

CAICISS(同軸型直衝突イオン散乱分光法)を用いた 単結晶の最表面原子層制御

篠原 真・西原隆治・林 茂樹・吉本 護*

鯉沼秀臣*・西野 茂**・更家淳司**

島津製作所 表面・半導体機器部 ☎ 259-1304 神奈川県秦野市堀山下 380-1
*東京工業大学 応用セラミックス研究所 ☎ 226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田 4259
**京都工芸繊維大学工学学部 ☎ 606-8585 京都府京都市松ヶ崎御所海道町

(1997 年 11 月 11 日受理)

Atomic Layer Control on the Topmost Layers of Single Crystals by CAICISS (Coaxial Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy)

Makoto SHINOHARA, Takaharu NISHIHARA, Shigeki HAYASHI, Mamoru YOSHIMOTO*,
Hideomi KOINUMA*, Shigeru NISHINO** and Junji SARAIE**

Surface Analysis & Semiconductor Equipment Analysis, Shimadzu Corporation
380-1 Horiyamashita, Hadano, Kanagawa 259-1304

*Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology
4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226-8503

**Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Kyoto 606-8585

(Received November 11, 1997)

It is important for atomic layer control to carry out in-situ analysis of the topmost atomic species and structure. Although RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction), AFM (Atomic Force Microscopy) and XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) are considered to appropriate methods for this purpose, each method is not sufficient enough to obtain necessary information. Recently several papers describe that CAICISS (Coaxial Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy) is appropriate to in-situ analysis for an atomic layer control. This analyzer was applied to observations of topmost atomic planes of several crystals such as SrTiO₃, GaAs, InP and SiC. As a result, the topmost planes of these crystals were analyzed successfully for atomic layer control. Therefore, we introduce these applications and discuss the possibility of atomic layer control by in-situ CAICISS analysis in this paper.

1. は じ め に

Ga と As が交互に積層する構造をもつ GaAs(001) の最表面原子層は、Ga なのか As なのか? この問題は簡単なようで実は難しい。当然、この問題は GaAs に限ったことではなく、あらゆる結晶において研究者、技術者が知りたい情報である。しかし、一般的な表面分析装置である RHEED, XPS, AES, SPM を思い浮かべてみれば、これらの装置でこの問題を一刀両断で解決できないこと

がわかる。RHEED では、確かに表面構造を観察できるが、原子種を区別することができず、表面再配列の方位で間接的に類推するしか方法はない。XPS や AES では光電子、オーグメント電子の脱出深さが最表面原子層よりずっと深い数オングストローム以上あり、下層の情報が混在してしまう。SPM では原子の形状が見えても原子種の区別は難しい。

しかるに、最表面原子層の原子種と構造の情報を得ることは、半導体、超伝導体等の材料開発にはきわめて重要である。高性能なトランジスタ、発光素子を作るには、量子構造が必要であり、このためには、原子層制御エビ

タキシ (ALE) がきわめて有用であるのは良く知られている。たとえば、元素 A と元素 B から構成されている AB という化合物を薄膜成長させるには、完全に A または B で覆って (積層) してから、次に B または A で完全に覆うといった操作が要求される。自己制御機構が働き、原子層操作を行わなくとも、勝手に交互成長してくれる物質であっても、AB を成長させた上に別の化合物 CD を成長させる場合、界面は A または B の単一原子層にし、キレを良くするのが理想であろう。また、ALE を行わなくとも、エピタキシャル成長を行う前には、基板の最表面層を任意の単一原子層で覆ってしまうのが理想であろう。これらを実現するには、分析装置を成長装置あるいは表面処理装置へ直接取り付けて、in-situ 観察を行い、完全に単一原子層になるよう、成膜やエッチング操作にフィードバックをかける必要がある。

これを目的とした分析装置として、通常用いられるのが RHEED で、回折強度の振動を観察して判断する。しかし、現実的な成長速度で成膜を行う際、振動をとり続けるのはそれほど容易なことではない。そして、前述したように原子種を区別するのは不可能であるから、直接的に最表面原子層が何かを知ることはできない。本論文では、この目的のために同軸型直衝突イオン散乱分光法 (CAICISS) が最適であることを述べる。実際に、この原理を用いて、成膜時の膜成長コントロールを行った例も報告されており^{1~3)}、ここでは、我々が行った実例を中心に、ex-situ 観察も含め、その結果をいくつか紹介したい。

2. CAICISS による最表面原子層の決定方法

CAICISS は、青野らが提案した低エネルギーイオン散乱分光法^{4, 5)} の一種であり^{4, 5)}、イオン源と検出器を Fig. 1 に示したように同軸上に配置してあるのが特徴である。CAICISS が表面構造解析の分野で有用であることは実証されてきたが^{6~8)}、それだけでなく、最近、最表面原子層を観察するという観点に絞っても、材料科学の分野に有用であることが実証されつつある^{9~13)}。

