

# 高強度ラジカルビーム源と薄膜合成

野 副 尚 一

物質工学工業技術研究所 ㊞ 305 茨城県つくば市東 1-1

(1997 年 8 月 1 日受理)

## High Intensity Radical Beam Source and Thin Film Synthesis

Hisakazu NOZOE

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

(Received August 1, 1997)

Plasma assisted deposition methods have been widely used so far to synthesize varieties of thin films. However, charged particles such as electrons and ions, which are inevitably included in plasma, hit surfaces of thin film while the films are being deposited and deteriorate the characteristics of the films. In this article we first describe our results concerning titanium oxides deposition by a "pulsed beam deposition method" and show that active oxygen species are necessary to synthesize completely oxidized titanium oxide thin films. Subsequently, we introduce a high intensity radical beam source which does not emit charged particles and its performance with a review of radical beam sources and methods to determine the intensity of radical beam. Finally, we conclude with some examples of the application of the radical beam source to the synthesis of ceramic films.

### 1. は じ め に

セラミックス系透明導電性薄膜、光学薄膜、超電導薄膜、高誘電体薄膜、青色発光レーザー、新規ダイヤモンド薄膜等の実用化のために、高品位の薄膜を形成する技術にたいする要求が高い。従来このような薄膜の合成には、プラズマを用いた薄膜合成手法が用いられてきたが、プラズマに含まれるイオン、電子等の荷電粒子が表面を叩き薄膜の特性の劣化を招くことから、新しい薄膜合成手法が求められてきた。

プラズマで問題となる荷電粒子を含まない、化学的活性の極めて高いラジカルを高強度で発生するラジカルビームを用いた薄膜合成手法は、プラズマを用いる手法の困難を回避できる、新しい薄膜手法として期待されている。また、ラジカルビームを用いたエッチングあるいはドーピング等にも期待が集まっている。

ラジカルビームを用いた成膜は、高温超伝導体薄膜の合成<sup>1~4)</sup>、水素ラジカルを併用した種々の薄膜の合成<sup>5~12)</sup>、最近では窒化物薄膜の合成<sup>13~17)</sup>等に用いられてきた。しかし、従来のラジカルビーム源ではラジカルの

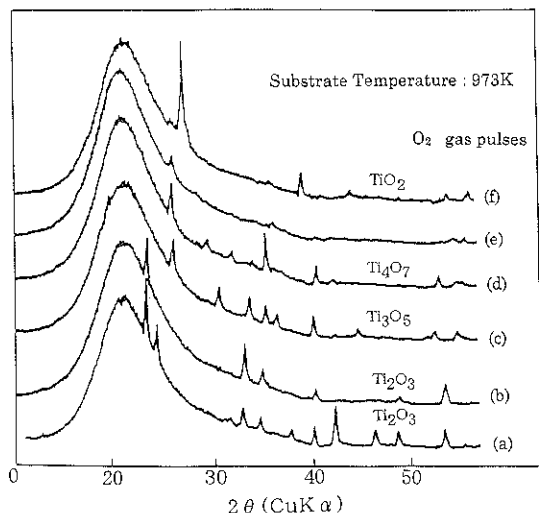
強度が弱く、ラジカルビームデポジション法による薄膜合成手法を実用化するためには、高強度のラジカルビーム源にたいする要求が高い。

我々の研究グループでは、高強度のラジカルビーム源の開発および高強度ラジカルビーム源を用いた新規成膜プロセスの研究を始めている。この解説では、この研究を始めるに至った動機および現状について紹介する。

### 2. 研究の背景：酸素分子によるセラミックス薄膜の合成

金属の蒸着と酸素分子の導入を同時に行う蒸着法は反応性蒸着法と呼ばれ、簡便なセラミックス薄膜合成法としてしばしば用いられている<sup>18)</sup>。我々は、蒸着した金属と気体試料の反応を定量的に行わせることを目的として“パルス分子線蒸着法”を考案し、酸化チタン薄膜、セラミックス超格子の形成を行い、反応性蒸着法の高精度化を行ってきた<sup>19~26)</sup>。

