シリコン表面の窒化初期過程とエネルギーバンドギャップの形成

近藤 博基^{*1}・財満 鎮明^{*1}・堀 勝^{*1}・酒井 朗^{*1,†}・小川 正毅^{*2}

Initial Stage of Processes and Energy Bandgap Formation in Nitridation of Silicon Surface Using Nitrogen Radicals

Hiroki KONDO^{*1}, Shigeaki ZAIMA^{*1}, Akira SAKAI^{*1,†} and Masaki OGAWA^{*2}

^{*1}Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603 Aichi

^{*2}EcoTopia science institute, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603 Aichi

[†]Present affiliation: Department of Systems Innovation, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Machikaneyama-cho, Toyonaka, 560-8531 Osaka

(Received June 15, 2007, Accepted October 13, 2007)

Initial stage of processes and energy bandgap formation in nitridation of silicon surfaces using nitrogen radicals have been studied. According to scanning tunneling microscopy observations and scanning tunneling spectroscopy measurements, at the initial stage of nitridation, linear defects perpendicular to dimmer rows were formed to coincide with an initial nitridation reaction preferentially at backbonds of surface Si atoms. After the nitride formation, the surface roughness depends only on substrate temperature regardless of radio frequency (RF) power, which means that the growth mode of nitrides is attributed to the surface migration. Contrary, the energy bandgap of silicon nitrides is significantly affected by not only substrate temperature but also RF power. Absorption and emission spectroscopy results suggest that the contribution of the excited-state nitrogen atoms to the nitridation increases with increasing the RF power. Control of surface migration and radical species is crucial to form the monolayer-thick nitride layer with both an atomically flat surface and a wide energy bandgap.

1. はじめに

超々大規模集積回路 (ULSI) の研究開発においては、金属-酸化膜-半導体 (MOS) トランジスタのゲート絶縁膜として、シリコン酸化膜 (SiO₂) 換算で 1 nm 以下の膜厚が要求されている。物理膜厚 1 nm の SiO₂ ではトンネルリーク電流や pMOS における B 拡散を抑制することができないため、SiO₂ に比べて誘電率が高く、B 拡散に対するバリア効果の高いシリコン酸窒化 (SiON) 膜が必須となっている¹⁻³⁾。しかし、窒素濃度の増大に伴って閾値電圧のシフトや移動度の低下が生じるため、SiON 膜中の窒素プロファイル制御が重要な課題である⁴⁻⁷⁾。SiON 膜の作製方法としては、熱酸化で形成した SiO₂ 膜をアンモニア (NH₃)、一酸化窒素 (NO)、亜酸化窒素 (N₂O) または窒素プラズマで後窒化する方法や、NO または N₂O で Si 表面を直接、酸窒化する方法がある^{4,6-13)}。SiO₂ 膜を窒化する場合において、プラズマ窒化を用いる方法は熱窒化法に比較して低温で窒化可能であり、窒素プロファイルの制御も容易で、膜表面にのみ高濃度の窒素を導入できる。また最近では、先にプラズマ窒化したシリコン (Si) 表面を後酸化することでサブナノメートルの SiON 膜を作製する手法も提案されている¹⁴⁾。同手法のメカニズムは未だ不明確であるが、このように現在の ULSI 作製プロセスにおいて、ゲート SiON 膜形成のためのプラズマ窒化処理は極めて重要な技術となっている。また同時に、その

ような極薄 SiON 膜を形成するには、窒素プラズマを用いたシリコン基板表面の窒化初期過程ならびに窒化機構の理解を欠くことができない。

現在の ULSI 作製プロセスでは、プラズマ窒化以外にも、ドライエッチングやプラズマ励起化学気相蒸着 (PE-CVD) 法など、様々なプラズマプロセスが用いられている。しかしながら、一般にそれらの機構は十分に解明されてはおらず、経験則に頼らざるを得ない傾向がある。これは、プラズマプロセスが複数の活性種が関与する複雑な過程であること、またその分析手法が限られることなどによる。本稿ではまず初めに、本研究で用いた窒素プラズマ中の活性種について、その分析手法と併せて説明する。その後、Si(001) 清浄表面のラジカル窒化プロセスにおける窒化初期過程と、シリコン窒化膜におけるエネルギーバンドギャップ形成過程について述べる。

2. 窒素プラズマ分析¹⁵⁾

Fig. 1 は、本研究で用いた誘導結合型プラズマ (ICP) 源の模式図である。コイルに高周波 (RF) 電力を投入することで反応管内に導入した N₂ ガスを励起し、窒素プラズマを形成する。本実験では、周波数 13.56 MHz, 100–300 W の

Fig. 1 Schematic illustration of inductively-coupled plasma (ICP) source.