CAICISS は、2~4 keV に加速されたイオンを試料に入射し、試料から 180° の散乱角度で散乱された粒子を測定することにより、試料最表面の元素分析や構造解析

を行う手法である。元素分析は、標的原子に当たって散乱した粒子のエネルギー分析により行い、構造解析は、試料への入射イオン角度の散乱強度依存性を測定することによって行う。イオン源から放出された入射イオンは、試料の原子と直衝突して後方に散乱され、入射イオンの経路した経路を逆に戻り、散乱粒子として検出される。そして、散乱粒子が、試料から検出器に到達する時間を測定する TOF (Time of Flight) 法により、ピーク位置から原子種の同定、ピーク強度から定量を行うのである。

ここでは、Fig. 2 を用いて、A 層、B 層が単純に積層した構造において最表面層が A 層か B 層かを判定する手法を述べる。この構造において、結晶の真上からイオンを照射すると、最表面原子と入射イオンの間に働く相互作用により、イオンが散乱され、シャドーコーンと呼ぶ傘ができる。この傘が、入射イオンの雨を跳ね返し、その下層の原子に当たることを防ぐわけである。結果的に、スペクトル上では、最表面層が A 原子なら A だけ

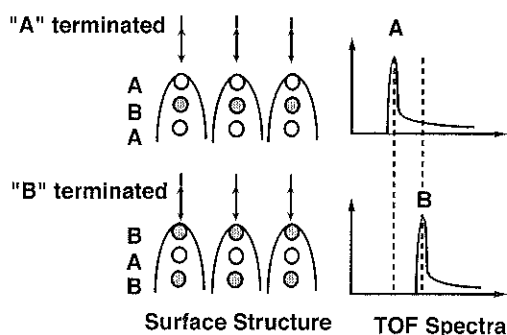


Fig. 2 Discrimination of topmost plane by CAICISS.

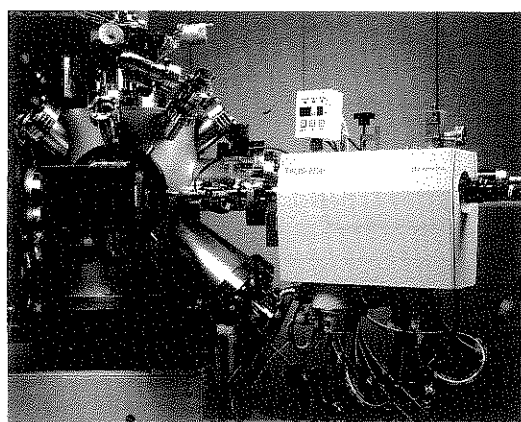


Fig. 3 The appearance of the CAICISS apparatus (Shimadzu; TALIS 9700). 382(L)×172(W)×512(D). 15 kg.

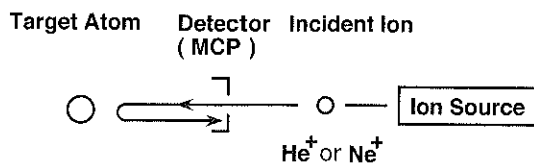


Fig. 1 Principle of CAICISS.

のピークが、B原子だけならBのみのピークが出現する。

使用した装置の写真(島津製作所 TALIS-9700)を Fig. 3 に示す。この装置を 10^{-8} Pa 台のバックグラウンド圧力に保たれている分析用真空チェンバに、CF 70 フランジを介して接続した。このチェンバには、CAICISS との分析結果をクロスチェックするための RHEED と、エッチングするための Ar イオン銃を設置した。入射イオンには He または、Ne を用い、入射エネルギーは各々 3 keV, 4 keV とした。

3. $\text{SrTiO}_3(001)$ の最表面層は SrO か TiO_2 か?

SrTiO_3 は超伝導薄膜の基板として有用なだけでなく、次世代 DRAM のメモリ材料として将来を期待されてい

る。ここでは、SrO と TiO_2 が交互に積層したペロブスカイト構造の $\text{SrTiO}_3(001)$ 最表面層が SrO なのか TiO_2 なのかを、 $[11\bar{1}]$ 方向へ He イオンを入射することにより決定する。Fig. 4 の挿入図は $\text{SrTiO}_3(001)$ 結晶の断面である $(\bar{1}10)$ 面を示しており、左と右は各々最表面層が SrO, TiO_2 面の場合である。図から明らかなように、最表面層が SrO 面だけで構成されるなら、第1層目の Sr により形成されるシャドーコーンにより、第2層目の Ti が隠され、結果的に TOF スペクトルにおいて Sr のみが観察されるはずである。また、最表面層が TiO_2 なら、同様の考え方により、Ti のみのスペクトルが観察されるはずである。a) 市販の研磨基板、b) HF で化学エッチングした基板(信光社製)、c) 酸素雰囲気下 1000°C 12 時間アニールした基板、d) ホモエピタキシャル薄膜(膜厚 20 nm) の4種類を測定した。薄膜試料は、基板温度 630°C 、高真空酸素雰囲気下において、レーザアブレーション法により成膜した。b), c), d) の試料においては、CAICISS 測定前において、 1×1 の RHEED パターンを観察している。

