

シリコン表面における酸素吸着の理論

内山 登志弘

松下技研(株)新素材研究所 ☎214 川崎市多摩区東三田3-10-1

(1996年4月26日受理)

Oxygen Adsorption on Si (001) Surface

Toshihiro UCHIYAMA

Advanced Materials Research Laboratory, Matsushita Research Institute Tokyo, Inc.
3-10-1 Higashi-mita, Tama-ku, Kawasaki 214

(Received April 26, 1996)

超1 Gbit級の半導体デバイスの実現に向けて、シリコン半導体表面の酸化反応を原子レベルで制御し、絶縁性の高い極薄(膜厚3 nm以下の)酸化膜を形成する技術が必要となりつつある。このためには、シリコン表面における酸化反応の原子過程やその機構などを包括的に理解することが不可欠である。ここでは、Si(001)表面の初期酸化過程で期待される酸素原子の吸着構造を中心に、その第一原理計算による最近の研究を紹介する。特に、走査型トンネル顕微鏡を用いた、酸素吸着による表面構造変化の観察方法について議論する。

1. はじめに

次世代の半導体デバイス技術において解決すべき大きな課題の一つとして、「ゲート酸化膜の薄膜化とその膜質の向上」がある。いわゆるMOSトランジスタの比例縮小則¹⁾によれば、21世紀初め(2004年)には素子密度は1 Gbitに到達し、ゲート酸化膜厚は4~5 nmになることが予測されている。この膜厚は、 β -クリストバライト(SiO_2)結晶では約25原子層に相当する。一方、酸化膜には電極と基板間にリーク電流が流れないように、高い絶縁性が必要である。このためには酸化膜の薄膜化と同時に、 SiO_2/Si 界面の平滑化、サブオキシド(SiO_x , $x=1\sim3$)の除去、構造転移層の低減などが求められる。

この課題の解決に向けて、シリコン表面の酸化反応を原子レベルで制御する技術が強く望まれる。この理由から、近年、半導体表面の酸化過程の研究が様々な角度から行われている²⁾。例えば、走査型トンネル顕微鏡(STM)などの観察技術の発展により、初期酸化過程におけるシリコン表面の原子スケールの実像が得られるようになった^{3~5)}。しかし、酸化反応の原子過程や機構、形成された酸化物の原子構造など、未だほとんど理解されていない。それらを解明することが、原子レベルで酸

化過程を制御することへの第一歩となる。この解明に当たって、第一原理的な理論計算によりシリコン表面における酸素原子・分子の挙動をシミュレーションすることは、非常に重要かつ有力な研究方法である。そのような研究が、従来実験サイドから提唱されてきた様々な模型の妥当性を検証し、酸化過程の包括的な描像を確立する一助となることが期待される。

そこでこの解説記事では、Si(001)表面の初期酸化過程で期待される酸素原子の吸着構造を中心に、その第一原理計算による最近の研究を紹介する。周知のように、(001)面はほとんどのシリコンデバイスで用いられる結晶面である。

2. 最近の理論研究について

最近の理論物性物理学の中で、擬ポテンシャル法を用いた密度汎関数形式の電子状態計算は、最も信頼性の高い計算手法の一つである。その著しい進歩は近年の計算機能力の向上と相まって、目覚ましい成果を上げている。特に今日では、第一原理的に原子に働く力を計算しそれに従って各原子を動かすことで、系の構造予測まで可能となりつつある。

このような計算手法をSi(001)面上の酸素分子・原子

の挙動の記述に初めて適用したのが、宮本・押山^{6,7)}である。従来この系では、クラスターを用いた量子化学的計算か、薄膜模型を用いた半経験的強束縛計算が主で、表面のダイマー構造はほとんど考慮されていなかった⁸⁾。宮本・押山は、酸素原子の局在する価電子軌道を取り扱うために、ガウス型関数基底を導入した。これにより、通常の平面波基底では数値計算を実行する上で基底の数が大きくなり過ぎる難点を回避できる。しかし、基底関数が原子座標に依存するため原子に働く力の計算が複雑になり、さほど計算時間・コストの削減には繋がらない。

