

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	清浄なシリコンの微斜面および高指数表面の構造および構造相転移の研究
Title(English)	
著者(和文)	鈴木孝将
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第3652号, 授与年月日:1998年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第3652号, Conferred date:1998/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

清浄なシリコンの微斜面および高指数
表面の構造および構造相転移の研究

1998年3月

八木・山本研究室

東京工業大学 理工学研究科
物理学専攻 博士後期課程
95D01134 鈴木 孝将

目次

第1章 序論.....	1
1-1 本研究の背景	
1-1-1 表面研究	
1-1-2 Si 高指数表面、微斜面研究	
1-2 表面研究手法	
1-3 Si 清浄表面構造の研究	
1-3-1 低指数表面の研究	
1-3-2 高指数表面の研究	
1-3-3 微斜面の研究	
1-4 Si 表面における動的過程の研究	
1-4-1 表面構造相転移	
1-4-2 通電効果	
1-5 結晶の熱平衡形状	
1-5-1 結晶全体の熱平衡形状	
1-5-2 微斜面の熱平衡形状	
1-6 本研究の目的	
1-7 本論文の構成	
第2章 実験方法.....	39
2-1 実験手法	
2-1-1 REM-RHEED 法	
2-1-2 TEM-TED 法	
2-1-3 STM 法	
2-2 実験装置	
2-2-1 超高真空電子顕微鏡	
2-2-2 STM	
2-3 試料準備	
2-3-1 円筒穴試料作製	
2-3-2 平板試料作製	
2-3-3 TED 用薄膜試料作製	
2-4 第2章のまとめ	
第3章 安定、準安定表面と、その間の面方位を持つ表面の観察... 59	
3-1 Si<110>晶帯軸表面(試料温度 700~850°C)	
3-1-1 安定表面、準安定表面の観察	
3-1-2 安定表面、準安定表面の間の面方位を持つ表面の観察	
3-2 Si<001>晶帯軸表面(試料温度 700~850°C)	

3-2-1	安定表面、準安定表面の観察	
3-2-2	安定表面、準安定表面の間の面方位を持つ表面の観察	
3-3	第3章のまとめと考察	
第4章	微斜面の観察.....	123
4-1	熱平衡形状微斜面のステップ配列観察の試み	
4-2	7×7、1×1 構造相転移近傍の温度における(111)表面の微斜面の観察	
4-2-1	$[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向に傾斜した微斜面の観察	
4-2-2	$[11\bar{2}]$ 方向に傾斜した微斜面の観察	
4-3	(001)表面の微斜面の観察	
4-4	高指数表面の微斜面における通電効果	
4-5	第4章のまとめと考察	
第5章	高指数表面の構造.....	155
5-1	Si(113)清浄表面構造	
5-2	Si(5 5 12)清浄表面構造	
5-3	Si(hhm)清浄表面構造	
5-4	第5章のまとめと考察	
第6章	表面構造相転移.....	195
6-1	Si(113)表面	
6-2	Si(5 5 12)表面	
6-3	Si(hhm)表面	
6-4	その他の安定表面、準安定表面	
6-5	第6章のまとめと考察	
第7章	まとめと考察.....	227
7-1	まとめと考察	
7-2	今後の課題と展望	
謝辞.....		232
論文リスト.....		233

第1章 序論

1-1 本研究の背景

1-1-1 表面研究

近年の物質科学においては、物質の新しい性質や機能を探るために単純な系からより複雑な系へと研究対象が広がってきている。そのような中で固体の表面・界面も、空間的に一様なバルクとは異なる複雑で多種・多様な性質を示すために興味を持たれてきている。一般に結晶表面では、表面エネルギーを減少させるために原子の位置が変化し、単なるバルクの断面構造とは異なる原子構造をしている。また界面でも、表面での構造と同様に、バルクの断面を単純に接合した構造とは異なる原子構造をしている。その結果、表面・界面では様々な新しい諸物性が現れる。例えば、バルクの電気伝導度とは異なる表面・界面特有の電気伝導度を持つことが知られ、最近これらについても研究が盛んに行なわれている。一方、薄膜・結晶成長や触媒反応等は表面で起こる固有の動的現象で、これらの現象についての研究も広く行なわれている。

また、これらの表面・界面の研究結果を応用し、固体表面での結晶成長を制御して半導体や金属を原子層単位で層状に積み重ねる人工超格子作製技術や、固体表面に探針を近づけて表面電子状態や、原子間力を観察する走査型プローブ顕微鏡(SPM)の技術、その探針を用いて原子レベルでの結晶加工を行なう単原子操作技術等の研究も行なわれてきている。それによって、巨大磁気抵抗効果や半導体超格子レーザー等のバルクと異なる性質の出現や、固体表面上に並べた原子やステップで散乱された電子の波動を直接観察するという様な研究も行なわれてきている。

このように科学的な興味だけでなく、応用研究の観点から見ても、固体の表面・界面の性質や、表面・界面で起こる様々な現象の基礎的な研究はますます重要になってくると考えられる。

1-1-2 Si 高指数表面、微斜面研究

1-1-1 節で述べたような表面・界面の基礎的研究や応用研究では、電子デバイス等で工業的によく使われている半導体を基板として用いる場合が多い。従って、Si の清浄表面の構造やその性質を調べることは、上に述べた多くの研究の基盤となる基礎的な研究である。

Si は結晶構造がダイヤモンド構造であることから、(111)、(001)等の低指数表面の表面エネルギーが小さく、これらの表面が平坦な表面として現れる。そのため、従来の Si 表面の研究も、主にこれらの低指数表面について行なわれてきた。しかし、1981年のOlshanetsky等[1]、1985年のGibson等[2]の研究により、それまで表面エネルギーが大きく平坦な表面とはなりにくいであろうと考えられていた(113)表面等の高指数表面が平坦な表面として現れることが報告された。それ以後、どの指数の表面が平坦な表面として現れるのか、これら高指数表面はどのような表面再構成構造

第1章

をとって表面エネルギーを小さくしているのか、堆積させる物質の格子定数とのミスマッチの少ない表面周期を持つ高指数表面を結晶成長の基板として応用できないか、といった観点から徐々に高指数表面の研究が行なわれるようになった。

平坦な表面から少しだけ面方位が傾いた表面を微斜面と呼ぶ。一般に微斜面の表面構造は、平坦な表面の広いテラスと、その表面の原子層高さの段差に相当するステップから構成されている。この微斜面も、どのようなステップ配列をしているか、そのステップ配列を温度や電流によって制御可能か、薄膜成長の基板として利用可能かといった観点から研究されるようになった。

これら高指数表面や、微斜面の研究は、後述するような科学的な興味だけでなく、表面のステップ配列を制御する必要がある電子デバイス等の工業的な観点からも、今後さらに重要になってくると考えられる。

1-2 表面研究手法

固体の表面を観察する手法には、プローブとして用いる線源やその線源のエネルギー、検出する粒子の違いにより様々な手法がある。また、後で述べるが、そのような線源を使わない SPM のような手法もある。それらの表面観察手法によって得られる情報も、表面原子構造、表面元素組成、表面電子状態、表面実空間像等用いる手法により異なっている[3]。

表面の原子構造を解析する手法としては、例えば LEED(低速電子回折)、RHEED(反射高速電子回折)、TED(透過電子回折)がある。これらの手法は、いずれも電子線を試料表面に入射させ、表面で散乱された電子の回折図形を観察する手法である。これらの手法では、表面構造のユニットセルの大きさや対称性といった情報が得られる。また回折波の強度解析を行えば、原子構造についての情報も得ることができる。LEED、RHEED、TED の違いは、用いる電子線のエネルギーとその入射、出射方向等にある。LEED では、低エネルギー(数 10~数 100eV)の電子線を試料表面に垂直に入射し後方に回折された電子線で回折図形を得る。RHEED では、試料表面にほぼ平行なすれすれの角度で高エネルギー(数 KeV~数 10KeV)の電子線を入射して、前方に回折された電子線で回折図形を得る。TED では、電子線を薄膜試料表面にほぼ垂直に入射して、試料を透過してきた電子線で回折図形を得る。

表面に探針を数Åの距離まで近づけて、表面上で探針を走査させ、表面の様々な物理量の 2 次元像を得る手法に、SPM がある。SPM の中では、STM(走査トンネル顕微鏡法)や AFM(原子間力顕微鏡法)によって、表面構造のユニットセルの大きさや対称性といった情報を得ることができる。また、計算機シミュレーション像との比較により、STM 像から原子構造についての情報も得ることができる。STM では、試料探針間に電圧を印加し、その間に流れる電流が一定になるような探針高さの値をプロットした 2 次元像が得られる。AFM では、探針と表面間の原子間力の値をプロットした 2 次元像が得られる。

また表面の原子構造中の局所的な情報を得る手法には、XPD(光電子回折)、AED(オージェ電子回折)がある。これらの手法では、X 線を表面に入射し、励起された光電子、もしくはオージェ電子の放出角度分布を測定する。これらの励起された電子は、原子から放出される時に、その周りにある原子のポテンシャルによって軌道が曲げられ、2つの原子を結ぶ方向に強い前方散乱を与える。従って、XPD、AED により、特定の原子のまわりで他の原子がある方向がわかる。同様な情報が得られる手法として SEXAFS(表面広領域 X 線吸収微細構造)がある。SEXAFS は、X 線吸収スペクトルの吸収端近傍に現れる微細な振動から、ある特定原子のまわりの原子までの距離や、その数が求められる。また、ISS(イオン散乱分光)や RBS(ラザフォード後方散乱)といったイオン散乱法によっても、表面構造の中の局所的な情報を得ることができる。

表面の元素組成を調べる手法には、ある元素の内殻準位の電子を真空準位まで励起して、その電子のエネルギーを検出する方法がある。内殻準位のエネルギーは個々の元素に固有な値を持っているので、この方法により元素を特定することができる。このような手法の中で、X 線を用いて内殻準位の電子の励起を行なう手法は、XPS(X 線光電子分光法)と呼ばれている。また、電子が励起された後、内殻準位には空孔が

残される。その空孔に、上の準位から電子が遷移して、それにともなってその準位間のエネルギーを持って放出される X 線(蛍光 X 線)、または電子(オージェ電子)を検出する手法がある。X 線で内殻準位の電子を励起して、蛍光 X 線、オージェ電子を検出する手法は、それぞれ TRXRF(全反射蛍光 X 線分析法)、X 線励起 AED(X 線励起オージェ電子分光法)という。TRXRF では、X 線を全反射条件で入射し、表面に対する感度を上げている。また、内殻電子の励起ために X 線ではなく高エネルギーの電子線を用いる方法は、それぞれ、EPMA(電子プローブマイクロアナリシス法)、AES(オージェ電子分光法)と呼ばれている。特に RHEED と組み合わせて、全反射条件で出射される蛍光 X 線を測定する方法は RHEED-TRAXS(RHEED 励起 X 線全反射角分光)と呼ばれている。表面から原子を引き離して、元素を調べる方法には SIMS(2 次イオン質量分析法)がある。また、表面にイオンを入射して、表面で散乱され検出されるまでにイオンが失った運動エネルギーから元素を調べる方法に上記の ISS、RBS がある。

表面の電子状態を調べる手法には、上記の XPS や、X 線のかわりに紫外線を用いる UPS(紫外光電子分光法)がある。また、同様な表面の電子状態を調べる手法に、電子を真空準位から伝導帯に遷移させ、その遷移に伴うエネルギーを持って放出される光を検出する手法である IPES(逆光電子分光法)がある。また、上記の STM と同様な装置で、表面上のある場所で電流-電圧曲線を測定し、それから電子状態を調べる手法である STS(走査トンネル分光法)がある。

表面を実空間観察することの利点は、回折法や通常の散乱分光法では表面の平均的な情報しか得られないのに対し、細かな表面の不均一な構造や不均一な動的過程などの情報も得られるという点にある。表面の実空間像を観察する手法には、上記の STM、AFM がある。これらの手法の利点は、原子レベルの分解能で実空間像を観察できるという点である。しかし、広い視野のリアルタイムの観察には向いていない。また、探針を試料表面に近づけているので、高温での観察にも困難さがともなう。LEED、RHEED、TED で、ある回折点を絞りで選んで結像するとそれぞれ LEEM、REM、TEM の実空間像が得られる。これらの手法の利点は、広い視野の観察ができることや、高温での観察が比較的容易に行なえる点である。また、細く絞った電子線を表面上で走査して、そこから放出される 2 次電子を検出し、その強度で 2 次元実空間像を得る手法に SEM(走査型電子顕微鏡法)がある。SEM と同様に、TED、RHEED の配置で、細く絞った電子線を表面上で走査して、ある回折点の強度で 2 次元実空間像を得る手法に STEM、SREM がある。

1-3 Si 清浄表面構造の研究

1-3-1 低指数表面の研究

Si の結晶構造はダイヤモンド構造であるので、(111)、(001)、(110)の3つの低指数表面は、比較的平坦な表面が形成されやすい。従って、これらの低指数表面については、これまでに多くの研究が行なわれている。

(111)表面は、Si の結晶構造であるダイヤモンド構造の最密面で、最も表面エネルギーの低い表面である。(111)表面は劈開容易面なので、Si を劈開するとほとんどの場合(111)表面が劈開面として現れる。真空中で Si を劈開し(111)清浄表面を出すと、その表面には 2×1 再構成構造が形成される。この 2×1 再構成構造は、 π -bonded chain 構造[4]をしていることが知られている。Fig.1-1(a)に π -bonded chain 構造の上面模式図、(b)に $\langle 110 \rangle$ 方向からの側面模式図を示す。(111)表面のバルク断面構造では、表面を $\langle 110 \rangle$ 方向から見ると6員環が並んだ構造をしているが、Fig.1-1(b)からわかるように π -bonded chain 構造モデルでは、5員環と7員環が交互に配列した構造をしている。この 2×1 再構成構造は、安定構造ではなく準安定構造である。

(111)表面を加熱し清浄化すると、表面上には 7×7 再構成構造が形成される。この 7×7 再構成構造は、DAS(Dimer Adatom Stacking faults)構造[5]をしていることが知られている。Fig.1-2(a)に DAS 構造の上面模式図、(b)に $\langle 110 \rangle$ 方向からの側面模式図を示す。Fig.1-2 からわかるように、DAS 構造は一見複雑な原子配列をしている。しかし、その表面構造は、ユニットセル内の表面上にある12個のアドアトム、6個のダイマー、ユニットセルの左半分に入っている積層欠陥で特徴付けられる。DAS 構造のユニットセルの中で、積層欠陥が入っている方のサブユニットをF(Faulted)ハーフ、入っていない方のサブユニットをU(Unfaulted)ハーフと呼ぶ。(111)表面では、DAS 構造の形成により、 7×7 ユニットセルあたりのダングリングボンドの数は49個から19個に減る。

この 7×7 再構成構造は、約 830°C 以下で安定に存在し、それ以上の温度では 1×1 構造に可逆的に表面構造相転移することが知られている[6]。この 1×1 構造というのは、回折図形が 1×1 構造に対応する回折図形を示すので 1×1 構造と呼ばれている。この表面構造は単なるバルク断面構造ではなく、バルク断面構造の上に Si 吸着原子が数分の一原子層だけ不規則に配置されている構造とされている。また、(111)表面を高温から急冷すると、 7×7 再構成構造以外に、サイズの異なる DAS 構造である 5×5 、 9×9 構造、Ge(111)表面での最安定表面構造[6]である $C(2 \times 8)$ 構造や、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造等の準安定な単純吸着表面構造が現れることが報告[7,8]されている。

(001)表面は、 $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$ 以下の温度で 2×1 再構成構造を形成することが知られている。(001)表面のバルク断面構造では、最上表面原子は、一原子あたり2個のダングリングボンドを持ち、高いエネルギー状態になっている。(001)表面では、このダングリングボンドを減らすために、 $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って隣あう原子同士でボンドを形成する。このボンドを形成した2個の原子の部分ダイマーと呼ぶ。この構造は 2×1 ダイマー構造と呼ばれている[6]。Fig.1-3(a)に上から見た 2×1 ダイマー構造の

模式図を示す。白丸が最上表面の原子、黒丸が2層目にある原子である。ダイマー方向に垂直な、 2×1 の1倍方向に沿って配列しているダイマーの列を、ダイマー列と呼ぶ。

(001)表面をさらに低温にすると、 2×1 再構成構造が、約 -20°C から徐々に $C(4 \times 2)$ 再構成構造に変化していく。約 -70°C で、(001)表面は $C(4 \times 2)$ 再構成構造になることが知られている[6]。Fig.1-3(b)に、 $C(4 \times 2)$ 構造の模式図を示す。 2×1 ダイマー構造では、ダイマーを構成している2個の原子は表面から同じ高さにあるが、この2個の原子は、片方が表面から高くもう一方が表面から低く変位した方が、それぞれ高い原子のボンドが p_z 、低い原子のボンドが sp_2 の配置に近づいて、さらに表面エネルギーが下がる[9]。ダイマーを構成している2個の原子が表面から同じ高さにあるダイマーを対称ダイマーと呼ぶのに対して、このダイマーは非対称ダイマーと呼ばれている。また、対称ダイマーは、非対称ダイマー構造が熱で揺らいでいるために、右の原子が上にある非対称ダイマーと左の原子が上にある非対称ダイマーの時間平均した構造が見えているという報告もされている[6]。右の原子が上にある非対称ダイマーと左の原子が上にある非対称ダイマーをダイマー列内に沿って交互に配置し、さらに隣り合うダイマー列で、この非対称ダイマーの配列の位相を反転させた構造が $C(4 \times 2)$ 構造である[6]。

(110)表面は、室温で 16×2 再構成構造をとることが報告されている[10-12]。この 16×2 再構成構造は、 $\langle 111 \rangle$ 方向に沿って周期的にステップが入り、高いテラスと低いテラスが交互に配列することによって形成されている。Fig.1-4(a)に 16×2 再構成構造のユニットセルを示す。この図のように、 1×1 構造のユニットセルを長方形にとると、 16×2 再構成構造は行列表示で

$$\begin{pmatrix} 11 & 5 \\ -2 & 2 \end{pmatrix}$$

構造と表わされる。Fig.1-4(b)に 16×2 再構成構造の逆格子点の模式図を示す。この 16×2 再構成構造については、周期的に現れている高いテラスと低いテラスの上の原子配列がそれぞれ異なっている表面構造モデルが複数提案されている[10-12]。 16×2 再構成構造は、 710°C もしくは、 760°C で 1×1 構造に可逆的に表面構造相転移することが報告されている[10]。また、以前から、(110)清浄表面は、 16×2 再構成構造の他にも様々な表面再構成構造をとることが報告されていたが、 16×2 以外のそれらの表面再構成構造は表面上に不純物が偏析して現れることが報告された。これまでに表面上のNi不純物によって、 5×4 、 1×2 、 1×9 、 1×7 、 1×5 再構成構造が現れたことが報告されている[10]。

1-3-2 高指数表面の研究

a) 平坦な表面の面指数についての研究

これまでの高指数表面の研究では、平坦な表面として現れる表面の面指数を調べる研究が主に行なわれきた。これらの研究のうち、多くの研究が $\langle 110 \rangle$ 晶帯軸表面に

ついでの研究であるが、 $\langle 001 \rangle$ 晶帯軸表面についての研究もいくつかなされている。以下にそれらの研究について述べる。

個々の面方位のウェハーを用いた LEED 観察により、Olshanetsky 等[1,13]、Yong 等[14]は、(113)、(112)、(331)表面、(112)、(113)表面の高指数表面がそれぞれ平坦な表面として現れたことを報告している。逆に(115)表面は平坦な表面としては現れなかったことを、Olshanetsky 等が報告している。

Gibson 等[2]は、Si 薄膜の膜穴の *in-situ* TEM 観察により、(113)表面が膜穴の縁で平坦な表面として観察されたことを報告している。

Uchida 等[15]は、円筒穴内面の *ex-situ* の REM 観察を行い、(113)、(331)、(115)、(112)、(117)の高指数表面が平坦な表面として観察されたことを報告している。

$\langle 001 \rangle$ 晶帯軸表面については、Olshanetsky 等[1,13]が、個々の方位のウェハーを用いた LEED 観察を行なっている。その結果、(510)、(210)、(320)表面はいずれも平坦な表面ではなく、(510)表面は(001)表面のステップが配列した構造をしていること、(210)、(320)表面は他の指数の表面へファセットしたことが報告されている。

Tsong 等[16]は、Si 針の FIM 観察によって(320)表面が平坦な表面として観察されたことを報告している。

本研究を始めた当初、上記の研究以外には、高指数表面の研究はあまり行われていなかった。本研究と並行して多くの研究者が独立に研究を進めた。以下に、それらの研究を紹介する。

Hu 等[17]は、(337)表面のウェハーを用いた LEED 観察により、(337)表面が平坦な表面として現れたことを報告している。

個々の面方位のウェハーを用いた STM 観察により、Baski 等[18,19]、Erwin 等[20]が、(112)、(335)表面は平坦ではなく(111)表面と(337)-like 表面の quasi-periodic な表面構造をしていること、(337)表面も平坦な表面ではなく(5 5 12)ファセット面を形成すること、(114)表面は平坦な表面であることをそれぞれ報告している。

Wasserfall 等[21]は、(001)近傍の方位を持つ凸型半球状の試料を用いて LEED 観察を行ない、(117)、(115)の高指数表面が観察されたことを報告している。

Hanbucken 等[22]は、(001)近傍の方位を持つ凹形状の試料の STM 観察を行ない、(119)、(117)の高指数表面が平坦な表面として観察されたことを報告している。

Bermond 等[23]は、Si カラムの熱平衡形状の TEM 観察により、低指数表面に加えて(113)表面も平坦な表面として観察されたことを報告している。また、 γ プロットの作図により、各表面の(111)表面に対する表面エネルギーは、 $\gamma\{001\} \sim 0.97\gamma\{111\}$ 、 $\gamma\{110\} \sim 0.99\gamma\{111\}$ 、 $\gamma\{113\} \sim 0.98\gamma\{111\}$ であることを報告している。

また、Eaglesham 等[24]、Follstaedt[25]により、Si 表面上に作製した空孔の TEM 観察が行なわれ、平坦な表面として観察された高指数表面はなかったことが報告されている。しかし、 γ プロットの作図により、各々の表面の(111)表面に対する相対的な表面エネルギーは、Eaglesham 等によって $\gamma\{001\} \sim 1.11\gamma\{111\}$ 、 $\gamma\{110\} \sim 1.16\gamma\{111\}$ 、 $\gamma\{113\} \sim 1.12\gamma\{111\}$ 、Follstaedt によって $\gamma\{001\} \sim (1.09 \pm 0.07)\gamma\{111\}$ 、 $\gamma\{110\} \sim (1.07 \pm 0.03)\gamma\{111\}$ であることが報告されている。

$\langle 001 \rangle$ 晶帯軸表面については、Tomitori 等[26]が、STM 観察により(015)表面が平坦な表面として現れたという報告をしている。

b) 高指数表面構造の研究

高指数表面構造の研究の中では、(113)表面の表面構造についての研究が多く行なわれている。しかし、その他の高指数表面についての研究も最近行なわれるようになってきた。

(113)清浄表面は、室温で 3×1 再構成構造をしているという報告[13,27-29]と 3×2 再構成構造をしているという報告[30-34]がそれぞれある。また、温度を上げると可逆的に 3×2 再構成構造から 3×1 再構成構造に表面構造相転移するという報告[30,32]と、 3×1 再構成構造から " 1×1 " 構造に表面構造相転移するという報告[27,29,30,32]がされている。この 3×1 再構成構造から " 1×1 " 構造への相転移温度は、各研究グループによりそれぞれ差があり、 577°C [27]、 600°C [30]、 656°C [32]、 673°C [29]であるという報告がなされている。

また、Knall 等[31]は、(113)清浄表面は、 3×2 再構成構造に反位相境界が密に入った構造をしているために、回折図形による観察では 3×2 再構成構造に対応する回折点は現れないという報告をしている。

(113)表面の清浄表面構造モデルは Ranke[35]、Dabrowki 等[33]、Wang 等[36]により 3×1 、 3×2 再構成構造両方を含む表面構造モデルが提案されている。これらの表面構造モデルについては、5-1 節で詳しく述べる。それぞれ、修正した Ranke の 3×1 [28]、修正した Ranke の 3×2 [31]、Dabrowski の 3×2 [33,34] 表面構造モデルによって、STM 像の特徴が説明できるという報告がなされている。

(113)清浄表面構造に対する知見としては、Ranke の 3×2 構造モデルでは表面エネルギーの計算結果が大きく[33,37]、実験結果と一致しないという報告がある。また、(113)表面では、室温での表面への水素吸着によって、 3×2 再構成構造から 3×1 再構成構造へ表面構造相転移するので、 3×2 表面構造モデルとしてはユニットセル内にある 2 つの 3×1 構造の部分が似通っていないなければならないという報告[38]がされている。

(331)表面では、 13×1 再構成構造[1]、 12×1 再構成構造[39-41]が現れることがそれぞれ報告されている。また、Wei 等[39]は、清浄表面構造は 12×1 再構成構造で、 13×1 再構成構造は不純物によって現れるという報告をしている。Fig.1-5(a)に 13×1 再構成構造、(b)に 12×1 再構成構造のユニットセルと逆格子を示す。これまでの研究で、 12×1 再構成構造の表面については STM 観察が行なわれている[40-41]。その結果、ユニットセル内に Si クラスタと思われる 2 つの輝点が配列していることが報告されている。しかし、(331)表面の表面構造モデルはまだ一つも提案されていない。また、 12×1 再構成構造は " 1×1 " 構造へ約 810°C で構造相転移を起こすことが報告[39,40,42]されている。

(112)表面では、Olshanetsky 等[1,13]、Yong 等[14]が、LEED 観察を行っている。その結果、(112)表面は平坦な表面として現れ、それぞれ 2×2 再構成構造、 1×2 再構成構造をとることが報告されている。

本研究と並行して行われたいくつかの表面構造についての研究の報告を以下に示す。

Hu 等[17]は、(337)表面は室温で平坦な表面として現れ、 2×1 再構成構造をとるこ

とを報告し、その表面構造モデルを提案している。しかし、逆に Baski 等[19]は、(337)表面は平坦な表面ではなく、(5 5 12)ファセット面を形成するという報告をしている。

Hanbucken 等[18]は、STM 観察によって、(119)、(117)表面は、(001)表面の微斜面構造をしており、一つのテラス上にそれぞれ3個、2個のダイマーが並ぶ様に、(001)表面のダブルステップが周期的に配列した構造をしていることを報告している。

Erwin 等[20]は、STM 観察によって、(114)表面は平坦な表面として現れ、 2×1 再構成構造をしていることを報告している。また、(001)表面のダブルステップが周期的に配列した構造に基づく(114)清浄表面構造モデルを提案している。

(112)表面については、上記のように、清浄表面では平坦な表面が現れ、それぞれ 2×2 再構成構造、 1×2 再構成構造を取ることが報告されているが、逆に、Baski 等[18]は、STM 観察によって、(112)表面は平坦な表面ではなく、その表面上には(111)表面と(337)-like 表面の nano-scale ファセットが形成されているという報告をしている。

1-3-3 微斜面の研究

平坦な表面から、数度の角度だけ傾斜した面方位を持つ表面を、微斜面と呼ぶ。一般に微斜面は、平坦な表面のテラスとそのステップが配列した構造をしている。Si 微斜面の研究は、(111)、(001)等の低指数表面の微斜面について多く行なわれている。

(111)表面では、面内方向の内 $\langle 112 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ 方位が対称性の高い方向である。従って、ステップエッジに沿った方向がこれらの方向に垂直なステップが比較的直線的なステップになる。ステップの呼び名は、ステップダウン方向の方位で定義されている。ステップダウン方向が $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方位のステップを $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップ、 $[11\bar{2}]$ 方位のステップを $[11\bar{2}]$ ステップと呼ぶ。以下に、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップと $[11\bar{2}]$ ステップが現れる微斜面で行なわれた研究について述べる。 $\langle 110 \rangle$ 晶帯軸表面に属する(111)表面の微斜面は、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップと $[11\bar{2}]$ ステップで形成されている。

Fig.1-6 に $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップと $[11\bar{2}]$ ステップの模式図を示す。この図からわかるように、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップと $[11\bar{2}]$ ステップでは、Si の結晶構造を反映して、その構造が異なっている。例えば、再構成構造を考慮しない場合には、ステップ端の原子は $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップで2個、 $[11\bar{2}]$ ステップで1個のダングリングボンドを持つような構造をしている。従って、これらのステップは、様々な異なる性質を示す。この違いは、 7×7 再構成構造が現れている温度領域で顕著に現れる。これまでの研究では、ステップの種類によって、ステップ生成エネルギーが違うことや、エピタキシャル成長時のステップ形状が異なることが報告されている。これらは、Table.1-1 にまとめて示す。

$[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップの現れる方向の微斜面については、 7×7 、 1×1 表面構造相転移温度以上の温度では、微斜面上は単原子層高さのステップであるシングルステップが一様に配列した構造をしていることが報告されている。また、相転移温度以下の温度になると、シングルステップに加えて、3原子層高さのステップであるトリプルステップが形成されることがこれまでに報告されている[43-45]。Phaneuf 等[46]は、LEED 観察により、このトリプルステップの形成は、(111)方位からの傾斜角が 12° の微斜

面においても起こることを報告している。また、Wei 等[44]により、(111)表面からの傾斜角が増加するほど、表面上に存在する全ステップ数に対するトリプルステップ数の割合も増加することが報告されている。

$[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップの現れる方向の微斜面では、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップと同様に、 7×7 、 1×1 表面構造相転移温度以上の温度ではシングルステップが一様に配列した構造をしていることが、STM 観察[47]や、LEED 観察[48]で報告されている。相転移温度以下の温度では、Hibino 等[47]が、(111)方位からの傾斜角が 10° の微斜面の STM 観察により、微斜面上に広い(111)表面のテラスが現れたことを報告している。それ以外の領域はステップ密度がさらに高くなり、傾斜角が約 15° の粗い表面と(331)表面が形成されたと報告している。また、Williams 等[48]は、相転移温度以下の温度では、広い(111)表面のテラスとステップ密度が高くなった領域が形成されたことを報告している。さらに、このステップ密度の高い領域の平均の面方位は、温度を下げると(111)方位からの傾斜角が増加することを報告している。

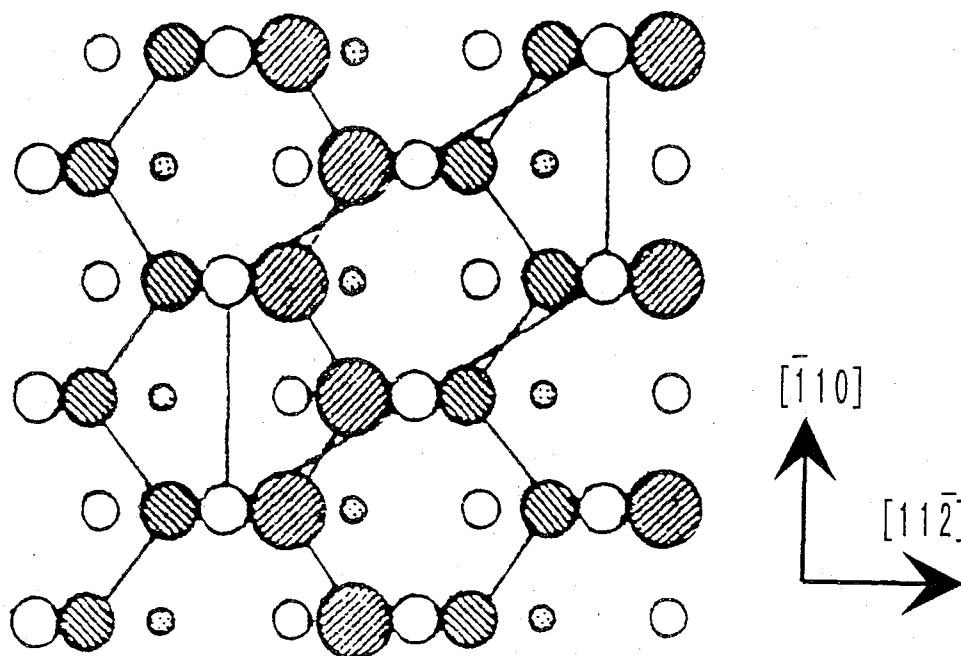
(001)表面では、面内方向では、テラス上の 2×1 再構成構造のダイマーに沿った方向である $\langle 110 \rangle$ 方位が対称性の高い方向である。従って、ステップエッジに沿った方向が $\langle 110 \rangle$ 方向に垂直なステップが比較的直線的なステップになる。(001)表面では、その対称性により、 $\langle 110 \rangle$ 方位に等価な方向は、4 つ存在している。この 4 つの方向のステップは、上記の定義に従うと、全て $[110]$ ステップである。しかし、この(001)表面のステップは、ステップの上段側のテラスに形成されている 2×1 再構成構造の方向によって、2 種類に分類される。Fig.1-7 に(001)表面のステップの模式図を示す。(a)に示したように、ステップエッジ方向がステップの上段側のダイマー方向に垂直なシングルステップを Chadi[49]の定義により S_A ステップと呼ぶ。(c)に示したように、ステップエッジ方向がステップの上段側のダイマー方向に平行なシングルステップを S_B ステップと呼ぶ。Si の結晶構造はダイヤモンド構造であるために、ダイマーの方向は、シングルステップの上段側のテラスと下段側のテラスでは 90° 回転している。従って、 $\langle 110 \rangle$ 方向に傾斜した(001)表面の微斜面にシングルステップが配列すると、 S_A ステップと S_B ステップが交互に現れる。また、(b)、(d)に示したように、ステップがシングルステップではなくダブルステップの場合には、それぞれ D_A ステップ、 D_B ステップと呼ぶ。微斜面に、ダブルステップが配列すると、 D_A ステップだけ、もしくは D_B ステップだけが現れる。Chadi[49]は、tight-binding 近似によるエネルギー計算で、 S_A 、 S_B 、 D_A 、 D_B ステップのステップ生成エネルギーはそれぞれ 2.6 ± 2.6 、 39 ± 7.8 、 140 ± 26 、 13 ± 5.2 [meV/Å]であることを報告している。

(001)方位から $\langle 110 \rangle$ 方向に傾斜した微斜面は、傾斜角が小さいとシングルステップ (S_A+S_B) が配列した構造をしていることが報告されている。また、傾斜角が大きくなると、シングルステップに加えてダブルステップ (D_B ステップ) が現れはじめ、さらに傾斜角が大きくなると、 D_B ステップの配列した表面構造になることが実験 [21,22,50]、理論[51]の両面で報告されている。シングルステップからダブルステップに変化する角度については、Umbash 等が室温で 1.6° [50]、Wasserfall 等が連続的に $2\sim 6^\circ$ で [21]、Hanbucken 等が連続的に $1\sim 6^\circ$ で [22] 変化すると報告している。

また、微斜面の方位角が $\langle 110 \rangle$ 方向からずれた場合についての研究も行なわれている。Nakayama 等[52]は、TED 観察によって、方位角が $\langle 110 \rangle$ 方向から約 20° 以上ず

れた時には、微斜面上にダブルステップが形成されないことを報告している。Wasserfall 等[21]も、同様に方位角が $\langle 110 \rangle$ 方向より 10° 以上ずれた時には、ダブルステップが形成されないことを報告している。Hanbucken 等[22]は、 $\langle 100 \rangle$ 方向に傾斜した微斜面の STM 観察によって、表面は主にシングルステップが配列した構造であることを報告している。

a



b

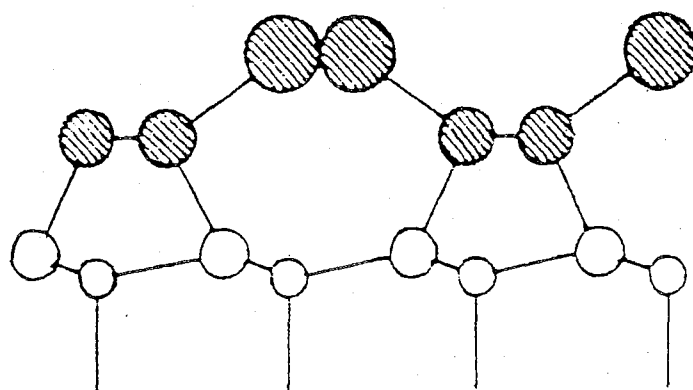


Fig.1-1 (111)表面の2×1再構成構造の π -bonded chain構造モデルの(a)上面模式図、(b) $\langle 110 \rangle$ 方向からの側面模式図。 π -bonded chain構造モデルは、 $\langle 112 \rangle$ 方向に沿って5員環と7員環が交互に配列した構造をしている。

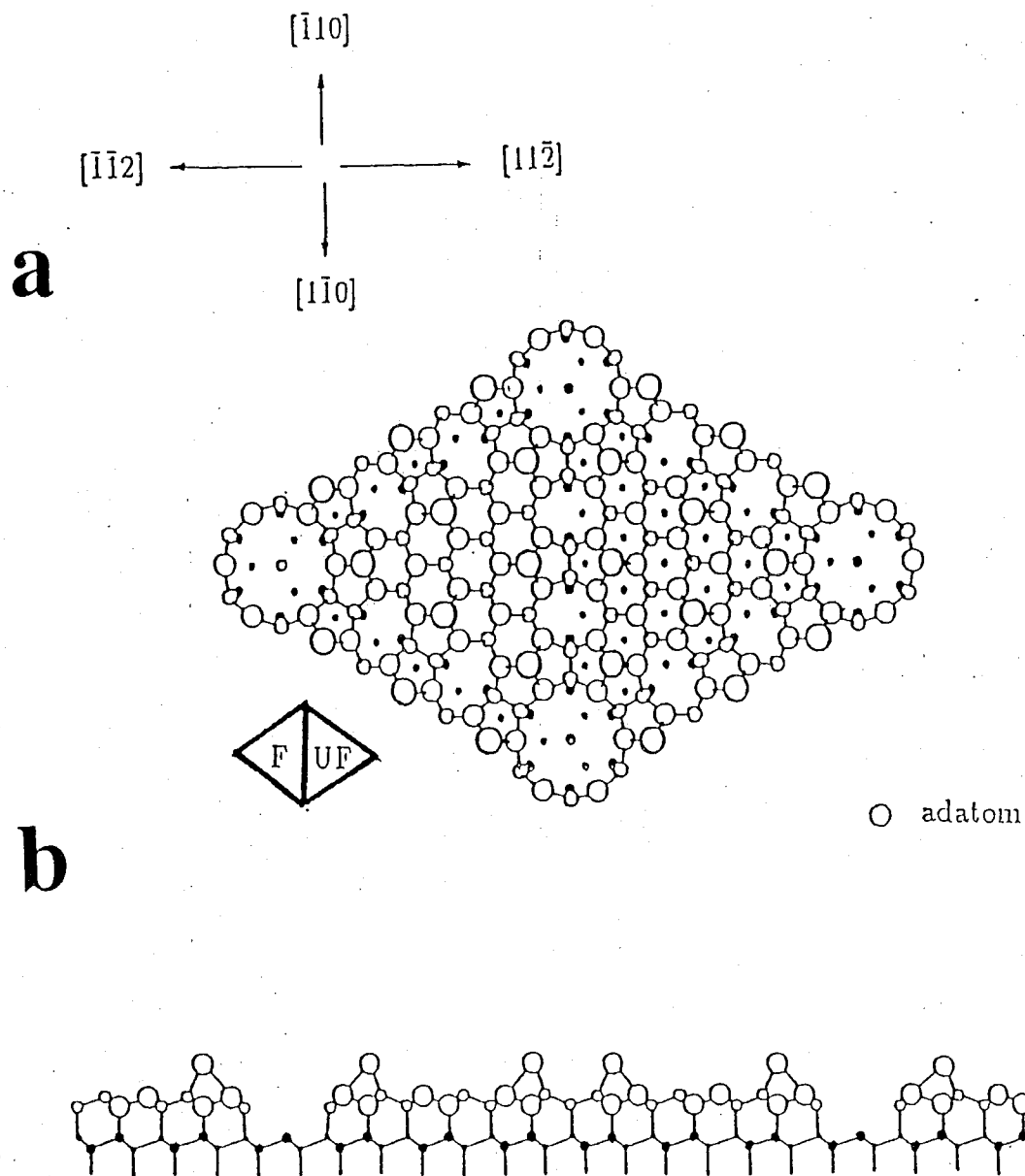
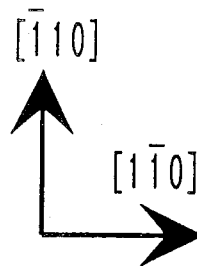
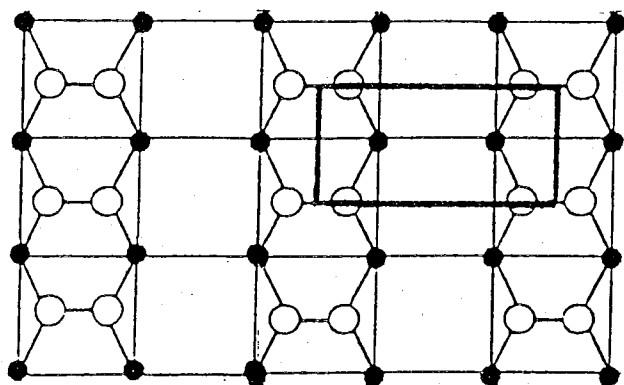


Fig.1-2 (111)表面の 7×7 再構成構造の DAS 構造モデルの(a)上面模式図、(b) $\langle 110 \rangle$ 方向からの側面模式図。DAS 表面構造モデルは、ユニットセル内の表面上にある 12 個のアドアトム、6 個のダイマー、ユニットセルの左半分に入っている積層欠陥で特徴付けられる。

a



b

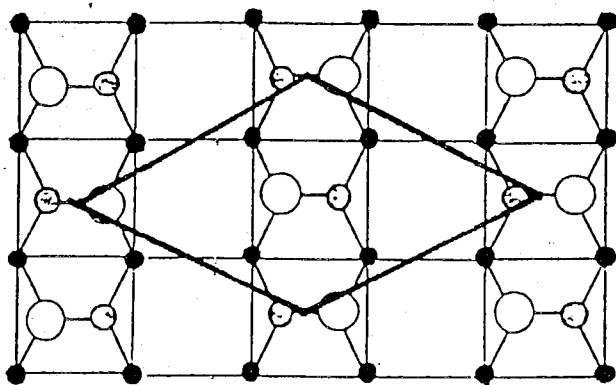


Fig.1-3 (001)表面の(a)2×1 ダイマー構造、(b)C(4×2)構造の模式図。2×1 ダイマー構造は、対称ダイマー、C(4×2)構造は非対称ダイマー構造が配列した構造になっている。

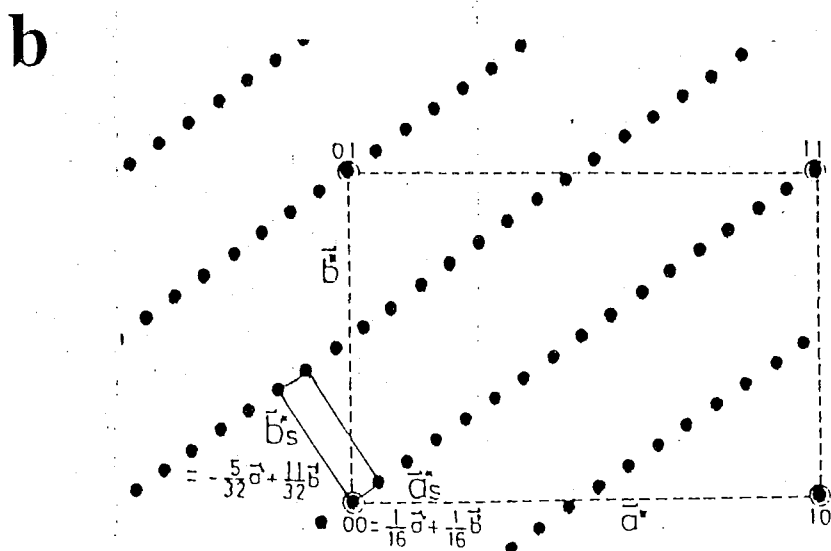
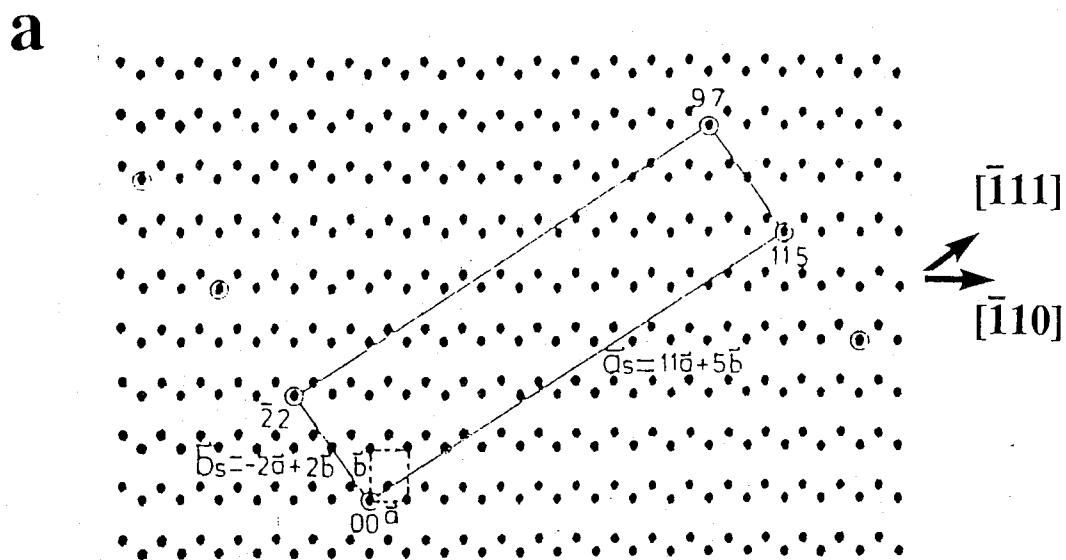
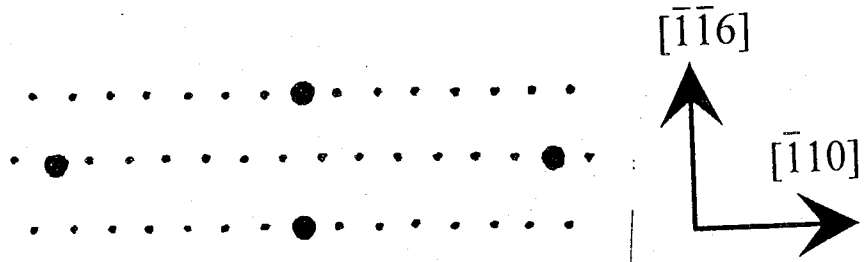
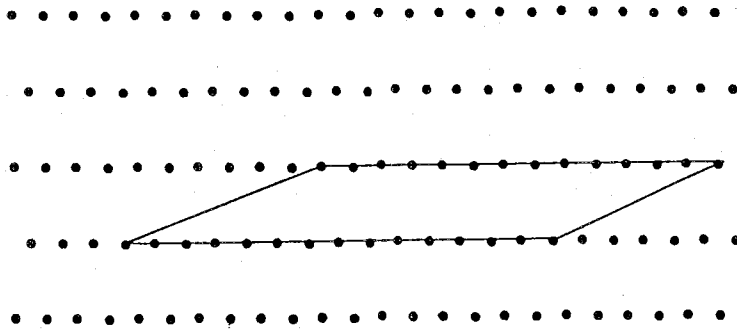


Fig.1-4 (110)表面の(a)16×2 再構成構造のユニットセル。(b)16×2 再構成構造の逆格子点。1×1 構造のユニットセルを図のように長方形に取った場合は、16×2 再構成構造は行列表示で $\begin{pmatrix} 11 & 5 \\ -2 & 2 \end{pmatrix}$ 構造と表わされる。

a

13×1



b

12×1

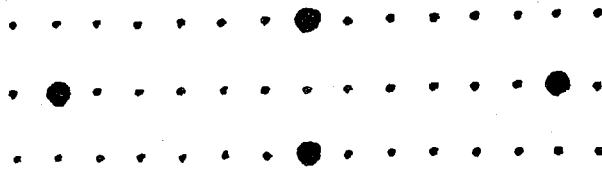
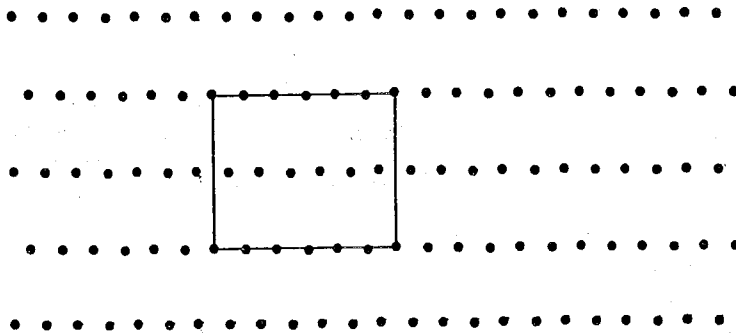


Fig.1-5 (331)表面の(a) 13×1 再構成構造、(b) 12×1 再構成構造のユニットセルと逆格子。

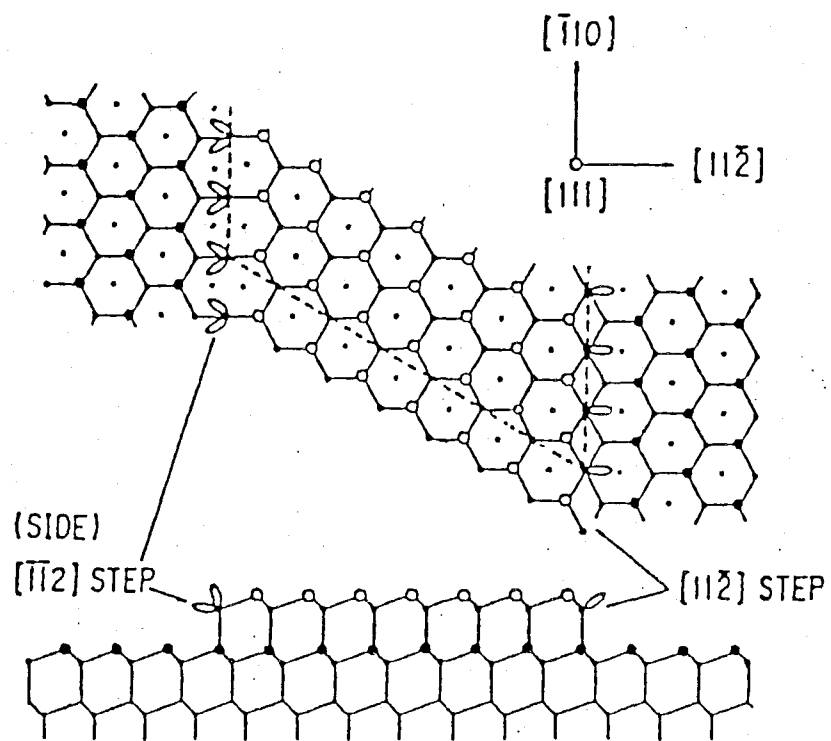


Fig.1-6 (111)表面の $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップと $[11\bar{2}]$ ステップの模式図。 $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップと $[11\bar{2}]$ ステップでは、Siのダイヤモンド型の結晶構造を反映して、その構造が異なっている。

Tokumoto 等(1990) [53] Tochihara 等(1992) [54]	7×7 再構成構造に起因するステップ構造の違いの報告
Yagi 等(1991) [55] Williams 等(1993) [48]	ステップ生成エネルギーの違いの報告
Shimada(1994) [56] Hasegawa(1997) [57]	Si ホモエピタキシャル成長中のステップ形状の違いの報告
Sakamoto 等(1990) [58]	Si ホモエピタキシャル成長中の RHEED 強度振動の違いの報告
Yamaguchi 等(1993) [59]	通電効果の違いの報告
Tromp 等(1992) [60]	7×7、1×1 相転移温度の違いの報告

Table.1-1 (111)表面の 7×7 再構成構造が現れている温度領域での、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップと $[1\bar{1}2]$ ステップの性質の差異について、これまでに行なわれた研究。

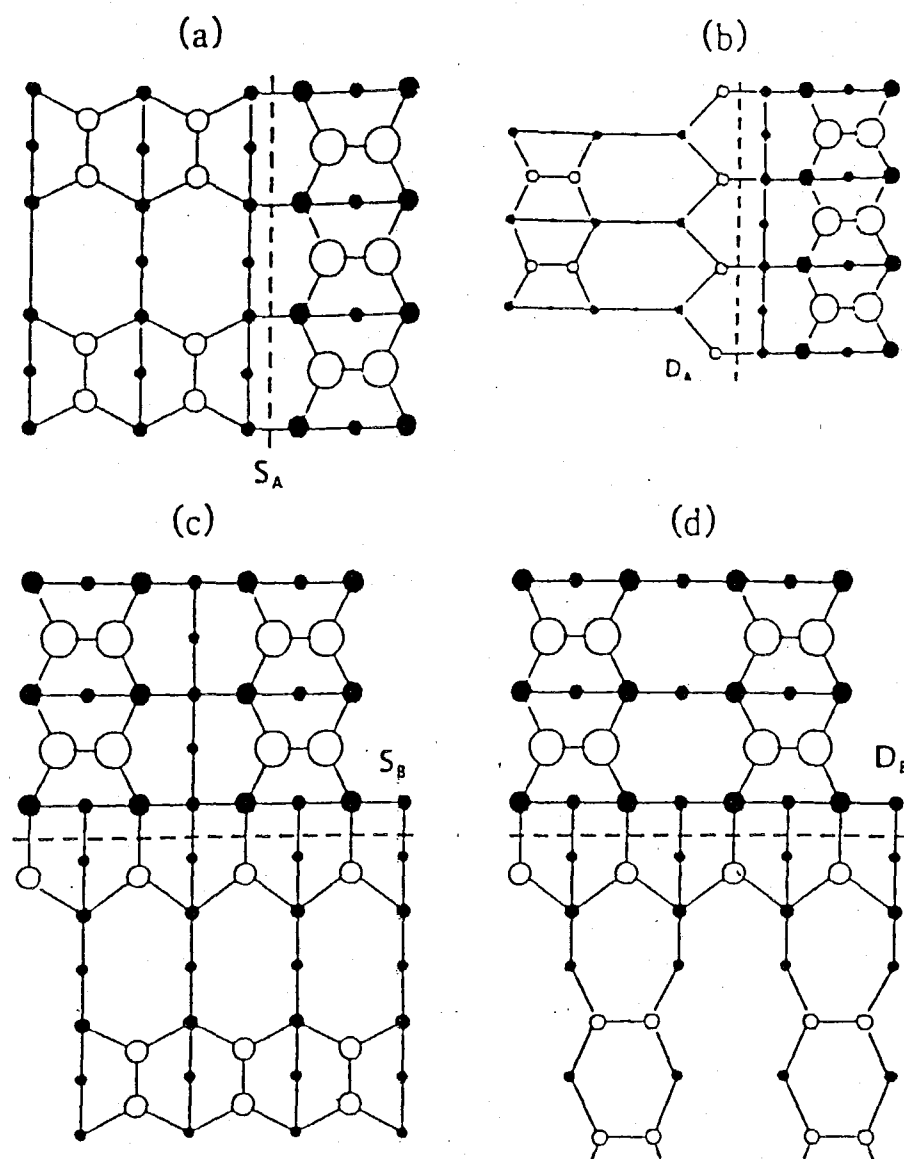


Fig.1-7 (001)表面の(a) S_A 、(b) D_A 、(c) S_B 、(d) D_B ステップの模式図。Chadi[49]の定義により、ステップエッジ方向がステップの上段側のダイマー方向に垂直なシングル、ダブルステップをそれぞれ S_A 、 D_A ステップと呼ぶ。平行なシングル、ダブルステップをそれぞれ S_B 、 D_B ステップと呼ぶ。

1-4 Si 表面における動的過程の研究

1-4-1 表面構造相転移

表面構造相転移には、主に、表面再構成構造が崩壊し 1×1 構造に変化する表面構造相転移と、ラフニング転移、表面融解転移がある。一般に、温度を上げると、まず表面再構成構造に起因する相転移が起き、さらに温度を上げるとラフニング転移が、さらに結晶の融点近傍の温度で表面融解転移が起こる[61]。以下に、ラフニング転移と表面融解転移について述べる。

ラフニング転移は、ある相転移温度で、平坦な表面が凹凸のある粗れた表面に変化する表面構造相転移である。ラフニング相転移温度では、ステップ生成エネルギーがエントロピー効果のために 0 になる。従って、その温度では表面上に多くのステップが熱的に励起される。それによって、ラフニング転移が起きる。ラフニング転移は、多くのステップの熱的な励起と考えられるので、相転移後でも表面原子はバルクの格子位置にとどまっている。ラフニング転移が起こると、平坦な表面の長距離の秩序が消失する。統計力学的な計算によると、高さの相関関数はある有限の値から、

$$\langle h(r) - h(0) \rangle \approx \log(r) \quad (1-4-1)$$

のように対数関数的に発散するような形に変化することが示される[61]。ここで $h(r)$ は、任意に決めた表面上の原点 O から計った表面上の点 r での表面の高さを表す。また、SOS モデルでの同様な統計力学的な計算によると、ラフニング相転移温度以下の近傍の温度では、ステップ生成エネルギー B は、

$$B \approx \exp\left(-c(T_R - T)^{-\frac{1}{2}}\right) \quad (1-4-2)$$

のように変化することが示される[62]。ここで、 c は定数、 T_R はラフニング相転移温度である。

ラフニング相転移温度を測定する方法は、いくつかある[62,63]。まず、回折図形を観察する方法がある。ラフニング転移が起こると表面構造が粗く変化するので、特定の回折点の強度が弱くなる。従って、温度による回折点の強度変化からラフニング相転移温度を知ることができる。これまでに He 原子線回折や X 線回折でラフニング相転移温度を測定した例が報告されている[63]。また、STM 等の実空間観察で、表面が粗れることを直接観察する方法でも、ラフニング相転移温度を知ることができる。また、その他にも結晶の成長形状を観察する方法がある[62]。結晶の成長形状は成長速度の遅い表面で囲まれた形状になるため、ある表面がラフニング転移を起こして成長速度が急に早くなると、その表面は成長形状から消えてしまう。従って、成長形状の温度依存性を調べることによって、ラフニング相転移温度を知ることができる。

表面融解相転移は、ある相転移温度で、表面の面内の原子配列が乱れ、表面上に疑似液体層が形成される表面構造相転移である。従って、表面融解相転移が起きた後では、表面原子はバルクの格子位置には存在していない。この疑似液体層が形成

されるか否かは、界面エネルギーの大小関係で決まっている。界面エネルギーが、

$$\gamma_{sv} > \gamma_{lv} + \gamma_{sl} \quad (1-4-3)$$

を満たす時に疑似液体層が形成される。ここで、 γ_{sv} 、 γ_{lv} 、 γ_{sl} は、それぞれ固体と気体、液体と気体、固体と液体の界面エネルギーである。一般に、表面融解相転移は、結晶の融点近くの温度で起こる。表面融解相転移によって形成された疑似液体層は、温度と共にその厚さが増加していき、結晶の融点で発散して結晶融解が起こる。表面融解が起こった後の、疑似液体層の厚さ l は、温度の関数として

$$l \approx \ln \left(\frac{T_0}{T_m - T} \right) \quad (1-4-4)$$

のように変化することがランダウ理論による計算で示されている[64]。ここで、 T_m は結晶の融点、 T_0 は定数である。また、温度が結晶の融点に近づいても、1-4-4式で示されているように疑似液体層の厚さが発散せず、有限の値にとどまっている表面融解相転移は、in-complete 表面融解相転移と呼ばれている[64]。

表面融解相転移温度は、主にイオン散乱法により測定することができる[64]。イオン散乱法では、秩序だった原子列によるブロッキングやシャドウイングがイオンの散乱強度に大きな影響を与えるので、原子列が無秩序になるとそれらの効果が無くなり散乱強度が大きく変化する。従って、散乱強度の温度変化から、表面融解相転移温度と疑似液体層の厚さを求めることができる。

1-4-2. 通電効果

Si 表面研究では、試料加熱のために試料に直接電流を流す通電加熱法が用いられることが多い。この試料中を流れる電流は試料表面のステップ配列やエピタキシャル成長に大きな影響をおよぼすことが最近の研究で明らかになってきた。これら通電によって現れる効果を通電効果と呼ぶ。Si 清浄表面の中では、(111)、(001)表面での通電効果が広く研究されている。

(111)表面では、試料温度と電流方向に依存して、ステップが等間隔に配列するレギュラーの状態になったり、ステップが束になるバンチングの状態になったりすることが報告されている[65,66]。Fig.1-8 に、Latyshev 等[65]によって報告されている試料温度と電流方向に対するステップ配列の模式図を示す。また、Yamaguchi 等[67]は、 7×7 、 1×1 構造が共存する温度領域において、通電効果の電流方向依存性が3回反転することを報告している[67]。

この通電効果の起源は、電場あるいは電流による表面アドアトムの輸送現象と考えられている。アドアトムを輸送する駆動力は、試料に印加された電場の静電気力により、ある有効電荷をもった原子が輸送される効果や、試料中を流れているキャリアーと原子の衝突によって運動量が原子に伝達され原子が輸送される効果等が考えられている。また、テラス上のアドアトムの拡散と、ステップでのアドアトム捕獲率の異方性(Schwoebel 効果)、ステップ間斥力等を考慮した拡散方程式の計算機シミュレーションによって、ステップ配列が変化することはある程度説明することができる[68]。

(100)表面では、表面に現れる再構成構造の優勢分域が通電方向に依存して 2×1 再構成構造と 1×2 再構成構造の間で反転する通電効果が報告されている[66,69]。(001)と(111)表面を比較して異なる点は、(001)表面では 2×1 と 1×2 再構成構造のテラスで、アドアトムの拡散係数が異なるという点である。(001)表面では、 2×1 と 1×2 再構成構造のテラスが交互に配列しているので、拡散係数の異なるテラスが交互に並んでいることになる。この点を考慮した拡散方程式の計算機シミュレーションによって、再構成構造の優勢分域が通電方向に依存して反転することが説明されている[70]。

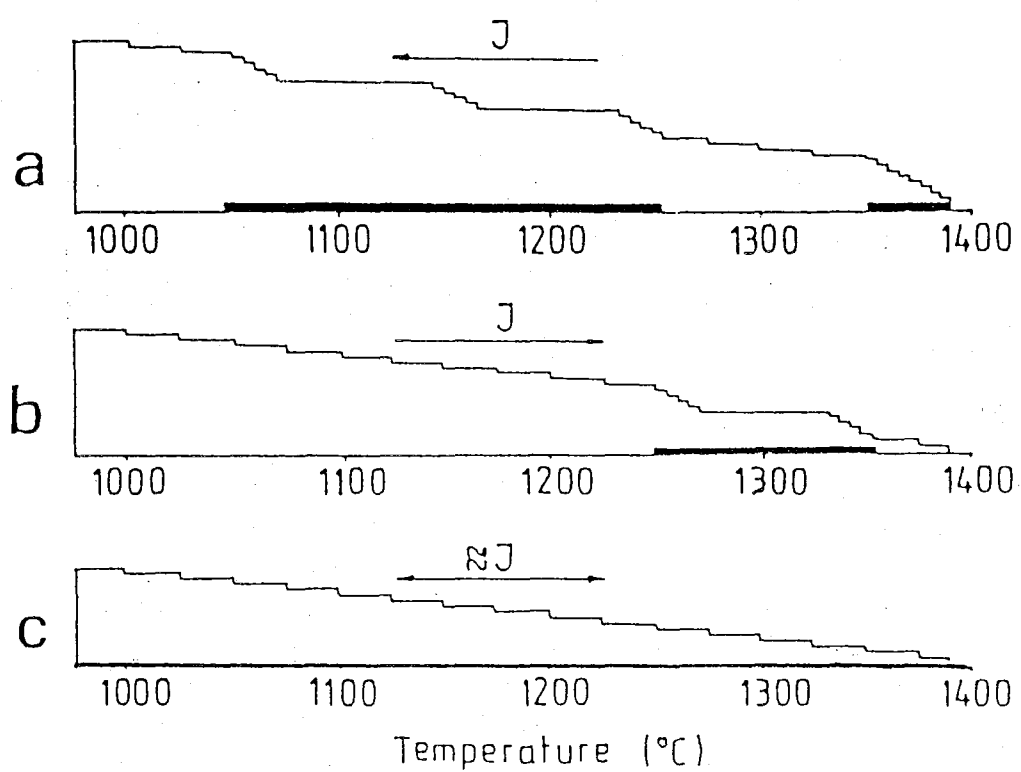


Fig.1-8 (111)表面での試料温度と通電方向に対するステップ配列の変化を示す模式図。

1-5 結晶の熱平衡形状

1-5-1 結晶全体の熱平衡形状

結晶は、熱平衡状態では、一定の体積を保ちながら、表面エネルギーを最小にするような形状をとる。この形状は、表面エネルギーが等方的ならば、単純に球形となる。しかし、現実の結晶は、表面エネルギーは等方的ではないので、熱平衡状態での形状も球形にはならない。表面エネルギーの異方性と熱平衡形状を関係づける定理は Wulff の定理として知られている[71,72]。

一般に結晶の体積は、Fig.1-9 に示したように各結晶表面での多角錐の和として、

$$V = \frac{1}{3} \sum_i h'_i A_i \quad (1-5-1)$$

と書ける。ここで、 V は結晶の体積、 h'_i は結晶内の任意にとった原点 O' から i 番目の結晶表面までの距離、 A_i は i 番目の結晶表面の面積である。体積一定の条件は $V = \text{定数}$ として表される。また、さらに各結晶表面の面積の間には、多角形が閉じた図形であることから、

$$\sum_i A_i \bar{n}_i = 0 \quad (1-5-2)$$

という条件が付いている。ここで \bar{n}_i は i 番目の結晶表面での外向きの法線方向単位ベクトルである。また、結晶の表面エネルギーは、

$$\Phi = \sum_i \gamma_{(i)} A_i \quad (1-5-3)$$

と書ける。ここで、 Φ は表面エネルギー、 $\gamma_{(i)}$ は i 番目の結晶表面での単位面積当たりの表面エネルギーである。従って、1-5-1 式と 1-5-2 式で表される条件付きの表面エネルギーの極小点を求めるには、ラグランジュ未定係数法により、1-5-1 式、1-5-2 式にラグランジュ未定係数に相当する λ とベクトル \bar{b} を用いた次の式、

$$\sum_i (\gamma_{(i)} - \lambda h'_i - \bar{b} \cdot \bar{n}_i) A_i + 3\lambda V \quad (1-5-4)$$

が極小となる点を求めればよい。この極小点は、1-5-4 式を各 A_i で微分した係数が 0 になる点であるので、各 i 番目の表面に対して

$$(\gamma_{(i)} - \lambda h'_i - \bar{b} \cdot \bar{n}_i) = 0 \quad (1-5-5)$$

が満たされればよい。従って、

$$\gamma_{(i)} = \lambda h'_i + \bar{b} \cdot \bar{n}_i \quad (1-5-6)$$

となる。ここで改めて

$$h_i = h'_i + \frac{\bar{b} \cdot \bar{n}_i}{\lambda} \quad (1-5-7)$$

と置き直すと

$$\gamma_{(i)} = \lambda h_i \quad (1-5-8)$$

となり、Wulff の定理の関係式

$$\frac{h_1}{\gamma_{(1)}} = \frac{h_2}{\gamma_{(2)}} = \dots = \frac{h_i}{\gamma_{(i)}} = \text{const.} \quad (1-5-9)$$

が導かれる。ここで、 h_i は、Fig.1-9 からわかるように、はじめに選んだ原点より $-\bar{b}/\lambda$ だけずれた原点 O から各表面に下した垂線の長さに相当する。

表面エネルギー γ の \bar{n} 依存性が既知の時に、実際に Wulff の定理を用いて熱平衡形状を作図するには、Fig.1-10 に示したように、原点からそれぞれ \bar{n} 方向の長さ $\gamma(\bar{n})$ の位置に点をうち、それらを結んだ図形を描く。この図形を γ プロットと呼ぶ。そして、その γ プロット上の点から、 \bar{n} に垂直に線（図としては点線）を引く。それをすべての \bar{n} 方向に対して行くと、内接する包絡面として熱平衡形状が得られる。実際の結晶では、Fig.1-10 に B_1, B_2 で示したように、対称性の高い方位で γ プロットはうち向きのカスプ（特異点）を示す。もし、このカスプが十分鋭いものであれば、結晶の熱平衡形状はこの特異点に相当する平面だけで囲まれた多面体となる。

また、このような平面同士が交わる点（Fig.1-10 に C で示した）と原点を直径とする円を描くと、その円は円の性質より B_1, B_2 上も通過する。この図からわかるように、 B_1, B_2 の間の方位では、その方位の γ プロットが円の中に入っていれば、 γ プロット上から方位に垂直に引いた線は点 C の内側を通るのでその表面は熱平衡形状で平坦な表面として現れ、入っていないければ平坦な表面として現れない。一方、 γ プロットがこの円の中に入っていないような方位の広い表面を、平均の面方位を保ったまま熱平衡状態にすると、その表面は、 B_1, B_2 点に相当する平面の hill and valley 構造を形成する。Fig.1-11(a) に方位 \bar{n}_0 の平坦な表面、(b) に hill and valley 構造の表面の模式図を示す。 \bar{n}_0 方向の γ プロットが、上で述べたような円の中に入っていない場合には(a)のような平坦な表面が現れず、(b)のように B_1, B_2 の表面が交互に現れる hill and valley 構造が形成される。また、(b)の左側にベクトルで示したように、 B_1, B_2 表面の面積比は、 \bar{n}_0 の方位の変化と共に、

$$A_0 \bar{n}_0 = A_{b_1} \bar{n}_{b_1} + A_{b_2} \bar{n}_{b_2} \quad (1-5-10)$$

を満たすように変化する。

1-5-2 微斜面の熱平衡形状

前節で述べたように、 B_1, B_2 特異点の間の方位は、Fig.1-10 で OC を直径とする円の中に入っていないければ hill and valley 構造を形成するが、円の中に入っていれば平坦な表面が現れる。Fig.1-12 に示すように、特異点近傍の方位の表面も同様に、特異点のカスプが十分鋭く円の中に入らなければ hill and valley 構造、カスプが鈍くて円の中に入れば連続的に角度が変化する微斜面が形成される。連続的に角度が変化する微斜面の形状も、表面エネルギーのオフアングル θ 依存性 $\gamma(\theta)$ が既知ならば、Wulff の定理から求めることができる。

Fig.1-13 に示すように原点から特異点の方向に z 軸をとり、それに垂直な方向に x 軸をとる。ある θ で、 $\gamma(\theta)$ 点を通り、原点と $\gamma(\theta)$ を結ぶ方向に垂直な直線を考える。この直線は、

$$z - \gamma(\theta)\cos\theta = -\tan\theta(x - \gamma(\theta)\sin\theta) \quad (1-5-11)$$

と表される。ここで、 x を固定し θ を変数として z の極小値を求める。そのために 1-5-11 式を θ で微分し 0 と等しいとおくと、

$$\frac{\partial z}{\partial \theta} = \frac{1}{\cos^2\theta} (\dot{\gamma}(\theta)\cos\theta - x + \gamma(\theta)\sin\theta) = 0 \quad (1-5-12)$$

が得られる。この式より、 x は、

$$x = \dot{\gamma}(\theta)\cos\theta + \gamma(\theta)\sin\theta \quad (1-5-13a)$$

となる。1-5-13a 式を 1-5-11 式に代入することにより、 z は、

$$z = -\dot{\gamma}(\theta)\sin\theta + \gamma(\theta)\cos\theta \quad (1-5-13b)$$

となる。ここで、

$$\frac{d\theta}{d\tan\theta} = \cos^2\theta \quad (1-5-14)$$

の関係を用いると、1-5-13a、b 両式は、

$$x = \frac{d}{d\tan\theta} \left(\frac{\gamma(\theta)}{\cos\theta} \right) \quad (1-5-15a)$$

$$z = \frac{\gamma(\theta)}{\cos\theta} - \tan\theta \frac{d}{d\tan\theta} \left(\frac{\gamma(\theta)}{\cos\theta} \right) \quad (1-5-15b)$$

となる。ここで、 $\gamma(\theta)/\cos\theta$ は、微斜面を平坦な表面 ($\theta=0$) へ投影した時の単位面積あたりの表面エネルギーになっている。そこで、今この表面エネルギーを

$$\frac{\gamma(\theta)}{\cos\theta} = \gamma_0 + \gamma_1 \tan\theta + \gamma_3 \tan^3\theta \quad (1-5-16)$$

と仮定する。右辺の第一項は平坦な表面の表面エネルギー、第二項はステップの生成エネルギー、第三項はステップ間相互作用エネルギーを表している。1-5-16 式については、後で再び述べる。1-5-16 式を 1-5-15a、b 両式に代入すると

$$x = \gamma_1 + 3\gamma_3 \tan^2\theta \quad (1-5-17a)$$

$$z = \gamma_0 + 2\gamma_3 \tan^3\theta \quad (1-5-17b)$$

となる。これらの式から、 $\tan\theta$ を消去することにより、微斜面の形状として

$$z = \gamma_0 - \frac{2}{3\sqrt{3}\gamma_3} (x - \gamma_1)^3 \quad (1-5-18)$$

が得られる。円筒穴内面では真空と結晶が逆になるので、Fig.1-14 に示したような形状の微斜面が現れる (Fig.1-14 の座標軸の取り方は、Fig.1-13 とは異なる)。