これらの試料において、測定された TOF スペクトルの結果を Fig. 4 (a)~(d) に示す。市販の基板では、Sr と Ti のふたつのピークが見られ、これは、SrO 面と TiO_2 面が混在していることを示している (Fig. 4 (a))。しかし、化学エッチングすることにより、Ti ピーク強度が強くなり、Sr ピークが見えなくなる (Fig. 4 (b))。このことは、最表面が TiO_2 面で終端されたことを意味する⁹⁾。また、アニールした基板においても Sr ピークが残存しているものの、Ti ピーク強度が強く、最表面が TiO_2 優先であることを示している (Fig. 4 (c))。一方、ホモエピタキシャル薄膜は Sr ピークしか見ることができない (Fig. 4 (d))。これは、成長の過程において、最表面層が完全な SrO 面で終端されたことを意味する¹⁰⁾。

これらの結果を実証するために、アニールした基板の表面を、AFM により観察した。Fig. 5 は、 $1\times 1\ \mu\text{m}^2$ の AFM 写真を示している。フラットなテラスが形成されており、ステップの高さは約 0.4 nm である。この高さは、 SrTiO_3 単位格子の 1 ユニット分の高さに相当している。CAICISS の測定結果より、テラスの最表面の多くは、 TiO_2 面で構成されているといえる。同様な結果は、化学エッチングした基板においても見られた。

以上の結果から、CAICISS により、完全な単独の原子層を得るための表面処理や薄膜成長の条件を見いだせることがわかる。しかし、これらは酸化物の表面が本質的に半導体等と比べれば安定していることを利用して、一度大気中に試料をさらした後、分析する ex-situ 分析を行った結果である。一方、in-situ で、MBE によるホ

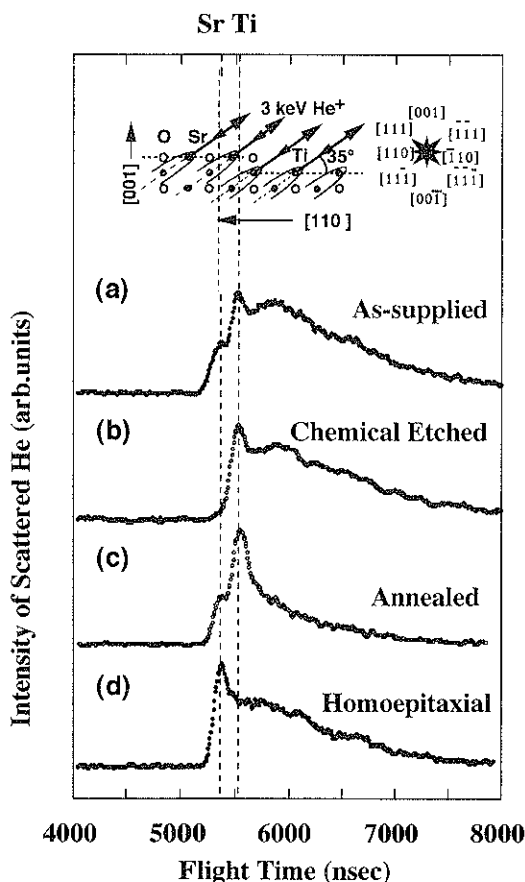


Fig. 4 Uppermost figure shows the schematic cross-section of $\text{SrTiO}_3(001)$ along the $[110]$ axis. CAICISS spectra taken at the incident angle along $[11\bar{1}]$ axis for $\text{SrTiO}_3(001)$ surfaces of (a) as-supplied substrate, (b) chemical etched substrate, (c) annealed substrate, and (d) homoepitaxial film.