^{*1} 名古屋大学大学院工学研究科 (〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)

^{*2} 名古屋大学エコトピア科学研究所 (〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)

[†] 現所属：大阪大学大学院基礎工学研究科 (〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3)

RF電力を用いた．容量結合型プラズマ（CCP）ではプラズマ中の電子のエネルギーは大きい，電子密度が低いのにに対し，ICP中では相対的に電子のエネルギーは小さいが密度が大きいという特徴がある．このため，ICP源を用いることで 10^{-3} – 10^{-2} Pa程度の低窒素分圧においても高密度な窒素ラジカルを形成できる．一般に，窒素プラズマ中には，基底状態の原子状窒素（N），励起状態の原子状窒素（N*），励起状態の分子状窒素（N₂⁺）および窒素分子イオン（N₂⁺）が存在しており，それらは発光分光法（OES）により確認することが出来る．

Fig. 2 は，N₂ ガス分圧 2.7×10^{-3} Pa，RF 電力100 W および300 W で形成した ICP からの発光スペクトルである．図中に主な発光種のエネルギー状態間遷移を示しており，N*，N₂⁺およびN₂⁺の存在を確認することが出来る．個々のスペクトルの強度は，対応する遷移過程の初期状態の窒素ラジカルまたはイオンの密度に比例している．したがって，異なるプラズマ生成条件（N₂ ガス分圧，RF 電力など）に対して，個々のスペクトル強度の変化を調べることで，対応する活性種の密度変化を知ることが出来る．但し，エネルギー準位間の遷移確率は個々に異なるため，異なる波長のスペクトル間の強度比較から対応する励起種の密度差を論じることが出来ない．また，基底状態よりも低いエネルギー状態は存在しないため，発光スペクトルからNの密度を知ることは出来ない．

Fig. 2 において，RF 電力300 W の場合では，波長745や867 nm などにN*に起因する鋭いスペクトルが観測されるのに対して，RF 電力100 W の場合ではこれらのスペクトルはほとんど観測されない．したがって，高 RF 電力においてN*が生成されることがわかる．**Fig. 3** はN*およびN₂⁺からの波長745および294 nm のスペクトル強度のRF 電力依存性である．N*に対応するスペクトル強度が，RF 電力に対してほぼ線形に増大するのに対し，N₂⁺に対応するスペクトル強度は飽和傾向となっている．これらは，ICP 中のN*の密度はRF 電力に伴って線形に増加するが，N₂⁺の密度は飽和傾向であることを示唆している．

基底状態にある原子状窒素Nの絶対密度は，真空紫外吸収分光法（Vacuum ultraviolet absorption spectroscopy）に

Fig. 2 Optical emission spectra of nitrogen plasma generated by ICP source.

よって求めることが出来る．**Fig. 4** は，本研究で用いた VUVAS 測定系の模式図である¹⁶⁾．本システムでは，マイクロホローカソードで生成した窒素プラズマを光源として用い，測定対象である窒素プラズマでの吸収率からラジカル密度を求める．まず，マイクロホローカソードからの発光のうち，波長 120 nm のスペクトル強度を対向する分光器を用いて計測する．この遷移スペクトルは，原子状窒素の第一励起状態から基底状態への遷移である， $2p^23s^4P_{5/2} \rightarrow 2p^34S_{3/2}^{\circ}$ (119.995 nm)， $2p^23s^4P_{3/2} \rightarrow 2p^34S_{3/2}^{\circ}$ (120.022 nm) および $2p^23s^4P_{1/2} \rightarrow 2p^34S_{3/2}^{\circ}$ (120.071 nm) に対応する．次に，窒素プラズマを生成し，プラズマ中を通過することで減衰したスペクトルの強度を計測する．波長120 nm のスペクトル光の吸収率は，窒素プラズマ中のNの密度に比例することから，Nの絶対密度を求めることが出来る．**Fig. 5** は，VUVASにより計測した，ICPプラズマにおけるNの絶対密度である．Nの絶対密度は，RF 電力250 W まではRF 電力の増加に伴って増加するが，RF 電力250 W から300 W の範囲では飽和することがわかる．一方，イオンに関しては，基板位置でのイオン電流を測定することにより，基板に対するフラックスを求めることが出来る．

以上のように，発光および吸収分光やイオン電流計測を用いることにより，窒素プラズマ内のラジカルやイオンの密度

Fig. 3 RF power dependence of emission intensities of N* and N₂⁺ peaks observed at 745 and 294 nm, respectively.

