高速ビームロッキング法による反射高速電子線 回折強度の測定とその応用

重 田 諭 吉

横浜市立大学大学院総合理工学研究科 ㊦ 236-0027 神奈川県横浜市金沢区瀬戸 22-2

(2002 年 9 月 24 日受理)

High-speed Measurement of Reflection High-energy Electron Diffraction Rocking Curve and Its Application

Yukichi SHIGETA

Graduate School of Integrated Science, Yokohama City University
22-2 Seto, Kanazawa-ku, Yokohama, Kanagawa 236-0027

(Received September 24, 2002)

The rocking curve of reflection high-energy electron diffraction (RHEED) is widely used to determine surface structures. We have built up a new apparatus of RHEED system with two pairs of magnetic coils to measure accurately the rocking curves in short time. By using this system, we succeeded in the studies of effective surface Debye temperature, dynamic structure change during epitaxial growth of Si/Si(111) and surface structure at high temperature near the melting point, and discovered an additional surface phase on the Si(111) surface. In this review, I report the new apparatus and some results of surface phase transition of the Si(111) surface at high temperatures.

1. は じ め に

近年、結晶の成長過程や表面の動的構造変化について、原子レベルで研究が進められている。原子スケールで表面の構造を観察する手法としては、走査型トンネル顕微鏡 (STM) が有力であるが、吸着や膜成長といった動的過程を追うことは、特別な条件¹⁾を除き非常に難しい。また、表面下の層構造に関して知りたい場合、STM は無力に等しい。これに対し、反射高速電子線回折法 (RHEED) は表面面内のミリメートルオーダーの平均的な情報ではあるが、表面構造に関する詳細な情報を与えてくれる。薄膜成長の研究では、この RHEED の鏡面反射強度が一層一層の成長周期に対応した規則的な変化を示すことを利用し、薄膜成長のモニターとして広く用いられている (RHEED 振動)²⁻⁶⁾。さらに、入射電子線の試料に対する視射角 (θ) を変化させると、表面に垂直

な方向の原子位置に関する情報が得られ、表面下数層までの構造を知ることができる⁷⁻¹⁰⁾。この視射角変化に対する回折スポットの強度変化を RHEED ロッキング曲線と呼び、構造解析に広く利用されている。構造解析は、動力学的な回折理論を用いた強度計算との比較により行い、かなり良い精度で構造を決定できる。

従来、RHEED ロッキング曲線の測定は、主に電子銃や試料を機械的に動かすことによって視射角を変化させて行われていた¹¹⁻¹⁴⁾。そのため測定を短時間で行うことは非常に難しく、成長中のその場観察といった表面の動的構造変化の測定は行われていなかった。筆者らは、1994 年から磁場により入射電子線の視射角を素早く変化できる偏向系を備えた RHEED 装置の製作を開始し、Si のエピタキシャル成長^{15, 16)}や融点直下の極限環境における表面構造変化に応用し¹⁷⁻²¹⁾、その有用性を示してきた²²⁾。ここでは、作製した磁場偏向系を備えた RHEED 装置の概要とその応用例について述べる。

E-mail: shigeta@yokohama-cu.ac.jp

2. 磁場偏向系を備えた RHEED 装置

RHEED システムは Fig. 1 に示すように、左側の電子銃、2 対の電磁石から成る磁場偏向系、そして回折図形を映し出すスクリーンから構成されている。試料に対する視射角 θ は、偏向系の長方短管を挟む 2 組のヘルムホルツコイルに流す電流をパーソナルコンピュータにより制御し、自由に変化させることができる。電子銃は、日本真空技術 (株) 製のものを用い、電子ビームの平行性と像の鮮明度を上げるために 80 μm のアパーチャを採用した。また、電子銃からのビームを偏向系の中心を通る光軸にあわせるために、X-Y ステージが両者の間に組み込まれている (Fig. 1)。