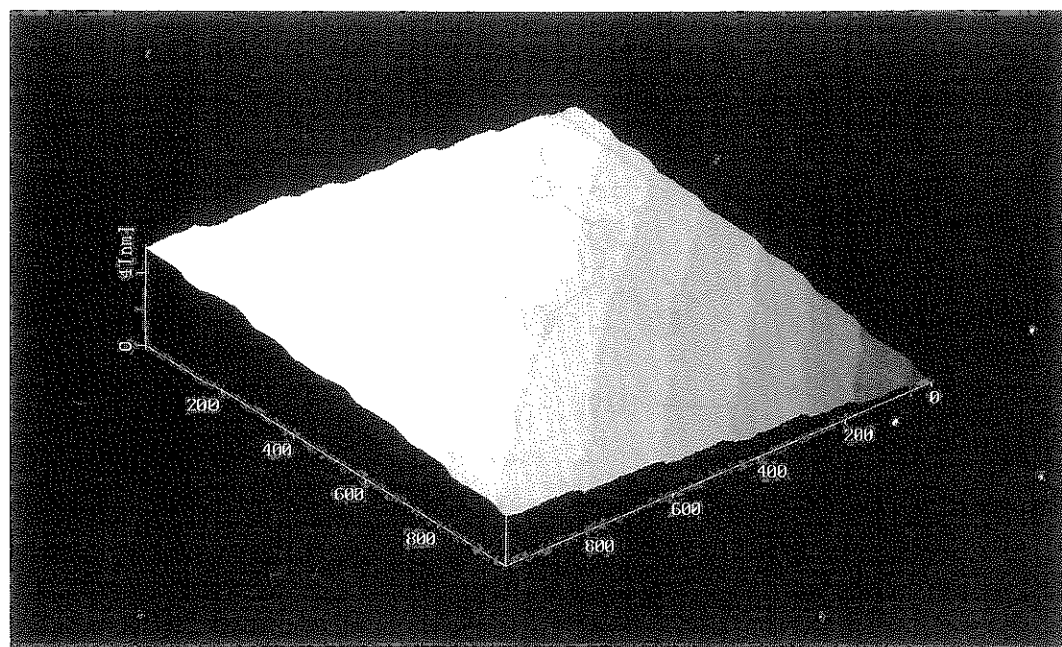


Fig. 5 AFM image of the annealed $\text{SrTiO}_3(001)$ substrate. Step height is 0.4 nm.

モエピタキシャル成長に用い、完全な SrO 面が得られた報告もある¹⁾。そこで、次項からは大気中へ試料を出さずに、in-situ 分析により、単一原子層を得る試みを行った例を示す。

4. GaAs の最表面層は Ga 面か As 面か？

GaAs(001) の薄膜成長の場合、As 雰囲気下であれば表面層は As になるといわれており、Ga と As の Kセルシャッタを同時に開けても、自己制御機構により自動的に Ga と As が交互に成長していく。このため、成膜時に最表面原子層の原子種を観察することを特に行っていない。しかしながら、今後精密な原子層制御を行ったり、ヘテロエピタキシャル成長を行うには、最表面原子層の観察が必要になると考えられる。in-situ 観察結果をフィードバックすることにより、As 単独あるいは Ga 単独の最表面原子層が得られれば、将来の高性能デバイスの発展に大きく貢献すると思われる。そこで、我々は in-situ モニタを行いながら、Ar スパッタリングを行い、単独原子層を得るためのエッチング条件を探した。

GaAs の最表面層が Ga 面なのか As 面なのかは、通常、RHEED の再配列方位が 4×2 か 2×4 であるかによって、判断している。しかし、この判断方法では、Ga 面と As 面の混在割合を定量的に把握できないし、また、ある意味では間接的な観察方法であるため、最表面層を直接的に見ていることにならない。そこで、前項の SrTiO_3

のように、シャドーコーンを利用した最表面層の決定法を用いた。閃亜鉛鉱構造をもつ (001) 面における最表面層を判定するには、Fig. 6 (a), (b) に示したように $[11\bar{1}]$ 方向または $[\bar{1}11]$ 方向へイオンを照射する。もし、As (V 族) のみで覆われているなら、Fig. 6 (a) に示したように、 $[11\bar{1}]$ 方向へイオンを入射した場合、As のシャドーコーンにより 2 層目以下の原子層が完全に隠され、As のみのスペクトルが観察されるはずである。この時、本入射イオン条件下において、2 層目の Ga 位置での As のシャドーコーン直径を計算すると $2.2 \text{ \AA}$ となり、原子半径と比較して、かなり大きいことがわかる。このことは、原子が理想位置から少々ずれていても、2 層目の原子は完全に隠されることを意味しており、この最表面層決定法は、決してトリッキーな方法ではないことを示している。

なお、GaAs の場合、入射イオンは He でなく Ne を用いる。これは、Ga と As の原子量に、あまり差がないため、He を用いると、散乱後、検出器に至るまでの時間に差が少なく、TOF スペクトル上で Ga と As のピークの区別が難しくなるためである。そこで、He より質量の大きな Ne を用いて、Ga と As の時間差を大きくして、ピーク分離を良くしている。

GaAs は HF 処理により As リッチ面になることが XPS の結果を用いて報告されている⁶⁾。ただし、最初にも述べたように、XPS では最表面層より下の層の情報が混