Fig. 4 Schematic illustration of vacuum-ultraviolet absorption spectroscopy (VUVAS) measurement system.

変化を知ることが出来る。

3. シリコン表面の窒化初期過程¹⁷⁻¹⁹⁾

Fig. 6 は, Si(001)- 2×1 清浄表面および 1 L の窒素ラジカルに暴露した Si 表面の STM 像である。窒化時の基板温度は 800°C, また STM 観察時の試料バイアスは (a) および (b) +2.0, (c) -2.0 V である。窒素ラジカル暴露後の Si(001) 表面には, 特徴的な 3 つの構造 (図中 P, Q および R) が観測される。領域 P において, 非占有状態 (b) では明るい輝点として観測されている部分が占有状態 (c) では暗く観測されている。これは, Si(001) 表面の特徴的な表面欠陥構造の 1 つとして知られている C 型欠陥である。C 型欠陥に対しては幾つかの構造モデルが提唱されているが, その 1 つとしてはダイマー間の表面第 2 層原子が 1 個欠損した構造と考えられている²⁰⁾。 **Fig. 7** に Si(001)- 2×1 表面の再配列構造と欠陥構造の模式図を示す^{21,22)}。一方, 領域 Q では, ダイマー列と垂直な方向に, 直線的な欠陥が観測される。占有状態, 非占有状態共に暗い領域として観察されており, A 欠陥が直線的に並んだダイマー欠損列と考えられる。 **Fig. 6(b)** の領域 R には, ダイマー列と垂直な方向に暗い線が 2 本並んだ構造が存在しており, 占有状態 (**Fig. 6(c)**) ではこの部分は一様に暗い領域として観察されている。

Fig. 8 は Si(001) 清浄表面および **Fig. 6** の領域 Q および R における STS スペクトルである。縦軸は規格化された微分コンダクタンスであり, 観察試料表面の局所状態密度を反

Fig. 5 RF power dependence of absolute density of ground-state nitrogen atoms.

映している²³⁾。横軸は試料に印加した電圧をエネルギーとして表しており, 原点はフェルミエネルギー (E_F) に対応している。また負および正のエネルギーはそれぞれ, 占有状態と非占有状態を示している。Si(001) 清浄表面の STS スペクトルでは, -0.7 および +0.3 eV 付近にそれぞれ π_d 結合状態および π_d^* 反結合状態に起因するピークが存在する。ま

Fig. 7 Systematic diagram of clean Si(001)- 2×1 surface.

Fig. 8 STS spectra obtained from the Si(001) surface exposed to 1 L nitrogen radicals at 800°C.

Fig. 6 STM images of (a) clean Si(001)- 2×1 surface and (b), (c) Si(001) surface after exposure to 1 L nitrogen radicals at 800°C. Sample biases were (a), (b) +2.0 and (c) -2.0 V, respectively. Observation areas were $50\times 50\text{ nm}^2$.

た、+1.2 eV 付近にはバックボンドの反結合状態に起因するピークも観測される。これらに対して、領域 Q における STS スペクトルでは、 π_d 結合状態および π_d^* 反結合状態に起因するピークが減衰しているが、バックボンドに起因するピークは顕著に確認できる。したがって、このことから領域 Q はダイマー欠損列であることが結論できる。一方、領域 R における STS スペクトルでは、バックボンドのピークが消失しており、バックボンドに窒素が吸着して電子状態が変化したものと考えられる。以上のように、窒素ラジカルを用いた Si(001) 基板表面の窒化初期過程では、C 型欠陥やダイマー欠損列などの生成を伴いつつ、バックボンドへの窒素の吸着によって窒化が〈110〉方向に進行する。