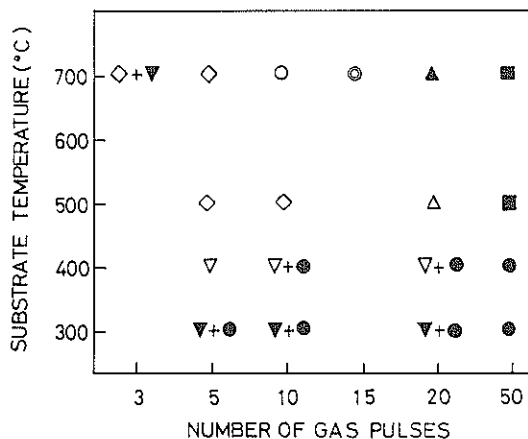
酸化チタン薄膜の形成を例にとりてこの方法を紹介する。酸化チタンは、チタンの酸化の程度により、 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  ( $n=1\sim\infty$ ) の一般式で表される組成の異なる多数の結



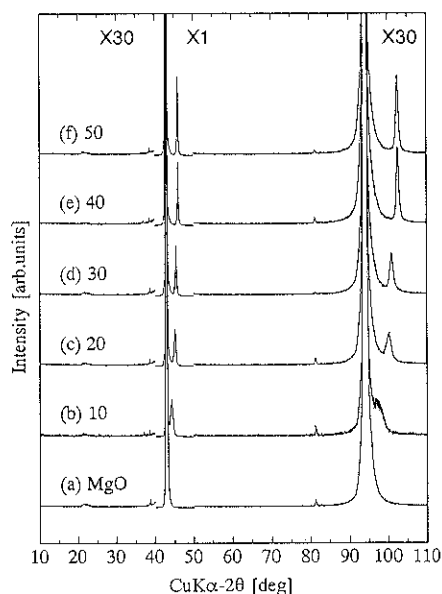
**Fig. 1** X-ray diffraction patterns for titanium oxide films synthesized with a varying number of oxygen gas pulses. The number of gas pulses and the oxidation state of titanium oxide areas follows: (a) 3 pulses,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , (b) 5 pulses,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , (c) 10 pulses,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ , (d) 15 pulses,  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ , (e) 20 pulses, unidentified state, and (f) 50 pulses,  $\text{TiO}_2$  (rutile).

晶構造を持つことが知られている。チタン原子の酸化の程度を精密に制御するために、一原子層分のチタン原子の蒸着と酸素分子の基板への供給を交互に行いながら酸化チタン薄膜の合成を行った。チタン原子の供給は電子ビームソースから金属チタンを基板上に蒸着することにより、また、チタンの蒸着速度および膜厚の制御は水晶膜厚計により行った。酸素分子はピエゾ素子により駆動されるパルスバルブによりガスパルスとして基板上に供給した。金属チタンの蒸着と酸素分子の供給を時間的に切り離して交互に行うことにより精密にチタンの蒸着量を決定することができる。また、一回の合成周期での酸素ガスパルスの回数を制御することにより、チタン原子一層に照射する酸素の量を精密に制御することができる。Fig. 1 に一周期ごとの酸素ガスパルスの数と基板温度を変えた時に形成される酸化チタンのX線回折パターンを示してある<sup>19)</sup>。この実験では、基板として石英を用いている。Fig. 2 からわかるように、酸素パルスのパルス数を変えるだけで、単相の酸化チタンを作り分けられることは、酸素の供給が定量的に行われていることを示す。

単結晶基板によるエピタキシーの効果を調べる目的で、パルス分子線蒸着法により、上記の手順で単結晶MgO基板上に酸化チタン薄膜の合成を行った<sup>20)</sup>。Fig. 3 に一周期当たりの酸素のパルス数を変えたときに形成さ



**Fig. 2** Relationship between oxidation state, oxygen gas pulse number and substrate temperature. (■)  $\text{TiO}_2$ ; (○)  $\text{TiO}_7$ ; (⊙)  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ; (◇)  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ; (●) amorphous; and (△), (▲), (▽), and (▼) unidentified states.



**Fig. 3** Oxygen gas pulse number dependence of XRD profiles of titanium oxide thin films synthesized on MgO (100) single crystal substrate by using the pulsed-molecular beam deposition method. (a) 0 pulse/unit-layer; (b) 10 pulses; (c) 20 pulses; (d) 30 pulses; (e) 40 pulses; (f) 50 pulses.