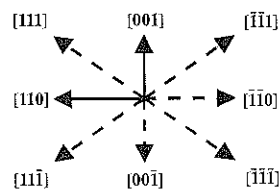
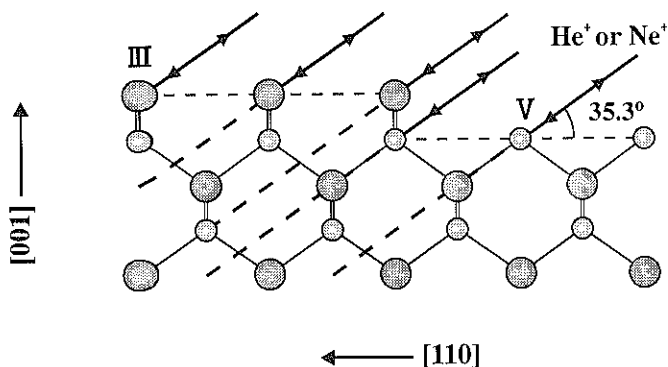
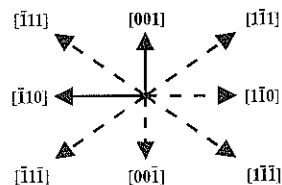
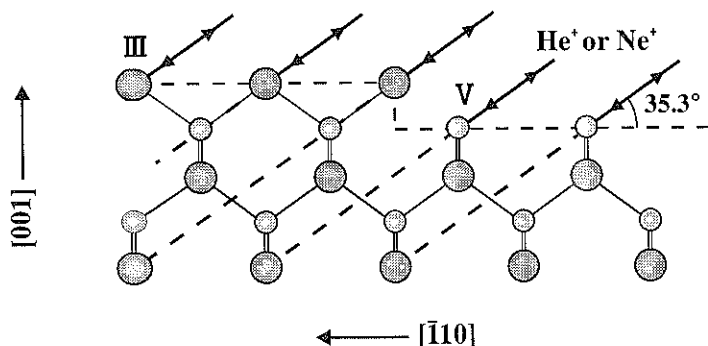
(a) $[110]$ azimuth(b) $\bar{1}\bar{1}0$ azimuth

Fig. 6 Schematic cross-sectional geometry of zinc-blende surface along $[110]$ azimuth (a) and along $\bar{1}\bar{1}0$ azimuth (b) in CAICISS measurement with the incident angle of 35.3° .

在してくるため、直感的な評価は難しい。そこで、我々は、まず、HF処理を行い、これをCAICISSで測定することにした。5% HF処理5分後におけるGaAs(001)のCAICISSスペクトルはFig. 7 (a)に示したとおりである。比較のために、表面無処理のGaAs(001)表面のスペクトルをFig. 7 (c)に示した。この場合、GaとAsの両方のピークが観察され、両者の面が混在していることが、図からわかるが、Fig. 7 (a)では、As優勢な面が出ていることがわかる。これは、XPSでの結果と一致している。

次に、CAICISSでin-situモニタしながら、表面未処理のGaAs(100)基板の表面をArエッチングにより、Ga、Asどちらかの優先面を出すを試みた。GaとAsの質量に大きな差はないが、質量の小さい元素の方が、スパッタリングされやすいことを考慮すると、Gaが除去され、As優先面が出現することが予想された。そこで、基板温度を 500°C にして、加速電圧を1 keVとして、Arスパッタリングを行った。スパッタリングを始めると、Gaピークは徐々に減少し、ドーズ量 $2.6 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ の

時点で、Fig. 7 (c)に示したようにAsピークが優勢なスペクトルを得た。エッチング速度から換算すると1.5 nmエッチングしていることになり、この状態でAs優先な表面が得られていることになる。このことは、本条件下でのArスパッタリングでは、表面1層だけを除去してAs面出しが行われているのではなく、表面をエッチングしながら徐々にAs優先面を形成していくことがわかる。つまり、GaAs単位格子長の3ユニット弱分を除去するうちに、As優先面は得られることを示している。なお、本実験下でのRHEED像は終始 1×1 であった。

本条件下での加速電圧と基板温度においては、これ以上エッチングを続けても、完全なAs面は得ることができなかった。しかしながら、CAICISS測定において単一ピークが得られるように、エッチング条件を変化させれば、完全なAs面、または完全なGa面を得る条件を見つけることは可能と考えられ、in-situモニタによる単一原子層取得の可能性を示している。

