XPS スペクトル変化に現れるイオン照射による 金属酸化物の損傷

橋 本 哲

鋼管計測 (株) ☎ 210-0855 神奈川県川崎市川崎区南渡田町 1-1

(2003 年 11 月 26 日受理)

Damage of Metallic Oxides Appeared in XPS Spectral Change after Ion Bombardment

Satoshi HASHIMOTO

Kokan Keisoku K.K.

1-1 Minamiwatarida, Kawasaki, Kanagawa 210-0855

(Received November 26, 2003)

XPS or AES sputter depth profiling sometimes encounters difficulties with the materials that are damaged by ion bombardment. Therefore, it becomes difficult to determine precise chemical states of such materials. The damages of oxides by ion bombardment as observed in XPS spectra were reviewed. Spectrum changes are classified into three types; (1) additional peaks appear as a result of reduction for one type of the oxides, (2) the spectra are broadened for the second one, and (3) the third type oxides are not chemically changed. It is pointed out that these changes are related to the change of the enthalpy of atomization and ionicity. Secondly, the intensity changes as a function of sputtering time is formulated using reduction cross sections by the ion bombardment and sputtering yield.

1. 緒 言

合金の表面組成が選択スパッタリングによって変化したり¹⁾, 化合物においてはイオン照射により元の化学状態や組成が変化することが知られている²⁻¹⁹⁾. XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) や AES (Auger Electron Spectroscopy) を用いて, スパッタリングした後の試料表面を分析すると, このような組成変化や状態変化に起因して, 元の試料から得られるスペクトルと比べてその強度や形状が変化する。

これらイオンスパッタリングによって XPS スペクトルに変化が現れる化合物の多くは, 触媒, ディスプレイ, センサー, 高耐食性表面処理などに応用されている重要な化合物である。実際, イオンスパッタリングを用いて, これら化合物から構成される材料を深さ方向分析すると, イオン照射による化学状態変化のため, スペクトルに現れる変化が試料固有の構造によるものか, イオン照

射によるものであるのかが不明確になる。これまでに, 様々な化合物試料におけるスパッタリングによる表面の変化について, 多くの実験が行われてきた。本解説では, 酸化物に対してイオン照射を行った際に現れる XPS スペクトル変化について概説することを通じ, イオン照射による試料損傷について述べる。

2. XPS スペクトルから見たイオンスパッタによる酸化物の 3 種類の化学状態変化

イオンスパッタした場合の表面状態変化から, 酸化物が分類できることが示されている^{2, 4)}。特に, この酸化物の変化は, XPS スペクトル変化として, 以下の 3 種類に分類することができる。すなわち, (I) NiO, WO₃, PbO, CuO などの酸化物では, 還元されて新たな成分が現れる。(II) SiO₂, Al₂O₃ などの酸化物では, 光電子スペクトルの半値幅が大きくなる。(III) CaO, MgO などの酸化物ではほとんど変化しない。これらの結果を **Table 1** にまとめ, 以下でその変化の詳細を述べる。

Table 1. Structural changes of oxides after ion bombardment classified using XPS spectral change or other techniques.^{2~18)}

Changes	Oxides
Additional peaks appears (reduction)	Ag ₂ O, Au ₂ O ₃ , CdO, Co ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , IrO ₂ , MnO ₂ , MoO ₃ , Nb ₂ O ₅ , NbO ₂ , RuO ₂ , Ta ₂ O ₃ , Ta ₂ O ₅ , U ₃ O ₈ , V ₂ O ₅ , TiO ₂ , Ti ₂ O ₃ , NiO, WO ₃ , PbO, PbO ₂ , CuO, Cu ₂ O CrO ₃ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄
FWHM broadening (become amorphous)	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , GeO ₂ , Y ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , MoO ₂ , Bi ₂ O ₃ , SnO ₂
No change	CaO, MgO, BeO, ZnO, CoO, MnO, SnO, ThO ₂ , ZrO ₂ , HfO ₂ , UO ₂

2.1 イオンスパッタによって新たな XPS 成分が現われる酸化物

Ar でイオンスパッタすると TiO₂ では元々の 4 価の成分に加えて、Ti₂O₃ や TiO の成分が現れるものの、2 価より小さな価数を有する酸化物や金属 Ti は現れないことが知られている^{2, 8~11)}。このイオンスパッタによる XPS スペクトルの変化は、Fig. 1 に示した 2 kV の Ar イオンスパッタした単結晶 TiO₂ における Ti 2p XPS スペクトルの例で見ることができる⁸⁾。