強度測定は、まず、偏向系により電子ビームの視射角を決め、SIT カメラにより回折図形を撮影し、レーザービデオディスクレコーダ (LVR) に記録する。視射角は、0.5–6° の範囲を 0.05° 刻みで変化させ、回折図形を記録する。ここで得た約 110 枚の回折図形の各スポット強度をフレームメモリを介してコンピュータに取り込むことにより、各スポットの視射角依存性 (ロッキング曲線) が得られる。

測定時間は視射角の変化と回折図形の録画に要する時間によって決まる。使用したコイルの時定数は約 1 ms であり、視射角変化は ms で行うことができる。一方、録画時間は 1 フレーム当たり動画で 1/30 s、静止画で 1/6 s であるため、測定時間の制約は LVR の録画時間で決まる。測定を高速に行うためには、動画による録画方式のほうが有利であるが、画質が悪く測定強度の S/N 比を上げるため、静止録画方式による測定を採用している。したがって、視射角 0.5–6° の範囲の回折図形を 0.05° 間

隔で録画する (約 110 画面) には、約 18 s の測定時間を要する。18 秒という時間は、機械的に視射角を動かしていた測定に比べれば、1 桁から 2 桁短い時間であり、この程度の測定時間の短縮でも、新たに見えてくる現象がある。例えば、薄膜成長中のサブモノレイヤーのダイナミックな構造変化などが、この時間スケールで見えてきた¹⁶⁾。

3. 動力学的回折理論 (Dynamical theory) を用いた強度解析

3.1 強度計算

RHEED 強度は、高速電子線の固体結晶表面における振る舞いによって決まるので、結晶表面近傍のポテンシャル $U(r)$ におけるシュレディンガー方程式、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(r)+U(r)\Psi(r)=\varepsilon\Psi(r) \quad (1)$$

を測定条件にあった適切な境界条件のもとで解くことにより求められる。我々は、Ichimiya の考案したマルチスライス法⁸⁾にしたがい強度解析を行った。固体物理では、 $\Psi(r)$ および $U(r)$ をフーリエ展開して基本方程式を得るが、表面では表面垂直方向 (z 方向) の周期性が無いので、表面平行方向 ($r_{||}$) のみがフーリエ級数に展開できる。

$$\Psi(r)=\sum_n C_n(z)\exp\{i(k_{0,||}+B_n)\cdot r_{||}\} \quad (2)$$

$$U(r)=\sum_m U_m(z)\exp\{iB_m\cdot r_{||}\} \quad (3)$$

ここで、 $k_{0,||}$ は入射電子線の波数ベクトルの表面平行成分、 B_n は結晶表面に平行な逆格子ベクトルを示す。(2)、

Fig. 1 Schematic drawing of RHEED apparatus with a magnetic deflector composed of two pairs of magnetic coils. The glancing angle is controlled within an accuracy of 0.01°.

(3) 式を (1) 式に代入し、原子単位系 ($\hbar^2/2m=1$) を採用すると、

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} C_n(z) + \Gamma_n^2 C_n(z) - \sum_m V_{n-m}(z) C_m(z) = 0 \quad (4)$$

ここで、 $\Gamma_n^2 = \frac{2m\epsilon}{\hbar^2} - (k_{0//} + B_n)^2$, $V_m(z) = \frac{2m}{\hbar^2} U_m(z)$ である。

式 (4) の計算に取り入れる波の数 N は、一般には無限個の波を考慮する必要があるが、それでは計算ができない。実際、無限個の波を考慮しなくてもかなりの精度で実験結果を説明できる。そこで、考慮する波の数を増やして行き、その波の数を増やしても計算結果が誤差範囲内で変わらないところまで取り入れれば良いことになる。