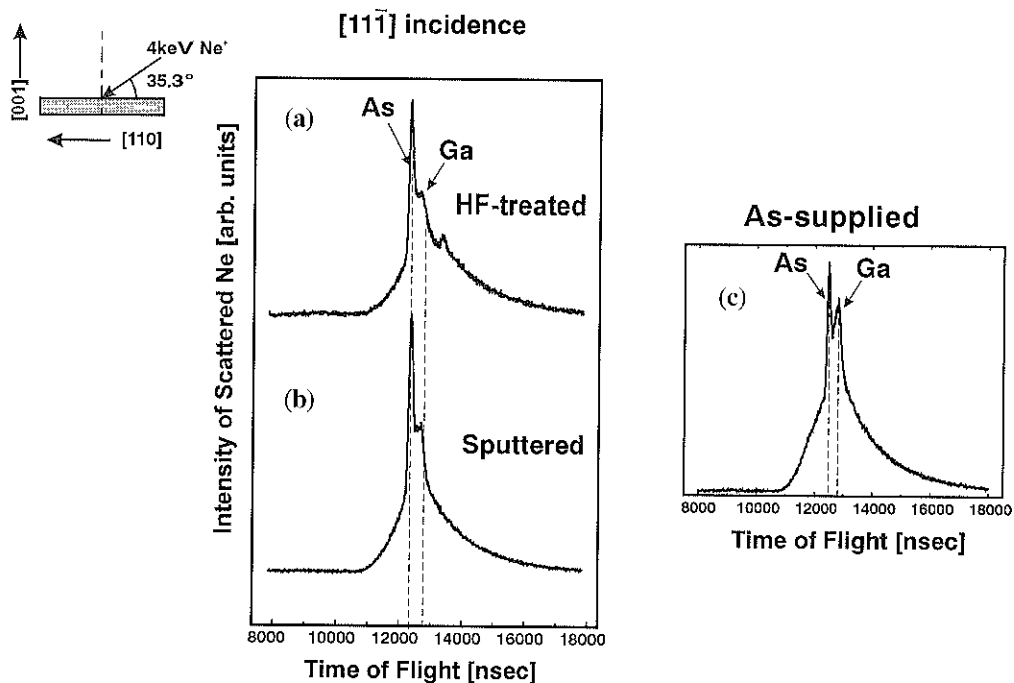


Fig. 7 CAICISS spectra taken at the incident angle along $[11\bar{1}]$ axis for GaAs(001). (a) after HF treatment. (b) after Ar sputtered at 500°C. (c) as-supplied.

5. InP(001) の最表面層を In-top にする

InP(001) は、GaAs(001) と同じ閃亜鉛構造を持ち、In と P が交互に積層した構造となっている。高性能なデバイスを作成するには、成長前の InP 基板、または、ヘテロエピタキシャル成長を行う前の InP 薄膜の最表面原子層が、In のみ、または P のみの単一原子層で覆われているのが理想であろう。そこで、我々は InP 基板において完全な In 面を得るため、GaAs(001) 基板の時と同様に、CAICISS で in-situ 観察しながら Ar スパッタリングを行った。ここでは、質量の小さい P がスパッタリングされ、最表面が In 面になることを期待した。

最表面層の判定は、Fig. 6 (b) に示したように $[11\bar{1}]$ 方向へイオンを照射する。もし、In のみで覆われているなら In のシャドーコーンにより 2 層目以下の原子層が完全に隠され、In のみのスペクトルが観察されるはずである。

サンプルは (a) 市販の InP(001) 基板、(b) アニール後の基板、(c) Ar スパッタリング後の基板の 3 種類を用いた。測定したスペクトルを Fig. 8 に示す。(a) においては In と P の両者のピークが見られる。SrTiO₃ の時と同様、表面未処理であれば両者の原子層が混在することを意味している。(b) では、高温にすると In と比

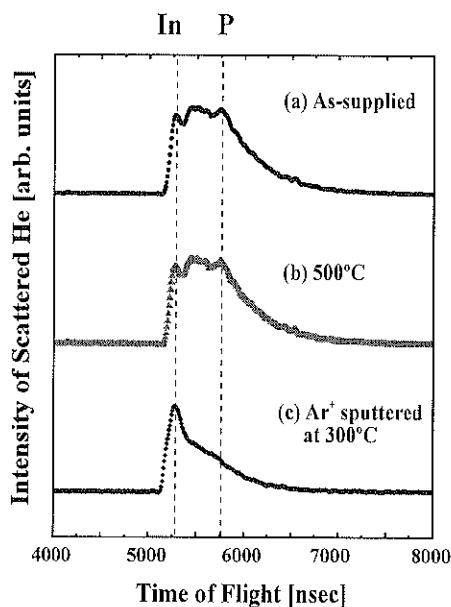


Fig. 8 CAICISS spectra taken at the incident angle along $[11\bar{1}]$ for InP(001). (a) as-supplied. (b) after annealing at 500°C. (c) after Ar sputtered at 300°C.

較して蒸気圧の高いPが蒸発してIn面が得られることを期待したが、スペクトルは(a)から変化せず、少なくとも500°Cまでの加熱ではIn面は得られないことがわかった。そこで、次にスパッタリングを行った。その結果、基板温度300°C、加速エネルギー1 keV、Arイオンドーズ量 $1.2 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ の条件の時、(c)に示すようにInピークのみが観察され、In面が得られることがわかった¹¹⁾。なお、本実験下でのRHEED像は、前項のGaAsの時と同様、終始 1×1 であった。

以上の結果は、前項のGaAsの場合と同様に、リアルタイムに近い状態で、かつin-situで任意の特定原子種を最表面層にできる可能性を示している。またスペクトルの解析に特に複雑な解釈をする必要がなく、ピークの有無のみで判断できるため、原子種の判定はきわめて容易である。GaAsやInPで示した例は、成膜前の基板に対しエッチング操作を行っているが、これを薄膜の成長操作に対して適用すれば、超格子、あるいは人工格子を作製する際の、きれいのよい界面形成に有用と考えられる。