れる酸化チタン薄膜のX線回折パターンを示す。42°および94°のピークはMgO基板によるものである。これらのピークの高角側にMgO基板上にエピタキシャル成長した酸化チタン薄膜によるピークが観察される。この高角側のピークは、酸素ガスパルス数の増加とともに高

角側にシフトするが、基本的には同一の結晶構造に起因するものと考えられる。このピークは既知の酸化チタン結晶の回折線と一致せず、詳細な解析の結果、変形ルチル構造に帰属される酸化チタンの新しい結晶形であることがわかった。蒸着基板として、石英を用いたときには、既知の酸化チタンの多結晶薄膜が形成されたことを考えると、MgO 基板上で形成される変形ルチルは、エピタキシーにより初めて形成された構造といえる。

酸化チタン薄膜中に取り込まれた酸素量のチタン—原子層蒸着後に基板に照射する酸素パルスのパルス数に対する依存性を測定した結果を Fig. 4 に示す<sup>26)</sup>。チタン—原子層蒸着後に基板に照射する酸素パルスが 10 パルス程度までは、酸素パルスの増加に比例して薄膜中の酸素量が直線的に増加してゆくが、パルス数が 10 パルスを越す付近から酸素の取り込み速度は遅くなり、酸素のガスパルスの数を増やしても酸化チタンの最も酸化された状態である  $\text{TiO}_2$  まで酸素が取り込まれることはない。これは、酸素とチタンの原子比が 2 に近づくと急激に酸素分子の薄膜への取り込み効率が低下することを示している。この傾向は、Fig. 6 に示した  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  の酸素吸着の実験とよく似た傾向を示している。これから、酸素とチタンの原子比が 2 に近づくと急激に酸素分子の反応性付着確率が低下することがわかる。

酸素分子の固体表面での活性化は、金属表面について良く調べられている<sup>27)</sup>。Pt(111) 表面上への酸素分子の吸着を例にとって、金属表面上での酸素分子の活性化吸着がどのようにして起きるのか考えてみる<sup>28~33)</sup>。昇温脱離、高分解能電子エネルギー損失分光法等の結果によると、酸素と Pt(111) 表面の間の相互作用ポテンシャルを模式的に書くと Fig. 5 に示したようになる<sup>28)</sup>。酸素分

子を 120 K 以下の温度で吸着すると、表面の白金原子から酸素分子の反結合性軌道に電子の移動が起き、酸素原子間の結合が弱くなった分子状酸素が観測される。表面の温度を 150 K 程度以上まで昇温すると、表面で酸素分子は解離する。表面温度を 800 K 以上に保って酸素を導入すると白金の酸化物の形成が始まる。白金以外の遷移金属でも、一般的に金属表面から酸素の反結合性軌道に電子が移動し、酸素分子の結合が弱まり結合の解裂が起きる。Fig. 5 によると、吸着している酸素分子の結合の切断に伴って、163 kJ/mol の余剰のエネルギーが発生するはずである。最近、酸素分子が熱解離して酸素原子を生成する際、この余剰のエネルギーにより、酸素原子が数原子の距離で相互に離れることが走査型トンネル顕微鏡より確認されている<sup>34, 35)</sup>。このように、金属表面では酸素の反応性付着確率は極めて高い。ところが、表面が

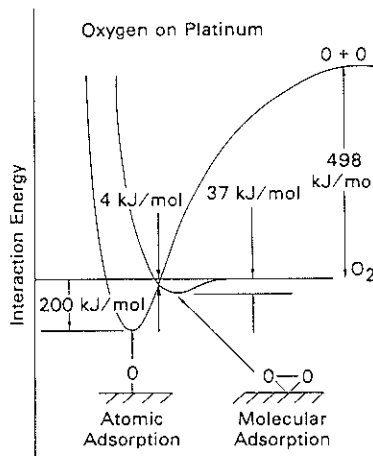


Fig. 5 Simplified schematic of a typical potential surface for the interaction of oxygen with a surface.

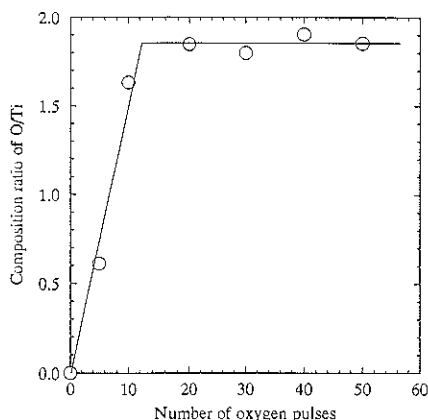


Fig. 4 Dependence of O/Ti ratio of the titanium oxide films synthesized by the pulsed-molar beam deposition method on the number of oxygen gas pulses.