Ti 酸化物では、TiO₂, Ti₂O₃, Ti₃O₅, TiO, Ti₂O, Ti₃O 以外に Ti₄O₇ や Ti₅O₉ などの相も報告されている^{20, 21)}。Ti リッチな酸化物では TiO₆ の八面体や TiO₄ の四面体から成り立つものがほとんどであり、例えば、TiO₂, Ti₃O₅, TiO の化学量論組成の違いは、TiO₆ の八面体クラスターの繋がり方の違いによる。イオンスパッタした TiO₂ に 2 種の成分が新たに現れたことは、異なる価数を有する 2 種の酸化物が生成したことを示しており、中間価数を有する酸化物が連続的に生成していないものと考えられる。ただし、結晶構造から見て、Ti₂O₃ や TiO だけが生成しているとは限らず、3 価および 2 価に近い価数を有する 2 種の酸化物が生成している可能性もある。

ここで、4 価、3 価および 2 価の成分だけが存在することを前提とし、ピーク分離を行うことによって得られた TiO₂ 単結晶における各成分量のスパッタ時間に対する変化を Fig. 2 に示す。4 価の成分は、スパッタ時間ともに単調に減少するが、3 価の成分の量はスパッタ初期に増加し、極大となった後減少し、十分なスパッタ後に一定となる。2 価の成分は、3 価の成分の増加に遅れて増加し始め、一定となる。Hofmann らも陽極酸化によって作製された TiO₂ 薄膜についても同様な結果を報告している¹⁰⁾。なお、スパッタ時間に対し Ti の全強度は増加し、O の強度は減少した後、それぞれ一定になる。

Fig. 1. Ti 2p XPS spectra of TiO₂ single crystal as a function of sputtering time. Acceleration voltage of Ar ion is 2 kV.⁸⁾

Fig. 2. Surface concentration of TiO₂ single crystal as a function of sputtering time. Ti 2p XPS spectrum is separated to three components (Ti⁴⁺, Ti³⁺ and Ti²⁺). Acceleration voltage of Ar ion is 2 kV.⁸⁾

Fig. 3. Depth profile of each state of Nb, C, and O for anodic oxidized Nb₂O₅ on Nb. Acceleration voltage of Ar ion is 2 kV.¹¹⁾

これは、スペクトルの化学シフトにも見られるように、イオン照射により酸素の化学量論組成の小さい酸化物の量が増加することにより説明できる。さらに、TiO₂を定常状態になるまで長時間スパッタリングした時の状態変化量、すなわち4価の成分の量に対する3価および2価の成分の量は、Arイオンの加速電圧が高いほど多いことも示されている⁸⁾。

Mathieuらは、スパッタしながらTiO₂のTiおよびOの強度変化をAESで測定した結果、Fig. 2のようなXPSの結果と同様、Tiの強度が増加するとともに、Oの強度が減少し、その後、それぞれ一定になることを示した²²⁾。さらに、異なる化学量論組成のTi酸化物のAES強度が一定になるまでイオンスパッタリングを行った結果、一定となった後のTiに対するOの強度比がTiO₂、Ti₂O₃、TiOの順に大きくなることを示した。また、後述するように、イオン照射による組成変化を予測可能なことも示されている^{23, 24)}。

TiO₂のように、異なる価数の複数の安定酸化物相を有するNb₂O₅やTa₂O₅でも同様な結果が得られている。Fig. 3に、金属Nbを陽極酸化したNb₂O₅酸化膜における、ArイオンスパッタしながらXPSで測定した例を示す¹¹⁾。スパッタ時間とともに元々の5価の成分が減少し、4価や2価の成分が増加している。さらに、Ta₂O₅においても、スパッタ時間とともに5価の成分が減少し、4価や2価および金属Taの成分が増加することが知られている^{10, 11)}。

その他の酸化物でも変化する系がある。Fig. 4に示すように、NiOにO₂イオンスパッタを行っても、ほとん

Fig. 4. Ni 2p XPS spectra of NiO prepared by thermal oxidation of Ni. Acceleration voltage of Ar⁺ ion and O₂⁺ ions is 400 V.¹²⁾