6. 6H-SiCの最表面層はSi面かC面か？

最後に、GaAsやInPよりも、もう少し複雑な層構造をもつ6H-SiCの最表面層決定の例を示す。6H-SiCは、Fig. 9に示すようにSiとCが交互に積層した構造を持っており、単純に最表面層がSi面かC面かは、Fig. 2で示した手法で容易に見ることができる。しかし、各層の2次元構造はお互いに異なっており、単にSi面、C面といっても、各々A~F、A'~F'の6種類ずつがありうる。6H-SiCの最表面層がこの中のどの層で形成されているかを調べるには、Fig. 2で述べたより、もう少し、複雑な測定および解釈のプロセスが必要である。

SiCは高温、高出力デバイス材料として将来を嘱望されているだけでなく、青色発光材料であるGaNのエピ

タキシャル成長用基板としても注目を集めている。SiCを用いたMOSFETやショットキーデバイスを作製する際、これらのデバイス特性が、最表面原子層がSi面なのか、C面なのかによって大きく異なることが報告されている。また、GaN等のエピタキシャル成長用基板として用いた際にも、SiC最表面の原子種のコントロールは成長に大きく影響を及ぼすはずである。さらに、A~F、A'~F'のどの面であるかを明らかにできれば、SiCの材料開発においてさらなるブレイクスルーが期待できるであろう。

試料は、一般的な製造法であるAcheson法により作製された6H-SiC(0001)基板を用いた。表面は、非研磨面であり、熱酸化法により、Si面であることを確認した。また、CAICISSによってもFig. 2で述べた、入射角90°でTOFスペクトルを測定することにより、最表面層がSi面であることを確認した^{12, 13)}。RHEED像は、終始 1×1 であった。

しかし、Si面であることがわかっていても、先に述べたように、A~Fの6種類の可能性が考えられる。そこで、この表面情報を得るため、TOFスペクトルのSiあるいは、Cのピーク強度に着目して、CAICISSからのイオンビーム入射角度を変えながらその強度依存性を測定した。入射角度を変化させれば、それにともない、シャドーコーンによる原子の隠され方が変化し、それに伴い散乱強度が変化する。この変化が表面構造に依存していることは、直感的に理解できよう。しかし、その散乱強度の角度依存性曲線から、三次元的な表面構造を直感的に類推するのは、実格子空間上とはいえ、容易なことではない。そこで、我々は仮定した任意の三次元表面構造に

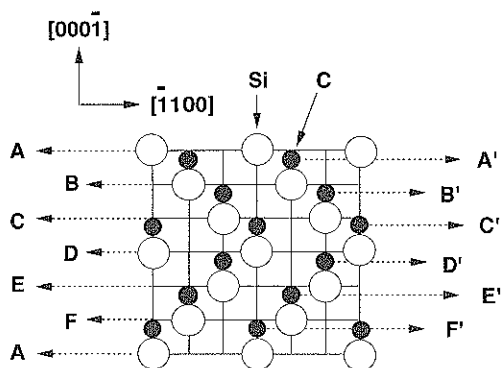


Fig. 9 Arrangement of Si and C atoms in plane (1120) in 6H-SiC(0001).

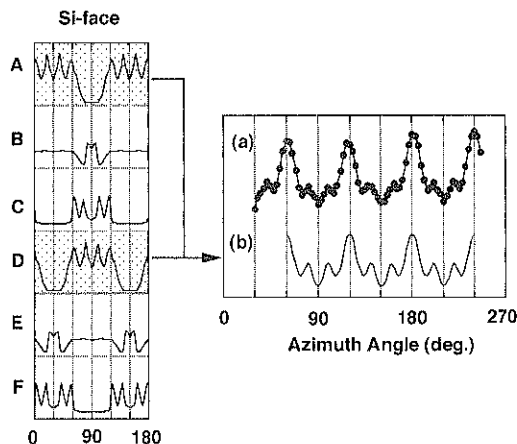


Fig. 10 Azimuth angle dependence of Si signal. Comparison between (a) the experimental data and (b) the simulation.

において散乱強度の角度依存性曲線をシミュレーションするコードを開発した¹⁴⁾。イオン散乱による構造解析はX線によるそれと同様、逆問題は解けないから、実測とシミュレーションのデータを比較しながら、精密化を行っていくことになる。

実測データは、試料表面に対して60.5°の角度にイオンビームを入射させ、試料を回転させ、TOFスペクトル上におけるSiピーク強度の方位角依存性を測定した。その結果がFig. 10右上に示されている。一方、シミュレーションは、A~Fの各Si面が最表面層であることを仮定して計算を行った。Fig. 10左上の計算結果を見ると、最表面層の種類に応じ、その角度依存性はまったく異なっており、複雑な解析を行わなくても、実測データとの単純なパターン比較で面の判別が行えることがわかる。他の分析手法では、最表面原子層の種類が異なっても、データにおいて、ここまで劇的な差は出ないであろう。