Fig. 2 (a) に実際に N を増やしていったときの鏡面反射強度 (I) の視射角 (θ) 依存性 (ロッキング曲線) を示す²²⁾。この図中の4本の実線で書かれた曲線は、Si(111) 表面の 7×7 構造を仮定し、電子線の入射方位を $[112]$ 方位としたときの計算結果で、下から1波、3波、15波、29波を考慮した結果である。比較のために、同じ条件で測定した RHEED ロッキング曲線 (Exp.) を一番下に点線で示してある。図の上を示した3つの位置は、運動学的回折理論 (Kinematical theory) により予想される Si(111) 表面からの (333), (444), (555) Bragg 反射の位置を示す。また、Fig. 2 (b) にそれぞれの場合に考慮した逆格子ロッドを濃い丸印で示す。図中の実線と破線で描かれた円弧は、エバルト球の赤道断面を示し、視射角が 0° と 6° に対応している。したがって、視射角を変化させたときに、この2つの円弧の間にある逆格子ロッドに対してブラッグの条件を満たす回折波が励起されることになる。1波近似の強度分布では、運動学的回折理論を用いた位置にピークを与えるが、3波近似ではピーク位置が変化し、強いピークの位置はほぼ実験値と一致している。その後、15波に増やすと 2° 付近のピークの形状が改善されていることがわかる。そして、29波を考慮すると $4^\circ \sim 5^\circ$ 付近の小さなピークの振る舞いも再現するようになる。このように考慮する波の数を増やすことで、実際のロッキング曲線を細部までシミュレートできることがわかる。

実際に考慮する波の数は、実験精度と実験条件に依存する。実験の精度が悪ければ、計算で細部まで再現する必要はない。例えば、Si(111) 表面の $[112]$ 方位の測定では、 $4^\circ \sim 5^\circ$ 付近の小さなピークの振る舞いが正確に測定できないような実験精度では、15波を考慮すれば十分であり、著しい場合では、3波を考慮すれば良い場合もある。

また、測定条件によっては、考慮すべき波の数を著し

Fig. 2 (a) Measured and calculated RHEED rocking curves from the Si(111)- 7×7 surface along the $[112]$ direction. (b) The reciprocal lattice rods to be reckon with in the many beam calculations. The dotted and broken lines correspond to Ewald spheres for $\theta = 0^\circ$ and 6.0° .

く減少させることができる。例えば、**Fig. 3** (a) に示すように、入射方位を $[112]$ 方向から 7.2° ずらした測定では、実験結果が示すように、特徴的なブラッグ反射は、運動学的回折理論から予想される位置に現れる。この場合、波の数を増やして29波考慮しても計算結果はほとんど変わらず、1波近似で実験結果を十分に説明できる

Fig. 3 (a) Measured and calculated RHEED rocking curves. The azimuth is set at 7.5° rotated from the $[11\bar{2}]$ direction toward the $[1\bar{1}0]$ direction. (b) The reciprocal lattice rods to be reckon with in the many beam calculations. In this case, the Ewald sphere does not cross the fundamental rods ($[1, i]$ and $[i, 1]$ rods).

(ここで1波近似と言ったが、 $N=1$ の意味であり、考慮する波は z 方向の上向きと下向きの2($2N$)波である)。この場合に考慮した逆格子ロッドを Fig. 3 (b) に示す。Fig. 2 (b) の3波の場合と比べると、方位角をずらしたために、バルクのダイヤモンド構造による逆格子ロッド($i, 1$), ($1, i$) に起因する回折波が励起されなくなることがわかる。

このように、実際に強い回折波が同時に励起される場合は、その逆格子に対する回折波を計算に取り入れる必要があるが、強い回折波が同時に励起されないような入射条件では、考慮する波の数を減らしても十分な解析が行えることがわかる。Fig. 3 (a), 3 (b) で示した条件は、1波(実際には入射波と反射波の2波)のみを考慮すれば良く、One beam 条件²³⁾と呼ばれており、ロッキング曲線は表面に垂直方向の原子分布(面内の原子密度の平均値)のみに依存する。

3.2 散乱ポテンシャル

回折波の振幅は、式(4)の結晶ポテンシャル、 $U(r)$ 、のフーリエ係数、 $V_m(z)$ 、がわかれば計算可能である。そこで、結晶表面近傍の $U(r)$ を知る必要がある。高速電子線の1原子に対する弾性散乱のポテンシャルは、Doyle と Turner²⁴⁾により正確に計算されているので、結晶表面の構造モデルを作り1原子ポテンシャルを並べることで、結晶ポテンシャルが予測できる。このポテンシャルを用いて計算した強度と実際に測定した強度を比較し、両者が合うように構造モデルを修正し、最適な構造モデルを得ることで、構造解析が行える。