ど変化が生じないのに対して、Arイオン照射を行うと金属Ni成分が現れている¹²⁾。CuOでは、1価の成分が現れる¹³⁾。Fe₃O₄はFe³⁺とFe²⁺とで異なるサイトを占めるスピネル型構造の酸化物である。これらFeイオンを他のイオンが置換したものも同様なスピネル型構造を有していることが知られている²⁰⁾。SuzukiらはXPS装置内でへき開して得られたスピネル型構造を有する

Fe_3O_4 , Fe_2NiO_4 および Fe_2ZnO_4 の清浄表面を Ar イオンスパッタし、XPS スペクトルの測定を行った。その結果、 Fe_3O_4 では Fe^{3+} の成分が減少して、 Fe^{2+} の成分が増加する。 Fe_2NiO_4 では、 Fe^{3+} の成分が減少して Fe^{2+} の成分が増加するだけでなく、 Ni^{2+} の成分も変化して金属 Ni の成分も現れる。一方、 Fe_2ZnO_4 では、 Fe^{3+} の成分が減少して Fe^{2+} の成分が増加するのは同じであるが、Zn は変化しないことを示した¹⁶⁾。

2.2 イオンスパッタによって半値幅が変化する酸化物

TiO_2 や NiO などの酸化物のように新たな成分は現れないが、 SiO_2 , Al_2O_3 などの酸化物ではそのピークの半値幅が変化する。Fig. 5 に、熱酸化により Si ウエハ上に形成した SiO_2 に、70 kV の As イオンを照射した場合の Si 2p XPS スペクトルの変化¹⁸⁾を示す。Si 2p XPS スペクトルピーク位置は変化していないが、半値幅が大きくなっていることが明らかである。

Hofmann と Thomas は、Si ウエハに熱酸化によって形成した SiO_2 を、加速電圧を 0.5 から 2 kV とした He^+ , Ar^+ , Xe^+ イオンでスパッタし、XPS スペクトルを測定した結果 (Fig. 6), イオンスパッタによる XPS ピークの広がり、注入されたイオンの飛程中で生じた Si-O 結合の結合角が変化する無秩序化に起因するものと考えている¹⁷⁾。さらに、 He^+ イオンスパッタの方が Ar^+ や Xe^+ イオンスパッタの場合よりも大きく増加すること、また加速電圧が大きくなるにつれて増加することを示した。Fig. 6 に示したように、 Xe^+ イオンスパッタによって増加した半値幅は、 He^+ イオンスパッタによってさらに増

Fig. 5. Si 2p XPS spectra of thermally oxidized SiO_2 on Si wafer as a function of sputtering time. Acceleration voltage of As^+ ion is 70 kV.¹⁸⁾

加するが、引き続き Xe^+ イオンスパッタによって減少する。このことは、注入されたイオンの飛程内で、状態変化が生じていることを示唆しており、飛程の大きい He^+ イオンの方が、あるいは加速電圧の大きい方が、XPS スペクトルの半値幅の増加が大きくなることを意味している。

また、鉄鋼協会、表面分析小委員会において参加 9 機関が行った板状の Al_2O_3 および SiO_2 試料のラウンドロビン試験の結果を Fig. 7 (a), (b) に示す。板状の Al_2O_3 および SiO_2 試料では、ほとんどの機関で、イオンスパッタ後に、XPS スペクトルの半値幅が増加することが確認された²⁾。

2.3 イオンスパッタによってもスペクトルに変化が認められない酸化物

MgO , BeO , CaO などでは、イオンスパッタリングを行っても、変化が認められないことが知られている^{2, 4)}。Fig. 7 (c) に、板状の MgO におけるスパッタ前後における Mg 1s XPS スペクトルの半値幅の変化に関するラウンドロビン試験の結果を示す²⁾。

2.4 XPS スペクトル上の変化から見たイオンスパッタによる酸化物の状態変化の分類

Kelly らは、原子化エンタルピー変化により、スパッタによる状態変化を判定できるとしている⁴⁾。ある酸化物の原子化エンタルピーが、熱力学的に還元した後の酸化物のそれより小さい時、すなわち、熱力学的に還元前後での原子化エンタルピー変化が正となる酸化物では、イオンスパッタリングによる還元が生じるとしている。一方、原子化エンタルピー変化が負となる酸化物では還元が生じないとしている。また、酸化物のアモルファス