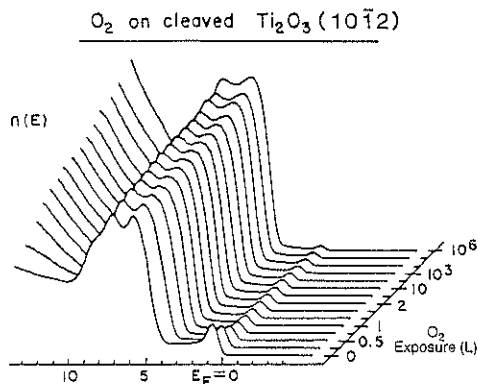


Fig. 6 Series of He I UPS spectra for exposure of a UHV-cleaved  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  single crystal surface to  $\text{O}_2$ .

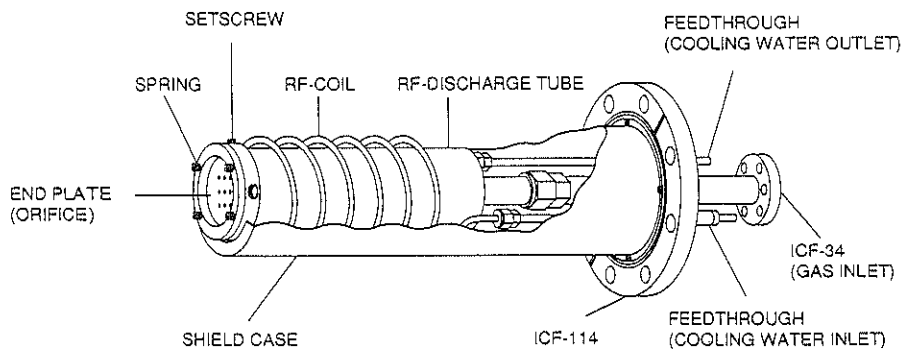


Fig. 7 Schematic drawing of the radical beam source.

酸化されてくると酸素分子の反応性付着確率は低下してくる。例えば、酸化チタン ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) 表面の酸素による酸化過程を He I 真空紫外光電子分光法 (UPS) により調べた結果を Fig. 6 に示す<sup>36)</sup>。酸化の進行につれてフェルミ面直下の Ti 3d 軌道によるエミッションが減少して行く。酸素の露曝量が 1 L までは、Ti 3d 軌道によるエミッションは酸素の露曝量に比例して急激に減少するが、それ以降は反応の進行は極めて遅くなる。これは、1 L 以降酸素分子の反応性付着確率が著しく低下してくることに対応する。酸化の進行につれて、フェルミ面直下の電子状態密度が低下するので、酸素の反結合性軌道への電子移動が低下することによるのであろう。

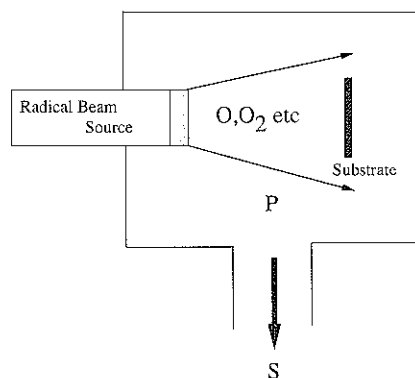
先にパルス分子線蒸着法により MgO 単結晶基板上に酸化チタン薄膜を合成したとき、酸化の進行に伴い急激に薄膜中への酸素の取り込み速度が低下した原因の一つは、酸化の進行に伴う反応性付着確率の低下によるものと思われる。このような困難を克服するためには、活性酸素の使用が必要になる。そこで、次に述べる活性酸素ビーム源の開発を行うこととした。

### 3. ラジカルビーム源

活性酸素源としては、化学的活性が最も高く、しかも荷電粒子を含まない原子状ラジカルをビームとして発生させるラジカルビーム源を開発することとした。

ラジカルビーム源としてはいくつかのタイプが報告されている。これらは、いずれも低圧の酸素を高周波 (RF) 放電<sup>37, 38)</sup>、マイクロ波 (MW) 放電<sup>39)</sup>、ECR プラズマ<sup>40, 41)</sup>、ノズルビーム放電<sup>42~45)</sup> により解離させる方式が取られている。これらの方式では特に、荷電粒子を阻止する機構を持たせていないこともあり、ラジカルビームに荷電粒子がかなり混ざっているものと思われる。

我々は、Fig. 7 に示したようなラジカルビーム源を製作した<sup>46, 47)</sup>。これは、誘導結合型の RF 放電 (13.56 MHz)

Fig. 8 Schematic setup of the radical beam source. The radical beam source emits a mixture of  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}$  and so force from the end plate.