結晶による高速電子線の散乱は低速電子線(エネルギーが約1 keV以下)と比べ外殻や価電子との相互作用が弱いので、原子位置のみを考慮すれば良く、強度解析が比較的単純に行える。ただし、電子励起による非弾性散乱や格子振動による温度散漫散乱を考慮する必要がある。これらの項は結晶ポテンシャルの虚数部として取り入れられるが、弾性散乱による結晶ポテンシャルの実数部に比べ小さいので、摂動項として計算に取り入れている。

高速電子線の電子励起による非弾性散乱については、Radi²⁵⁾により計算された値が表にまとめられている。電子励起には個別励起と集団励起(プラズモン励起)が含まれているが、一般に個別励起の散乱確率は集団励起の確率に比べ小さいので、集団励起による非弾性散乱を考慮すれば十分である。温度散漫散乱に関しては、Bird と King²⁶⁾が理論的に解析しており、Dudarev ら²⁷⁾により格子振動の平均二乗振幅、 $\langle u^2 \rangle$ 、を与えてやることで温度散漫散乱に対するポテンシャルが計算できるプログ

ラムが開発されている。そこで、問題となるのは個々の結晶物質の表面で温度が T K の時に格子振動の振幅, u , がどの程度になっているのかということである。

3.3 温度依存性

格子振動の振幅に関しては、一般にデバイパラメータ, $B (=8\pi^2\langle u^2 \rangle)$, を用いて議論されているので、ここでも、このパラメータを使って議論する。室温以上の高温領域における格子振動の振幅は、アインシュタインモデルで比較的良く近似されるので、 B が以下の式にしたがうものとして²⁵⁾、実験結果と比較する。

$$B = \frac{8\pi^2\hbar^2}{k_B M_a \Theta_E} \left\{ \frac{1}{\exp(\Theta_E/T) - 1} + \frac{1}{2} \right\} \quad (5)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 M_a は原子の質量、 Θ_E はアインシュタイン温度であり、デバイ温度 (Θ_D) と $\Theta_E = \Theta_D/\sqrt{3}$ の関係がある。Fig. 4 に 293 K (20°C)–1073 K (900°C) の広い温度範囲における Si(111)7×7 表面の One beam 条件の測定結果を点線で示す^{17, 18)}。図中の実線は、モデル構造は変えずに Θ_D を 420 K として 1 波近似で計算したロッキング曲線である。実験と計算の差は非常に

Fig. 4 RHEED rocking curves in a temperature range between 293 and 1073 K.¹⁸⁾ The dotted lines show the measured curves and the solid lines show the calculated curves determined from the optimum atomic positions and Debye parameter. The substrate temperature (T) and R -factors (R) are labeled in the right-hand side. Reprinted from Ref. 18, with permission.

小さく、この差を定量的に示す R -因子は、全温度領域で数%以下であり、RHEED 強度の温度変化は式 (5) によって説明されることがわかる。ここでは、デバイ温度の最適値である 420 K の場合を図示したが、我々の実験誤差が R -因子にして約 3% あるので、その誤差を考慮するとデバイ温度は 440 ± 70 K と見積もられる¹⁸⁾。この値は、結晶内部のデバイ温度 580 K の約 70% であり、表面近傍では、結晶が柔らかくなっていることに対応する。

4. 表面構造解析への応用

我々の開発した RHEED 装置は、構造解析に必要なロッキング曲線を約 18 秒で連続的に測定できるので、薄膜成長中の構造形成における動的変化^{15, 16)}や融点直下の表面構造変化^{19, 20)}を追うことができる。Si(111) 表面上に Si を成長させ測定した RHEED ロッキング曲線の解析から得られたエピタキシャル成長中の構造を組み換えに関しては既に解説されているので^{21, 22)}、ここでは、Si(111) 面の融点直下の表面構造変化¹⁹⁾について応用例を述べることにする。