Fig. 6. Change of FWHM of Si 2p and O 1s XPS spectra of thermally oxidized SiO_2 on Si wafer as a function of sputtering time successive Xe^+ and He^+ . Acceleration voltage of ions was 2 kV.¹⁷⁾

Fig. 7. FWHM of XPS spectra before and after Ar ion sputtering.²⁾ (a) Si 2p for SiO₂ plate, (b) Al 2p for Al₂O₃ plate, and (c) Mg 1s for MgO plate.

Fig. 8. Surface changes for various oxides by Ar ion sputtering, which are classified by enthalpy of atomization and ionicity. (I): additional peaks appearing/reduced region, (II): FWHM broadening/becoming amorphous region, (III): stable region.²⁾

化は、ボーリングの与えたイオン性²⁵から判定されるとされている⁴⁾。すなわち、CaOなどのようにイオン結合性が高いものは変化しにくく、SiO₂のようにイオン結合性が低いものはアモルファスになりやすい。

これらパラメータを用い、XPS スペクトルに現れる変化から、3 種類に分類した各酸化物を Fig. 8 に示す²⁾。すなわち、(I) NiO, WO₃, PbO, CuO などの酸化物は、還元されて新たな成分が現れる。(II) SiO₂, Al₂O₃ などの酸化物では、光電子ピークの半値幅が広がる。(III)

CaO, MgO などの酸化物ではほとんど変化しない。

3. イオン照射時間に対する化学状態の経時変化

Mathieu らは、AES を用いた TiO₂, Ti₂O₃, TiO のイオン照射による強度評価から、定常状態になった後の強度が出発物質の組成に依存しており、その強度を評価すれば元の組成を推定可能であることを示した²²⁾。イオンスパッタリングによって新たな成分の現れる酸化物の例

として、TiO₂ では、Fig. 2 に示したような各成分ごとの経時変化が測定されている。一方、1 次粒子に対する状態変化の断面積を用いて、電子照射による還元の状態変化や X 照射による高分子の経時変化が予測できることが示されている²⁶⁻²⁸。

これらと同様、イオンによる状態変化が化学状態ごとに一定の割合で変化する反応で表されるとし、スパッタリングにより表面から物質が失われる効果も考慮すると、イオン照射時間に対する状態変化量が予測できる^{23, 24}。すなわち、イオンスパッタリングによる酸化物の状態変化が、Ti⁴⁺ から Ti³⁺ への還元と Ti³⁺ から Ti²⁺ への還元との 2 種の反応により表現されるとすると、Ti⁴⁺、Ti³⁺ および Ti²⁺ の量 ($N_1(t)$ 、 $N_2(t)$ 、 $N_3(t)$) は (1) 式で表現される。この反応では、スパッタリングにより、還元された状態を含んだ表面が失われ、その厚さに相当した還元されていない Ti⁴⁺ が新たに現れるスパッタ効果を考慮している。

$$\begin{aligned} \frac{dN_1(t)}{dt} &= -\frac{\sigma_1 \cdot i}{N_{Tot} \cdot e} \cdot N_1(t) - \frac{S \cdot i}{N_{Tot} \cdot e} \cdot N_1(t) + \frac{S \cdot i}{N_{Tot} \cdot e} \cdot N_1^0 \\ \frac{dN_2(t)}{dt} &= \frac{\sigma_1 \cdot i}{N_{Tot} \cdot e} \cdot N_1(t) - \frac{\sigma_2 \cdot i}{N_{Tot} \cdot e} \cdot N_2(t) - \frac{S \cdot i}{N_{Tot} \cdot e} \cdot N_2(t) + \frac{S \cdot i}{N_{Tot} \cdot e} \cdot N_2^0 \\ \frac{dN_3(t)}{dt} &= \frac{\sigma_2 \cdot i}{N_{Tot} \cdot e} \cdot N_2(t) - \frac{S \cdot i}{N_{Tot} \cdot e} \cdot N_3(t) + \frac{S \cdot i}{N_{Tot} \cdot e} \cdot N_3^0 \end{aligned} \quad (1)$$