宮本・押山は、この第一原理計算で、Si(001)再構成表面では酸素原子に対して三つの異なる吸着サイトが存在することを見出した。(各吸着サイトの構造については、第4節で議論する。)さらに、彼らは同表面における酸素分子のエンジェティクスから、酸化の初期過程に関する幾つかの興味深い議論を行っている。例えば、酸素分子はサイトに依らず、表面に近づくにつれて自然と解離すること。一原子層以上酸化が進むためには表面内部に酸素分子が侵入しなければならないが、エネルギー障壁が存在しその過程は低温では起こらないことなどである。

一般的に、酸素に代表される周期律表第一列原子を含む系の第一原理計算は容易ではない。それを充分可能ならしめたのが、Vanderbiltが提唱した超ソフト擬ポテンシャル法⁹⁾の導入である。この擬ポテンシャル法では電荷密度から原子核近傍に局在する成分を分離し、残りの滑らかに変化する部分だけを擬波動関数に担わせるものである。これにより、平面波基底の数を数値計算が実用上可能な程度に抑えることができる。最近この手法を用いた第一原理計算が盛んに行われるようになり、それに伴ってSi(001)面と酸素の系にも応用されるようになった。

そこで以下の節では、この第一原理計算法を用いた、Si(001)面における酸素原子の吸着構造とSTMによるその同定法に関する最近の研究¹⁰⁾を紹介する。

3. 理論計算の方法

この節では、超ソフト擬ポテンシャル法に拠る第一原理分子動力学法の要点をまとめる。詳細については、論文¹⁰⁾を参照されたい。

酸素原子に対してカットオフ半径 $r_c = 1.3$ a.u.の超ソフト型⁹⁾、シリコン原子に対して $r_c = 1.6$ a.u.のノルム保存型擬ポテンシャル¹¹⁾を用いる。また、交換相関ポテンシャルにはCeperley-Alderの表式¹²⁾を使った。そして、波動関数を展開する平面波基底のエネルギーカットオフは

$E_{\text{cut}} = 25$ Ryに設定した。

一方Si(001)表面として、シリコン八原子層の薄膜と四原子層相当の厚さの真空から成るrepeated slab模型を用いる。表面単位胞は 2×1 の大きさを取る。また、表面に平行な適当な軸に対して、系は 180° 回転対称性を有するものとする。酸素原子を導入する時もこの対称性を維持して、薄膜の二つの表面の同等な位置に酸素原子を置く。ブリルアン域の運動量積分には、八点のサンプル k 点を用いた。

ある原子配置において個々の原子に働く力は、全エネルギーの位置座標に関する負の勾配で与えられる¹³⁾。この原子間力に従って共役勾配法¹⁴⁾に拠り、原子位置の最適化(エネルギーが極小となる原子位置の探索)を行った。ここでは、すべての原子に働く力の大きさが 3×10^{-3} Hartree/a.u.以下となった時、収束と判定した。

最後に、STMのトンネル電流 $I(r, V_s)$ を

$$I(r, V_s) \propto \pm \int_{E_F}^{E_F + eV_s} dE \rho(r, E) \quad (1)$$

と近似する。ここで、複号(±)は表面バイアス電圧 V_s の符号を取るものとする。 E_F はフェルミエネルギー、 $\rho(r, E)$ は位置 r 、エネルギー E における局所状態密度である。このトンネル電流の表式では探針の原子構造や電子状態の効果は考慮されていないが、定性的な議論にはこれで十分である。

4. Si(001)面における酸素吸着の原子構造

初めに、Si(001)- 2×1 表面の原子構造を最適化する。その結果、安定な非対称ダイマー構造が得られた。その構造を図1(a)に、得られたダイマーのボンド長とその傾きを表1に示す。ここで、ダイマーの下側原子が成す三本の結合は sp^2 的でかなり平面性が高い。また、そのバックボンドは第二層原子から見ると正四面体の向きから大きくずれており、大きな歪み(応力)が懸かっていると考えられる。

次に、このSi(001)面上に酸素原子を導入し、安定な吸着サイトとその原子構造を探索した。ただし、酸化の初期過程を念頭に置いているので、表面第二層より内部に酸素原子が入ることは考慮していない。そのような吸着を扱うためには、もっと大きな表面単位胞を用いる必要がある。