4. シリコン窒化表面における表面ラフネスおよびエネルギーバンドギャップのプロセス温度依存性¹⁵⁾

Fig. 9 は基板温度 (a) 350, (b) 600, (c) 650 および (d) 700°C でラジカル窒化した Si(001) 表面の STM 像である。ラジカル窒化時の RF 電力は 200 W であった。オージェ電子分光 (AES) 法より、膜厚方向に一樣な組成であるとして

求めた Si 窒化膜の膜厚はそれぞれ (a) 0.56, (b) 0.72, (c) 0.67 および (d) 0.90 nm であった。STM 観察時の試料バイアスは +2.0 V である。基板温度 600°C 以下でラジカル窒化した場合には、Si(001) 表面に由来するシングルステップ構造が確認され、シリコン窒化膜が層状成長していることがわかる。一方、基板温度 650°C 以上でラジカル窒化した場合には、ステップ構造は観察されない。高温では Si 基板表面での Si 原子の表面泳動 (マイグレーション) が活発となるために、シリコン窒化膜が島状成長したものと考えられる。

Fig. 10 は、ラジカル窒化後の Si 基板表面の STM 像から求めた平均二乗 (RMS) 粗さである。基板温度 650°C 以上において RMS 粗さが顕著に増大しており、シリコン窒化膜が島状成長することによって表面ラフネスが増大することがわかる。一方、RMS 粗さの RF 電力に対する依存性はほとんど見られない。すなわち、ラジカル窒化法における Si 窒化膜の成長様式は、窒化種には依存せず、600°C 以下で層状な成長が起こることを示している。

Fig. 11 は、基板温度 350°C および 750°C で成長した Si 窒化膜における STS スペクトルである。比較として、Si(001) 清浄表面における STS スペクトルも示している。ラジカル窒

Fig. 9 STM images of silicon nitride layers formed at temperatures of (a) 350, (b) 600, (c) 650, and (d) 700°C. RF power was 200 W. The thicknesses of the nitride layers were (a) 0.56, (b) 0.72, (c) 0.67, and (d) 0.90 nm, respectively. All STM observations were performed at a sample bias of +2.0 V. The scan area was 500×500 nm².

Fig. 10 RMS roughness of the silicon nitride layers as a function of substrate temperature during the radical nitridation.

Fig. 11 STS spectra of the Si(001) clean surface and silicon nitride layers formed at temperatures of 350°C and 750°C.

化時の RF 電力は200 W であった。Si(001) 清浄表面のスペクトルに対し、ラジカル窒化後のスペクトルでは π_d 結合状態、 π_d^* 反結合状態およびバックボンドに起因するピークが観測されない。また窒化後では、フェルミレベル(図中原点)付近のエネルギーバンドギャップ (E_g) が増大しており、シリコン窒化膜が形成したことがわかる。

Fig. 12は STS スペクトルから求めた Si 窒化膜の E_g である。横軸はラジカル窒化時の基板温度である。RF 電力200 W 以下では、基板温度の上昇と共に E_g が大きくなり、600 °C 以上において E_g はほぼ一定となり、Si 窒化膜バルクの報告値に近い約4.4 eV が得られている。一方、基板温度500 °C 以下では、RF 電力が大きいほど E_g が大きくなる傾向があり、RF 電力300 W では、600 °C 以下でも3.6–3.8 eV と比較的大きな E_g が得られている。これらの結果は、ラジカル窒化法における Si 窒化膜のエネルギーバンドギャップ形成が、基板温度のみならず反応種の密度や種類にも依存することを示している。

Fig. 12 Temperature dependence of energy bandgap of the silicon nitride layers obtained from the STS spectra. RF powers at the radical nitridation were 100 to 300 W.

Fig. 13 RF power dependence of energy bandgap of the silicon nitride layers formed by the radical nitridation at a temperature of 500°C.