さて、このA~F面の単一原子層面でのシミュレーションデータは、実測データとは、一致しないの是一目でわかる。そこで、次に、単一ではなく、2つの原子層面から構成されるステップ構造を仮定し、A~Fの6種類の面の中から、2種類の面のシミュレーション結果を順列組み合わせで構成して、実測データと比較した。その結果、A面とD面が50:50で構成されている面の計算結果が実測と一致することがわかった。このことから、SiCのSi面は、c軸方向に1/2ユニットの高さをもつステップを形成していると結論できる^{12, 13)}。この結果は、木本らのグループが断面TEMで観察した結果とも一致している¹⁵⁾。

ここで、示したのは、単純にFig. 2で述べたようなA面かB面かという判断だけではなく、ステップ構造を含む、少し複雑な表面構造の解析例である。この方法は前項までの例のように、ある入射角で1回だけ測定するのではなく、様々な入射角度で測定するため、多数回測定が必要となる。したがって、GaAsやInPのような例に示したような、スピーディな原子層操作へのフィードバックはやや難しいが、複雑な表面構造への対応もできることを示している。

7. ま と め

最表面原子層の原子種と構造を明らかにしながら、蒸着あるいはエッチング等の操作により任意の最表面原子層を得るには、CAICISSはきわめて有効な手法であることを述べてきた。RHEEDに比べ、原子種の判別が可能であること、実格子空間で解釈できることを利用して、真の意味での最表面原子層の制御を直感的に理解しながら

ら行うことができる。ここで、示したのは、基板表面の最表面原子層の決定やスパッタリング操作に用いた例であるが、in-situでの薄膜成長モニタとして用いれば、きれいの良い界面制御に貢献できるはずであり、強力なツールになると考えられる。MBE等の蒸着装置、エッチング装置などに取り付け、不足原子層は蒸着により補い、過剰原子層はエッチングにより除去すれば、基板の前処理、各プロセスでの原子層チェック等に有効であろう。これほど、単純な利用法ではないが、実際に、MBE成長時において、サーファクタントの表面残存量制御に用いた例も報告されている^{2, 3)}。

従来まで、CAICISSは主に表面科学の研究者のツールとして用いられてきたが、今後は材料科学の研究者、技術者にも有用なツールとしてさらに発展すると考えられる。

文 献

- 1) 片山光浩, 中山知信, 青野正和: 表面科学 **14**, 423 (1993).
- 2) M. Katayama, T. Nakayama, C.F. McConville and M. Aono: Nucl. Instrum. Methods B **99**, 598 (1995).
- 3) M. Katayama, T. Nakayama, C.F. McConville and M. Aono: Phys. Rev. B **54**, 8600 (1996).
- 4) M. Aono, C. Oshima, S. Zaima, S. Otani and Y. Ishizawa: Jpn. J. Appl. Phys. **20**, L 829 (1981).
- 5) M. Katayama, E. Nomura, N. Kanekawa, H. Soejima and M. Aono: Nucl. Instrum. Methods B **33**, 857 (1988).
- 6) J.A. Yarmoff, D.M. Cyr, J.H. Huang, S. Kim and R.S. Williams: Phys. Rev. B **33**, 3856 (1986).
- 7) M. Katayama, R.S. Williams, M. Kato, E. Nomura and M. Aono: Phys. Rev. Lett. **66**, 2762 (1991).
- 8) 門脇 靖, 秋鹿研一, 近藤 寛, 野副尚一: 表面科学 **13**, 314 (1992).
- 9) M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto and H. Koinuma: Science **266**, 1540 (1994).
- 10) M. Yoshimoto, T. Maeda, K. Shimozono, H. Koinuma, M. Shinohara, O. Ishiyama and F. Ohtani: Appl. Phys. Lett. **65**, 3197 (1994).
- 11) T. Nishihara, M. Shinohara, O. Ishiyama, F. Ohtani, M. Yoshimoto, T. Maeda and H. Koinuma: Proc. of the 7th Int. Conf. on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM-95) (1995) p. 233.
- 12) O. Ishiyama, M. Shinohara, T. Nishihara, F. Ohtani, S. Nishino and J. Saraie: Inst. Phys. Conf. Ser. No. 142, Chapter 2 (1996) p. 485.
- 13) O. Ishiyama, M. Shinohara, T. Nishihara, F. Ohtani, S. Nishino and J. Saraie: Appl. Phys. Lett. **70**, 2105 (1997).
- 14) M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Nishihara, F. Ohtani, M. Yoshimoto, T. Maeda and H. Koinuma: Proc. of the 2nd NIRIM Int. Symp. on Advanced Materials (1995) p. 203.
- 15) T. Kimoto, A. Itoh and H. Matsunami: Appl. Phys. Lett. **66**, 3645 (1995).