その結果、次の五つの(準)安定なサイトを見出した。

- ダイマーブリッジ (DB)
- ダイマーの真上 (OD)
- 上側ダイマー原子のバックボンド (BBu)
- 下側ダイマー原子のバックボンド (BBd)

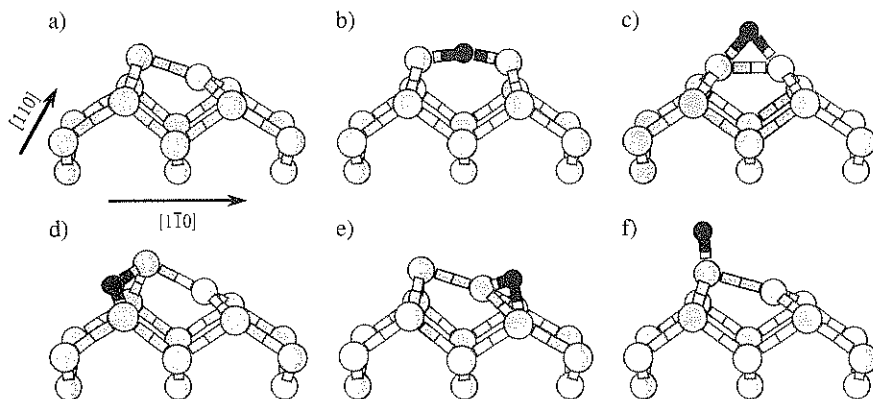


図1 Si(001)表面における酸素原子の吸着構造。(a) Si(001)清浄表面と(b) DBサイト, (c) ODサイト, (d) BBuサイト, (e) BBdサイト, (f) Tサイトへの吸着構造。●は酸素原子を表す。

表1 Si(001)面における酸素原子吸着の構造パラメータ。各吸着構造に対して、Si-O結合長 $d_{\text{Si-O}}$ 、酸素原子の結合角 θ_{O} 、ダイマー結合長 $d_{\text{Si-Si}}$ とその傾き $\phi_{\text{Si-Si}}$ を示す。ここで、 $\phi_{\text{Si-Si}}$ は、ダイマー結合と $[1\bar{1}0]$ 方向のなす角度で定義した。また、ダイマーあたりのエネルギーを、最安定なBBdサイトを基準にして与えた。

	Si(001)	DB	OD	BBu	BBd	T
$d_{\text{Si-O}}(\text{\AA})$		1.63, 1.63	1.70, 1.70	1.67, 1.63	1.63, 1.69	1.53
θ_{O}		161°	81°	124°	103°	
$d_{\text{Si-Si}}$	2.28		2.20	2.33	2.28	2.39
$\phi_{\text{Si-Si}}$	19°		0°	28°	17°	17°
エネルギー (eV)		0.12	0.15	0.48	0.	1.29

● 上側ダイマー原子の上 (T)

その原子構造を、図1(b) から図1(f) に示す。また、幾つかの構造パラメータを表1にまとめる。Si-O結合長 $d_{\text{Si-O}}$ と酸素原子の結合角 θ_{O} は、シリカ(SiO_2)結晶(高压相のスティショバイトを除く。)の対応する値¹⁰⁾、1.52 ~ 1.69 Å, 137° ~ 180°と矛盾しない。ただし、ODサイトでは結合角が81°とかなり小さいが、これは π 結合性が強いダイマー結合を形成するためと考えられる。酸素が吸着したダイマーはサイトに依存して、結合が切断されたり(DBサイト)、ダイマー列の向きに捻れたり(BBu, BBdサイト)する。

DBサイト(図1(b))では、ダイマー結合が切断されてそこに酸素原子が挿入される。この吸着で、ダイマー原子のバックボンドに懸かっていた歪みは大きく解消される。一方ODサイト(図1(c))では、ダイマー結合が維持されたまま酸素原子はその真上に吸着する。いずれの場合も、形成されたSi-O-Si構造は対称的である。しかし、電子構造は二つのサイトで大きく異なる。DBサイトへの吸着では、元々ダイマーを形成していたシリコン原子がダングリングボンドを残しているの、金属的

である。これに対しODサイトの吸着構造では、ダイマー原子の三本の結合、酸素原子との結合と二本のバックボンド、が成す結合角の和はほぼ360°で sp^3 性が非常に強い。そして、残りの p 軌道が π 結合しダイマーを形成する。したがって、ODサイトは半導体的である。このようにそのダイマー結合は、清浄面(主に σ 結合で、 π 結合性を併せ持つ。)とは性格が大きく異なっている。