により酸素分子を励起してラジカルを生成し、これを微細な孔を数多くあけたセラミックス製エンドプレートから噴射させるものである。エンドプレートの使用により、蒸着室の真空度よりもビーム源中の酸素圧を高く保て、しかも荷電粒子を効率よく阻止することができる。また、薄膜合成に用いることを勘案すると、電極のスパッタリングによる不純物の混入を避けるためにも、無電極型が適当である。

ラジカルビーム源を薄膜合成に用いる場合、Fig. 8 に示したように、ラジカルビーム源中に導入した低圧の酸素分子を放電により解離してラジカルとし、これを基板上に入射させて用いる。金属の蒸着源あるいは容器の器壁からの脱ガスが十分低く、蒸着室の真空度  $P$  (Torr) がラジカルビーム源から流入する酸素により決まる場合には、実効排気速度を  $S$  (l/s)、ラジカルビーム源の有効表面積を  $D$  ( $\text{cm}^2$ )、ビーム中の酸素分子の酸素ラジカルへの解離率を  $k_i$ 、ビームから射出したビームの内  $k_2$  が基板に入射するとすると、基板の単位表面積当たりに

入射するラジカルビームの強度  $I$  (ラジカル/( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ )) は、次式で与えられる。

$$I = 7 \times 10^{19} k_1 k_2 S P / D$$

ここで、ビーム源から放射されるビームには射出角度依存性はないものとしている。

蒸着中にどこまで蒸着室に酸素を導入することができるかは、金属の蒸着源として何を用いるかにより決定される。例えば、蒸着時の真空度を  $1 \times 10^{-5}$  Torr 以下に保って蒸着を行う場合、蒸着室の排気速度が  $S = 2000$  l/s の時、表面積  $5 \text{ cm}^2$  の基板上的ラジカルビーム強度の理論的上限は  $2.8 \times 10^{17}$  ラジカル/( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ) となる。ここでは、一般的に酸化物固体表面の原子密度が  $10^{15}$  原子/ $\text{cm}^2$  であることを勘案して、上で例として示したような排気特性を持つ蒸着装置で、蒸着中の蒸着室の真空度を  $1 \times 10^{-5}$  Torr 以下に保って、 $5 \text{ cm}^2$  の基板上に  $1 \times 10^{16}$  ラジカル/( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ) 以上のラジカルを照射可能なビーム強度を持つラジカルビーム源の開発を行うこととした。

ラジカルビーム源からの酸素ラジカルビーム強度の測定は質量分析計<sup>42)</sup>あるいは二光子吸収レーザ誘起蛍光方法<sup>48, 49)</sup>等により測定することができるが、ここでは水晶膜厚計を用いて測定した。ラジカルビーム源から放射される酸素原子の強度は銀や銅のバルク酸化が酸素原子で選択的に行われることを利用して酸素原子の強度を測定することができる<sup>50-54)</sup>。銅や銀への酸素の取り込みは膜の電気抵抗の変化により検出することもできる<sup>50, 51)</sup>、ここでは水晶膜厚計に銀を蒸着し、酸素ラジカルをこの銀の蒸着膜に照射したときの重量増加から決定した。酸素のバルクへの取り込みは酸素原子でのみ起きる<sup>54)</sup>。Fig. 9 に、我々が開発したラジカルビーム源からのビームを水晶膜厚計上に蒸着した銀の薄膜に照射したときの膜厚の増加の様子を示す<sup>47)</sup>。照射開始後しばらくは重量は直線的に増加するが、その後重量の増加速度は遅くなる。初期の急速な重量の増加は酸素原子がバルクにとけ込んで  $\text{Ag}_2\text{O}$  を形成する過程に対応する<sup>54)</sup>。したがって、初期の重量増加速度からラジカルのフラックスを決定することができる。酸素原子のバルクでの拡散が酸素の取り込み速度の律速過程であるとする、水晶膜厚計の重量増加により測定できる酸素原子のフラックスは  $10^{18}$  ラジカル/( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ) 以下である<sup>53)</sup>。