先ほど、微斜面を平坦な表面 ($\theta=0$) へ投影した時の単位面積あたりの表面エネルギーを 1-5-16 式と仮定した。1-5-16 式の第一項は特異点に相当する表面の表面エネルギーを表している。第二項は、ステップ生成エネルギーを表している。オフアングル θ の表面には、ステップ高さを h とすると、単位面積あたり $\tan\theta/h$ 個のステップが存在している。ステップに沿った単位長さあたりのステップエネルギーを B とおくと、ステップ生成エネルギーは $B \cdot \tan\theta/h$ となる。従って、1-5-16 式の γ_1 は、

$$\gamma_1 = \frac{B}{h} \quad (1-5-19)$$

と表される。ステップエネルギー B の温度依存性は、非等方的な相互作用を仮定し

たイジング模型による計算によって、

$$B(T) = B(0) - \frac{kT}{a_p} \ln \left(\coth \frac{\varepsilon}{2kT} \right) \quad (1-5-20)$$

であることが報告されている[73]。ここで ε はキंकエネルギー、 a_p はステップに沿った方向のキंक間の最小距離である。

1-5-16 式の第三項は、ステップ間相互作用エネルギーを表している。ステップ間相互作用には、ステップ端での弾性的な格子歪みによる相互作用と、ステップに形成された双極子による相互作用が知られている。いずれの相互作用でも、そのエネルギーの大きさはステップ間隔の二乗に反比例することが報告されている[74]。ステップ間隔は $h/\tan\theta$ で表されるので、ステップ間相互作用係数を A とおくと、単位面積あたりのステップ間相互作用エネルギーは、 $A \cdot \tan^3\theta/h^3$ となる。従って、1-5-16 式の γ_3 は、

$$\gamma_3 = \frac{A}{h^3} \quad (1-5-21)$$

と表される。 γ_3 の温度依存性は、高温でのキंकの生成を考慮すると、

$$\gamma_3(T) = \frac{\pi^2 kT b^2(T)}{24 a_p h^3} \left[1 + \left\{ 1 + \frac{4A a_p}{kT b^2(T)} \right\}^{\frac{1}{2}} \right]^2 \quad (1-5-22)$$

となることが報告されている[73]。ここで、 $b^2(T)$ は、

$$\frac{b^2(T)}{a_n^2} = \frac{2z_0}{(1-z_0)^2} \quad (1-5-23)$$

$$z_0 = \exp \left(-\frac{\varepsilon}{kT} \right)$$

で定義される量である。 a_n はキंकでのステップに垂直な方向の最小距離である。

1-5-22 式は、温度が低いときは、

$$\gamma_3 = \frac{\pi^2 A}{6h^3} \quad (1-5-24)$$

となり、1-5-21 式と類似した形になる。

1-5-19 式と 1-5-21 式を、1-5-18 式に代入すると、

$$z = \gamma_0 - \frac{2}{3\sqrt{3}} \cdot A^{\frac{1}{2}} h^{\frac{3}{2}} \left(x - \frac{B}{h} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1-5-25)$$

となる。また、Fig.1-14 に示したように座標軸の原点を微斜面がはじまる位置にとり、両辺を $2/3$ 乗すると

$$z^{\frac{2}{3}} \approx A^{\frac{1}{3}} h \cdot x \quad (1-5-26)$$

の関係が導かれる。この関係は γ_3 に 1-5-21 式の代わりに 1-5-24 式を用いても変わらない。

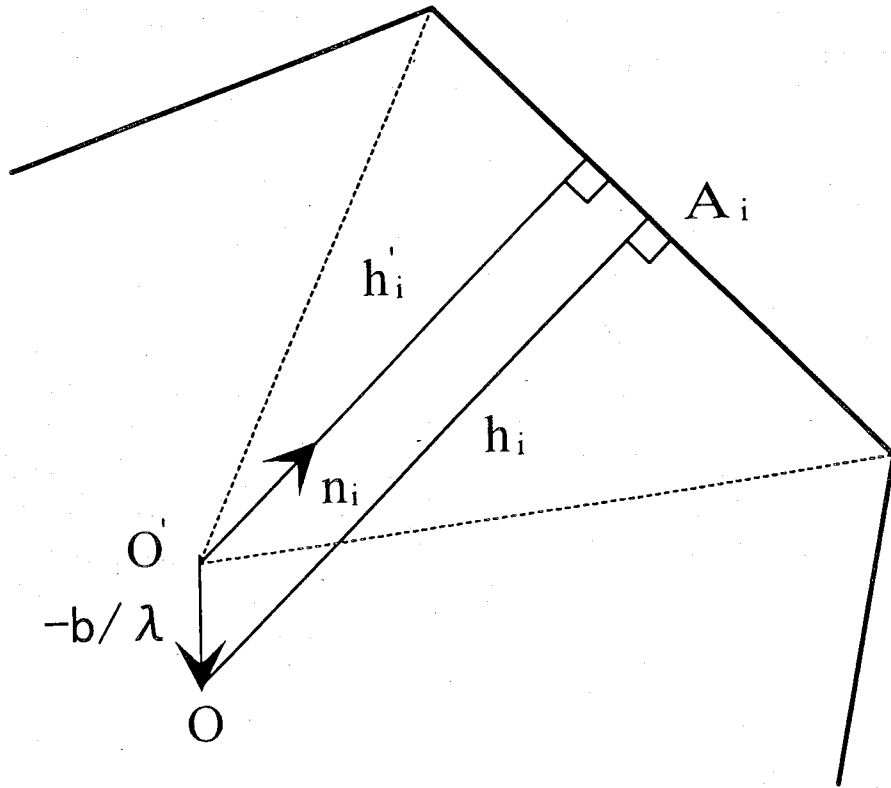


Fig.1-9 熱平衡形状の結晶の模式図。結晶の体積は、各結晶表面での多角錐の和として求められる。

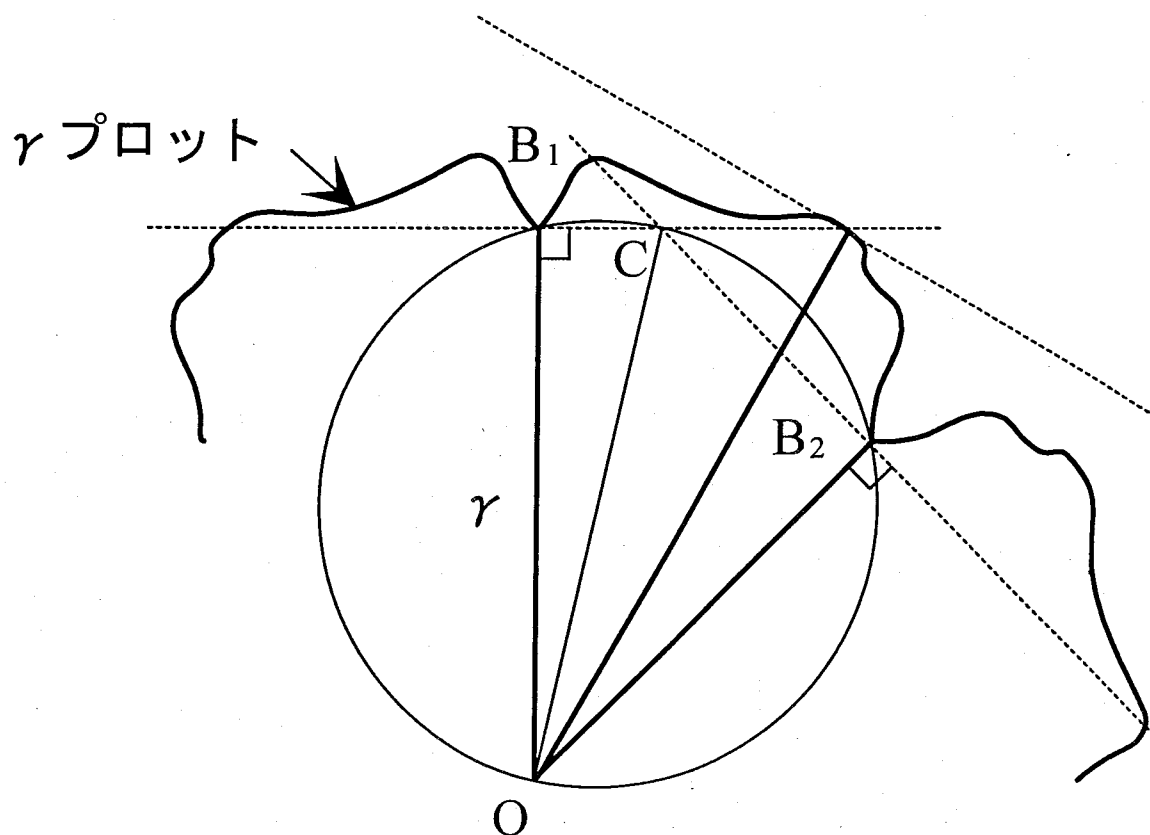


Fig.1-10 γ プロットから、熱平衡形状を求める過程を示す模式図。

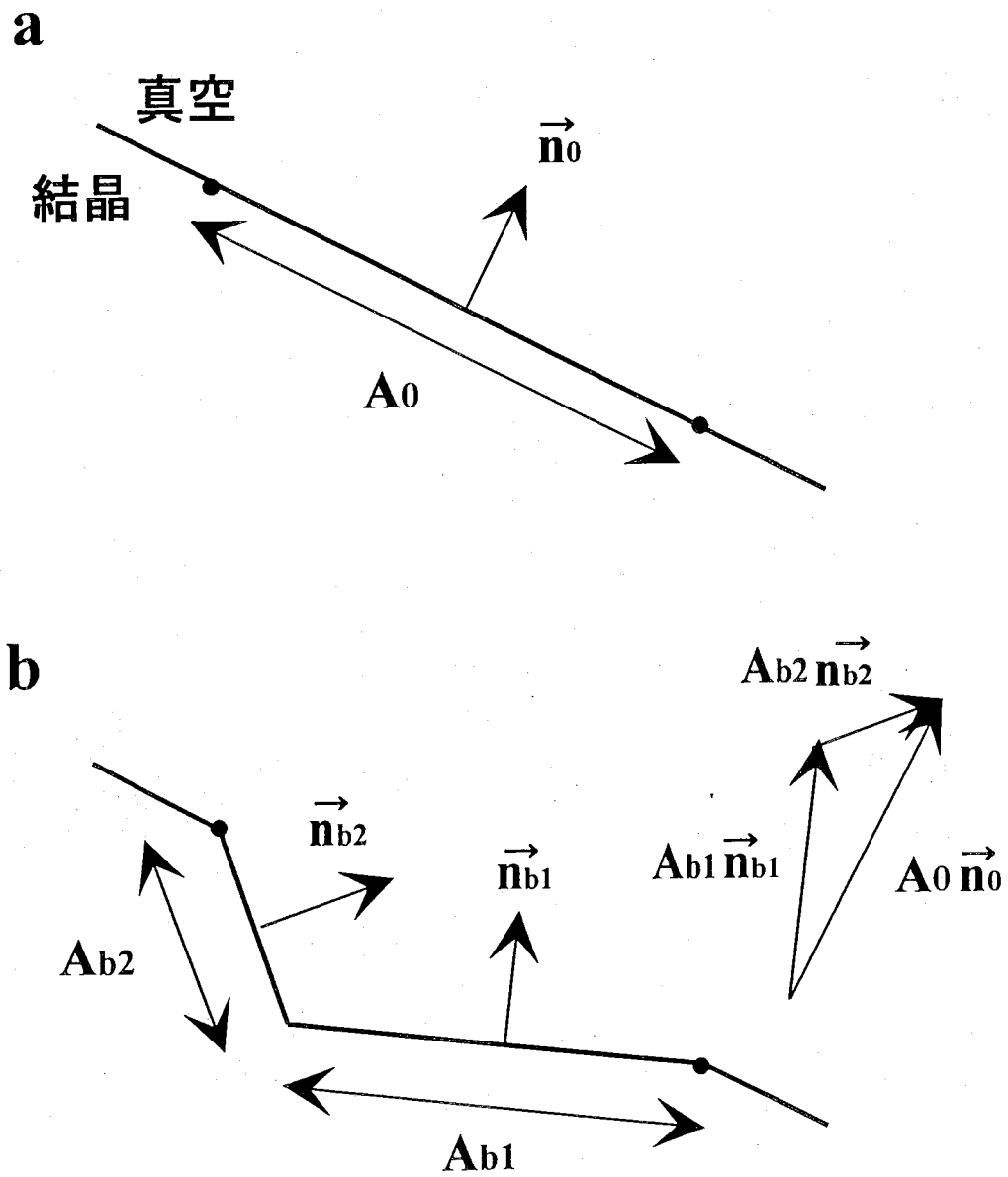


Fig.1-11 (a)方位 \vec{n}_0 の平坦な表面、(b)hill and valley 構造の表面の模式図。

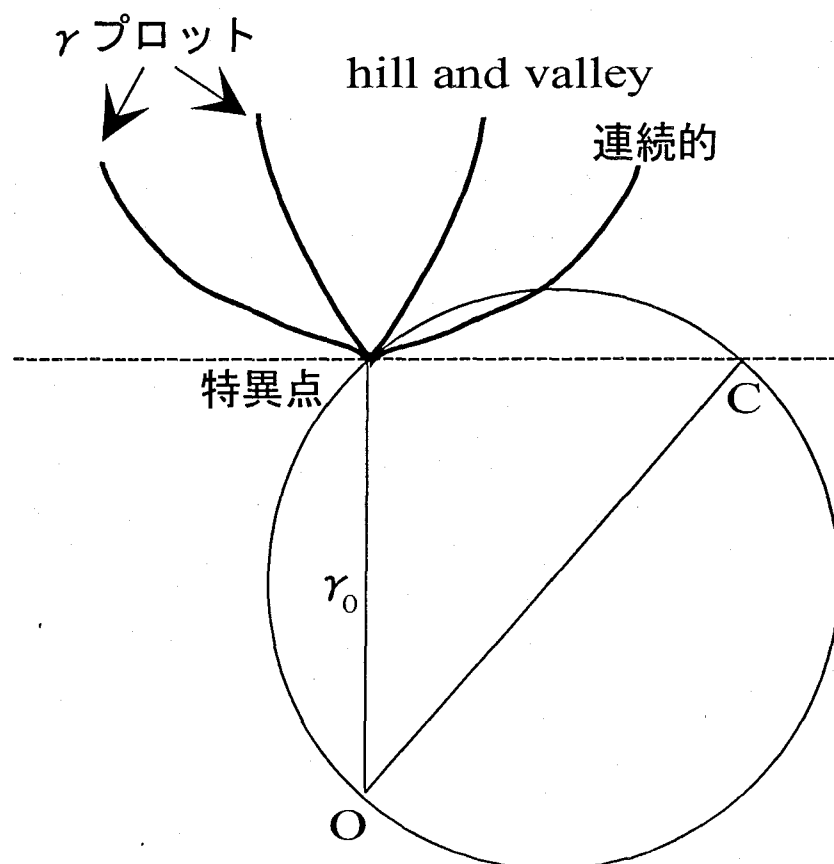


Fig.1-12 特異点近傍の方位での γ プロットの模式図。特異点のカスポが十分鋭く円の中に入らなければ hill and valley 構造、カスポが鈍くて円の中に入れば連続的に変化する微斜面が形成される。

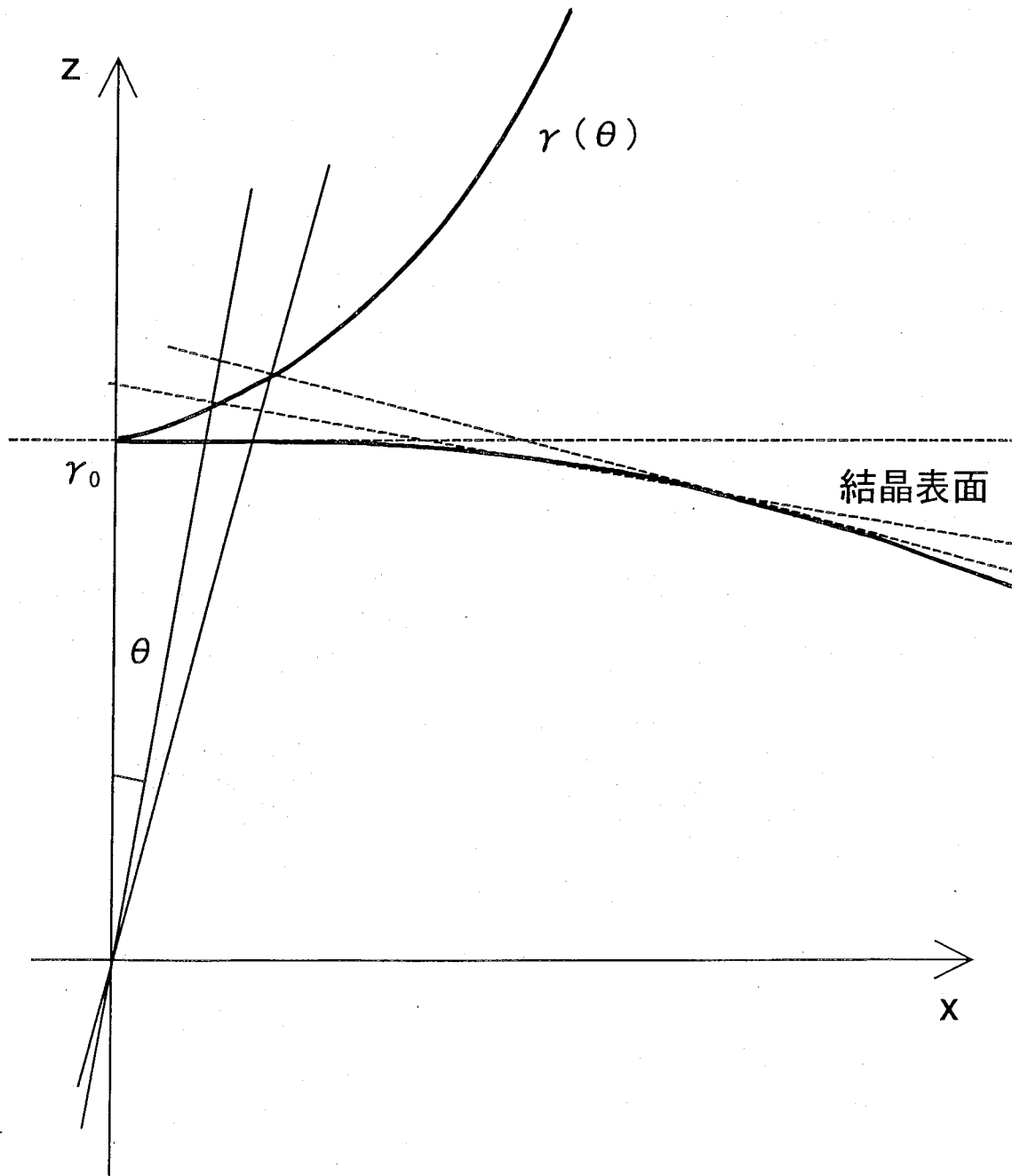


Fig.1-13 特異点近傍の方角で、 r プロットから熱平衡形状を求める過程を示す模式図。

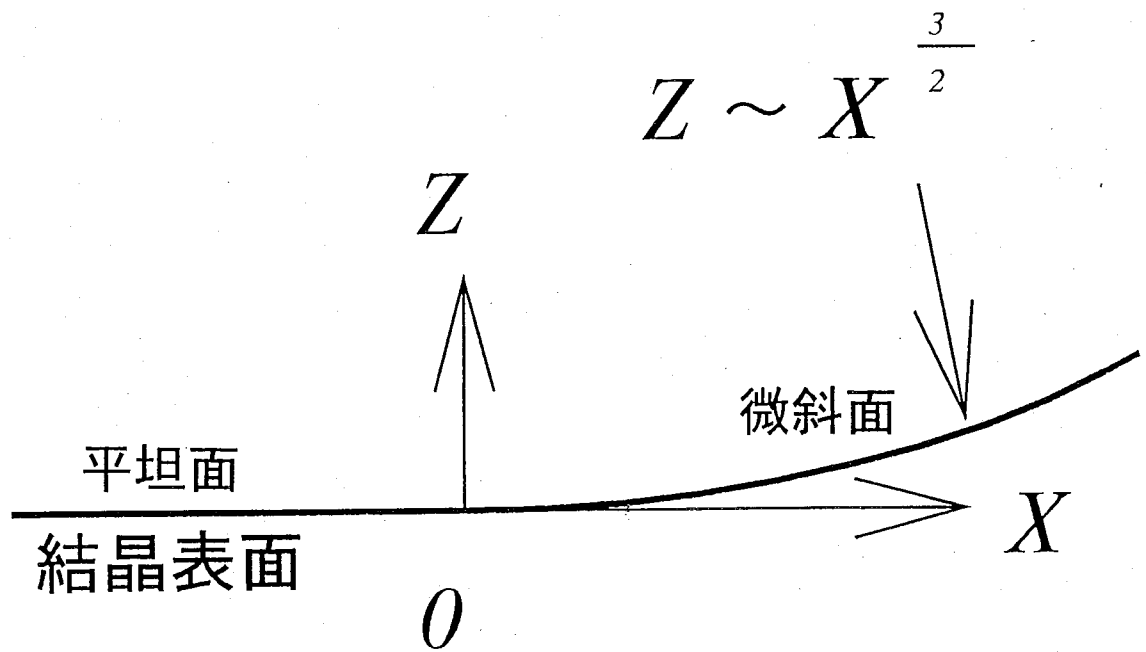


Fig.1-14 連続的に変化する微斜面の熱平衡形状を示す模式図。熱平衡形状では、 $z \approx x^{\frac{3}{2}}$ となる。

1-6 本研究の目的

以上、本研究に関連する研究を概観したが、本研究開始当初は高指数表面や微斜面に関する研究は少なく、多くの未解決の問題も含まれていた。また、将来そのような表面を基盤として新物質、ナノ構造を構築しようとする応用面を考えても、それらの表面の基礎的研究は大変有用である。

本研究では、まず円筒穴内面を利用した REM-RHEED 観察により、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 001 \rangle$ 晶帯軸に属するすべての方位の表面を超高真空中で同時に *in-situ* 観察し、平坦な表面として現れる表面の面指数を決定することを第一の目的とした。この際、平坦な表面の間の方位にある領域がどのような構造になっているかを調べることも重要な目的としている。次に、これらの観察に基づき平坦な表面の微斜面の領域でのステップ配列構造と、そのステップ配列構造の通電方向による変化を観察する。さらに平坦な表面として現れた興味ある高指数表面について表面再構成構造を調べ、なぜ表面エネルギーが低いのかを探る。また、平坦な表面として現れた高指数表面の表面構造の高温での変化等を調べる。これらのことによって、Si 清浄表面を幅広く理解することを最終的な目的としている。

1-7 本論文の構成

本論文は、清浄なシリコンの微斜面および高指数表面の構造および構造相転移についての研究をまとめたものである。本論文は、本章を含む7つの章により構成されている。以下に各章の概要を述べる。

第1章では、本研究の背景と本研究に関連した研究について述べ、Si 微斜面、高指数表面研究の重要性を示した。また、本研究の目的を述べ、研究の位置づけを行った。

第2章では、実験手法の REM-RHEED 法、TEM-TED 法、STM 法の原理について述べる。また、本研究で用いた実験装置である超高真空電子顕微鏡と STM の特徴と試料作成方法について述べる。

第3章では、円筒穴内面を用いて行った $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 001 \rangle$ 晶帯軸表面の REM-RHEED 観察の結果をまとめて述べる。

第4章では、低指数表面と、第3章で平坦な表面として現れることが見いだされた高指数表面について、それらの微斜面のステップ構造、通電効果について述べる。

第5章では、比較的多くの研究が行われている高指数表面である(113)表面と、第3章で平坦な表面として現れることが見いだされた高指数表面である(5512)、(hhm) 表面を TED 法、STM 法により観察し、その表面構造を解析した結果について述べる。

第6章では、第3章で見いだされた高指数表面について、高温でのラプニング転移を観察した結果を述べる。

最後に第7章では、本研究で得られた成果のまとめと考察を述べる。また、本研究の今後の課題と展望について述べる。

Reference

- [1] B.Z. Olshanetsky, and V.I. Mashanov, *Surf.Sci.* 111 (1981) 414.
- [2] J.M. Gibson, M.L. McDonald, and F.C. Unterwald, *Phys.Rev.Lett.* 55 (1985) 1765.
- [3] 表面科学入門, 小間 篤, 八木 克道, 塚田 捷, 青野 正和 編著, 丸善 1994.
- [4] K.C. Pandey, *Phys.Rev.Lett.* 47 (1981) 1913.
- [5] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, and S. Takahashi, *J.Vac.Sci.Technol.* A3 (1985) 1502.
- [6] 固体表面の物理 表面新物質相, 吉森 昭夫, 村田 好正, 八木 克道, 学会出版センター 1992.
- [7] R.S. Becker, J.A. Golovchenko, G.S. Higashi, and B.S. Swartzentruber, *Phys.Rev.Lett.* 57 (1986) 1020.
- [8] Y.-N. Yang, and E.D. Williams, *Phys.Rev.* B51 (1995) 13238.
- [9] 表面・界面の電子状態, 小間 篤 編, 丸善 1997.
- [10] Y. Yamamoto, *Surf.Sci.* 313 (1994) 155; and references there in.
- [11] A.I. Shkrebtii, C.M. Bertoni, R. Del Sole, and B.A. Nesterenko, *Surf.Sci.* 239 (1990) 227.
- [12] W.E. Packard, and J.D. Dow, *J.Appl.Phys.* 81(2) (1997) 994.
- [13] B.Z. Olshanetsky, A.E. Solovyov, A.E. Dolbak, and A.A. Maslov, *Surf.Sci.* 306 (1994) 327.
- [14] Y.N. Yong, and E.D. Williams, *J.Vac.Sci.Technol.* A8 (1990) 2481.
- [15] Y. Uchida, in: *Reflection High-Energy Electron Diffraction and Reflection Imaging of Surfaces*, Eds. P.K.Larsen, and P.J.Dobson, (Plenum, New York, 1988) p303.
- [16] T.T. Tsong, H.M. Lin, and D.L. Feng, *Phys.Rev.* B36 (1987) 4446.
- [17] X. Hu, E.G. Wang, and Y. Xing, *Appl.Surf.Sci.* 103 (1996) 217.
- [18] A.A. Baski, and L.J. Whitman, *Phys.Rev.Lett.* 74 (1995) 956.
- [19] A.A. Baski, S.C. Erwin, and L.J. Whitman, *Science* 269 (1995) 1556.
- [20] S.C. Erwin, A.A. Baski, and L.J. Whitman, *Phys.Rev.Lett.* 77 (1996) 687.
- [21] J. Wasserfall, and W. Ranke, *Surf.Sci.* 315 (1994) 227.
- [22] M. Hanbucken, B. Röttger, and H. Neddermeyer, *Surf.Sci.* 331-333 (1995) 1028.
- [23] J.M. Bermond, J.J. Metois, X. Egea, and F. Floret, *Surf.Sci.* 330 (1995) 48.
- [24] D.J. Eaglesham, A.E. White, L.C. Feldman, N. Moriya, and D.C. Jacobson, *Phys.Rev.Lett.* 70 (1993) 1643.
- [25] D.M. Follstaedt, *Appl.Phys.Lett.* 62 (1993) 1116.
- [26] M. Tomitori, K. Watanabe, M. Kobayashi, F. Iwawaki, and O. Nishikawa, *Surf.Sci.* 301 (1994) 214.
- [27] Y.N. Yong, E.D. Williams, R.L. Park, N.C. Bartelt, and T.L. Einstein, *Phys.Rev.Lett.* 64 (1990) 2410.
- [28] M.J. Hadley, S.P. Tear, B. Rottger, and H. Neddermeyer, *Surf.Sci.* 280 (1993) 258.
- [29] S. Song, and S.G.J. Mochrie, *Phys.Rev.* B51 (1995) 10068; *Phys.Rev.Lett.* 73 (1994) 995.
- [30] Y.R. Xing, J.P. Zhang, J.A. Wu, C.Z. Liu, and C.H. Wang, *Surf.Sci.Lett.* 232 (1990) L215.
- [31] J. Knall, J.B. Pethica, J.D. Todd, and J.H. Wilson, *Phys.Rev.Lett.* 66 (1991) 1733.
- [32] J. Schreiner, K. Jacobi, and W. Selke, *Phys.Rev.* B49 (1994) 2706.
- [33] J.Dabrowski, H.-J. Mussig, and G. Wolff, *Phys.Rev.Lett.* 73 (1994) 1660; *Surf.Sci.* 331-333 (1995) 1022.
- [34] H. Sakama, D. Kanimatsu, M. Kageshima, and A. Kawazu, *Phys.Rev.* B53 (1996) 6927.

- [35] W. Ranke, *Phys.Rev.* B41 (1990) 5243.
- [36] J. Wang, A.P. Horsfield, D.G. Pettifor, and M.C. Payne, *Phys.Rev.* B54 (1996) 13744.
- [37] D.M. Bird, L.J. Clarke, R.D. King-Smith, M.C. Payne, I. Stich, and A.P. Sutton, *Phys.Rev.Lett.* 69 (1990) 3785.
- [38] U. Meyer, P. Althainz, and K. Jacobi, *Surf.Sci.* 251-252 (1991) 607.
- [39] J. Wei, E.D. Williams, and R.L. Park, *Surf. Sci.* 250 (1991) L368.
- [40] H. Tanaka, T. Yokoyama, and I. Sumita, *Appl.Surf.Sci.* 76 (1994) 340.
- [41] H. Hibino, and T. Ogino, *Surf.Sci.* 357 (1996) 102; *Phys.Rev.* B53 (1996) 15682.
- [42] D.Y. Noh, K.S. Liang, Y. Hwu, and S. Chandavarkar, *Surf.Sci.* 326 (1995) 455.
- [43] R.J. Phaneuf, and E.D. Williams, *Phys.Rev.* B41 (1990) 2991.
- [44] J. Wei, X.-S. Wang, J.L. Goldberg, N.C. Bartelt, and E.D. Williams, *Phys.Rev.Lett.* 68 (1992) 3885.
- [45] H. Hibino, and T. Ogino, *Phys.Rev.Lett.* 72 (1994) 657.
- [46] R.J. Phaneuf and E.D. Williams, *Phys.Rev.* B41 (1990) 2991.
- [47] H. Hibino, T. Fukuda, M. Suzuki, Y. Homma, T. Sato, M. Iwatsuki, K. Miki, and H. Tokumoto, *Phys.Rev.* B47 (1993) 13027.
- [48] E.D. Williams, R.J. Phaneuf, J. Wei, N.C. Bartelt, and T.L. Einstein, *Surf.Sci.* 294 (1993) 219.
- [49] D.J. Chadi, *Phys.Rev.Lett.* 59 (1987) 1691.
- [50] C.C. Umbach, M.E. Keeffe, and J.M. Blakely, *J.Vac.Sci.Technol.* B9(2) (1991) 721.
- [51] E. Pehlke, and J. Tersoff, *Phys.Rev.Lett.* 67 (1991) 1290.
- [52] T. Nakayama, Y. Tanishiro, and K. Takayanagi, *Jpn.J.Appl.Phys.* 26 (1987) L280.
- [53] H. Tokumoto, K. Miki, and K. Kajimura, *J. Crystal Growth* 99 (1990) 1329.
- [54] H. Tochiara, W. Shimada, M. Itoh, H. Tanaka, M. Udagawa, and I. Sumita, *Phys.Rev.* B45 (1992) 11332.
- [55] K. Yagi, A. Yamanaka, H. Sato, M. Shima, H. Ohse, S. Ozawa, and Y. Tanishiro, *Prog.Theor.Phys.Suppl.* 106 (1991) 303.
- [56] W. Shima, and H. Tochiara, *Surf.Sci.* 331 (1994) 107.
- [57] 長谷川 剛, 東京工業大学博士論文 (1997).
- [58] K. Sakamoto, K. Miki, and T. Sakamoto, *J. Crystal Growth* 99 (1990) 510.
- [59] H. Yamaguchi, and K. Yagi, *Surf.Sci.* 298 (1993) 408.
- [60] R.M. Tromp, (1992) private communication.
- [61] M. Den Nijs, in: *THE CHEMICAL PHYSICS OF SOLID SURFACES Vol 7*, Eds. D.A.King, and D.P.Woodruff, (Elsevier, Amsterdam, 1994) p115.
- [62] 表面における理論Ⅱ 吸着と動的過程, 塚田 捷 編, 丸善 1995.
- [63] K. Kern, in: *THE CHEMICAL PHYSICS OF SOLID SURFACES Vol 7*, Eds. D.A.King, and D.P.Woodruff, (Elsevier, Amsterdam, 1994) p291; and references there in.
- [64] J.W.M. Frenken, and H.M. van Pinxteren, in: *THE CHEMICAL PHYSICS OF SOLID SURFACES Vol 7*, Eds. D.A.King, and D.P.Woodruff, (Elsevier, Amsterdam, 1994) p259.
- [65] A.V. Latyshev, A.L. Aseev, A.B. Krasilnikov, and S.I. Stenin, *Surf.Sci.* 213 (1989) 157.
- [66] A. Yamanaka, N. Ohse, H. Kahata, and K. Yagi, in: *The Structure of Surfaces 3*, Eds. S.Y. Tong, M.A. Van Hove, K. Takayanagi, and X.D. Xie, (Springer-Verlag, Berlin, 1991) p502.
- [67] H. Yamaguchi, and K. Yagi, *Surf.Sci.* 287/288 (1993) 820.
- [68] A. Natori, *Jpn.J.Appl.Phys.* 33 (1994) 3538.
- [69] T. Abukawa, S. Kono, and T. Sakamoto, *Jpn.J.Appl.Phys.* 28 (1989) L303.
- [70] A. Natori, H. Fujimura, and M. Fukuda, *Appl.Surf.Sci.* 60/61 (1992) 85.

第1章

- [71] S. Toshev, in: Crystal Growth: an introduction, Ed. P.Hartman, (North Holland, 1973) p328.
- [72] 結晶成長, 大川 章哉, 裳華房 1977.
- [73] E.D. Williams, and N.C. Bartelt, in: Physical Structure, Ed. W.N. Unertl, (Elsevier, Amsterdam, 1996) p51.
- [74] T.L. Einstein in: Physical Structure, Ed. W.N. Unertl, (Elsevier, Amsterdam, 1996) p577.

第2章 実験方法

本研究においては、1-2 節で述べた種々の表面研究手法の内、超高真空電子顕微鏡を用いた REM-RHEED 法、TEM-TED 法、および超高真空 STM 法を用いた。2-1 節で 3 つの実験手法の特徴を概観し、2-2 節で具体的な装置の特徴を述べ、2-3 節で試料作製について述べる。

2-1 実験手法

2-1-1 REM-RHEED 法

REM-RHEED 法とは、電子線を試料表面にすれすれの角度($\theta \sim 10^{-2}$ rad)で入射させ、表面で反射、回折されて出てきた電子線で、電子顕微鏡像(REM 像)と電子回折図形(RHEED 図形)を得る方法である。その模式図を Fig.2-1 に示す。表面で反射された電子線は、電子レンズによって、レンズの後焦平面の位置に RHEED 図形をつくる。この RHEED 図形には、黒丸で示したバルクからの回折点だけでなく、白丸で示した表面構造からの回折点も現れる。また、回折点が現れている部分と試料によって影になっている部分の境界をシャドーエッジと呼ぶ。RHEED 図形の中の回折点を絞りで選んで結像すると、レンズの像面の位置に REM 像が得られる。

REM-RHEED 法で用いる試料はバルク試料で良いので、透過法のような薄膜試料を作成する必要がなく、試料準備は比較的容易である。しかし、電子線を表面にすれすれの角度で入射させるため、観察する表面には、かなりの平坦性が要求される。

Fig.2-2 に REM-RHEED 法での電子線と試料の位置関係を表す(a)実空間と(b)逆空間の模式図を示す。REM-RHEED 法では、試料表面にすれすれの角度で電子線を入射するために、逆空間では、エワルド球(ES)と 0 次の逆格子ロッド列の交点は円弧状に並ぶ。従って、RHEED 図形では、0 次の Laue ゾーンの回折点は鏡面反射を含めて円弧になる。また、高次の逆格子ロッド列(図では 1/n th 等と書かれている)は、(b)に示したように、0 次の逆格子ロッドより大きい散乱ベクトル(G)の位置でエワルド球と交わるので、RHEED 図形では、0 次の Laue ゾーンよりも外側に高次の Laue ゾーンの回折点円弧状に現れる。

REM-RHEED 法では、試料表面にすれすれの角度で電子線を入射するために、用いる電子線の運動量は大きいにもかかわらず、その表面垂直方向の成分は非常に小さい。従って、電子線は試料内部に深く進入せず表面近傍で反射され、表面構造に非常に敏感な電子顕微鏡像あるいは電子回折図形が得られる。例えば、表面上に存在する原子層高さのステップの上段側と下段側のテラスで反射された電子線の間位相差は、透過法の場合と比較して、非常に大きな値になる。よって、REM 像では原子層程度の高さのステップでも明瞭なフレネルコントラストを示すので容易に観察することができる[1]。また、そのコントラストからステップの段差の上下関係も知ることができる[2]。また、RHEED 強度は電子線の入射角によって敏感に変化するので、表面垂直方向の表面格子歪(例えば、ステップの周りの歪)も検出できる。その他にも、表面上の分域や分域境界等、表面の 2 次元構造を観察することができる[2]。

Fig.2-1 に示した幾何学的な配置からわかるように、後述する TEM 像とは異なり、

REM 像では入射電子線に平行な方向には、40~50 倍の像の寸づまりが生じる。従って、入射電子線に平行な方向の分解能は極めて悪い。また、正焦点の位置は像中で一つの線上に限られてしまう。入射電子線に垂直な方向の分解能も、透過法よりやや落ちる。これは、REM-RHEED 法では電子が表面近傍を通過する際、表面プラズモンを励起して電子のエネルギー幅が広がるので、色収差によって像がぼやけることによる。

REM-RHEED 法には、像の寸づまりや高分解能観察が困難であるという欠点が存在する。しかし、バルク試料についてステップや分域等の表面構造評価を広い表面領域について容易に行うことができる。その上、高温での観察を含め、その評価能力を利用していろいろな表面上の動的過程をリアルタイムで観察できるという利点を有する。従って、本研究の課題である様々な高指数表面の構造や動的過程を調べる手法としては最適なものである。

2-1-2 TEM-TED 法

TEM-TED 法は、電子線を試料に垂直に入射し、試料を透過してきた電子線で、電子顕微鏡像(TEM 像)と電子回折図形(TED 図形)を得る方法である。TEM-TED 法には、2つの表面観察法がある[3]。1つは、薄膜に垂直に電子線を入射して、薄膜表面を観察するプランビュー法と呼ばれる方法である。プランビュー法は、薄膜試料を上面から観察する手法で、電子線はバルク構造からの回折に加えて薄膜の表と裏の2つの表面層で弱い回折をうける。もう1つは、薄膜試料の縁の断面を観察するプロファイル法と呼ばれる手法である。プロファイル法では、断面の表面構造の原子列の電子線入射方向に沿った投影像が観察される。

本研究で用いたプランビュー法についての模式図を Fig.2-3 に示す。薄膜を透過する時にその表面で回折された電子線は、レンズの後焦平面の位置で TED 図形をつくる。TED 図形には、黒丸で示したバルクからの回折点と、白丸で示した表面構造からの回折点が見れる。しかし、表面層での電子線の回折は表と裏の2回だけなので、表面構造からの回折点は非常に弱い。従って、表面構造からの回折点を観察するためには、バルク内での非弾性散乱によるバックグラウンドを下げるために、薄膜の厚さを数 10nm 以下にする必要がある。この TED 図形の中の回折点を絞りで選んで結像すると、レンズの像面の位置に TEM 像が得られる。一般に、0 波(透過波)を用いて結像した TEM 像を明視野像、それ以外の回折波を用いて結像した TEM 像を暗視野像と呼ぶ。

Fig.2-4 に TEM-TED 法での電子線と試料の位置関係を表す(a)実空間と(b)逆空間の模式図を示す。TEM-TED 法では、試料表面に垂直に電子線を入射するので、逆空間では、エワルド球(ES)は、ほぼ表面に平行に逆格子ロッドを切る。従って、TED 図形では、回折点は表面上の逆格子ロッドの配列と同様な配列をして現れる。

TED 図形は、Si(111)7×7 表面構造の解析[4]以来、表面構造の原子配列の研究に用いることができることはよく知られている。LEED、RHEED 等の他の回折法では回折図形に現れる動力学的な効果が大きいので、表面構造の原子配列の決定には動力学的回折理論を考慮した大規模な計算を行わなければならない。しかし、TED 図形

では、電子線は薄膜の表と裏の2つの表面で回折されるだけなので、薄膜のバルク構造からの回折に伴う動力学的効果を抑える回折条件下では、運動学的回折理論による解析だけで比較的十分な解析結果が得られる。また、TED 図形では、散乱ベクトルが表面に平行な逆格子点(h,k,0)のみが観察されるので、表面の面内に投影した原子位置を決定することができる。勿論、試料を傾斜させて撮影した TED 図形を解析すれば、原理的には3次元の解析も可能である。本研究においては(113)表面の構造解析に TED 法を用いた。

TEM-TED 法ではバルク試料を用いることができないので、いかに平坦で薄い試料を作製するかが最大の問題点である。この問題点が、TEM-TED 法の広い応用の障壁になっている。

2-1-3 STM 法

STM 法は、TEM、REM 法とは全く異なる方法で、原子レベルの表面の実空間像を得る方法である[3]。その模式図を Fig.2-5 に示す。STM 法では、まず曲率半径が数 10nm 程度の鋭利な先端を有する探針を試料表面に数 nm 程度の距離まで近づけ、試料表面・探針間に数 mV~数 V 程度のバイアス電圧をかける。その時に、真空領域を電子がトンネルして、試料と探針間にトンネル電流が流れる。トポグラフモードでは、このトンネル電流を一定に保つように表面と探針の距離を制御しながら表面上で探針を走査する。そして、表面上の各点で、探針の表面からの高さの情報をコンピューターで画像化することにより像を得る。

STM では、探針を原子レベルで制御、走査するために、ピエゾ素子を用いる。Fig.2-5 に示したように、X、Y ピエゾ素子に印加した電圧から、表面上の探針の位置がわかり、Z ピエゾ素子に印加した電圧から、表面、探針間の距離がわかる。また、試料表面と探針間に流れるトンネル電流は、表面と探針間の距離に非常に敏感に反応する。例えば、探針が表面から 0.1nm 程度離れると、トンネル電流は約 1 桁小さくなる。従って、試料表面と探針間に流れるトンネル電流は、探針として用いる金属先端にある単一原子を介してほとんど流れていることになる。よって、STM では、表面を単一原子で走査している条件とほぼ同じになり原子レベル分解能の実空間像が得られる。また、STM には、探針の表面からの高さを一定に保って、表面上を走査させ、その時のトンネル電流値の情報を画像化するモードもある。通常の STM 像をトポグラフ像と呼ぶのに対して、この方法で得られた STM 像は電流像と呼ばれる。

また、STM 像は、単純に表面の原子位置を表しているわけではなく、表面の電子状態を反映している。従って、STM 像を正確に解釈するためには、計算機シミュレーションとの比較を行う必要がある。特に、吸着構造のような複雑な系の場合には、STM 像で原子位置と異なる所に輝点が現れる場合もあることが報告されている[5]。しかし、共有結合結晶である Si の清浄表面においては、表面原子に局在した電子状態をプローブすることになり、解釈は比較的単純に行える。本研究においては、本研究で新たに見いだされた高指数表面(5 5 12)、(hkm)表面の表面再構成構造の解析に STM 法を用いた。

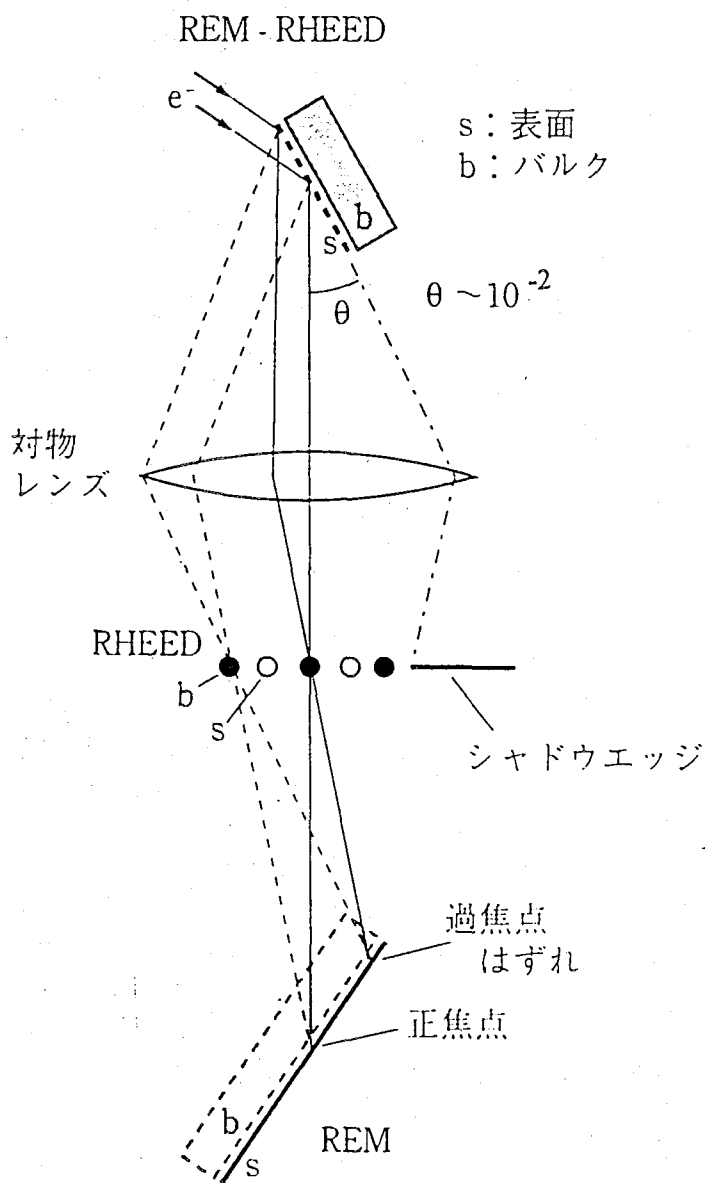


Fig.2-1 REM-RHEED 法の模式図。REM-RHEED 法では、電子線を試料表面にすれすれの角度($\theta \sim 10^{-2}$ rad)で入射させる。表面で反射された電子線は、電子レンズの後焦平面の位置に RHEED 図形を、レンズの像面の位置に REM 像をつくる。

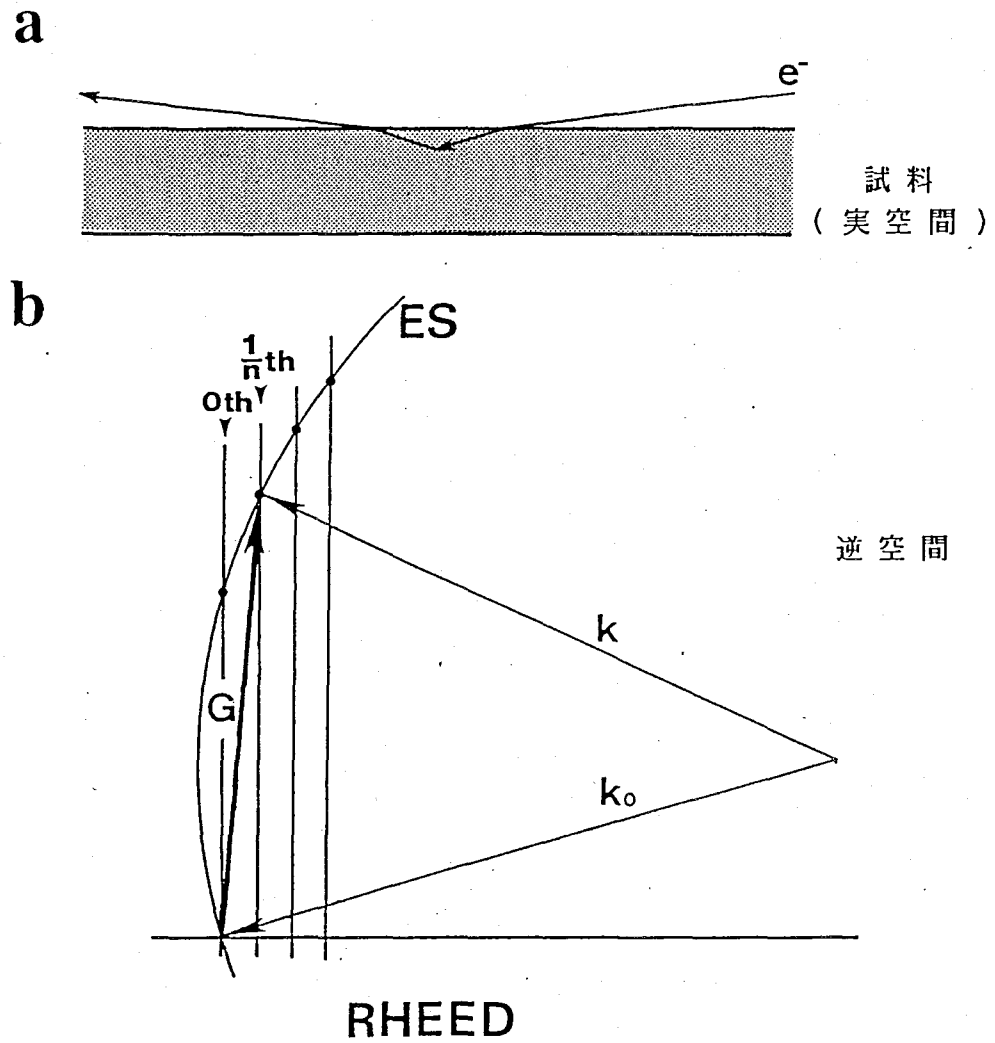


Fig.2-2 REM-RHEED 法での電子線と試料の位置関係を表す(a)実空間と(b)逆空間の模式図。REM-RHEED 法では、電子線を表面すれすれの角度で入射するので、エワルド球(ES)は図に示したような位置で逆格子ロッド列を切る。

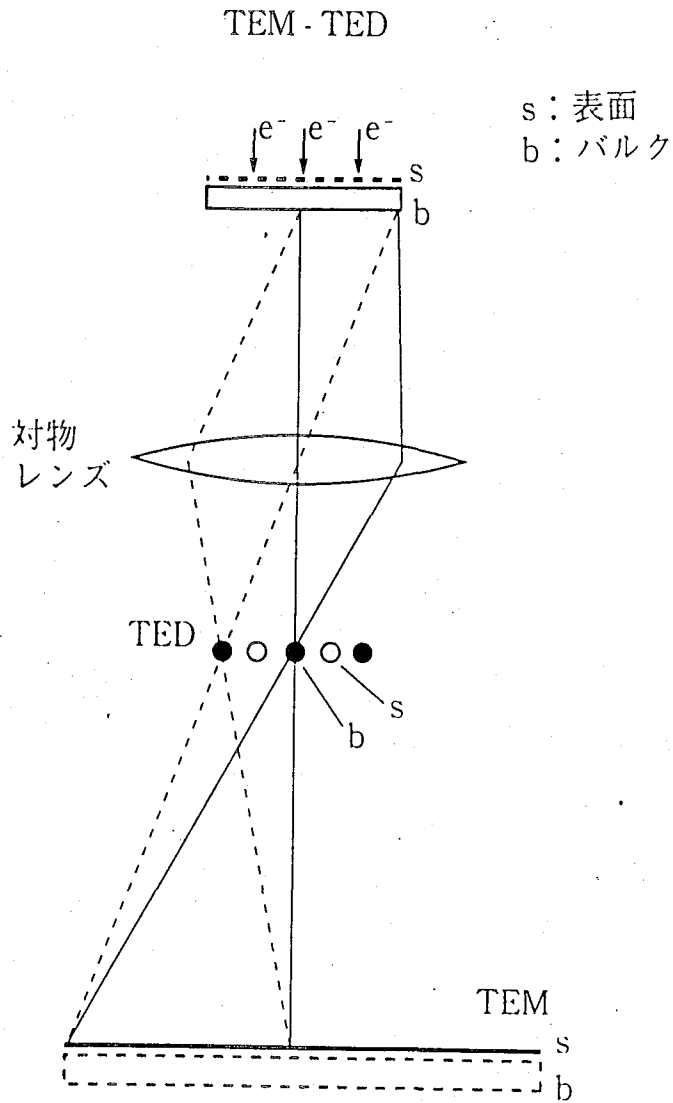


Fig.2-3 TEM-TED のプランビュー法の模式図。薄膜を透過する時にその表面で回折された電子線は、電子レンズの後焦平面の位置で TED 図形をつくる。また、レンズの像面の位置に TEM 像をつくる。

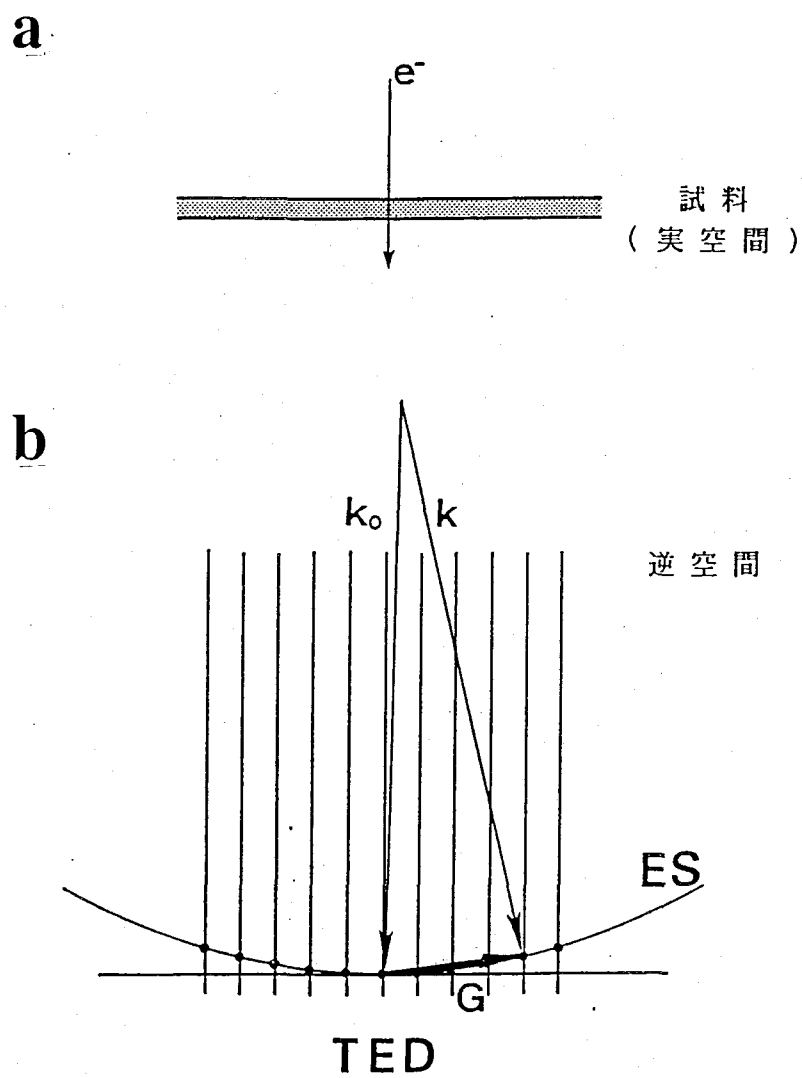


Fig.2-4 TEM-TED 法での電子線と試料の位置関係を表す(a)実空間と(b)逆空間の模式図。TEM-TED 法では、試料表面に垂直に電子線を入射するので、逆空間では、エワルド球(ES)はほぼ表面に平行に逆格子ロッド列を切る。

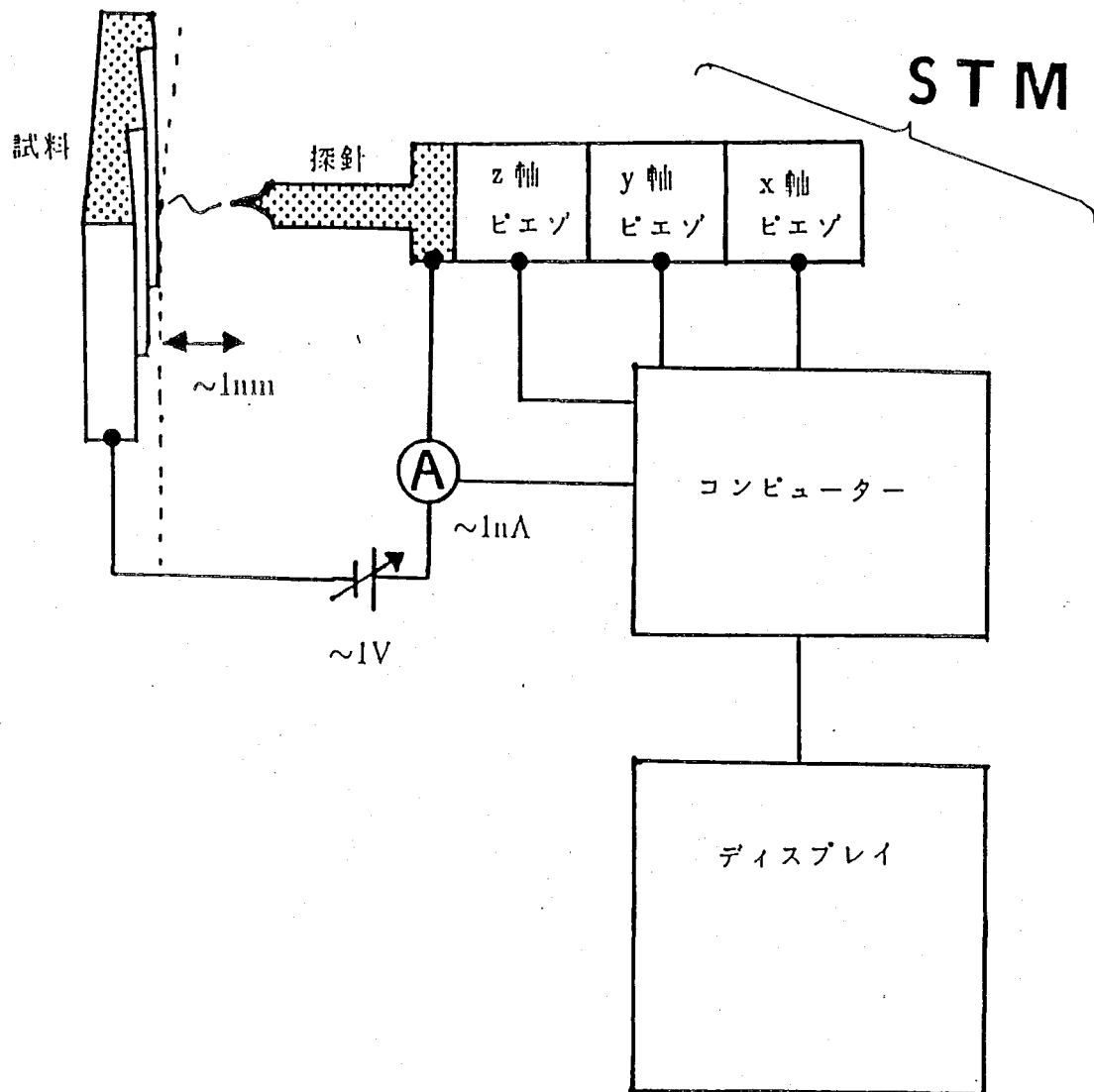


Fig.2-5 STM法の模式図。STM法では、鋭利な先端を有する探針を試料表面に数 nm 程度の距離まで近づけ、試料表面・探針間に数 mV～数 V 程度のバイアス電圧をかける。その時に、流れるトンネル電流を一定に保つように表面と探針の距離を制御しながら表面上で探針を走査して2次元像を得る。

2-2 実験装置

2-2-1 超高真空電子顕微鏡

本研究でもちいた電子顕微鏡装置は市販の日本電子製 JEM-100B 型電子顕微鏡を改良し、超高真空化したものである[6]。Fig.2-6 にその外観を示す。試料室内は、常にターボ分子ポンプ(排気速度 270l/sec)によって排気されており、電子顕微鏡の稼動時にはさらに補助ポンプのチタンサブリメーションポンプ(排気速度 2000l/sec)によって排気されている。その他に液体窒素トラップが 4 個取り付けられており、検鏡時には試料室の圧力は、 $3\sim 5\times 10^{-6}$ Pa に達している。

Fig.2-7 に試料近傍の模式図を示す。試料近傍は、液体窒素もしくは液体ヘリウムで冷却されたクライオチップ(3)で囲まれており、さらにそのまわりを液体窒素で冷却されたインナーフィン(2)が取り囲んでいる。そのため、試料近傍の圧力は局所的に 10^{-7} Pa 前半の超高真空領域に達している。試料室周辺の駆動部分は、試料ホルダーと蒸着装置の部分が 2 重 O リング差動排気機構、それ以外の駆動部分はベローズシールに改良され、駆動時の真空リークを最小におさえている。電子銃室、カメラ室は、液体窒素トラップを介した油拡散ポンプによって、 10^{-4} Pa 程度に排気されている。

試料は、Fig.2-8 に示すサイドエントリー型の試料ホルダーに取り付けて、エアロック機構によって電子顕微鏡内の超高真空を破ることなく試料室内に導入することができる。この試料ホルダーは、一軸傾斜型通電加熱試料ホルダーで、ホルダーの先端部にはタンタルの電極が取り付けられ、真空外部から電流を流せるようになっている。試料はこの電極の間に固定される。試料加熱は、この電極を通して試料に電流を流すことにより行う。この試料ホルダーを用いて、REM-RHEED 観察と TEM-TED 観察の両方を行うことができる。

また、この電子顕微鏡には、ガス導入装置が装備されている。このガス導入装置では、高純度ガスボンベから減圧弁を通してガス圧の低いガスを取り出し、さらにバリアブルリークバルブで流量を調節したガスを試料室に導入することができる。このガス導入装置によって、TEM-TED 用試料作製過程で行う酸素エッチングのための酸素ガスを電子顕微鏡内に導入することができる。

また、本研究では使用していないが、この電子顕微鏡の鏡筒内には、蒸着装置と水晶振動子膜厚計が装備されており、電子顕微鏡内で、結晶成長初期過程の *in-situ* 観察が行えるようになっている。

2-2-2 STM

本研究で用いた STM 装置は、富士通研究所において独自に製作された STM 装置[7]と、日本電子製の STM 装置である。

富士通研究所の STM 装置は、試料観察室と試料準備室の 2 つの真空槽を持っている。真空槽内の圧力は、試料観察室、試料準備室ともに 10^{-8} Pa 台の超高真空になっている。試料の加熱処理は、試料に通電することにより行う。この加熱処理は、試

料準備室でのみ行うことができる。試料の加熱清浄化後は、真空を保ったまま試料観察室に試料を移動できる。従って、STM 観察は室温でのみ行うことができる。STM で使用した探針は電解研磨したタングステン針で先端曲率は約 20nm である。

日本電子製の STM 装置は、市販の JSTM-4500XT と JSTM-4000XV である。どちらの STM 装置も試料観察室と試料準備室の真空槽を持っている。各真空槽は、それぞれ独立にスパッターイオンポンプとチタンサブリメーションポンプによって排気されており、真空槽内の圧力は、試料観察室、試料準備室ともに 10^{-8} Pa 前半の超高真空になっている。試料の加熱処理は、試料に通電することにより行う。この加熱処理は、試料観察室、試料準備室どちらでも行うことができる。また、STM 部分の試料ステージはドリフトフリーの構造になっており、約 900°C まで試料を通電加熱しながら STM 観察を行うことができる。STM で使用した探針は、同様に電解研磨したタングステン針で先端曲率は約 20nm である。

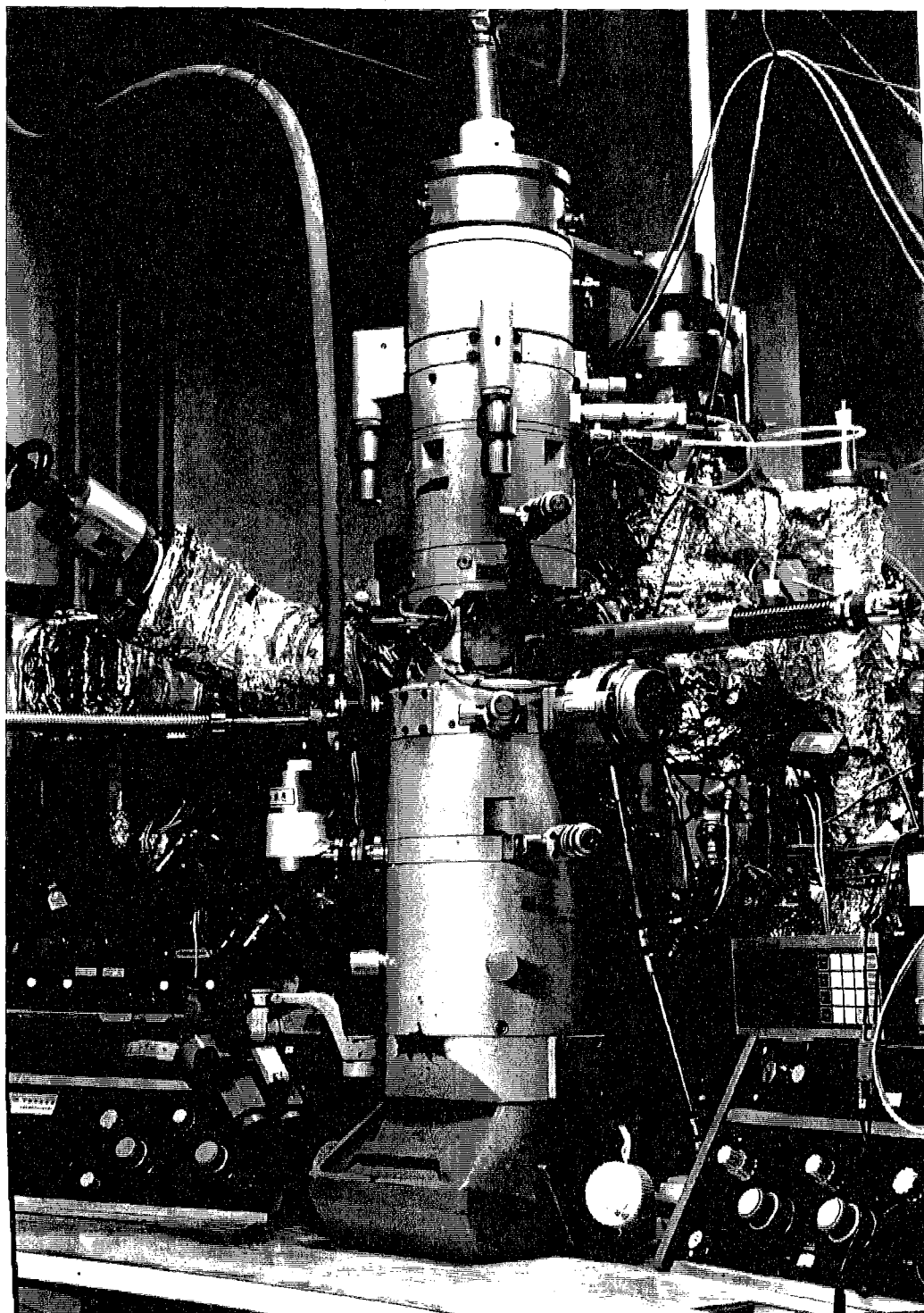


Fig.2-6 JEM-100B 型電子顕微鏡を改良した超高真空電子顕微鏡の外観。

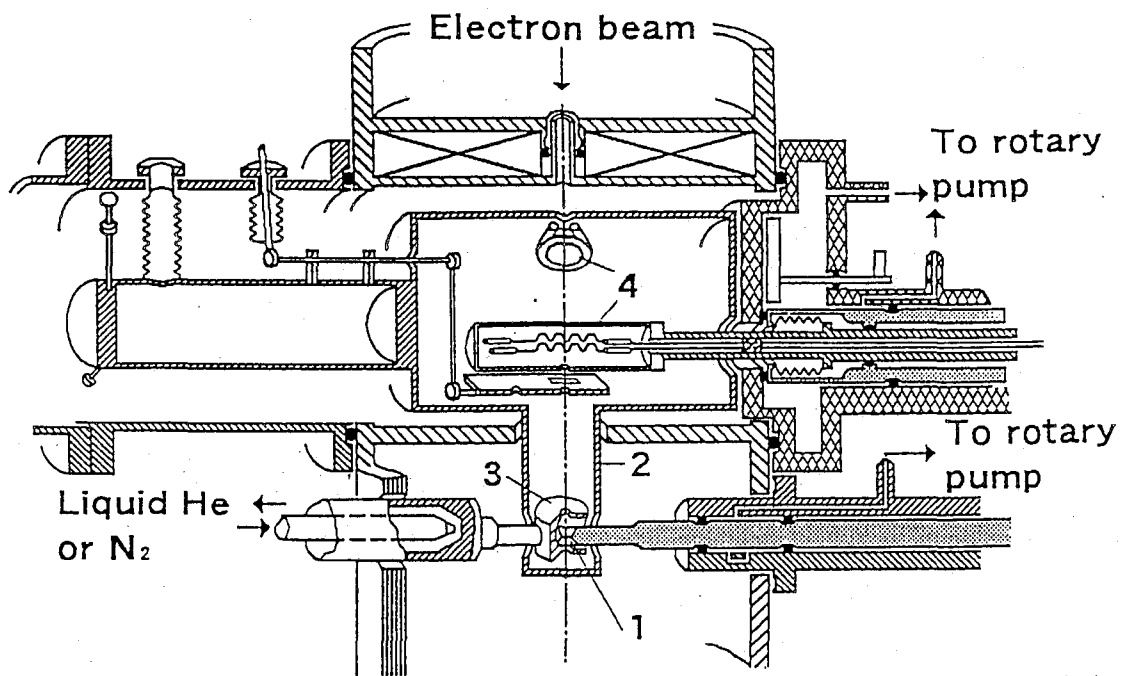


Fig.2-7 超高真空電子顕微鏡の試料近傍の模式図。試料(1)の近傍は、液体窒素もしくは液体ヘリウムで冷却されたクライオチップ(3)で囲まれており、さらにそのまわりを液体窒素で冷却されたインナーフィン(2)が取り囲んでいる。(4)は蒸着装置と水晶振動子膜厚計である。



Fig.2-8 サイドエントリー型の一軸傾斜通電加熱試料ホルダー。矢印で、試料の位置を示す。

2-3 試料準備

本研究では、研究目的に応じて3種類の形状の試料を準備した。1番目の試料は、ウェハの中心に円筒穴を作製した試料である。この円筒穴試料は、円筒穴内面に現れた平坦な表面とその間の方位の表面をREM-RHEED観察するために用いた。2番目の試料は、円筒穴内面に現れた平坦な高指数表面のうち、いくつかの興味ある高指数表面の方位で切り出したウェハ試料である。このウェハ試料は、高指数表面の詳細なREM-RHEED観察とSTM観察に用いた。3番目の試料は、TED観察用の薄膜試料である。

2-3-1 円筒穴試料作製

本研究で使用した円筒穴試料は、厚さ0.4mmのSi(110)、(001)ウェハ(比抵抗数 Ωcm)から $1\times 7\text{mm}$ の大きさでSiを切り出し、その中心に $0.4\sim 0.5\phi$ の円筒形の穴を開けたものである。Fig.2-9(a)に試料の模式図を示す。REM-RHEED観察は、Fig.2-9(b)に示すように電子線を円筒穴内面すれすれの角度で入射させて行う。試料の円筒穴は超音波を用いた機械加工法で開けた。従って、その内面には凹凸があり、そのままではREM観察を行うことができない。爪楊枝の先をカミソリの刃で削って細くしたものに研磨剤をつけて、穴の内面を研磨して鏡面にした。研磨剤(アルミナ)は、目の粗い研磨剤(#2000)から順に使用して、最終的に $0.05\mu\text{m}$ の研磨剤で仕上げた。この円筒穴試料を、アセトンで約3分間超音波洗浄し、フルウチ化学製セミコクリーン23で約5分間超音波洗浄と化学エッチングした後、無イオン水で約20分間流水洗浄した。この試料を、Fig.2-8に示した試料ホルダーに取り付けて電子顕微鏡内に導入する。その後、約 1200°C で数時間通電加熱することによって、円筒穴内面の中央部に平坦で清浄な表面が得られた。

試料を約 1200°C で数時間通電加熱する際に直流電流を用いると、通電効果が著しく現れて円筒穴内面が滑らかなならずマクロな凹凸が形成された。約10秒置きに電流方向を反転させる交流を用いて通電加熱を行うことにより、本研究で用いるのに適した滑らかな円筒穴内面が得られた。

また、Fig.2-10に示すように、この加熱清浄化の過程で、試料の円筒穴の上下の縁はだれてしまうので、円筒穴は完全な円筒とはならず、ドーナツの内面のように電子線の方向にもある程度丸みをおびている。その中の中央部近傍の平坦な部分だけが、REM-RHEED観察される。従って、REM観察では、寸づまり効果のために細長い帯状の像が観察されることになる。

試料温度は、別の真空ベルジャー内で試料を通電加熱し、光学パイロメーターで測定した電流-温度特性を用いて決めた。しかし、試料の形状から分かるように、試料の通電時の加熱は試料全体で均一ではなく、円筒穴の内面に温度の違いがあることが認められた。従って、円筒穴内面の観察位置の正確な温度はわかっていないが、おおよそ数 10°C 程度の誤差である。よって、以後の円筒穴内面での実験結果で示してある温度にもこの程度の誤差が伴っている。

本研究で使用した試料ホルダーは一軸傾斜型の試料ホルダーなので、試料の円筒

穴内の各表面について、すべて面内軸のまわりの回転(入射角の変化)とはならない。従って、穴の内面に観察しにくい部分が出てきて、ひとつの試料で穴の全周を見る事は出来ない。後で示すように、 $\langle 001 \rangle$ 晶帯軸表面では、穴の全周のうち独立な部分の角度は 45° であるので、この場合は一つの方位の試料で観察できた。しかし、 $\langle 110 \rangle$ 晶帯軸表面では、独立な部分の角度は 90° になるので、その観察には、(110)ウェハーから長軸方向についていくつかの異なる方位の試料を切り出して用いた。