4.1 Si(111)面の表面構造と構造相転移

結晶表面では、個々の原子からしてみれば、隣り合う原子の片側が存在しないために、結晶の内部とは異なった状況にある。例えば、共有結合を示す Si 結晶の表面では表面原子は結合に与れない不対電子 (dangling bond) を持ち不安定な状態になる。このエネルギーを下げるために表面では、構造組み換えが起こり、多少歪みを含んでも表面の dangling bond の密度を減らすような表面再配列構造が形成される。Si(111) 表面では、吸着原子 (adatom) により表面の dangling bond 密度を減らした構造を形成する。この構造は、2 量体 (dimer) 列により囲まれた 2 つの正三角形で作られる菱形が基本単位格子となっており、一方の三角形は積層欠陥層 (stacking-fault layer) を含んでいる。この基本単位格子の大きさは、Si 結晶を (111) 面で切断したままの面 (理想表面) の基本単位格子の大きさに比べ、基本並進ベクトルがそれぞれ 7 倍の構造であるため、7×7 構造と呼ばれている。

このような表面再配列構造は、電子結合によるエネルギーと歪みエネルギーのバランスで成り立っているため、温度を変化させるとそのバランスが崩れ、新たな表面再配列構造へと変化する。これを表面の構造相転移という。Si(111) 表面では 1120 K (850°C) 付近で前述の 7×7 構造から 1×1 構造へ相転移する^{28–31)}。この 1×1 構造は、7×7 構造の stacking-fault layer が解消し理想表面へと組み換わり、その上に adatom が 1/4 層 (0.25 ML: mono-layer) に相当する密度で吸着している構造をとる。

adatom サイトは、高温のため定まっておらず安定なサイト間を転々と移動しており、吸着構造に周期性はほとんど見られない。さらに温度を上げると融点直下の 1570 K (1297°C) 付近で、表面の数層のみが融解する表面融解が起こることが報告されていたが、高温領域のため詳しい構造解析はなされていなかった^{32, 33)}。

4.2 Si(111)面の融点直下の表面構造¹⁹⁾

Fig. 5 に One beam 条件で測定した高温の Si(111) 表面の RHEED ロッキング曲線を点線で示す。温度範囲は、950°C–1380°C である¹⁹⁾ (これまで、温度の表記に絶対温度と摂氏を併記したが、以後、感覚的に想像できるよう摂氏を用いる)。図から $T_s = 1160^\circ\text{C}$ までの温度領域では、全体の強度が単調に減少し、温度散漫散乱による影響のみが現れ表面構造は変化していないと考えられる。実際、表面構造を理想表面に adatom が 0.25 ML 吸着したとし ($\rho_{\text{adatom}} = 0.25 \text{ ML}$)、デバイ温度を 233°C (510 K) とし計算したロッキング曲線を灰色の実線で重ねて書くと、非常に良く合う。しかし、1270°C では矢印で示

Fig. 5 RHEED rocking curves from Si(111) surface in the temperature range between 950°C and 1380°C, where the temperature, T_s , is labeled in the right-hand side. The dotted lines show the measured curves, and the solid lines show the calculated curves determined from the optimum Debye temperature 233°C (510 K), atomic positions, and density of atoms at each position. Reprinted from Ref. 19, with permission.

すように $\theta = 0.8^\circ$ 付近の強度が強くなり、温度上昇による散漫散乱では説明がつかない。

低角側の強度変化の原因としては adatom の高さ、または、密度の変化が考えられる。しかし、adatom の高さを変化させると、谷の現れる視射角が変化してしまうため、密度が変化したと考えられる。Fig. 6 は、adatom の密度、 ρ_{adatom} 、を変化させたときのロッキング曲線の計算結果を実験結果 (Exp.) と共にプロットしたものである。 $\theta = 0.8^\circ$ 付近の強度分布は、 ρ_{adatom} の変化に非常に敏感であり、この表面では、 ρ_{adatom} が約 0.20 ML と成っていることがわかる。したがって、この温度では ρ_{adatom} が 0.25 ML から 0.20 ML に減少したといえる。