放電管材質のラジカルビーム強度に与える影響を放電管の材質を変えて測定した。結果を Fig. 10 に示す。窒化硼素 (BN) を用いた場合に最強のビーム強度が得られる。なお、ホウ酸処理をした石英も強度の高い酸素ビームを発生させるために有効であると考えられた<sup>55)</sup>が結果は思わしくなかった。これはホウ酸のコーティング膜は極めて弱く使用条件下で石英がむき出しになってい

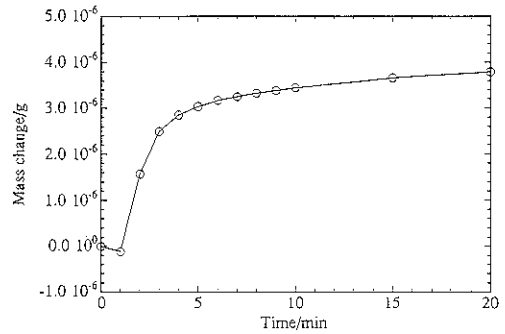


Fig. 9 Mass increase of a Ag film as a function of exposure time to atomic oxygen beam.

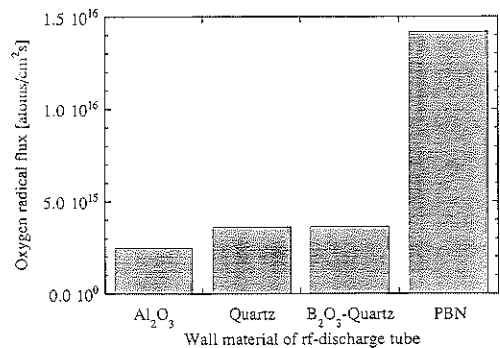


Fig. 10 The relationship between oxygen radical flux and wall material of the sleeves. The number of orifice in the end plate is 9 and the rf power is 450 W.

たことによるのであろう。

高周波のパワーを印加して放電管内の酸素の分圧を上げてゆくと放電が始まる。更に酸素分圧を上げると強い白熱光を出す放電モードに変化する<sup>56, 57)</sup>。この時、放電管からの発光を分光すると発光種は主に酸素原子によるものであることがわかる。全発光量と酸素原子からの発光は良い相関関係があるので、全発光量をモニターすることにより酸素原子の強度を最大にすることができる。一方、放電管からの荷電粒子の量は放電管の前に置いたファラデーカップにより見積もることができる。酸素分圧を変えたときの酸素原子からの発光強度とイオン電流の変化の様子を Fig. 11 に示す。イオン電流が最大になる酸素分圧と酸素原子からの発光強度が最大になる酸素分圧が異なることから、酸素ラジカルビーム中に含まれるイオンの量は無視できる程小さい。

今回、我々は放電管の材質および放電モード等に検討を加えることにより、従来知られているラジカルビーム源よりも遙かに高強度のラジカルビーム源を開発することに成功した。ちなみに、我々の開発したラジカルビー

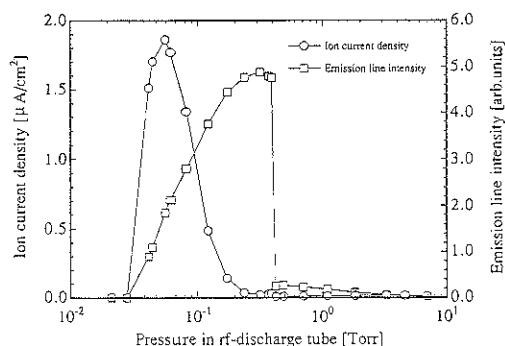


Fig. 11 Ion current density and emission line intensity of 777.4 nm as a function of pressure in the beam source. The plasma is discharged in the beam source with the PBN sleeve at rf power of 450 W.

ム源を用いると、ラジカル源のエンドプレートから 5 cm の基板の位置で酸素ラジカルで  $10^{16}$  ラジカル/( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ )、窒素ラジカルで  $10^{15}$  ラジカル/( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ) の強度が得られた。放電管の構造を改良することにより更なる強度の向上が見込まれる。

また、ラジカルビーム源からのビームは酸素分子ビームに酸素原子が混入した状態であり、4% の酸素分子が解離して酸素原子となっている、つまり、ラジカルの濃度は 8% 程度である。もし、100% の解離が達成されれば一桁以上の強度の増加が見込まれるし、先に述べたようにこの程度の強度がラジカルビーム源の強度の理論的限界値である。