本研究では、REM-RHEED 法で円筒穴内面の観察を行ったが、高指数表面ほど Bragg 条件を満たす鏡面反射は高散乱角となり、REM 観察に適する散乱角ではほとんどの高指数表面で鏡面反射の強度は弱い。その場合、鏡面反射ではなくバルク結晶のブラッグ条件に近い強度の強い反射を用いて REM 像を結像した。

2-3-2 平板試料作製

本研究で用いた、平板試料は(113)、(5 5 12)、(h h m)表面の試料である。これらの試料は、それぞれの面方位のウェハーから切り出して詳細な REM-RHEED 観察と STM 観察に用いた。(113)表面のウェハーの比抵抗は数 $\Omega \text{ cm}$ である。(5 5 12)、(h h m)表面のウェハーの比抵抗は $10^2 \Omega \text{ cm}$ 程度である。平板試料で清浄表面を得るための試料処理方法は、2-3-1 節の円筒穴試料の場合とほぼ同じである。ウェハーから Si を切り出し、アセトンで約 3 分間、フルウチ化学製セミコクリーン 23 で約 5 分間超音波洗浄した後、無イオン水で約 20 分間流水洗浄した。その後、電子顕微鏡もしくは STM の試料ホルダーに取り付けて真空中に導入し、加熱清浄化した。

2-3-2 TED 用薄膜試料作製

本研究で使用した TED 用試料は、厚さ 0.4mm の Si ウェハーから円筒穴試料と同じ $1 \times 7 \text{ mm}$ の大きさで Si を切り出し、その中心を窪ませて試料下部に薄膜を作製したものである[8]。Fig2-11 に試料の断面図を示す。試料作製には、まず試料の中心に機械加工法で直径が $0.4 \sim 0.5 \phi$ で深さが約 $300 \mu \text{ m}$ 程度の窪みをつくる。その後、細いタングステン線の先に研磨剤をつけて窪みの底部を研磨し、底部の膜厚をさらに薄くした。この研磨を、窪み底部の薄膜が、うっすらと可視光を透過するような厚さになるまで行う。その後は、円筒穴試料と同様に、アセトンで約 3 分間、フルウチ化学製セミコクリーン 23 で約 5 分間超音波洗浄した後、無イオン水で約 20 分間流水洗浄した。そして、試料を試料ホルダーに取り付けて電子顕微鏡内に導入した。電子顕微鏡内では、試料を約 1200° C に通電加熱することによって、さらに薄膜化を数時間行った。電子線が薄膜を透過するようになるまで膜を薄くしたら、試料温度を $700 \sim 800^\circ \text{ C}$ に下げる。そして、電子顕微鏡の鏡筒内に酸素ガスを導入し、シリコンの酸化エッチングを行い、さらに膜厚を薄くした。これにより、約数 10nm の膜厚の TED 用薄膜試料を作製した。

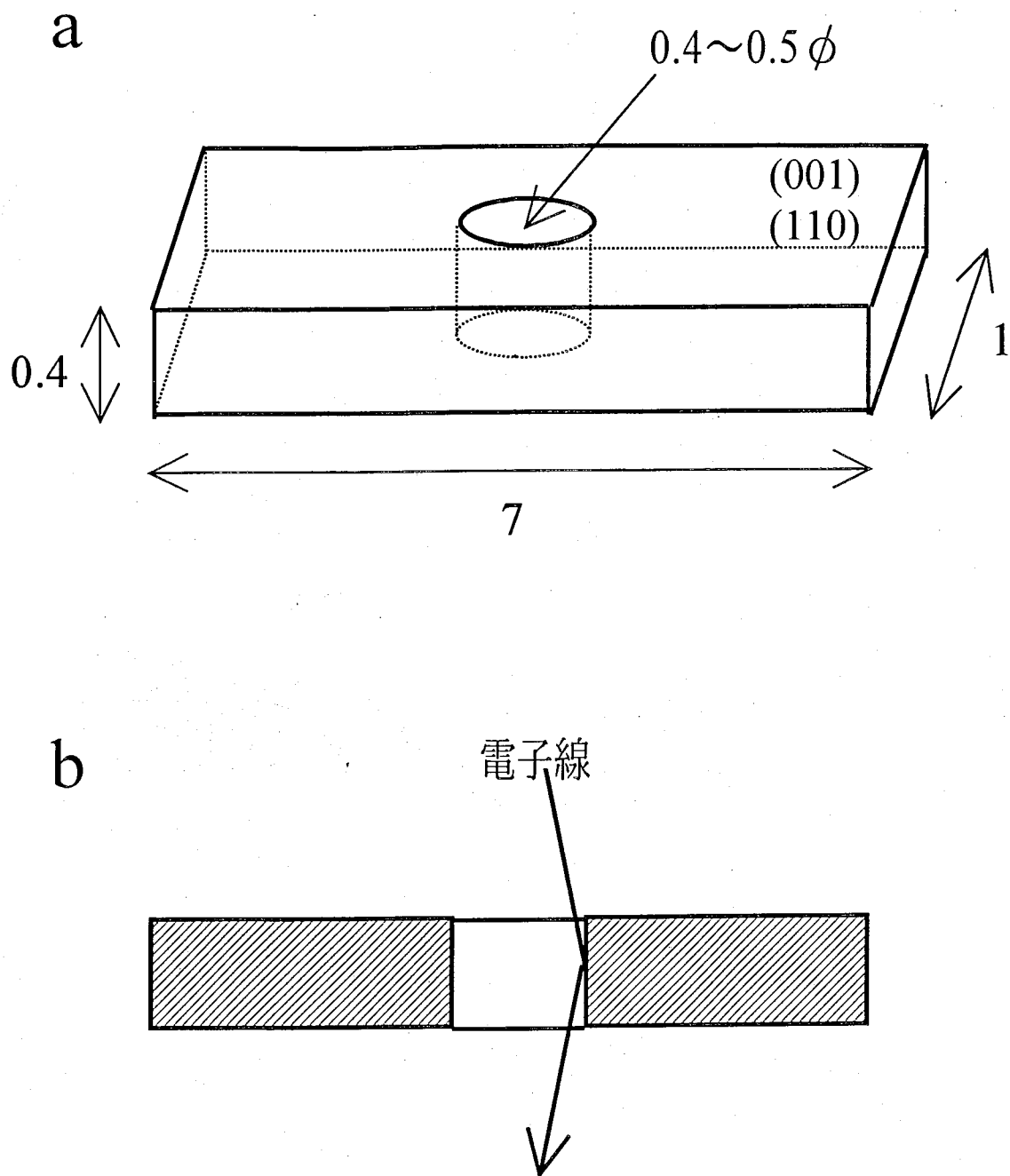


Fig.2-9 本研究で使用了した円筒穴試料の模式図。試料は、厚さ 0.4mm の Si(110)、(001) ウェハーから 1×7mm の大ききで Si を切り出し、その中心に 0.4~0.5 φ の円筒形の穴を開けたものである。REM-RHEED 観察は、(b)に示すように電子線を円筒穴内面すれすれの角度で入射させて行う。

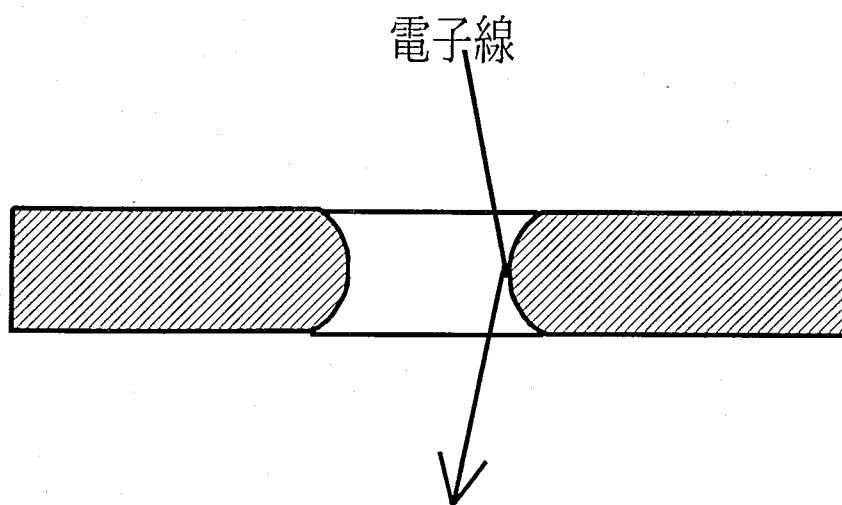


Fig.2-10 加熱清浄化後の円筒穴試料の模式図。加熱清浄化の過程で、試料の円筒穴の上下の縁がだれて、円筒穴はドーナツの内面のように電子線の方向にもある程度丸みをおびる。

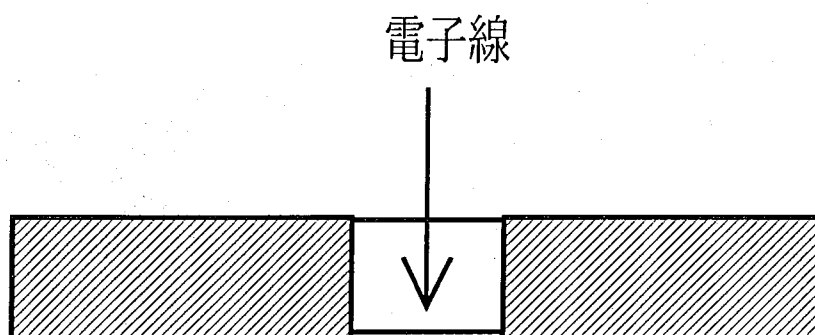


Fig.2-11 本研究でを使用した TED 用試料の断面図。TED 試料は、円筒穴試料と同じ $1 \times 7\text{mm}$ の大きさで Si を切り出し、その中心を窪ませて試料下部に薄膜を作製したものである。

2-4 第2章のまとめ

第2章では、本研究で用いる実験方法について述べた。2-1節では、本研究の研究手法である REM-RHEED 法、TEM-TED 法、STM 法の原理について述べ、REM-RHEED 法が、広い表面を様々な温度で観察する高指数表面の研究に有利であること、TED 法と STM 法により高指数表面の表面構造を比較的容易に調べられることを述べた。

2-2節では、本研究で使用する超高真空電子顕微鏡と STM の装置の特徴を述べた。超高真空電子顕微鏡では、超高真空内で表面の加熱清浄化ができ、また TEM-TED 観察用の試料作製のために酸素ガスを鏡筒内に導入することができる。この電子顕微鏡では、清浄表面の REM-RHEED 観察と TEM-TED 観察の両方を行うことができる。

2-3節では、本研究で使用する試料の作製方法について述べた。REM-RHEED 観察用の円筒穴試料と TED 観察用の薄膜試料は、ともに Si ウェハから加工して作製した。前者の方法を超高真空 *in-situ* 観察に初めて適用し、滑らかな円筒穴内面を得るためには著しい通電効果を取り除く交流加熱が必要であること、交流加熱によって得られた円筒穴内面は本研究の目的である高指数表面の観察に適したものであることがわかった。

Reference

- [1] Z.L. Wang, in: Reflection electron microscopy and spectroscopy for surface analysis, (Cambridge University Press, Cambridge, 1996).
- [2] K. Yagi, in: Electron Diffraction Techniques Vol. 2, Ed. J.M. Cowley, (Oxford University Press, Oxford, 1993) p260.
- [3] 表面科学入門, 小間 篤, 八木 克道, 塚田 捷, 青野 正和, 編著, 丸善 1994.
- [4] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, and M. Takahashi, Surf.Sci. 164 (1985) 367.
- [5] M. Tsukada, K. Kobayashi, N. Isshiki, S. Watanabe, H. Kageshima, and T. Shimizu, in: Scanning Tunneling Microscopy III, Eds. R. Weisendanger, and H.-J. Guntherodt, (Springer-Verlag, Berlin, 1993) p77.
- [6] K. Takayanagi, K. Yagi, K. Kobayashi, and G. Honjo, J.Phys.E: Sci.Instrum. 11 (1978) 441.
- [7] N. Shimizu, T. Kimura, T. Nakamura, and I. Umebu, J.Vac.Sci.Technol. A8 (1990) 333.
- [8] S. Ozawa, A. Yamanaka, K. Kobayashi, Y. Tanishiro, and K. Yagi, Jpn.J.Appl.Phys. 29 (1990) L655.

第3章 安定、準安定表面と、その間の面方位を持つ表面の観察

3-1 Si<110>晶帯軸表面(試料温度 700~850°C)

Siの結晶構造はダイヤモンド構造をしており、(001)面に glide 面、(110)面に mirror 面の対称性がある。その対称性によって、(110)ウェハーに作製した円筒穴の内面は、<001>方向から<110>方向までの全周の四分の一の部分だけが独立な部分になっている。Fig.3-1 に、円筒穴内面の独立な部分の模式図を示す。本研究では、この図に示す 17 個の方位の表面が well-defined な RHEED 図形を示す表面として観察された[1]。この内のいくつかの表面は平坦な表面として現れた。この時の観察温度は 700~850°C である。ただし、(112)表面の観察時だけは約 500°C である。平坦な表面として現れた表面の面指数を決定する方法については、すぐ後で述べる。この模式図に示してある 17 個の指数の内、(115)、(337)、(7717)、(112)表面は、平坦な表面としてはあまり観察されなかった。これらの表面では、表面構造が秩序的に形成されていることを示す RHEED 図形は数回しか観察することができなかった。また(551)表面はあまり平坦ではなく、表面上には 3 次元的な凹凸が形成されている。また、 α 、 β で示した表面は、大域的には平坦であるが、原子レベルでは無秩序な表面構造をしていると思われる表面である。この α 、 β 表面では、表面が比較的なだらかになっていることを示す REM 像が観察されるが、ある特定の面指数に対応するような RHEED 図形は観察されない。また、Fig.3-1 中に "j" で示してある 6ヶ所の方位の領域で、いわゆる hill and valley 構造が観察された[1-3]。また "l" で示してある領域で、いくつかの面指数の異なる小さな表面が並んでいると思われる構造が観察された。

ここで、円筒穴内面に現れた表面の面指数を決定する方法を述べる。一般に、RHEED 図形の回折点は、表面垂直方向に伸びたストリークを伴っている。まず、あらかじめ円筒穴内面上の(111)表面からの RHEED 図形を撮影し、その RHEED 図形から試料上の<111>方向とカメラ半径を決定しておく。その後、同じ円筒穴内面上の別の指数の表面からの RHEED 図形を撮影し、その RHEED 図形の回折点に伴って現れるストリーク方向の角度と、回折斑点の間隔を測定する。それから、ストリーク方向と<111>方向の角度差が結晶学的に計算される角度と合致しているか否か、カメラ半径を考慮した回折斑点の間隔がバルクの切断面から期待される表面周期の逆数と合致しているか否かを見て、その表面の面指数を決定した。

試料温度 700~850°C での安定表面、準安定表面の観察結果を 3-1-1 節で、安定表面、準安定表面の間の面方位を持つ表面の観察結果を 3-1-2 節で述べる。ただし、3-1-1 節の中で(112)表面の結果だけは約 500°C の試料温度での結果である。

3-1-1 安定表面、準安定表面の観察

Fig.3-2 に(001)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像を示す。(a)の RHEED 図形に矢頭で示してあるように基本反射の間に超格子反射が現れていることがわかる。この超格子反射から、表面は 2×1 構造に再構成していることがわかる。また、(b)の REM 像は、ほぼ一樣なコントラストを示している。この REM 像には、 2×1 再構成構造

のダイマーの向きの違いによる 2×1 テラスと 1×2 テラスの間のコントラストが明瞭に現れていない。円筒穴内面に現れた(001)表面では、このような一様なコントラストを示す REM 像が観察されることが多く、 2×1 、 1×2 構造テラス間のコントラストが明瞭に観察されることはあまりなかった。この理由は、Fig.2-10 に示したように、円筒穴内面は鞍点"saddle point"のような形をしているために $\langle 110 \rangle$ 方向に十分に平坦ではないので、(001)表面には多くのステップが密に存在し、熱的に揺らいでいるためであると考えられる。(001)表面のステップ生成エネルギーは、これまでに S_A 、 S_B ステップでそれぞれ約 $7, 23 \text{ meV/\AA}$ であることが報告[4]されている。この値は、(111)表面上の $[\bar{1}\bar{1}2]$ 、 $[11\bar{2}]$ ステップについて報告[5]されているステップ生成エネルギー値 40 meV/\AA 、 55 meV/\AA 以上と比較しても小さく、(001)表面ではステップを比較的容易に形成することができると考えられる。また、(001)表面には表面再構成構造による格子歪みが存在するために、ステップのない平坦な表面よりも、表面上にステップを導入し、格子歪みを緩和した方が表面エネルギーは下がるという計算結果も報告[6]されている。さらに、1-2 節でも述べたように、Eaglesham 等[7]、Bermond 等[8]により、Si の熱平衡形状に現れる(001)表面は、平坦ではなくカーブ状であったという実験結果も報告されている。従って、(001)表面では、特に本研究で観察した鞍点形状の領域では、(111)表面等の他の低指数の表面と異なり広いテラスが形成されにくいと考えられる。

Fig.3-3 に(119)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像を示す。(119)表面は、(001)面方位から約 9° 傾斜した面方位にある。(a)の RHEED 図形で 0 次の Laue ゾーンの円弧に沿って周期的に回折点が現れている。また、RHEED 図形のストリーク間隔の測定より、観察された表面は、単なる(001)表面の微斜面ではなく、 $\langle 992 \rangle$ 方向に沿って(119)バルク断面周期と同じ 1 倍周期の構造をしていることがわかる。また、(b)の REM 像は、ほぼ一様なコントラストを示している。この REM 像には、ステップによるコントラストが明瞭に現れていない。しかし、6-4 節に示すように、室温で撮影された REM 像にはかすかにステップによるコントラストが現れているので、(b)の REM 像にステップによるコントラストが現れていない理由は、ステップが熱で揺れているためであると考えられる。

Fig.3-4 に(117)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像を示す。(117)表面は、(001)面方位から約 11.5° 傾斜した面方位にある。(a)の RHEED 図形で 0 次の Laue ゾーンの円弧に沿って周期的に回折点が現れている。この回折点のストリーク間隔より、(117)表面は、 $\langle 772 \rangle$ 方向に沿ってバルク断面と同じ 1 倍周期の構造をしていることがわかる。また、(b)の REM 像は、(119)表面と同様に、一様なコントラストを示している。この REM 像にも、ステップによるコントラストは現れていない。この理由も、(119)表面の場合と同様に、ステップの熱揺らぎのためであると考えられる。

Fig.3-5 に(115)表面の RHEED 図形を示す。(115)表面は、(001)面方位から約 15.8° 傾斜した面方位にある。この RHEED 図形のストリーク間隔より、(115)表面は $\langle 552 \rangle$ 方向に沿って 1 倍周期の構造をしていることがわかる。この(115)表面は比較的 low index の表面にもかかわらず、円筒穴内面の観察では、平坦な表面としてはほとんど観察されなかった。また、この RHEED 図形でも、回折点が 0 次の Laue ゾーンの円弧上からずれた位置に現れていることがわかる。よって、この時に現れた(115)表面もそれほど平坦な表面ではなかったと考えられる。(115)表面が、どのような因子によ

って平坦な表面として現れるのかは、まだ明らかではない。これまでの研究では、Wasserfall 等[9]が、LEED 観察で(115)表面が平坦な表面として現れたことを報告しているが、逆に Olshanetsky 等[10]は、(115)清浄表面は平坦ではなく(001)表面のステップが並んでいる表面構造になっていて、Ni 不純物によって平坦な表面になったことを報告している。本研究の結果は、(115)清浄表面は平坦な表面として観察されないという点で、Olshanetsky 等の結果の方と一致している。本研究の結果からは、(115)表面はあまり安定な表面ではないと考えられる。

Fig.3-6 に(114)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像を示す。(114)表面は、(001)面方位から約 19.5° 傾斜した面方位にある。この(114)表面も、RHEED 図形の 0 次の Laue ゾーンの円弧に沿って周期的に回折点が現れていることから、表面原子が秩序的に配列している平坦な表面であることがわかる。また、このストリーク間隔より、 $\langle 221 \rangle$ 方向に沿って 1 倍周期の構造をしていることがわかる。また、(b)の REM 像は、(119)、(117)表面と同様に、ほぼ一様なコントラストを示している。この REM 像には、ステップによるコントラストが現れていない。この理由も、(119)、(117)表面と同様に、ステップの熱揺らぎのためであると考えられる。

Fig.3-7 に(113)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像を示す。(113)表面は、(001)面方位から約 25.3° 傾斜した面方位にある。(a)の RHEED 図形の 0 次の Laue ゾーンの円弧に沿って周期的に回折点が現れていることから、(113)表面も、表面構造が秩序的に配列している平坦な表面であることがわかる。また、このストリーク間隔より、 $\langle 332 \rangle$ 方向に沿って 1 倍周期の構造をしていることがわかる。ただし、5-1 節で示すように、試料温度を室温まで下げると $\langle 332 \rangle$ 方向に沿って 2 倍周期の構造が現れる。また、(b)の REM 像から、(113)表面上には、シングルステップによると思われるコントラストが明瞭に観察されていることがわかる。従って、(113)表面は、非常に安定した表面であると考えられる。高指数表面の中でも、この(113)表面については、広く研究が行なわれている。(113)表面の清浄表面構造についても、複数の構造モデルが提案されており、まだその清浄表面構造は確定していない。我々も TED 法によりこの(113)表面の清浄表面構造を詳しく調べた。その結果は 5-1 節で述べる。

Fig.3-8 に(7717)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像を示す。(7717)表面は、(113)面方位からさらに約 5.0° 傾斜した面方位にある。(a)の RHEED 図形で 0 次の Laue ゾーンの円弧に沿って周期的に回折点が現れていることから、(7717)表面は、表面原子が秩序的に配列している平坦な表面であることがわかる。また、ストリーク間隔より、(7717)表面は $\langle 171714 \rangle$ 方向に沿って 1 倍周期の構造をしていることがわかる。この(7717)表面も、円筒穴内面では平坦な表面としてはほとんど観察されなかった。また、5-2 節で詳しく述べるが、次に述べる(5512)表面ではステップに起因して表面原子配列が乱れるが、その表面原子配列の乱れた構造が周期的に並ぶことによって(7717)表面が形成されることが STM 像で観察されている。これまでの研究では、この(7717)表面が平坦な表面として観察されたという報告はない。

Fig.3-9 に(5512)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像を示す。(5512)表面は、(113)面方位から約 5.3° 傾斜した面方位にある。(a)の RHEED 図形で 0 次の Laue ゾーンの円弧に沿って周期的に回折点が現れていることから、(5512)表面はかなり高い指数の表面にもかかわらず、表面原子が秩序的に配列している平坦な表面であることがわかる。また、ストリーク間隔より、 $\langle 665 \rangle$ 方向に沿って 1 倍周期の構造をしてい

ることがわかる。また、RHEED 図形に矢印で示したように、0 次の Laue ゾーンに沿って現れている回折点は 2 つあるいは 3 つ置きに強度が強くなるという特徴的な強度分布を示している。これについては、5-2 節で再び述べる。(b)の REM 像には、大きな矢印で(5 5 12)表面、小さな矢印で(113)表面を示してある。この REM 像から、(5 5 12)表面は、(113)表面とならんで平坦な表面であることがわかる。また、(5 5 12)表面には、シングルステップではないと思われるが、ステップによるコントラストも明瞭に現れている。この(5 5 12)表面の高分解能の REM 像を Fig.3-10 に示す。この REM 像には、大きな矢印で(5 5 12)表面を、小さな矢印で(113)表面を示してある。この REM 像から、(5 5 12)表面上には、 $\langle 665 \rangle$ 方向に沿って約 5nm の周期の格子縞が現れていることがわかる。この格子縞の周期は、(5 5 12)表面のバルク断面周期の約 5.3nm とほぼ一致している。(5 5 12)表面は、本研究ではじめて平坦な表面として現れることが見いだされた高指数表面である。序論で述べた通り、その後(5 5 12)表面について、いくつかの研究報告がなされている。この(5 5 12)表面については、その清浄表面構造を STM 観察により詳しく調べた。その結果は 5-2 節で述べる。

Fig.3-11 に(337)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像を示す。(337)表面は(113)面方位から約 6° 傾斜した面方位にある。この(337)表面も、円筒穴内面では平坦な表面としては、ほとんど観察されなかった。(a)の RHEED 図形には、大きな矢印で示してあるように(337)表面からの回折点が現れている。これらの回折点の間隔から、(337)表面は、 $\langle 776 \rangle$ 方向に沿って 1 倍の周期構造をしていることがわかる。また、その他に、小さな矢印で示してある回折点が見られるが、これらの回折点はそのストリーク間隔の測定より(5 5 12)表面からの回折点と考えられる。それを反映して(b)の REM 像には、大小の矢印で示した様に、複数の表面が存在しているようなコントラストが現れている。従って、(337)表面は、あまり安定な表面ではないと考えられる。これまでの(337)表面の研究では、Hu 等[11]が(337)ウェハーの LEED 観察を行ない(337)表面は平坦な表面として現れたことを報告しているが、逆に Baski 等[12]は(337)表面は平坦な表面ではなく(5 5 12)表面がファセット面として現れたことを STM による観察で報告している。本研究の結果では、(337)表面はほとんど平坦な表面としては現れないので、Baski 等の結果と一致している。

Fig.3-12 に(112)表面の RHEED 図形を示す。この RHEED 図形を撮影したときの試料温度は約 500°C である。(112)表面は(113)面方位から約 10° 傾斜した面方位にある。この RHEED 図形には、中間の大きさの矢印で示した基本反射の間に、小さな矢印で示したように超格子反射が見えている。この超格子反射から、(112)表面は、 $\langle 111 \rangle$ 方向に沿って 2 倍周期の構造をしていることがわかる。また大きな矢印で示した細かく見えている回折点は、Fig.3-13 に示す(hhm)表面が表面上に一部形成されているために現れたものと思われる。この(112)表面も比較的low indexの表面であるにもかかわらず、平坦な表面としてはほとんど観察されなかった。これまでの研究では、(112)表面が平坦な表面として現れたという報告[10、13]と、(112)表面は平坦な表面にはならず(111)と(337)-like 表面がファセット面として現れたという Baski 等による報告[14]がある。本研究の結果は、(112)表面は平坦な表面としてあまり観察されない点で Baski 等の結果と一致している。本研究の結果からは、(112)表面は、それほど安定な表面ではないと考えられる。

Fig.3-13 に(hhm)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像を示す。ここで(hhm)と書いた

のは、Fig.3-15 に示すように表面に変調構造が存在していることを示唆する REM 像が観察され面指数を特定できないためである。この変調構造は、5-3 節で詳しく述べるように、(hhm)表面のステップ配列に関して形成されていることが STM で観察されている。m/h の値は 1.4~1.5 程度である。また、この(hhm)表面は、(113)、(111)面方位からそれぞれ約 19° 、約 10.5° 傾斜した面方位にある。(a)の RHEED 図形から、回折点がほぼ周期的に 0 次の Laue ゾーンに沿って並んでいることがわかる。これより、(hhm)表面は、無秩序な配列の表面構造ではなく、変調がある周期的な表面構造を持っていることがわかる。

Fig.3-14 に高次の Laue ゾーンに沿って回折点が現れている RHEED 図形を示す。この高次の Laue ゾーンに沿って現れている回折点の強度は非常に弱いので Fig.1-13(a)では見えていない。この RHEED 図形では、露出時間を変えて撮影した RHEED 図形を 2 枚重ね合わせ、0 次と高次の Laue ゾーンを示してある。この RHEED 図形から、矢印で示すように 1/7 次の Laue ゾーンが現れていることがわかる。これは、 $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って 7 倍周期の構造が形成されていることを示している。しかし、0 次と 1/7 次の Laue ゾーンの間隔を比較すると、1/7 次の Laue ゾーンでは回折点は明瞭なスポットになっておらず、Laue ゾーンに沿って、強度が広がって分布していることがわかる。これは、この $\langle 110 \rangle$ 方向に沿った 7 倍周期の構造は、 $\langle 110 \rangle$ に垂直な方向には弱い相関しか持っていないことを示している。これについても、5-3 節で詳しく述べる。また、Fig.3-13(b)の REM 像から、(hhm)表面上には T と書かれた矢印で示された領域と、S と書かれた矢印で示された領域の 2 つの領域が存在していることがわかる。この T で示された領域では、REM 像が一様なコントラストを示している。この領域の表面は、比較的、周期がそろった表面構造をしていると考えられる。また、S と書かれた矢印で示された領域では、 $\langle 110 \rangle$ 方向に平行に多くの直線状の像が現れている。この領域の表面は、変調構造をしていると考えられる。

この変調構造をしている領域を高分解能で観察した REM 像を Fig.3-15 に示す。(a)に低倍率の REM 像を示す。また、(a)の A、B で示した領域を拡大した REM 像を(b)、(c)に示す。(b)、(c)の REM 像からわかるように表面上には、表面構造の周期に対応する格子縞が現れている。しかし、この格子縞の周期は表面上で一定ではなく、矢印で示したように広い場所と矢印で示したように狭い場所があり、表面構造が変調構造であることを示唆している。従って、表面の指数をきちんと定義することができない。この格子縞の間隔は、約 5~10nm である。また、(b)に 2 重矢印で示されている、両端がひとつのテラス上に存在する $\langle 110 \rangle$ に垂直な方向のステップバンドがある。よく見るとこのステップバンドの上のテラスの格子縞と下のテラスの格子縞は、位置はずれているが、総数は上下のテラスで一致している。従って、この変調構造には、ステップが関与していることが示唆される。この(hhm)表面も、本研究ではじめて平坦な表面として現れることが見いだされた高指数表面であり、その表面構造を STM で詳しく観察した。その結果は 5-3 節で述べる。

Fig.3-16 に(111)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像を示す。(a)の RHEED 図形には、大きな矢印で示した基本反射の間に小さな矢印で示したように超格子反射が現れている。この超格子反射より、(111)表面は $\langle 112 \rangle$ 方向に沿って 7 倍周期の構造をしていることがわかる。また、(b)の REM 像から、(111)表面には非常に平坦な表面が現れていることがわかる。また表面上には、矢印で示すようにシングルステップによる

コントラストも明瞭に現れている。従って、(111)表面は、よく知られているように、非常に安定した表面であることがわかる。

Fig.3-17 に(331)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像を示す。(331)表面は、(111)面方位から約 22° 傾斜した面方位にある。(331)表面も、(a)の RHEED 図形で 0 次の Laue ゾーンの円弧に沿って周期的に回折点が現れていることから、表面原子が秩序だてて配列している平坦な表面であることがわかる。(b)の REM 像からわかるように、(331)表面上には、広い平坦なテラスが現れている。また、この REM 像では、ステップあるいはステップバンドの像も明瞭に観察されている。また、Fig.3-17(a)には現れていないが、高次の Laue ゾーンに沿って回折点が現れている RHEED 図形を Figs.3-18、3-19 に示す。Fig.3-18 の RHEED 図形は約 700°C で得られたものである。また Fig.3-19 の RHEED 図形は室温で得られたものである。Fig.3-18 の RHEED 図形には、矢頭で示すように $1/13$ 次の Laue ゾーンにそって回折点が現れている。これは、表面上に 13×1 構造が形成されていることを示している。また、Fig.3-19 の RHEED 図形には、矢頭で示すように $1/6$ 次の Laue ゾーンに沿って回折点が現れている。これは、表面上に 12×1 構造が形成されていることを示している。これらの結果は、1-3 節で述べたように、(331)清浄表面では 12×1 [15-17]、もしくは 13×1 構造 [18] が現れるというこれまでの報告と一致している。また、Fig.3-19 の RHEED 図形には、矢印で示してあるような位置に現れるはずの 12×1 構造からの超格子反射が現れていない。これは、 12×1 構造の unit cell 内での原子配列が、これらの超格子反射の強度が非常に弱くなるような配列をしていることによるもので、Hibino 等 [17] によっても、これらの超格子反射は現れなかったことが報告されている。(331)表面において、このような 13×1 や 12×1 構造を示す超格子反射が現れない場合もしばしばあった。本研究からは、(331)清浄表面構造が 12×1 構造であるのか 13×1 構造であるのかについては、決定できなかった。

Fig.3-20 に(551)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像を示す。(551)表面は、(111)面方位から約 27.2° 傾斜した面方位にある。(a)の RHEED 図形は、回折点が Laue ゾーンの円弧上の上の透過電子回折図形に類似した回折図形になっている。これは(551)表面上に 3 次元的凹凸が形成されていることを示している。また(b)の REM 像では、表面上に細かい多くのコントラストが現れている。この REM 像のコントラストからも、(551)表面は 3 次元的な凹凸が多く形成された構造をしていると考えられる。

Fig.3-21 に(110)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像を示す。(110)表面は、(111)面方位から約 35.3° 傾斜した面方位にある。(a)の RHEED 図形で 0 次の Laue ゾーンの円弧に沿って周期的に回折点が現れていることから、(110)表面は、表面原子が秩序的に配列した平坦な表面であることがわかる。また、RHEED 図形には、矢印で示したような超格子反射が現れているが、この超格子反射は、基本反射の間隔の約 $2/5$ 、 $3/5$ の位置に現れており、(110)表面の清浄表面構造といわれている 16×2 構造からの超格子反射の現れる位置とは一致しない。これは、1-3 節でも述べたように、(110)表面では微量の不純物でも表面構造が変化を起こすためであると考えられる。この表面上の不純物の量は微量なので、(110)表面の平坦性にはほとんど影響しないと考えられる。(b)の REM 像には、かなり平坦な表面が現れている。また、シングルステップと思われるステップによるコントラストも明瞭に現れている。従って、(110)表面

も、非常に安定な表面であることがわかる。

3-1-2 安定表面、準安定表面の間の面方位を持つ表面の観察

まず、Fig.3-1 に示した hill and valley 構造が観察された 6ヶ所の領域、あるいは α 、 β 表面が現れた領域の観察結果を以下に示す。その次に、特徴的な表面構造が観察された(5 5 12)と(hhm)面方位の間にある領域での観察結果について述べる。これ以外の領域のうち、(111)と(hhm)面方位の間の領域、(001)表面の微斜面の領域については、第4章で述べる。

Fig.3-22 に(114)面方位と(113)面方位の間にある領域の REM 像を示す。(a)は、ほぼ(114)面方位の表面の REM 像である。大きな矢印で示したところに(114)表面が現れている。図の左端下方の小さな矢印で示したところに、わずかに(113)表面が現れている。(a)に示した(114)面方位よりも(113)面方位へ移動した表面の REM 像を(b)に示す。この REM 像からわかるように、表面上には、大きな矢印で示した(114)表面と小さな矢印で示した(113)表面のテラスが交互に現れている。(b)に示した表面より、さらに(113)面方位に近い表面の REM 像を(c)に示す。(b)と同様に、表面上には(114)と(113)表面のテラスが存在し、これら 2つの表面のテラスが交互に現れている。また、(c)の REM 像と(b)の REM 像を比較すると、(c)の REM 像では、(113)表面のテラスは広くなって、(114)表面のテラスは狭くなっていることがわかる。さらに(113)面方位に近づいた表面の REM 像を(d)に示す。この(d)に示してある表面は、ほぼ(113)面方位にある。この REM 像から、表面上には(113)表面のテラスが広く現れており、(114)表面のテラスはほとんど現れていないことがわかる。

Fig.3-22(b)、(c)に示した領域からの RHEED 図形を Fig.3-23(a)、(b)にそれぞれ示す。(a)、(b)の両方の RHEED 図形には、大きな矢印で示した(114)表面からの回折点と小さな矢印で示した(113)表面からの回折点がともに現れている。また、他の表面からの回折点は現れていない。よって、この領域の表面上には(114)と(113)表面だけが存在していることがわかる。また、(a)の RHEED 図形と(b)の RHEED 図形を比較すると、表面の面方位が(114)面方位から(113)面方位へ近づくと、(114)表面からの回折点の強度が弱くなり、相対的に(113)表面からの回折点の強度が強くなることがわかる。

Fig.3-22 と Fig.3-23 の一連の REM 像と RHEED 図形から(114)と(113)面方位の間の面方位を持つ表面は、(114)と(113)表面のテラスが交互に並んだ構造、いわゆる hill and valley 構造をしていることがわかる。また、面方位が変化すると、それにつれて、与えられたマクロな表面の面方位を保つために、(114)表面と(113)表面の面積比も変化していることがわかる。このような hill and valley 構造は、(001)から(114)面方位までの間では見られなかった。

Fig.3-24 に(113)面方位と(5 5 12)面方位の間にある領域の REM 像を示す。(a)は、ほぼ(113)面方位に近い表面の REM 像である。この REM 像から、表面上には、大きな矢印で示した(113)表面と小さな矢印で示した(5 5 12)表面の両方が現れ、(114)、(113)面方位の間の表面と同様に、(113)と(5 5 12)表面のテラスが交互に現れていることがわかる。また、それぞれのテラスの境界は、(114)表面と(113)表面のテラスの間の境界と異なり $\langle 110 \rangle$ 方向に直線的になっている。これは(113)表面のステップの非対称性

によるものと考えられ、 $[\bar{3}\bar{3}2]$ ステップよりも $[3\bar{3}2]$ ステップは曲がりやすく、ステップネスが大きいことを示していると考えられる。(a)で示した表面の面方位から、さらに(5 5 12)の方向に傾斜した面方位を持つ表面のREM像を(b)に示す。このREM像からわかるように、表面上には(113)と(5 5 12)表面のテラスが交互に現れている。また、(b)のREM像と(a)のREM像を比較すると、(b)のREM像では、(113)表面のテラスが狭くなり、(5 5 12)表面のテラスは広がっている。さらに(5 5 12)の方向に傾斜した領域のREM像(c)では、(113)表面のテラスがさらに狭くなり、(5 5 12)表面のテラスがさらに広がっていることがわかる。(d)のREM像の表面は、ほぼ(5 5 12)面方位にある。表面には(5 5 12)表面のテラスが広く現れており、(113)表面のテラスはほとんど現れていない。

また、Fig.3-24の(a)、(b)に示す領域からのRHEED図形をFig.3-25の(a)、(b)にそれぞれ示す。(a)、(b)両方のRHEED図形には、大きな矢印で示した(114)表面と小さな矢印で示した(113)表面からの回折点が両方現れているが、他の表面からの回折点は現れていない。これにより、この領域の表面上には(113)と(5 5 12)表面だけが存在していることがわかる。また、(a)と(b)のRHEED図形を比較すると、表面の面方位が(113)面方位から(5 5 12)面方位へ傾斜すると、(113)表面からの回折点の強度が弱くなり、相対的に(5 5 12)表面からの回折点の強度が強くなることがわかる。

Fig.3-24とFig.3-25の一連のREM像とRHEED図形から(113)面方位と(5 5 12)面方位の間の面方位を持つ表面も、(114)、(113)面方位の間にある表面と同様に、(113)と(5 5 12)表面のテラスが交互に並び、面方位が変化するにつれて、与えられたマクロな表面の面方位を保つために表面の面積比も変化する、いわゆるhill and valley構造をしていることがわかる。

Fig.3-26に(111)面方位と(331)面方位の間にある領域のREM像を示す。この領域では、(221)面方位の近傍に、REM像からは比較的平坦な表面であると思われる表面が存在する。しかし、この表面はある特定の面指数に対応するRHEED図形を示さない。この表面は、Fig.3-1で α で示されており、以後この表面を α 表面と呼ぶことにする。(a)に、ほぼ(111)面方位の表面のREM像を示す。(a)に示した表面の面方位より、さらに(331)の方向に傾斜した面方位を持つ表面のREM像を(b)に示す。このREM像には、小さな矢印で示した(111)表面と、大きな矢印で示した α 表面のテラスが交互に現れている。(b)に示した表面の面方位より、さらに(331)の方向に傾斜した面方位を持つ表面のREM像を(c)に示す。この表面は、ほぼ(221)面方位にある。このREM像から、表面上には α 表面が広く現れていることがわかる。しかし、ステップによるコントラストは見られない。(c)に示した表面の面方位から、さらに(331)の方向に傾斜した面方位を持つ表面のREM像を(d)に示す。このREM像からわかるように、表面上には大きな矢印で示した α 表面と小さな矢印で示した(331)表面が交互に現れている。(d)で示した表面の面方位より、さらに(331)の方向に傾斜した面方位を持つ表面のREM像を(e)に示す。この表面はほぼ(331)面方位にある。このREM像には広い(331)表面が現れている。

またFig.3-27に、Fig.3-26のそれぞれのREM像に対応するRHEED図形を示す。(111)表面の7倍構造を示す(a)から、(b)のRHEED図形に移ると、矢印で示した α 表面からの回折点と(111)表面からの回折点が両方現れており、他の表面からの回折点は現れていない。これより、(b)で示した表面上には(111)表面と α 表面のみが現れている

ことがわかる。また(c)の RHEED 図形では、矢頭で示したように α 表面からの回折点が現れているが、この回折点は0次の Laue ゾーンに沿って周期的に配列していない。また、この回折点は Laue ゾーンの円弧に沿った位置からはずれた位置に現れている。これらのことから、 α 表面は特定の面指数を持つ平坦な表面ではないと考えられる。また(d)の RHEED 図形には、矢頭で示した α 表面と矢印で示した(331)表面からの回折点が両方現れ、他の表面からの回折点が現れていない。これより、(d)で示した表面上には α 表面と(331)表面のみが現れていることがわかる。(e)の RHEED 図形では、矢印で示したように(331)表面から回折点のみが現れている。

以上の Fig.3-26、Fig.3-27 の観察結果から、(111)面方位と α 面方位の間、および α 面方位と(331)面方位の間の面方位を持つ表面では、それぞれ(111)表面と α 表面、 α 表面と(331)表面のテラスが交互に現れる hill and valley 構造が形成されていることがわかる。また、 α 表面は、ある特定の面指数を持つ表面ではない。 α 表面は、無秩序な原子配列構造をしているとも考えられるが、RHEED 図形にはある定まった間隔のストリークが現れているので、無秩序の中にも、ある種の秩序的な配列を含んだ表面構造になっていると考えられる。

Fig.3-28 に、(331)面方位と(551)面方位の間にある領域の REM 像を示す。この領域では、 α 表面と同じように、REM 像では比較的平坦な表面に見えるが、ある特定の面指数に対応する RHEED 図形は示さない表面が現れる。この表面は、(441)面方位の近傍の面方位を持っており、Fig.3-1 では β で示されている。(a)に、ほぼ(331)面方位の表面の REM 像を示す。この REM 像からわかるように、表面上には大きな矢印で示した平坦な(331)表面のテラスが現れている。(a)に示した表面の面方位より、さらに(551)の方向に傾斜した面方位を持つ表面の REM 像を(b)に示す。表面上には、右側に大きな矢印で示した(331)表面と、左側に中間の大きさの矢印で示した β 表面が現れている。また、この REM 像の右側の部分では(331)表面のテラスと β 表面のテラスが交互に現れている。さらに(551)の方向に傾斜した面方位を持つ表面の REM 像を(c)に示す。この表面は、ほぼ(441)面方位にある。この REM 像からわかるように、表面上には広い β 表面が現れている。しかし、 β 表面上にも、 α 表面上と同様に、ステップ像が現れていない。(c)で示した表面の面方位より、さらに(551)の方向に傾斜した面方位を持つ表面の REM 像を(d)に示す。表面上には、左側に大きな矢印で示した β 表面が現れ、右側に小さな矢印で示した(551)表面が現れている。しかし、前節で述べたように(551)表面は3次元的な凹凸が形成された表面構造をしているので、 β 表面のテラスと(551)表面のテラスが交互に現れている領域は見られない。

Fig.3-29 に、Fig.3-28 のそれぞれの REM 像に対応する RHEED 図形を示す。(a)の RHEED 図形には、大きな矢印で示した(331)表面から回折点のみがあらわれている。また(b)の RHEED 図形には、大きな矢印で示した(331)表面からの回折点の他に、小さな矢印で示した β 表面からの回折点が現れている。これより、表面上には(331)表面と β 表面が現れていることがわかる。(c)の RHEED 図形には、小さな矢印や矢頭で示したように、異なった方位のストリークを伴った回折点が同時に現れている。よって、この RHEED 図形は、ある特定の面指数に対応する RHEED 図形ではないことがわかる。また、この RHEED 図形は単なる(331)表面と(551)表面からの RHEED 図形の重ね合わせとも異なっている。(d)の RHEED 図形には、(551)表面から回折点が現れており、 β 表面からの回折点は明瞭には現れていない。

以上、Fig.3-28 と Fig.3-29 の観察結果から、(331)面方位と β 面方位の間では、hill and valley 構造が形成され、 β 面方位と(551)面方位の間の面方位を持つ表面では、hill and valley 構造は形成されていないことがわかる。また、 β 表面も、 α 表面と同様に、ある特定の指数を持つ表面ではなく、その表面構造はかなり複雑なものであると考えられる。

Fig.3-30 に、(551)と(110)面方位の間にある領域の REM 像を示す。(a)は、ほぼ(551)面方位にある表面の REM 像である。前節でも述べたように、この(551)表面上には、3 次元的な凹凸が形成されていると考えられる。(a)で示した表面の面方位より、(110)の方向に傾斜した面方位を持つ表面の REM 像を(b)に示す。この REM 像には、小さな矢印で示した(551)表面と大きな矢印で示した(110)表面が交互に現れている。(b)で示した表面の面方位より、さらに(110)の方向に傾斜した面方位を持つ表面の REM 像を(c)に示す。(b)と同様に、表面上には(551)と(110)表面のテラスが交互に現れている。また、この(c)の REM 像と(b)の REM 像を比較すると、(c)の REM 像では、(110)表面のテラスが広くなり、(551)表面のテラスが狭くなっている。(d)に示すほぼ(110)面方位の REM 像では、広い(110)表面のテラスが現れている。

Fig.3-31 に、Fig.3-30 の(a)、(b)、(d)の REM 像に対応する RHEED 図形をそれぞれ示す。(a)の RHEED 図形には、小さな矢印で示したように(551)表面から回折点のみがあらわれている。(b)の RHEED 図形には、矢印で示した(551)表面からと、矢頭で示した(110)表面からの回折点が両方現れている。また、他の表面からの回折点は現れていない。これより、表面上には(551)表面と(110)表面が現れていることがわかる。(c)の RHEED 図形には、矢頭で示したように(110)表面から回折点だけが現れている。

以上、Fig.3-30 と Fig.3-31 の観察結果から、(551)面方位と(110)面方位の間でも、(551)表面と(110)表面からなる hill and valley 構造が形成されていることがわかった。しかし、ここで注意しなければならない点は、(551)表面では 3 次元的な凹凸が表面上に形成されていて、平坦な表面とはなっていない点である。

以上、Fig.3-1 に示した 6ヶ所の hill and valley 構造の領域の観察結果を示した。次に、本研究で初めて見いだされた比較的安定な高指数表面である(5512)表面と(hhm)表面の間の方位にある領域の観察結果を示す。

(5512)面方位と(hhm)面方位は、互いに約 13.7° の角度、傾斜している。Fig.3-32 の(a)に(5512)、(hhm)面方位からそれぞれ約 3.7° 、約 10° 、(b)に約 7.2° 、約 6.5° 傾斜した面方位を持つ表面の REM 像と RHEED 図形を示す。また、(a)の REM 像の四角で囲まれた部分の拡大像を Fig.3-33 に示す。Fig.3-32(a)の REM 像には、 $\langle 110 \rangle$ 方向に平行に伸びている多くの直線状のコントラストが現れている。Fig.3-33 の REM 像に矢印で示したように、この直線状のコントラストの間隔は、場所によって異なっており、周期的に配列していない。この直線状のコントラストの間隔は、約 5~10nm 程度である。また、(a)の RHEED 図形には、明瞭な回折点が見られず、0 次の Laue ゾーンの円弧に沿って強度が、広く分布している。(b)の REM 像にも $\langle 110 \rangle$ 方向に平行に伸びている直線状のコントラストが現れている。しかし、(b)の REM 像には、(a)で現れていた約 5~10nm 程度の間隔で配列している直線状のコントラストは明瞭には現れていない。右端の矢印で示した部分にかすかに、そのようなコントラストが現れている。また、RHEED 図形も(a)と同様に 0 次の Laue ゾーンの円弧に沿って広く強度が分布している。これらの結果から、この領域の表面の構造は、ある特定の

面指数を持つ平坦な表面が現れている構造でもなく、平坦表面のテラスが交互に現れる hill and Valley 構造でもないことがわかる。また、REM 像には、コントラストが異なるいくつかの面積の小さな領域が現れているので、この表面は、いくつかの面指数の異なる小さな表面が無秩序に並んだ構造をしていると考えられる。これまでの研究では、Baski 等[14]が、(5 5 12)面方位からそれぞれ約 4.7° 、約 9.3° 傾斜した面方位を持つ(112)表面と(335)表面の STM 観察の結果、これらの表面上には準周期的な(111)表面と(337)-like 表面のナノスケールのファセットが形成されたことを報告している。REM 観察の結果だけからは、この領域の表面構造はわからないが、本研究の結果は、Baski 等の結果と矛盾はしていない。

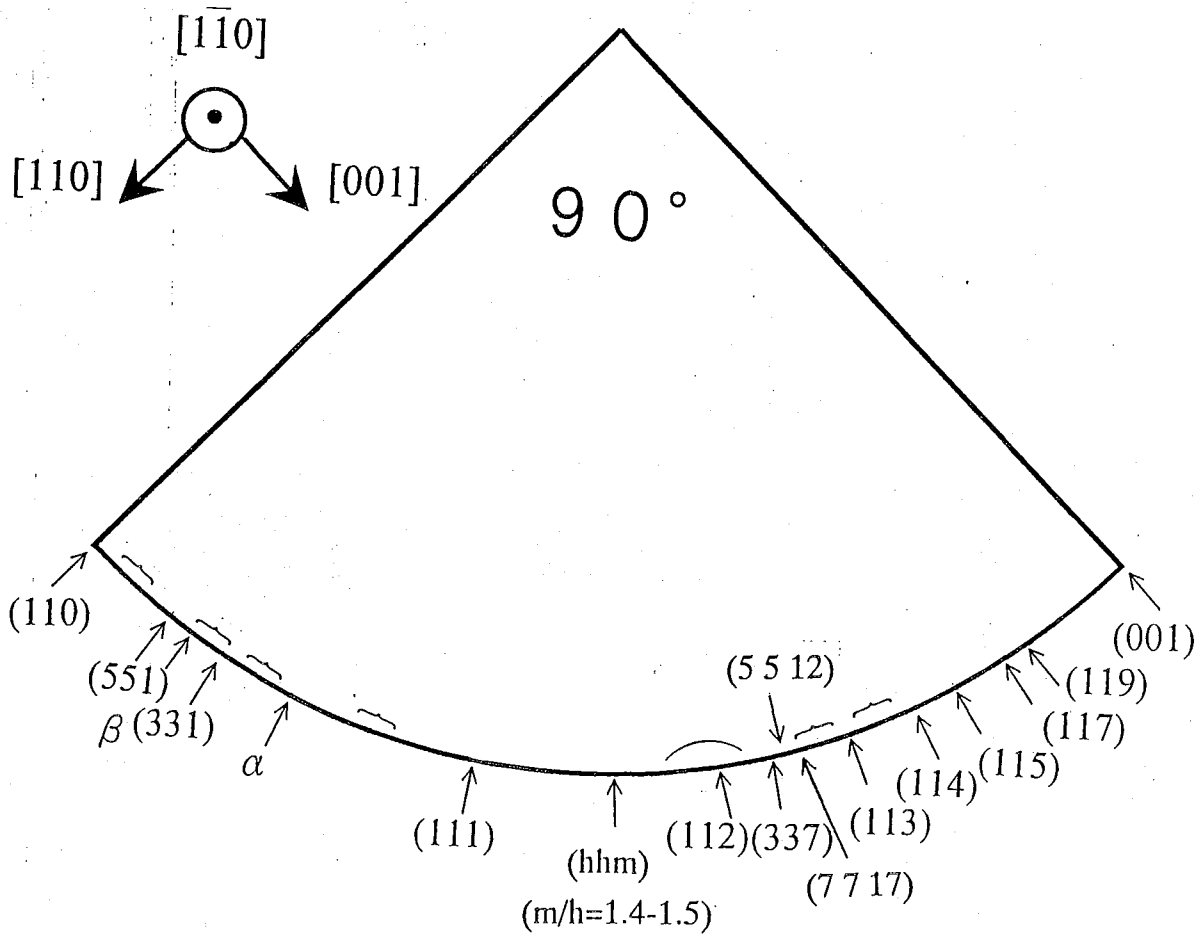


Fig.3-1 $\langle 110 \rangle$ 晶帯軸表面の独立な部分の模式図。図に示した 17 個の方位の表面が試料温度 700~850°C で well-defined な RHEED 図形を示す表面として観察された。"} で示してある 6ヶ所の方角の領域で、いわゆる hill and valley 構造が観察された。"} で示してある領域で、いくつかの面指数の異なる小さい表面が並んでいると思われる構造が観察された。

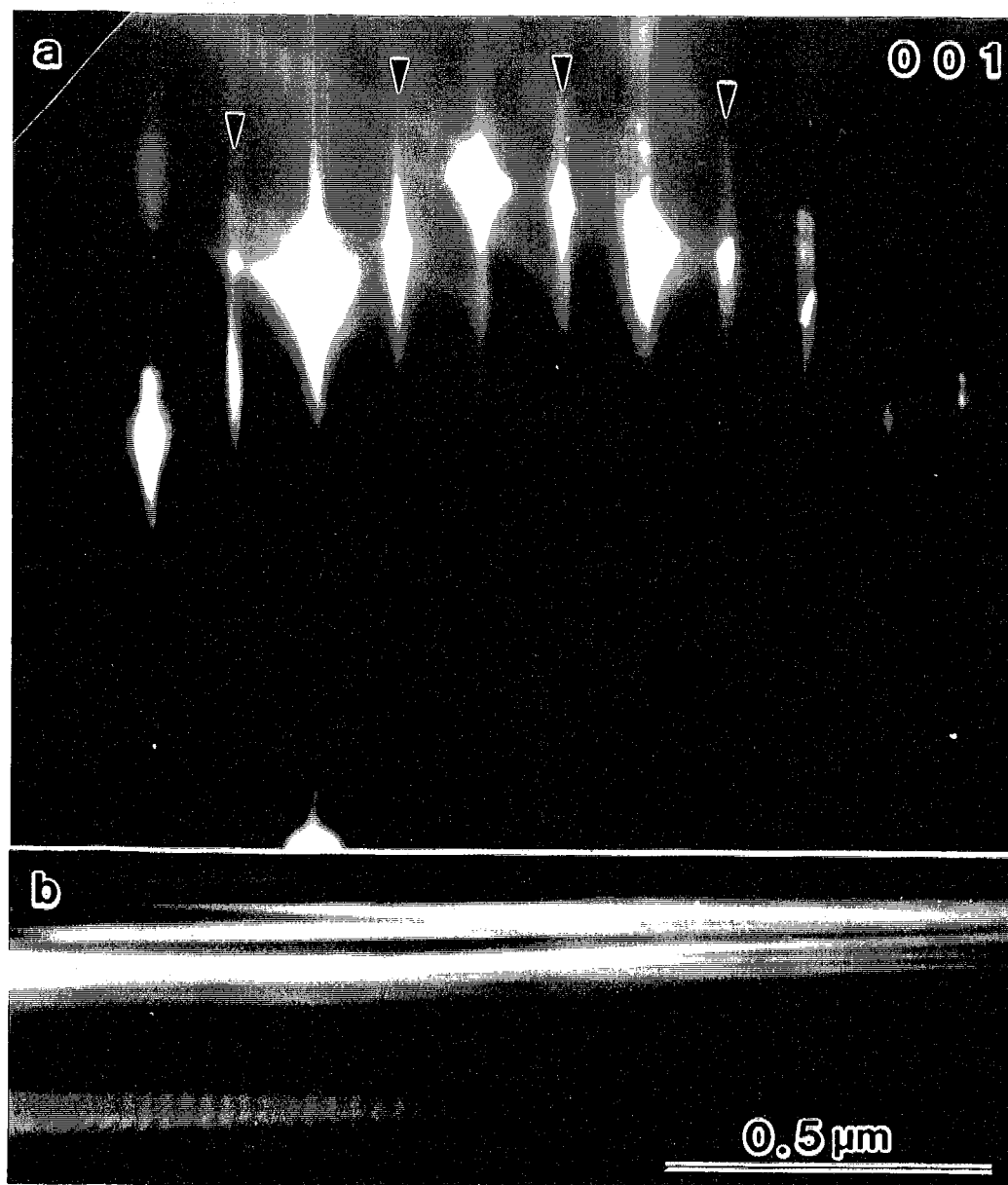


Fig.3-2 (001)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像。(a)の RHEED 図形に矢頭で示すように、2 倍周期に対応する超格子反射が現れていることから、表面は 2×1 構造に再構成していることがわかる。また、REM 像には、広い(001)表面のテラスは現れていない。

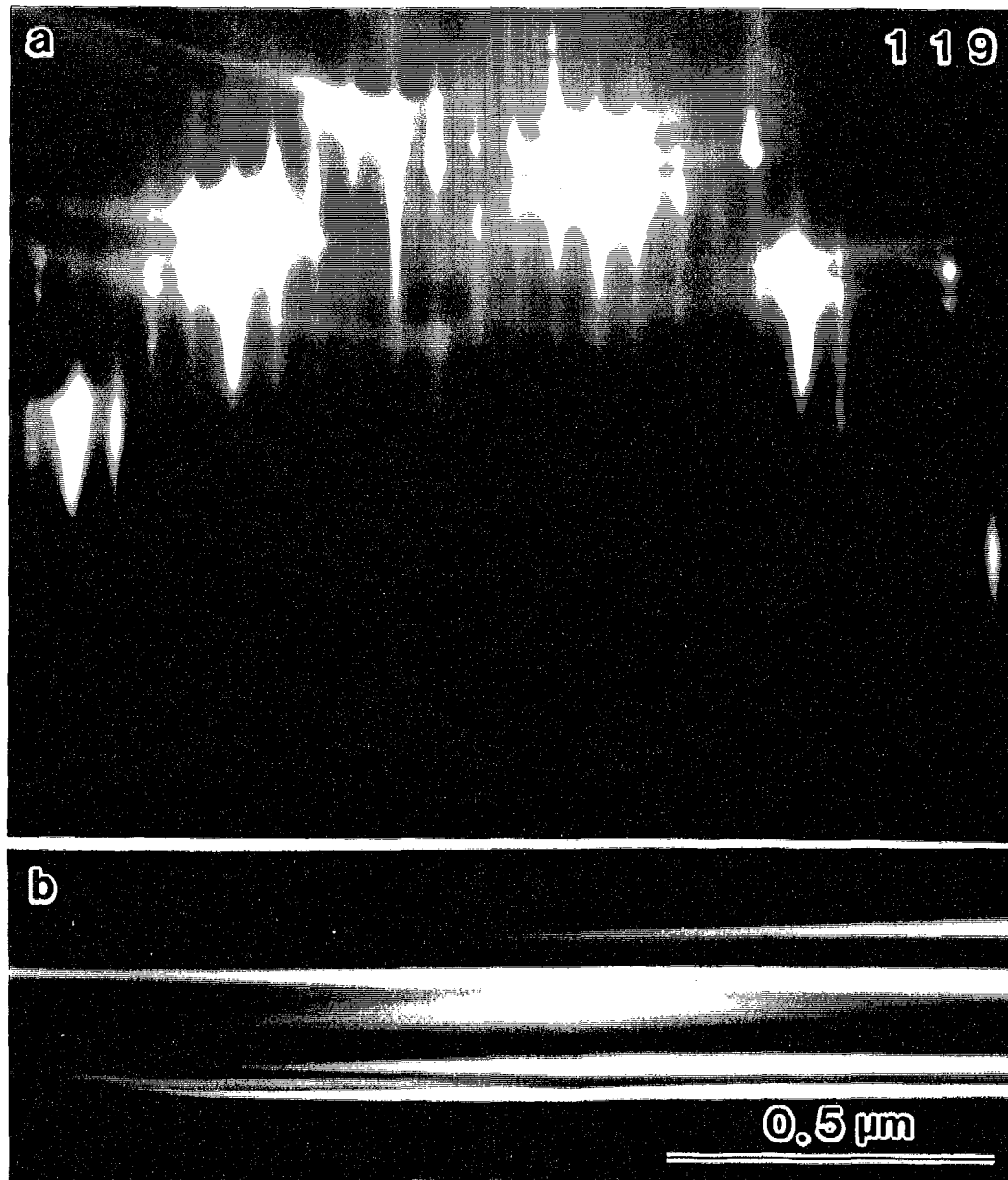


Fig.3-3 (119)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像。

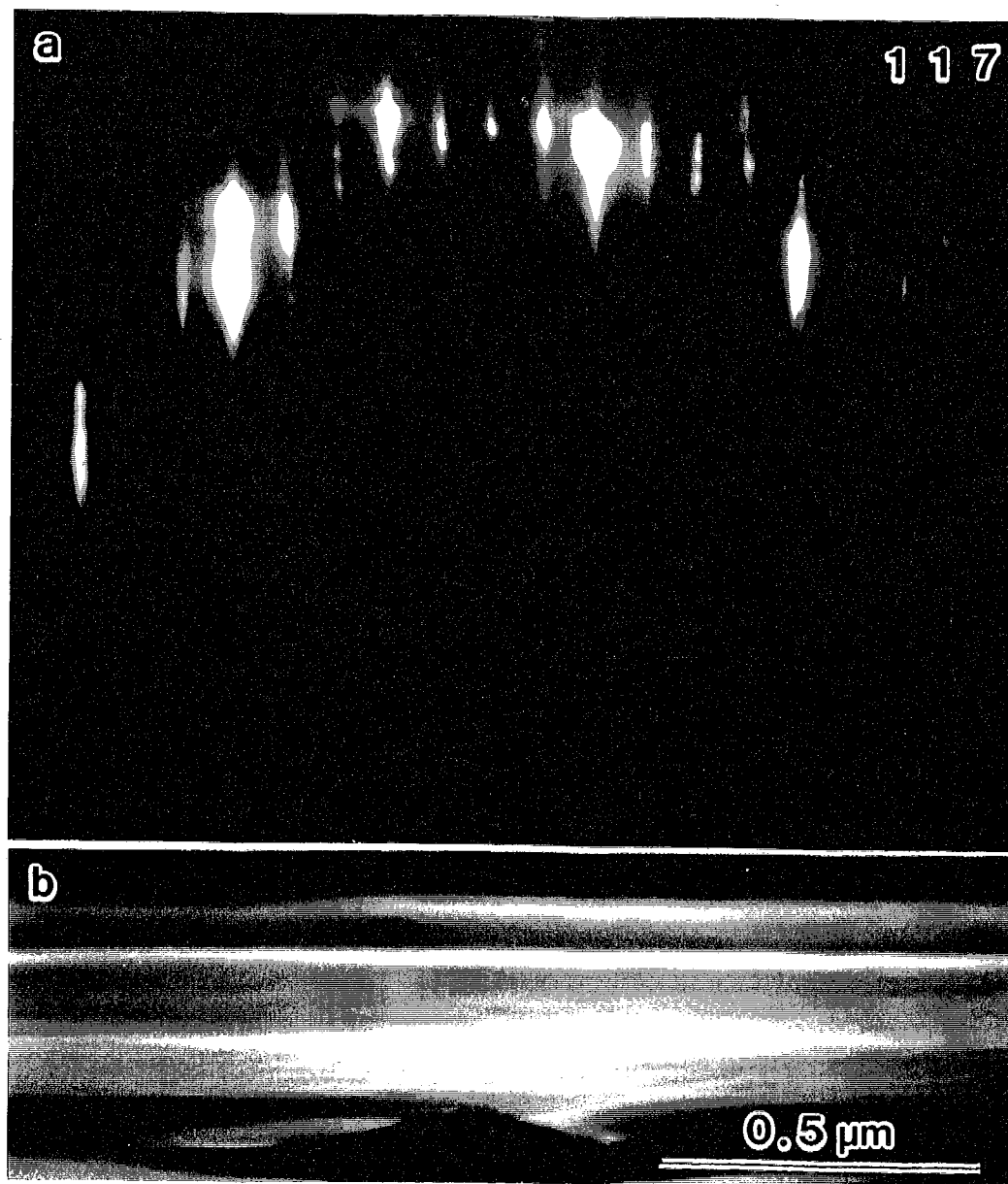


Fig.3-4 (117)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像。

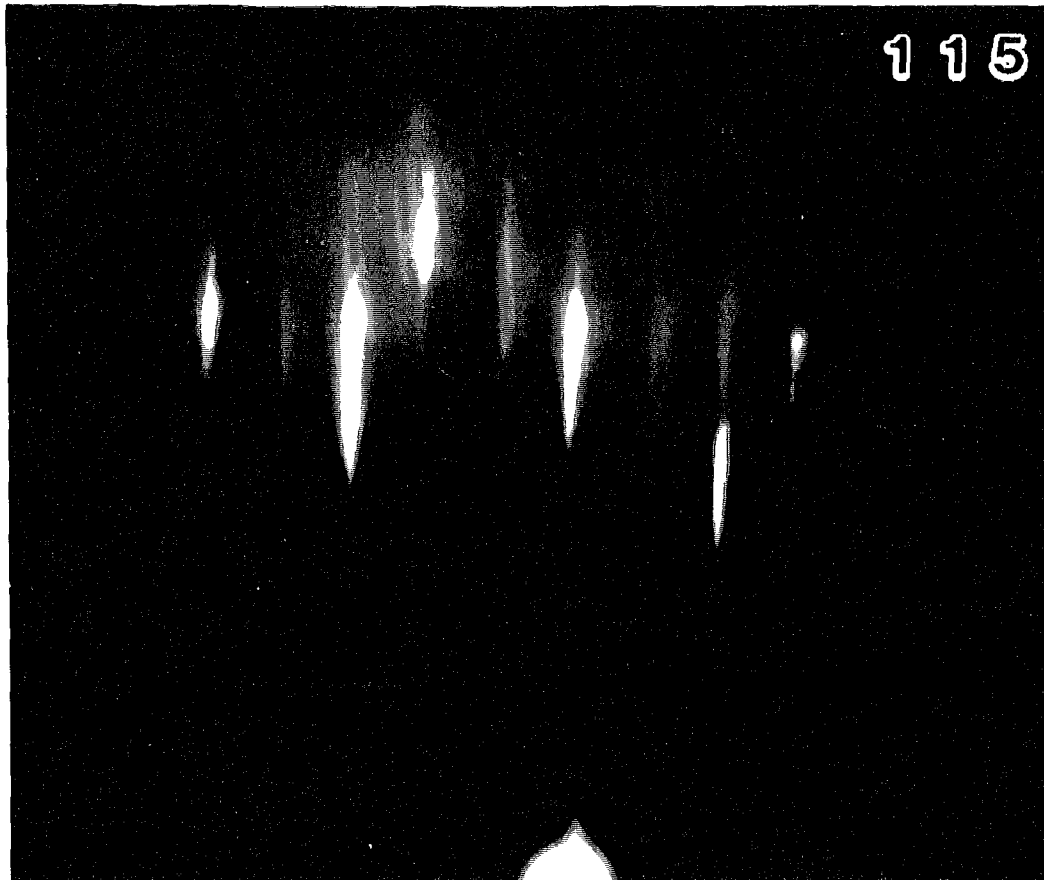


Fig.3-5 (115)表面の RHEED 図形。(115)表面は比較的低い指数をもつ表面であるが、円筒穴内面の観察では、平坦な表面としてはほとんど観察されない。

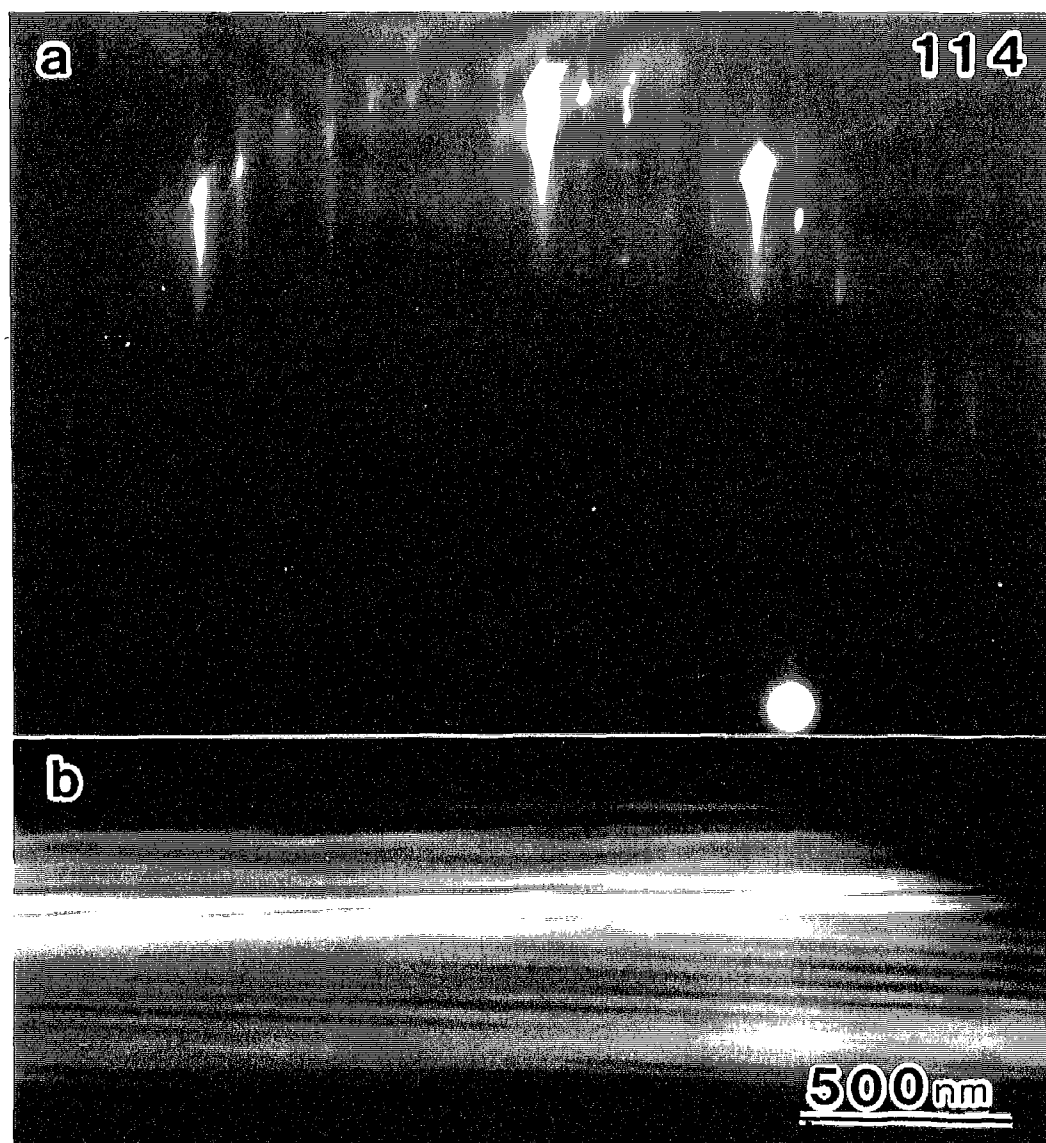


Fig.3-6 (114)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像。

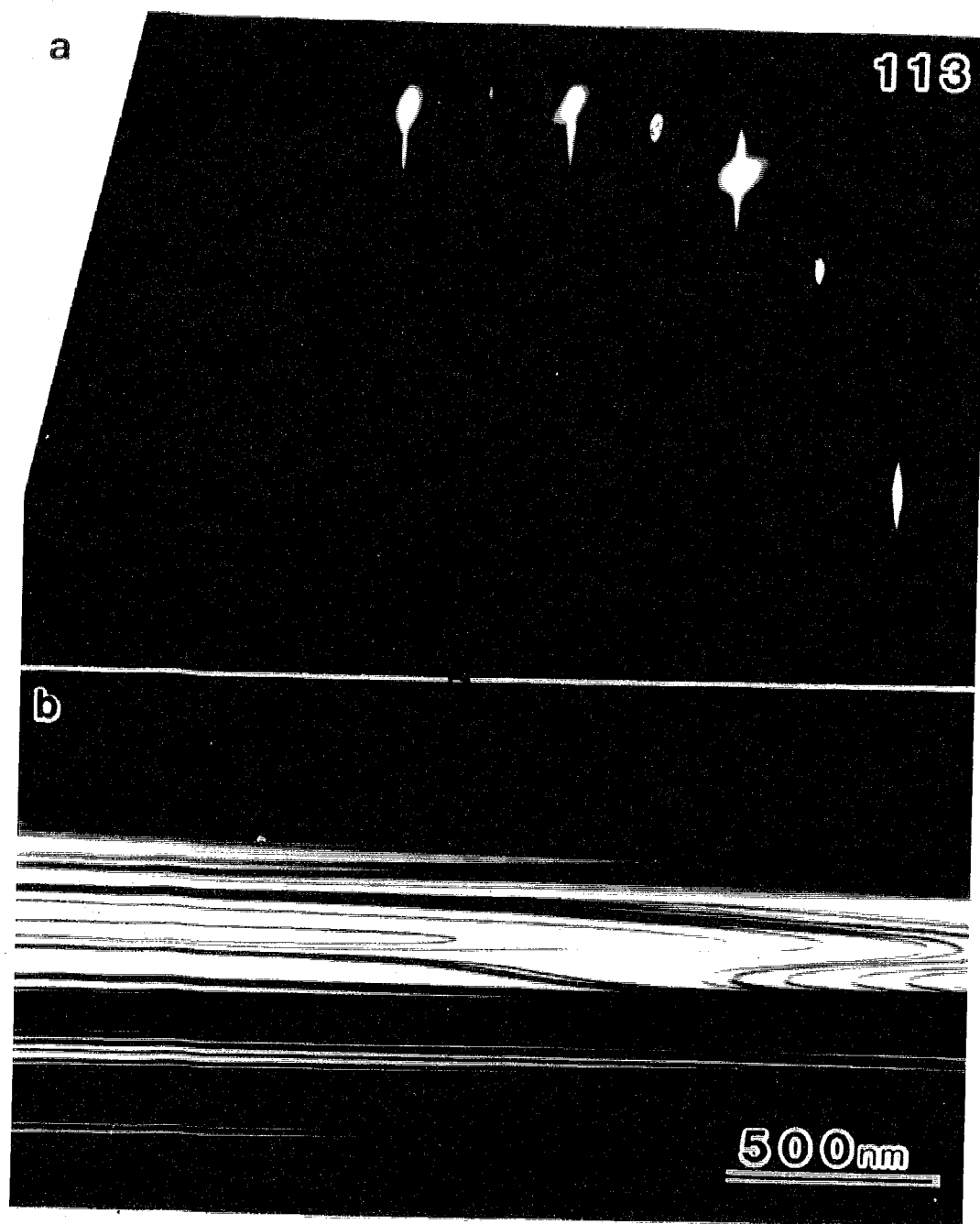


Fig.3-7 (113)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像。(113)表面では、シングルステップによるコントラストも明瞭に観察され、非常に安定した表面である。