5. ラジカル窒化過程における反応種依存性¹⁵⁾

Fig. 13は、基板温度500°Cでラジカル窒化した場合における Si 窒化膜の E_g の RF 電力依存性である。RF 電力が大きいほど E_g が大きくなっており、特に RF 電力250 W から300 W では E_g が顕著に増大している。第2節で述べたように、RF 電力250 W から300 W の領域では、ICP 中の N の絶対密度はあまり変化しない。また発光スペクトルにおいて、 N_2^+ に起因するピーク強度も飽和傾向にあり、 N_2^+ の密度変化も小さいと考えられる。これらに対し、 N^* に起因する発光スペクトルは RF 電力250 W から300 W の領域において増大しており、 N^* の寄与の増大によりシリコン窒化膜のエネルギーバンドギャップ形成が促進されたことが考えられる。

6. シリコン表面のラジカル窒化過程におけるエネルギーバンドギャップ形成¹⁵⁾

Fig. 14はラジカル窒化によって作製した Si 窒化膜における二乗平均粗さとエネルギーバンドギャップの温度依存性である。窒化時の N_2 分圧は 2.7×10^{-3} Pa である。様々な温度および RF 電力でラジカル窒化を行った結果であるが、窒化時間の制御によって何れの場合も膜厚0.6–0.9 nm 程度の Si

Fig. 14 Temperature dependence of RMS roughness (closed circles) and energy bandgap (open marks) of the silicon nitride layers formed by radical nitridation.

窒化膜が形成されていることを AES 法により確認している。一方、Si と窒素の AES スペクトルのピーク強度比は、いずれの Si 窒化膜においても同程度であり、窒化条件に依存した元素組成比の変化はほとんど無いものと考えられる。第 4 節においても述べたように、窒化時の基板温度 650°C 以上では、Si 原子の表面泳動の活性化によって Si 窒化膜が島状成長し、基板温度の増大に伴って表面粗さが増大する。Fig. 14 より、RMS 粗さの活性化エネルギーは 0.38 eV と得られた。なお、RMS 粗さについては RF 電力 200 W の場合のみを示しているが、ラジカル窒化における Si 窒化膜の成長様式および表面粗さは基板温度のみに依存し、RF 電力に依存しない。Si(001) 表面における Si 原子の泳動の活性化エネルギーは 0.7 eV と報告されており、同程度の値となっている。RMS 粗さの活性化エネルギーと Si 原子の表面泳動の活性化エネルギーとを単純には結び付けることは出来ないが、表面泳動が Si 窒化膜の成長様式を律速する要因であることを示唆するものと考えられる。一方、エネルギーバンドギャップの活性化エネルギーは RF 電力 100, 200 および 300 W に対してそれぞれ 0.47, 0.36 および 0.041 eV と得られた。この活性化エネルギーの起源は明らかでないが、N に比べ内部エネルギーが大きい N* の寄与が大きくなることにより、Si-N 結合の形成過程における基板温度依存性が小さくなったものと考えられる。いずれにしても、この結果は、600°C 以下でもプラズマ条件（反応種）を制御することによって均一で膜質の良いシリコン窒化膜を形成可能であることを示している。

7. ま と め

ラジカル窒化法による Si 基板表面の窒化機構について、窒素プラズマ中の窒素ラジカル分析（手法および分析結果）、窒化初期過程の原子レベル構造解析、そして STS スペクトルに基づいた E_g 形成過程に関する考察を述べた。窒化初期課程では、Si(001) 表面にダイマー欠損列や C 型欠陥などの欠陥形成を伴う。これは酸化初期過程には見られない、窒化過程特有の現象である。ラジカル窒化による Si 窒化膜の成長様式は、主に基板温度に依存する。それに対し、Si 窒化膜の E_g 形成は基板温度と窒化種の両方に依存して変化する。基板温度が大きいほど、 E_g は増大し、基板温度 600°C 以上で、バルクの Si 窒化膜に近い 4.4 eV 程度に達する。一方、600°C 未満の低温であっても、N* の寄与の大きい窒化条件を用いることで、大きな E_g を持つ Si 窒化膜が形成可能と考えられる。ラジカル窒化は様々な窒素ラジカルやイオンが寄与する複雑な現象であるが、高誘電率（High-k）ゲート絶縁膜の導入などに伴い、今後ますます原子レベルでの窒化機構の理解と制御の重要性が高まるものと考えられる。本稿で述べたように、VUVAS や OES などのプラズマ分析を活用することで、次世代 ULSI 技術における精密制御されたプラズマプロセスの発展が期待される。

謝辞

本稿は主に、名古屋大学大学院工学研究科安田研究室ならびに財満研究室において実施された研究の成果を纏めたものである。研究実施時から現在に至るまで、多くのご助言をいただいた安田幸夫先生（現、高知工科大学教授）に心から感謝いたします。

