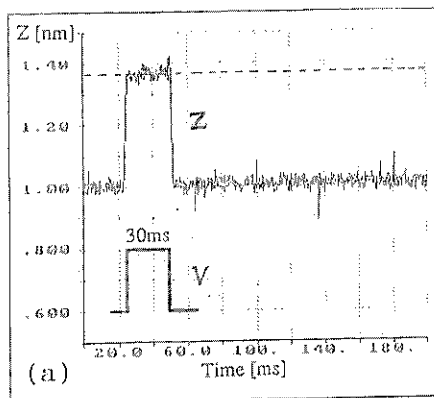


図 10 STM 探针による原子の除去および付与をリアルタイムで検出する図 9 の方法が確かに有効であることを示す実験結果²⁸⁻³⁰⁾

5. 原子操作をリアルタイムで「検出する」

原子の除去や付与のような原子操作ができたかどうかを事後のSTM像を観察して確認することは冗長すぎるので、それらを何らかの電気信号を用いてリアルタイムで検出したいものである。

そのような方法が Grey ら²⁸⁻³⁰⁾によって開発された。その原理を 図 9 に示す。探針と試料との間のトンネル電流を一定に保つフィードバックが働いているとき、両者の間に原子操作に必要なパルス電圧 V を加えると、確率過程として原子の除去や供給が起こらない場合、探針の高さ z は試料から遠ざかるように増大する (図 9(a))。しかし、原子の除去 (図 9(b)) または付与 (図 9(c)) が起こると、トンネル抵抗がそれぞれ増大または減少するので、探針の高さ z はその瞬間に上記より減少あるいは増大する (0.1nm 程度)。

これらの予測は、図 10 に示したように、実際に実験的に観測される。探針の高さ z の変化のそれぞれのモードが確かに原子の除去と付与に対応することは、事前と事後の STM 像を同時に記録する実験を繰返すことによって確認された。この方法は、原子操作をコンピューター制御によって自動化することを将来可能ならしめるであろう。

6. まとめと将来展望

STM による“単原子操作”の現状を、原子 1 個ずつあるいは多くても原子数個の単位での原子操作に話題を限って述べた。もっと大きなスケールでの STM による“ナノテクノロジー”の研究は多くあるのに対し、STM の能力の真髄である原子 1 個～数個の単位での原子操作の研究はまだ意外に少ない。しかし、STM はわれわれが手にした“原子 1 個ずつ”を操りうる類例のない方法であることを考えれば、努力はもっとこの分野に向けられるべきである。そのような基礎研究からこそ真の意味でのブレークスルーが生まれるであろう。

文 献

- 1) G. Binnig and H. Rohrer : *Surf. Sci.* **126**, 236 (1983).
- 2) R. S. Becker, J. A. Golovchenko and B. S. Swartzentruber : *Nature* **325**, 419 (1987).
- 3) D. M. Eigler and E. K. Schweizer : *Nature* **344**, 524 (1990).
- 4) S. Hosoki, S. Hosaka and T. Hasegawa : *Appl. Surf. Sci.* **60/61**, 643 (1992).
- 5) M. Crommie, C. Lutz and D. M. Eigler : *Science* **259**, 218 (1993).
- 6) I. -W. Lyo and Ph. Avouris : *Science* **253**, 173 (1991).
- 7) D. -H. Huang, H. Uchida and M. Aono : *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 4501 (1992).
- 8) H. Uchida, D. -H. Huang, J. Yoshinobu and M. Aono : *Surf. Sci.* **287/288**, 1056 (1993).
- 9) A. Kobayashi, F. Grey, R. S. Williams and M. Aono : *Science* **259**, 1724 (1993).
- 10) T. Sakurai, A. Sakai and H. Pickering : “Atom Probe Field Ion Microscopy and its Applications” (Academic, New York, 1989).
- 11) H. Uchida, D. -H. Huang, F. Grey and M. Aono : *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2040 (1993).
- 12) A. Kobayashi, F. Grey, E. Snyder and M. Aono : *Surf. Sci.* **291**, L739 (1993).
- 13) A. Kobayashi, F. Grey, E. Snyder and M. Aono : *Phys. Rev.* **B49**, 8067 (1994).
- 14) H. Uchida, D. -H. Huang and M. Aono : 発表準備中.
- 15) D. -H. Huang, F. Grey and M. Aono : *Jpn. J. Appl. Phys.* 印刷中.
- 16) D. -H. Huang, H. Uchida and M. Aono : *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L190 (1994).
- 17) D. -H. Huang and M. Aono : 発表準備中.
- 18) H. J. Mamin, P. H. Guethner and D. Rugar : *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2418 (1990).
- 19) S. Hosaka, H. Koyanagi, A. Kikukawa, Y. Maruyama and R. Imura : *J. Vac. Sci. Technol.* **B12**, 1872 (1994).
- 20) D. -H. Huang, H. Uchida and M. Aono : *J. Vac. Sci. Technol.* **B12**, 2429 (1994).
- 21) S. Watanabe and M. Aono : 発表準備中.
- 22) H. Kuramochi, H. Uchida and M. Aono : *Phys. Rev. Lett.* **72**, 932 (1994).
- 23) H. Kuramochi, H. Uchida and M. Aono : “Nanostructures and Quantum Effects” ed. by H. Sakaki and H. Noge (Springer-Verlag, Berlin, 1994) p. 322.
- 24) T. Nakayama, T. Eguchi and M. Aono : 発表準備中.
- 25) D. M. Eigler : private communication.
- 26) L. J. Whitman, J. A. Stroscio, R. A. Dragoset and R. J. Celotta : *Science* **251**, 1206 (1991).
- 27) T. Nakayama, T. Eguchi and M. Aono : 発表準備中.
- 28) F. Grey, D. -H. Huang, A. Kobayashi, E. J. Snyder, H. Uchida and M. Aono : *Proc. Jpn. Acad.* **B69**, 101 (1993).
- 29) F. Grey, D. -H. Huang, A. Kobayashi, E. J. Snyder, H. Uchida and M. Aono : *J. Vac. Sci. Technol.* **B12**, 1901 (1994).
- 30) F. Grey, D. -H. Huang and M. Aono : *Philos. Mag.* **B70**, 711 (1994).