Fig. 9. XPS depth profiles of Ti⁴⁺、Ti³⁺ and Ti²⁺ states for TiO₂ single crystal. Circles and triangles represent experimental data and lines are fitted results ($\sigma_1 = 1.527$, $\sigma_2 = 0.155$, $S = 0.166$, $\Lambda = 1.071$).²³⁾

ここで、1 個の Ar イオンによって Ti³⁺ へ還元される Ti⁴⁺ の量および Ti²⁺ へ還元される Ti³⁺ の量を、それぞれ σ_1 、 σ_2 とし、スパッタリング収率を S とする。 e は電気素量、 i は電流密度、および N_{Tot} は還元が生じる厚さ内の酸化物分子の総数であり、 N_1^0 、 N_2^0 、 N_3^0 は元の酸化物における Ti⁴⁺、Ti³⁺ および Ti²⁺ の数である。

$\sigma_1 = \sigma_2$ の特殊解以外の時、式 (1) を解くと式 (2) で表現される、酸化物のスパッタリング時間に対する変化が得られる^{23, 24}。ここで、実効的な還元量 (σ) を、

$$\sigma_m = \frac{\sigma_m \cdot i}{N_{Tot} \cdot e} \quad (m=1 \text{ or } 2), \text{ 実効的なスパッタリング収率}$$

(S) を、 $S = \frac{S \cdot i}{N_{Tot} \cdot e}$ とそれぞれ定義し、 $k_m = \sigma_m + S$ とし

た、Ti⁴⁺ の初期値 (N_1^0) を 1、Ti³⁺ および Ti²⁺ の初期値 (N_2^0 および N_3^0) を 0 とし、比例定数を K とした。さらに、還元された状態が存在する厚さを単位として、光電子の情報深さを Λ とした。

$$\begin{aligned} I_1(t) &= K \cdot \left(\frac{\sigma_1}{k_1} \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + \frac{S}{k_1} \right) + K \cdot (\Lambda - 1) \\ I_2(t) &= K \cdot \left(\frac{\sigma_1^2}{k_1 \cdot (\sigma_2 - \sigma_1)} \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + \frac{\sigma_1 \cdot \sigma_2}{k_2 \cdot (\sigma_1 - \sigma_2)} \cdot \exp(-k_2 \cdot t) + \frac{\sigma_1 \cdot S}{k_1 \cdot k_2} \right) \\ I_3(t) &= K \cdot \left(\frac{\sigma_1 \cdot \sigma_2}{k_1 \cdot (\sigma_1 - \sigma_2)} \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + \frac{\sigma_1 \cdot \sigma_2}{k_2 \cdot (\sigma_2 - \sigma_1)} \cdot \exp(-k_2 \cdot t) + \frac{\sigma_1 \cdot S}{k_1 \cdot k_2} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

2 kV の加速電圧で、TiO₂ 単結晶に対して Ar イオンスパッタリングを行った時の状態変化に対して、Ti⁴⁺ から Ti³⁺ への還元収率、Ti³⁺ から Ti²⁺ への還元収率、スパッタ収率および光電子の情報深さ (Λ) をパラメータとして、フィッティングを行った。その結果を実験値と合わせて、Fig. 9 中に実線で示した。このフィッティング結果は、実験値と良い一致をしている。さらに、これらパラメータを知ることで、イオン照射による損傷の経時変化が予測可能になるものと考えられる。

4. 結 論

Ar イオンスパッタリングを行い、XPS や AES を用いて、材料の深さ方向分析をするとき、試料のスパッタリングによるダメージが生じる系では、試料の正しい評価が困難になる。本解説では、酸化物を中心に、XPS スペクトルに現れるイオンスパッタリングによって生じる表面変化を概説した。イオンスパッタリングによって生じる変化から、酸化物は変化しないもの、XPS スペクトルの半値幅が大きくなるもの、新たな成分が現れるも

の3種の酸化物があることを示した。無変化の酸化物には、MgO などがある。SiO₂, Al₂O₃ では、その結合が変化して、半値幅が大きくなる酸化物である。TiO₂, NiO, Ta₂O₅, Nb₂O₅, WO₃, CuO などの酸化物では新たな成分が現れる。