BBuサイト(図1(d))では、酸素原子が上側のダイマー原子を大きく持ち上げて、第二層原子との間に割り込む構造を取る。これに対して、BBdサイトへの吸着(図1(e))は次のような構造上の特徴を示す。第一に、ダイマーの結合長や傾きは、酸素吸着によりさほど変化しない(表1参照)。第二に、その下側原子の三本の結合は sp^3 的で、清浄面と同じく平面性が高い。ただし、その結合の作る平面は、ダイマー結合の周りに少し回転している。これに伴って、下側原子のダングリングボンドもダイマー列の向きに傾く。その様子を図2に示す。第三に、酸素原子が挿入されることでバックボンドの歪みが解消している。(もう一本のバックボンドは残っているが。)いずれのバックボンドサイトでもダイマー結合が

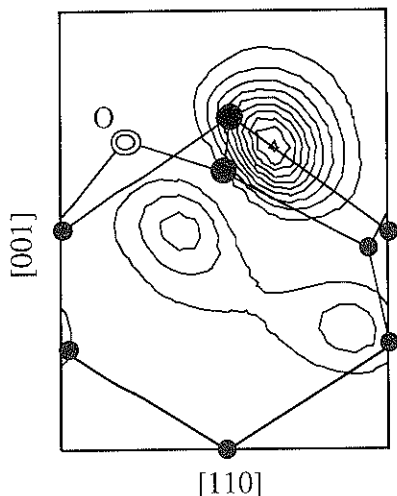


図2 BBdサイトでの酸素原子の吸着構造と下側ダイマー原子のダングリングボンド(非占有状態)。ブリルアン域のK点におけるバンドの波動関数(絶対値の二乗)を、下側ダイマー原子を含みダイマーに平行な面(110)面で、等高線表示している。○は酸素原子、●はシリコン原子の位置を示す。

保持されているので、BBu, BBdサイトは半導体的になる。

上記の四つの吸着サイトの中で、最もエネルギー的に安定であるのはBBdサイトであった。高分解能電子エネルギー損失分光の測定では、まさにバックボンドに酸素が入ることが報告されている¹⁰⁾。このサイトを基準にして、各吸着構造のエネルギーを表1にまとめる。それによると、BBdサイトとDB, ODサイトのエネルギー差は ≤ 0.15 eVと小さく、この三つの吸着構造が共存することも考えられる。

ところで、DB, OD, BBdサイトの各吸着構造は、宮本・押山⁹⁾が得たものと符合する。ただし彼らの計算では、BBuサイトに対応する構造は得られていない。これは、同サイトが吸着エネルギー面の浅い極小であることが原因と推察される。また、彼らはOD, BBdサイトで、1.9 Åと非常に長いSi-O結合を与えている。さらに、我々の計算結果との最も重要な違いは、吸着サイトのエネルギー安定性である。宮本・押山の計算ではDBサイトが最安定であり、BBdサイトはそれに比べて1.4 eVほどエネルギー的に不利である。この違いの一因は、表面構造の最適化の過程にある。すなわち、彼らは基板第二層以下の原子をバルク位置に固定したまま、ダイマー原子と酸素原子の位置だけを最適化した。この制限を課すと、我々の計算でもDBサイトがわずかにBBdサイトより安定になった。

ここまで議論してきた四つの吸着サイトでは、いずれ

も酸素原子がSi-O-Si結合を形成して安定化する。これと異なった機構により、酸素が吸着することがある。それが、図1(f)に示したTサイトへの吸着である。この吸着構造では、Si-O結合は一見一重に見えるがその長さは1.53 Å(表1参照。)と短く、SiO分子の結合長(1.51 Å)に近い。一方ダイマー結合は、清浄面と比較して約0.1 Å伸びている。またSi-O結合の波動関数を調べてみると、SiO分子の結合の内二重に縮退した π 軌道まで占有された状態になっていることがわかる。すなわち、TサイトのSi-O結合は二重結合的である。かつて、Ludeke・小間¹⁹⁾は低速電子エネルギー損失分光スペクトルから、酸素原子は二重結合を形成して表面に吸着することを議論している。一方、SiO分子の結合の σ 軌道から成るバンドは空である。何らかの理由で、シリコン原子のバックボンドからそのバンドに電子が移れば、SiOが分子として離脱することが期待される。それは、酸素による表面のエッチングにほかならない。