#### 4. ラジカルビームを用いた薄膜形成

ラジカルビームを用いた成膜はまだ始めたばかりであり、多くのデータが酸蓄積しているとは言えないが、酸素ラジカルビームを用いた薄膜形成の例として酸化チタンの薄膜の形成について述べる。先に述べたように MgO 単結晶を基板とし、電子ビーム源から 1 Å/s の蒸着速度でチタンを蒸着しながらラジカルビームを照射すると、基板温度 360°C でアナターゼ相のエピタキシャル酸化チタンが合成される<sup>26)</sup>。先に述べたように、この基板温度ではパルス分子線蒸着法では変形ルチル構造の酸化チタンエピタキシャル薄膜が合成される。変形ルチル構造からアナターゼ構造の変化には活性化障壁が存在し、ラジカルの照射がこの変態をアシストするのかもしれない。

また、窒素ラジカルビームを用いることにより窒化チタン薄膜<sup>23)</sup>、窒化アルミニウム薄膜<sup>28)</sup>の合成も行える。

#### 5. おわりに

今回開発された高強度ラジカルビーム源を用いて、室

温でのセラミックス薄膜の合成、各種窒化物系薄膜の合成が可能になってきている。ラジカルビームを用いた薄膜合成の研究例は少なく、基礎から応用まで集中的な研究の行われることを期待したい。今後ラジカルビーム源の一層の改良、新しいビーム源に適した蒸着法の開発等により、新規の薄膜合成プロセスへの応用が期待される。

#### 文 献

- 1) N. Missert, R. Hammond, J.E. Mooij, V. Matijasevic, P. Rosenthal, T.H. Geballe, A. Kapitulnik, M.R. Beasley, S. S. Ladeerman, C. Lu, E. Garwin and R. Barton: IEEE Trans. **25**, 2418 (1989).
- 2) H. Furukawa, S. Tokunaga and M. Nakao: Physica C **185-189**, 2083 (1991).
- 3) P. O'Keeffe, S. Komuro, S. Den, T. Morikawa and Y. Aoyagi: Jpn. J. Appl. Phys. **30 A**, L 834 (1991).
- 4) M. Iyori, S. Suzuki, K. Yamano, H. Suzuki, K. Takahashi and Y. Yoshisato: J. Cryst. Growth **150**, 1086 (1995).
- 5) J. Gotoh, T. Kobayashi, H. Shirai, J. Hanna and I. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L 1767 (1990).
- 6) K. Yasui, M. Nasu, K. Komaki and S. Kaneda: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 918 (1990).
- 7) A. Watanabe, M. Hata and T. Isu: J. Cryst. Growth **111**, 554 (1991).
- 8) J. Gotoh, H. Shirai, J. Hanna and I. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L 1241 (1991).
- 9) K. Yasui, A. Fujita and T. Akahane: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L 379 (1992).
- 10) K. Yasui, K. Shimizu, H. Takahashi and T. Akahane: Appl. Surf. Sci. **65/66**, 265 (1993).
- 11) K. Yasui, M. Muramoto and T. Akahane: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 4395 (1994).
- 12) T. Aoki, M. Morita, S. Wickramanayaka, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka: Appl. Surf. Sci. **92**, 132 (1996).
- 13) M. Kondow, K. Uomi, K. Hosomi and T. Mozume: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L 1056 (1994).
- 14) A. Kikuchi, H. Hoshino and K. Kishino: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 688 (1994).
- 15) N. Hayashi, I.H. Murzin, I. Sakamoto, M. Ohkubo: Thin Solid Films **259**, 146 (1995).
- 16) A. Kikuchi, H. Hoshino and K. Kishino: J. Cryst. Growth **150**, 897 (1995).
- 17) A. Kikuchi, H. Hoshino and K. Kishino: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 1158 (1995).
- 18) “薄膜ハンドブック” (日本学術振興会薄膜第131委員会編, オーム社) p. 129.
- 19) H. Nozoye, N. Nishimiya and H. Sato: Appl. Phys. Lett. **54**, 231 (1988).
- 20) 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).
- 21) 今井文一, 倉持宏美, 国森公夫, 内島敏雄, 近藤 寛,