この adatom 密度の減少は、温度に対してどのように変化しているのだろうか。その様子を見るために、Fig. 7 に $\theta = 0.8^\circ$ の強度と (333) ブラッグピークの強度を温度に対してプロットした図を示す。 $\theta = 0.8^\circ$ の強度は温度が 1250°C 付近で急激に立ち上がり 1290°C 付近から減少していることがわかる。1290°C を越えると (333) ブラッグピークの強度も減少していることから、(111) 面の層構造が変化していることが想像できる。したがって、adatom 密度は 1250°C 付近を境に 0.25 ML から 0.20 ML 急激に変化し、30°–40°の狭い温度範囲にのみ新たな 1×1 構造層相を形成することがわかる。

$T = 1290^\circ\text{C}$ を越えた 1380°C では、ブラッグピークの

Fig. 6 Calculated RHEED rocking curves at 1270°C.¹⁹⁾ The amount of ρ_{adatom} is assumed to 0.15 ML, 0.20 ML and 0.25 ML. Reprinted from Ref. 19, with permission.

Fig. 7 Temperature dependence of the RHEED intensity.²⁰⁾ The circles and triangles indicate the intensities at the dip ($\theta=0.8^\circ$) and 333 Bragg peak, respectively.

強度も著しく減少し、Fig. 5 に示すように全体の強度もさらに減少し、形状も変わっていることから層構造の乱れ、すなわち、層の一部が融解している可能性がある。そこで、 1×1 構造の第1層と第2層の原子が抜けた構造モデルを作り強度計算してみると、第1層の構成原子の0.35 MLと第2層の構成原子の0.10 MLが解けた構造モデルが最適な構造となった。この構造から得られるロッキング曲線をFig. 5の $T=1380^\circ\text{C}$ の測定値に重ね灰色の実線で示す。この結果から表面融解層は、この2つの層から解け出した原子0.45 MLとadatomの量0.20 MLの合計の0.65 MLからできていると見積もられる¹⁹⁾。この融解層の原子密度の値は中速イオン散乱から求められた0.8 ML³²⁾という値と良い一致を示し、RHEEDによる構造解析の結果が信頼性できるものであることを裏付けている。

Fig. 7の 1250°C – 1280°C の狭い温度範囲に現れた新たな表面構造相は、表面層の一部が解ける表面融解の前駆段階である可能性がある。Fig. 5はOne beam条件で測定した結果であるが、多波の効果が入ってくる対称性の良い $[110]$ や $[112]$ 方位で測定を行い、解析することで表面平行方向の多くの情報を得ることができる。特に、我々は表面原子の振動に異方性があることを見出し、熱振動の方向を区別し計算に取り入れられるように結晶ポテンシャルを定式化し、解析を行った。その結果“新たな相”では、表面に垂直および平行方向の振動成分がデバイ温度から期待される振動成分の約1.5倍および約3倍と著しく大きくなっていることを見出した²⁰⁾。この熱振動の増加が表面融解の前駆状態を表しているものと考

えている。

5. 今後の展開

このように、磁場偏向系を備えたRHEED装置により、比較的素早く正確なRHEED強度測定が可能になったことにより、融点直下の極限状態の構造解析や薄膜成長における動的な構造形成の過程が追えるようになった。また、温度散漫散乱の影響を解析的に定式化したことにより、表面原子の熱振動の解析までも可能になり、今後、表面における秩序–無秩序転移といった動的な構造転移の研究に応用できるものと考えられる。

これと平行し、学術振興会科学研究費補助金基板研究(C)(12650031)の援助を受け、測定時間の短縮化に向けて研究を進めている。現在、測定時間を約1/3秒と従来の1/50の時間でロッキング曲線が測定できることがわかってきており³⁴⁾、表面拡散や表面析出といった物理現象を動的に追うことができると期待している。

謝 辞

ここで紹介した結果は、我々の研究室の卒業生である富士大吾君、三井 裕君、山口謙一君、中村健司君、そして現在、博士課程後期3年深谷有喜君の研究成果の結晶であり、その努力に感謝したい。