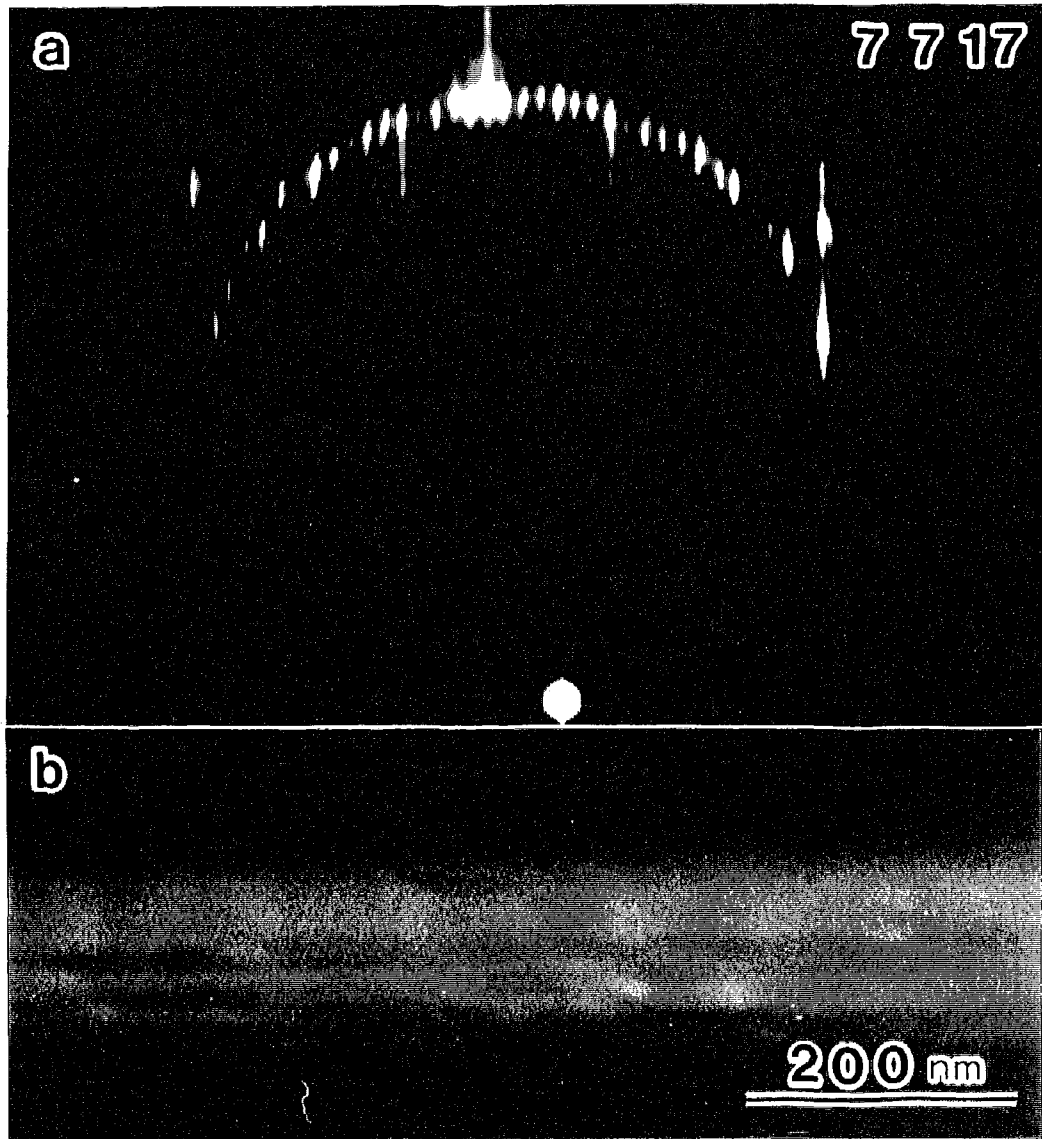


Fig.3-8 (7717)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像。(7717)表面は、円筒穴内面の観察では平坦な表面としてはほとんど観察されない。また、(7717)表面は、ステップにより原子配列の乱れた(5512)表面の表面構造が周期的に配列した所に形成される。

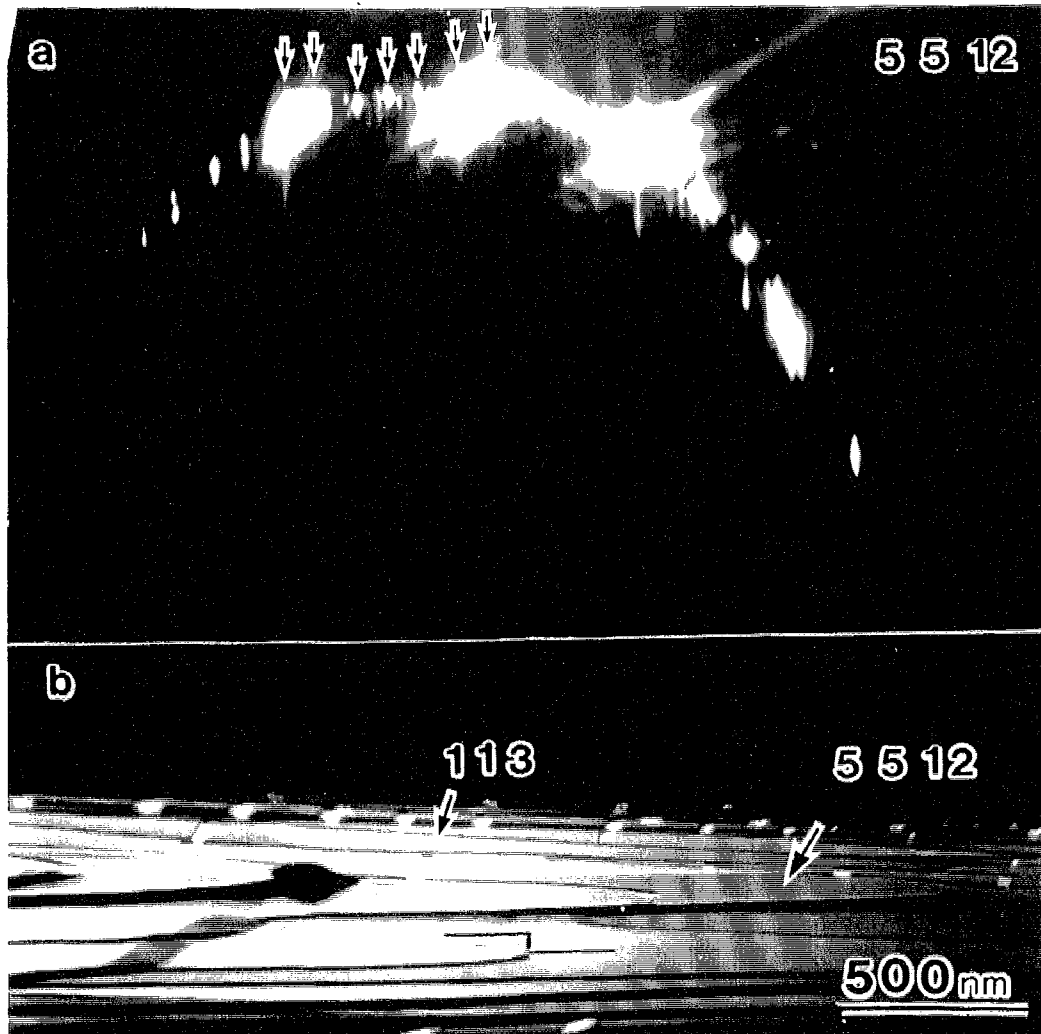


Fig.3-9 (5 5 12)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像。RHEED 図形の強度分布は、(a)に矢印で示したように、2つあるいは3つ置きに強度が強くなる特徴的な分布をしている。(5 5 12)表面はかなり高い指数の表面であるが、平坦な表面として観察される。

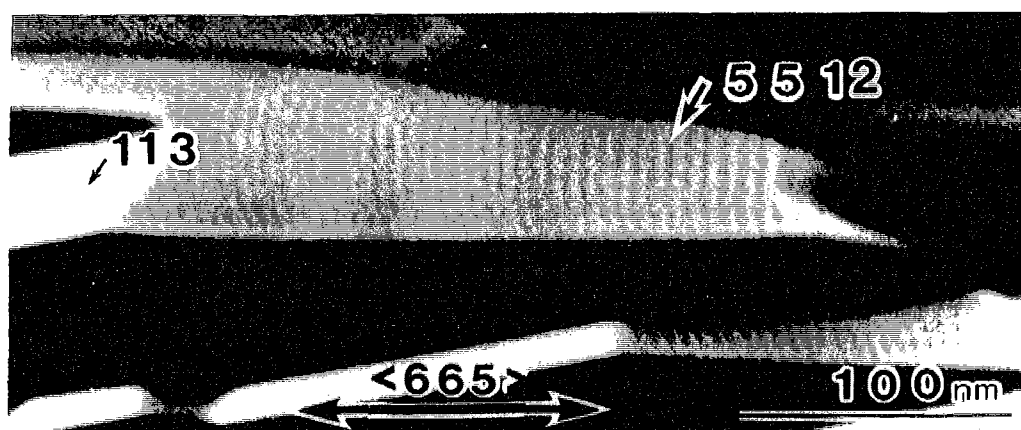


Fig.3-10 (5 5 12)表面の高分解能の REM 像。(5 5 12)表面には、<665>方向に沿って約 5nm の周期の格子縞が現れている。この格子縞の周期は、(5 5 12)表面のバルク断面周期とほぼ一致している。

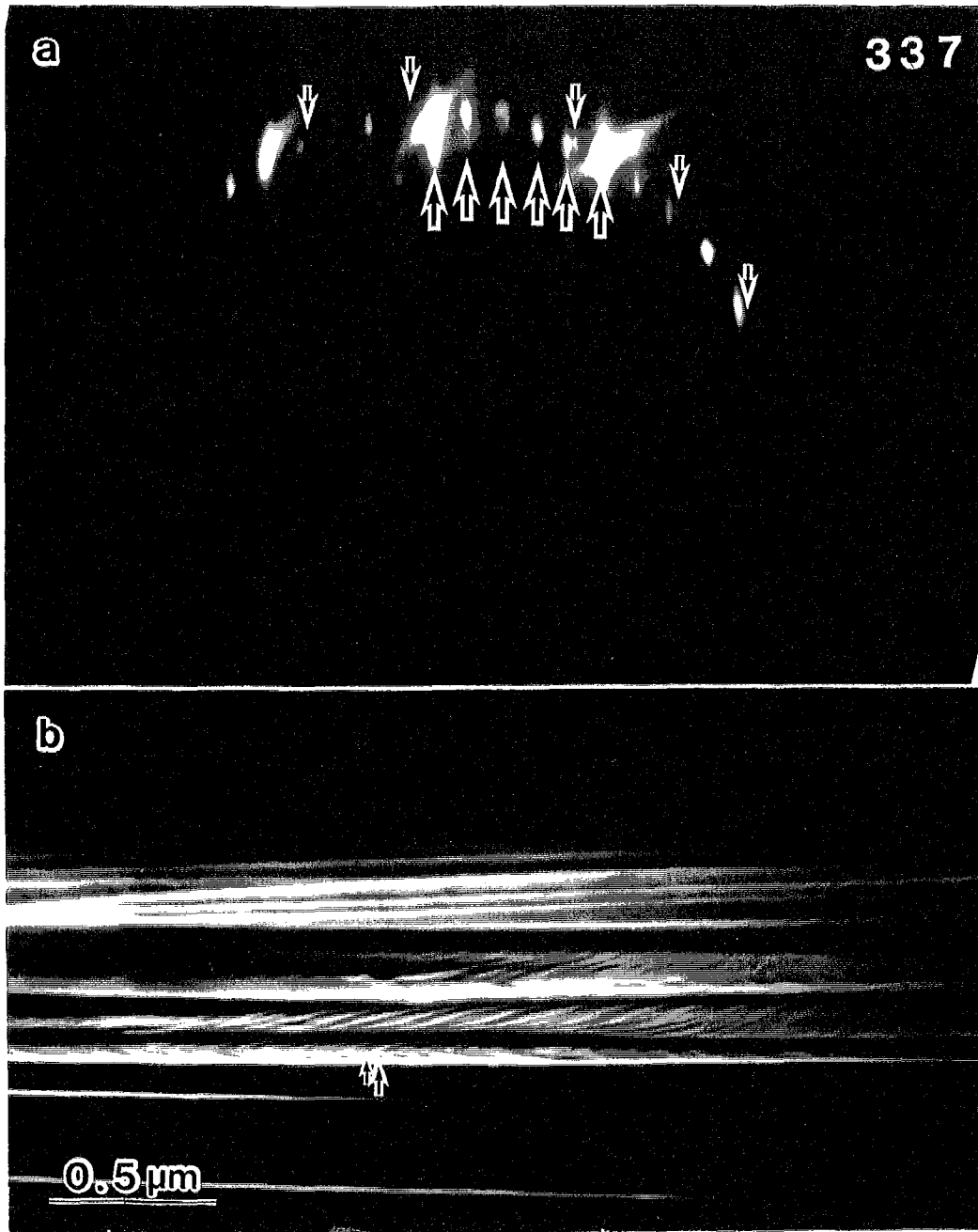


Fig.3-11 (337)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像。(a)に大きな矢印で示した回折点は(337)表面からの回折点である。小さな矢印で示した回折点は(5 5 12)表面からの回折点である。(337)表面は、円筒穴内面では平坦な表面としては、ほとんど観察されない。

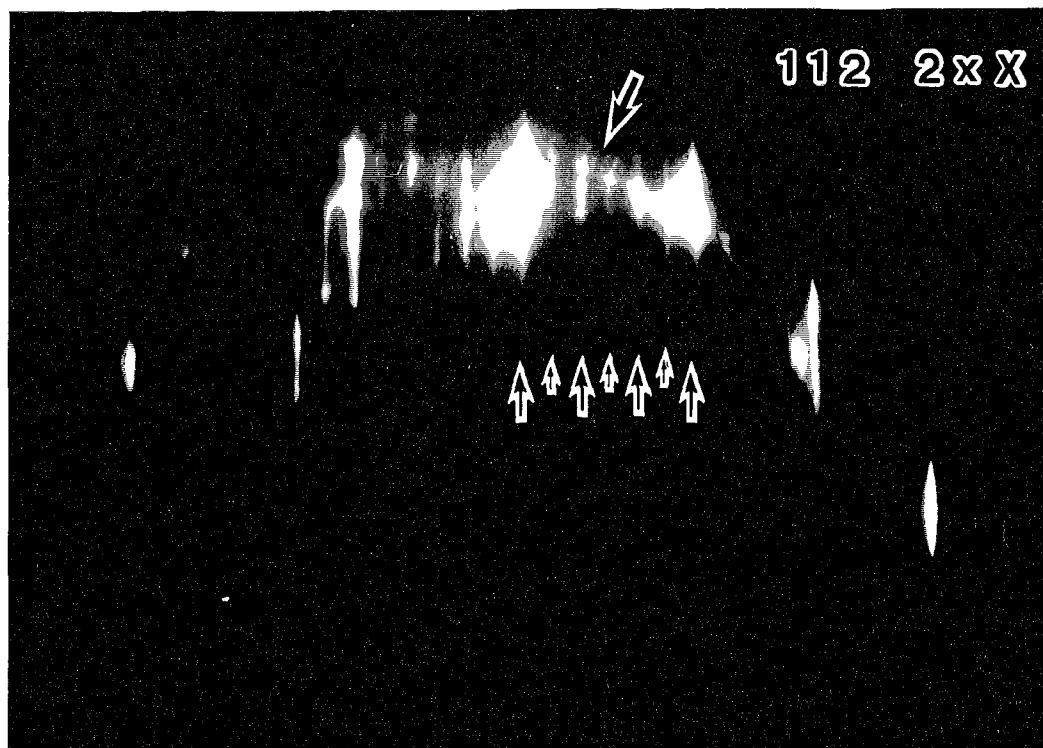


Fig.3-12 (112)表面の RHEED 図形。この RHEED 図形を撮影したときの試料温度は約 500°Cである。RHEED 図形には、基本反射の間に小さな矢印で示したように超格子反射が現れている。従って、(112)表面は $\langle 111 \rangle$ 方向に沿って2倍周期の構造をしている。上に大きな矢印で示した細かく見えている回折点は、(hkm)表面からの回折点である。(112)表面は比較的低指数の表面であるが、平坦な表面としてはほとんど観察されない。

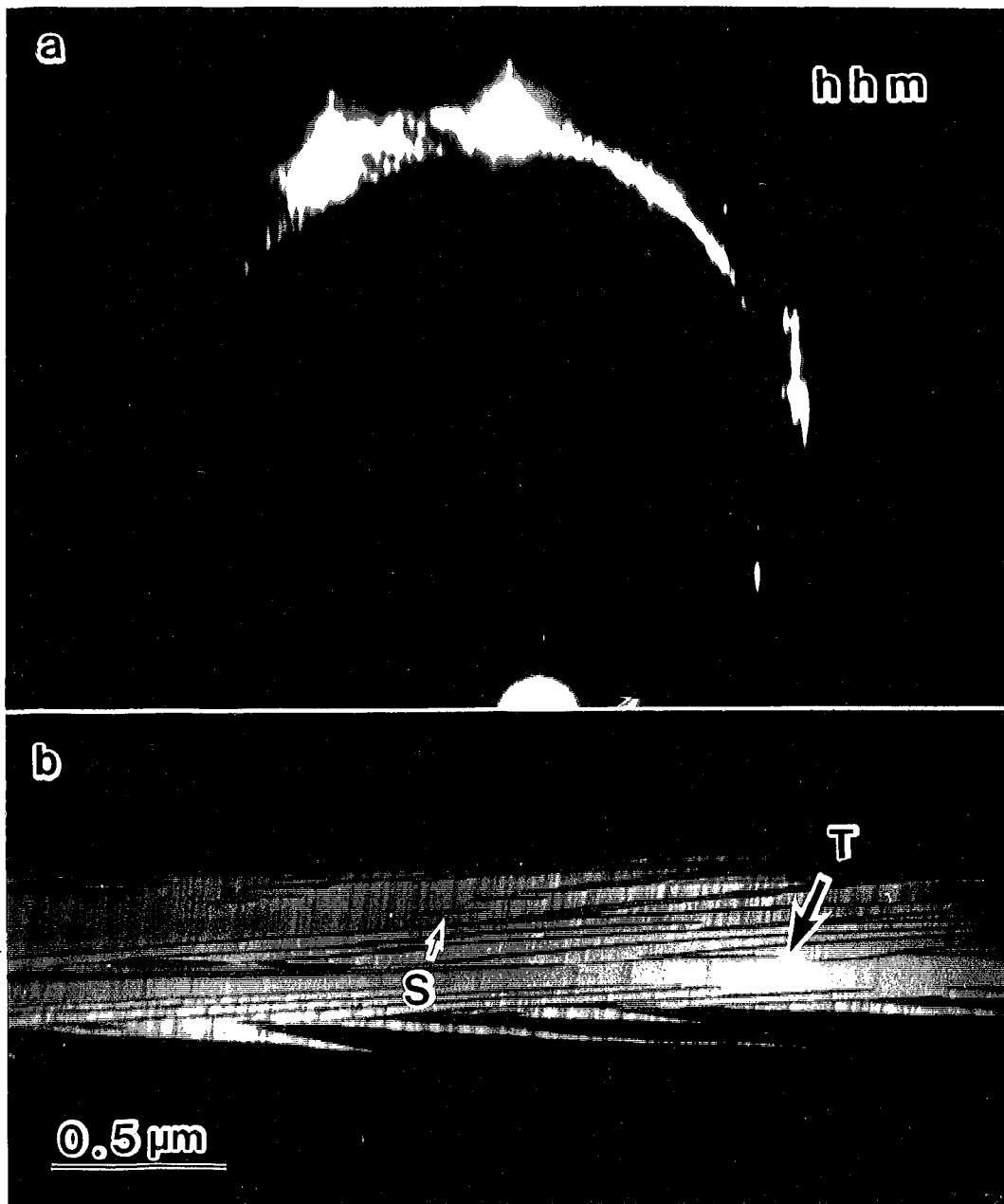


Fig.3-13 (h h m)表面($m/h=1.4\sim 1.5$)の(a)RHEED 図形と(b)REM 像。(b)の REM 像には、T で示された比較的周期が揃った表面構造をしている領域と、S で示された変調構造をしている領域が現れている。

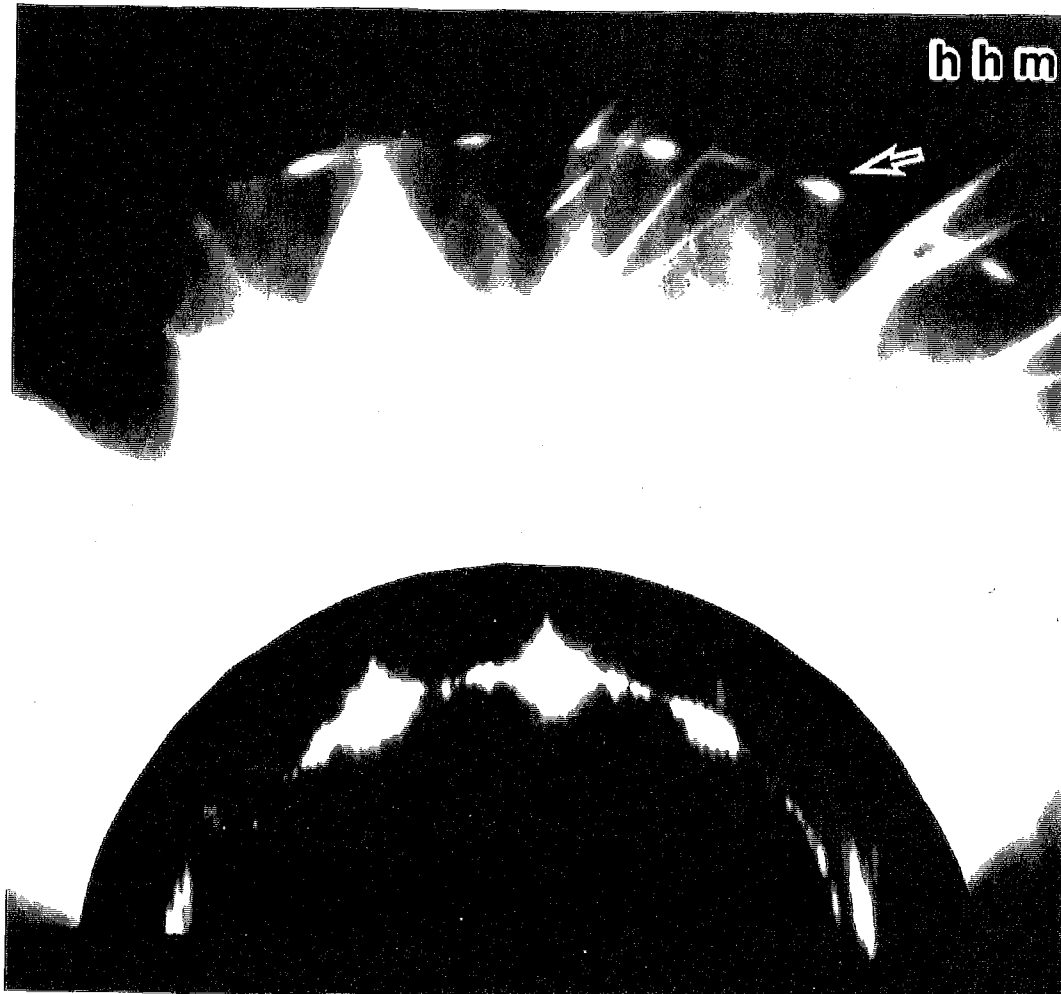


Fig.3-14 (h h m)表面の RHEED 図形。高次の Laue ゾーンに沿って現れる回折点を示すために、露出時間を変えて撮影した RHEED 図形を 2 枚重ね合わせてある。RHEED 図形には、矢印で示すように 1/7 次の Laue ゾーンが現れている。

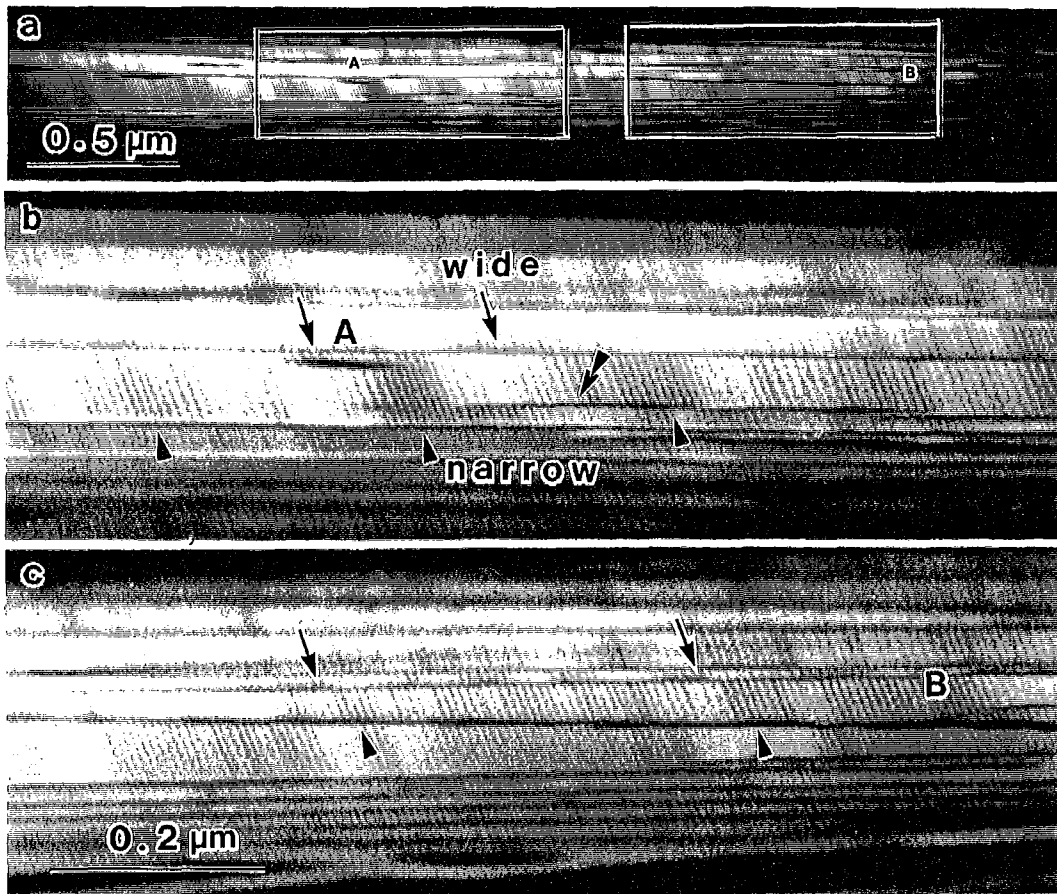


Fig.3-15 (hkm)表面の変調構造をした領域の高分解能 REM 像。(a)は低倍率の REM 像。(b)、(c)は(a)の A、B で示した領域を拡大した REM 像。これらの REM 像には、表面構造の周期に対応する格子縞が現れているが、この格子縞の周期は表面上で一定ではなく矢印で示したような広い場所と矢頭で示したような狭い場所がある。これは、表面構造が変調構造であることを示している。

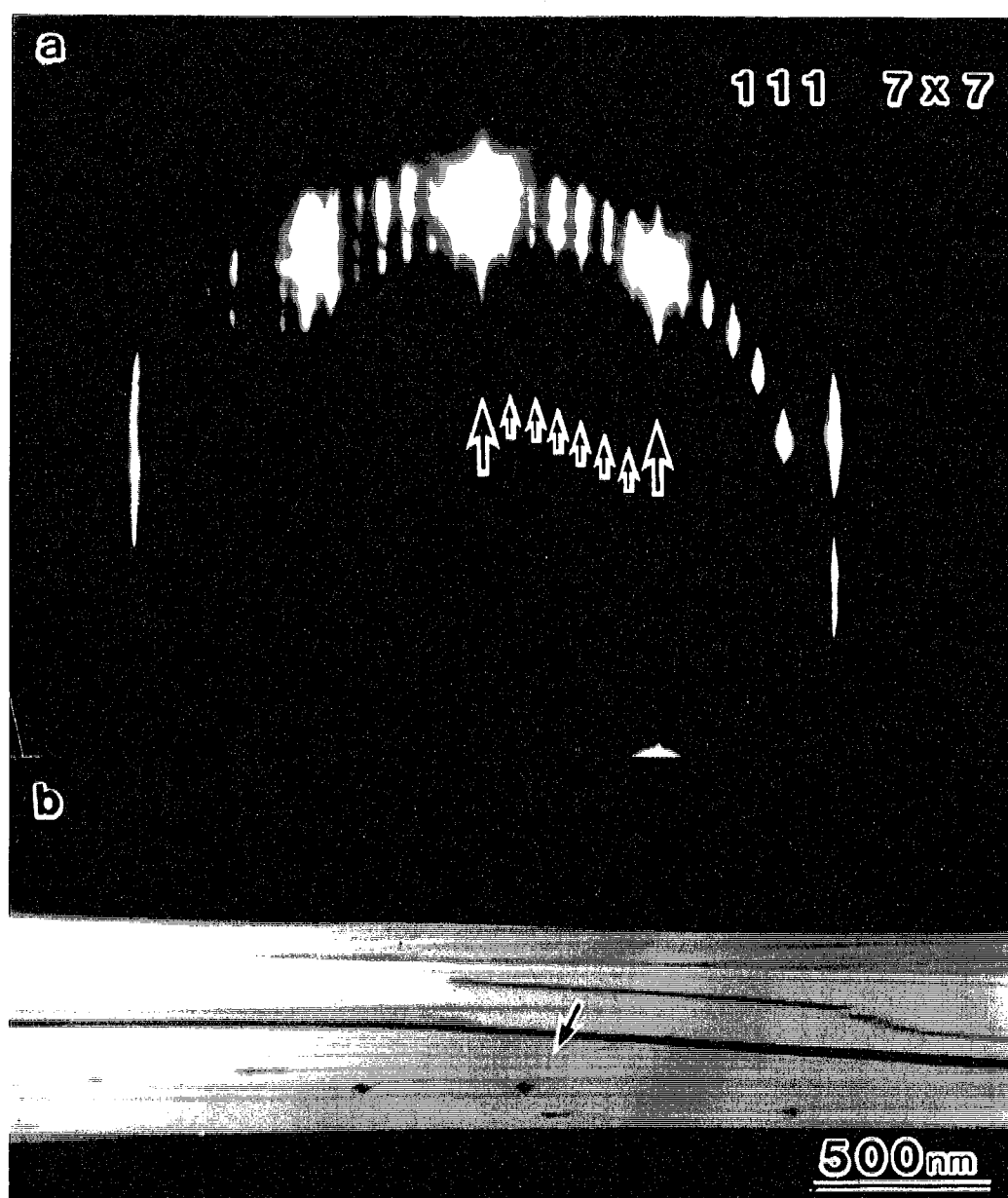


Fig.3-16 (111)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像。(a)の RHEED 図形には、大きな矢印で示した基本反射の間に小さな矢印で示したように 7 倍周期に対応する超格子反射が現れている。

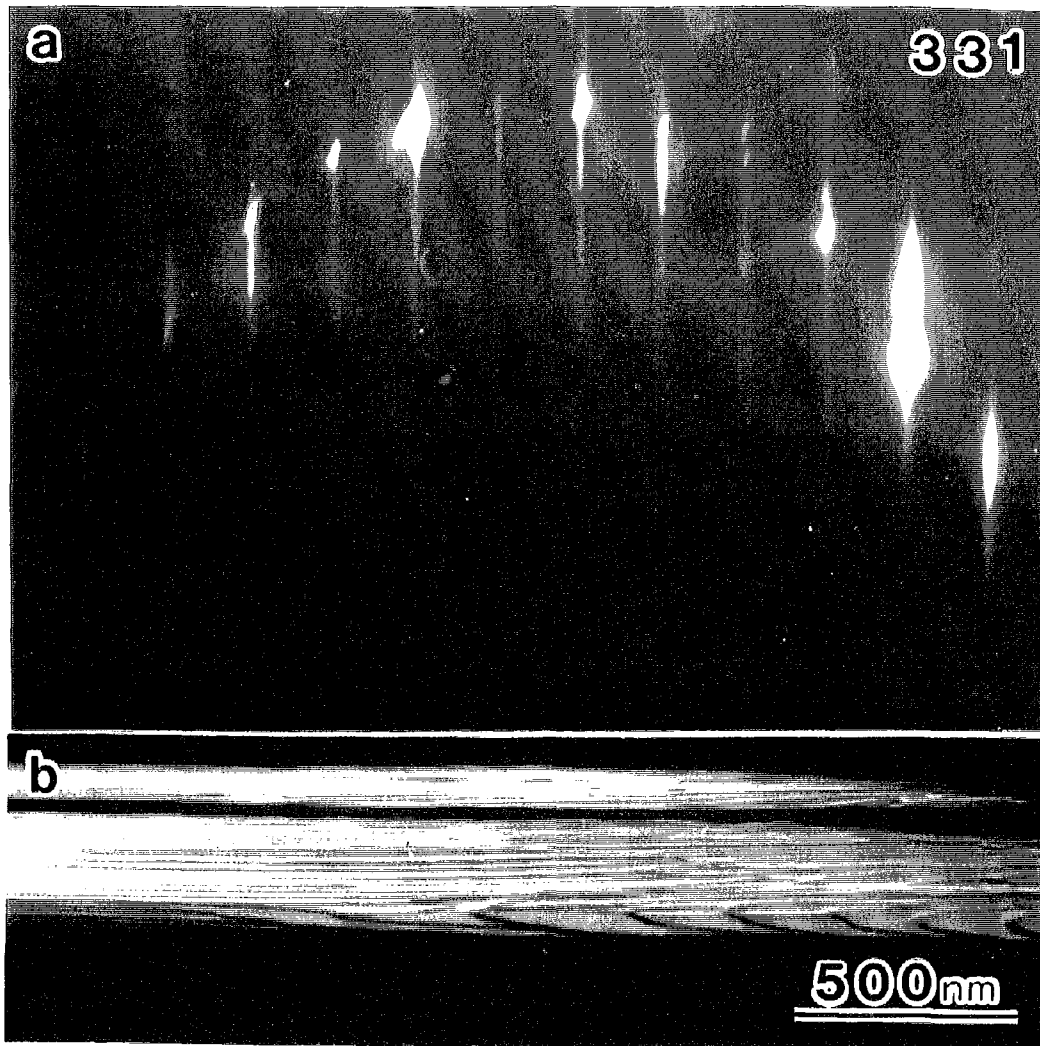


Fig.3-17 (331)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像。(331)表面では、広い平坦なテラスが現れ、ステップあるいはステップバンドの像も明瞭に見られる。

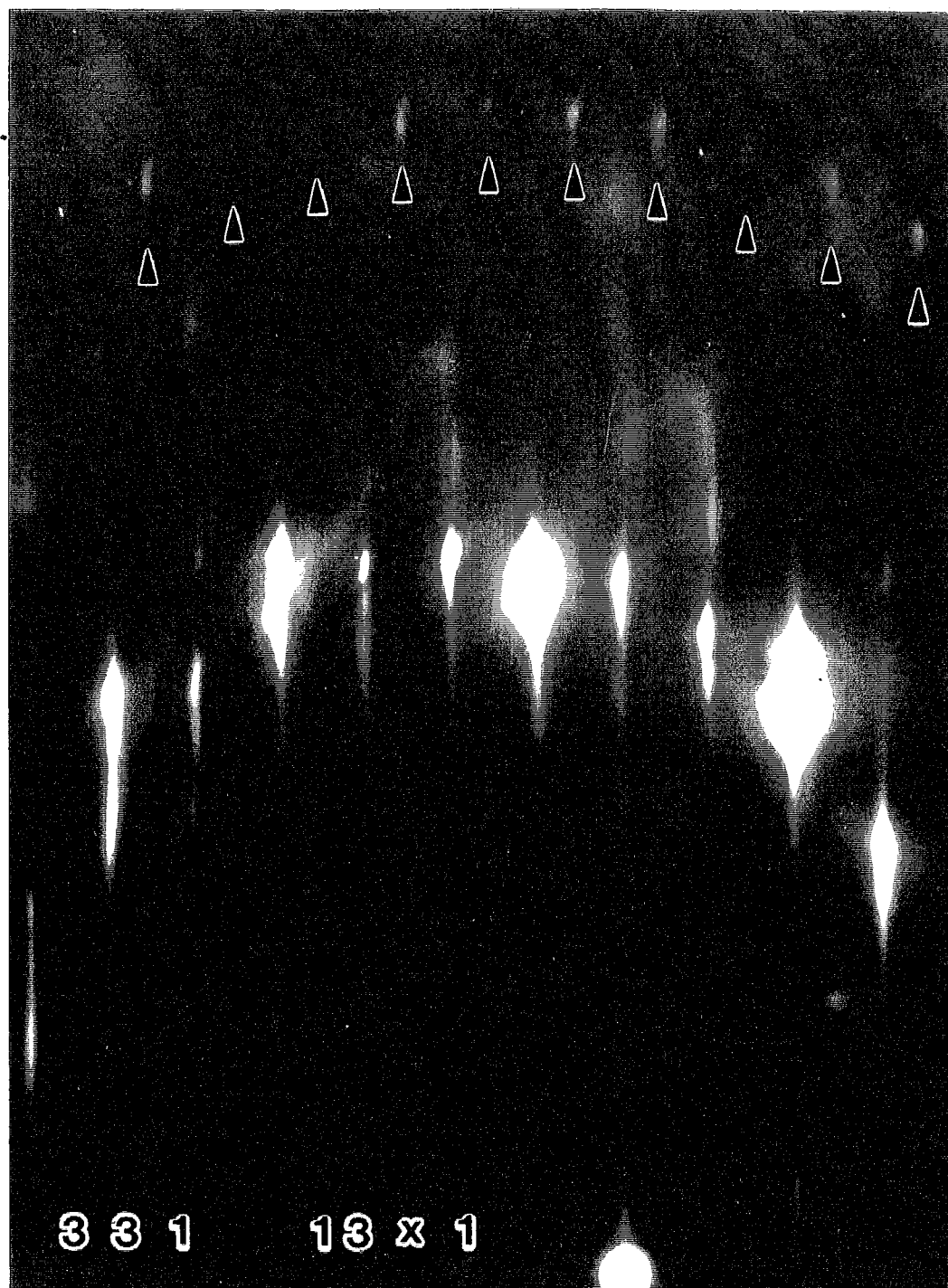


Fig.3-18 (331)表面の RHEED 図形。この RHEED 図形には、矢頭で示すように $1/13$ 次の Laue ゾーンにそって回折点が現れている。これは、表面上に 13×1 構造が形成されていることを示している。また、このような超格子反射が現れない場合もしばしばあった。

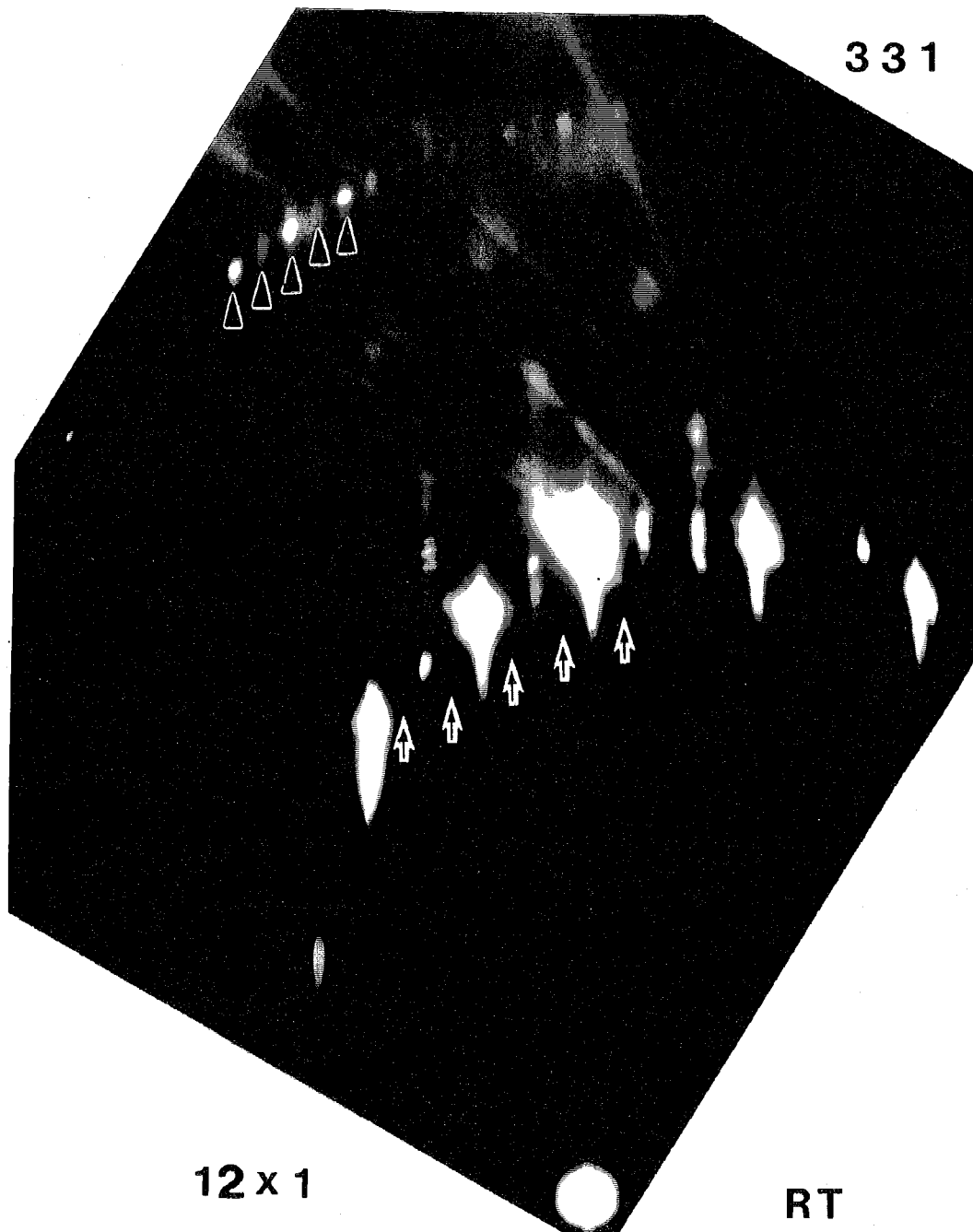


Fig.3-19 (331)表面の RHEED 図形。この RHEED 図形は室温で撮影されたものである。RHEED 図形には、矢頭で示すように $1/6$ 次の Laue ゾーンに沿って回折点が現れている。これは、表面上に 12×1 構造が形成されていることを示している。また、このような超格子反射が現れない場合もしばしばあった。

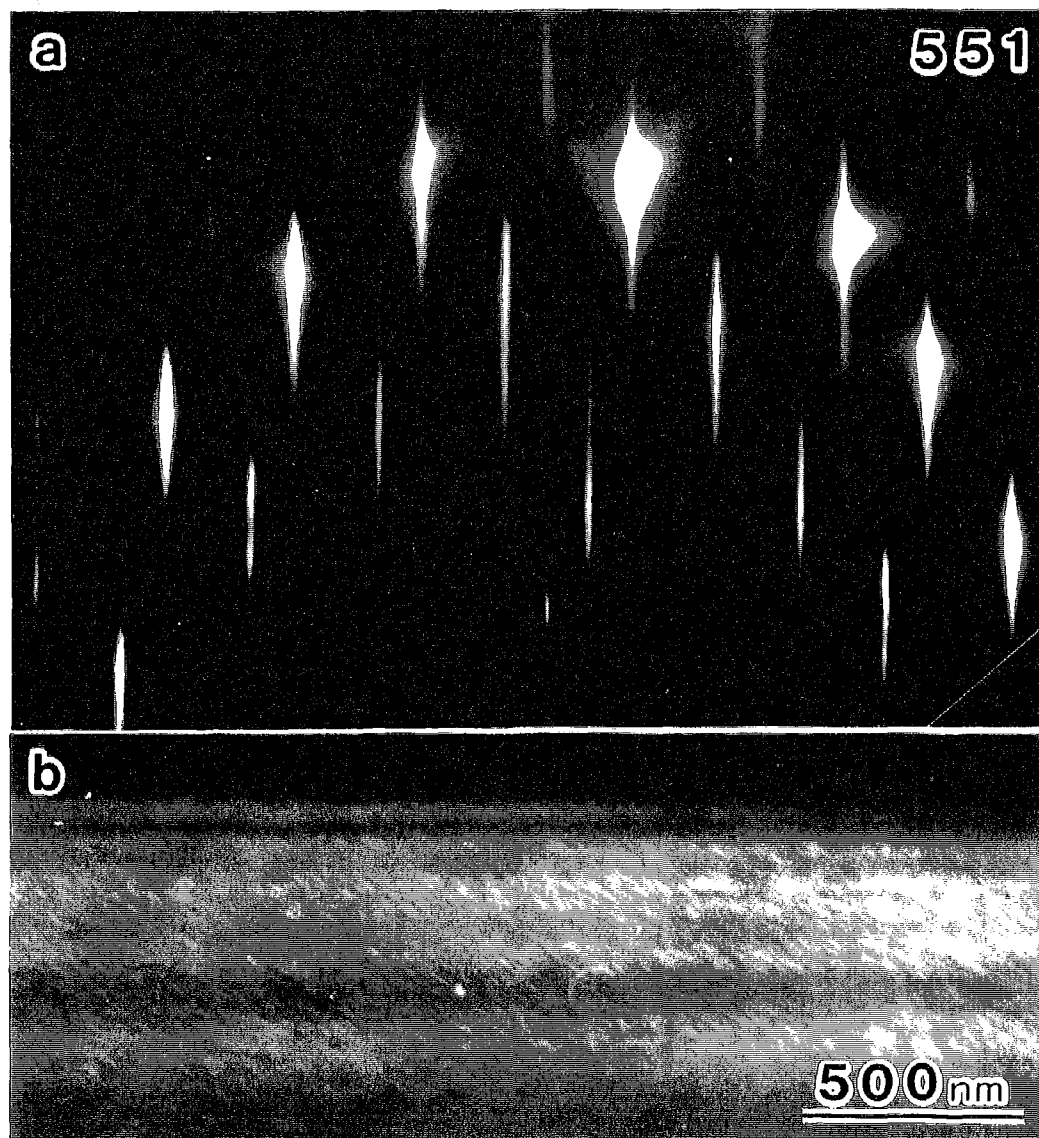


Fig.3-20 (551)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像。(a)の RHEED 図形は、透過電子回折図形に類似した回折図形になっている。(b)の REM 像では、表面上に細かい多くのコントラストが現れている。これは、(551)表面には、3 次元的凹凸が形成されていることを示している。

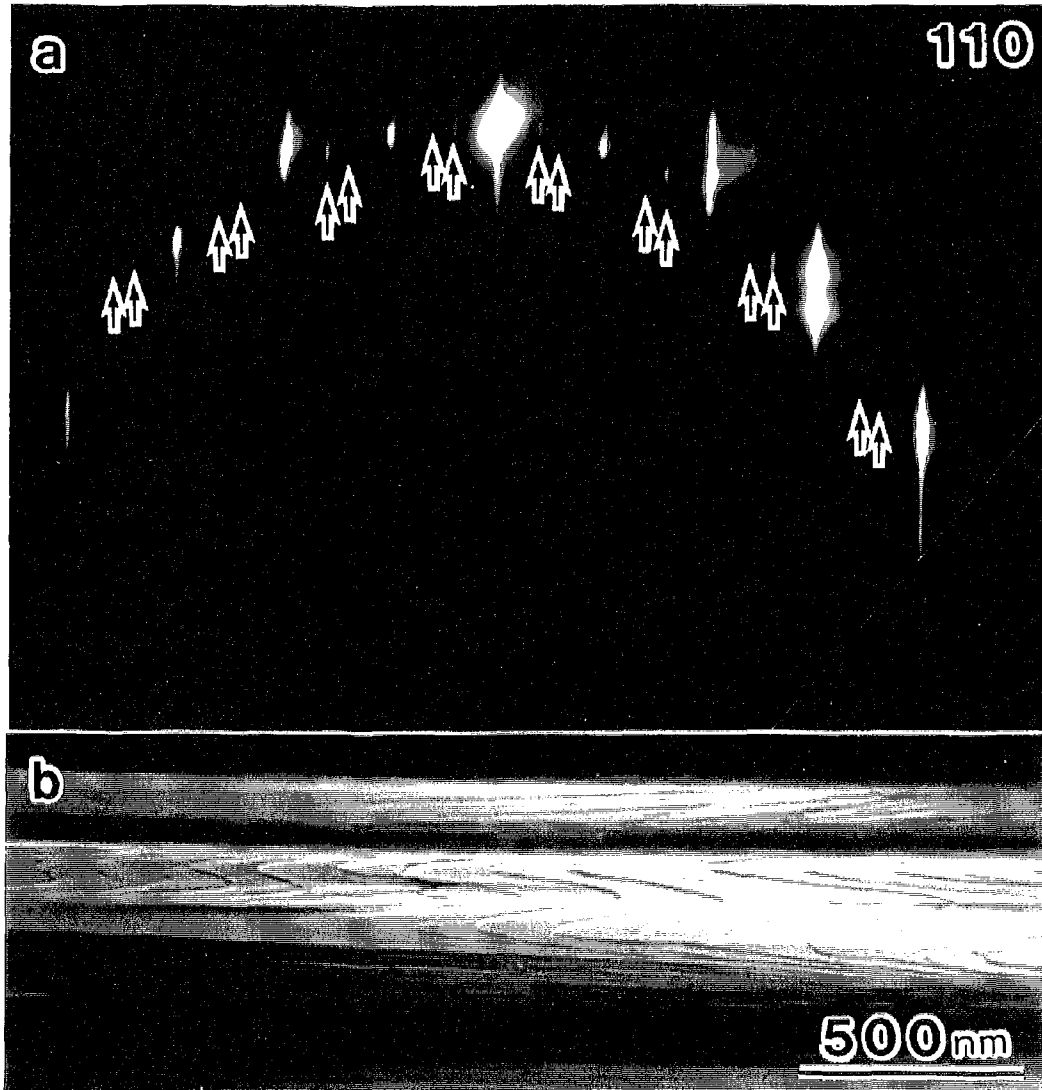


Fig.3-21 (110)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像。RHEED 図形には、矢印で示したように超格子反射が現れている。この超格子反射は、(110)表面の清浄表面構造といわれている 16×2 構造からの超格子反射の現れる位置とは一致していない。REM 像には、シングルステップによるコントラストも明瞭に現れ、(110)表面は安定な表面であることがわかる。

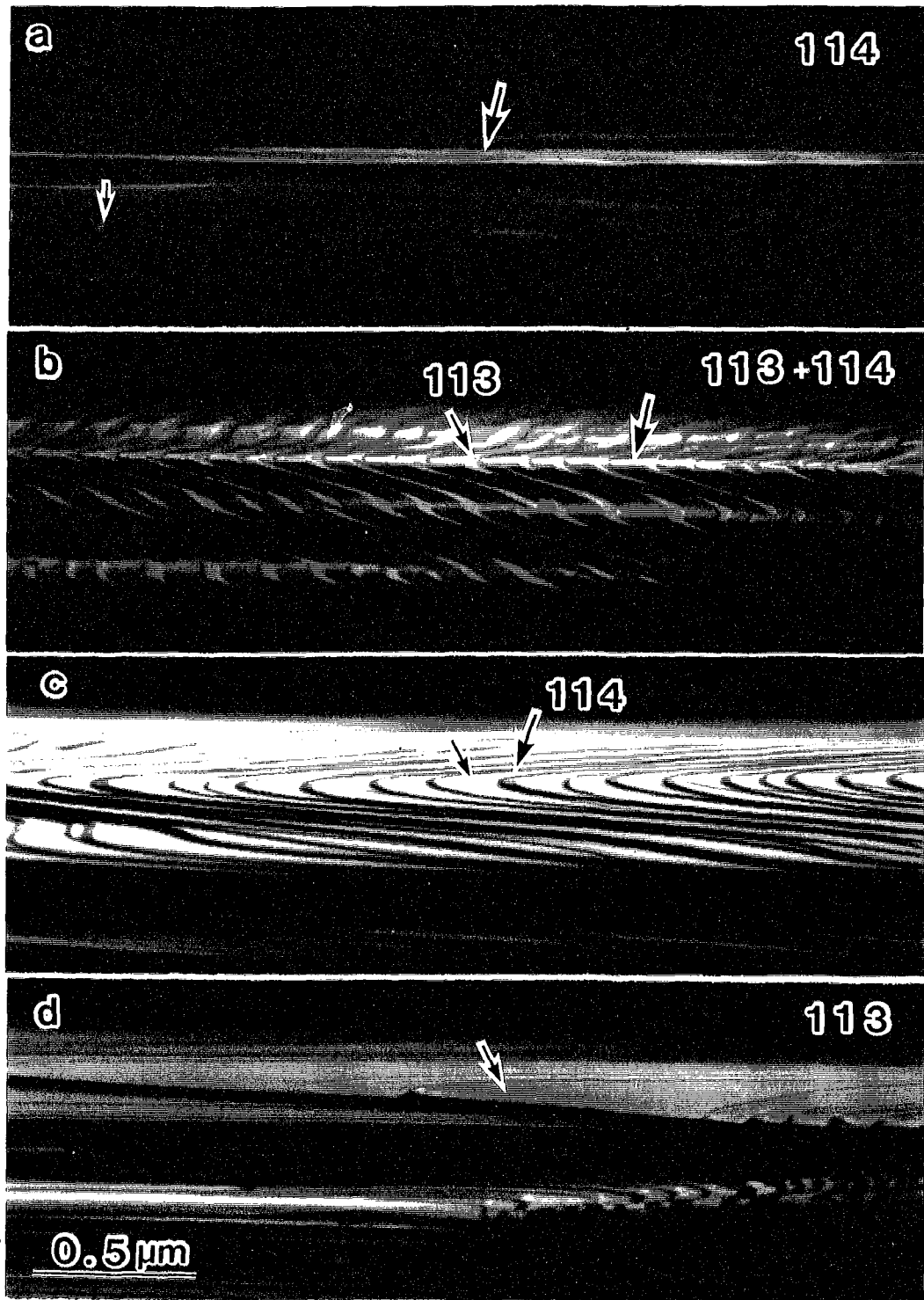


Fig.3-22 (114)面方位と(113)面方位の間にある領域の REM 像。この領域には、(114)表面と(113)表面の hill and valley 構造が形成されている。

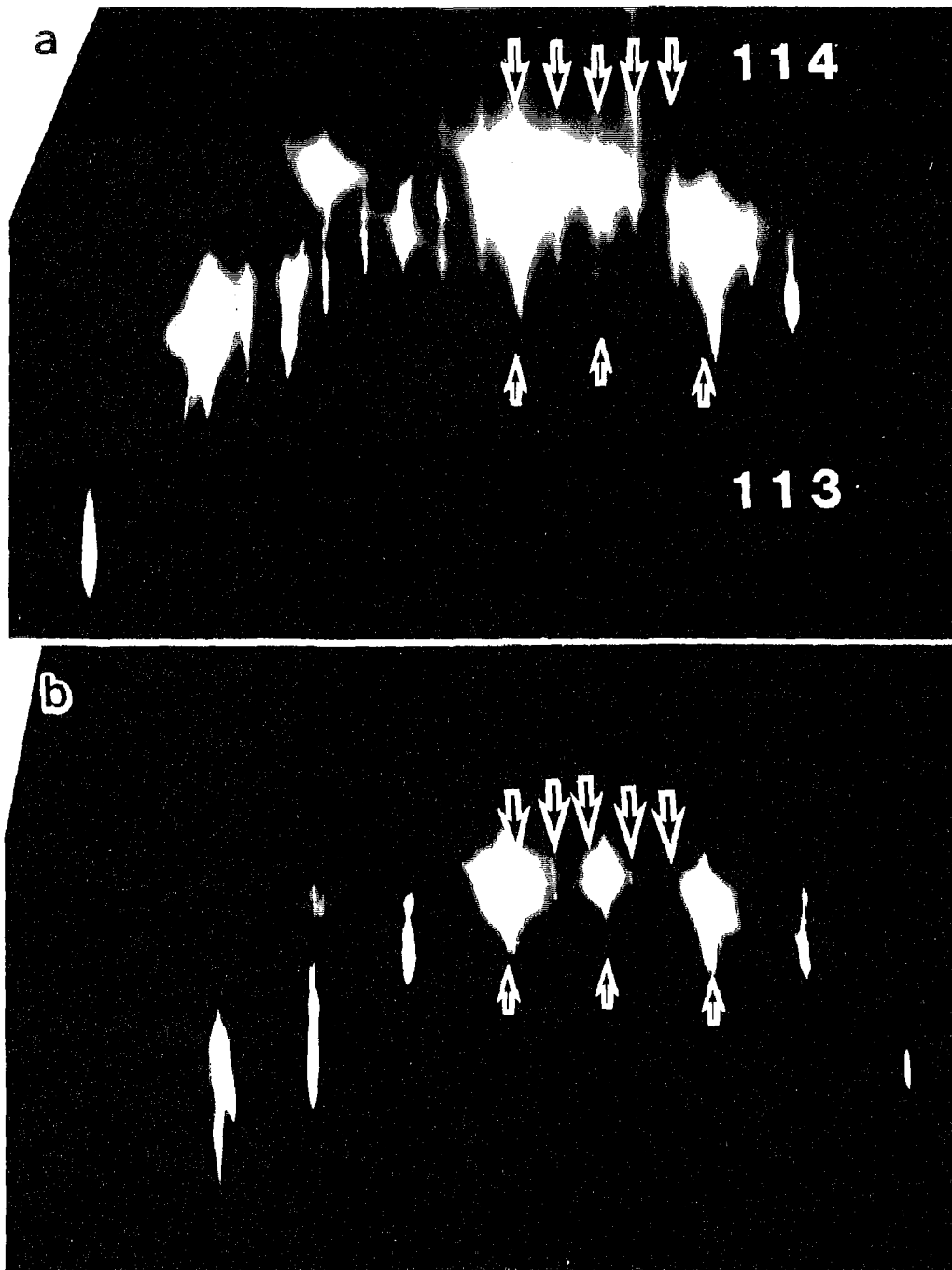


Fig.3-23 (114)面方位と(113)面方位の間にある領域で撮られた RHEED 図形。(a)、(b) はそれぞれ Fig.3-22(b)、(c)に示した領域からの RHEED 図形である。これらの RHEED 図形からも、この領域は、(114)表面と(113)表面の hill and valley 構造をしていることがわかる。

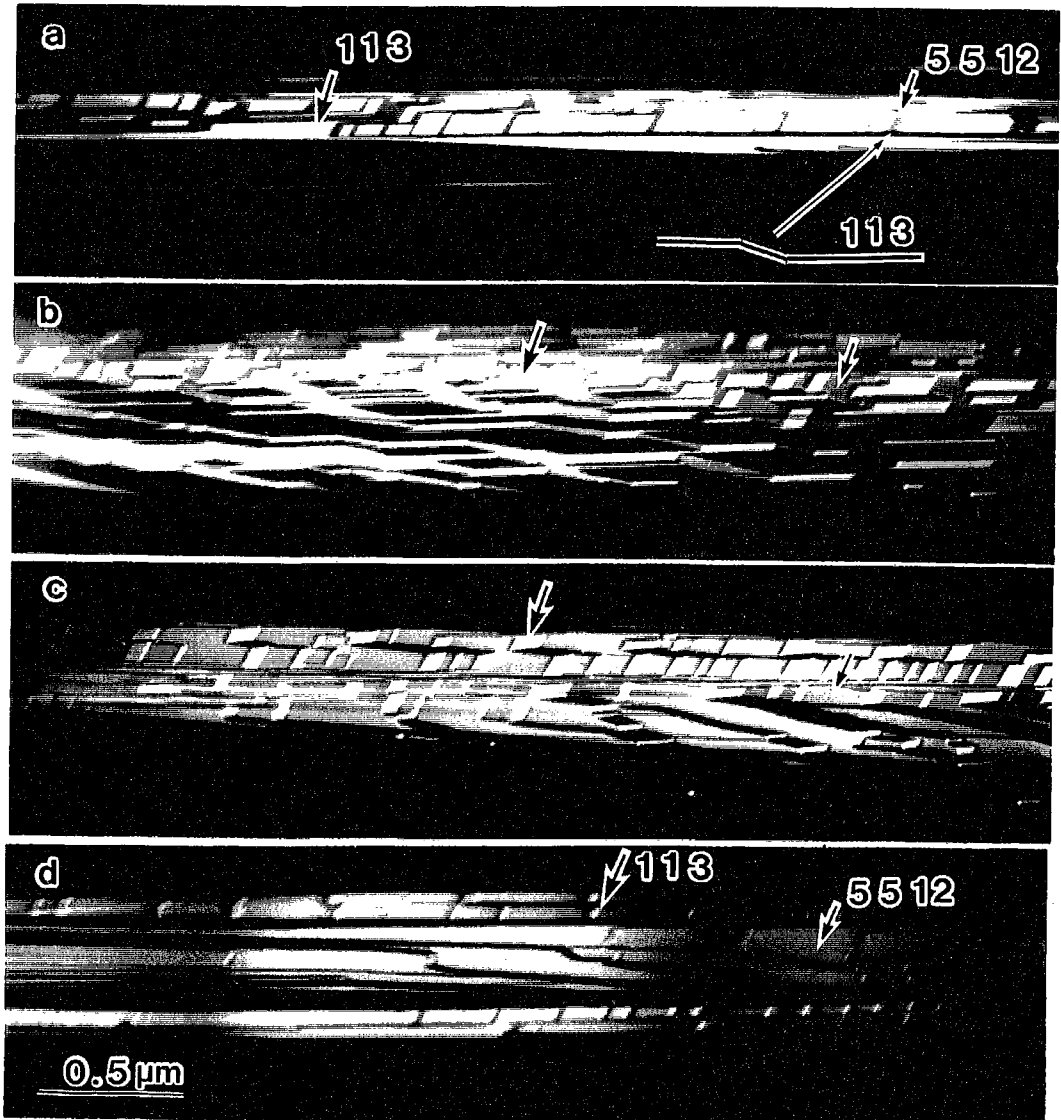


Fig.3-24 (113)面方位と(5 5 12)面方位の間にある領域の REM 像。(114)面方位と(113)面方位の間の領域と同様に、この領域にも(113)表面と(5 5 12)表面の hill and valley 構造が形成されている。

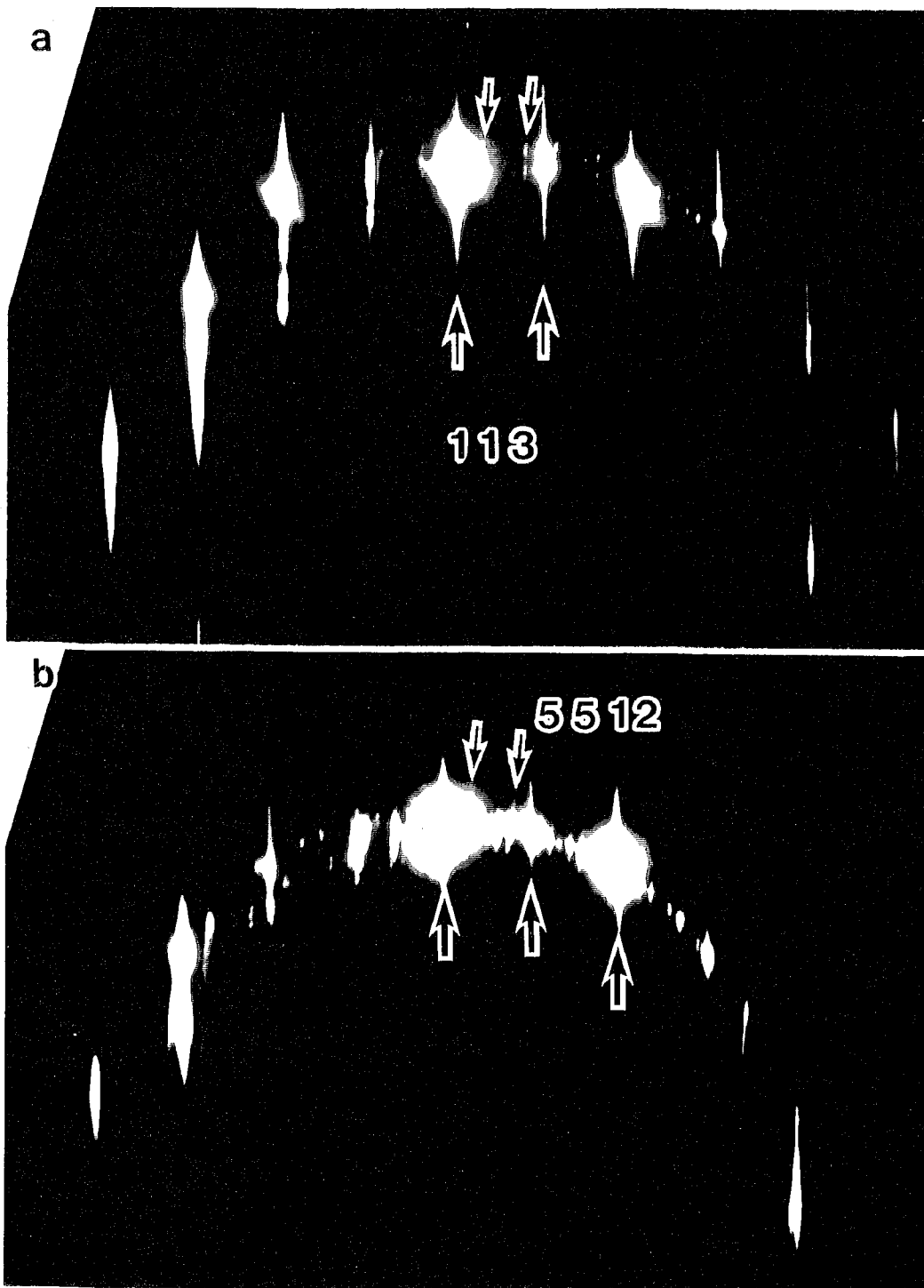


Fig.3-25 (113)面方位と(5 5 12)面方位の間にある領域で撮られた RHEED 図形。これらの RHEED 図形からも、この領域は、(113)表面と(5 5 12)表面の hill and valley 構造をしていることがわかる。

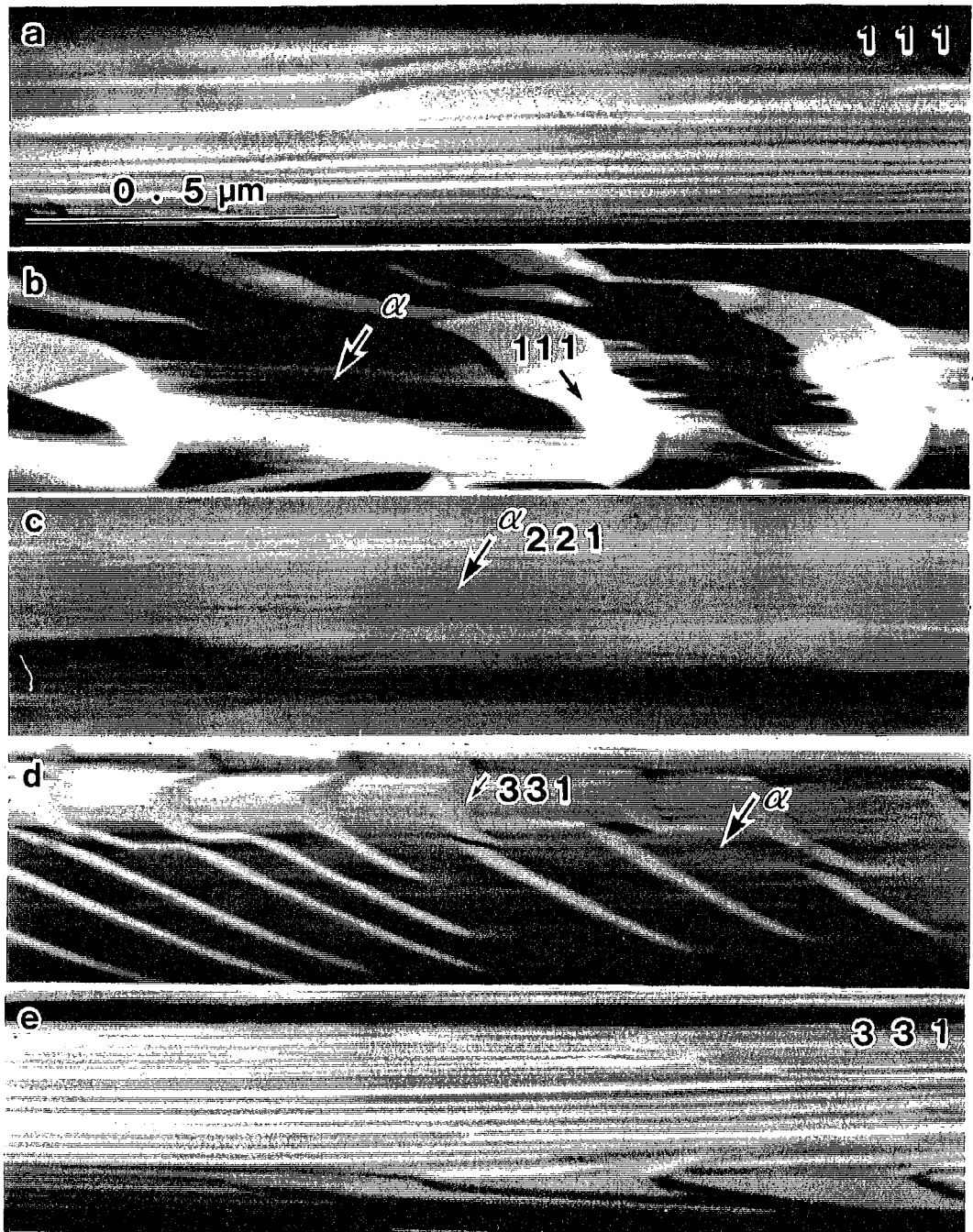


Fig.3-26 (111)面方位と(331)面方位の間にある領域の REM 像。この領域では、(221)面方位の近傍の領域に、 α 表面が現れる。(111)と α 表面、 α 表面と(331)表面の間は、それぞれの表面の hill and valley 構造になっている。

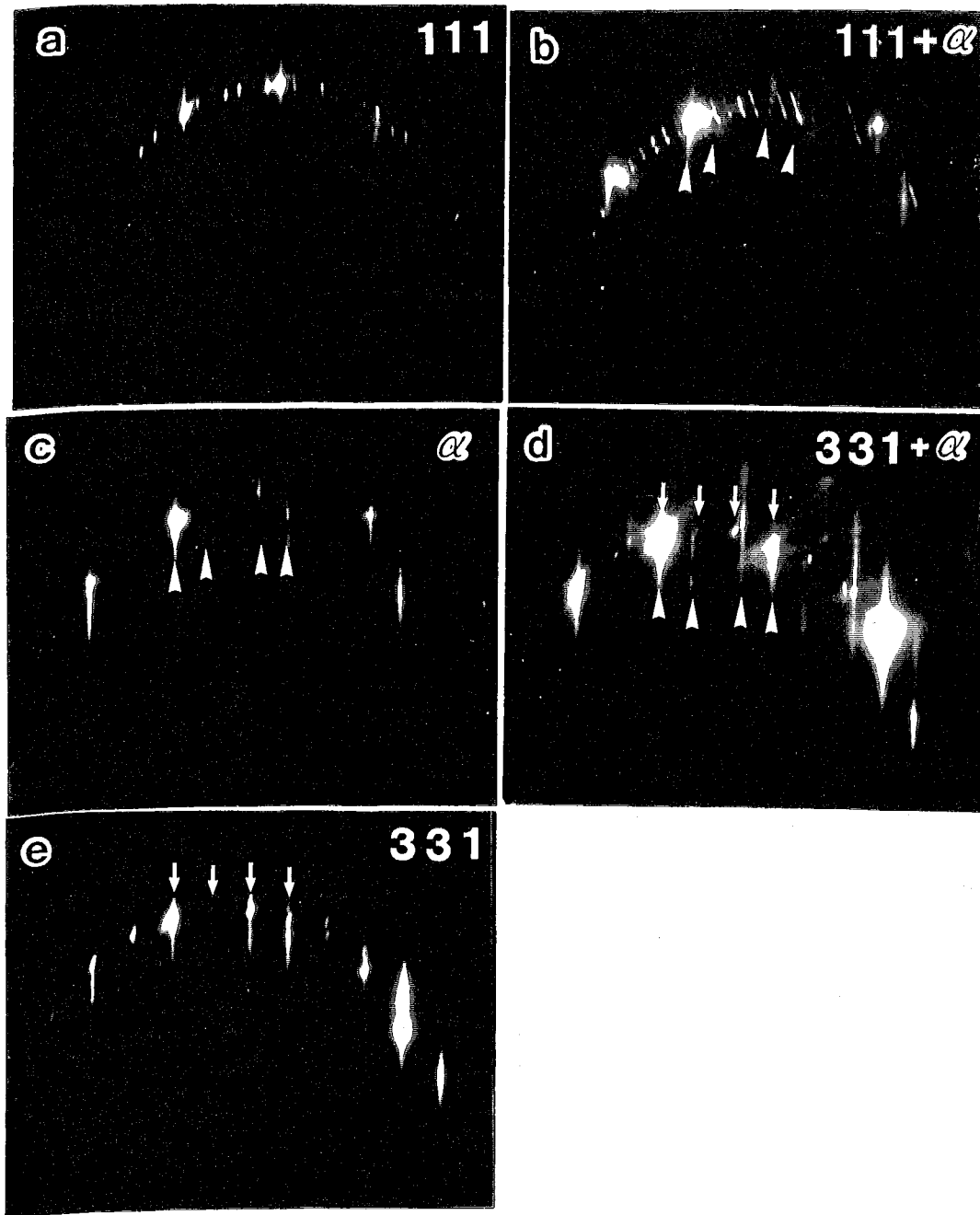


Fig.3-27 Fig.3-26 に示したそれぞれの領域に対応する RHEED 図形。(c)の RHEED 図形から、 α 表面は特定の面指数を持つ表面ではないことがわかる。また、これらの RHEED 図形からも、(111)と α 表面、 α 表面と(331)表面の間は、それぞれの表面の hill and valley 構造になっていることがわかる。