- 野副尚一：表面科学 **13**, 266 (1992).
- 22) F. Imai, K. Kunimori, T. Uchijima and H. Nozoye: *Thin Solid Films* **228**, 158 (1993).
  - 23) 今井文一, 国森公夫, 野副尚一：表面科学 **14**, 347 (1993).
  - 24) F. Imai, K. Kunimori and H. Nozoye: *Appl. Surf. Sci.* **75**, 326 (1994).
  - 25) F. Imai, K. Kunimori and H. Nozoye: *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2638 (1993).
  - 26) F. Imai, K. Kunimori and H. Nozoye: *Thin Solid Films*, in press.
  - 27) C.R. Brundle and H.Q. Broughton: "The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis" (Elsevier, Netherlands, 1990) vol. 3 A, p. 131.
  - 28) J.L. Gland, B.A. Sexton and G.B. Fisher: *Surf. Sci.* **95**, 587 (1980).
  - 29) N.R. Avery: *Chem. Phys. Lett.* **96**, 371 (1982).
  - 30) H. Steininger, S. Lehwald and H. Ibach: *Surf. Sci.* **123**, 1 (1982).
  - 31) D.A. Outka, J. Stöhr, W. Jark, P. Stevens, J. Solomon and R.J. Madix: *Phys. Rev. B* **35**, 4119 (1987).
  - 32) A. Winkler, X. Guo, H.R. Siddiqui, P.L. Hagans and J.T. Yates: *Surf. Sci.* **201**, 419 (1988).
  - 33) C. Puglia, A. Nilsson, B. Hernnäs, O. Karis, P. Bennich and N. Martenstson: *Surf. Sci.* **342**, 119 (1995).
  - 34) J. Wintterlin, R. Schuster and G. Ertl: *Phys. Rev. Lett.* **77**, 123 (1996).
  - 35) B.C. Stipe, M.A. Rezaei, W. Ho, S. Gao, M. Persson and B.I. Lundqvist: *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4410 (1997).
  - 36) R.L. Kurtz and V.E. Henrich: *Phys. Rev. B* **25**, 3563 (1982).
  - 37) L.S. Yu-Jahnes, W.T. Brogan, A.C. Anderson and M.J. Cima: *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 4149 (1992).
  - 38) A. Okamoto, S. Ogawa, T. Ueno and S. Fukui: *Thin Solid Films* **281**, 172 (1996).
  - 39) F.C. Fehsenfeld, K.M. Evenson and H.P. Broida: *Rev. Sci. Instrum.* **36**, 294 (1965).
  - 40) J. Asumussen, R. Fritz and L. Mahoney: *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 282 (1990).
  - 41) P. O'Keeffe, S. Komuro, S. Den, T. Morikawa and Y. Aoyagi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 3164 (1991).
  - 42) S.J. Sibener, R.J. Buss, C.Y. Ng and Y.T. Lee: *Rev. Sci. Instrum.* **51**, 167 (1980).
  - 43) Y. Yoshida, K. Itoh, Y. Okazaki, T. Mitsuya and S. Mizuguchi: *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1015 (1995).
  - 44) Y. Yoshida, Y. Okazaki, K. Itoh and S. Mizuguchi: *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 4166 (1995).
  - 45) Y. Yoshida: *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 1005 (1996).
  - 46) 今井文一, 国森文夫, 野副尚一：表面科学 **15**, 664 (1994).
  - 47) F. Imai, K. Kunimori and H. Nozoye: *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 2508 (1995).
  - 48) G.S. Selwyn: *J. Appl. Phys.* **60**, 2771 (1986).
  - 49) G. Hancock and M.J. Toogood: *Appl. Phys. Lett.* **51**, 898 (1987).
  - 50) W.R. Henderson and H.L. Schiff: *Planet Space Sci.* **18**, 1527 (1970).
  - 51) R.J. Thomas and D.J. Baker: *Can. J. Phys.* **50**, 1676 (1972).
  - 52) R. Clampitt and P.E. Hanley: *Supercond Sci. Technol.* **1**, 5 (1988).
  - 53) V. Matijasevic, E.L. Gaarwin and R.H. Hammond: *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 1747 (1990).
  - 54) A.A. Schmitt and J. Offermann and R. Anton: *Thin Solid Films* **281**, 105 (1996).
  - 55) J.A.R. Samson and P.N. Pareek: *Phys. Rev. A* **31**, 1470 (1985).
  - 56) 三戸英夫, 関口 敦：真空 **4**, 271 (1988).
  - 57) 長濱治男, 高元華夫：真空 **1**, 20 (1989).
  - 58) S. Watanabe and H. Nozoye: *Appl. Surf. Sci.* **113/114**, 618 (1996).