文 献

- 1) B.S. Swartzentruber: Phys. Rev. Lett. **76**, 459 (1996).
- 2) J.J. Harris, B.A. Joyce and P.J. Dobson: Surf. Sci. **103**, L 90 (1981).
- 3) T. Sakamoto, N.J. Kawai, T. Nakagawa, K. Ohta and T. Kojima: Appl. Phys. Lett. **47**, 617 (1985).
- 4) J. Aarts and P.K. Larsen: Surf. Sci. **188**, 391 (1987).
- 5) M. Ichikawa and T. Doi: Appl. Phys. Lett. **50**, 1141 (1987).
- 6) H. Nakahara and A. Ichimiya: Surf. Sci. **241**, 124 (1991).
- 7) P.A. Maksym and J.L. Beeby: Surf. Sci. **110**, 423 (1981).
- 8) A. Ichimiya: Jpn. J. Appl. Phys. **22**, 176 (1983); **24**, 1365 (1985).
- 9) T.C. Zhao, H.C. Poon and S.Y. Tong: Phys. Rev. B **38**, 1172 (1988).
- 10) G. Meyer-Ehmsen: Surf. Sci. **219**, 177 (1989).
- 11) Y. Horio and A. Ichimiya: Surf. Sci. **133**, 393 (1983).
- 12) T. Hanada, S. Ino and H. Daimon: Surf. Sci. **313**, 143 (1994).
- 13) P.I. Cohen, P.R. Pukite, J.M. Van Hove and C.S. Lent: J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 1251 (1986).
- 14) P.K. Larsen, P.J. Dobson, J.H. Neave, B.A. Joyce, B. Bölger and J. Zhang: Surf. Sci. **169**, 176 (1986).
- 15) Y. Shigeta, Y. Fukaya, H. Mitsui and K. Nakamura: Surf. Sci. **402–404**, 313 (1998).

- 16) Y. Fukaya, Y. Shigeta and K. Maki: Phys. Rev. B **61**, 13000 (2000).
- 17) K. Yamaguchi, H. Mitsui and Y. Shigeta: J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 2569 (1997); A **17**, 3530 (1999).
- 18) Y. Fukaya, K. Nakamura and Y. Shigeta: J. Vac. Sci. Technol. A **18**, 968 (2000).
- 19) Y. Fukaya and Y. Shigeta: Phys. Rev. Lett. **85**, 5150 (2000).
- 20) Y. Fukaya and Y. Shigeta: Phys. Rev. B **65**, 195415 (2002).
- 21) 深谷有喜, 三井 裕, 重田論吉: 真空 **43**, 587 (2000).
- 22) Y. Shigeta and Y. Fukaya: Trends in Vacuum Science & Technology **4**, 37 (2001).
- 23) A. Ichimiya: Surf. Sci. **192**, L 893 (1987).
- 24) P.A. Doyle and P.S. Turner: Acta Crystallogr. A **24**, 390 (1968).
- 25) G. Radi: Acta Crystallogr. Sect. A **26**, 41 (1970).
- 26) D.M. Bird and Q.A. King: Acta Crystallogr. Sect. A **46**, 202 (1990).
- 27) S.L. Dudarev, L.-M. Peng and M.J. Whelan: Surf. Sci. **330**, 86 (1995).
- 28) J.J. Lander: Surf. Sci. **1**, 125 (1964).
- 29) S. Ino: Jpn. J. Appl. Phys. **16**, 891 (1977).
- 30) P.A. Bennett and M.W. Webb: Surf. Sci. **104**, 74 (1981).
- 31) N. Osakabe, Y. Tanishiro, K. Yagi and G. Honjo: Surf. Sci. **109**, 353 (1981).
- 32) H. Hibino, K. Sumitomo, T. Fukuda, Y. Homma and T. Ogino: Phys. Rev. B **58**, 12587 (1998).
- 33) S. Vandr, A. Santoni, A. Goldoni, V.R. Dhanak and M. Sancrotti: Surf. Sci. **377-379**, 283 (1997).
- 34) Y. Fukaya and Y. Shigeta: Surf. Sci. (投稿中).