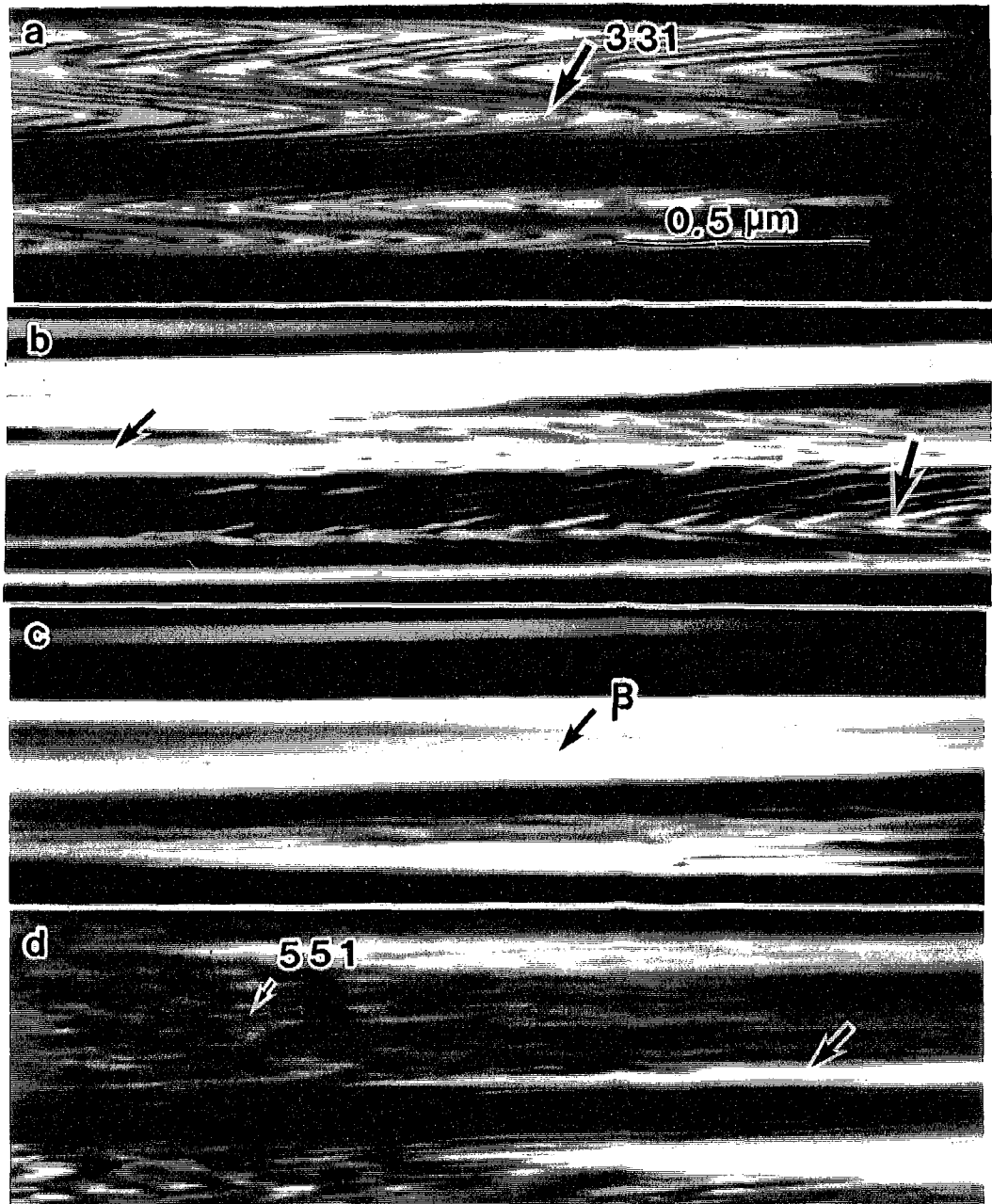


Fig.3-28 (331)面方位と(551)面方位の間にある領域の REM 像。この領域では、(441)面方位の近傍の領域に、 β 表面が現れる。(331)表面と β 表面の間では、hill and valley構造が形成されている。

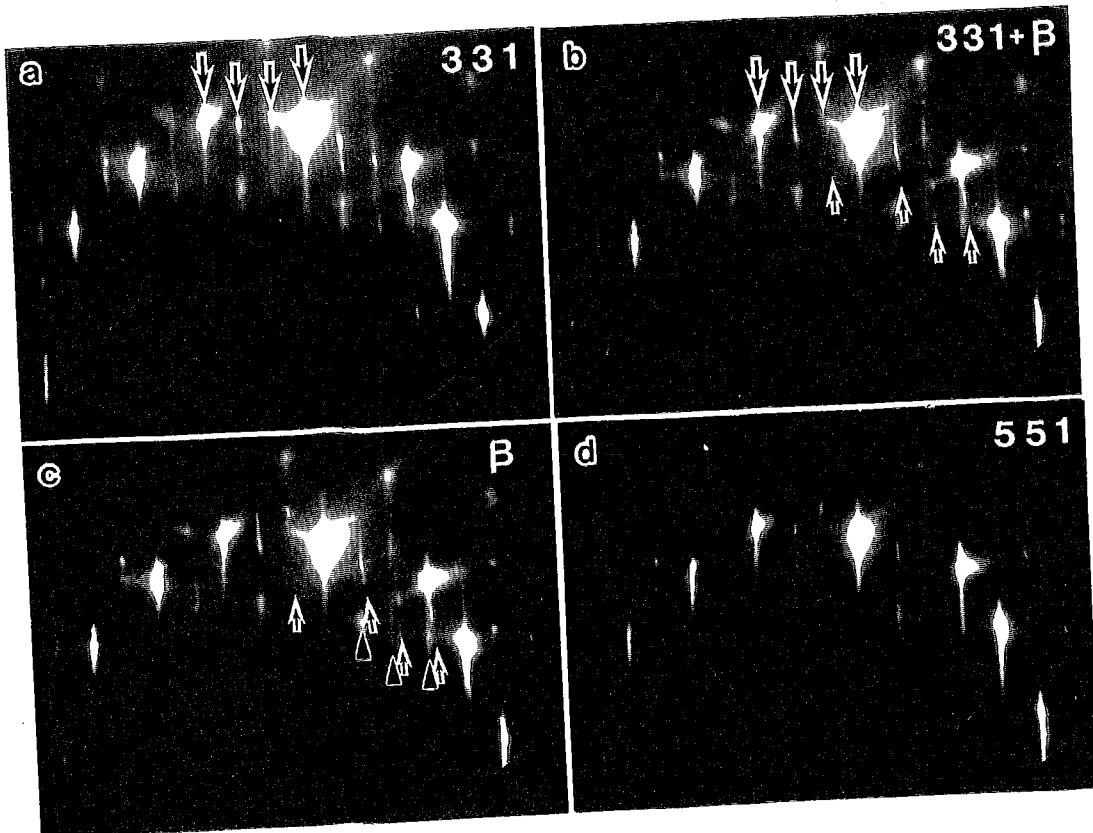


Fig.3-29 Fig.3-28 に示したそれぞれの領域に対応する RHEED 図形。(c)の RHEED 図形から、 β 表面は、ある特定の面指数に対応する表面ではなく、複雑な表面構造をしていることがわかる。また、この RHEED 図形からも(331)と β 表面の間は、hill and valley 構造が形成されていることがわかる。

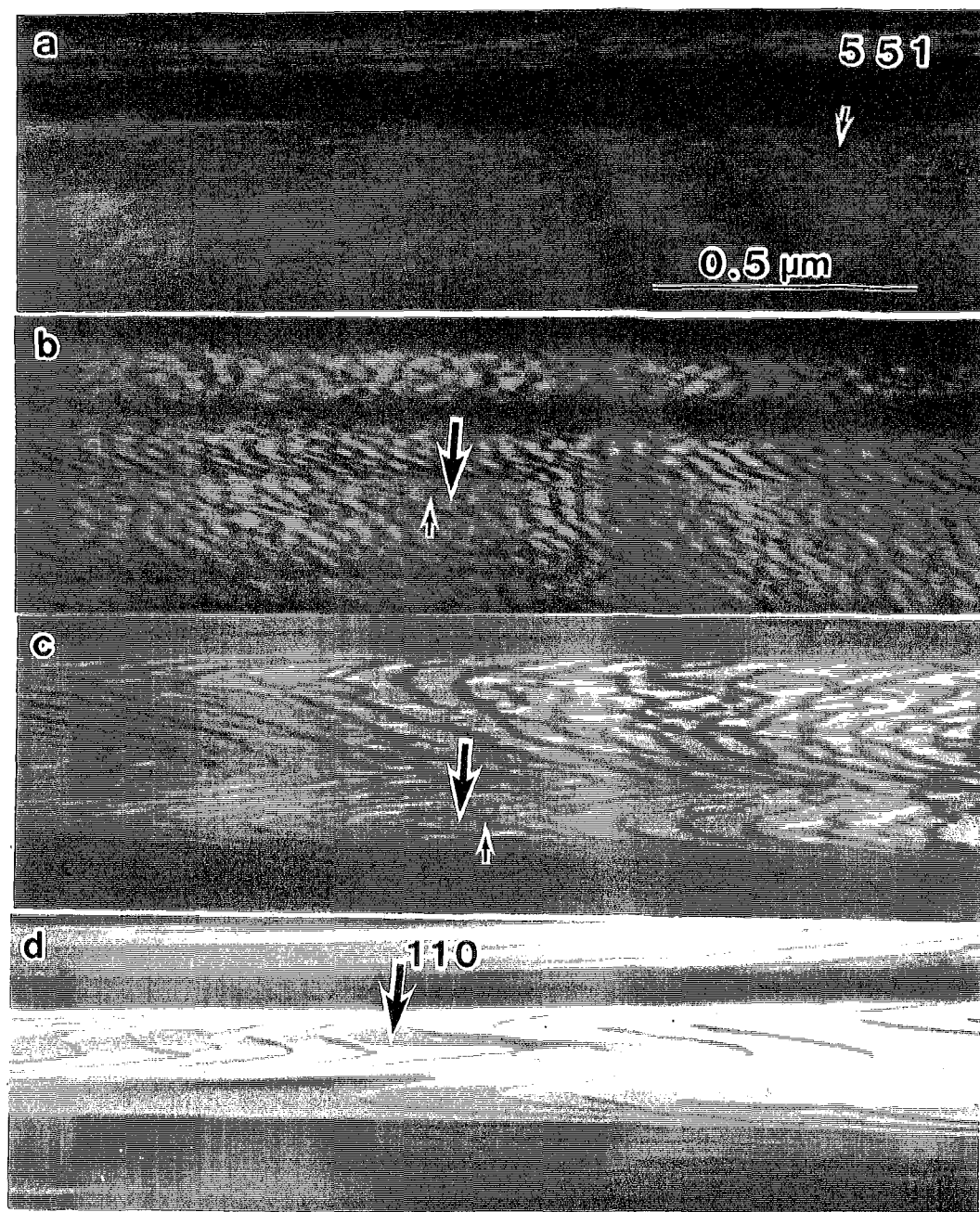


Fig.3-30 (551)と(110)面方位の間にある領域のREM像。この領域にも同様に(551)表面と(110)表面の、hill and valley構造が形成されている。

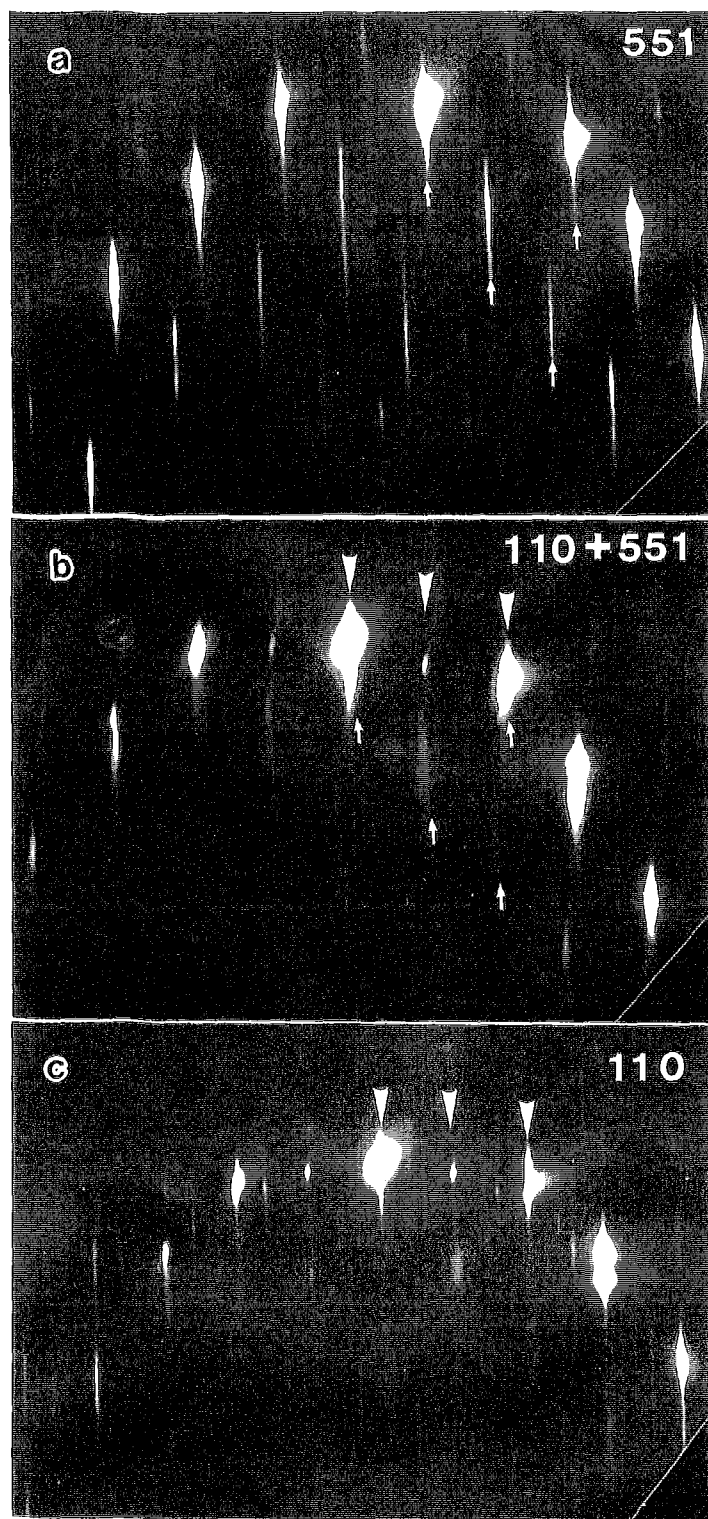


Fig.3-31 Fig.3-30 の(a)、(b)、(d)の領域からの RHEED 図形。この RHEED 図形も同様に(551)と(110)表面の間には、hill and valley 構造が形成されていることを示している。

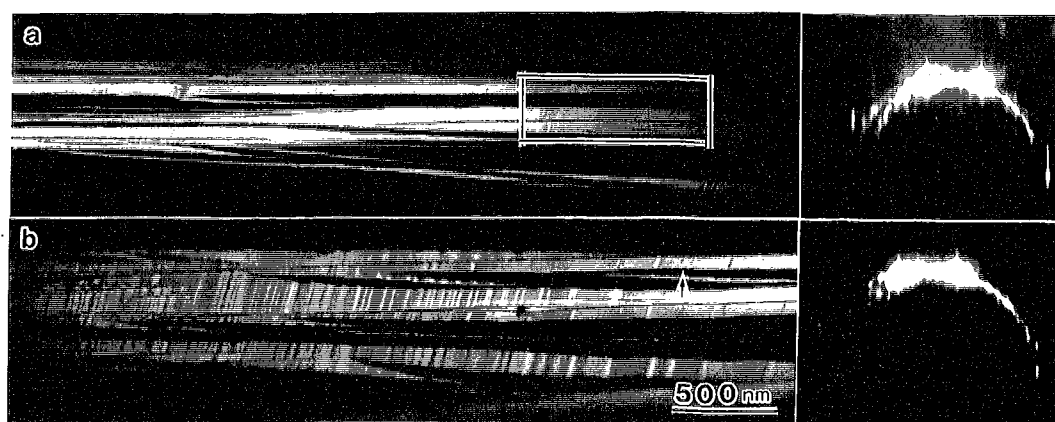


Fig.3-32 (a)(5 5 12)面方位から約 3.7° 、(b)約 7.2° 傾斜した表面のREM像とRHEED図形。この領域の表面は、いくつかの面指数の異なる小さな表面が無秩序に並んだ構造をしている。

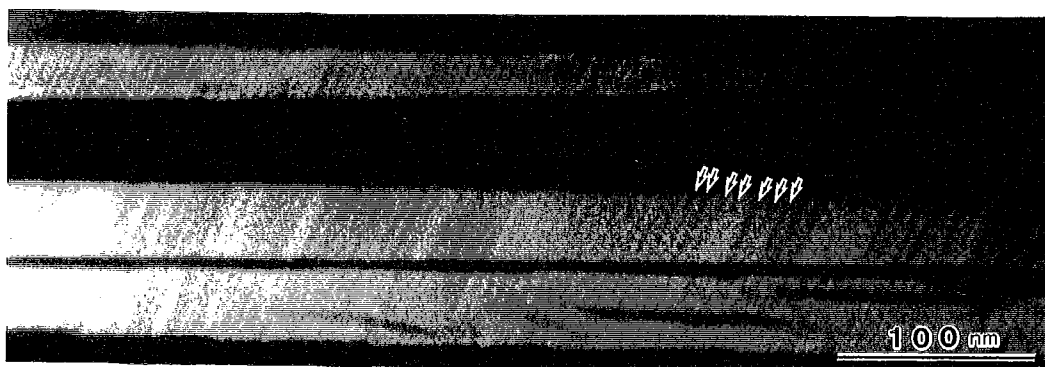


Fig.3-33 Fig3-32(a)の四角で囲まれた部分の拡大像。この REM 像に矢印で示したように、直線状のコントラストの間隔は、場所によって異なっている。

3-2 Si<001>晶帯軸表面(試料温度 700~850°C)

Siの結晶構造はダイヤモンド構造をしており、(001)面に glide 面、(110)面に mirror 面の対称性がある。その対称性によって、(001)ウェハーに作製した円筒穴の内面は、<001>方向から<110>方向までの全周の八分の一の部分だけが独立な部分になっている。Fig.3-34 に、円筒穴内面の独立な部分の模式図を示す。試料温度 700~850°Cで平坦な表面として観察された表面は、図に矢印で示す(110)、(320)、(100)の3つの指数の表面である。また、 γ は、<110>晶帯軸表面で現れる α 、 β と同様に、表面が比較的なだらかに見える REM 像を示すが、ある特定の面指数に対応するような RHEED 図形を示さない表面である。また、(110)表面と γ 表面の間の"}"で示した領域で hill and valley 構造が観察された。

この安定表面、準安定表面の観察結果を 3-2-1 節で、安定表面、準安定表面の間の面方位を持つ表面の観察結果を 3-3-2 節で述べる。

3-2-1 安定表面、準安定表面の観察

Fig.3-35 に(110)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像を示す。(a)の RHEED 図形では、0 次の Laue ゾーンに沿って周期的に回折点が現れており、3-1-1 節でも述べたように、表面原子が秩序的に配列した平坦な表面であることがわかる。また、この RHEED 図形には、矢印で示したように基本反射の間に超格子反射が現れている。しかし、この超格子反射は、基本反射の間隔の約 2/5、3/5 の位置に現れており、(110)表面の清浄表面構造といわれている 16×2 構造からの超格子反射の現れる位置とは一致していない。これは、3-1 節でも述べたように表面上の微量の不純物のためであると考えられる。また(b)の REM 像には、平坦な表面が現れており、シングルステップに対応すると思われるステップ像も明瞭に見られる。

Fig.3-36 に(320)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像を示す。(320)表面は、(110)面方位から約 11.3° 傾斜した面方位にある。(a)の RHEED 図形には、回折点が 0 次の Laue ゾーンに沿って周期的に現れていることから、平坦な表面が現れていることがわかる。この RHEED 図形のストリーク間隔より、(320)表面は、<230>方向に沿ってバルク断面と同じ 1 倍周期の構造をしていることがわかる。また、(b)の REM 像に見られるステップは、シングルステップではないと思われる。これまでの研究では、Olshanetsky 等[10]が、LEED 観察によって(320)清浄表面は(23 15 3)表面へ facet すること、Ni 不純物によって平坦な表面が現れたことを報告している。また、Tsong 等[19]は、FIM 観察によって(111)表面の次に(320)表面が広く平坦な表面として現れたという報告をしている。我々の観察結果では、(320)表面は平坦な表面として現れているので、その点で Tsong 等の方と一致している。

Fig.3-37 に(100)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像を示す。(100)表面は、(110)面方位から 45° 傾斜した面方位にある。(a)の RHEED 図形には、回折点が 0 次の Laue ゾーンに沿って周期的に現れていることから、平坦な表面が現れていることがわかる。また、(b)の REM 像には、ステップの像も見られる。この入射方位では、1×2 と 2×1 再構成構造のどちらの分域でもダイマー方向は入射方位に対して 45° 傾斜して

いるので、分域間のコントラストは弱い。

3-2-2 安定表面、準安定表面の間の面方位を持つ表面の観察

Fig.3-38 に(110)面方位と、(110)面方位から約 5° 傾斜した方位の間にある領域の REM 像を示す。(d)に示すように(110)面方位から約 5° 傾斜した領域で、 $\langle 110 \rangle$ 晶帯軸表面で現れる α 、 β と同様に、表面が比較的なだらかに見える REM 像が観察される。しかし、この表面はある特定の面指数に対応するような RHEED 図形を示さない(Fig.3-39(d))。以後、この表面を γ 表面と呼ぶ(Fig.3-34)。(a)は、ほぼ(110)面方位の表面である。この REM 像では、シングルステップと思われるステップ像も明瞭に認められ、大きな矢印で示したように平坦な(110)表面が現れている。(110)面方位より少し傾斜した領域の REM 像を(b)に示す。(b)の REM 像には、小さな矢印で示したように(110)表面のステップがバンチングしたと思われる領域が観察されるが、これらは狭い γ 表面を形成している。(b)よりもさらに面方位が傾斜した領域の REM 像を(c)に示す。この(c)の REM 像と(b)の REM 像を比較すると、大きな矢印で示した(110)表面のテラスの面積が減少し、小さな矢印で示した γ 表面の領域の面積は増加していることがわかる。さらに面方位が傾斜した表面の REM 像を(d)に示す。この(d)の表面は、(110)面方位から約 5° 傾斜した表面である。この REM 像から、(110)表面のテラスはさらに小さくなり、表面上はほとんど γ 表面で覆われていることがわかる。

Fig.3-38 に示したそれぞれの REM 像に対応する RHEED 図形を Fig.3-39 に示す。(a)の RHEED 図形には、矢頭で示したように(110)表面からの回折点が現れている。また、非常に弱いけれども、矢印で示したように超格子反射も現れている。この超格子反射は Fig.3-35 の RHEED 図形に現れている超格子反射と同じものである。(b)の RHEED 図形には、矢頭で示した(110)表面からの回折点の他に、矢印で示したように、(110)表面から約 5° 傾斜した γ 表面からの回折点が現れている。また、矢印で示したように、(a)で現れていた超格子反射もまだ残っている。さらに(c)、(d)の RHEED 図形になると、(110)表面からの回折点の強度が弱くなり、約 5° 傾斜した γ 表面からの回折点の強度が強くなる。また、(a)で現れていた超格子反射の強度が弱くなり見えなくなっている。

Fig.3-38 と Fig.3-39 の一連の REM 像と RHEED 図形から、(110)表面と γ 表面の間の面方位を持つ表面には、(110)表面と γ 表面とで hill and valley 構造が作られていることがわかる。面方位が変化すると、それにつれて、与えられたマクロな表面の面方位を保つために、(110)表面と γ 表面の面積比も変化する。また、Fig.3-39 の(a)、(b)の RHEED 図形に現れている超格子反射は、(110)面方位からのオフアングルが増加して(110)表面の面積が狭くなると消失するので、(110)表面の再構成構造に関係した超格子反射であることがわかる。

Fig.3-40(a)、(b)、(c)はそれぞれ(110)面方位から約 7° 、約 9° 、約 11° 傾斜した表面の REM 像である。(a)の REM 像では、表面上はあまり平坦ではなく凹凸があるようなコントラストが現れている。また(b)の REM 像では、(a)と比較すると表面は比較的平坦になっているように見えるが、ステップの像などは見られない。(c)の REM 像でも(b)の REM 像と同様に、表面は比較的平坦になっているように見えるが、ス

テップの像は見られない。

Fig.3-40 に示したそれぞれの REM 像に対応する RHEED 図形を Fig.3-41 に示す。これらの RHEED 図形が透過電子回折図形に類似した回折図形をしていることから、表面上はあまり平坦ではなく 3 次元的な凹凸が形成されていると考えられる。また、基本反射に伴っているストリークの方が、面方位と共に連続的に変化している。これから、この領域の表面はある特定の指数の表面が現れているのではないと考えられる。また、これらの 3 つの RHEED 図形は互いに類似しており、バルクの回折点を 2 等分する位置に矢印で示したストリークがあり、4 等分する位置をはさんで両側に矢頭で示す対のストリークが存在する。興味ある特徴は、矢頭で示した回折点の位置は方位の変化とともに連続的に変化するという点である。矢頭と矢印のストリークの相対的な位置も変化している。また、これらの回折点が水平方向（表面に平行）にある 2 つのバルク反射の間ではなく、斜め方向にある 2 つのバルク反射の間にあることも特徴の一つである。今のところ、この領域の表面がどのような表面構造をしているのかは明らかではないが、かなり複雑な表面構造をしていると考えられる。

Fig.3-42 に、Fig.3-40 よりさらに面方位が傾斜した領域の REM 像を示す。(a)は(110)面方位から約 11° 傾斜した表面で、(b)はほぼ(320)表面の REM 像である。(a)の REM 像では、表面上はあまり平坦ではなく凹凸があるような細かいコントラストが現れている。(b)の REM 像でも、表面上に細かいコントラストが現れており、Fig.3-36 の REM 像のように表面上にステップの像が見られない。これは、この表面では、形成された(320)表面のテラスのサイズが Fig.3-36 に示した表面と比較して小さいためであると思われる。

Fig.3-42 に示したそれぞれの REM 像に対応する RHEED 図形を Fig.3-43 に示す。(a)の RHEED 図形には、矢頭と小さな矢印で示したように、Fig.3-41 の一連の RHEED 図形に現れていた回折点と同様な回折点が見られている。さらに、Fig.3-41(c)と異なり、この時には大きな矢印で示すように(320)表面からの回折点も現れている。従って、この表面上には Fig.3-40 の REM 像に現れている複雑な表面構造を持つ表面と、(320)表面が混在していると考えられる。(b)の RHEED 図形には、Fig.3-36 の RHEED 図形と同様に(320)表面からの回折点のみが見られている。従って、この表面には、平坦な(320)表面が見られていると考えられる。

Fig.3-44(a)に(110)面方位から約 26° 、(b)に 34° 傾斜した表面、(c)にほぼ(100)表面の REM 像を示す。(a)、(b)の REM 像では表面は比較的平坦になっているように見えるが、ステップの像などは見られない。また、(c)の(110)表面の REM 像では平坦な表面が見れ、ステップの像も見られる。これらの REM 像より、(320)から(100)面方位の間にある領域では、なだらかに連続的に向きを変えた表面が見ることがわかる。

Fig.3-45 に Fig.3-44 のそれぞれの領域に対応する RHEED 図形を示す。(a)、(b)の RHEED 図形では、0 次の Laue ゾーンに沿って周期的に回折点が見られていない。バルク構造の Bragg 条件に近い条件の回折点だけが現れ、その回折点に伴ったストリークの向きが面方位とともに連続的に変化している。従って、RHEED 図形からも(320)から(100)面方位の間の領域には、ある特定の指数を持つ平坦な表面は見れないことが結論される。

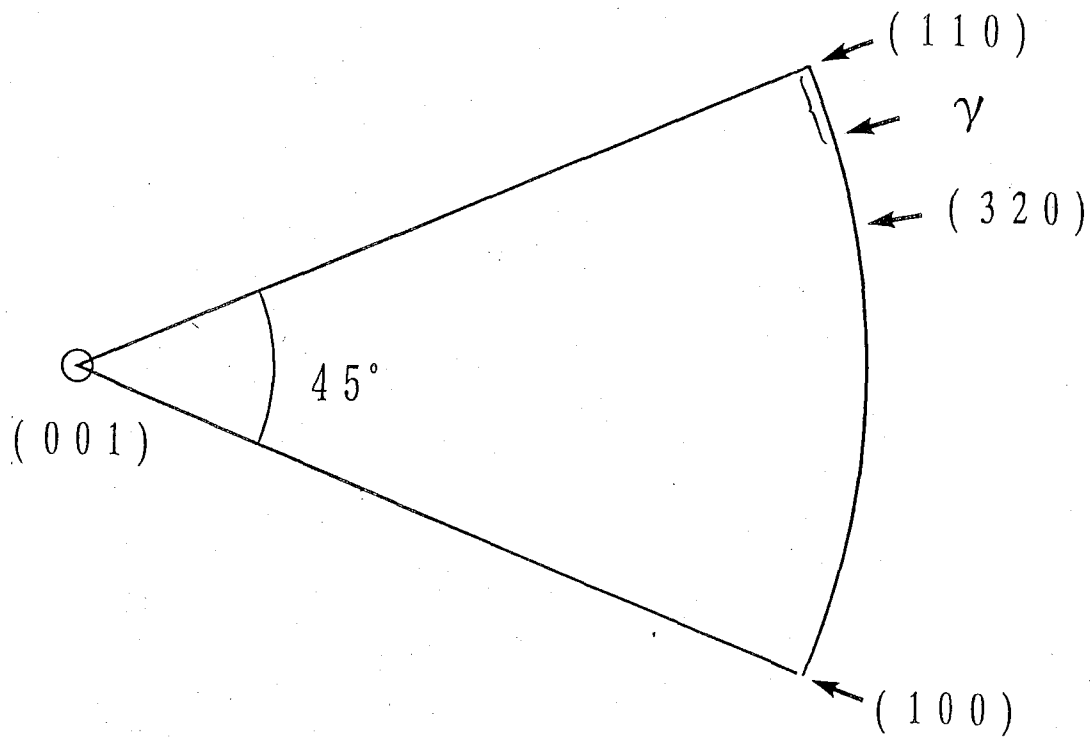


Fig.3-34 $\langle 001 \rangle$ 晶帯軸表面の独立な部分の模式図。(110)、(320)、(100)の3つの指数の表面が、試料温度 $700 \sim 850^\circ\text{C}$ で平坦な表面として現れた。 γ は、 $\langle 110 \rangle$ 晶帯軸表面で現れる α 、 β と同様にある特定の面指数に対応しない表面である。(110)表面と γ 表面の間の"}"で示した領域では hill and valley 構造が観察された。

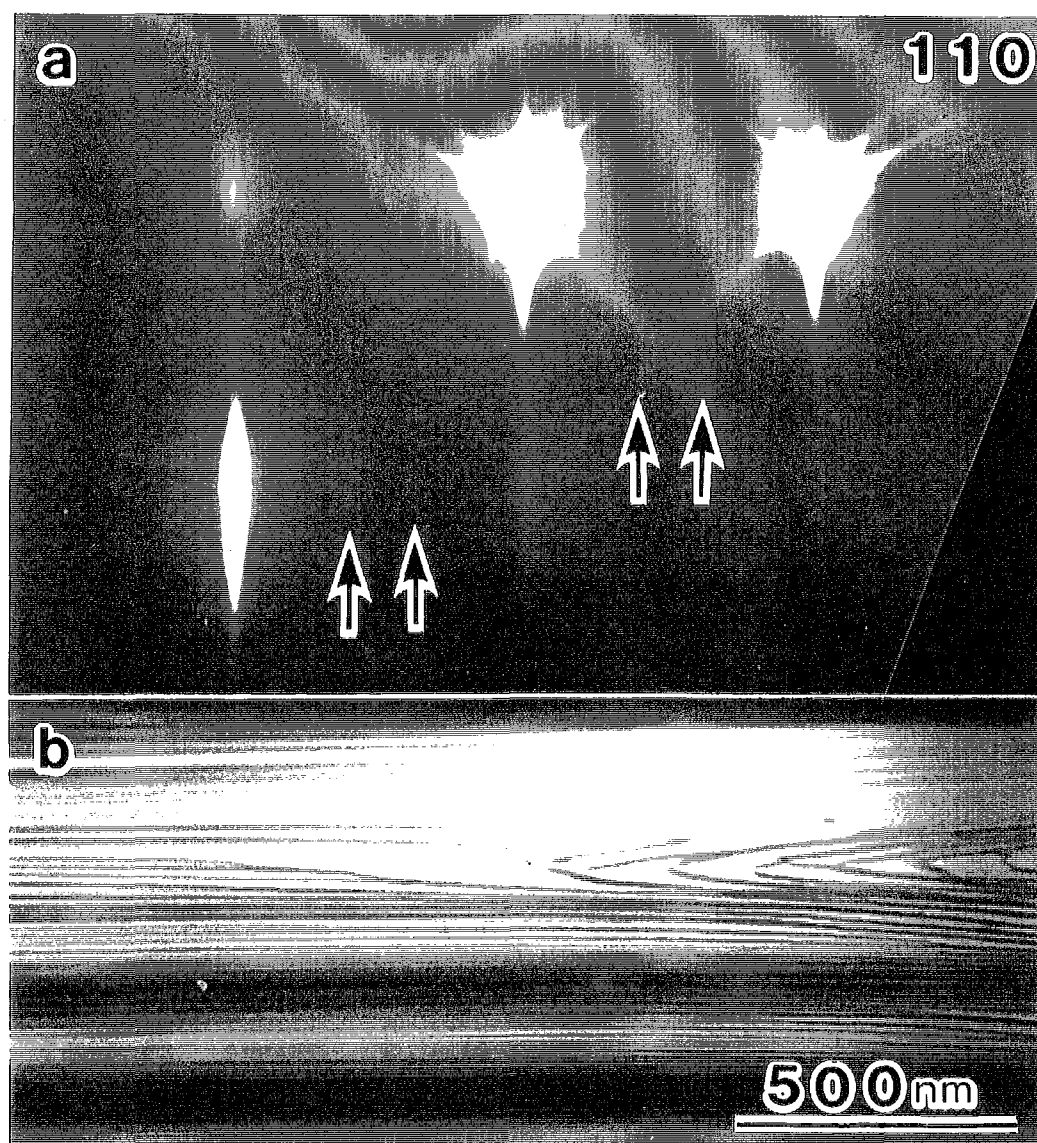


Fig.3-35 (110)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像。(a)の RHEED 図形にも、矢印で示したように超格子反射が現れているが、 $\langle 110 \rangle$ 晶帯軸表面での観察と同様に、この超格子反射も 16×2 構造からの超格子反射の現れる位置とは一致していない。

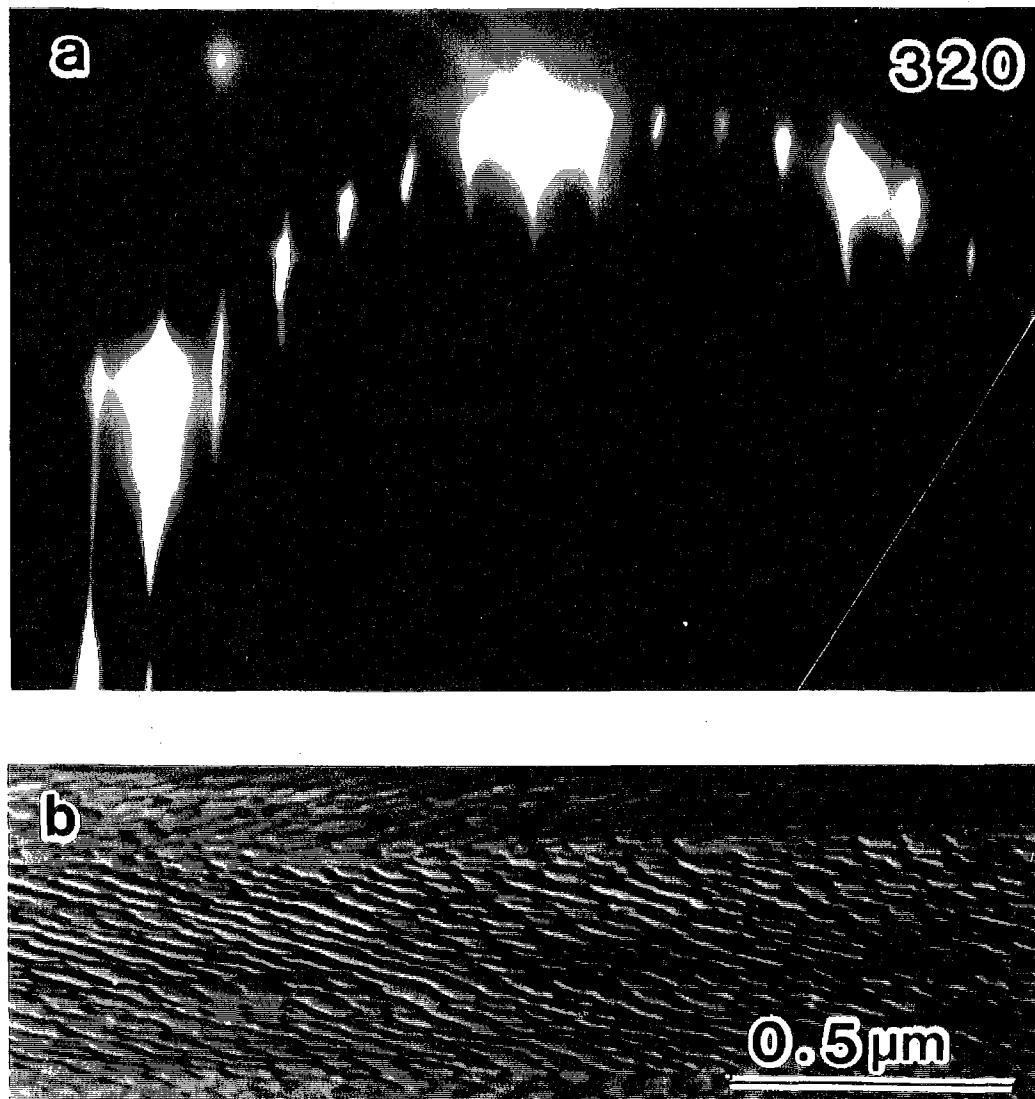


Fig.3-36 (320)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像。(b)の REM 像には、ステップバンドの像も見られ、(320)表面は平坦であることがわかる。

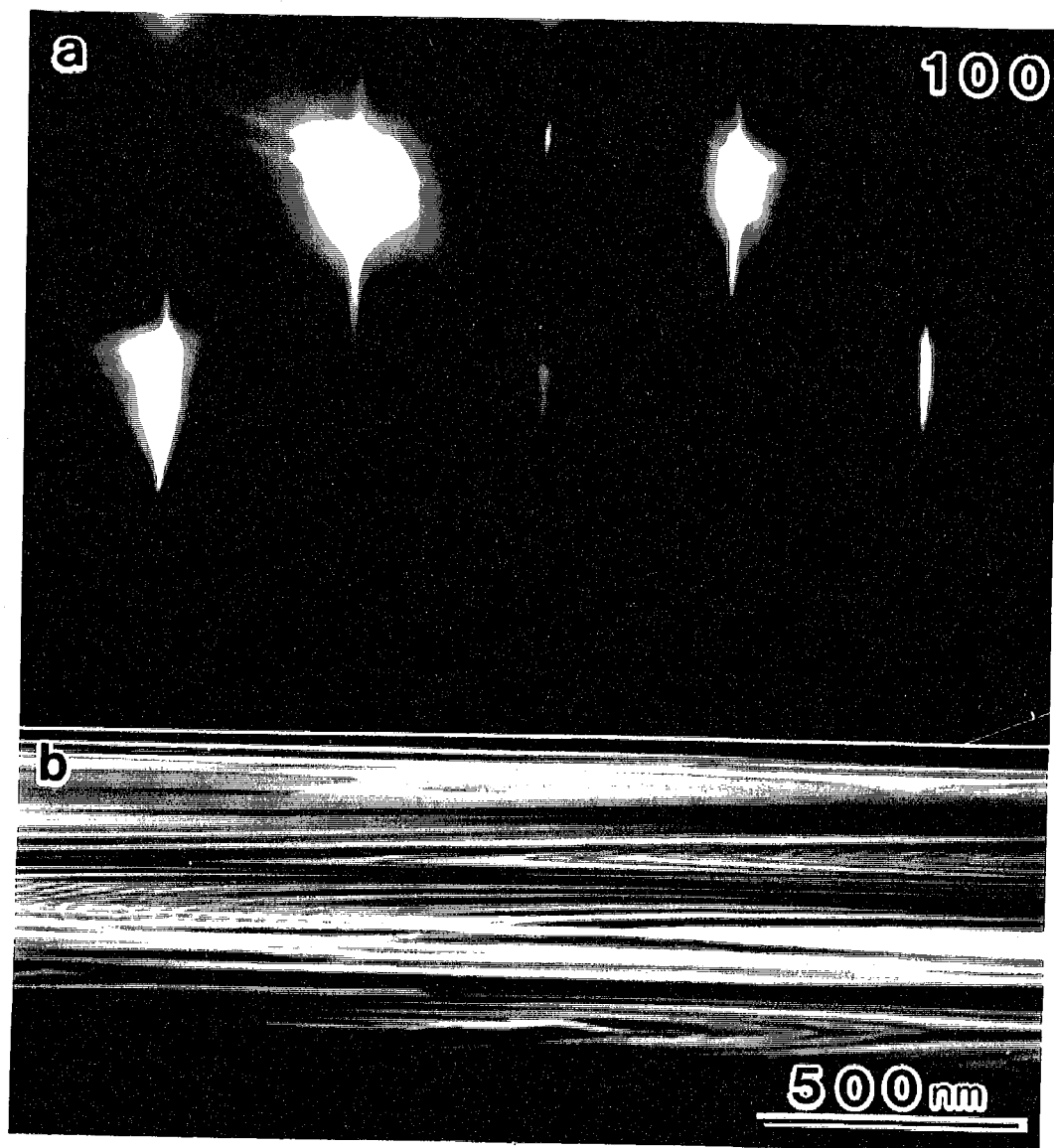


Fig.3-37 (100)表面の(a)RHEED 図形と(b)REM 像。

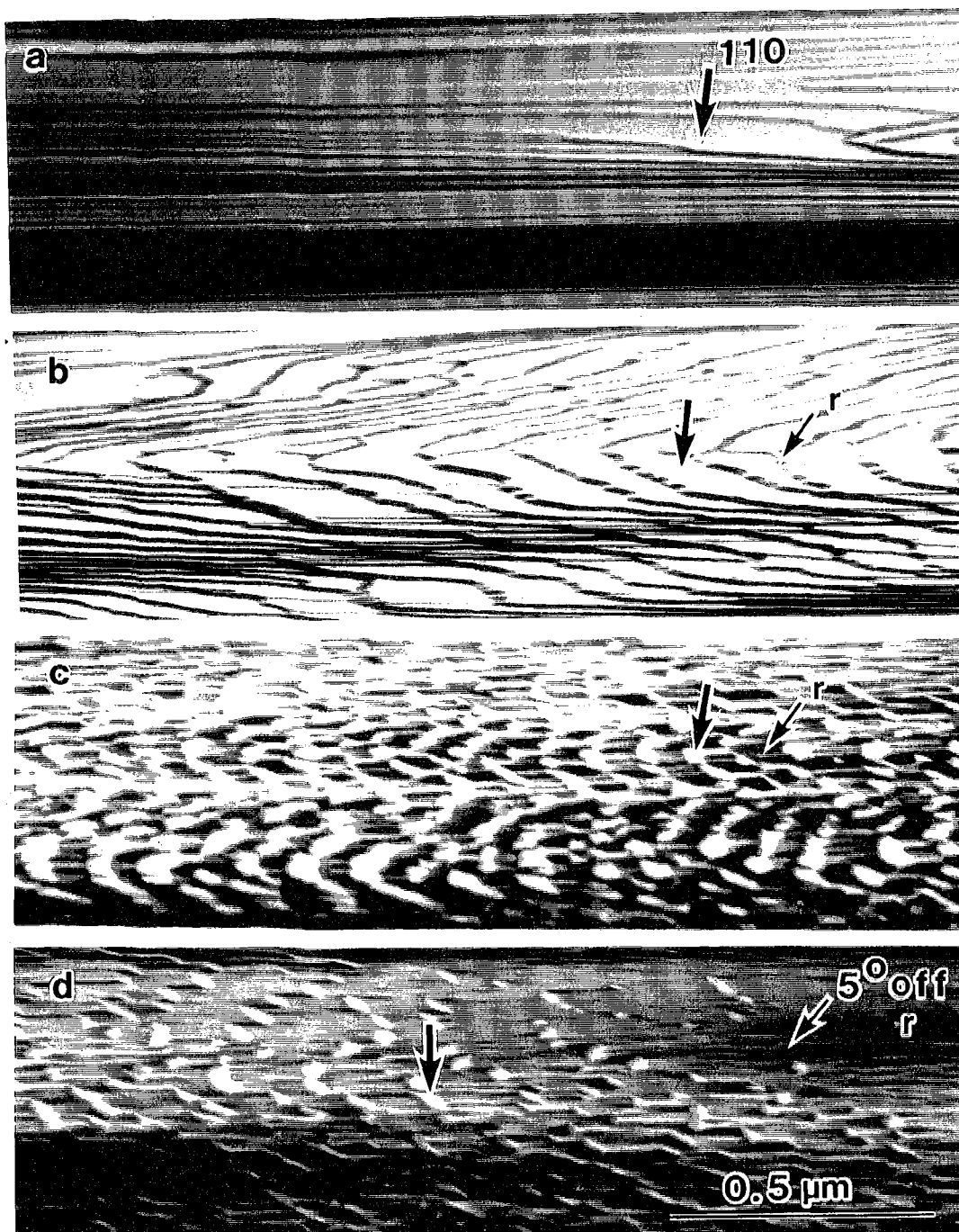


Fig.3-38 (110)面方位と γ 表面の方位の間にある領域のREM像。この領域にも(110)表面と γ 表面のhill and valley構造が形成されている。

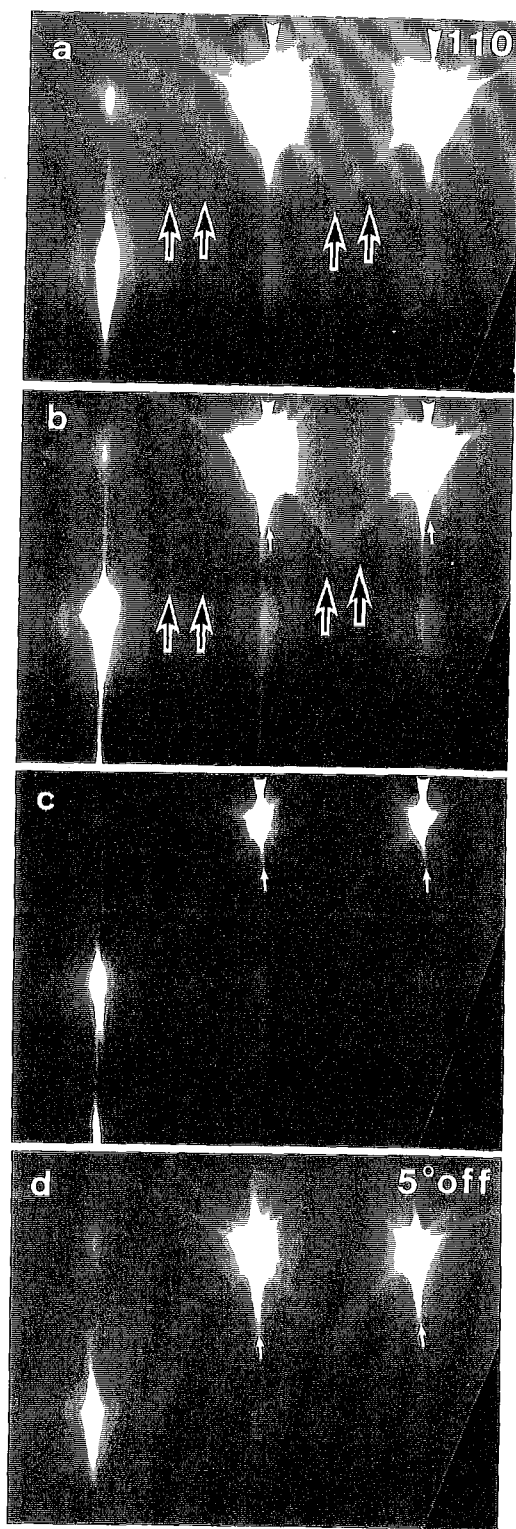


Fig.3-39 Fig.3-38 に示したそれぞれの領域からの RHEED 図形。(a)、(b)の RHEED 図形には、非常に弱いけれども矢印で示したように超格子反射が現れている。これらの RHEED 図形の観察からも、この領域は(110)表面と γ 表面の hill and valley 構造をしていることがわかる。

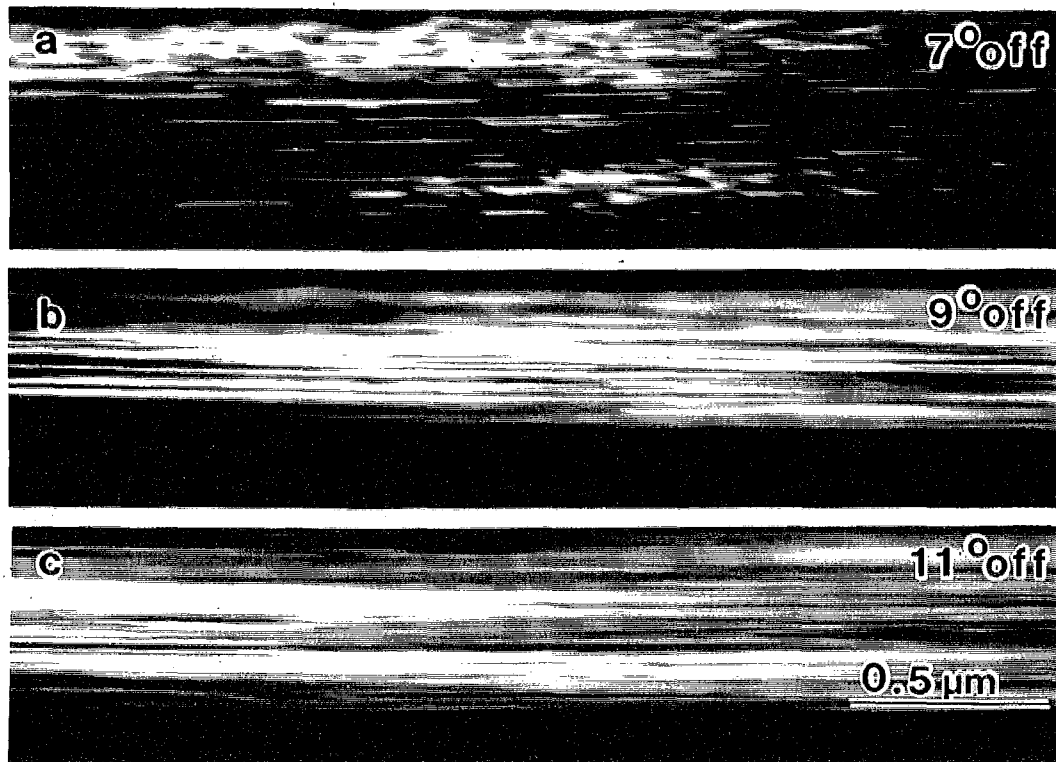


Fig.3-40 γ 表面の方位と(320)面方位の間にある領域の REM 像。(a)、(b)、(c)にそれぞれ(110)面方位から約 7° 、約 9° 、約 11° 傾斜した領域を示す。(a)では、表面上に凹凸があるようなコントラストが現れている。(b)、(c)では、比較的平坦になっているように見える表面が現れているが、ステップの像などは見られない。

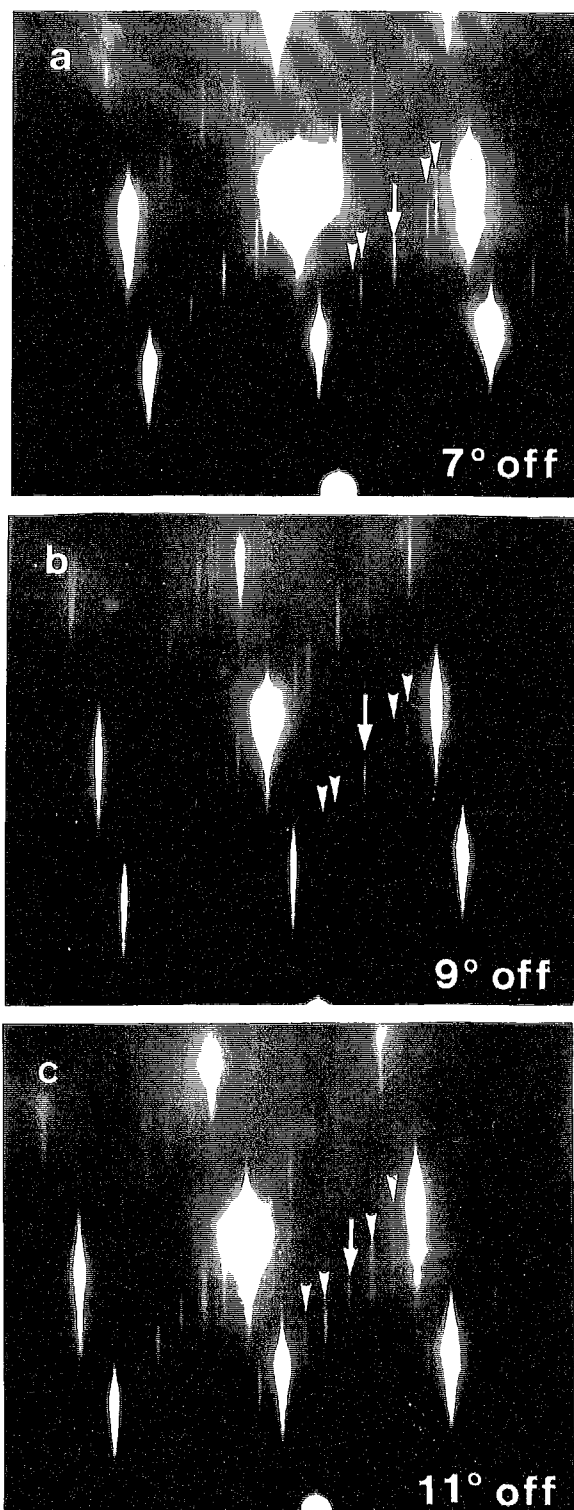


Fig.3-41 Fig.3-40 に示したそれぞれの領域からの RHEED 図形。これらの RHEED 図形から、表面上には 3 次元的な凹凸が形成されていることがわかる。また、バルクの回折点の間に別の回折点が現れ、それら回折点のストリーク方向が方位の変化とともに連続的に変化している。この領域の表面はかなり複雑な表面構造をしており、どのような表面構造をしているのかは明らかではない。

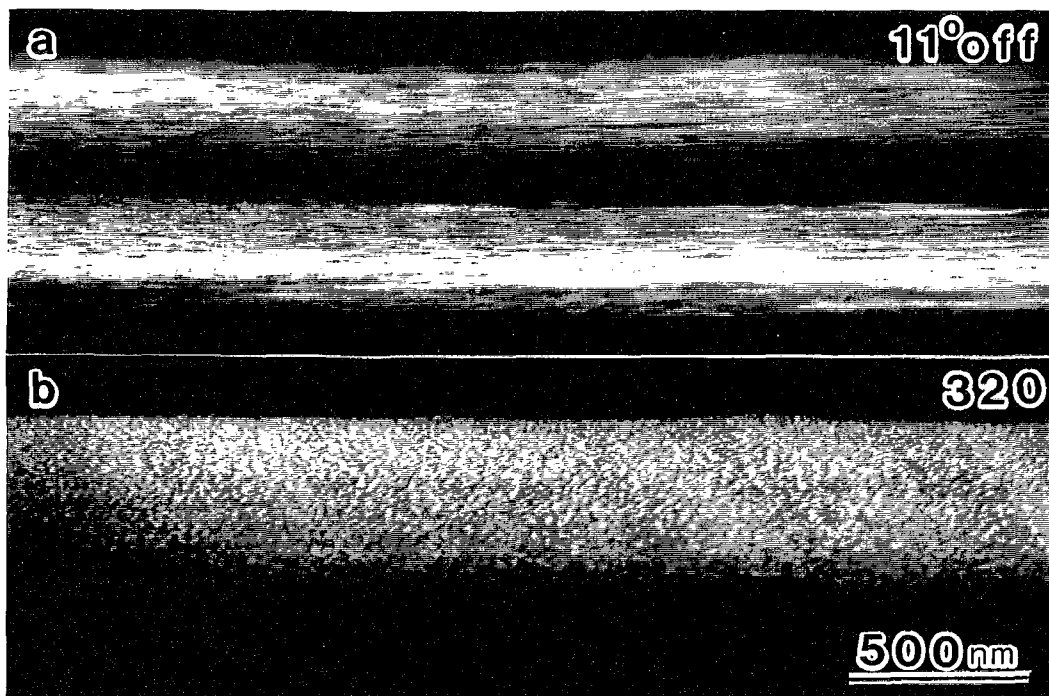


Fig.3-42 (320)表面近傍の領域のREM像。(a)は(110)面方位から約 11° 傾斜した表面、(b)はほぼ(320)表面を示す。(b)では、Fig.3-36(b)のように表面上にステップバンドの像が見られないが、これは、サイズの小さいテラスが形成されているためであると思われる。

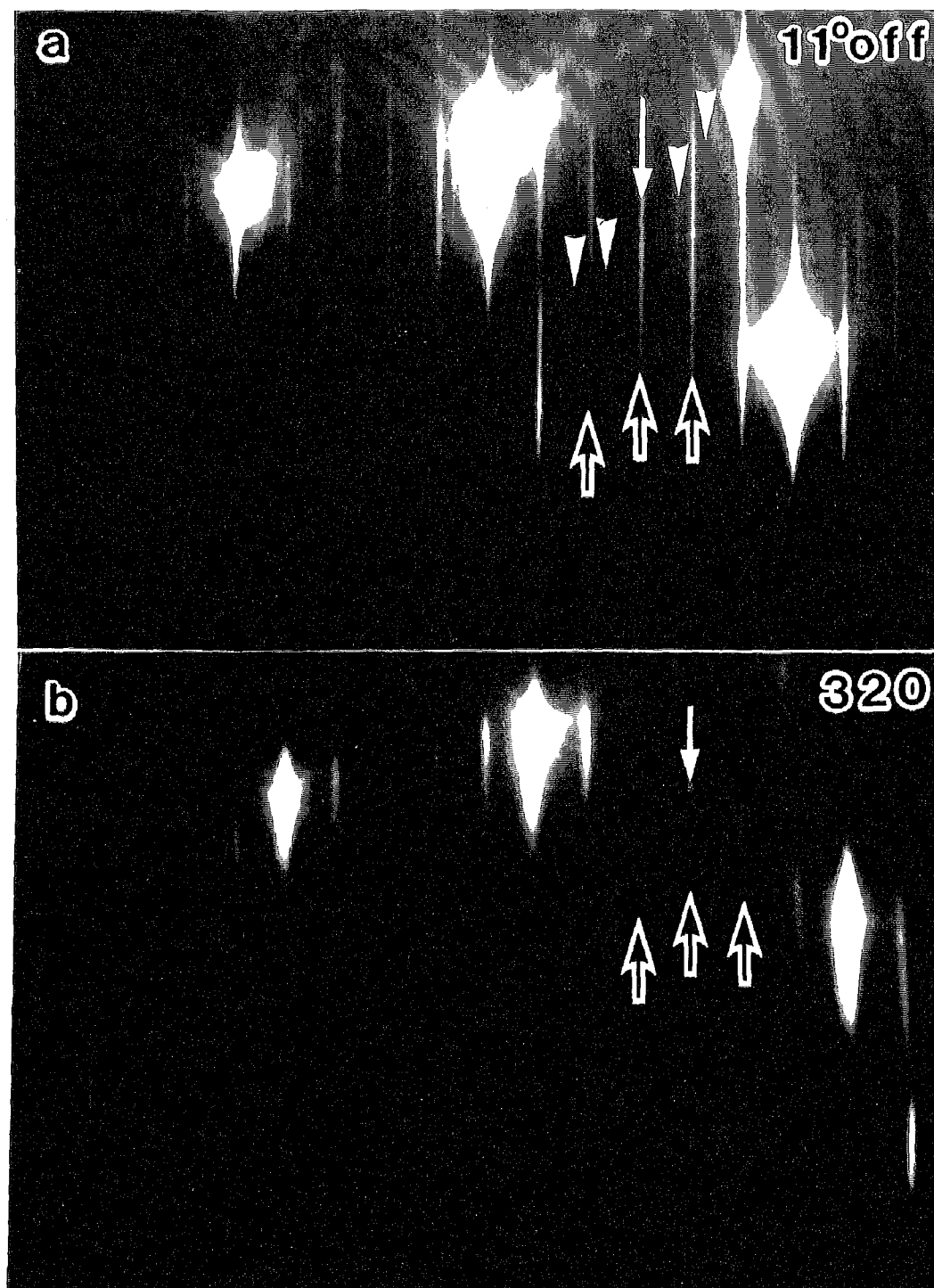


Fig.3-43 Fig.3-42 に示したそれぞれの領域からの RHEED 図形。(a)の RHEED 図形から、この領域には、複雑な表面構造を持つ表面と、(320)表面が混在していることがわかる。(b)の RHEED 図形には、Fig.3-36(a)と同様に(320)表面の RHEED 図形が現れている



Fig.3-44 (320)面方位と(100)面方位の間にある領域の REM 像。(a)、(b)は、(110)面方位からそれぞれ(a)約 26° 、(b) 34° 傾斜した表面、(c)ほぼ(100)表面を示す。この領域では、なだらかに連続的に向きを変えた表面が現れる。

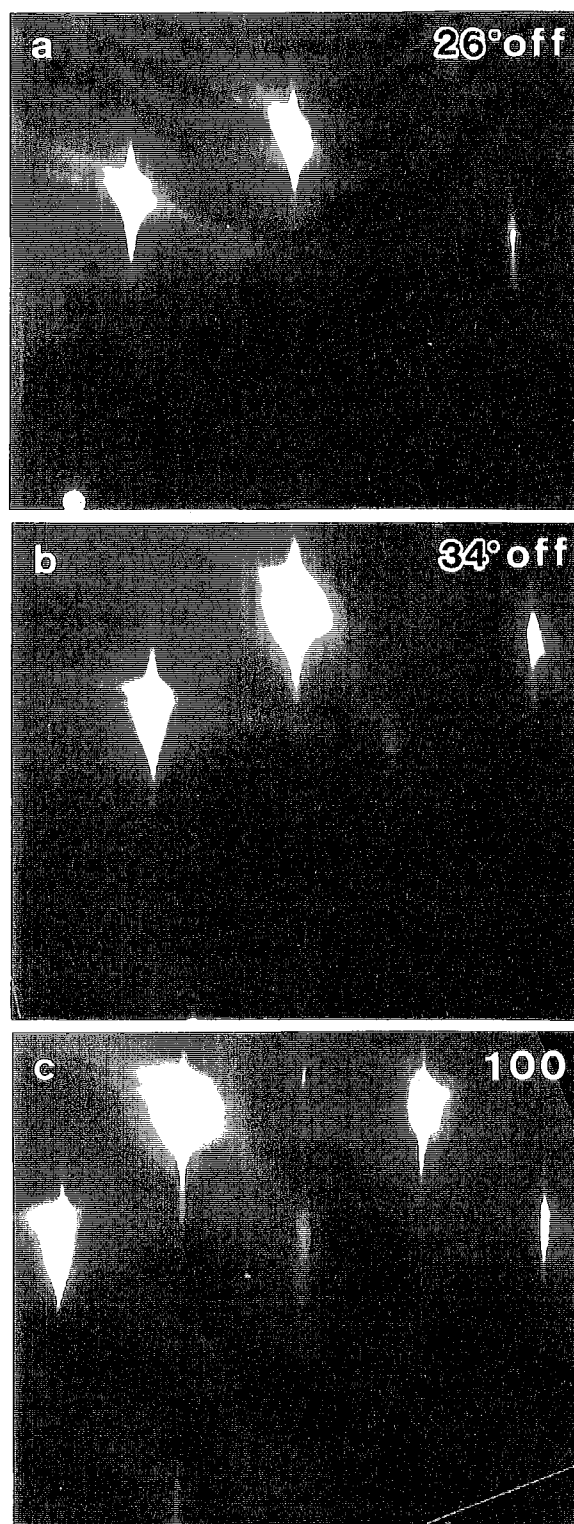


Fig.3-45 Fig.3-44 のそれぞれの領域からの RHEED 図形。これらの RHEED 図形では、バルク構造の Bragg 条件に近い条件の回折点だけが現れ、そのストリークの向きが面方位とともに連続的に変化している。

3-3 第3章のまとめと考察

第3章では、試料温度 700~850°Cで円筒穴内面に現れた安定表面、準安定表面とそれらの間にある領域の REM-RHEED 観察の結果について述べた。

3-1 節では、 $\langle 110 \rangle$ 晶帯軸表面での観察結果について述べた。 $\langle 110 \rangle$ 晶帯軸表面では、(001)、(119)、(117)、(114)、(113)、(5 5 12)、(h h m)、(111)、(331)、(110)の 10 個の指数の表面が、特定の面指数を持つ平坦な表面として現れた。本研究で用いた円筒穴試料はサイズが大きいので、円筒穴全体では熱平衡状態には達していないと考えられる。従って、この円筒穴の形状も、円形から熱平衡形状に移り変わる初期の形状をしていると考えられる。よって、これら 10 個の指数の表面全てが、熱平衡状態で安定に存在する表面というわけではない。しかし、これらの表面は熱平衡形状に移り変わる初期の状態では平坦な表面になっているので、 γ プロット中の小さなカスプに相当する準安定表面であると考えられる。

(119)、(117)、(114)表面は、電子線入射方向に平行な $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って 2 倍周期の再構成構造をしていることが報告[20,21]されているが、本研究ではこれらの表面の平板試料を作製していないために、これについては確認していない。また、(113)、(5 5 12)表面については、それぞれ 5-1 節、5-2 節で述べるように平板試料を作製したので、 $\langle 110 \rangle$ 方向に垂直な方向から電子線を入射した RHEED 観察を行い、 $\langle 110 \rangle$ 方向に沿ってそれぞれ 3 倍、2 倍周期の再構成構造が形成されていることを観察している。

(115)、(337)、(7 7 17)、(112)の 4 個の指数の表面は、稀にしか平坦な表面として現れなかった。これらの表面が平坦な表面になるか否かを決定している因子は明らかではない。これらの表面に相当する γ プロットのカスプは、上に述べた 10 個の表面のカスプよりさらに小さいと思われる。特に、(337)、(7 7 17)表面は、(5 5 12)表面の近傍の面方位にあるので、熱平衡形状に移り変わる極初期の段階で比較的安定な(5 5 12)表面によって覆い隠されてしまい、平坦な表面としてあまり現れないと考えられる。

(551)表面では、3 次元的な凹凸が形成されている表面が現れた。平坦な表面である(331)表面と(320)、(230)表面が斜面に現れている三角錘で、平均して(551)面方位を持つ表面を構成することができる。しかし、(551)表面の RHEED 図形では、回折点に伴って現れるストリークの方法は全て表面垂直方向($\langle 551 \rangle$ 方向)を向いている。さらに、(331)表面からの回折点や(320)表面からの回折点は見られない。従って、このような三角錘が形成されていたとしても、その大きさはかなり小さいと考えられる。

(111)と(331)の間、(331)と(551)の間の方角で、それぞれ α 、 β で示した大域的には平坦であるが、原子レベルでは無秩序な表面構造をしていると思われる表面が現れた。これら α 、 β 表面は、それぞれ $\sim(221)$ 、 $\sim(441)$ の面方位に現れている。これらの表面の斜面にも、3-1-2 節で述べたように hill and valley 構造が形成される。

また、(001)表面から面方位を傾斜させた時に(119)、(117)等の表面は平坦な表面として現れるが(118)、(116)等の末尾の数字が偶数の表面は平坦な表面として現れにくい。その理由は、末尾の数字が偶数の表面は、奇数の表面に比べて表面周期が 2 倍程度に長くなっているためであると考えられる。

(113)と(114)、(113)と(5 5 12)、(111)と α 、(331)と α 、(331)と β 、(110)と(551)のそれぞれの面方位の間の 6 ヶ所の方角の領域で、いわゆる hill and valley 構造が観察さ

れた。1-5節で述べたように、hill and valley 構造は γ プロットの鋭い内向きのカスプに相当する表面の斜面で形成される。従ってこれら6個のhill and valley 構造は、(113)、(111)、(331)、(110)面方位には、それぞれ γ プロットの鋭い内向きのカスプが存在していることを示している。この内、(331)表面については、熱平衡形状で平坦な表面として現れたという報告がこれまでにないので、(331)面方位にある内向きのカスプは熱平衡形状で(331)表面が現れる程の大きさではないと考えられる。また、別の見方をすれば、このhill and valley 構造は、(113)、(111)、(331)、(110)表面は低い表面エネルギーを持つために、ステップがバンチングしてその斜面にこれらの低い表面エネルギーを持つ表面を形成しようとしたために形成されたと考えることもできる。また、(111)表面と(hhm)表面の間、低指数表面の(001)表面と(119)表面の間には、hill and valley 構造が形成されないが、これは(hhm)、(119)表面が、それぞれ(111)と(001)表面のステップが周期的に配列した表面構造をしているからであると考えられる。これらの表面の表面エネルギーは、微斜面の表面エネルギーを表す 1-5-16 式の値とほぼ同じか少し小さい値をしていると考えられ、そのため Fig.1-12 に示した O-C を直径とする円とカスプの相対的な位置関係が連続的と書かれた方の状態になり、hill and valley 構造が形成されなかったと考えられる。また、(551)、 α 、 β 表面と低エネルギーの表面の間にもhill and valley 構造が形成される。既に述べたように、(551)表面はあまり平坦な表面ではなく、その表面上には3次元的な凹凸が形成されている。 α 、 β 表面も、あまり平坦な表面ではなく、原子レベルで無秩序な表面構造をしている。しかし、この領域でhill and valley 構造が形成されたことは、 γ プロットのこれらの方位にはカスプではないとしても多少内向きに窪んだ部分があることを示していると考えられる。

また(hhm)と(551)表面の間の領域では、ある特定の面指数を持つ平坦な表面が現れている構造やhill and valley 構造ではなく、いくつかの異なる面指数を持つ面積の小さな表面が無秩序に並んでいると思われる構造が観察された。REM-RHEED 観察の結果だけからは、この領域の表面構造は明らかではない。しかし、これまでの研究で Baski 等[14]が、この領域の STM 観察の結果、表面上には準周期的な(111)表面と(337)-like 表面のナノスケールのファセットが形成されたことを報告している。本研究の結果はこの報告と矛盾しない。また、Nishiyama[22]も、高分解能プロファイル電子顕微鏡法で、(113)と(112)面方位の間の方位にある表面はいくつかの構造ユニットの配列によっていろいろな周期を持つ表面の形成が可能であることを示すような像を得ている。

3-2 節では、 $\langle 001 \rangle$ 晶帯軸表面での観察結果について述べた。 $\langle 001 \rangle$ 晶帯軸表面では、(001)、(320)、(110)の3個の指数の表面が、平坦な表面として現れた。 $\langle 001 \rangle$ 晶帯軸表面で現れた平坦な表面の個数は、 $\langle 110 \rangle$ 晶帯軸表面の場合と比べて少ない。この理由は、全円周の内の独立な部分が、 $\langle 001 \rangle$ 晶帯軸表面では $\langle 110 \rangle$ 晶帯軸表面の半分しかないためと、 $\langle 001 \rangle$ 晶帯軸表面は $\langle 110 \rangle$ 晶帯軸表面に比べて対称性があまり良くないためであると考えられる。

(110)表面からオフアングルが約 5° の方位に、先に述べた α 、 β 表面と同じような大域的には平坦であるが、原子レベルでは無秩序な表面構造をしていると思われる γ 表面が現れた。

(110)表面と γ 表面の間の領域では、これらの表面の hill and valley 構造が形成された。このことは、 γ プロット中の γ 表面の方位には多少内向きに窪んだ部分があることを示していると考えられる。

γ 表面と(320)表面の間の方位では、表面上に3次元的な凹凸が形成されていると思われる透過電子回折図形に類似した RHEED 図形を示す表面が現れた。この領域の表面は、ある特定の面指数を持つ表面ではない。この領域の RHEED 図形には、バルクの回折点の間に別の回折点が現れ、それら回折点のストリーク方向と相対的な位置は、方位の変化とともに連続的に変化する。この領域の表面はかなり複雑な表面構造をしており、どのような表面構造をしているかは現在明らかではない。一つの可能性としては、 $\langle 001 \rangle$ 晶帯軸に属さない高指数表面がファセット面として現れている可能性も考えられる。

(320)と(100)表面の間の方位では、なだらかに連続的に向きを変える表面が現れ、ある特定の指数を持つ平坦な表面は現れない。

従って、 $\langle 001 \rangle$ 晶帯軸表面で、hill and valley 構造が形成されるほど γ プロットの鋭い内向きのカスプを持つ表面は、(110)表面だけである。(001)表面は低指数の表面にもかかわらず、 γ プロットの鋭い内向きのカスプを持たない。このことは、 $\langle 110 \rangle$ 晶帯軸表面での結果とも一致している。

Reference

- [1] T. Suzuki, and K. Yagi, *Surf.Rev.Lett.* 4 (1997) 543.
- [2] T. Suzuki, Y. Tanishiro, H. Minoda, K. Yagi, and M. Suzuki, *Surf.Sci.* 298 (1993) 473
- [3] T. Suzuki, H. Minoda, Y. Tanishiro, and K. Yagi, *Surf.Sci.* 348 (1996) 335.
- [4] B.S. Swartzentruber, Y.-W. Mo, M.G. Lagally, and M.B. Webb, *Phys.Rev.Lett.* 65 (1990) 1913.
- [5] E.D. Williams, R.J. Phaneuf, J. Wei, N.C. Bartelt, and T.L. Einstein, *Surf.Sci.* 294 (1993) 219.
- [6] J. Tersoff, and E. Pehlke, *Phys.Rev.* B47 (1993) 4072.
- [7] D.J. Eaglesham, A.E. White, L.C. Feldman, N. Moriya, and D.C. Jacobson, *Phys.Rev.Lett.* 70 (1993) 1643.
- [8] J.M. Bermond, J.J. Metois, X. Egea, and F. Floret, *Surf.Sci.* 330 (1995) 48.
- [9] J. Wasserfall, and W. Ranke, *Surf.Sci.* 315 (1994) 227.
- [10] B.Z. Olshanetsky, A.E. Solovyov, A.E. Dolbak, and A.A. Maslov, *Surf.Sci.* 306 (1994) 327.
- [11] X. Hu, E.G. Wang, and Y. Xing, *Appl.Surf.Sci.* 103 (1996) 217.
- [12] A.A. Baski, S.C. Erwin, and L.J. Whitman, *Science* 269 (1995) 1556.
- [13] Y.N. Yong, and E.D. Williams, *J.Vac.Sci.Technol.* A8 (1990) 2481.
- [14] A.A. Baski, and L.J. Whitman, *Phys.Rev.Lett.* 74 (1995) 956.
- [15] J. Wei, E.D. Williams, and R.L. Park, *Surf. Sci.* 250 (1991) L368.
- [16] H. Tanaka, T. Yokoyama, and I. Sumita, *Appl.Surf.Sci.* 76 (1994) 340.
- [17] H. Hibino, and T. Ogino, *Surf.Sci.* 357 (1996) 102; *Phys.Rev.* B53 (1996) 15682.
- [18] B.Z. Olshanetsky, and V.I. Mashanov, *Surf.Sci.* 111 (1981) 414.
- [19] T.T. Tsong, H.M. Lin, and D.L. Feng, *Phys.Rev.* B36 (1987) 4446.
- [20] M. Hanbucken, B. Rottger, and H. Neddermeyer, *Surf.Sci.* 331-333 (1995) 1028.
- [21] S.C. Erwin, A.A. Baski, and L.J. Whitman, *Phys.Rev.Lett.* 77 (1996) 687.
- [22] 西山 由弘, 東京工業大学卒業論文 (1992).