このことは、イオン照射によって変化する酸化物には産業応用上重要なものが多いものの、イオンスパッタリングを用いた表面分析を用いると、正しい化学状態を把握することは困難であることを意味している。しかし、低加速電圧や低入射角度では表面の損傷量が小さくなるように、実験条件の選択により、元の状態を評価できるようになる可能性があるし、スパッタリング後のスペクトルに隠れている元の構造を推定できる可能性もある。このような新たな実験方法やデータ解析方法を用いることにより、現状よりも正確な化学状態の評価ができるものと信じている。

文 献

- 1) G. Betz: Surf. Sci. **92**, 283 (1980).
- 2) S. Hashimoto, K. Hirokawa, Y. Fukuda, K. Suzuki, T. Suzuki, N. Usuki, N. Gennai, S. Yoshida, M. Koda, H. Sezaki, H. Horie, A. Tanaka and T. Ohtsubo: Surf. Interface Anal. **18**, 799 (1992).
- 3) G. Betz and G.K. Wehner: "Sputtering by Particle Bombardment II", ed. by R. Behrisch (Springer-Verlag, Berlin, 1983) p. 11.
- 4) H.M. Naguib and R. Kelly: Rad. Eff. **25**, 1 (1975).
- 5) K.S. Kim, W.E. Baitinger, J.W. Amy and N. Winograd: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **5**, 351 (1974).
- 6) R. Kelly: Surf. Sci. **100**, 85 (1980).
- 7) J.B. Malherbe, S. Hofmann and J.M. Sanz: Appl. Surf. Sci. **27**, 355 (1986).
- 8) S. Hashimoto and A. Tanaka: J. Surf. Anal. **8**, 799 (2002).
- 9) U. Bardy, K. Tamura, M. Owari and Y. Nihei: Appl. Surf. Sci. **32**, 352 (1988).
- 10) S. Hofmann and J.M. Sanz: J. Trace Microprobe Technol. **1**, 213 (1982-83).
- 11) S. Hofmann and M. Sanz: Fresenius Z. Anal. Chem. **314**, 215 (1983).
- 12) K.S. Kim and N. Winograd: Surf. Sci. **43**, 625 (1974).
- 13) G. Panzner, B. Egart and H.P. Schmidt: Surf. Sci. **151**, 400 (1985).
- 14) T.J. Chuang, C.R. Brundle and D.W. Rice: Surf. Sci. **59**, 413 (1976).
- 15) R. Holm and S. Storp: Appl. Phys. **12**, 101 (1977).
- 16) S. Suzuki, K. Sugiyama and Y. Waseda: J. Surf. Anal. **9**, 455 (2002).
- 17) S. Hofmann and J.H. Thomas III: J. Vac. Sci. Technol. B **1**, 43 (1983).
- 18) T. Ajioka and S. Ushio: Appl. Phys. Lett. **48**, 1398 (1986).
- 19) E. Paparazzo: J. Phys. D: Appl. Phys. **20**, 1091 (1987).
- 20) "Crystal Structures", ed. by R.W.G. Wyckoff (John Wiley & Sons, New York) vol. 1, (1963), vol. 2 (1964), vol. 3 (1965).
- 21) "Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases", ed. by P. Villards and C.D. Calvert (American Society of Metals, Metals Park, 1985).
- 22) H.J. Mathieu, J.B. Mathieu, D.E. MaClure and D.J. Landolt: J. Vac. Sci. Technol. **14**, 1023 (1977).
- 23) S. Hashimoto, A. Murata, T. Sakurada and A. Tanaka: J. Surf. Anal. **9**, A-19 (2002).
- 24) S. Hashimoto, A. Murata, T. Sakurada and A. Tanaka: Surf. Sci. (2004) in press.
- 25) L. Pauling: "The Nature of the Chemical Bond" (Cornell University Press, 1960).
- 26) C.G. Pantano and T.E. Madey: Appl. Surf. Sci. **7**, 115 (1981).
- 27) S. Tanuma, T. Kimura, M. Inoue, M. Suzuki, S. Hashimoto and K. Miura: J. Surf. Sci. Soc. Jpn. **23**, 40 (2002).
- 28) A. Tanaka, R. Oiwa and K. Yoshihara: J. Surf. Sci. Soc. Jpn. **20**, 791 (1999).