〔文 献〕

- 1) F. K. Baker, J. K. Pfister, T. C. Mele, H-H. Tseng, P. J. Tobin, J. D. Hayden, C. D. Gunderson and L. C. Panillo: IEDM Tech. Dig., pp. 443-446 (1989).
- 2) T. Morimoto, H. S. Momose, Y. Ozawa, K. Yamabe and H. Iwai: IEDM Tech. Dig., pp. 429-432 (1990).
- 3) G. Lo and D.-L. Kwang: IEEE Electron Device Lett., **12**, pp. 175-177 (1991).
- 4) N. Kimizuka, K. Yamaguchi, K. Imai, T. Iizuka, C. T. Liu, R. C. Keller and T. Horiuchi: Symp. on VLSI Tech., p. 92-93 (2000).
- 5) Z. Wang, C. G. Parker, D. W. Hodge, R. T. Croswell, Nian Yang, V. Misra and J. R. Hauser: IEEE Electron Device Lett., **21**, p. 170-172 (2000).
- 6) K. K. Abdelghafar, K. Watanabe, J. Ushio and E. Murakami: Appl. Phys. Lett., **81**, pp. 4362-4364 (2002).
- 7) S. Fujieda, Y. Miura, M. Saitoh, E. Hasegawa, S. Koyama and K. Ando: Appl. Phys. Lett., **82**, pp. 3677-3679 (2003).
- 8) T. Hori, H. Iwasaki, Y. Yoshioka and M. Sato: Appl. Phys. Lett., **52**, pp. 736-738 (1988).
- 9) J. W. Kim, H. W. Yeom, Y. D. Chung, K. Jeong, C. N. Whang, M. K. Lee and H. J. Shin: Phys. Rev. B, **66**, pp. 035312-035315 (2002).
- 10) F. Monforte, M. Camalleri, D. Calì, G. Curro, E. Fazio and F. Neri: Microelectronics Reliability, **47**, pp. 822-824 (2007).
- 11) N. Miyata, H. Watanabe and M. Ichikawa: Appl. Phys. Lett., **76**, pp. 3561-3563 (2000).
- 12) H. Hwang, W. Ting, D. L. Kwong and J. Lee: Appl. Phys.

- Lett., **57**, 1010–1011 (1990).
- 13) H. C. Lu, E. P. Gusev, T. Gustafsson, E. Garfunkel, M. L. Green, D. Brasen and L. C. Feldman: Appl. Phys. Lett., **69**, 2713–2715 (1996).
 - 14) D. Matsushita, K. Muraoka, K. Kato, Y. Nakasaki, S. Inumiya, K. Eguchi and M. Takayanagi: Microelectronic Engineering, **80**, pp. 424–431 (2005).
 - 15) H. Kondo, K. Kawaai, A. Sakai, M. Hori, S. Zaima and Y. Yasuda: Jpn. J. Appl. Phys., **46**, pp. 71–75 (2007).
 - 16) S. Takashima, S. Arai, M. Hori and T. Goto: J. Vac. Sci. Technol., A **19**, pp. 599–602 (2001).
 - 17) D. Matsushita, H. Ikeda, A. Sakai, S. Zaima and Y. Yasuda: Thin Solid Films, **369**, pp. 293–296 (2000).
 - 18) D. Matsushita, H. Ikeda, A. Sakai, S. Zaima and Y. Yasuda: Jpn. J. Appl. Phys., **40**, pp. 2827–2829 (2001).
 - 19) H. Ikeda, D. Matsushita, S. Naito, K. Ohmori, A. Sakai, S. Zaima and Y. Yasuda: Jpn. J. Appl. Phys., **41**, pp. 2463–2467 (2002).
 - 20) T. Uda and K. Terakura: Phys. Rev. B, **53**, pp. 6999–7001 (1996).
 - 21) J. A. Appelbaum, G. A. Baraff and D. R. Hamann: Phys. Rev. B, **14**, pp. 588–601 (1976).
 - 22) R. J. Hamers and U. K. Kohler: J. Vac. Sci. & Technol., A **7**, pp. 2854–2859 (1989).
 - 23) R. M. Feenstra, J. A. Stroscio and A. P. Fein: Surf. Sci., **181**, pp. 295–306 (1987).