第4章 微斜面の観察

この章では、微斜面の観察結果について述べる。微斜面とは、平坦な表面から面方位が角度的に数度傾斜した表面のことをいう。一般的に、微斜面の構造は、平坦な表面のテラスにステップが導入された構造になっている。従って、ステップ配列が微斜面の構造を決める主要な要因になっている。

4-1 節では、(111)、(113)、(100)、(110)表面の微斜面で、約 1050°C の熱平衡状態のステップ配列を調べた結果について述べる[1]。4-2 節では、7×7、1×1 表面構造相転移近傍の温度での(111)表面の微斜面構造について述べる[2]。4-3 節では、約 830°C での(001)表面の微斜面構造について述べる。4-4 節では、高指数表面である(113)[3,4]、(5 5 12)、(331)表面の微斜面における通電効果について述べる。

4-1 熱平衡形状微斜面のステップ配列観察の試み

1-5 節でも述べたように、熱平衡状態において結晶表面に現れる平坦な表面の指数は、表面エネルギーの面方位依存性がわかれば Wulff の定理で決まる。Wulff の定理によると、低い表面エネルギーを持つ表面が、熱平衡形状で平坦な表面として現れる。Si では、(111)等の低指数表面が低い表面エネルギーを持っているので、これらの低指数表面が平坦な表面として現れると考えられる。

また、結晶を熱平衡状態にするために必要な時間は、その結晶の大きさに依存する。本研究で使用している試料の円筒穴の直径は約 400 μm である。これは、これまでの熱平衡形状の研究で使われた結晶の大きさと比較すると非常に大きい。従って、円筒穴内面全体を熱平衡形状にするためには、かなり長い時間(10⁵ 年程度[1])を必要とすると考えられる。しかし、円筒穴内面全体が熱平衡状態に達していなくても、局所的には熱平衡状態になっていると考えられる。そこで我々は、低指数表面である(111)、(100)、(110)表面と、これまでの研究[5]で Si の熱平衡形状に平坦な表面として現れることが報告されている(113)表面とその微斜面の熱平衡状態での形状を調べた[1]。これまでの研究では、本研究と比較して、かなり小さいサイズの試料しか使用されていない。従って、シングルステップが分解できるレベルで、平坦な表面から微斜面へ移り変わる領域の熱平衡形状の観察を行なった研究はなかった。

熱平衡形状の REM-RHEED 観察は、主に試料を約 1050°C でアニールしたあと室温に急冷し、ステップの熱揺らぎによる運動を凍結した後に行なった。従って、REM 観察は室温で行なったが、観察された微斜面の形状は約 1050°C での熱平衡形状であると考えられる。

Fig.4-1 に(111)表面とその近傍の微斜面の REM 像を示す。(a)は約 1050°C でアニールを行なった時に $[11\bar{2}]$ 方向に通電加熱した時の REM 像、(b)は $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向に通電加熱した時の REM 像、(c)は 0.1Hz で交互に電流方向を変えながら通電加熱した時の REM 像である。それぞれ上下の 2 枚の組写真で下の像が上の像の右側につながる。(a)、(b)、(c)すべての REM 像で平坦な(111)表面が現れていることがわかる。また(a)、(b)の REM 像から、アニール時に直流通電加熱を行なった時には通電効果により、片側の微斜面でステップがバンチングした配列になり、もう一方の微斜面でステップがレギュ

ラーな配列になっていることがわかる。 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 、 $[11\bar{2}]$ ステップとも、約 1050°C でステップアップ電流でバンチングした配列、ステップダウン電流でレギュラーな配列をとることは、これまでの(111)表面での通電効果の報告[6,7]とも一致している。また、(c)で示す様に交互に電流方向を反転させながら通電加熱した時には、両側の微斜面ともステップがバンチングした様な配列をしている。(c)の結果は、交流通電ではステップはレギュラーな配列をとるという報告[6]と一致しない。これは、本研究では 0.1Hz という低い周波数で通電方向を反転していることによると考えられる[1]。

1-5 節で述べたように、微斜面のステップ間相互作用エネルギーがステップ間距離の 2 乗に反比例する斥力である場合には、Wulff の定理によって、その微斜面の形状は、Fig.1-14 に示したように、 $Z \sim X^{3/2}$ となることが導かれる[8]。そこで、Fig.4-1 に示した(111)表面の微斜面のうち、ステップがレギュラーな配列をしている微斜面について、微斜面の形状と熱平衡形状から期待される $Z \sim X^{3/2}$ との比較を行った。比較には、Fig.4-1 の REM 像に矢印で示してある(a)の $[11\bar{2}]$ ステップと(b)の $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップの微斜面を用いた。また、微斜面の形状と $Z \sim X^{3/2}$ の形状との比較は、微斜面が始まる位置を X 軸の原点として行なわなければならない。しかし、この REM 像から X 軸の原点を決めることは困難でかつ誤差が大きいため、本研究では $Z \sim X^{3/2}$ のかわりに $Z^{2/3} \sim X$ を用いて比較を行った。Fig.4-2 のグラフの横軸は、平坦な(111)表面の中心からステップ位置までの距離である。縦軸は、(111)表面のシングルステップ高さを 3.14 Å として求めた(111)表面からの高さを 2/3 乗した値である。また、グラフの中の直線は $Z^{2/3} \sim X$ の直線である。このグラフから、J の矢印で示された点よりも大きな角度では微斜面の形状は、 $Z \sim X^{3/2}$ と比較的良い一致が得られていることがわかる。グラフに示した J の位置を、Fig.4-1 の REM 像にも J の矢印で示した。これより、約 1050°C における(111)表面のステップのステップ間相互作用エネルギーはステップ間距離の 2 乗に反比例している量の斥力であることが示唆される。また、 $[11\bar{2}]$ ステップと $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップの間には、特に大きな違いは見られない。これは、1×1 相では $[11\bar{2}]$ ステップと $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップのステップ間相互作用に大きな差がないことを示唆している。

Fig.4-3 に(113)表面とその微斜面の REM 像を示す。この REM 像から(113)方位では広いテラスが形成されていることがわかる。また、矢印で示したように平坦な表面と微斜面の間には角度的に「飛び」があり連続的ではない。ここでは、角度が 0° から約 0.1° に不連続に変化している。この特徴は、通電方向によらずに現れる。これは、約 1050°C での(113)表面のステップ間相互作用が、ステップ間距離の 2 乗に反比例した大きさの斥力とは異なっている可能性を示唆している。

Fig.4-4 に(001)方位の表面の REM 像を示す。(001)表面は、3-1 節でも述べたように、(111)表面等の他の低指数表面と比較して、円筒穴内面に広いテラスが形成されることが非常に少ない表面である。REM 像に現れている(001)表面も、ステップが密に集まった領域の中にわずかに現れたものである。(001)方位の領域は全体的にカーブ状をしており、広い(001)表面のテラスは現れない。従って、平坦な表面から微斜面へ移り変わるといような領域は存在しなかった。

Fig.4-5 に、(110)表面とその微斜面の REM 像を示す。Fig.4-5 の REM 像は、約 1050°C から室温に急冷した表面ではなく、急冷後約 850°C の温度で撮影した REM 像である。

(110)表面では、約 1050°Cから室温に急冷した条件で撮った REM 像には、表面上に SiC が偏析したようなコントラストが現れたのでこのコントラストが消失した温度で撮影した。この REM 像より、平坦な(110)表面から微斜面へは、(113)表面と異なり角度が連続的に繋がっていることがわかる。そこで、この REM 像中の微斜面においても、先程の(111)表面と同様に、 $Z^{2/3} \sim X$ との比較を行なった。Fig.4-6 のグラフにその結果を示す。グラフの横軸は、最初のステップの位置を原点として計測した各々のステップまでの距離である。縦軸は、(110)表面のシングルステップ高さである約 1.92 Å を用いて決めた(110)表面からの高さを $2/3$ 乗した値である。また、グラフの中の直線は $Z^{2/3} \sim X$ の直線である。このグラフから、J の矢印で示された点よりも大きな角度では微斜面の形状は、 $Z \sim X^{3/2}$ と比較的良い一致が得られていることがわかる。グラフに示した J の位置は、Fig.4-5 の REM 像にも J の矢印で示した。これより、(110)表面のステップも、(111)表面のステップと同様に、ステップ間相互作用エネルギーはステップ間距離の 2 乗に反比例している量の斥力であることが示唆される。

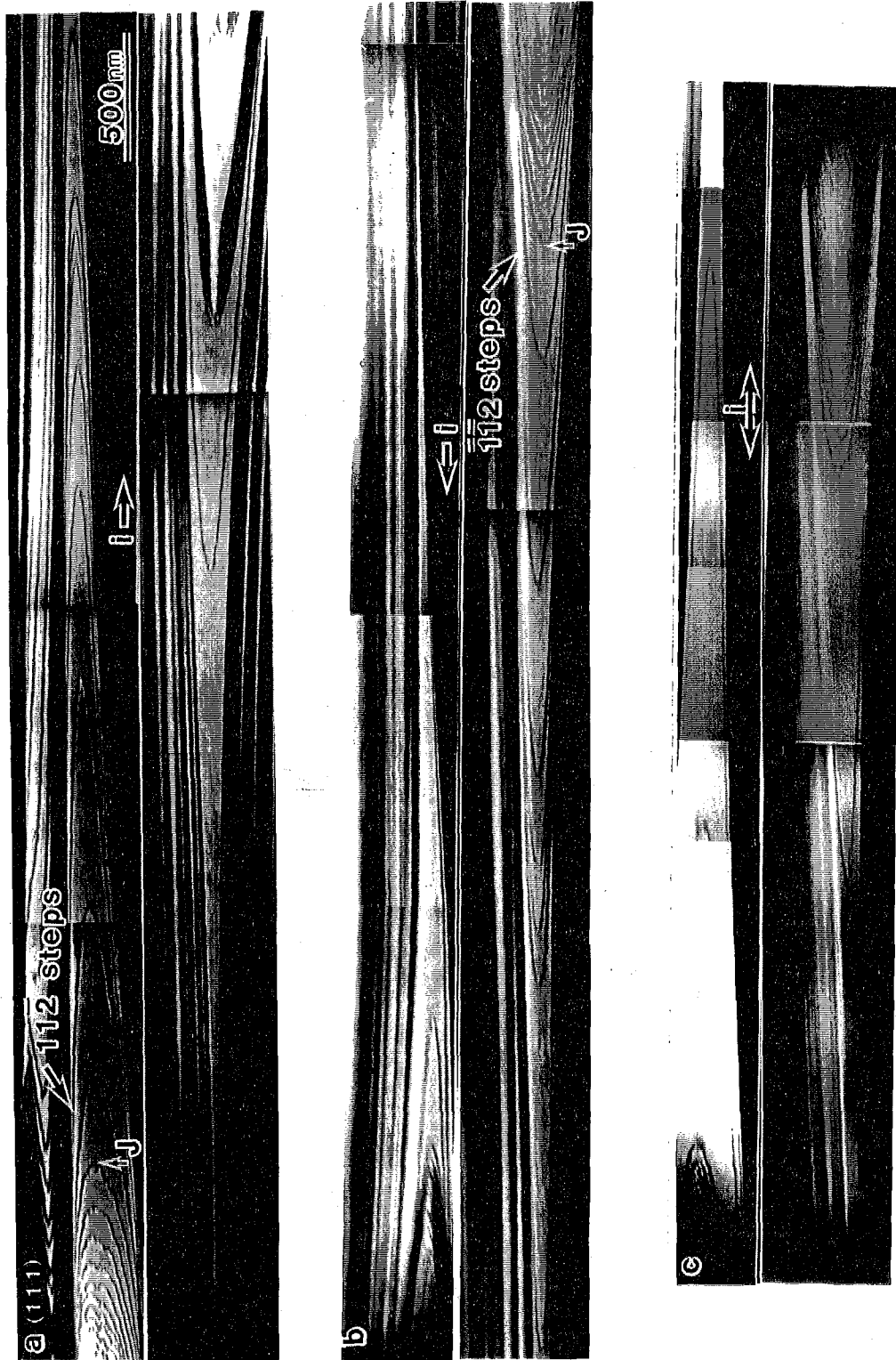


Fig.4-1 (a)約 1050°Cでのアニール時に $[112]$ 方向に通電加熱した時、(b) $[1\bar{1}2]$ 方向に通電加熱した時、(c)0.1Hz で交互に電流方向を変えながら通電加熱した時の、(111)表面とその近傍の微斜面のREM像。各写真の組で下段の像は上段の像の右側につながらるものである。

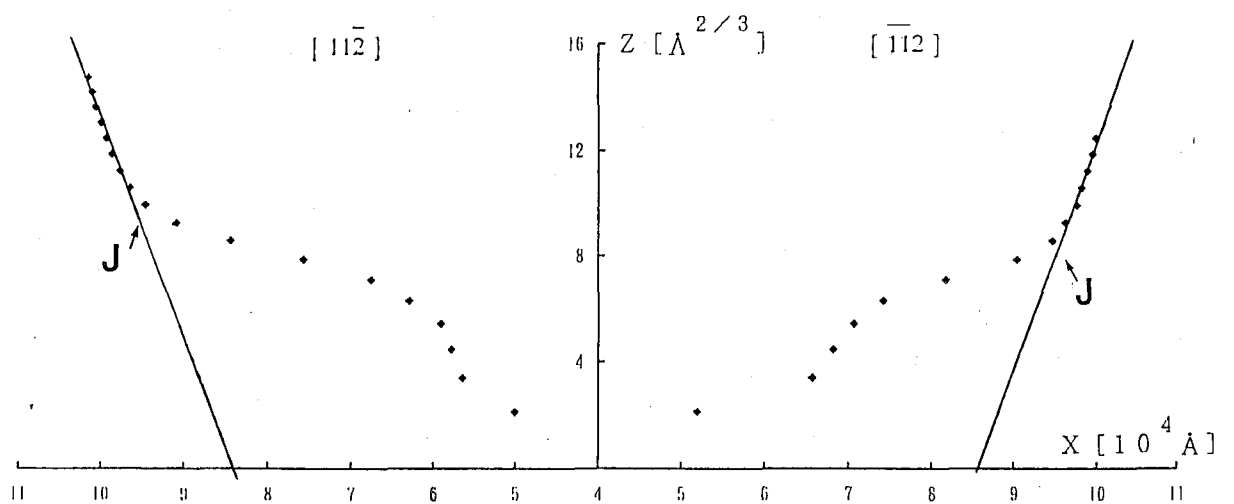


Fig.4-2 Fig.4-1 の REM 像から測定したステップの位置とその高さの関係を示すグラフ。グラフの横軸は、平坦な(111)表面の中心からステップまでの距離である。縦軸は、(111)表面からの高さを $2/3$ 乗した値である。グラフの中の直線は $Z^{2/3} \sim X$ の直線である。J の矢印で示された点よりも大きな角度の領域では微斜面の形状は、 $Z \sim X^{3/2}$ で表される形状と比較的良好一致が得られている。



Fig.4-3 (113)表面とその微斜面のREM像。矢印で示したように平坦な表面と微斜面の間には角度的に「飛び」があり連続的ではない。

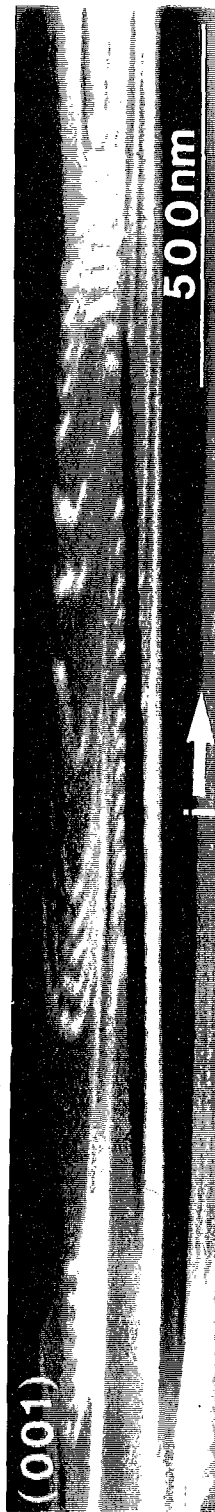


Fig.4-4 (001)表面とその微斜面のREM像。円筒穴内面の(001)表面では、広いテラスが形成されることが非常に少ない。

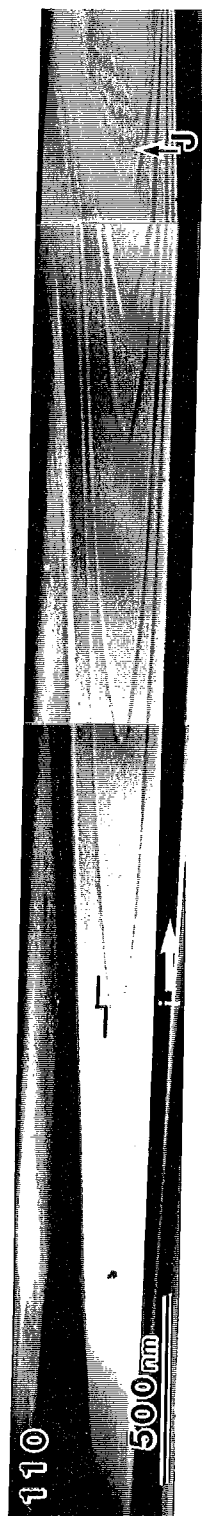


Fig.4-5 (110)表面とその微斜面のREM像。平坦な(110)表面から微斜面へと、傾きの角度が連続的につながっている。

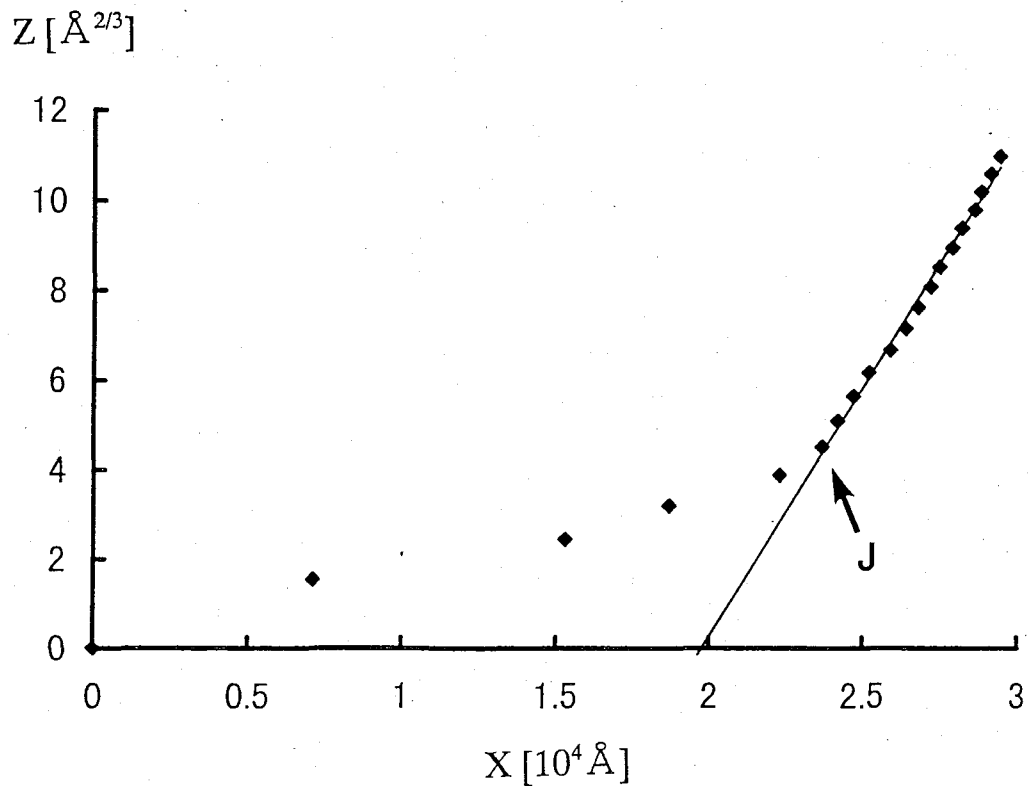


Fig.4-6 Fig.4-5 の REM 像から測定したステップの位置とその高さの関係を示すグラフ。グラフの横軸は、最初のステップの位置を原点として計測した各々のステップまでの距離である。縦軸は、(110)表面からの高さを $2/3$ 乗した値である。グラフの中の直線は $Z^{2/3} \sim X$ の直線である。J の矢印で示された点よりも大きな角度の領域では微斜面の形状は、(111)表面と同様に $Z \sim X^{3/2}$ で表される形状と比較的良好一致が得られている。

4-2 7×7、1×1 構造相転移近傍の温度における(111)表面の微斜面の観察

1-3 節でも述べたように、(111)表面では Si の結晶構造を反映し $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップと $[11\bar{2}]$ ステップではステップの原子構造が異なっている。それによって、これらのステップは異なる性質を示す。1×1 相ではその差異を報告した例は本研究の 4-1 節の結果も含めてほとんどないが、7×7 相ではその違いが顕著にみられ、多くの報告がある。これらの報告は Table.1-1 に表としてまとめてある。従って、それぞれのステップで形成されている微斜面も 7×7 相では異なる振舞を示す。以下では、まず 4-2-1 節で $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップが現れる微斜面について述べ、4-2-2 節で $[11\bar{2}]$ ステップが現れる微斜面について述べる。

4-2-1 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向に傾斜した微斜面の観察

まず 7×7、1×1 構造相転移温度の直下での微斜面の観察結果を示す。試料加熱の電流は、ステップのバンチングが起こらないステップアップ方向に通電している。

Fig.4-7 に(111)表面から $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向にわずかに傾斜した微斜面の REM 像を示す。従って、REM 像に現れているステップは $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップである。また、この REM 像に現れているステップの多くはシングルステップである。その中で、REM 像に矢頭で示してあるようにシングルステップが 2 本だけ接近しているところが見られる。ここではステップは約 100 Å 程度の距離だけ離れていて、2 本のステップが合体してダブルステップを形成することはない。また、REM 像に矢印で示してあるようにステップが 3 本集まっているところもみられる。ここではステップが合体し REM 像で太い線状のコントラストをした $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って直線的なトリプルステップが形成されていることがわかる。この $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップが合体してトリプルステップを形成することは、1-3 節でも述べたように、これまでの研究でも報告[9-11]されている。

Fig.4-8 に、(a)、(b)、(c)、(d)の順にそれぞれ(111)方位から約 1.5°、約 2.5°、約 3.5°、約 5° 傾斜した微斜面の REM 像と RHEED 図形を示す。(a)の REM 像に示すように、この領域では表面上のステップはほとんどシングルステップである。しかし、その中に大きな矢印で示したように $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って直線的で太い線状のコントラストを持つトリプルステップが現れている。さらに面方位が傾斜している(b)の領域に移ると、シングルステップの割合が減少しトリプルステップの割合が増加していく。(b)から、さらに面方位が傾斜した(c)の領域に移ると、REM 像からわかるように、シングルステップの割合がさらに減少し、トリプルステップの割合がさらに増加していく。しかし、この領域では、小さい矢印で示してあるように、表面上にはまだシングルステップがところどころに残っている。また、RHEED 図形には、(111)表面の 7 倍構造に対応する超格子反射が現れており、表面上には 7 倍構造の(111)表面が存在していることがわかる。さらに面方位を傾斜させて(d)の領域になると、REM 像に示すように、ほとんど全てのステップがトリプルステップになっている。また、(d)の RHEED 図形に、大きな矢印の間に小さな矢印で示したようにまだ(111)表面の 7 倍構造に対応する超格子反射が現れていることから、オフアングル 5° の微斜面上にも、

7 倍の再構成構造を持つ(111)表面のテラスが存在していることがわかる。さらにその回折点がスプリットしていることから、この表面は(111)表面のステップが配列している微斜面であることがわかる。

Fig.4-8 に示したような(111)方位からオフアングルが 5° 以下の微斜面の様々な領域で REM 像を撮影し、それらの REM 像に現れているステップの数(シングルステップ+トリプルステップ)を測定した。それを用いて微斜面の平均テラス幅の計算を行った。その結果を Fig.4-9 に示す。横軸は(111)方位からのオフアングルで、縦軸が平均テラス幅である。グラフ中に、微斜面上のステップが全てシングルステップであった場合とトリプルステップであった場合の平均テラス幅を Single step、Triple step と書かれた実線で示す。このグラフより、平均テラス幅はオフアングルに依存せずに、ほぼ約 140 \AA であることがわかる。これは、(111)方位からのオフアングルが増加しステップ間隔が狭くなると、ある一定の割合でトリプルステップを表面上に導入しステップ間隔をほぼ 140 \AA にしていることを示している。

Fig.4-8 で示した領域から、さらに面方位を傾斜させた領域の REM 像と RHEED 図形を Fig.4-10 に示す。Fig.4-10 の(a)、(b)、(d)は、それぞれ(111)方位から、約 6° 、約 7° 、約 10° 傾斜した微斜面で、(c)は(b)と(d)の間の面方位を持つ微斜面である。(a)の REM 像に、Fig.4-8 の(d)の REM 像と同様に、 $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って直線的な太いコントラストが現れている。従って、この領域も(111)表面のトリプルステップが配列した表面構造をしていることがわかる。また、RHEED 図形では、0 次の Laue ゾーンに沿って細かい回折点がたくさん現れている。しかし、よく見ると、大きな矢印と小さな矢印で示した 7 倍構造の RHEED 図形が微斜面構造のためにスプリットしたような RHEED 図形になっていることがわかる。(a)から、さらに面方位が傾斜した(b)の領域に移ると、トリプルステップの配列した構造の他に、T と書かれた矢印で示した暗い平坦な表面が現れてくる。また、(b)の RHEED 図形では、(a)と比較すると 0 次の Laue ゾーンに沿って回折点の強度が一樣に分布しており、(111)表面の 7 倍構造に対応する超格子反射を識別することができない。さらに面方位が傾斜した(c)、(d)の領域になると、T と書かれた矢印で示された比較的平坦な部分の面積がさらに増加し、トリプルステップが形成されていると思われる部分の面積がさらに減少していく。また、この(d)の RHEED 図形と Fig.3-13 に示された(hhm)表面の RHEED 図形を比較すると、ほぼ同じ特徴を持っている。従って、この(d)の領域は(hhm)表面が現れていると考えられる。この T と書かれた矢印で示された部分は、Fig.3-13 の REM 像に T と書かれた矢印で示された領域と同じ表面構造をしていると考えられる。

Fig.4-10 の(d)で示した領域の近傍の拡大 REM 像を Fig.4-11 に示す。この REM 像には、T で示された暗い部分に、小さな矢印で示したように約 $50 \sim 80 \text{ \AA}$ の格子縞が現れている。しかし、この格子縞は、w、n と書かれた矢印で示したように間隔の広いものと狭いものがある。これは、この T と書かれた矢印で示した暗い領域が、変調構造をしている(hhm)表面であることを示している。

次に、 7×7 、 1×1 構造相転移温度の直上で撮影された微斜面の REM 像を Fig.4-10 に示す。試料加熱の電流の通電方向はステップアップ方向である。(a)はほぼ(111)表面の近傍で、(b)はオフアングルが約 2° の微斜面である。この REM 像からわかるように、テラスの表面構造が 1×1 構造になるとトリプルステップは消失し、シングルステップのみが高い密度で存在していることがわかる。

4-2-2 $[11\bar{2}]$ 方向に傾斜した微斜面の観察

Fig.4-13 に(111)表面から $[11\bar{2}]$ 方向に傾斜した微斜面のREM像を示す。(a)は 7×7 、 1×1 構造相転移温度よりも下、(b)は 7×7 、 1×1 構造相転移温度よりも上の温度で撮られたREM像である。(a)からわかるように、相転移温度よりも下の温度では、この方向の微斜面には、矢印で示したように(111)表面と α 表面のテラスが交互に現れて hill and valley 構造が形成されている。この表面は、Fig.3-26 の(b)に示した構造と同一のものである。また、相転移温度よりも上の温度では(b)で示したように、(111)表面と α 表面の hill and valley 構造が消失し、REM像には比較的なだらかな微斜面が現れている。この微斜面は、(111)表面のシングルステップが高い密度で配列している構造になっていると考えられる。

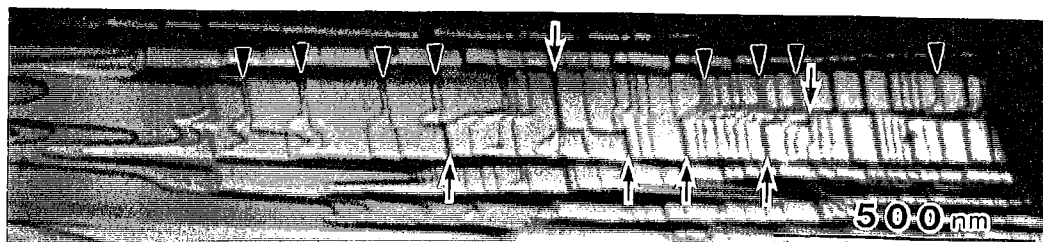


Fig.4-7 (111)表面から $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向にわずかに傾斜した微斜面の REM 像。矢頭的位置では、シングルステップが 2 本接近しているが、ダブルステップは形成されていない。矢印の位置では、シングルステップが 3 本集まり、トリプルステップが形成されている。

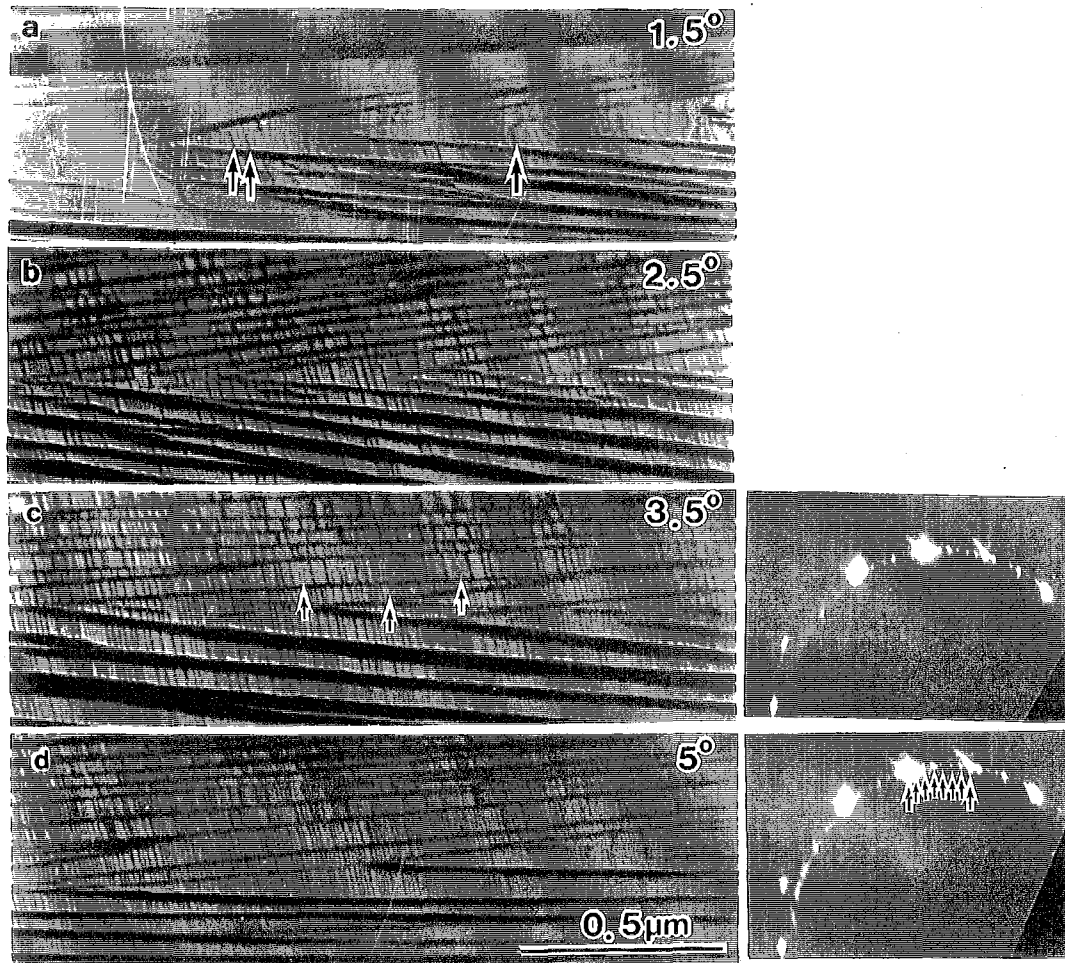


Fig.4-8 (a)、(b)、(c)、(d)の順にそれぞれ(111)方位から約 1.5°、約 2.5°、約 3.5°、約 5° 傾斜した微斜面の REM 像と RHEED 図形。オフアングルが増加すると、シングルステップの割合が減少しトリプルステップの割合が増加していく。

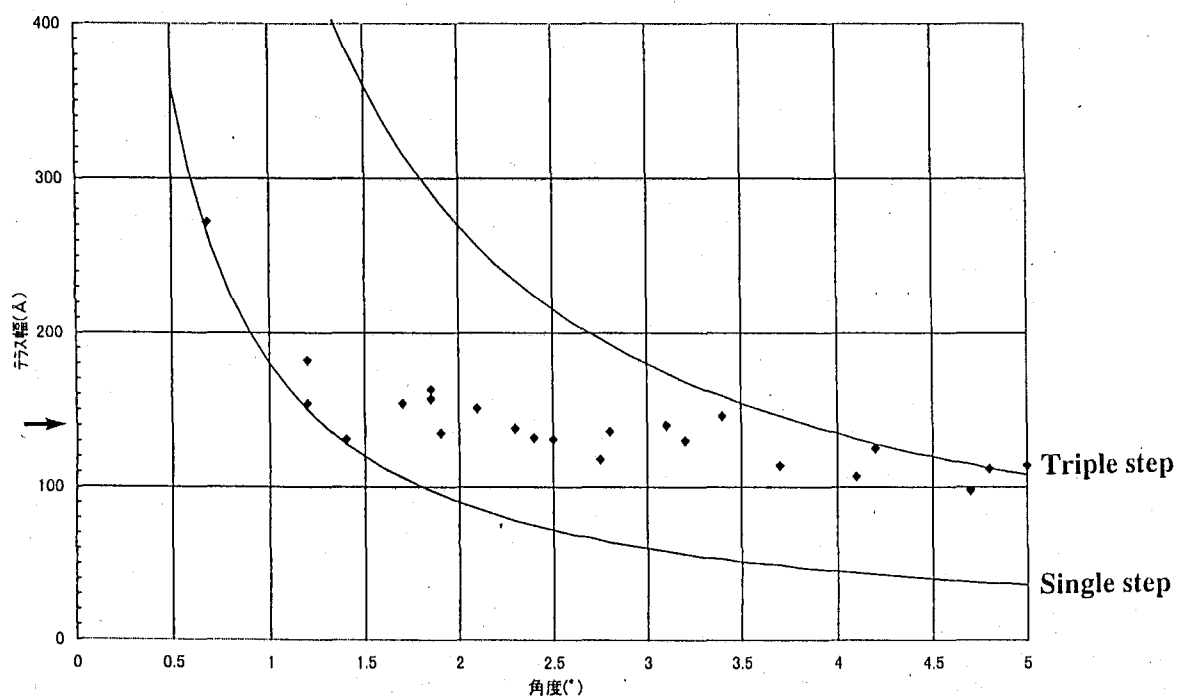


Fig.4-9 REM 像から測定した微斜面の平均テラス幅。横軸は(111)方位からのオフアングル、縦軸は平均テラス幅である。グラフ中に、微斜面上のステップが全てシングルステップであった場合とトリプルステップであった場合の平均テラス幅を Single step、Triple step と書かれた実線で示す。

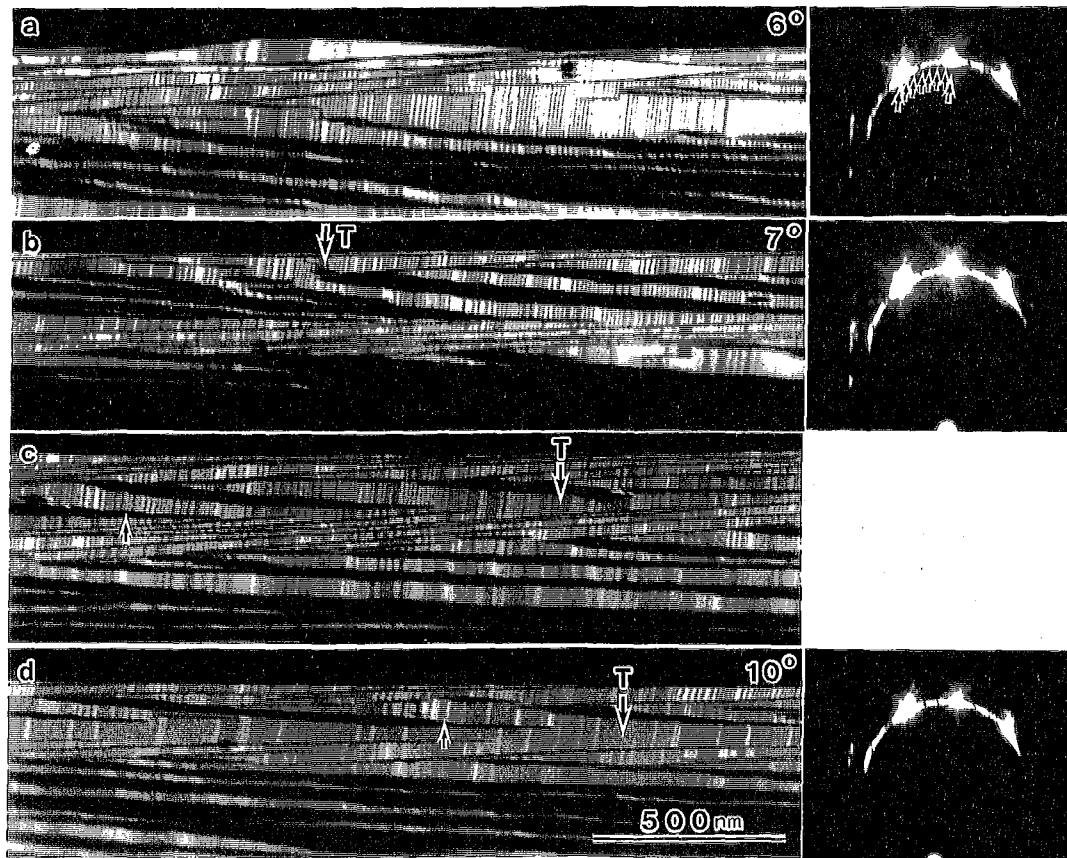


Fig.4-10 (a)、(b)、(d)は、それぞれ(111)方位から、約 6° 、約 7° 、約 10° 傾斜した微斜面、(c)は(b)と(d)の間の面方位を持つ微斜面のREM像とRHEED図形。オフアングルが増加するとTの矢印で示した(hhm)表面の面積が増加し、トリプルステップが形成されている領域の面積が減少していく。

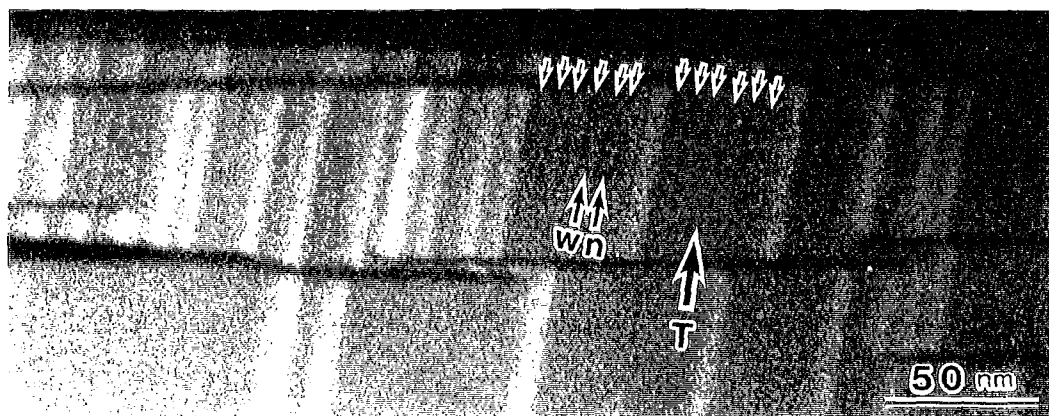


Fig.4-11 Fig.4-10 の(d)で示した領域の近傍の拡大REM像。Tで示した暗い部分に、小さな矢印で示したように約50~80Åの格子縞が現れている。この格子縞は、w、nと書かれた矢印で示したように間隔の広いものと狭いものがある。これより、Tで示した領域が、変調構造をしている(hhm)表面であることがわかる。

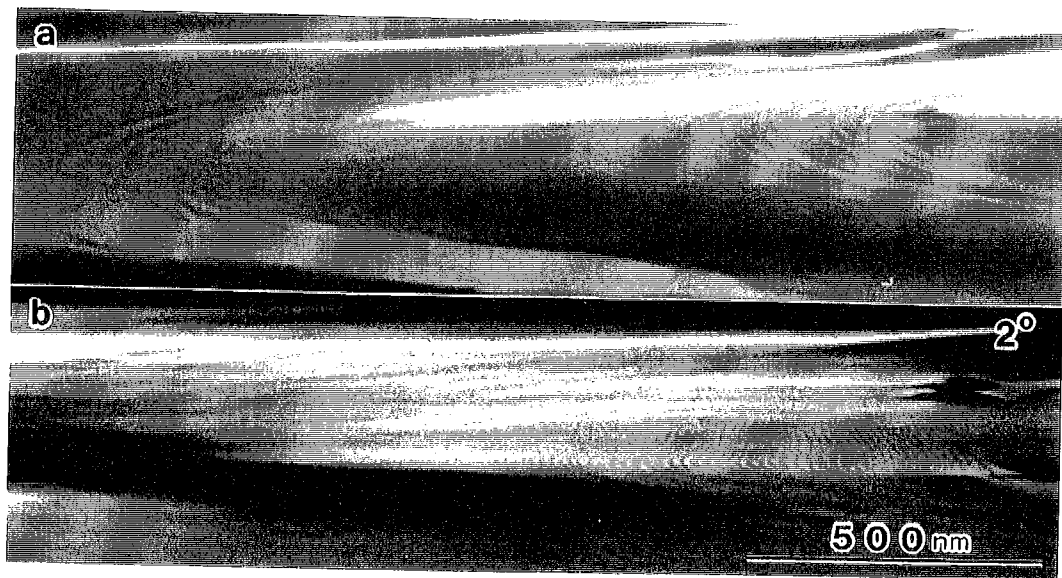


Fig.4-12 7×7、1×1 構造相転移温度の直上で撮影された(111)表面の微斜面の REM 像。(a)は(111)表面の近傍、(b)はオフアングル約 2° の微斜面である。テラスの表面構造が 1×1 構造になるとトリプルステップは消失し、シングルステップのみが高い密度で存在する。

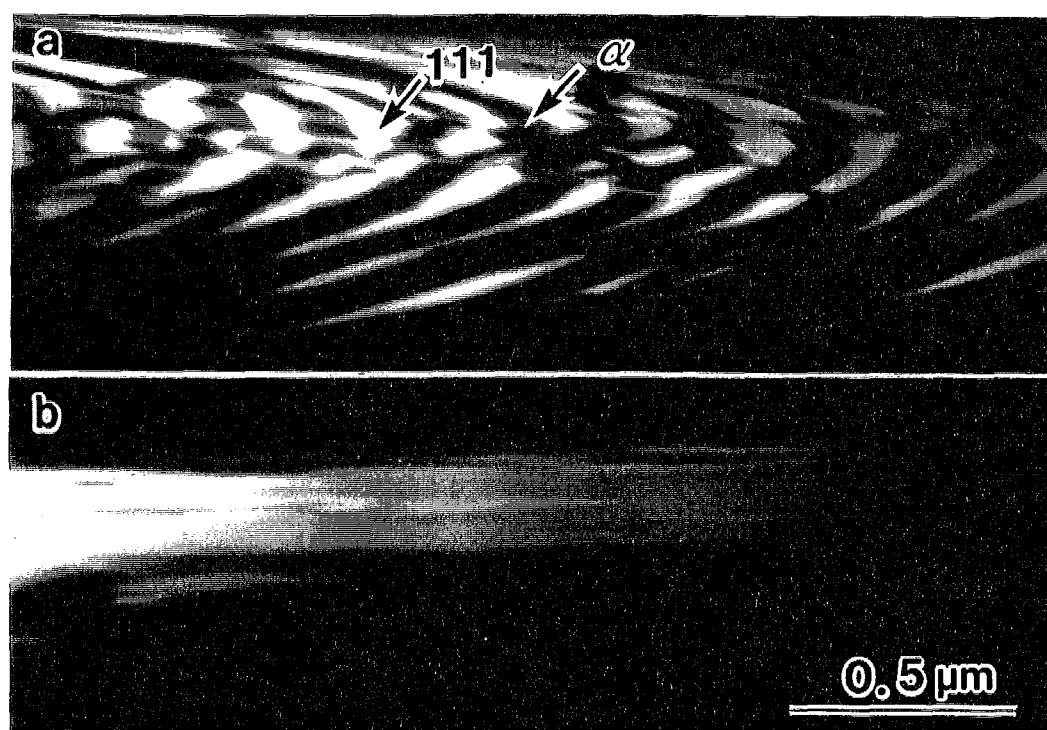


Fig.4-13 (111)表面から $[11\bar{2}]$ 方向に傾斜した微斜面で、(a) 7×7 、 1×1 構造相転移温度よりも下、(b)上の温度で撮影したREM像。相転移温度よりも下の温度では、(111)表面と α 表面の hill and valley 構造が形成されている。相転移温度よりも上の温度では、(111)表面のシングルステップが高い密度で配列している構造になっている。

4-3 (001)表面の微斜面の観察

Fig.4-14 に約 830°Cで撮影した(001)表面の微斜面の REM 像を示す。(a)がほぼ(001)方位の表面で、(b)、(c)、(d)の順にそれぞれ(001)方位から約 5°、約 7°、約 8.5° 傾斜した面方位にある表面である。(a)の REM 像では、たいへんテラス幅が狭いけれども、2×1 と 1×2 再構成構造を持つテラスが白黒のコントラストで見えている。しかし、3-1 節でも述べたように、円筒穴内面の(001)表面の観察では、この REM 像のように明瞭に白黒のコントラストがみえることは少ない。また、RHEED 図形には矢印で示したように 2 倍構造に対応する超格子反射が現れている。(a)から面方位が傾斜した領域を(b)に示す。3-1 節で述べたようにステップの熱揺らぎによると思われるが、(b)の REM 像はほぼ一様なコントラストを示している。また、RHEED 図形には、微斜面構造のためにスプリットした基本反射が現れている。この基本反射のスプリットの間隔から、表面上にはダブルステップが形成されていることがわかる。しかし、この RHEED 図形には、矢印で示したように、ぼやけているが 2 倍構造に対応する超格子反射も現れている。この超格子反射は通常報告されているように表面上にあるステップが全て D_B ステップであると、現れないはずである。従って、この超格子反射が現れていることはオフアングル 5° の微斜面は完全に D_B ステップが配列した構造ではなく、 $S_A + S_B$ のシングルステップも残っていることを示している。(b)からさらに面方位が傾斜した領域を(c)に示す。(c)の REM 像も、(b)の REM 像と同様に一様なコントラストを示している。また、RHEED 図形には、微斜面構造のためにスプリットした基本反射が現れているが、2 倍構造に対応する超格子反射はもう現れていない。この基本反射のスプリットの間隔も、(b)と同様に、表面上にダブルステップが形成された時のスプリット間隔と一致している。従って、オフアングル約 7° の微斜面では、ほとんどのステップが D_B ステップになっていると考えられる。これまでの研究では、室温での観察で、シングルステップからダブルステップへの変化は、1.2° ~ 6° の間で連続的に起こるといふ報告[12,13]がある。本研究の結果はこれらの報告とは矛盾しない。(c)からさらに面方位が傾斜した領域を(d)に示す。(d)の REM 像も、(b)、(c)の REM 像と同様に一様なコントラストを示している。RHEED 図形には、微斜面構造のためにスプリットした基本反射が現れている。この基本反射のスプリットの間隔も(b)、(c)と同様に、表面上にダブルステップが形成された時のスプリット間隔と一致している。また、この RHEED 図形には、その他にも矢印で示すように(119)表面からの回折点と思われる反射が現れている。(119)表面は、(001)方位から約 9° 傾斜した面方位にある。従って、オフアングル約 8.5° の微斜面では、(001)表面のダブルステップが配列した構造に加えて、(119)表面も形成されていることがわかる。

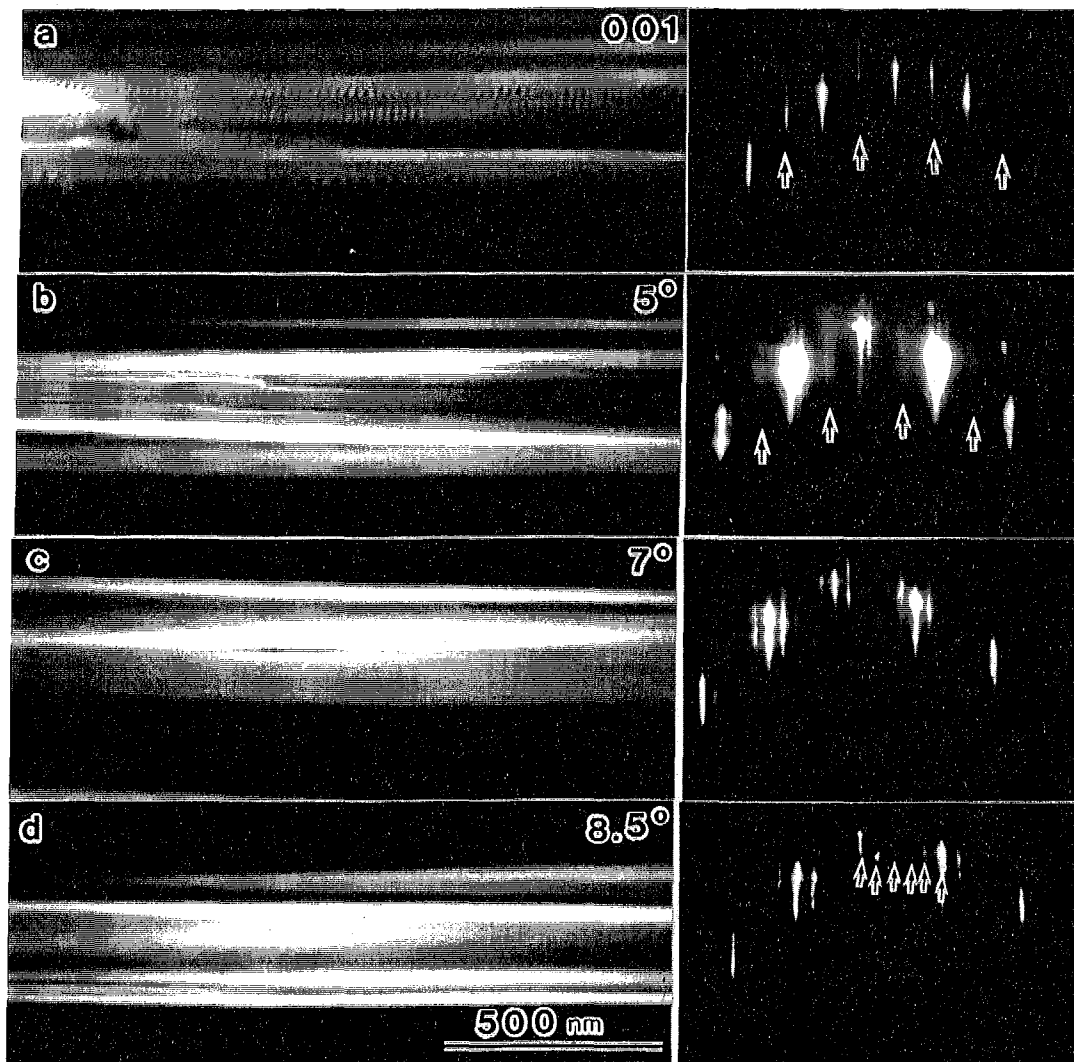


Fig.4-14 約 830°Cで撮影した(001)表面の微斜面のREM像。(a)がほぼ(001)方位、(b)、(c)、(d)の順にそれぞれオフアングル約5°、約7°、約8.5°の微斜面である。

4-4 高指数表面の微斜面における通電効果

1-3節でも述べたように、(111)、(001)の低指数表面における通電効果については、これまでも多くの研究が行なわれている。しかし、高指数表面についての通電効果の研究は、これまでほとんど行なわれていない。そこで、高指数表面の(113)[3,4]、(331)、(5 5 12)表面について試料加熱時の通電方向を反転させ、通電効果が現れるか否かを調べた。

Fig.4-15 に、(113)表面で異なる方向に通電した時の REM 像を示す。試料温度は約 850°C、電流は約 800mA である。(a)、(b)に、 $[\bar{3}32]$ ステップが現れている領域でステップアップ方向、ステップダウン方向に通電した時の REM 像をそれぞれ示す。この(a)と(b)の REM 像を比較すると、 $[\bar{3}32]$ ステップはステップアップ電流(a)でバンチング、ステップダウン電流(b)でレギュラーな配列になっていることがわかる。(c)、(d)に、 $[3\bar{3}2]$ ステップが現れている領域でステップダウン方向、ステップアップ方向に通電した時の REM 像をそれぞれ示す。(c)と(d)の REM 像を比較すると、いずれもステップはバンチングしているが $[3\bar{3}2]$ ステップはステップダウン電流(c)では大きくバンチングし、ステップアップ電流(d)ではより細かいステップバンドに分割する傾向が見られる。よくみると、(d)では矢印で示したように分離したステップもわずかに見られる。(d)においてステップがレギュラーになろうとする傾向があるにもかかわらず、バンチングが完全にほどけない理由は、3-1 節でも述べたように、 $[3\bar{3}2]$ ステップがバンチングした斜面には(5 5 12)表面が形成されて、安定化しているためであると考えられる。

Fig.4-16 に、(5 5 12)表面で異なる方向に通電した時の REM 像を示す。試料温度は約 830°C、電流は約 750mA である。(a)、(b)に、 $[\bar{6}65]$ ステップが現れている領域でステップアップ方向、ステップダウン方向に通電した時の REM 像をそれぞれ示す。これらの REM 像から、 $[\bar{6}65]$ ステップは、ステップアップ、ステップダウンどちらの方向に通電した時も、バンチングをしていることがわかる。また、(a)と(b)の REM 像を比較すると、このステップバンドの位置もほとんど変化していない。これは、3-1 節で述べたように、 $[\bar{6}65]$ ステップがバンチングした斜面には(113)表面が形成されているために、バンチングした斜面が安定化してステップが分離して移動できないためと考えられる。(c)、(d)に、 $[66\bar{5}]$ ステップが現れている領域でステップダウン方向、ステップアップ方向に通電した時の REM 像をそれぞれ示す。5-2 節で述べるように、(5 5 12)表面のシングルステップは高さが約 0.2 Å と非常に低いので、(c)、(d)の REM 像に現れているステップ像はシングルステップに対応するものであるか否か明瞭ではない。(c)と(d)の REM 像を比較すると、 $[66\bar{5}]$ ステップは、矢印で示してあるように、ステップダウン電流でレギュラー、ステップアップ電流でバンチングした配列をしていることがわかる。また、この(5 5 12)表面では、約 1200°C の温度で、表面の平坦性にかかわる別の通電効果が現れる。この通電効果については 6-2 節で述べる。

Fig.4-17 に、(331)表面で異なる方向に通電した時の REM 像を示す。試料温度は約 700°C、電流は約 400mA である。6-4 節で述べるように、(331)表面は約 805°C で、粗い表面構造に変化するので、試料温度をこの温度から上げた観察ではステップの像

を識別することが非常に困難であった。(a)、(b)は、それぞれ $[\bar{1}\bar{1}6]$ ステップが現れている領域でステップアップ方向、ステップダウン方向に通電した時のREM像である。この(a)と(b)のREM像を比較すると、ステップの位置はほとんど変化していない。(a)、(b)のREM像に矢印で示したように、(b)のステップダウン電流の時にわずかにステップがバンチングする傾向を示している。(c)、(d)は、それぞれ $[1\bar{1}6]$ ステップが現れている領域でステップダウン方向、ステップアップ方向に通電した時のREM像である。(c)と(d)のREM像を比較すると、 $[1\bar{1}6]$ ステップでも $[\bar{1}\bar{1}6]$ ステップと同様に、ステップの位置はほとんど変化していない。しかし、(c)、(d)のREM像に矢印で示したように、(d)のステップアップ電流の時にステップがバンチングする傾向をわずかに示している。

この(113)、(5 5 12)、(331)表面での通電効果の結果は Table4-1 にまとめた。Table4-1 には、840°Cにおける(111)表面での通電効果の結果[7]も参照のためにのせた。

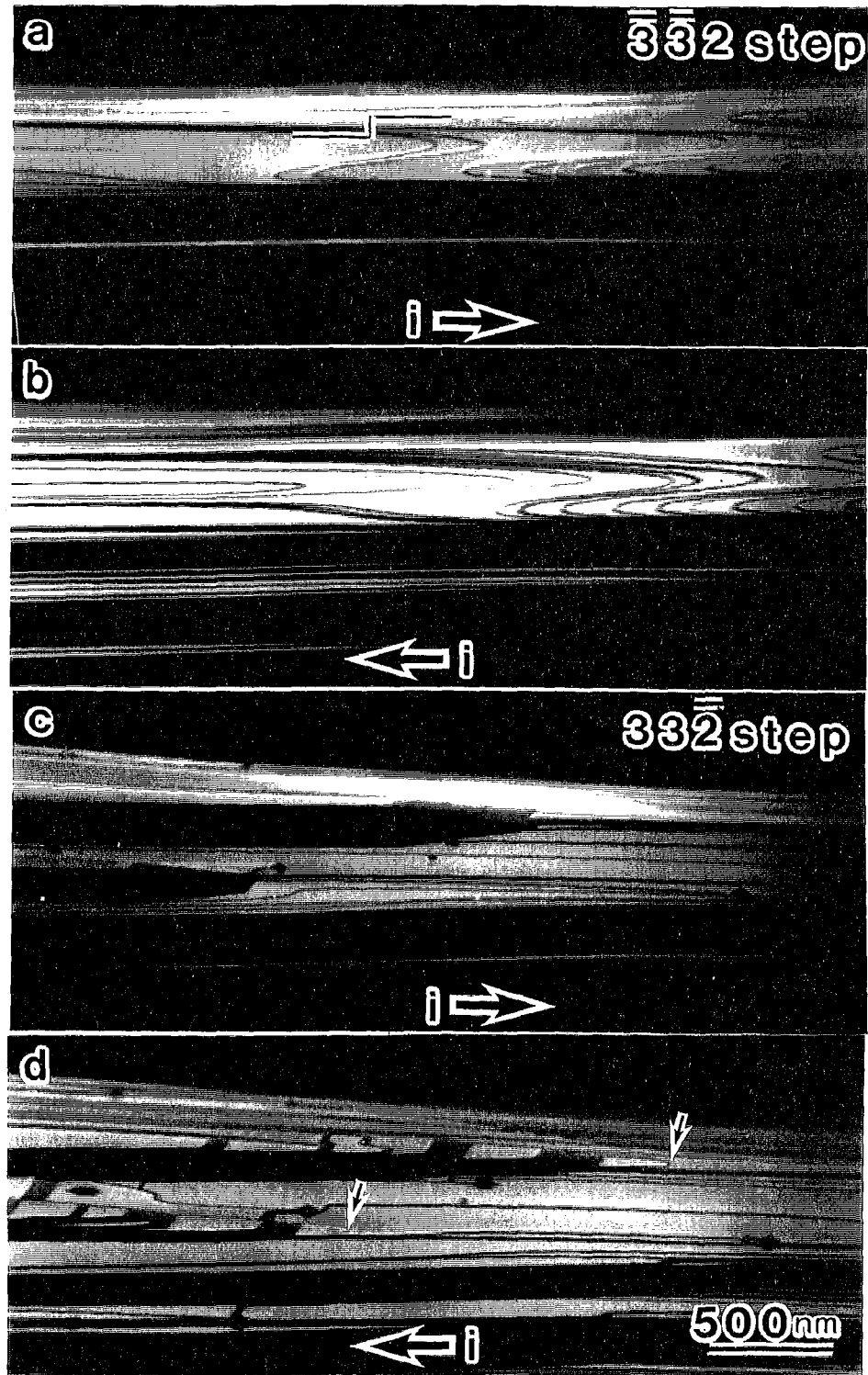


Fig.4-15 通電方向を逆転させた前後の(113)表面の REM 像。試料温度は約 850°C 、電流は約 800mA である。(a)、(b)に、 $[\bar{3}\bar{3}2]$ ステップが現れている領域でステップアップ方向、ステップダウン方向に通電した時の REM 像、(c)、(d)に、 $[33\bar{2}]$ ステップが現れている領域でステップダウン方向、ステップアップ方向に通電した時の REM 像をそれぞれ示す。通電効果が認められる。

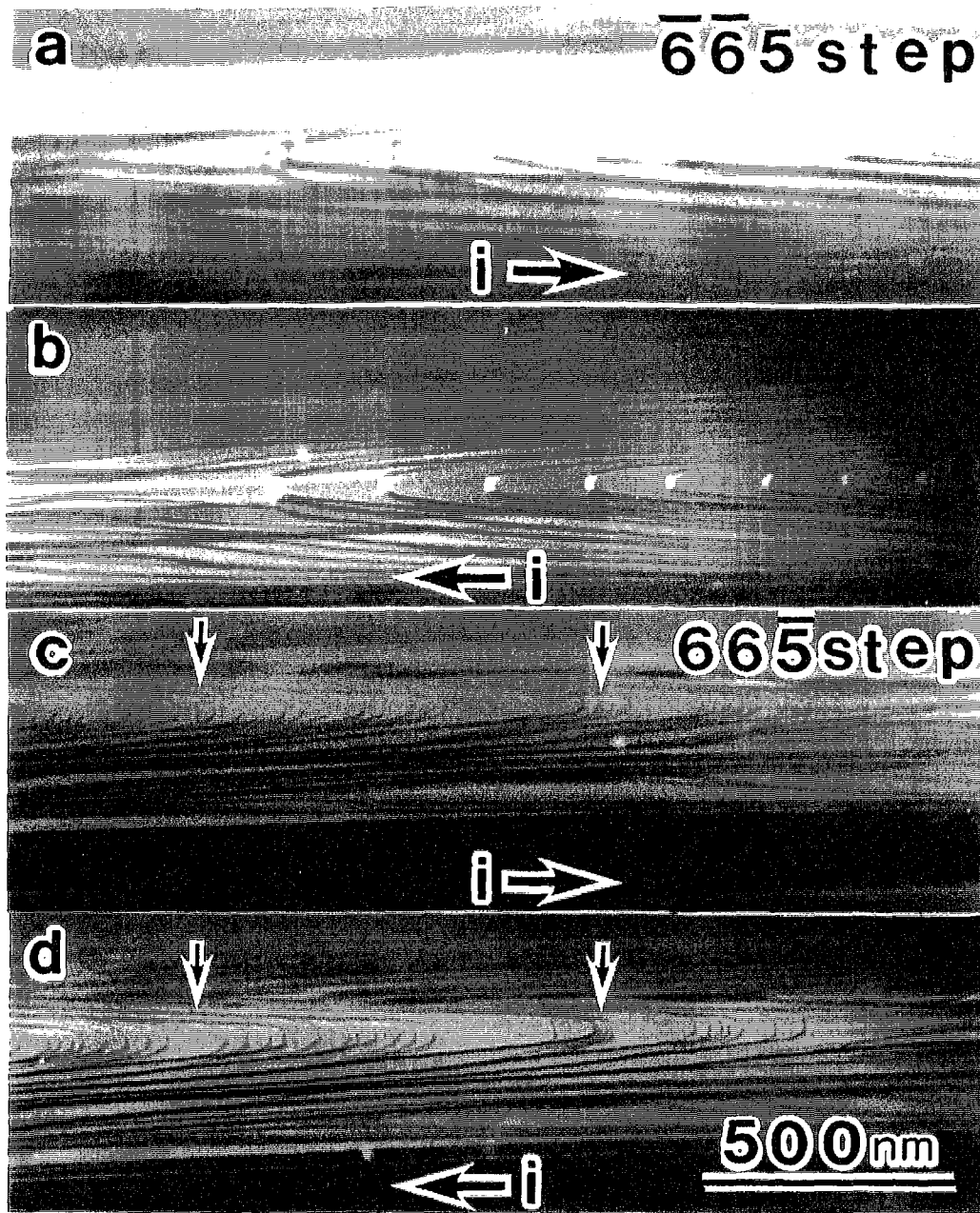


Fig.4-16 通電方向を逆転させた前後の(5 5 12)表面の REM 像。試料温度は約 830℃、電流は約 750mA である。(a)、(b)に、 $[\bar{6}\bar{6}5]$ ステップが現れている領域でステップアップ方向、ステップダウン方向に通電した時の REM 像、(c)、(d)に、 $[\bar{6}\bar{6}5]$ ステップが現れている領域でステップダウン方向、ステップアップ方向に通電した時の REM 像をそれぞれ示す。(c)、(d)では通電効果が認められる。

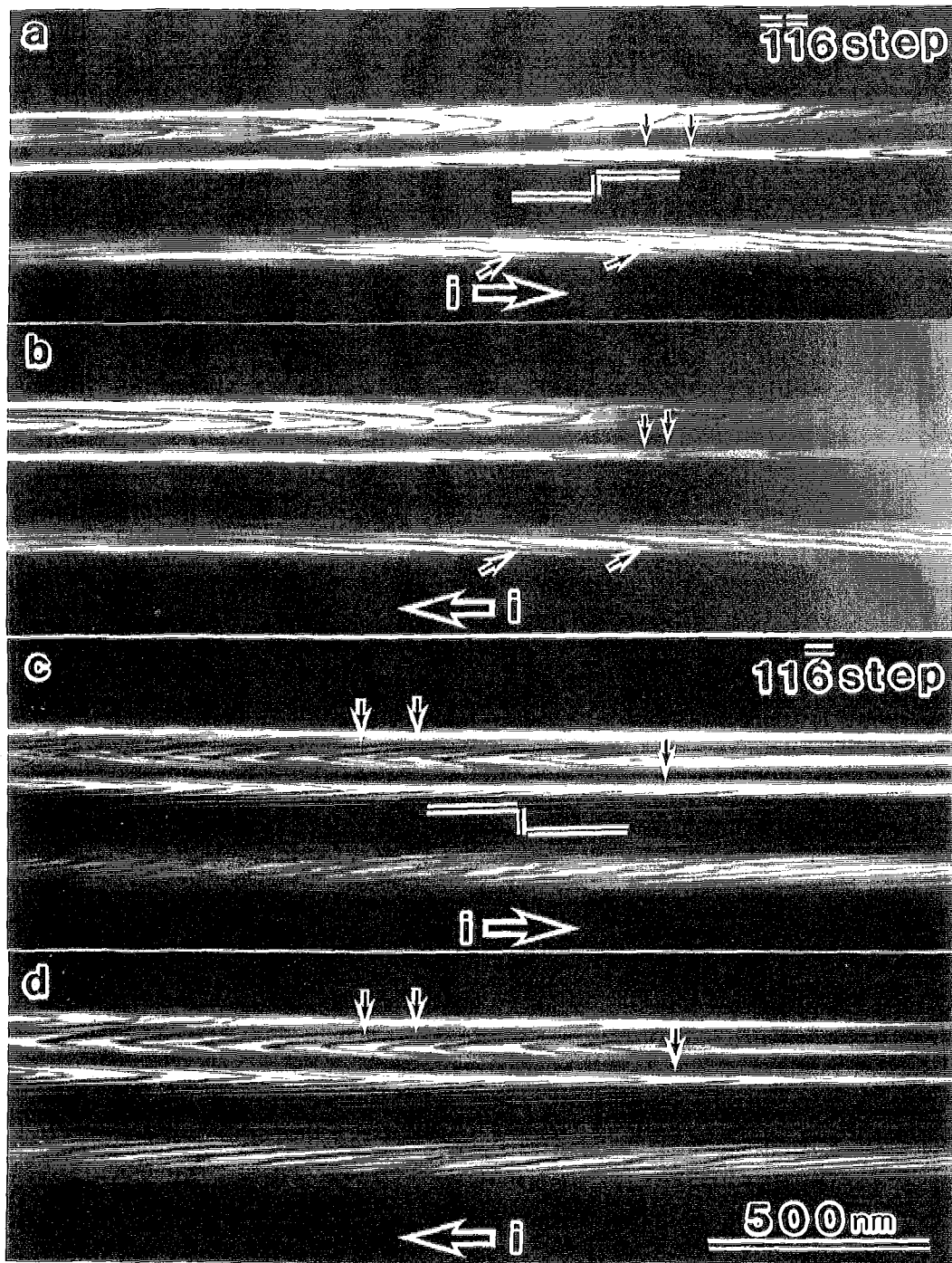


Fig.4-17 通電方向を逆転させた前後の(331)表面の REM 像。試料温度は約 700°C、電流は約 400mA である。(a)、(b)に、 $[\bar{1}\bar{1}6]$ ステップが現れている領域でステップアップ方向、ステップダウン方向に通電した時の REM 像、(c)、(d)に、 $[1\bar{1}6]$ ステップが現れている領域でステップダウン方向、ステップアップ方向に通電した時の REM 像をそれぞれ示す。通電効果がわずかながら認められる。

		step down	step up
(113) 850°C	$[\bar{3}\bar{3}2]$	R	B
	$[3\bar{3}\bar{2}]$	(B)	(R)
(5 5 12) 830°C	$[\bar{6}\bar{6}5]$	×	×
	$[6\bar{6}\bar{5}]$	R	B
(331) 700°C	$[\bar{1}\bar{1}\bar{6}]$	[B]	[R]
	$[1\bar{1}\bar{6}]$	[R]	[B]
(111) 840°C	$[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$	B	R
	$[1\bar{1}\bar{2}]$	B	R