Tサイトへの吸着は準安定であるが、表1からわかるようにエネルギー的には他のサイトに比べて非常に不利である。それほど大きくはないエネルギー障壁を越えて、他のより安定なサイトに酸素原子が移って行くことは十分期待できる。したがって、このTサイトへの吸着構造は、SiO分子形成によるエッチングか、酸化物形成による膜成長かの分岐点であると考えられる。

5. Si(001) 面における酸素吸着の走査型トンネル顕微鏡像

走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、試料表面の原子スケールの実像を得ることができるという大きな利点を持っている。それゆえ、シリコン表面の初期酸化過程のような局所的な構造変化を研究するには、最適な観察手段である。現在までに、二、三のグループ²⁰⁻²²⁾によって室温酸化の観察に応用されているが、酸化物の構造を解明するまでには至っていない。そこでこの節では、前節で得られた酸素原子の吸着構造が与えるSTM像をシミュレーションし、それらを同定するための一助としたい。

Si(001) 清浄面とDB, BBd, ODサイトの酸素吸着のSTM像を、図3に示す。表面バイアス電圧は、左側の列では $V_s = -1$ eV (占有状態像)、右側の列では $V_s = +1$ eV (非占有状態像)に設定した。また、探針の走査面は表面から2.3 Åの高さで、すべての薄膜模型で共通である。図ではトンネル電流の大きさを対数スケールで濃淡表示しており、そのスケールは各バイアスごとに設定されている。白丸は酸素原子、斜線付きの丸は最外層シリコン原子の位置を示す。

清浄表面のSTM像(図3(a))では、ダイマーの上側

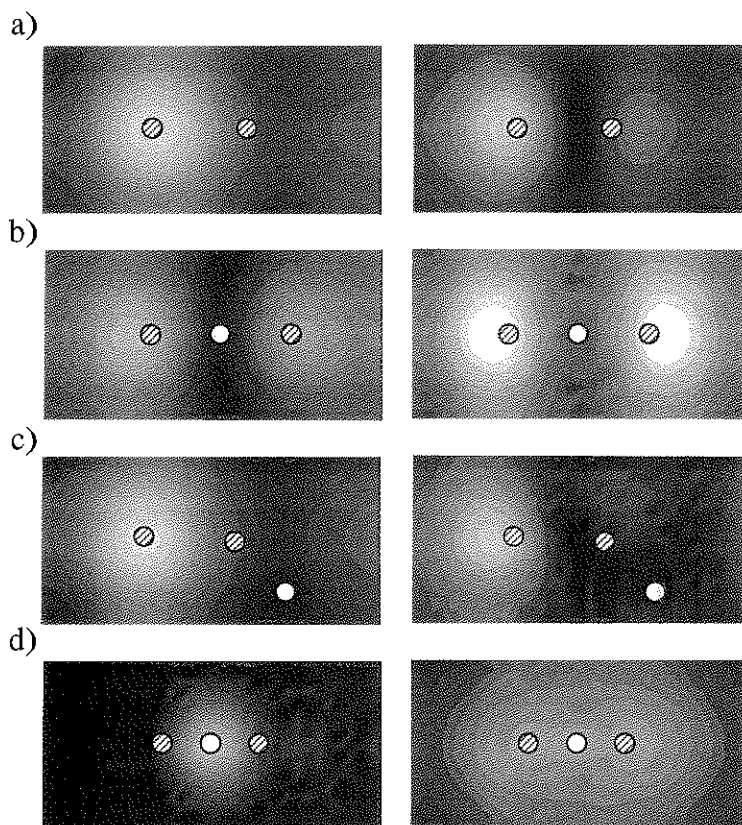


図3 Si(001)表面における酸素原子吸着のSTM像。(a) Si(001)表面と、(b) DBサイト、(c) BBdサイト、(d) ODサイトへの吸着構造の像。表面バイアス電圧は、 $V_t = -1$ eV(左側の列；占有状態像)と $V_t = +1$ eV(右側の列；非占有状態像)である。探針の走査面は、表面から2.3 Åの高さである。ここでは、トンネル電流の大きさを対数スケールで濃淡表示している。そのスケールは、各バイアス電圧ごとに設定した。○は酸素原子、⊙は最外層のシリコン原子の位置を示す。