Table 4-1 (113)、(5 5 12)、(331)表面での通電効果。通電効果が非常にわずかしか認められない場合を“[]”で示した。バンチング、レギュラーの変化が不完全にしか起きない場合を“()”で示した。また、参照のために840°Cにおける(111)表面での通電効果の結果[7]ものせてある。

4-5 第4章のまとめと考察

第4章では、平坦な表面の微斜面の構造と、通電効果の観察結果について述べた。

4-1節では、(111)、(113)、(100)、(110)表面のごく近傍の微斜面において、約1050°Cの熱平衡状態でのステップ配列の観察を試みた結果について述べた。(111)表面の微斜面では、ステップ配列がレギュラーになる方向に通電した場合、平坦な表面から微斜面へ続く領域は角度が連続的に変化していた。この時の微斜面の形状は、Fig.4-1にJで示された位置よりも角度が大きな領域では、熱平衡形状から期待される $Z \sim X^{3/2}$ と比較的良好一致を示した。(111)表面では、ステップ配列に通電効果が強く現れるが、この微斜面形状が熱平衡形状から大きく変化していないと仮定すると、(111)表面のステップのステップ間相互作用エネルギーは、ステップ間距離の2乗に反比例する量の斥力であることが示唆される。このルールに従う領域でのステップの最大の間隔は約1800Åであった。これまでに報告[14]されている1×1構造の(111)表面でのステップ間相互作用エネルギー係数 $A_{(111)1 \times 1} = 0.15 \text{ eV} \cdot \text{Å}$ を用いて、この時のステップ間相互作用エネルギーを求めると

$$\frac{A_{(111)1 \times 1}}{1800^2} = 4.6 \times 10^{-5} \text{ meV/Å}$$

となる。アニーリング時間の間にこの程度の値以上のステップ間相互作用エネルギーを持つステップを取り込んで微斜面は熱平衡状態に達していると考えられる。ステップ間隔が約1800Åより離れているステップは、ステップ間相互作用が弱いので孤立したステップとなり、微斜面の熱平衡形状の形成には寄与しない。Jで示された位置よりも角度が小さい領域では、微斜面の形状が $Z \sim X^{3/2}$ からずれている。この理由は、Fig.4-1からもわかるように、円筒穴内面が鞍点"saddle point"のような形をしているために、この領域では<110>方向に沿った平坦な表面の長さが十分でないためと考えられる。また、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップと $[11\bar{2}]$ ステップの間には、特に大きな違いは見られなかった。これは、1×1相では $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップと $[11\bar{2}]$ ステップのステップ間相互作用に大きな差がないことを示唆している。

(113)表面の微斜面では、平坦な表面と微斜面の間には角度的に「飛び」があり、連続的ではなかった。その領域で、角度が0°から約0.1°に不連続に変化している。これは、約1050°Cでの(113)表面のステップ間相互作用が、ステップ間距離の2乗に反比例した大きさの斥力とは異なっていることを示唆している。

(001)表面では、広いテラスが形成されなかった。(001)方位の領域は、連続的に角度が変化する微斜面が現れており、全体的にカーブ状をしている。従って、平坦な表面から微斜面へ移り変わる領域が存在しない。

(110)表面では、平坦な表面から微斜面へは、角度が連続的に変化していた。また、(111)表面と同様に、微斜面の形状は $Z \sim X^{3/2}$ と比較的良好一致した。従って、(110)表面のステップのステップ間相互作用エネルギーも、ステップ間距離の2乗に反比例する量の斥力であることが示唆される。また、(110)表面でも、Jで示された位置よりも角度が小さい領域では、微斜面の形状が $Z \sim X^{3/2}$ からずれている。この理由は、(111)表面と同様に、円筒穴内面が鞍点"saddle point"のような形をしているために、この領域では<110>方向に沿った平坦な表面の長さが十分でないためと考えられる。

1-5 節で述べたように、 $Z^{23}=CX$ のスケール因子 C は、ステップ間相互作用エネルギー係数 A と

$$C \approx hA^{\frac{1}{3}} \quad (4-5-1)$$

の関係がある。ここで、 h はステップ高さである。Fig.4-2 と Fig.4-6 のグラフから C を求めて、(111)表面と(110)表面のステップ間相互作用エネルギー係数の比 $A_{(111)1 \times 1}/A_{(110)}$ を求めると約 6.5 となる。 $A_{(111)1 \times 1}=0.15\text{eV}\text{\AA}$ を用いて、 $A_{(110)}$ を求めると(111)表面と比べて一桁近く小さい約 $0.023\text{eV}\text{\AA}$ となる。また、J で示された位置でのステップ間隔は約 500\AA であるので、この値と $A_{(110)}$ の値を用いてステップ間相互作用エネルギーを求めると

$$\frac{A_{(110)}}{500^2} = 8.2 \times 10^{-5} \text{ meV}/\text{\AA}$$

となり、 A の値が一桁近く異なっている(111)表面での値と同程度のオーダーの値になっている。従って、(110)表面での結果からも、ステップ間相互作用エネルギーがこの程度以上であるステップを取り込んで微斜面は熱平衡状態に達していることが示唆される。

4-2 節では、 7×7 、 1×1 表面構造相転移近傍の温度での(111)表面の微斜面構造について述べた。相転移温度以下で $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向に傾斜した微斜面では、シングルステップが 2 本近づいても 100\AA 程度離れていて、ステップが合体してダブルステップが形成されることはなかった。しかし、3 本近づくとステップが合体しトリプルステップが形成された。

(111)表面からのオフアングルが増加するとステップ間隔が狭くなり、ある一定の割合でトリプルステップが表面上に導入されることがわかった。トリプルステップを表面上に導入することにより、微斜面の平均テラス幅は、オフアングルに依存せずにはほぼ 140\AA に保たれている。オフアングルが約 5° の微斜面では表面上のステップはほとんど全てトリプルステップになった。もし微斜面上でランダムにトリプルステップが形成されると仮定すると、 $2/3$ の確率でトリプルステップの間にシングルステップが 1、2 本とり残される場合が起きる。しかし、オフアングルが約 5° の微斜面では、シングルステップはそれほど多く見られない。従って、トリプルステップの間でシングルステップのやり取りがある程度起きている可能性や、降温時の 7×7 構造への表面構造相転移の際にトリプルステップの形成が空間的に伝播していく可能性が考えられる。

また、微斜面の平均テラス幅が、オフアングルに依存せずにはほぼ 140\AA に保たれていることは、3 本のシングルステップが合体して、1 本のトリプルステップを形成するための活性化エネルギーが、約 140\AA のステップ間隔の時のステップ間相互作用エネルギーと同程度であることを示唆している。これまでに報告[14]されている 7×7 構造の(111)表面でのステップ間相互作用エネルギー係数 $A_{(111)7 \times 7}=0.4 \pm 0.1\text{eV}\text{\AA}$ を用いて、 140\AA のステップ間隔の時のシングルステップ 3 本のステップ間相互作用エネルギー計算すると

$$3 \times \frac{A_{(111)7 \times 7}}{140^2} = 0.06 \text{ meV}/\text{\AA}$$

となる。従って、シングルステップが合体して、トリプルステップを形成するための活性化エネルギーも、 $0.06\text{meV}/\text{\AA}$ 程度であると考えられる。この値は、Williams等[14]によって報告されている、3本のシングルステップのステップ生成エネルギーと1本のトリプルステップのステップ生成エネルギーの差は約 $0.1\text{meV}/\text{\AA}$ という値と同程度のオーダーの値になっている。また、これまでも Wei 等[10]が、STM像から測定した全ステップ数に対するトリプルステップの割合の値は、 1.3° 、 2.7° 、 5.2° 、 6.4° のオフアングルに対して、それぞれ 0.13 ± 0.02 、 0.18 ± 0.01 、 0.43 ± 0.03 、 0.71 ± 0.06 であると報告している。これら値は本研究の結果と比較すると小さな値となっている。この値をもとに平均テラス幅を計算すると、本研究の結果のように一定の値を示さない。

(111)表面からのオフアングルが約 7° になると、微斜面上には、トリプルステップが配列した構造に加えて(hhm)表面の領域が現れた。さらにオフアングルを増加させるとトリプルステップが配列した領域が減少し、(hhm)表面の領域が増加した。これは、表面上のステップが全てトリプルステップに変化した後、さらにステップ間隔が狭くなると、今度はトリプルステップが3本のシングルステップに分離して(hhm)表面の表面構造を形成することを示している。

この $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向に傾斜した微斜面で、相転移温度以上に温度を上げると、トリプルステップは消失した。そして、微斜面の構造は、シングルステップが高い密度で配列している構造に変化した。トリプルステップは、 7×7 構造が形成されている表面でのみ安定に存在し得る。

$[\bar{1}12]$ 方向に傾斜した微斜面では、相転移温度以下の温度では、(111)表面と α 表面のテラスが交互に現れる hill and valley 構造が形成された。これは、3-1節の結果とも一致している。相転移温度以上の温度では、hill and valley 構造は消失し、(111)表面のシングルステップが高い密度で配列している構造に変化した。

4-3節では、約 830°C での(001)表面の微斜面の構造について述べた。(001)表面からオフアングルを増加させるとシングルステップに加えてダブルステップの D_B ステップが形成される。オフアングルが約 5° の微斜面では、主に D_B ステップが配列しているが、 $S_A + S_B$ のシングルステップも少し現れている構造をしている。オフアングルが約 7° の微斜面では、ほとんどのステップが D_B ステップに変化している。これは、シングルステップからダブルステップへの変化は、 $1.2^\circ \sim 6^\circ$ の間で連続的に起こるといふこれまでの報告[12,13]と矛盾しないものである。さらに、オフアングル約 8.5° になると、(001)表面のダブルステップが配列した構造に加えて、(119)表面の形成がはじまることが見いだされた。

4-4節では、高指数表面である(113)、(331)、(5 5 12)表面の微斜面における通電効果について述べた。得られた結果を Table4-1 にまとめた。注目される点は(113)表面の $[\bar{3}32]$ ステップと(5 5 12)表面の $[\bar{6}65]$ ステップが現れるそれぞれの微斜面では、3-1節で述べたように(113)表面と(5 5 12)表面の hill and valley 構造が形成されているため通電効果が観察されない、あるいは通電効果が多少認められるがバンチングが完全にほどけずステップがレギュラーな配列とはならないことである。(331)表面では、

Table4-1 には[B]、[R]で示したが、約 700°Cでは通電方向によるステップ配列の変化はわずかしか認められなかった。このステップ位置の変化が非常に小さい理由は、試料温度が低いために Si 原子の表面拡散が十分でないためと考えられる。試料温度をこの温度から上げた観察ではステップの像を識別することは非常に困難であった。また、(113)表面では、Table4-1 からわかるように、 $[\bar{3}32]$ ステップと $[3\bar{3}2]$ ステップで、通電方向に対する通電効果が逆転している。これは、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップと $[11\bar{2}]$ ステップで通電方向に対する通電効果が同じである(111)表面とは異なる結果となっている。(331)表面でも、通電効果は非常にわずかであるが、(113)表面と同様に、 $[\bar{1}\bar{1}6]$ ステップと $[11\bar{6}]$ ステップで、通電方向に対する通電効果が逆転している。この違いが現れる理由は明らかではないが、テラス上の Si 原子の有効電荷とステップ端での Si 原子の捕獲率の異方性を示す Schwoebel 効果が各表面で異なっていることも考えられる。

Reference

- [1] T. Suzuki, J.J. Metois, and K. Yagi, *Surf.Sci.* 339 (1995) 105.
- [2] T. Suzuki, and K. Yagi, *Surf.Rev.Lett.* 4 (1997) 543.
- [3] T. Suzuki, Y. Tanishiro, H. Minoda, K. Yagi, and M. Suzuki, *Surf.Sci.* 298 (1993) 473
- [4] T. Suzuki, H. Minoda, Y. Tanishiro, and K. Yagi, *Surf.Sci.* 348 (1996) 335.
- [5] J.M. Bermond, J.J. Metois, X. Egea, and F. Floret, *Surf.Sci.* 330 (1995) 48.
- [6] A.V. Latyshev, A.L. Aseev, A.B. Krasilnikov, and S.I. Stenin, *Surf.Sci.* 213 (1989) 157.
- [7] 山口 広, 東京工業大学修士論文 (1993).
- [8] K.Kern, in: *THE CHEMICAL PHYSICS OF SOLID SURFACES* Vol 7, Eds. D.A.King, and D.P.Woodruf, (Elsevier, Amsterdam, 1994) p291.
- [9] R.J. Phaneuf, and E.D. Williams, *Phys.Rev.* B41 (1990) 2991.
- [10] J. Wei, X.-S. Wang, J.L. Goldberg, N.C. Bartelt, and E.D. Williams, *Phys.Rev.Lett.* 68 (1992) 3885.
- [11] H. Hibino, and T. Ogino, *Phys.Rev.Lett.* 72 (1994) 657.
- [12] J. Wasserfall, and W. Ranke, *Surf.Sci.* 315 (1994) 227.
- [13] M. Hanbucken, B. Rottger, and H. Neddermeyer, *Surf.Sci.* 331-333 (1995) 1028.
- [14] E.D. Williams, R.J. Phaneuf, J. Wei, N.C. Bartelt, and T.L. Einstein, *Surf.Sci.* 294 (1993) 219.

第5章 高指数表面の構造

第3章では、Si<110>円筒穴内面のREM-RHEED観察により、多くの高指数表面が平坦な表面として現れたことを述べた。これらの高指数表面のうち、いくつかの高指数表面についてウェハーを作製して、その室温での清浄表面構造を詳しく調べた。表面構造を詳しく調べた表面は、これまで比較的多くの研究が行なわれている高指数表面である(113)表面と、本研究で初めて平坦な表面として現れることが見いだされた長い表面周期を持つ高指数表面の(5 5 12)、(hhm)($m/h=1.4\sim 1.5$)表面である。この章では、これらの結果について述べる。5-1節で(113)表面[1]、5-2節で(5 5 12)表面[2,3]、5-3節で(hhm)表面[4]での観察結果について述べる。

5-1 Si(113)清浄表面構造

第1章でも述べたように、Si(113)表面の清浄表面は室温で 3×1 もしくは 3×2 構造をとることが報告されている。また、これまでに、その清浄表面構造モデルが複数提案されている。Fig.5-1に、これまでに提案されている表面構造モデルを示す。(a)、(b)には、それぞれDabrowski等[5]、Ranke[6]によって提案されている 3×1 表面構造モデル、(c)、(d)、(e)には、Dabrowski等、Ranke、Wang等[7]によって提案されている 3×2 表面構造モデルを示す。(a)には、 3×1 構造のユニットベクトルを示してある。 3×1 構造のユニットベクトルの“ \vec{b} ”ベクトルを2倍したものが 3×2 構造のユニットベクトルである。各構造モデルの下にその構造モデルの対称性を示した。黒丸で表されている原子は表面層にある原子で、白丸で表されている原子は2層目にある原子である。(a)の構造モデルでは、原子が五角形状に配列している部分の中心のinterstitial位置に、矢印で示してあるように原子が一つ入っている。また、(b)の構造モデルでは、このinterstitial位置に原子が入っていない。また、(c)の構造モデルでは、このinterstitial位置の原子が、隣接する五角形の一つ置きに入っている。これによって、(c)の構造モデルは 3×2 の周期を形成している。この(c)の構造モデルは、(a)と(b)の 3×1 構造モデルのユニットセルが、交互に配列した構造モデルと同じになっている。また、(d)の構造モデルは、interstitial位置の原子が入っていない五角形を持つ 3×1 構造のユニットと、五角形を構成している5個の原子がすべてない 3×1 構造のユニットが交互に配列した構造モデルである。また、(e)の構造モデルは、五角形の部分が図のように交互に逆方向に非対称的に歪んでいる構造モデルである。またこの図の構造モデルは、Dabrowski等、Wang等によって報告されていたもので、第一原理計算で表面エネルギーが極小になるように最適化された原子位置で示されている。

この(113)表面の表面構造を調べるために、運動学的回折強度近似に基づいて、TED強度による表面構造解析を行なった。Fig.5-2(a)に、室温で得られたSi(113)表面の典型的なTED図形を示す。また、(a)の中のb、cと書かれている四角形で囲まれた部分の拡大像を(b)、(c)に示す。(a)のTED図形には、Fig5-1に示した 3×1 構造のユニットベクトルの逆格子ベクトルに基づく指数を示した。このTED図形には、大きな矢印で示したように基本反射の列が現れている。さらに、その基本反射の列の間に、

小さな矢印で示したように 3×1 構造に対応した超格子反射の列が現れている。また、(a)のTED図形では、 3×2 構造に対応する超格子反射は明瞭に見られない。しかし、(b)、(c)に黒い矢印で示してある様に、拡大すると非常に弱いけれども 3×2 構造に対応する超格子反射が現れていることがわかる。これまでも、LEED観察により 3×2 構造に対応する超格子反射の強度は非常に弱いことが報告されている。その理由は表面上に反位相境界が多く形成されているためであるという報告[8]がされている。そこで次に、(113)表面は、反位相境界が密に存在した 3×2 構造をしているのか、それとも、 3×1 構造で表面上のほとんどの部分が覆われて、その中に局所的に小さな 3×2 構造の領域が存在しているのかを調べるために(113)表面のSTM観察を行なった。

Fig.5-3 に室温で観察された(113)表面のSTMの電流像を示す。このSTM像では、表面上の多くの部分が 3×2 構造で覆われている。 3×1 構造が広く形成されている領域は現れていない。STM像の上方に矢印で示したように無秩序な表面構造をしている領域も形成されているが、ごくわずかである。また、表面上には、実線で示してあるように多くの 3×2 構造の反位相境界が存在している。従って、TED図形の 3×2 構造に対応する部分の超格子反射の強度が非常に弱い理由は、表面上に多くの 3×2 構造の反位相境界が存在しているためであることがわかった。また、第1章でも述べたように、 3×2 構造のユニットセル内の2つの 3×1 構造の部分は似通った原子配列をしていなければならない[9]ということも、 3×2 構造に対応する超格子反射の強度が非常に弱い理由のひとつであると考えられる。

上に述べた構造モデルのうち(a)Dabrowski、(b)Rankeの 3×1 構造モデルは、(113)表面は多くの反位相境界を持つ 3×2 構造をしているという条件を満たさない。また、(d)のRankeの 3×2 構造モデルは、 3×2 構造のユニットセル内の2つの 3×1 構造の部分は似通った原子配列をしていなければならないという条件を満たさない。しかし、これまでに回折法ではなくSTMによる観察で、 3×1 構造が現れたという報告[10]や、修正したRankeの 3×2 構造モデルで観察されたSTM像を説明できるという報告[8]もされている。また、TED観察で用いた試料は、厚さ数100Åの薄膜試料で、STM観察のバルク試料とその形状が異なっている。バルク試料と薄膜試料で表面構造が異なることは、大きな歪み加わっているような状態でもなければあまり考えられないが、以上のようなことを考慮して本研究のTED強度による表面構造解析では、 3×1 構造を含むこの上記の5つの構造モデルを考慮した。

Fig.5-4 に、室温で撮影したTED図形から測定した強度分布を示す。このTED強度の測定にはイメージングプレートを用いた。 3×2 構造に対応する超格子反射は強度が非常に弱く測定が不可能であったので、 3×1 構造に対応する超格子反射の強度のみを測定した。図にはこの 3×1 構造に対応する超格子反射の強度分布を示してある。また、強度分布に現れる動力学的な効果を取り除くために、いくつかの試料で電子線の入射条件を変えたTED図形を撮影し、その平均をとった。また、回折図形のmmの対称性を考慮した平均化も行なった。回折図形がmmの対称性を持っていることより、薄膜試料の表裏両方に(113)表面の表面再構成構造が形成されていても、互いに等価な回折点が重なり、表面構造解析には影響がない。図には、回折図形中の1/4の独立な部分のみ示してある。各回折点の黒丸の大きさがその回折点の強度を表している。また、星印で示した位置は、基本反射が現れる位置である。“*”で

示した位置が原点である。後に述べる R-factor (信頼度因子)の計算には、この図に示した 52 個の 3×1 構造に対応する超格子反射のみを用いた。これは、この 3×1 構造に対応する超格子反射は、 3×2 構造の反位相境界の存在によって、その強度分布に変化が現れないことに基いている。

Fig.5-1 に示したそれぞれの構造モデルを用いて、運動学的に計算した TED 図形の強度分布を Fig.5-5 に示す。TED 強度の計算には、Dabrowski 等、Wang 等によって計算されている表面エネルギーが極小になるように最適化された原子位置を用いている。また、この TED 図形の強度分布計算には表面層にある原子のみを考慮しており、2 層目以下の原子変位は無視している。Fig.5-4 と同様に、図には 3×1 構造に対応する超格子反射のみ示してある。矢印で示した列は、基本反射の現れる位置である。また、それぞれの TED 強度分布において、Fig.5-4 に示した強度分布との間で R-factor を計算した。R-factor は

$$R = \frac{\sum_i (I_{obs(i)} - A \times I_{cal(i)})}{\sum_i I_{obs(i)}} \quad (5-1-1)$$

$I_{obs(i)}$: TED 図形から測定した i 番目の回折点の強度

$I_{cal(i)}$: 構造モデルから計算した i 番目の回折点強度

A : R が最も小さくなる係数

で定義されている。Σでは、考慮する全ての回折点において和をとる。それぞれの構造モデルの R-factor は、(a)~(e)の順にそれぞれ、0.45、0.33、0.42、0.52、0.35 となった。どの構造モデルも R-factor の値が大きく、実験結果との一致が悪い。また、(a)~(d)の構造モデルについては、下層 5BL 分の原子について表面エネルギーを極小にするように最適化された原子位置が Dabrowski 等により報告されているので、この原子位置を用いて、下層の原子変位も考慮した TED 強度計算も行なった。その結果は、Table5-1 に示してあるが、(a)~(d)の順にそれぞれ 0.41、0.36、0.37、0.46 となり、それでも実験結果との一致は悪い。そこで次に R-factor を下げるように、各構造モデルで対称性を保ちながら表面層の原子に原子変位を加えてみた。

Fig.5-6 に、R-factor を下げるように表面層の原子に原子変位を加えた後の TED 強度分布を示す。R-factor は、(a)~(e)の順にそれぞれ、0.25、0.24、0.17、0.21、0.23 となり、5 個すべての構造モデルで、それぞれ R-factor が 0.3 以下まで下がった。また、Dabrowski の 3×2 構造モデルが、R-factor が一番小さくなり 0.17 になった。これらの R-factor の値を Table5-1 に示す。いろいろな試料、回折条件で測定した強度について平均化を行なう前の個々の TED 図形の間の強度の違いを R-factor と同じ式で定義すると、それらの値はだいたい 20 数%であった。従って、データの平均化をしたことにより R-factor の値は 0.20 程度までは有意であると考えられる。よって、この修正した Dabrowski の 3×2 構造モデルは、実験結果と比較的良好一致を示していると考えられる。

Fig.5-7 に、R-factor を下げるように表面層の原子に変位を加えた後の各構造モデルを示す。この構造モデルの原子位置と、Fig.5-1 の構造モデルの原子位置を比較すると、(a)、(b)、(d)の構造モデルでは、それほど大きな原子位置の変化はない。しかし、(c)の Dabrowski の 3×2 では、矢印で示した原子の位置が大きく変化しており、五角

形の形が歪んでいることがわかる。また、(e)の Wang の 3×2 構造モデルでも、矢印で示した原子の位置が、大きく変化していることがわかる。特に、Dabrowski の 3×2 構造モデルで、R-factor が小さくなるように修正した原子位置は、表面エネルギーで最適化された原子位置から大きく変化している。そこで次に、このような変位によって表面エネルギーはどのくらい変化したかを見積もった。簡単のために、経験的なポテンシャルである S-W (Stillinger-Weber)ポテンシャルを用いて各構造モデルの表面エネルギー計算を行なった。S-W ポテンシャルは、3 体ポテンシャルで、隣接する原子間の距離の他に、その間の角度もエネルギーに影響を与える[11-12]。

Table5-2 に、表面エネルギーの計算結果を示す。左側の列に、Dabrowski 等[5]と Wang 等[7]によって報告されている第一原理で計算された表面エネルギーの値、中央の列に、第一原理表面エネルギー計算で最適化された原子位置を用いて S-W ポテンシャルで計算した表面エネルギーの値、右側の列に、R-factor が小さくなるように最適化した原子位置を用いて S-W ポテンシャルで計算した表面エネルギーの値が示されている。中央の列と右側の列の値を比較するとそれほど大きな差はなく、R-factor が小さくなるように最適化した原子位置でも表面エネルギーはあまり大きく増加していないと考えられる。

以上の結果より、(113)表面の TED 強度による表面構造解析の結果では、原子位置に修正を加えた Dabrowski の 3×2 構造モデルが実験結果と比較的良好一致を示した。しかし、修正を加えた後の Dabrowski の 3×2 構造モデルは、元の構造モデルから原子位置が大きく変化しているため、表面構造の決定には、修正を加えた後の原子位置での正確な表面エネルギー計算による評価が必要であると考えられる。

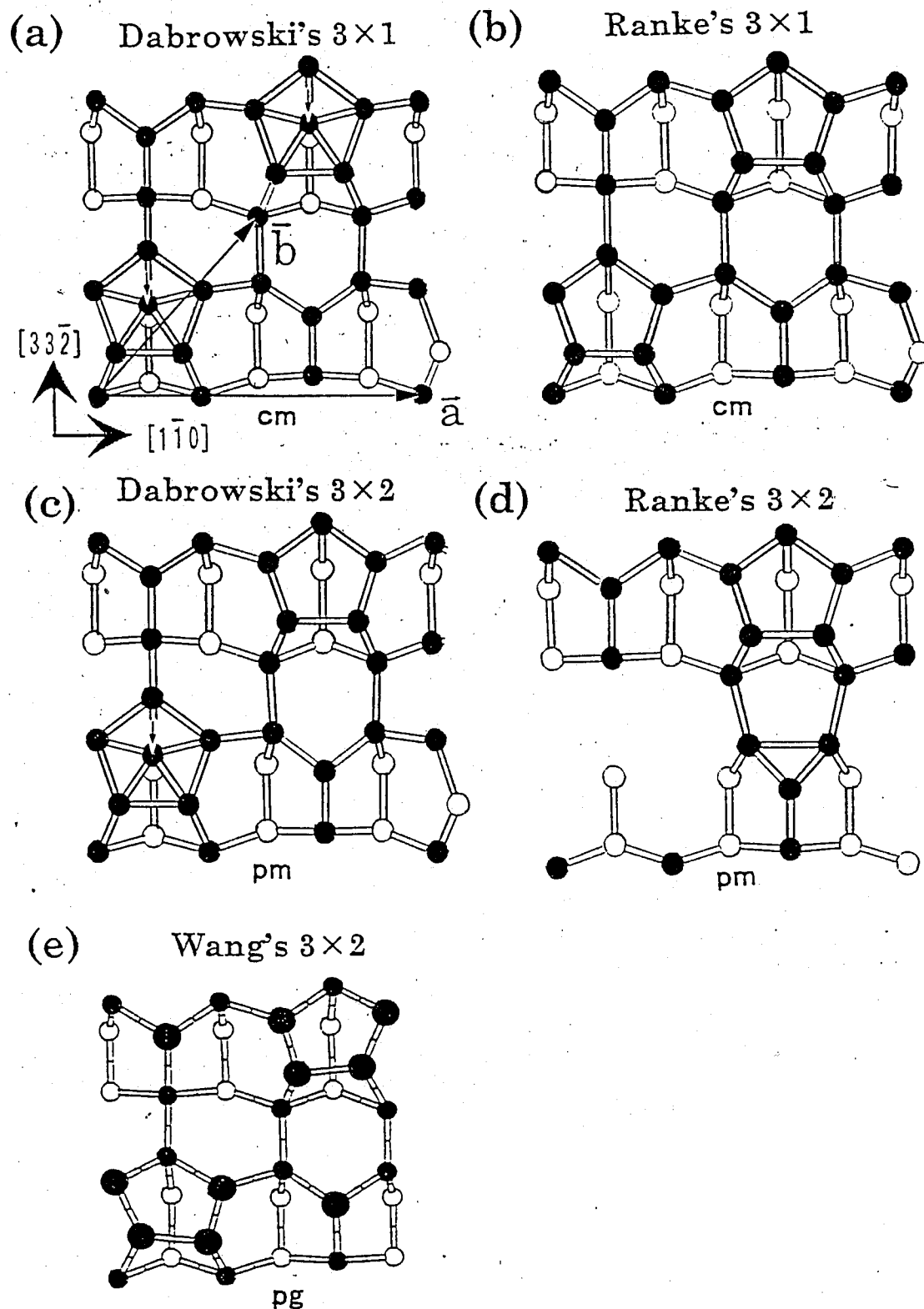


Fig.5-1 これまでに提案されている(113)清浄表面構造モデル。(a)、(b)は、それぞれ Dabrowski 等、Ranke によって提案されている 3×1 表面構造モデル、(c)、(d)、(e)は、それぞれ Dabrowski 等、Ranke、Wang 等によって提案されている 3×2 表面構造モデルである。(a)に、 3×1 構造のユニットベクトルを示す。各構造モデルの下にその構造モデルの対称性を示す。

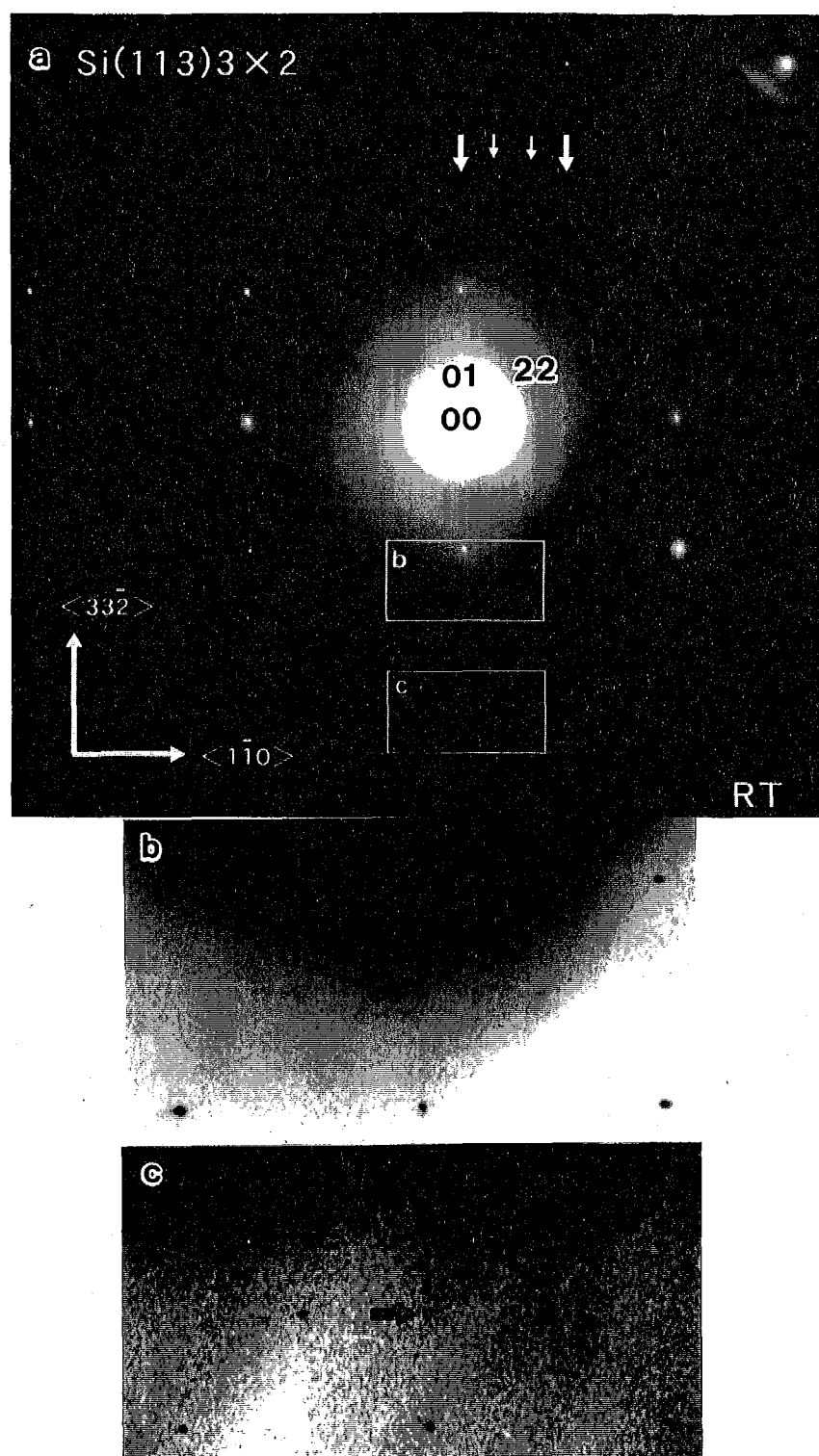


Fig.5-2 (a)は、室温で得られた(113)表面の TED 図形。(b)、(c)は、(a)の中の b、c で示された部分の拡大像。(a)に、Fig5-1 に示した 3×1 構造のユニットベクトルに基づく指数を示す。(a)には、小さな矢印で示したように 3×1 構造に対応した超格子反射が現れている。(b)、(c)には、黒い矢印で示すように、非常に弱い 3×2 構造に対応する超格子反射が現れている。

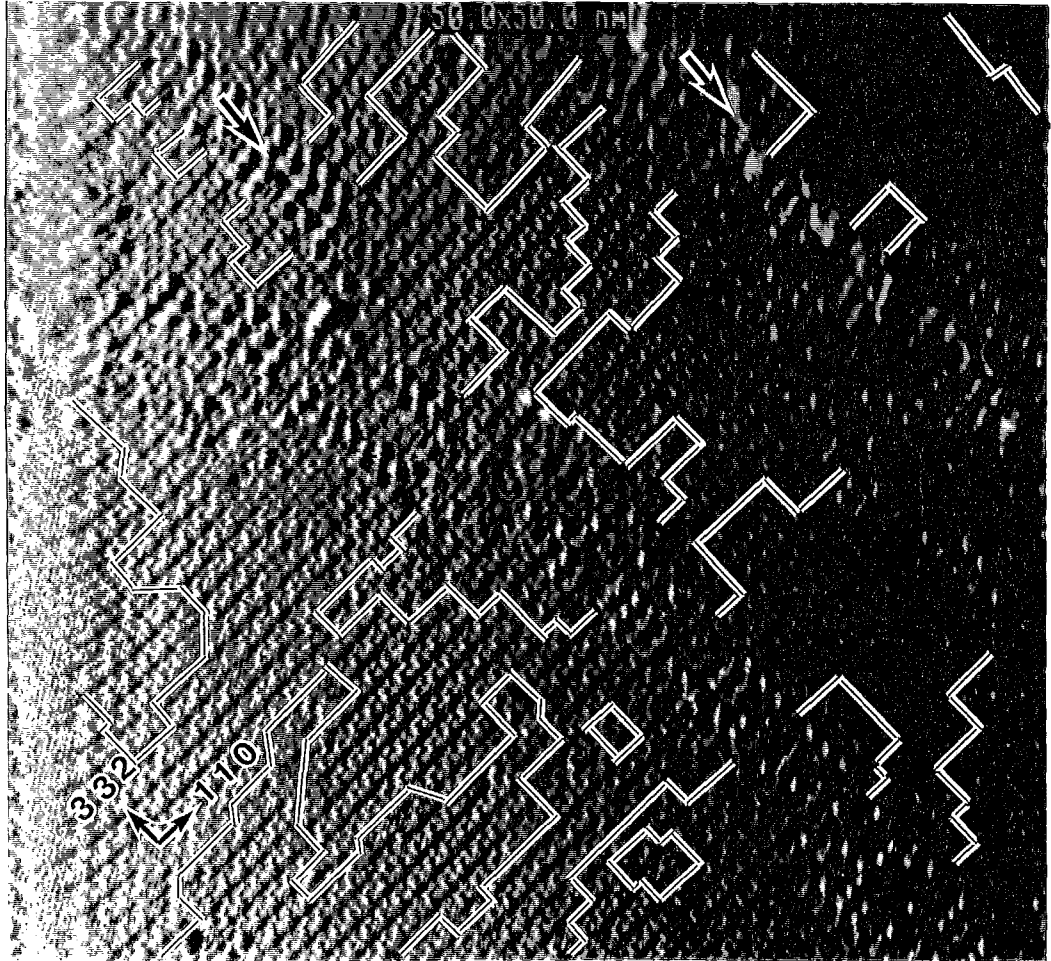


Fig.5-3 室温で観察された(113)表面の STM の電流像。表面上には、 3×2 構造が形成されている。STM 像の上方に矢印で示したように無秩序な表面構造をしている領域も、ごくわずかに形成されている。表面上には、実線で示してあるように多くの反位相境界が存在している。

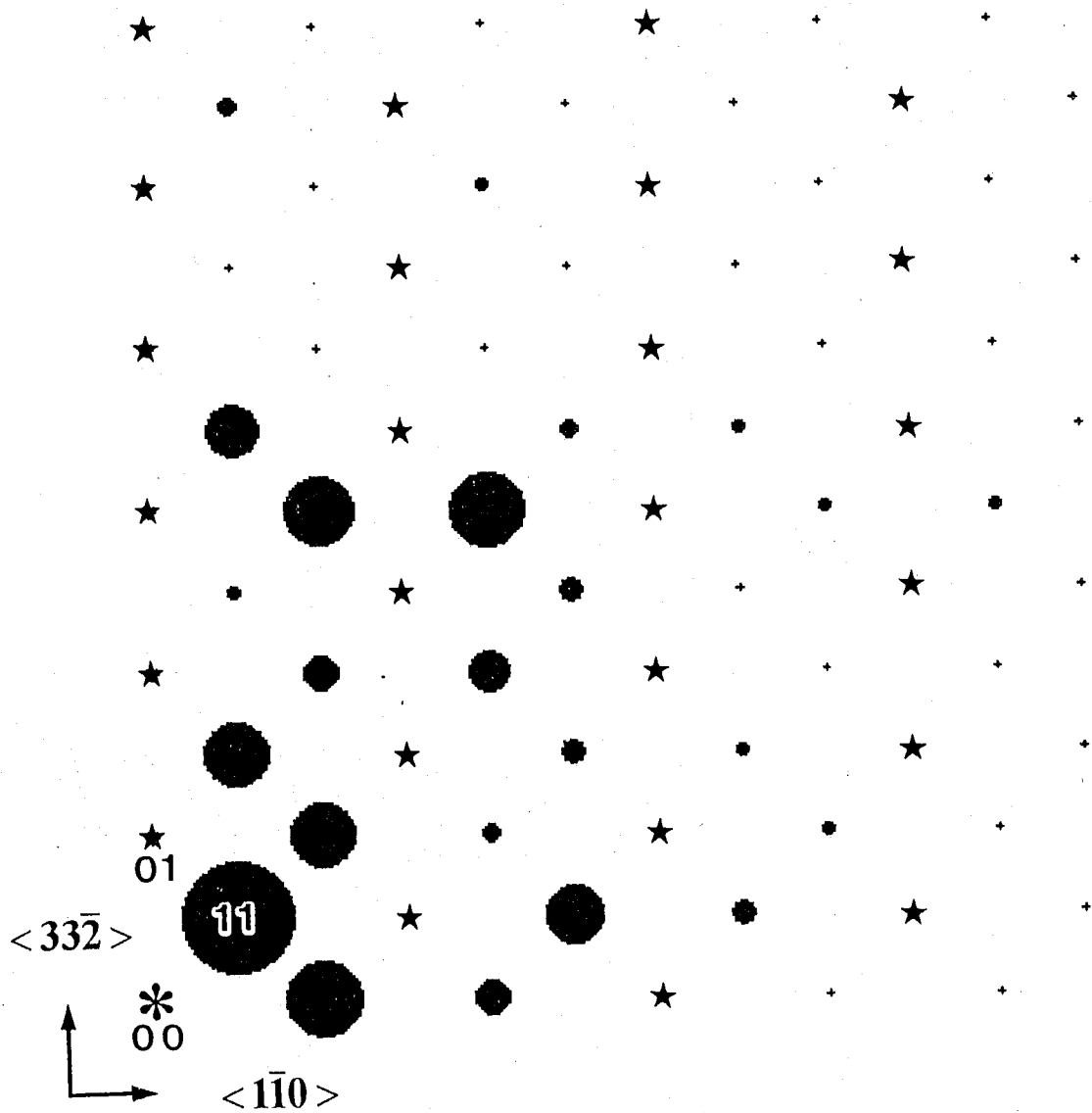


Fig.5-4 室温でイメージングプレートを用いて撮影した TED 図形から測定した強度分布。図には 3×1 構造に対応する超格子反射の強度分布のみを示す。各回折点の黒丸の大きさがその回折点の強度を表している。“*”で示した位置は原点、星印で示した位置は基本反射が現れる位置である。回折図形の中の $1/4$ の独立な部分のみ示してある。

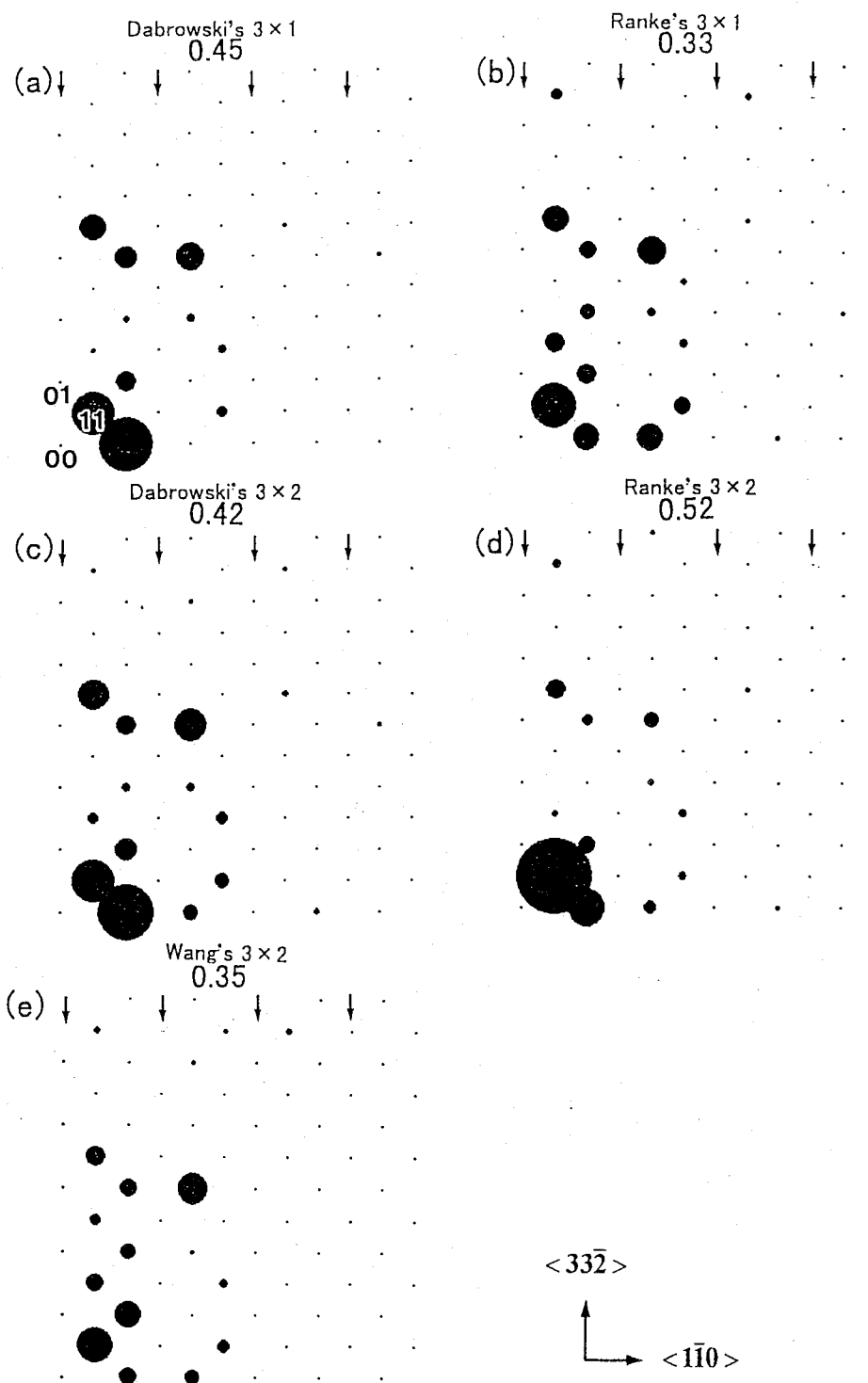


Fig.5-5 これまでに報告された構造モデルの原子位置を用いて、運動学的に計算したTED図形の強度分布。3×1構造に対応する超格子反射の強度分布のみ示す。矢印で示した列は、基本反射の現れる位置である。各図の上にR-factorを示す。

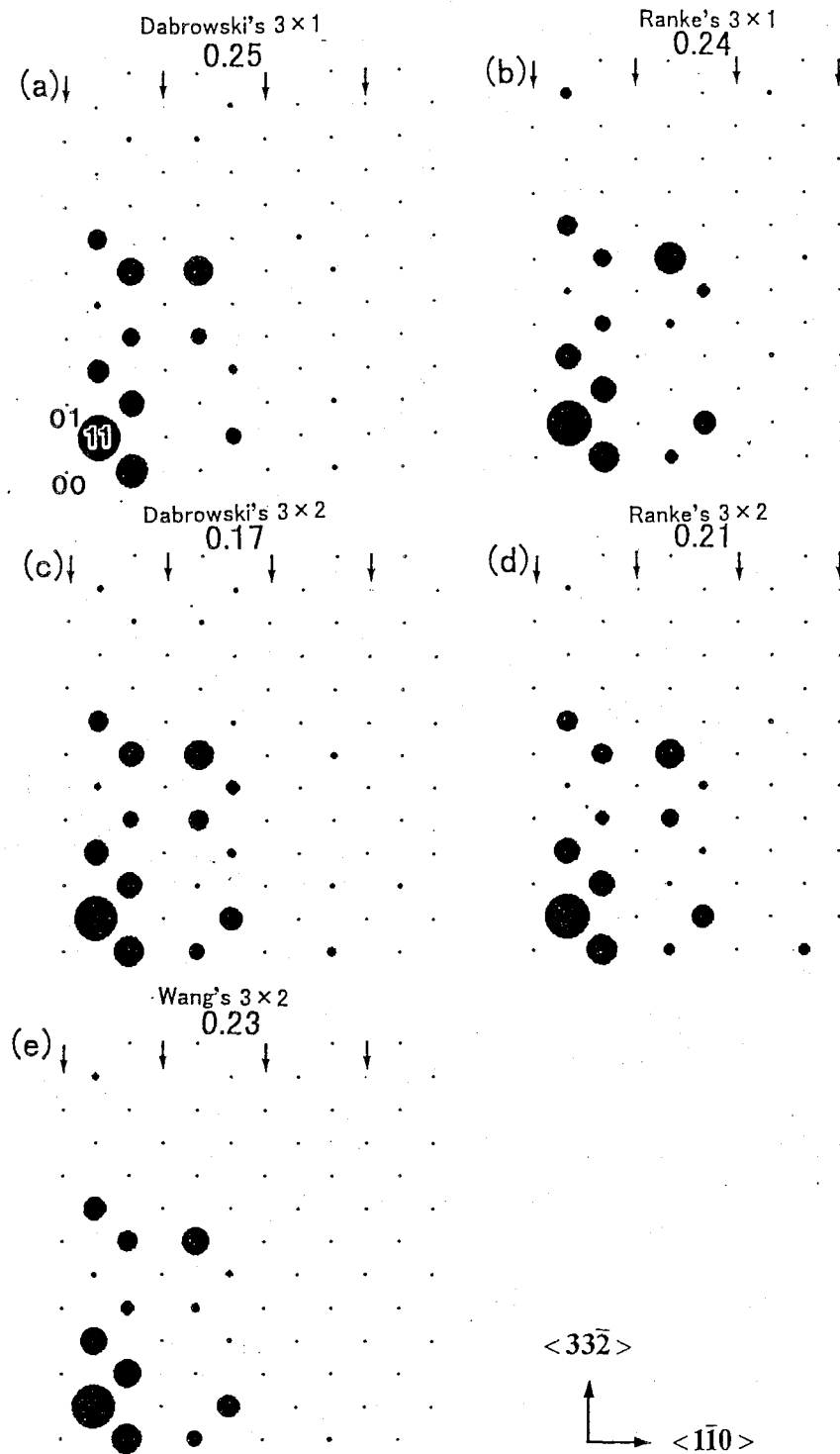
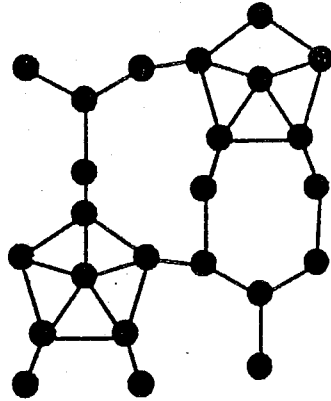


Fig.5-6 R-factor を下げるように表面層の原子に変位を加えた後の TED 強度分布。3×1 構造に対応する超格子反射の強度分布のみ示す。矢印で示した列は、基本反射の現れる位置である。各図の上に R-factor を示す。

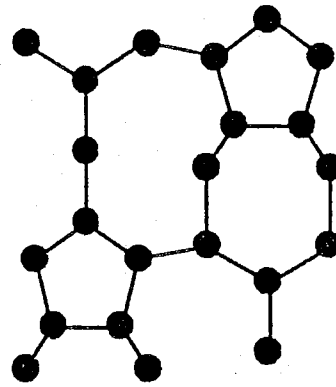
構造モデル	表面エネルギー最適化		R-factor 最適化
	表面原子	+下地	
Dabrowski's 3×1	0.45	0.41	0.26
Ranke's 3×1	0.33	0.36	0.24
Dabrowski's 3×2	0.42	0.37	0.21
Ranke's 3×2	0.52	0.46	0.28
Wang's 3×2	0.35		0.28

Table 5-1 Fig.5-1 で示した各構造モデルで計算した R-factor の値。左の列が、表面エネルギーが極小になるように最適化された原子位置で計算した値。中央の列が、下地の原子も含めた表面エネルギーが極小になるように最適化された原子位置で計算した値。右の列が、R-factor を下げるように原子変位を加えた後の原子位置で計算した値

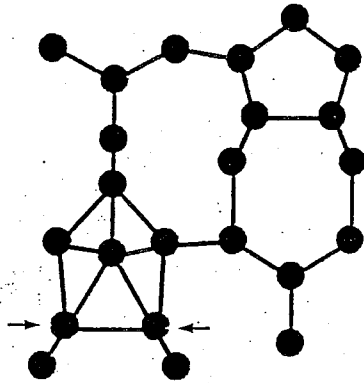
(a) Dabrowski's 3×1



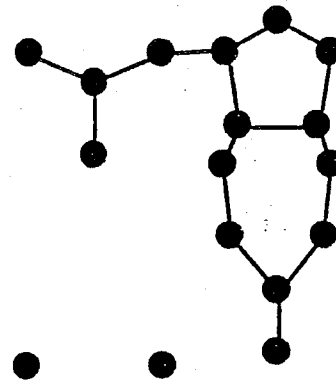
(b) Ranke's 3×1



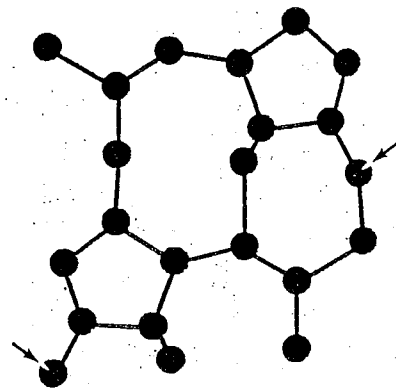
(c) Dabrowski's 3×2



(d) Ranke's 3×2



(e) Wang's 3×2



$\langle 3\bar{3}\bar{2} \rangle$



$\langle 1\bar{1}0 \rangle$

Fig.5-7 R-factor を下げるように表面層の原子に変位を加えた後の構造モデル。矢印で示した原子は、Fig.5-1 の構造モデルの原子位置を比較して原子位置が大きく変位した原子。

Surface energies [meV/Å²]

	<i>ab initio</i>		<i>Stillinger-Weber</i>	
	energy minimized		R-factor minimized	
Si (113)	147	[5]	142	
Truncated	150	[7]		
(3×2) - Ranke	111	[5]	130	134
(3×1) - Ranke	99	[5]	118	121
	103	[7]		
(3×1) - Dabrowski	99	[5]	178	153
(3×2) - Dabrowski	97	[5]	156	161
(3×2) - Wang	102.2	[7]		158

Table 5-2 Fig.5-1 に示した各構造モデルで計算した表面エネルギーの値。左の列が、Dabrowski 等[5]と Wang 等[7]によって報告されている第一原理で計算された値。中央の列が、第一原理表面エネルギー計算で最適化された原子位置を用いて S-W ポテンシャルで計算した値、右側の列が、R-factor が小さくなるように最適化した原子位置を用いて S-W ポテンシャルで計算した値。

5-2 Si(5 5 12)清浄表面構造

3-1 節で、Si<110>晶帯軸表面の REM-RHEED 観察により、(5 5 12)表面が平坦な表面として観察されたことを述べた。この(5 5 12)表面は本研究で初めて平坦な表面として現れることが見いだされた高指数表面である。そこで、この(5 5 12)表面のウェハーを作製し、その清浄表面構造の詳しい観察を行った。

(5 5 12)表面は 3-1 節でも述べたように(113)面方位から $[3\bar{3}2]$ 方向に約 5.3° 傾斜した面方位にある。その表面上には、<665>方向に沿って約 5nm の長い周期の表面構造が存在している。しかし、(5 5 12)という面指数は、これまでに平坦な表面として現れることが報告されている他の表面の面指数と比較して、非常に大きな値である。そこで、3-1 節で述べた方法だけでなく、さらに以下に述べる方法によっても、この表面の面指数が(5 5 12)であることを再確認した。

(5 5 12)表面の RHEED 図形には、Fig.3-9 に示したように、0 次の Laue ゾーンに沿って、回折点の強度が 2 もしくは 3 つ置きに強くなるという特徴的な強度分布が現れている。そこで、(5 5 12)表面の単純な構造モデルを仮定し、簡単のために運動学的回折強度近似の範囲でその構造モデルに基づく RHEED 図形の回折点の強度分布の計算を行ない、この特徴が再現されるか否かを調べた。

Fig.5-8 に、(5 5 12)表面の単純な表面構造モデルを示す。(a)に top view、(b)に side view の図を示す。まず(5 5 12)表面のバルク断面構造を考える。(5 5 12)表面は高指数表面であるので、バルク断面構造は、(112)表面と(113)表面のマイクロファセットの配列からなると考えられる。しかし、この表面には多くのダングリングボンドが存在している。そこで、この構造モデルでは、ダングリングボンドを減少させるように、(b)に矢印と矢頭で示した 7 個のアドアトムを表面上に配置した。Fig.5-1 に示した Si(113)表面の構造モデルでも、同様な位置にアドアトムが配置されているので、この位置にアドアトムを配置することは、妥当であると思われる。

Fig.5-9(a)に、RHEED 図形から測定した強度分布、(b)に Fig.5-8 の構造モデルを用いて、実験と同じ回折条件で運動学的回折理論に基いて計算した RHEED 図形の強度分布を示す。RHEED 図形においては動学的回折効果が強いので運動学的回折理論は成り立たないが、おおざっぱな定性的な議論には用いることができる。(a)の強度分布は、電子顕微鏡用フィルムに撮影した RHEED 図形から、マイクロフォトメーターを用いて測定したものである。グラフの横軸は、鏡面反射を 0 とし、そこを基準にして付けた 0 次の Laue ゾーンの内側回折点の番号である。縦軸は相対的な回折点の強度を表している。この(a)、(b)のグラフから、-3 の反射を除いて(a)の実測値で強度が強い反射は、(b)の計算結果でも大きな値を持つことがわかる。また、強度が強くなる回折点が 2 つ置きあるいは 3 つ置きに現れるという特徴がほぼ再現されている(例えば、-6、1、4、11)。この特徴は、(5 5 12)表面に特有で、RHEED 図形の 0 次の Laue ゾーンに沿った回折点の 2 つあるいは 3 つ置きにバルク構造の Bragg 条件に近い回折条件になることに起因している。以上のことから、この表面は(5 5 12)表面であることが支持される。

次に、この(5 5 12)表面の表面構造を調べるために STM 観察を行った。Fig.5-10 に、試料バイアス-1V で室温で観察された STM 像を示す。表面上には、<665>方向に沿って約 5nm の周期構造が形成されていることがわかる。これは、Fig.3-10 に示した

(5 5 12)表面の REM 像に現れている格子縞の周期とも一致している。また、 $\langle 665 \rangle$ 方向に沿ったバルク断面の周期は約 5.3nm なので、(5 5 12)表面は、この方向に沿って 1 倍の周期構造をしている。一方、 $\langle 110 \rangle$ 方向に沿っては、STM 像に示してあるように、約 0.7nm の周期がみられる。 $\langle 110 \rangle$ 方向に沿ったバルク断面の周期は約 0.38nm であるので、この方向に沿っては、2 倍の周期構造が形成されていることがわかる。また、表面上には、STM 像の中央と左下に示したように、 $\langle 665 \rangle$ 方向に沿った間隔が約 30%狭くなっている欠陥構造が現れている。この欠陥構造についてはすぐ後で Fig.5-13 を用いて詳しく述べる。それ以外にも、 v や a の矢印で示してあるように、表面上には空孔や吸着 Si 原子と思われる多くの欠陥が存在している。

Fig.5-10 の STM 像で、(5 5 12)表面は $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って 2 倍の周期構造をしていることが示された。RHEED においても $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って 2 倍構造が形成されていることが観察された。Fig.5-11 に、約 830°C で撮影した $\langle 665 \rangle$ 入射の RHEED 図形を示す。この RHEED 図形は、Fig.3-9 に示した RHEED 図形と電子線の入射方向が直交している。この RHEED 図形には、矢印で示したように、基本反射の間に、大変弱いけれども 2 倍構造を示す超格子反射が現れている。2 倍構造を示す超格子反射は、Ranke 等[15]による LEED 観察の結果においても、大変弱い反射となっている。3-1 節で述べた円筒穴内面の観察では、この超格子反射は強度が弱いために認めることができなかった。

Fig.5-12 に、試料バイアス-1V で室温で観察された高倍率の STM 像を示す。この STM 像から、 $\langle 665 \rangle$ 方向に沿った約 5nm の周期は、矢印で示した 3 つの輝点が並んだ列と、矢頭で示した 2 つの輝点が並んだ列が 2 列の合計 7 つの輝点の列で構成されていることがわかる。この輝点は Fig.5-8 に示した表面構造モデルのアドアトムに対応する位置に現れている。Fig.5-8 に示した構造モデルにも、矢印と矢頭で示された輝点に対応するアドアトムをそれぞれ矢印と矢頭で示した。また、STM 像では、 $\langle 110 \rangle$ 方向に 2 倍周期が形成されているので、Fig.5-8 の構造モデルのアドアトムが、 $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って 1 個置きに抜けている可能性がある。このアドアトムが抜ける位置は、Fig.5-8 からわかるように、 $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って並んでいる 2 つのうち、どちらが抜けても良いので、RHEED 図形で 2 倍周期に対応する回折点の強度が大変弱くなっていると考えられる。この構造モデルでアドアトムが一つ置きに抜けても、 $\langle 665 \rangle$ 方向に沿った原子配列はほとんど変化しないので、Fig.5-9(b)に示した強度計算結果の特徴は大きく変わらないと考えられる。

Fig.5-12 の STM 像の左側に 2 つの矢頭で示したように、表面上には $\langle 665 \rangle$ 方向に沿った間隔が、約 30%広がっている欠陥構造が現れている。この欠陥構造は、Fig.5-10 の約 30%狭い欠陥構造とは異なる欠陥構造である。Fig.5-13 に、Fig.5-10 に現れている欠陥構造と同様の $\langle 665 \rangle$ 方向に沿った間隔が約 30%狭い欠陥構造が密に集まった領域の STM 像を示す。また、この欠陥構造の模式図を Fig.5-14 に示す。この図の 2 本の水平線は、 $a(5 5 12)$ で示した表面と $a'(5 5 12)$ で示した表面の高さを示す。高さの差は約 0.2 Å である(Si はダイヤモンド構造であるので(5 5 12)面間隔の半分となっている)。この模式図から、約 0.2 Å の高さの右下がりのシングルステップが矢印 A のところに導入されると、テラスの高さがその分低くなり、 $a(5 5 12)$ 表面のユニットセルが、(b)(7 7 17)と書かれたユニットセルに変化することがわかる。このとき、周期の位相に約 30%の変化が生じる。一方 $a'(5 5 12)$ の表面に矢印 A のとこ

ろで右上がりのシングルステップが導入されると約 30%広い部分が現れることになる。従って、この $\langle 665 \rangle$ 方向に沿った間隔が増減している欠陥構造は、本質的に(5 5 12)表面のステップと等価なものであることがわかる。すなわち、間隔が約 30%狭くなっている欠陥構造は $[\bar{6}65]$ ステップに、広がっている欠陥構造は、 $[66\bar{5}]$ ステップに相当することになる。また、この模式図に示してあるように、約 30%狭くなっている方の欠陥構造の場所は(7 7 17)表面のユニットセルと一致している。従って、Fig.5-13 の STM 像に示してあるように、このステップが周期的に配列すると、(7 7 17)表面が現れることになる。また、この欠陥構造は、本質的に(5 5 12)表面のステップと等価なものなので、Fig.5-13 に示した領域は、ステップがバンチングした領域と考えることができる。そうすると、(7 7 17)表面は、(5 5 12)表面の $[\bar{6}65]$ ステップがバンチングした斜面に形成されていることになる。この(7 7 17)表面は、Fig.3-8 に示したように、 $\langle 110 \rangle$ 円筒穴内面ではほとんど現れないが、時々平坦な表面として観察された。

(113)表面と同様に、(5 5 12)表面に対しても TED 観察を試みた。Fig.5-15 に室温で撮影された TED 図形を示す。しかし、この TED 図形では、 $\langle 110 \rangle$ 方向に沿った 2 倍周期に対応する超格子反射が現れていない。さらに、 $\langle 665 \rangle$ 方向に沿った約 5nm の周期に対応する基本反射も現れていない。TED 試料は(5 5 12)ウェハーから作られた薄膜であるが、(5 5 12)表面は薄膜上ではあまり平坦な表面として現れないと考えられる。その大きな理由は、Si(5 5 12)表面は熱平衡形状には平坦な表面として現れない準安定表面であるので、薄膜化の際の高温での昇華アニール過程で凹凸な表面になってしまったためと考えられる。また、高指数表面は、(111)等の低指数表面とは異なり、ステップエッジの原子だけでなくテラス上の原子も多くのダングリングボンドを持っているため、原子が表面に弱く束縛されているので、薄膜化の過程で、Si 原子がステップエッジからだけでなくテラス上からも抜けていくことにより、凹凸な表面の形成が促進されたと考えられる。薄膜化したことによって、表面歪みの効果が顕著になり、約 5nm の長い周期配列の秩序が失われる効果とも考えられる。

1-3 節でも述べたように、本研究と並行して、他のグループ[13-15]においても、(5 5 12)表面の研究が行なわれた。それらのグループが提案した(5 5 12)表面の清浄表面構造モデルを Fig.5-16 に示す。(a)が Baski 等[14]、(b)が Ranke 等[15]により提案されている表面構造モデルである。また、(c)に、Fig.5-8 に示した構造モデルから、 $\langle 110 \rangle$ 方向に沿ってアダトムを一つ置きにとった構造モデルも示す。(a)の構造モデルは、STM 像から推定された構造モデルである。(a)の構造モデルを推定した STM 像は、本研究で観察された STM 像と細部において異なっているので、本研究で提案した構造モデルとは異なる構造モデルになっている。また、(b)の構造モデルは、光電子放出分光によるボンドの結合状態と、表面への水分子吸着の飽和吸着量の実験結果を参考にして、(a)に修正を加えた構造モデルである。これらの構造モデルを基に、S-W ポテンシャルで表面エネルギーの計算を行なった。その結果は、Table5-3 に示したように、バルク断面、(a)、(b)、(c)で、それぞれ 135、126、116、125meV/Å²となった。従って、どの構造モデルも表面エネルギー的にはそれほど決定的違いはないと考えられ、今後の詳細な構造解析が望まれる。

Si(113)表面の表面エネルギーが約 100meV/Å²程度であるので、(5 5 12)表面は、(113)表面の約 1.2 倍程度の表面エネルギーを持っていることになる。Wulff の定理による

と、(113)表面と(5 5 12)表面は面方位間の角度が約 5.3° しかないので、表面エネルギーに 1.2 倍程度もの差があると(5 5 12)表面は熱平衡形状では現れない。上述のエネルギーの見積りは、薄膜化の際に(5 5 12)表面が現れにくいという観察結果と矛盾しないものである。

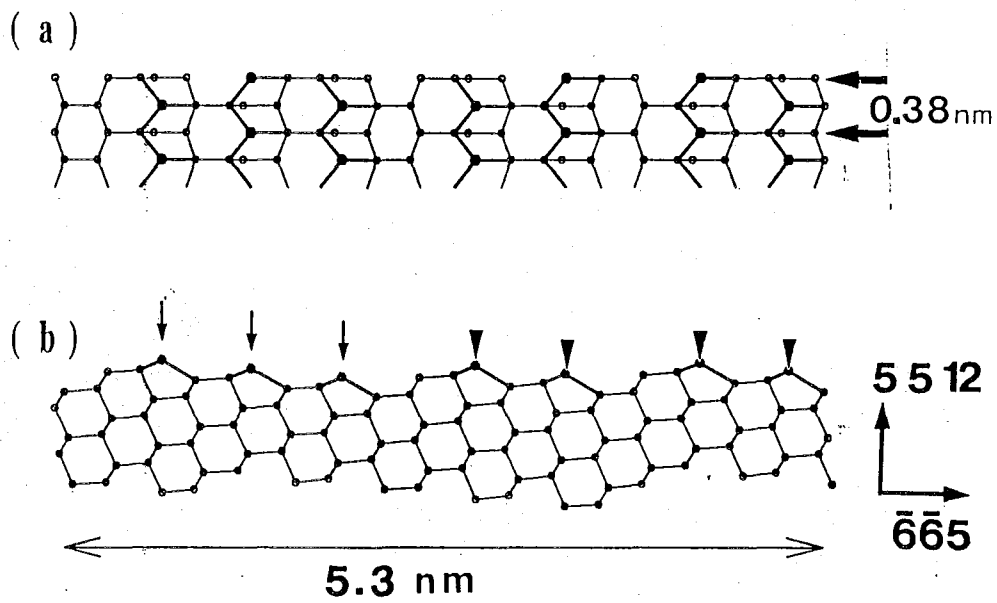


Fig.5-8 (5 5 12)表面の単純な表面構造モデル。(a)top view、(b)side view。矢印と矢頭はアドアトム的位置を示す。

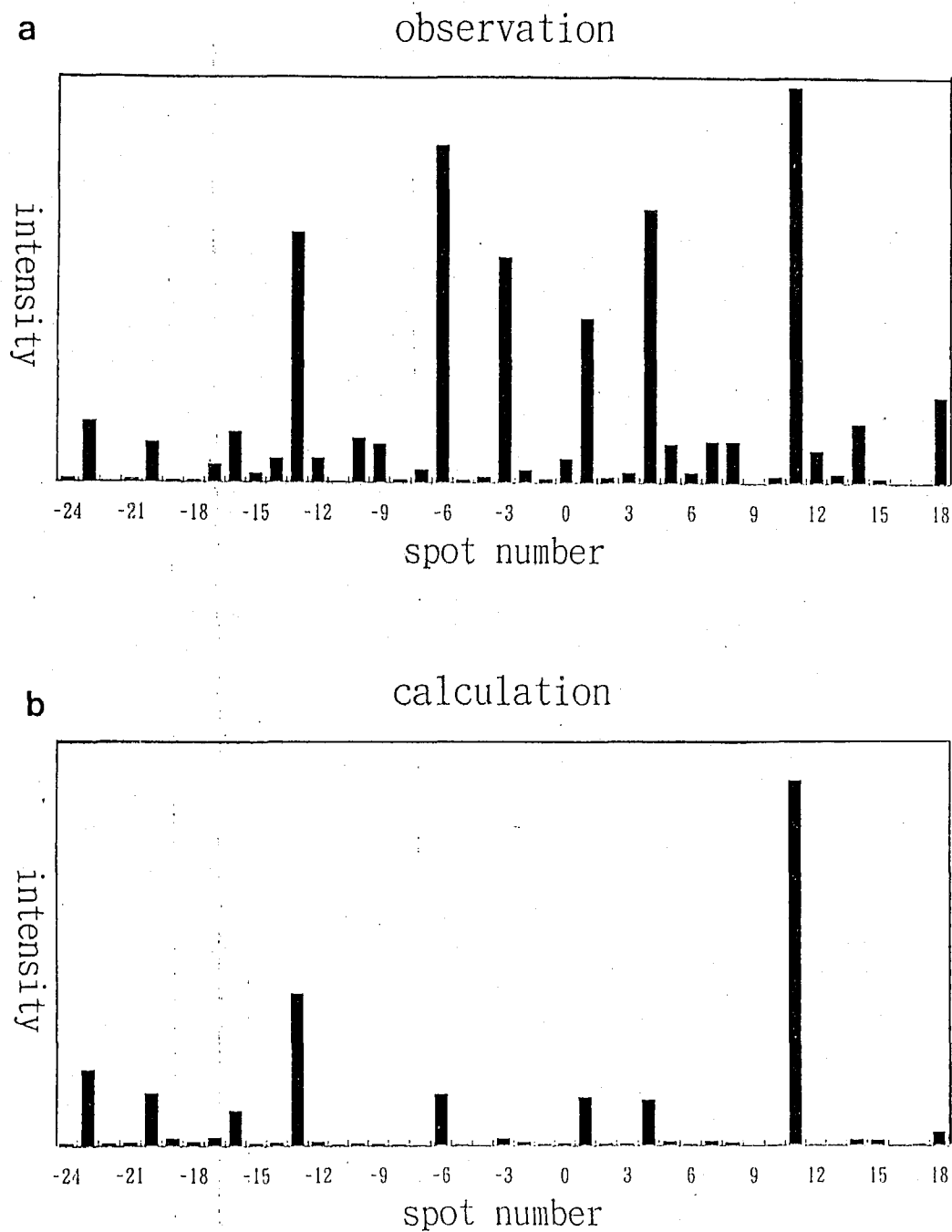


Fig.5-9 (a)(5 5 12)表面の RHEED 図形から測定した強度分布。(b)運動学的回折理論に基づいて計算した(5 5 12)表面の RHEED 図形の強度分布。横軸は、鏡面反射を 0 とし、そこを基準にして付けた 0 次の Laue ゾーンの回折点の番号。縦軸は相対的な回折点の強度。

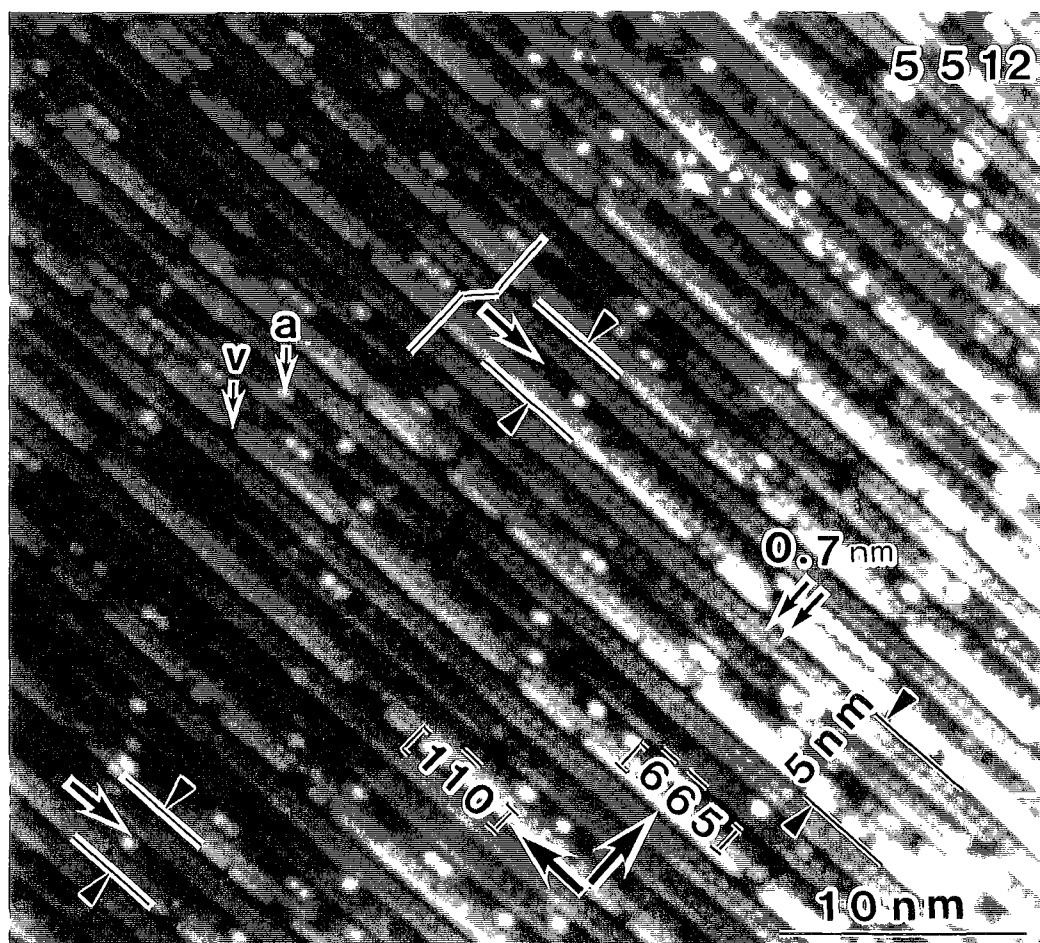


Fig.5-10 試料バイアス $-1V$ で室温で観察した(5 5 12)表面の STM 像。表面上には、 $\langle 665 \rangle$ 方向に沿って約 5nm の周期構造が形成されている。 $\langle 110 \rangle$ 方向に沿っては、約 0.7nm の周期構造が形成されている。また、表面上には、多くの欠陥が現れている。