原子が常に明るく見えるのに対して、下側原子は非占有状態像でのみやや暗いスポットとして観察できる。

酸素原子は吸着サイトに依存して、このSTM像を変化させる。DBサイト(図3(b))では、元々ダイマーを形成していた二つのシリコン原子が、表面バイアスの極性とは無関係に明るく見える。これは、そのシリコン原子がダングリングボンドを残しているからである¹⁹⁾。一方、BBdサイトのSTM像(図3(c))は清浄面のそれと良く似ている。これは、ダイマー結合が保持されていることの反映である。ただし、詳細に見ると次のような違いが見受けられる。第一に占有状態像では、ダイマーの上側原子がやや明るくなる。これは、上側原子が少し(0.1 Å程度)持ち上げられること、ダイマー原子間の電荷移動が酸素原子により促進されること、の二つが原因である。第二に非占有状態像では、下側原子による暗いスポットがダイマー列の向きにずれている。これは、図

2に示したようにダングリングボンドが傾いたからである。

上記の二つのサイトでは、酸素原子を直接STMで捕らえることはできない。これに対して、ODサイト(図3(d))に吸着した酸素原子は、占有状態像で観察することができる。これは、酸素原子が表面から大きく外側に張り出しているからである。ここで、酸素原子はダイマー原子から1.3 Åの高さに位置している。また、非占有状態像ではダイマー全体がぼんやりと見えている。

今までのSTM観察では、DB、ODサイトへの吸着を示唆する像は報告されていない。これに対して、Klieseら²⁰⁾は、酸化の極初期段階で占有状態像に小さな突起物が現れることを観察している。この突起物は0.2 Åの高さで、ダイマー列間のブリッジサイトに生ずる。これは、BBdサイトの特徴と良く符合する。しかし、彼らも非占有状態像は得ていない。

ここで示したSTM像のシミュレーション結果を実際の観察像と比較する際に、注意すべきことがある。それは、ダイマーの反転振動である。Wolkow¹⁹⁾と栃原ら²⁰⁾は低温のSTM観察から、室温では非対称ダイマーが反転振動していて、時間平均として見かけ上対称的になることを示した。ただし、ダイマーの欠陥点など欠陥の周辺では、その振動が阻害されて非対称ダイマーが観察される。このようなダイマーの反転振動があると、酸素吸着のSTM像はどう変わるであろうか。BBdサイトの周辺では、二つのバックボンドサイトのエネルギー差を考えると、ダイマーの傾きは固定されるであろう。Klieseらの観察した小さな突起物の周りでは、まさにそうになっている。一方、DB、ODサイトでは酸素が吸着したダイマーは対称的になるが、これが周りのダイマーの振動に与える影響については今後の検討課題である。

6. ま と め

以上、Si(001)表面における酸素吸着の安定構造とそのSTM像に関する最近の理論研究を紹介した。図1に示したように、酸素原子に対して多様な吸着サイトが存在し得る。その中で、BBdサイトが最もエネルギー的に安定である。このサイトをSTMで同定するには、次のようにすれば良い。まず負の表面バイアス電圧（占有状態像）で、周りのダイマーより上側原子が少し明るく見えている箇所を探す。その周りでは、ダイマーの傾きが固定されているであろう。次に、同じ場所を正のバイアス電圧（非占有状態像）で観察する。この時、下側原子による暗点がダイマー列の向きにずれているかどうかを確認する。

つい最近池上ら²¹⁾は、STMと走査型トンネル分光法(STS)による興味深い研究結果を報告している。それによると、酸化後もSTMで 2×1 構造が観察される領域で、STSスペクトルの測定から酸素原子がバックボンドに吸着していることがわかったという。この観察は、我々の計算結果(BBdサイトへの吸着)と非常に良く符合する。

このように酸素吸着による幾つかの安定構造が明らかになったが、シリコン表面の酸化反応を原子レベルで理解するにはまだ多くの課題が残されている。当面の課題として、

- 酸素原子の吸着過程とバルク中への拡散。例えば、Tサイトからより安定なサイトへの酸素原子の移動
- 酸素分子の解理吸着とその機構

の解明が必要であろう。また、現実のシリコン表面には多くの欠陥やステップが存在し、酸化の起点となることが知られている^{4, 5)}。したがって、このような欠陥やス

テップでの反応解析も必要である。最近、JRCATの宇田ら^{22, 23)}により、酸素分子の解理吸着と原子状欠陥の構造解析が精力的になされていることを付記して置く。

謝 辞

この解説で紹介した研究は、塚田 捷教授（東京大学大学院理学研究科）との共同研究に基づくものである。ここで、塚田教授に厚く謝意を表したい。また、渡辺聡氏、山内 淳氏には理論計算に際して大変お世話になった。ここで、両氏に深く感謝致します。なお図1を描くに当たり、ミネソタ大学スーパーコンピューターセンターで開発されたXmol (version 1.3.1) を用いている。

文 献

- 1) B. Davari and R.H. Dennard: 日経マイクロデバイス 1994年9月号, p. 142.
- 2) 酸素原子・分子とシリコン表面の相互作用に関する良いレビュー記事として、T. Engel: Surf. Sci. Rep. **18**, 91 (1993).
- 3) P. Kliese, B. Röttger, D. Badt and H. Neddermeyer: Ultramicroscopy **42-44**, 824 (1992).
- 4) Ph. Avouris and D.G. Cahill: Ultramicroscopy **42-44**, 838 (1992), D.G. Cahill and Ph. Avouris: Appl. Phys. Lett. **60**, 326 (1992), Ph. Avouris and I.-W. Lyo: Appl. Surf. Sci. **60/61**, 426 (1992).
- 5) M. Udagawa, Y. Umetani, H. Tanaka, M. Itoh, T. Uchiyama, Y. Watanabe, T. Yokotsuka and I. Sumita: Ultramicroscopy **42-44**, 946 (1992).
- 6) Y. Miyamoto and A. Oshiyama: Phys. Rev. B **41**, 12680 (1990), Y. Miyamoto, A. Oshiyama and A. Ishitani: Solid State Commun. **74**, 343 (1990).
- 7) Y. Miyamoto and A. Oshiyama: Phys. Rev. B **43**, 9287 (1992).
- 8) ダイマー構造を考慮したクラスター計算として、P.V. Smith and A. Wander: Surf. Sci. **219**, 77 (1989), X.M. Zheng and P.V. Smith: Surf. Sci. **232**, 6 (1990).
- 9) D. Vanderbilt: Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- 10) T. Uchiyama and M. Tsukada: Phys. Rev. B **53**, 7917 (1996).
- 11) N. Troullier and J.L. Martins: Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- 12) D.M. Ceperley and B.J. Alder: Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- 13) K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee and D. Vanderbilt: Phys. Rev. B **47**, 10142 (1993).
- 14) W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky and W.T. Vetterling: "Numerical Recipes" (Cambridge University Press, 1986).
- 15) R.W.G. Wyckoff: "Crystal Structures", 2nd ed. (Interscience, New York, 1965).
- 16) J.A. Schaefer, F. Stucki, D.J. Frankel, W. Göpel and G.L.

- Lapeyre: J. Vac. Sci. Technol. B **2**, 359 (1984),
J.A. Schaefer and W. Göpel: Surf. Sci. **155**, 535 (1985).
17) R. Ludeke and A. Korn: Phys. Rev. Lett. **34**, 1170 (1975).
18) Y. Miyamoto: Phys. Rev. B **46**, 12473 (1992).
19) R.A. Wolkow: Phys. Rev. Lett. **68**, 2636 (1992).
20) H. Tochiwara, T. Amakusa and M. Iwatsuki: Phys. Rev. Lett. **50**, 12262 (1994).
21) H. Ikegami, K. Ohmori, H. Ikeda, H. Iwano, S. Zaima and Y. Yasuda: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 1593 (1996).
22) T. Uda: Proc. '95 JRCAT Int. Symp. on Nanoscale Self Organization, 1995, p.21.
23) T. Uda and K. Terakura: Phys. Rev. B **53**, 6999 (1996).