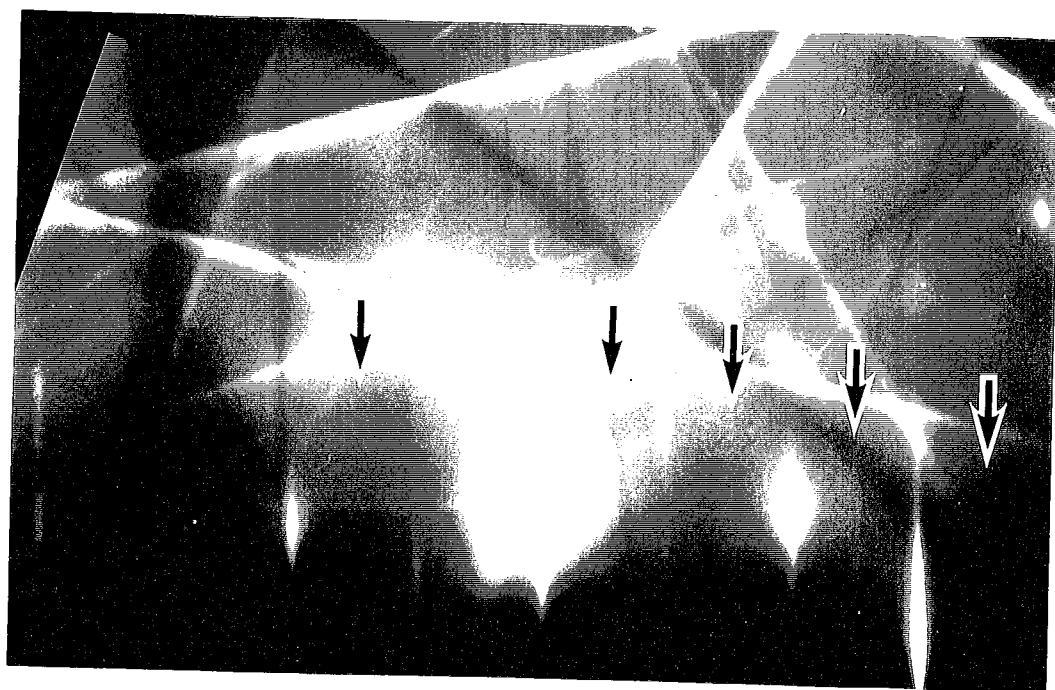


Fig.5-11 約 830°Cで撮影した $\langle 665 \rangle$ 入射の(5 5 12)表面の RHEED 図形。矢印で示したように、大変弱い、2倍構造を示す超格子反射が現れている。

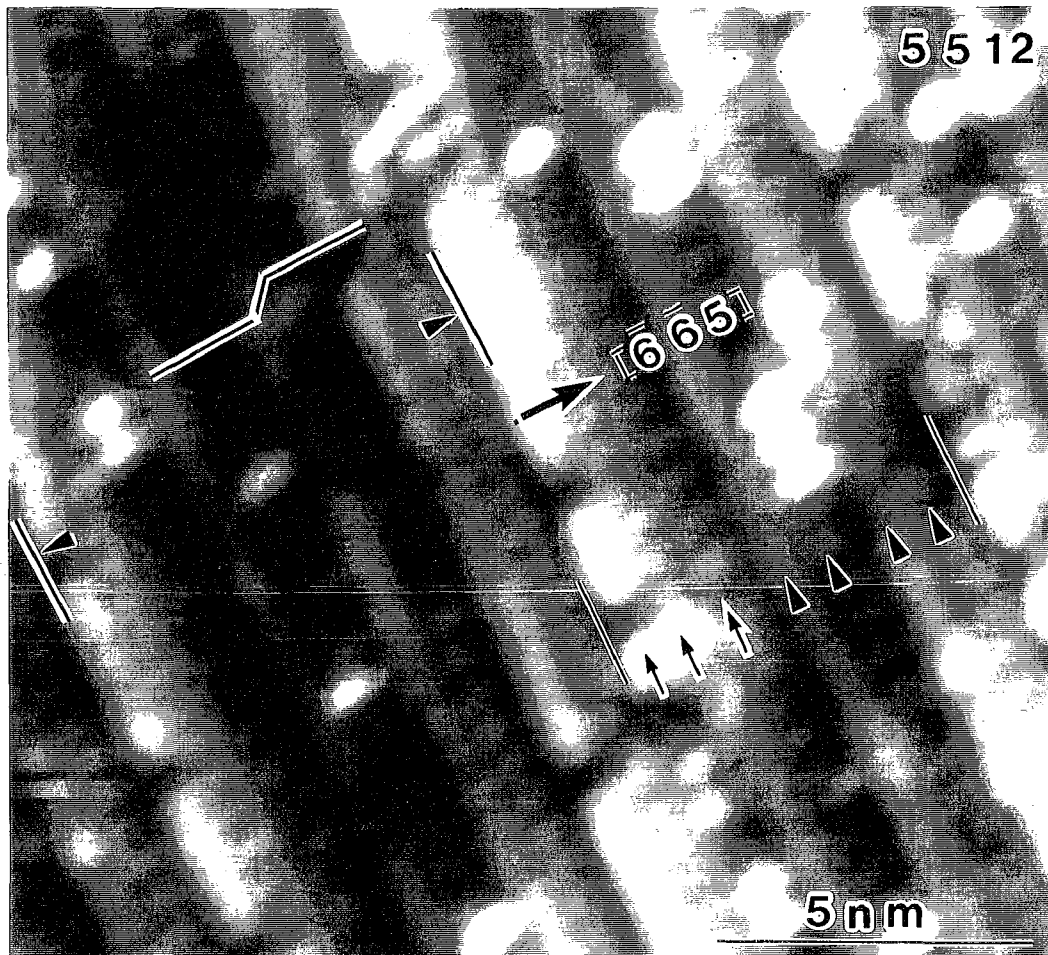


Fig.5-12 試料バイアス $-1V$ で室温で観察された高倍率の(5 5 12)表面の STM 像。 $\langle 6\bar{6}5 \rangle$ 方向に沿った約 5nm の周期は、矢印で示した 3 つの輝点が並んだ列と、矢頭で示した 2 つの輝点が並んだ列が 2 列の合計 7 つの輝点の列で構成されている。

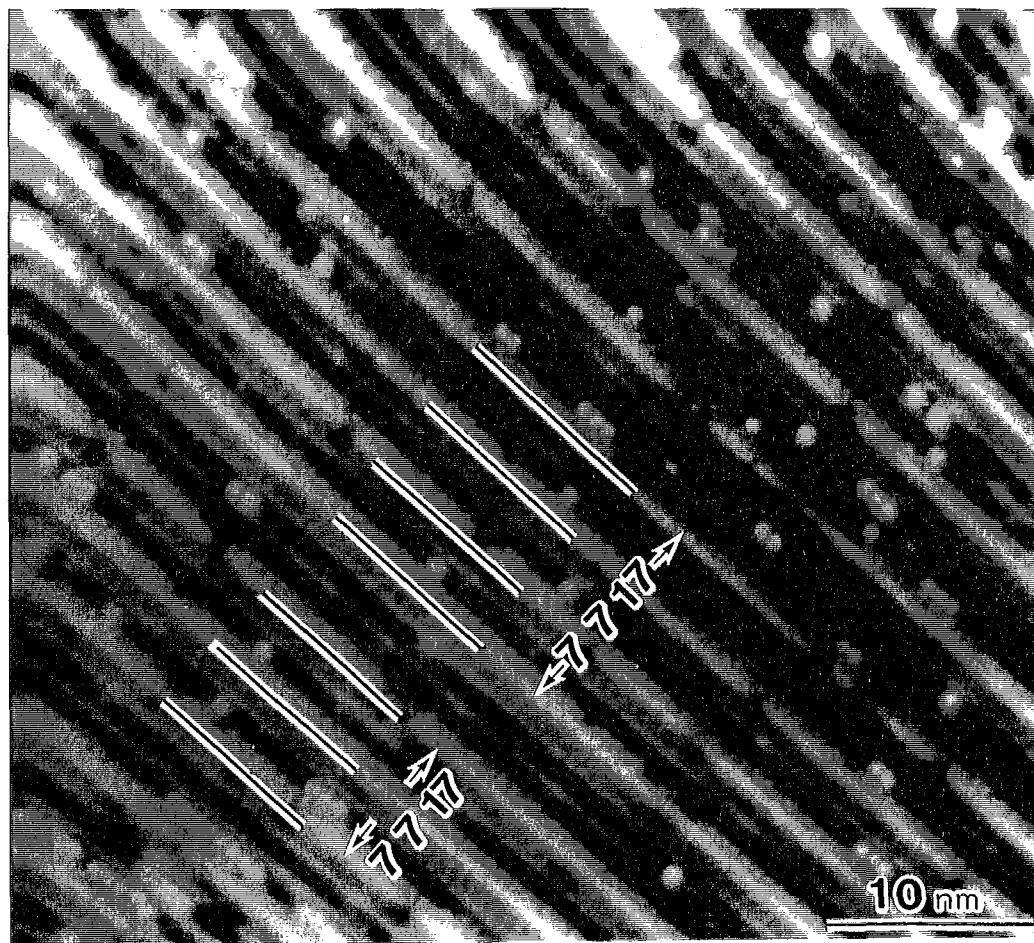


Fig.5-13 $\langle 665 \rangle$ 方向に沿った間隔が約30%狭い欠陥構造が密に集まった領域のSTM像。欠陥構造が集まり周期的に配列した領域に(7717)表面が形成されている。この欠陥構造は、本質的に(5512)表面のステップと等価なものである。

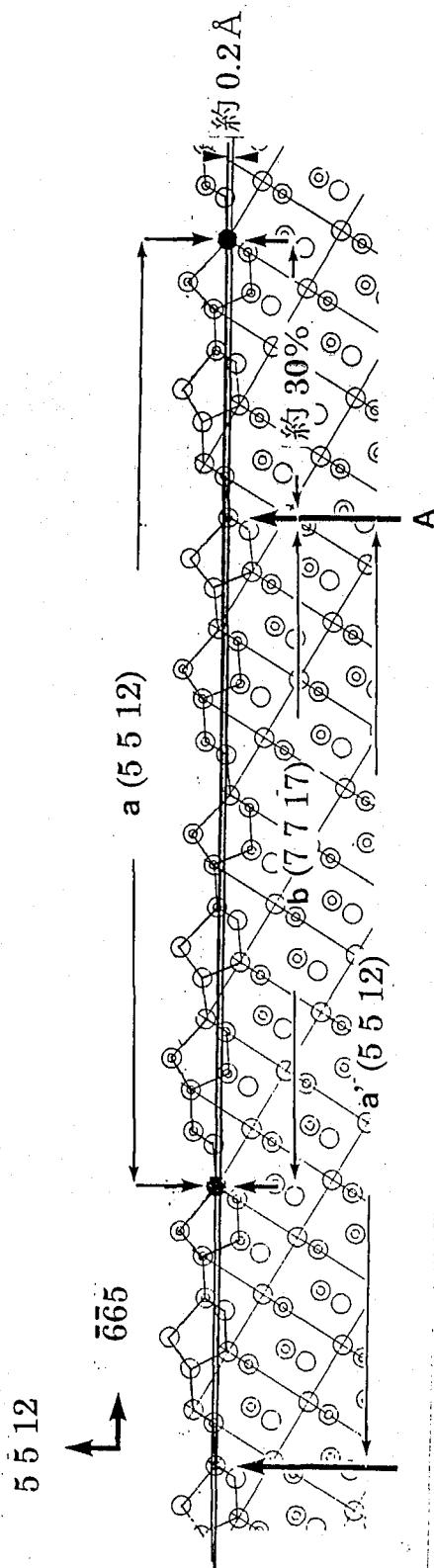


Fig.5-14 $\langle 665 \rangle$ 方向に沿った間隔が増減する欠陥構造の模式図。図の2本の水平線は、 $a(5512)$ で示した表面と $a'(5512)$ で示した表面の高さを示す。約 0.2\AA の高さの右下がりのシングルステップが矢印Aのところを導入されると、テラスの高さがその分低くなり、 $a(5512)$ 表面のユニットセルが、 $b(7717)$ と書かれたユニットセルに変化する。このとき、周期の位相に約30%の変化が生じる。

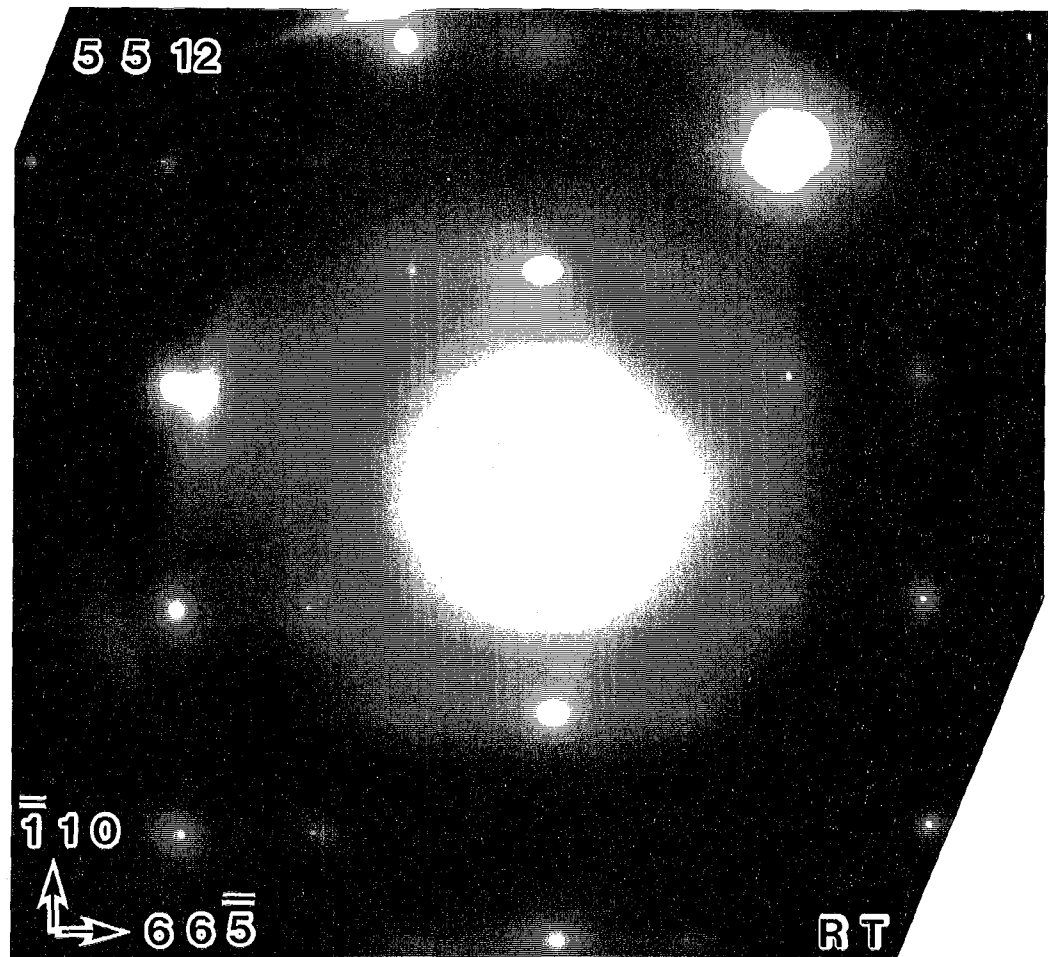


Fig.5-15 室温で撮影した(5 5 12)表面の TED 図形。 $\langle 110 \rangle$ 方向に沿った 2 倍周期に対応する超格子反射や、 $\langle 665 \rangle$ 方向に沿った約 5nm の周期に対応する基本反射が現れていない。

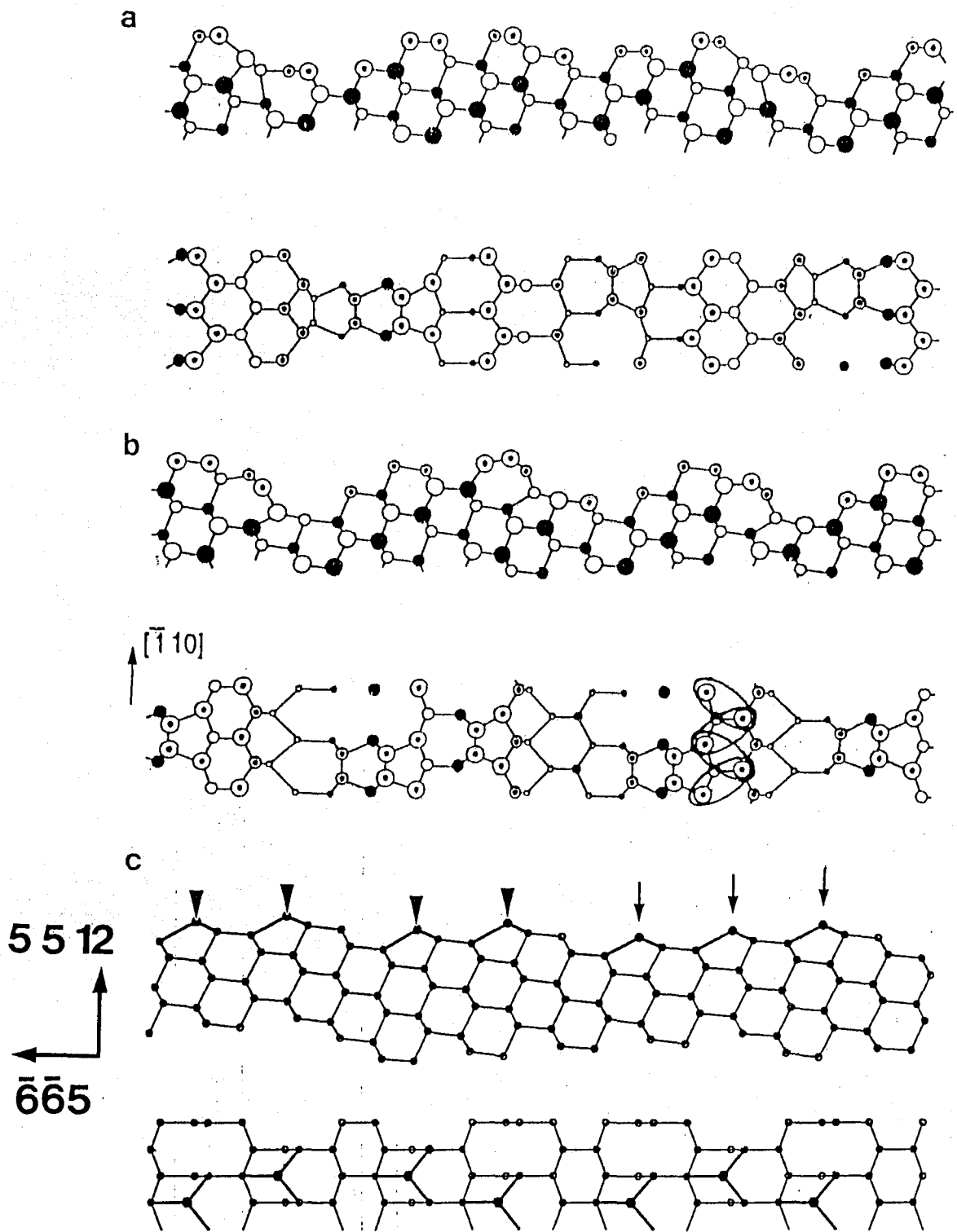


Fig.5-16 (a)Baski 等、(b)Ranke 等により提案された(5 5 12)表面の表面構造モデル。
 (c)Fig.5-8 に示した表面構造モデルから、 $\langle 110 \rangle$ 方向に沿ってアトームを一つ置き
 にとった本研究で提案した表面構造モデル。

Surface energy [meV/Å²]

	<i>Stillinger-Weber</i>
Si (5 5 12) Truncated	135
Baski's model	126
Ranke's model	116
present work	125

Table 5-3 Fig.5-16 で示した表面構造モデルを用いて、S-W ポテンシャルで計算した表面エネルギーの値。

5-3 Si(hhm)清浄表面構造

3-1節で、(hhm)表面は、Si<110>晶帯軸表面のREM-RHEED観察により、平坦な表面として現れたことを述べた。この(hhm)表面も本研究で初めて平坦な表面として現れることが見いだされた高指数表面である。そこで、(5 5 12)表面と同様に、この(hhm)表面についてもウェハーを作製し、詳しい観察を行った。

(hhm)表面は、(111)面方位から、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ の方向に約 10.5° 傾斜した面方位にある。(hhm)表面上には、3-1節でも述べたように、<110>方向に沿っては7倍周期の構造が、<110>に垂直な方向に沿っては約5~10nmの変調周期の表面構造が形成されていることがREM-RHEED観察でわかっている。

この(hhm)表面の表面構造を調べるためにSTM観察を行った。Fig.5-17に、試料バイアス0.8Vで室温で観察されたSTM像を示す。このSTM像から、観察している狭い領域では、表面の周期はほぼ一定であることがわかる。この表面の周期は約5nmである。また、小さな矢印が示すように<110>方向に沿っては、約2.5nmの周期の構造が形成されていることがわかる。これは、この方向に沿って7倍の周期構造が形成されていることを示している。これは、円筒穴内面のREM-RHEED観察の結果とも一致している。<m m 2h>方向に沿って、この7倍の周期構造の同等な位置を大きな矢印で示す。これらの矢印が直線上に並んでいないことから、7倍の周期構造は、<m m 2h>方向に沿っては相関が弱く、位相がそろってないことがわかる。これが、Fig.3-14に示したRHEED図形で $1/7$ 次のLaueゾーンに沿った回折点が明瞭なスポットとならずに円弧に沿って広がっている原因であると考えられる。

Fig.5-18に、試料バイアス0.8Vで室温で観察された(hhm)表面の高倍率のSTM像を示す。このSTM像にも、約5nmの周期の表面構造が現れている。このSTM像の左下に黒丸で示した輝点の位置からわかるように、表面上にはSi(111)7×7構造のSTM像と類似した像が現れている。このことから、(hhm)表面上には、7×7DAS類似構造のサブユニットが形成された(111)表面のテラスが存在していると考えられる。STM像には、このサブユニットの境界を実線で示す。(hhm)表面の結晶学的な方位より、STM像にFで示したサブユニットはDAS構造のF (faulted half)ハーフ、Uで示した領域はU (unfaulted half)ハーフとなっている。また、(hhm)表面の1周期は、図に大中小の矢印で示す3つの $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップによって区切られた、幅の異なる3つの(111)表面のテラスで構成されていることがわかる。この幅の異なる3つの(111)表面のテラスが周期的に配列することにより(hhm)表面の約5nmの周期が形成されている。また、この3つの(111)表面のテラスのうち広い2つのテラス上には、上記のようにDAS類似構造のサブユニットが形成されている。しかし、残りの狭いテラス上には、STM像の左上に小さな矢印で示すように、約0.7nmの間隔の2倍周期で輝点が現れており、7倍の周期は存在しない。ところどころ、小さい矢頭や大きな矢頭でそれぞれ示してあるように、3倍や4倍の間隔が現れているところもある。また、この2倍構造が形成されているテラスが、7倍周期のDAS類似構造が形成されているテラスの間に存在しているために、7倍周期の構造の<m m 2h>方向の相関がさらに弱くなっていると考えられる。

Fig.5-19に、(hhm)表面のSTM像から推定した表面構造モデルを示す。(hhm)表面

の1周期の中には、(111)表面のテラスが3つ存在しており、その3つのうち広い2つのテラス上には DAS 類似構造が形成されている。図には、この DAS 類似構造の Faulted half 側のサブユニットを F で、Unfaulted half 側のサブユニットを U で示してある。また、アドアトムを黒丸で示してある。この2つのテラスは、どちらも DAS 構造のサブユニットの大きさよりもテラス幅が狭いので、Faulted half 側の“△”で示された位置にあるはずのアドアトムと、Unfaulted half 側の“□”で示す位置にあるはずのアドアトムが欠けている。Fig.5-18 の STM 像でも、これらの位置には輝点が現れていない。これは Si(111)表面のテラスは、 7×7 構造ユニットセルの整数倍の大きさにそのテラス幅が量子化されるという報告[16]とは異なる結果になっている。また、この構造モデルでは、狭いテラス上には、アドアトムを2倍周期の間隔で配置した。しかし、Fig.5-18 の STM 像からわかるように、実際は3倍や4倍の間隔の構造もとり得る。この構造モデルでは、 $\langle m m 2h \rangle$ 方向に沿った周期は約 4.7nm である。この構造モデルが、表面上に周期的に配列すると、(223)表面 ($m/h=1.5$) になる。しかし、実際は、REM 像からわかるように表面周期が一定でないため (hhm) ($m/h=1.4 \sim 1.5$) 表面として記述する方が妥当である。次に、REM 像で観察されたような (hhm) 表面の変調構造がステップによって形成され得ることを示す。

Fig.5-20 の(a)に、表面上にステップが現れている領域の STM 像を示す。(a)図の直線に沿った高さのプロファイルが(b)に示されている。このプロファイルから、2つの小さな矢印で示した場所の間にステップが存在していることがわかる。そのステップのところでテラスの高さが約 0.6 \AA 変化している。また、この STM 像から、2つの小さな矢印の間隔は、右下にみられる間隔と比較して約 8% 狭くなっている。このステップ構造は、Fig.5-21 に示した模式図で説明することができる。この模式図は (hhm) 表面を $\langle 110 \rangle$ 方向から見た図である。この図から、(hhm) 表面((223)表面の場合を示した)のシングルステップが表面に存在すると、テラスの高さが約 0.6 \AA 低くなることわかる。この値は、プロファイルの測定結果と一致している。また、このステップにより (hhm) 表面のユニットセルが、大きな矢印で示したものから、小さな矢印で示したものに変化する。このとき、表面の周期の位相が約 6% ずれる。Fig.5-20 の STM 像で観察されているステップは $[mm2h]$ ステップであるので、この模式図から、ステップのところでは表面周期の間隔は約 6% 狭くなることわかる。この 6% という値は、測定値の約 8% とほぼ一致している。従って、Fig.5-20 の STM 像で観察されているステップは、この模式図に示したシングルステップであると考えられる。このように表面上にステップが存在すると、表面周期の位相がずれるので、REM 像で観察された $\langle m m 2h \rangle$ 方向の変調構造は、このように表面上のステップによって形成されていると考えられる。また、このステップのところで表面の周期の位相がずれるということは、(5 5 12)表面のところでも示したように、高指数表面であれば一般的に起こりうる。それにもかかわらず、(5 5 12)表面では変調構造が観察されず、(hhm)表面では変調構造が観察されたということは、(5 5 12)表面と比較して、(hhm)表面上には、ステップが形成されやすいことを示していると考えられる。

次に、(5 5 12)表面と同様に、Fig.5-19 の (hhm) 表面の構造モデルを用いて、運動学的近似の範囲で RHEED 図形の 0 次の Laue ゾーンに沿って現れる回折点の強度分布の計算を行なった。Fig.5-22(a)に、RHEED 図形から測定した強度分布、(b)実験と同じ回折条件で計算した RHEED 図形の強度分布を示す。(a)の強度分布は、電子顕微

鏡用フィルムに撮影した RHEED 図形から、マイクロフォトメーターを用いて測定した。グラフの横軸は、鏡面反射を 0 とし、そこを基準にして付けた 0 次の Laue ゾーンの回折点の番号である。縦軸は相対的な回折点の強度を表している。(a)と(b)を比較すると、-6 と 9 の回折点が大きな強度を持つことは一致しているが、それ以外ではあまり良い一致が得られない。この理由は、表面構造モデルでは(223)表面($m/h=1.5$)のみ考慮したのに対して、実際の(hhm)表面上には変調構造が形成されているためと考えられる。

次に、(5 5 12)表面と同様に、(hhm)表面に対しても TED 観察を試みた。Fig.5-23 に室温で撮影された TED 図形を示す。(5 5 12)表面と同様に、この TED 図形でも、7 倍周期に対応する超格子反射や、 $\langle m m 2h \rangle$ 方向に沿った約 5nm の周期に対応する回折点が見えていない。従って、この(hhm)表面も薄膜上ではあまり平坦な表面として現れないと考えられる。その大きな理由は、(5 5 12)表面と同様に、(hhm)表面は熱平衡形状には平坦な表面として現れない準安定表面であるので、薄膜化のアニールの際に凹凸な表面になってしまうからであると考えられる。

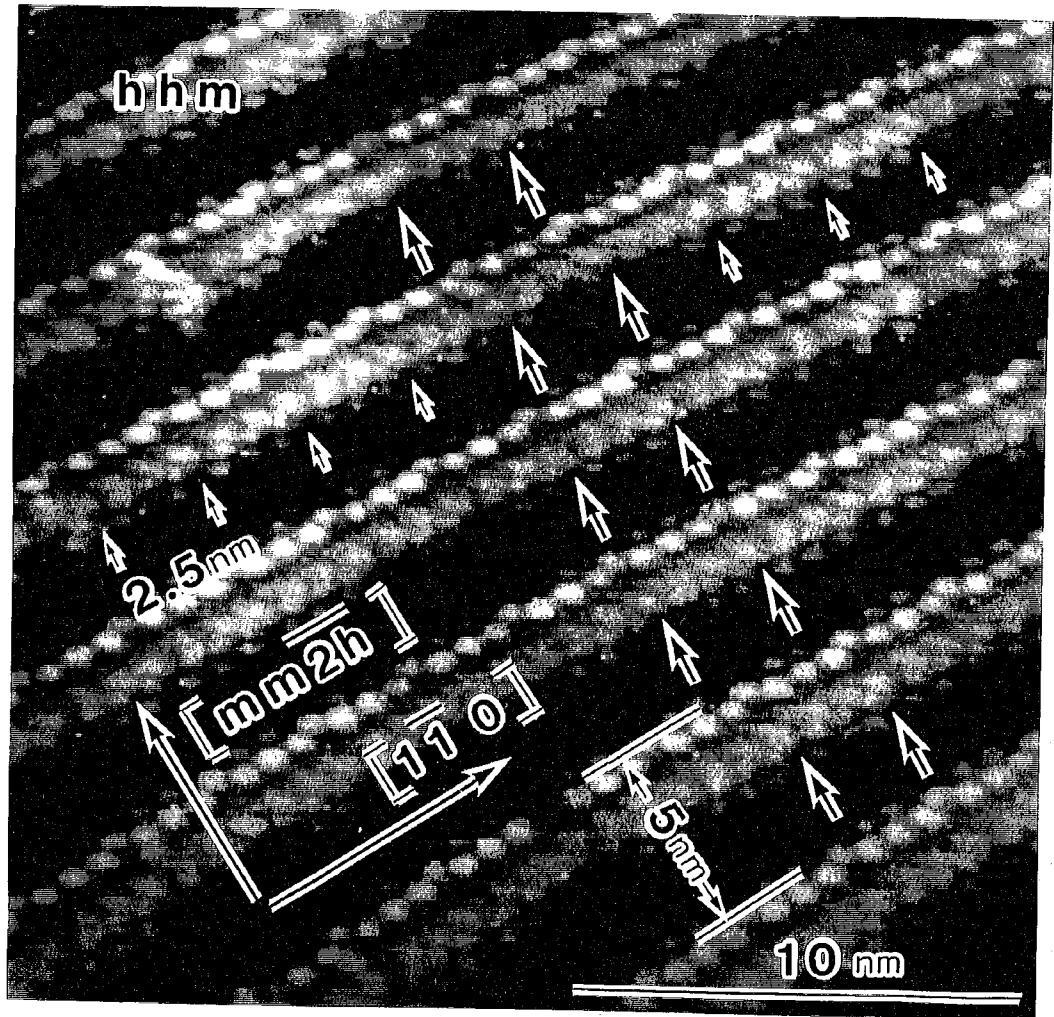


Fig.5-17 試料バイアス 0.8V で室温で観察した(hhm)表面の STM 像。<mm2h>方向に沿った周期は約 5nm である。<110>方向に沿った周期は、約 2.5nm で 7 倍の周期構造が形成されている。7 倍周期の構造は、<mm2h>方向に沿っては相関が弱く位相がそろってない。

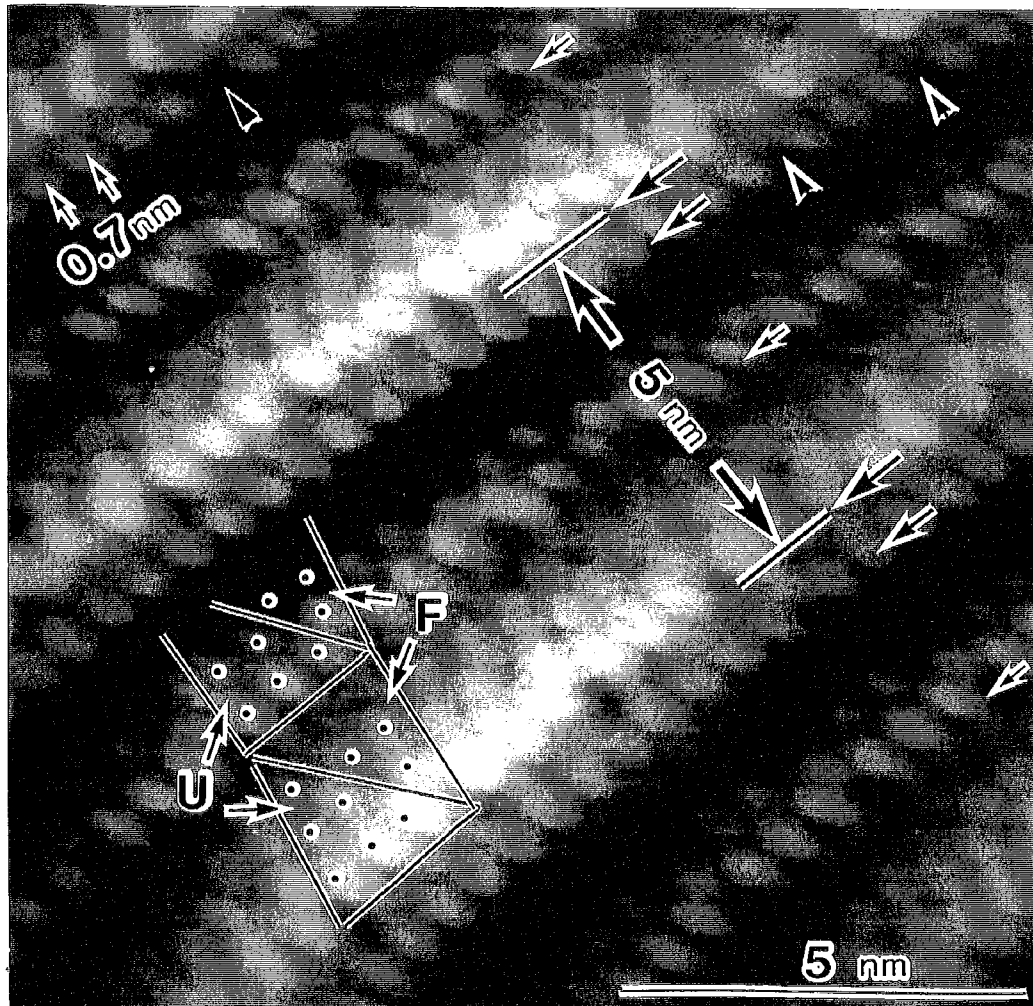


Fig.5-18 試料バイアス 0.8V で室温で観察された(hkm)表面の高倍率の STM 像。左下に黒丸で示したように、(hkm)表面上には、7×7DAS 類似構造のサブユニットが形成された(111)表面のテラスが存在している。(hkm)表面の1周期は、幅の異なる3つの(111)表面のテラスで構成されている。

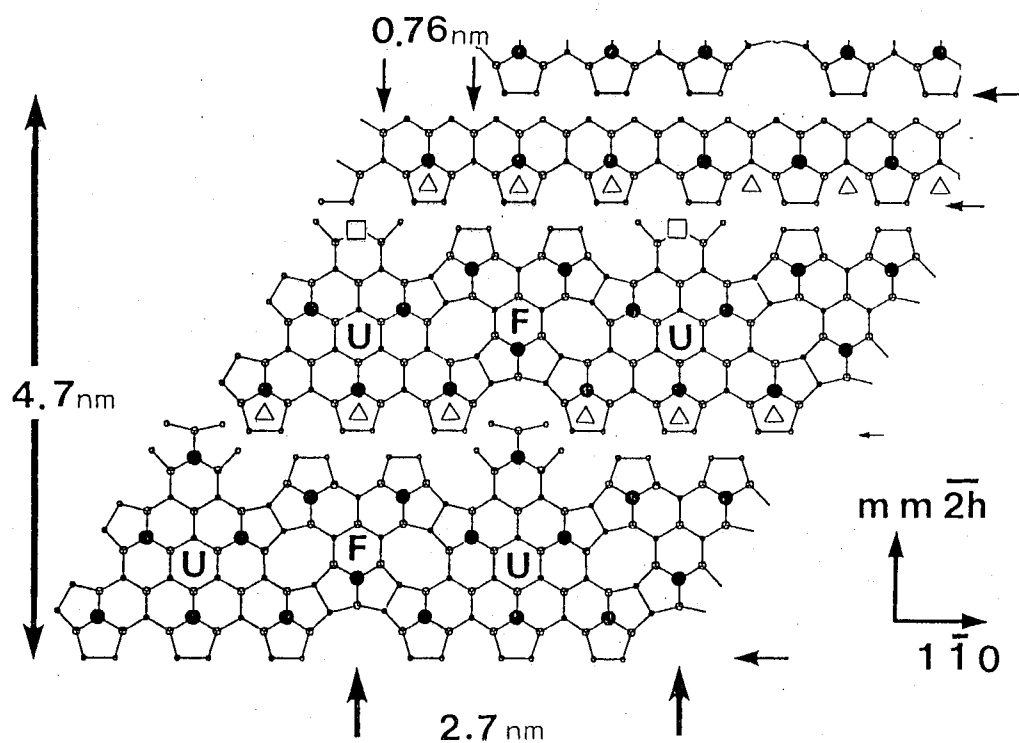


Fig.5-19 (hkm)表面の STM 像から推定した表面構造モデル。(hkm)表面の 1 周期の中には、(111)表面のテラスが 3 つ存在しており、広い 2 つのテラス上には DAS 類似構造が形成されている。狭いテラス上には、アドアトムが 2 倍周期の間隔で並んでいる。

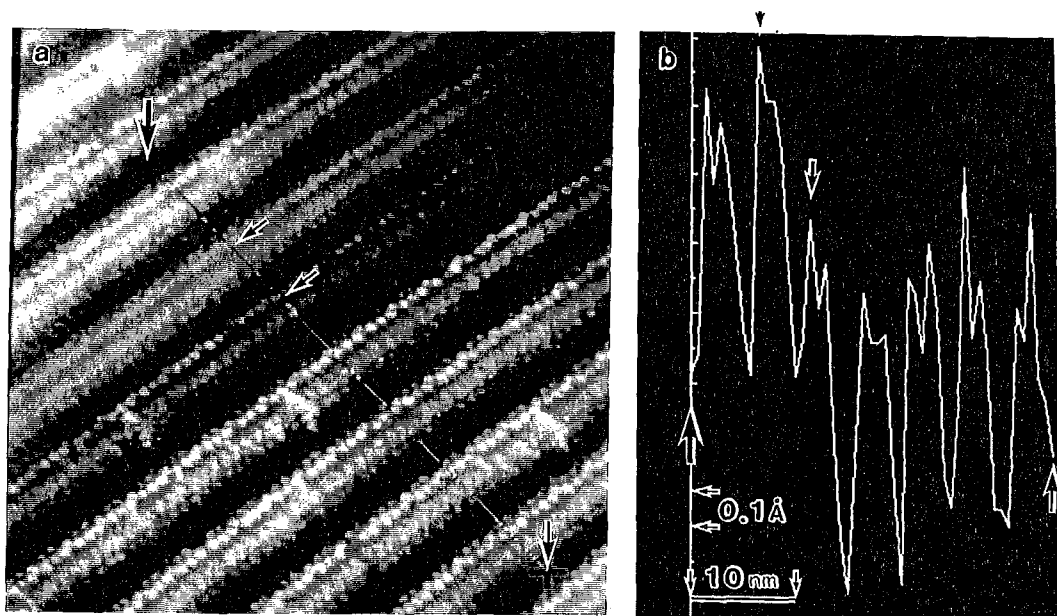


Fig.5-20 (a)(h₁h₂m)表面上に(h₁h₂m)表面のステップが現れている領域の STM 像。(b)は、(a)に示された直線に沿った高さのプロファイル。(b)の 2 つの小さな矢印で示した場所の間にステップが存在している。そのステップのところでテラスの高さが約 0.6 Å 変化している。また 2 つの小さな矢印の間隔は、右下にみられる間隔と比較して約 8%狭くなっている。

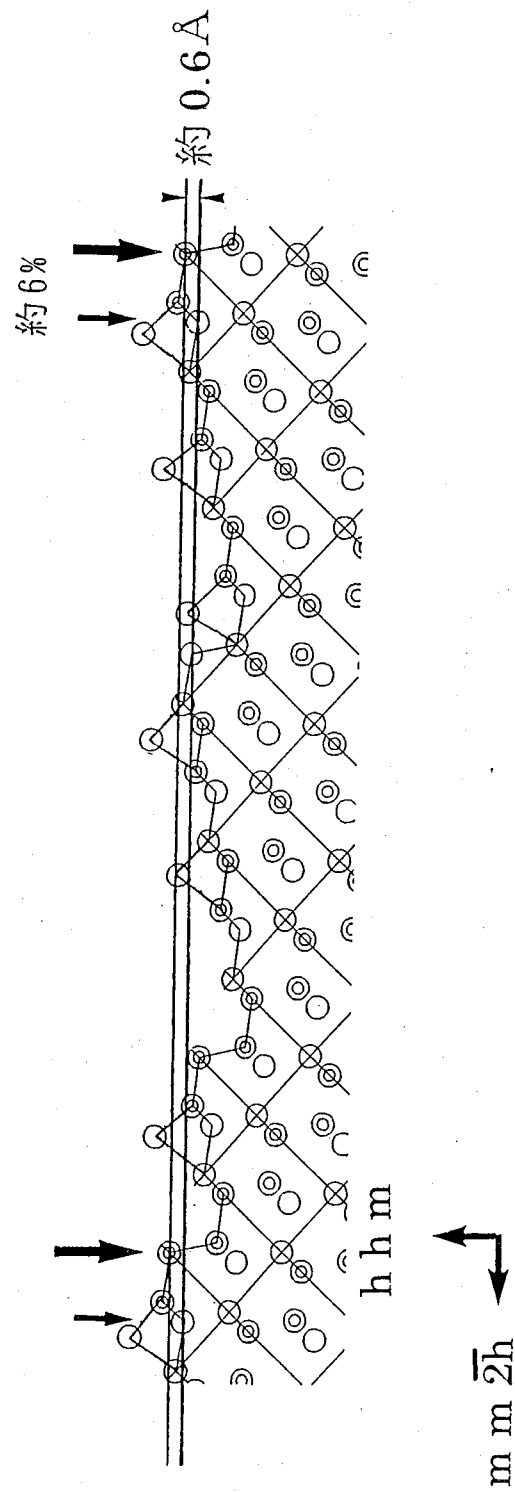


Fig.5-21 (h h m)表面上に(h h m)表面のステップが現れている領域の模式図。この図には(223)表面の場合を示した。シングルステップが表面に存在すると、テラスの高さが約 0.6 Å 低くなり、(h h m)表面のユニットセルが、大きな矢印で示したものと、小さな矢印で示したものに位相が約 6% ずれる。

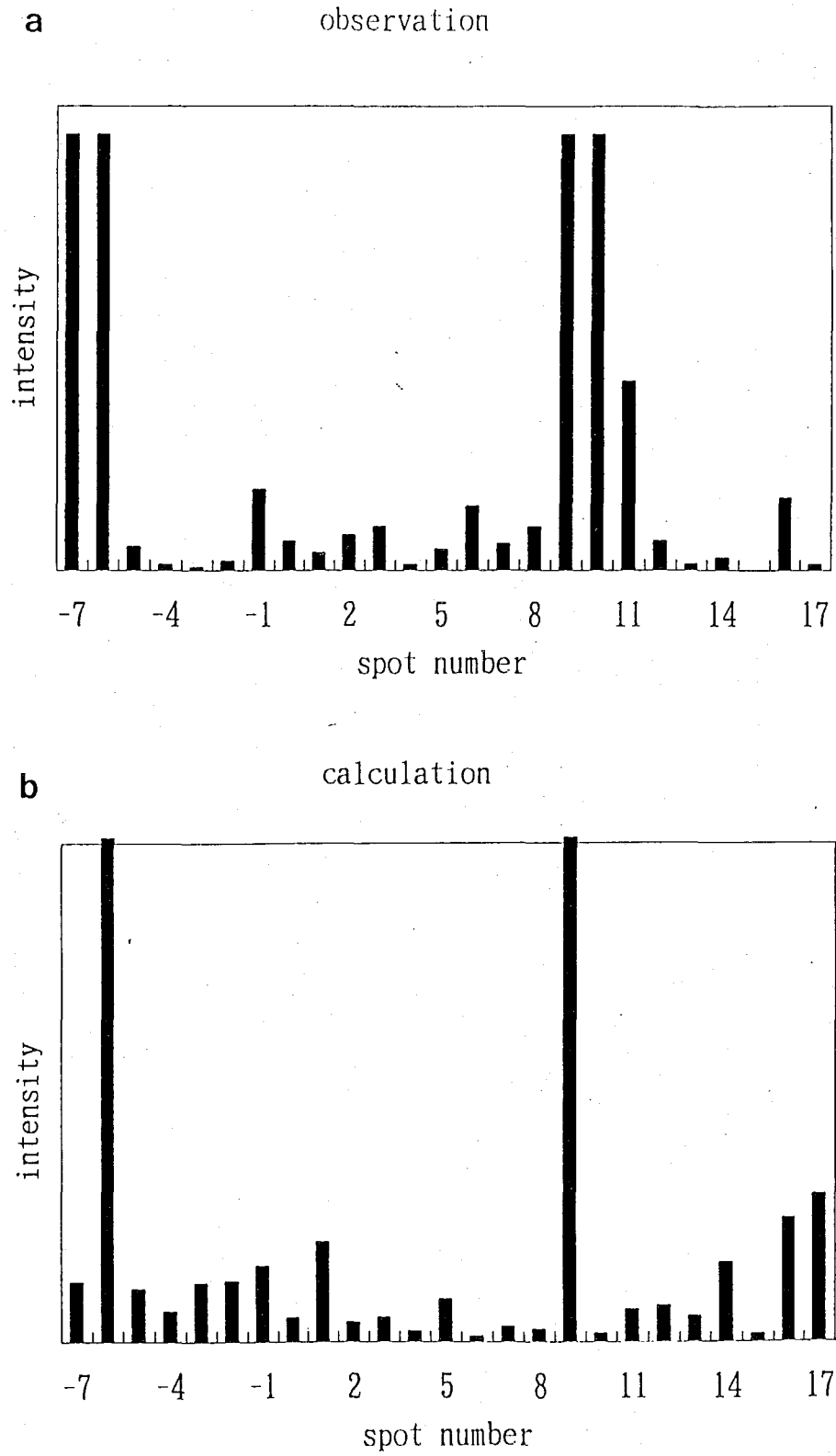


Fig.5-22 (a)(h_hm)表面の RHEED 図形から測定した強度分布。(b)運動学的回折理論に基づいて計算した(h_hm)表面の RHEED 図形の強度分布。横軸は、鏡面反射を 0 とし、そこを基準にして付けた 0 次の Laue ゾーンの回折点の番号。縦軸は相対的な回折点の強度。

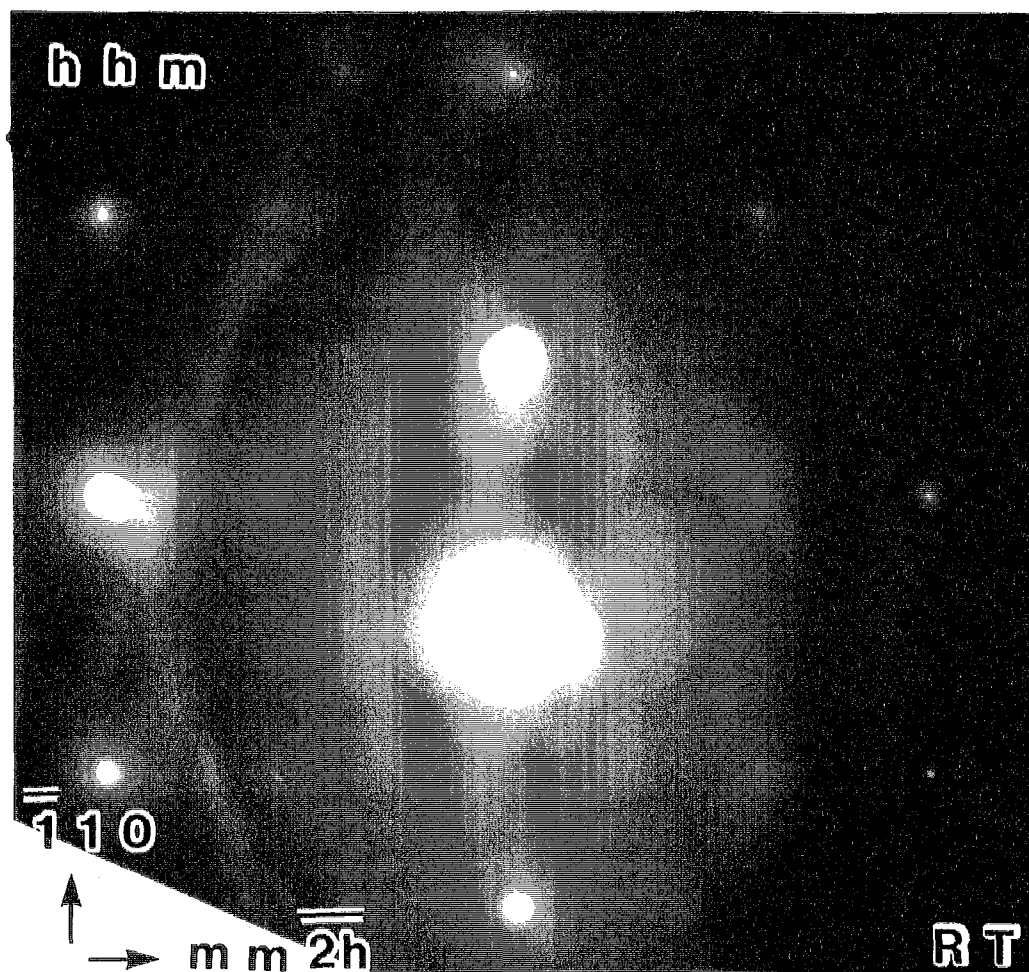


Fig.5-23 室温で撮影した(hhm)表面の TED 図形。 $\langle 110 \rangle$ 方向に沿った 7 倍周期に対応する超格子反射や、 $\langle m m 2h \rangle$ 方向に沿った約 5nm の周期に対応する基本反射が現れていない。

5-4 第 5 章のまとめと考察

第 5 章では、3-1 節で述べた円筒穴内面の REM-RHEED 観察で平坦な表面として現れた高指数表面のうち、(113)表面、(5 5 12)表面、(h h m)表面のウェハーを作製し、その表面構造を詳しく調べた。

5-1 節では、Si(113)表面での結果について述べた。(113)表面では TED 観察と STM 観察を行なった。TED 図形では、 3×1 構造に対応する超格子反射と、強度が非常に弱い 3×2 構造に対応する超格子反射が現れた。(113)表面の STM 観察により、この 3×2 構造に対応する超格子反射が非常に弱い原因は、表面上の多くの反位相境界によるものであることを確かめた。

これまでに提案されている 3×1 、 3×2 構造を含む 5 つの(113)表面の清浄表面構造モデルを基に、TED 回折強度による表面構造解析を行なった結果について述べた。表面構造解析では、表面エネルギーが極小になるように最適化された原子位置では、どの表面構造モデルも実験結果との一致が悪かった。実験結果を再現するように原子位置に修正を加えた後では、5 つの表面構造モデルのうち Dabrowski の 3×2 表面構造モデルが、実験結果と比較的良好な一致を示した。しかし、原子位置の修正によって、表面エネルギーで最適化された原子位置から、大きく原子位置が変位している原子があるので、経験的なポテンシャルを用いて原子位置の修正による表面エネルギーの変化を見積もった。その結果からは、原子位置の修正によって表面エネルギーは大きく増加していないと考えられる。最終的に表面構造モデルを決めるためには、本研究のような実験的な結果と第一原理による表面エネルギー計算のような理論的な結果の両方を満たす原子位置を探る必要がある。

5-2 節では、(5 5 12)表面での結果について述べた。(5 5 12)表面の単純な表面構造モデルを仮定し、運動学的近似の範囲で計算した RHEED 図形が、観察した RHEED 図形に現れる特徴を再現することから、この表面の指数が(5 5 12)であることをさらに確かめた。

(5 5 12)表面の表面構造を調べるために STM 観察を行なった。この STM 像から、(5 5 12)表面は 2×1 構造をしていることがわかった。このことは RHEED 観察でも確かめられた。しかし、RHEED 図形では、2 倍の周期を示す超格子反射の強度が非常に弱い。Ranke 等[15]の LEED 観察の結果でも、この超格子反射の強度は弱くなっている。これは、我々の提案した表面構造モデルでは、アドアトムを $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って一つ置きにとる方法がいくつかあり、そのランダム性のために 2 倍周期の相関が弱くなっているためであると考えられる。STM 像では、表面上にいくつかの輝点の列が現れた。この輝点は、我々の提案した表面構造モデルのアドアトム位置に対応する位置に現れている。この結果は、我々の提案した表面構造モデルを支持する。また、(5 5 12)表面のステップがバンチングした斜面に(7 7 17)表面が形成されていることを見出した。この(7 7 17)表面は、3-1 節でも述べたように、円筒穴内面でも時々平坦な表面として現れる。

(5 5 12)表面で、TED 観察を行なった。TED 図形には、2 倍周期を示す超格子反射や、5nm の長周期を示す間隔の狭い基本反射が現れなかった。このことは、TED 試

料表面上には、平坦な(5 5 12)表面が形成されていないことを示している。この大きな理由は、(5 5 12)表面は、Si 結晶の熱平衡形状には平坦な表面として現れない準安定表面であるからであると考えられる。

本研究と平行して行なわれた研究で提案された(5 5 12)表面の清浄表面構造モデルと我々の提案した表面構造モデルで、経験的ポテンシャルを用いて表面エネルギーを見積もった。その結果からは、どの構造モデルも表面エネルギー的にはそれほど決定的違いは見られなかった。

5-3 節では、(h h m)表面での結果について述べた。(h h m)表面の表面構造を観察するために STM 観察を行なった。その結果、(h h m)表面には、局所的に 7×7 DAS 類似構造を持つ(111)表面のテラスが現れ、幅の異なる(111)表面の 3 つのテラスが、周期的に表面上に配列することによって約 5nm の長い表面周期が形成されていることがわかった。この STM 像の特徴から、(h h m)表面の表面構造モデルを提案した。(h h m)表面上に局所的に現れている(111)表面のテラスは、 7×7 構造のサブユニットよりテラス幅が狭い。このことは、(111)表面のテラスは 7×7 構造サブユニットの整数倍の大きさに量子化されるというこれまでの報告[16]は必ずしも成り立たないことを示している。(h h m)表面の例は、(111)表面からのオフアングルが大きくなると、 7×7 構造のサブユニットよりも小さいテラス幅を持つ(111)表面でも安定に存在し得ることを示している。また、 $\langle 110 \rangle$ 方向に沿った 7 倍周期構造は、 $\langle m m 2h \rangle$ 方向に沿って弱い相関を持つことが STM 像からわかった。そのことが、3-1 節で示したように、RHEED 図形の $1/7$ 次の Laue ゾーンに沿った回折点が明瞭なスポットとならずに円弧に沿って広がっている原因であることがわかった。

(h h m)表面上に(h h m)表面のステップを導入することにより、表面周期の位相がずれ、REM 像で観察されているような変調周期構造が形成されることがわかった。ステップのところで表面周期の位相がずれることは、高指数表面であれば一般的に起こりうる。それにもかかわらず、(h h m)表面でのみ変調構造が観察されたということは、他の高指数表面と比較して(h h m)表面は、ステップ((111)表面のステップではなく、(h h m)表面のステップ)が形成されやすい表面であると考えられることができる。

STM 像から推定した表面構造モデルを用いて、運動学的近似の範囲で RHEED 図形を計算し、観察した RHEED 図形との比較を行った。その結果、これらの RHEED 図形の間には、あまり良い一致が得られなかった。この理由は、表面構造モデルでは(223)表面 $m/h=1.5$ のみ考慮したのに対して、実際の(h h m)表面上には変調構造が形成されているためと考えられる。

(h h m)表面においても TED 観察を行なった。TED 図形では、7 倍周期に対応する超格子反射や、 $\langle m m 2h \rangle$ 方向に沿った約 5nm の周期を示す間隔の狭い基本反射が現れなかった。これは、(h h m)表面も(5 5 12)表面と同様に薄膜上では平坦な表面として現れないことを示している。その大きな理由は、(5 5 12)表面と同様に、(h h m)表面は熱平衡形状では平坦な表面として現れない準安定表面であるので、薄膜化のアニールの際に凹凸な表面になってしまうからであると考えられる。

Reference

- [1] T.Suzuki, H.Minoda, Y.Tanishiro, and K.Yagi, Surf.Rev.Lett. in press.
- [2] T.Suzuki, H.Minoda, Y.Tanishiro, and K.Yagi, Surf.Sci. 348 (1996) 335.
- [3] T.Suzuki, H.Minoda, Y.Tanishiro, K.Yagi, T.Sueyoshi, T.Sato, and M.Iwatsuki, Surf.Sci. 357-358 (1996) 522.
- [4] T.Suzuki, H.Minoda, Y.Tanishiro, K.Yagi, H.Kitada, and N.Shimizu, Surf.Sci. 357-358 (1996) 73.
- [5] J.Dabrowski, H.-J. Mussig, and G. Wolff, Phys.Rev.Lett. 73 (1994) 1660; Surf.Sci. 331-333 (1995) 1022.
- [6] W. Ranke, Phys.Rev. B41 (1990) 5243.
- [7] J. Wang, A.P. Horsfield, D.G. Pettifor, and M.C. Payne, Phys.Rev. B54 (1996) 13744.
- [8] J. Knall, J.B. Pethica, J.D. Todd, and J.H. Wilson, Phys.Rev.Lett. 66 (1991) 1733.
- [9] U. Meyer, P. Althainz, and K. Jacobi, Surf.Sci. 251-252 (1991) 607.
- [10] M.J. Hadley, S.P. Tear, B. Rottger, and H. Neddermeyer, Surf.Sci 280 (1993) 258.
- [11] F.H. Stillinger, and T.A. Weber, Phys. Rev. B31 (1985) 5262.
- [12] H. Balamane, T. Halicioglu, and W.A. Tiller, Phys. Rev. B46 (1992) 2250.
- [13] S. Song, M. Yoon, and S.G.J. Mochrie, Surf.Sci. 334 (1995) 153.
- [14] A.A. Baski, S.C. Erwin, and L.J. Whitman, Science 269 (1995) 1556.
- [15] W.Ranke, private communication.
- [16] J.L. Goldberg, X.-S. Wang, J. Wei, N.C. Bartelt, and E.D. Williams, J.Vac.Sci.Technol. A9(3) (1991) 1868.

第6章 表面構造相転移

第3章で述べた円筒穴内面に平坦な表面として現れた表面について、温度による表面構造の変化の観察を行なった。比較的多くの研究が行なわれている高指数表面である(113)表面と、本研究で初めて平坦な表面として現れることが見いだされた長い表面周期を持つ高指数表面である(5 5 12)[1,2]、(h h m)(m/h=1.4~1.5)表面[3,4]については特にウェハーを作製し、詳しい観察を行なった。6-1節で(113)表面、6-2節で(5 5 12)表面、6-3節で(h h m)表面でその結果について述べる。6-4節でその他の平坦な表面として観察された表面についての観察結果を述べる。

6-1 Si(113)表面

Fig.6-1に(a)約900°C、(b)約930°Cで撮影した、(113)表面のREM像とRHEED図形を示す。Fig.6-1の領域は、使用したウェハーの面方位が(113)方位から傾斜しているために、微斜面の領域になっている。このREM像とRHEED図形は、Fig.3-7に示したREM像やRHEED図形を撮影した時の電子線入射条件とは異なり、 $\langle 332 \rangle$ 方向の電子線入射の条件で撮影した。Fig.5-2に示したTED図形からもわかるように、(113)表面では $\langle 332 \rangle$ 方向の電子線入射条件の時に、RHEED図形の0次のLaueゾーンに沿って 3×1 表面再構成構造に対応する超格子反射が現れる。(a)のRHEED図形には、矢印で示したように、基本反射の間に超格子反射が現れている。この超格子反射は、 3×1 再構成構造に対応する超格子反射である。また(a)のREM像では、平坦な(113)表面のテラスが現れており、ステップバンドの像も明瞭に見える。約930°Cまで試料温度を上げると、(b)のRHEED図形に示すように、基本反射はまだ現れているが(a)で現れていた 3×1 再構成構造に対応する超格子反射が消失している。また(b)のREM像では、(a)のREM像で明瞭に見えていた平坦な(113)表面のテラスとステップバンドの像があまり明瞭に現れていない。よって、(113)表面では約930°Cで表面構造が 3×1 構造から 1×1 構造に変化したことがわかる。後で述べるように、(113)表面はこの温度でも粗い表面構造には変化していないと考えられるので、(b)のREM像で(113)表面の広いテラスが消失した理由は、この領域が微斜面の領域であるために、シングルステップが等間隔で密に配列したためと考えられる。これは、4-2-2節で示した(111)表面の $[11\bar{2}]$ ステップが現れている微斜面での変化と類似している。

TED観察によっても、この表面構造相転移を示す回折図形の変化が観察された。Fig.6-2に、約950°Cで撮影されたTED図形を示す。このTED図形とFig.5-2のTED図形を比較するとわかるように、このTED図形では 3×1 構造に対応する超格子反射が消失している。さらに、一部の基本反射も消失している。矢印で示した回折点は、バルクの3次元の逆格子点が0次のLaueゾーン上にある回折点である。基本反射の中でも、このような回折点や、バルクの3次元の逆格子点が0次のLaueゾーン近傍にある回折点だけが比較的強い強度を保っている。このTED図形からも、(113)表面の表面構造が、この温度で 3×1 構造から 1×1 構造に変化したことがわかる。また、一部の基本反射が消失している理由は、Fig.6-1のREM像と同様に、この領域が微斜面であるために表面構造が 1×1 構造に変化した時に(113)表面の広いテラスが

消失したためと考えられる。

Fig.6-3 に $\langle 110 \rangle$ 方向の電子線入射で(a)約 900°C 、(b)約 1030°C で撮影した(113)表面のREM像とRHEED図形を示す。この図の電子線入射方向は、Fig.6-1の電子線入射方向と直交している。上でも述べたように、 $\langle 110 \rangle$ 方向の電子線入射条件ではRHEED図形の0次のLaueゾーンに沿って 3×1 構造に対応する超格子反射は現れない。従って(a)のRHEED図形には、基本反射のみが現れている。また(a)のREM像には、平坦な(113)表面が現れており、ステップやステップバンドの像も明瞭に見られる。約 1030°C に試料温度を上げた後の(b)でも、RHEED図形には基本反射が0次のLaueゾーンに沿って周期的に現れており、(a)と比較してもあまり変化していない。REM像でも平坦な(113)表面が現れている。また、ステップがバンチングして大きなステップバンドを形成しているが、ステップバンドの像も明瞭に現れている。これらのことから、表面が 1×1 構造に変化した後の約 1030°C の温度でも、(113)面方位では平坦な表面が現れ、粗い表面構造には変化していないことがわかる。また微斜面では、(113)表面の広いテラスがなくなり、シングルステップが等間隔に密に配列する。また、この(b)のREM像は、Fig.4-3に示した約 1050°C から室温に急冷した(113)表面のREM像と類似したREM像になっている。

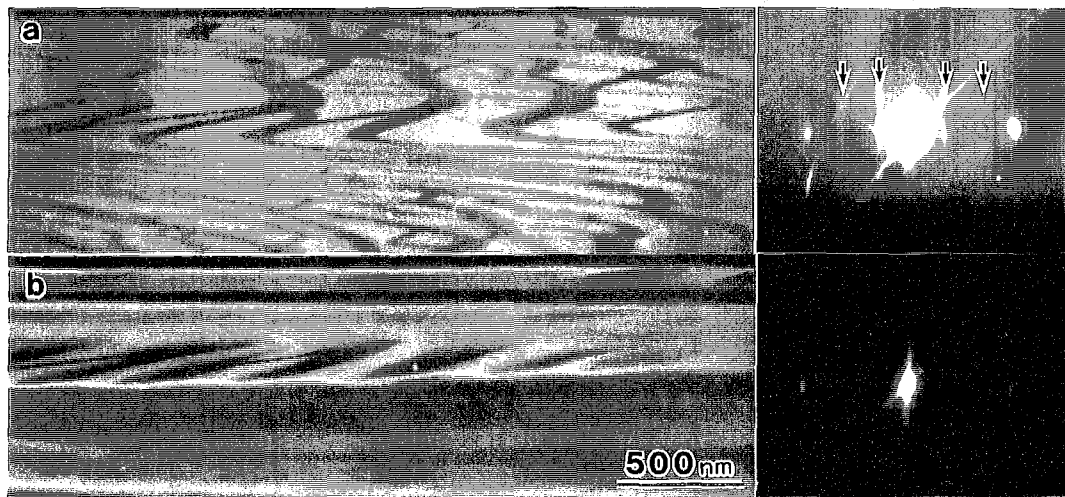


Fig.6-1 (a)約 900°C、(b)約 930°Cで撮影した(113)表面の REM 像と RHEED 図形。この領域は、微斜面になっている。電子線は<332>方向から入射した。(113)表面では、約 930°Cで表面構造が 3×1 構造から 1×1 構造に変化する。

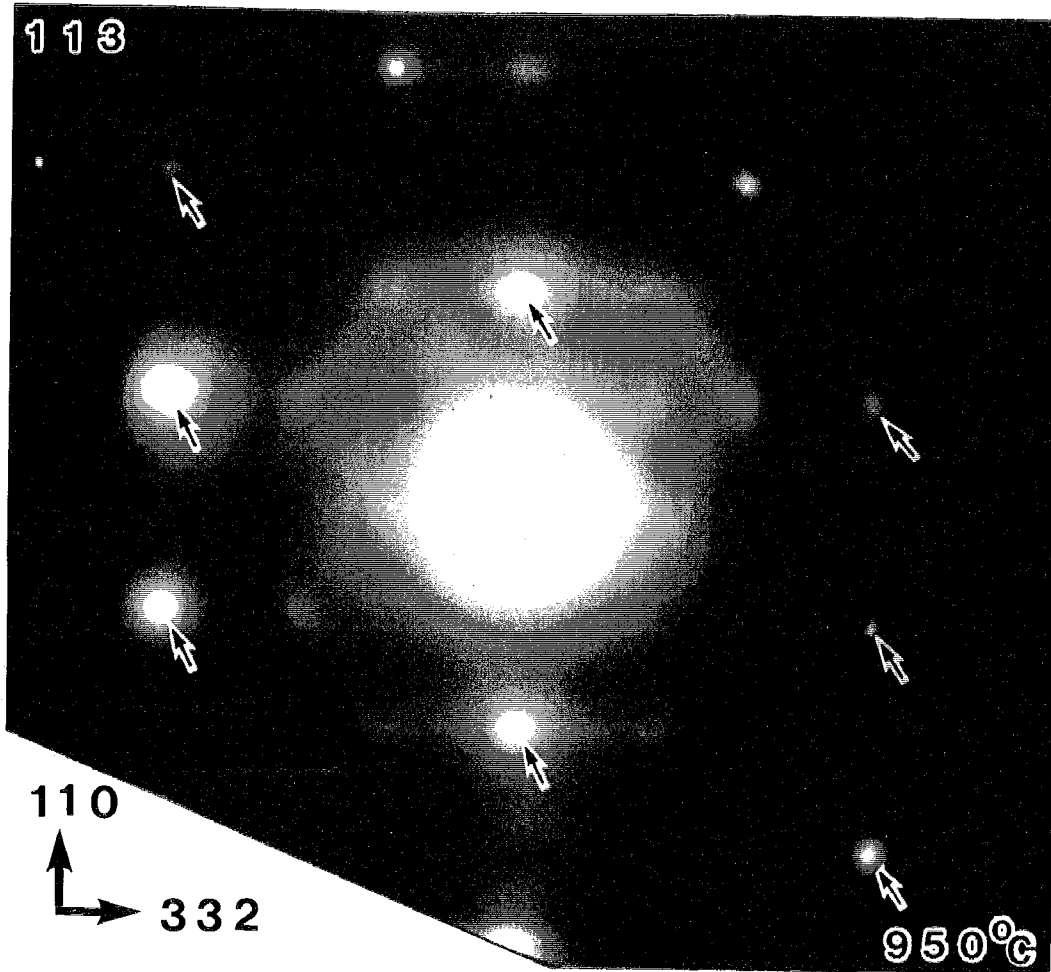


Fig.6-2 試料温度約 950°Cで撮影された TED 図形。この TED 図形では 3×1 構造に対応する超格子反射と一部の基本反射が消失している。矢印で示した回折点は、バルクの 3 次元の逆格子点が 0 次の Laue ゾーン上にある回折点である。このような回折点や、バルクの 3 次元の逆格子点が 0 次の Laue ゾーン近傍にある回折点だけが比較的強い強度を保っている。

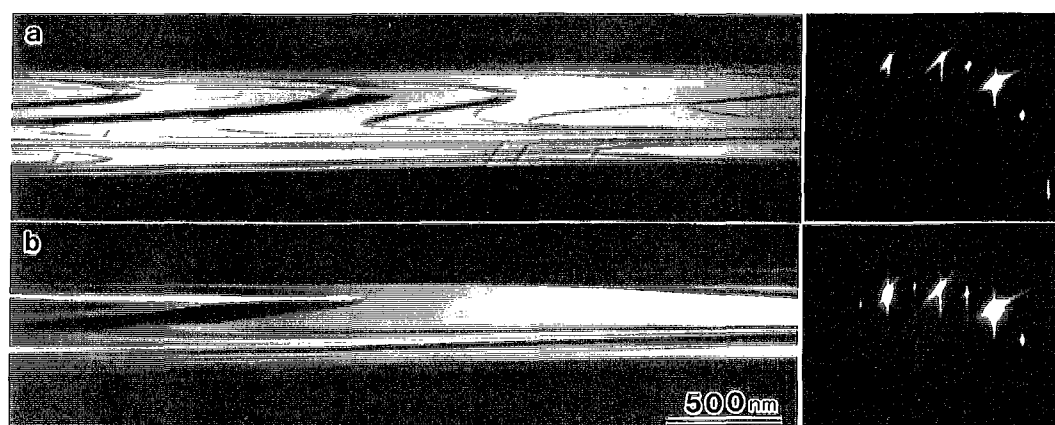


Fig.6-3 (a)約 900°C、(b)約 1030°Cで撮影した(113)表面の REM 像と RHEED 図形。電子線は<110>方向から入射した。(113)表面は、1×1 構造に変化している約 1030°Cの温度でも、粗い表面構造には変化していない。

6-2 Si(5 5 12)表面

(5 5 12)表面は、3-1 節でも述べたように(113)表面から $[3\bar{3}2]$ 方向に約 5.3° 傾斜した面方位にある。この(5 5 12)表面は、 $\langle 665 \rangle$ 方向に沿って約 5nm の長い表面周期を持ち、 $\langle 110 \rangle$ 方向に沿っては約 0.76nm のバルク断面の 2 倍の周期構造を持っている。室温における(5 5 12)表面の表面構造の観察結果は 5-2 節で述べた。そこでは、(5 5 12)表面上には多くの欠陥構造が存在していることも述べた。そのうちの約 5nm 周期の間隔が変化する欠陥構造については、(5 5 12)表面のステップ構造に起因した欠陥構造であることを 5-2 節で示した。その他にも、多くの吸着原子や空孔の欠陥が表面上に存在していることも述べた。この吸着原子は、約 250°C まで試料温度を増加させると表面上を拡散し始めることが観察された。

Fig.6-4 に約 250°C で撮影した STM の電流像を示す。(a)と(b)は連続した 2 回のスキャンでそれぞれ得られた像である。(5 5 12)表面の $\langle 665 \rangle$ 方向に沿った一周期の間隔を(a)の左下に矢頭と実線で示した。この一周期の間隔は、小さな矢印で示した 3 つの明るい列で構成されている。これらの列は、Fig.5-12 の STM 像で、矢印と矢頭で示した幅の異なる 3 つの輝点の列に対応していると考えられる。これらの STM 像に現れている表面上の多数の突起は、Fig.5-10 の STM 像に現れている吸着原子に対応している。(a)の STM 像の中央付近に大きな矢印で示した場所には吸着原子がない。しかし、(b)の大きな矢印で示した同じ場所には、吸着原子が現れている。また逆に、(a)の中間の大きさの矢印で示した場所には、吸着原子が現れている。しかし、(b)の同じ場所には吸着原子がない。これは、(a)、(b)の STM 像を撮った連続するスキャンの間に、大きな矢印の場所では、吸着原子が別の場所から拡散してきて、中間の矢印の場所では、吸着原子が別の場所に拡散して行ったことを示している。また、(a)の右上に小さな矢印で示したように線状のコントラストが表面上いろいろな場所で見えるが、この場所では、STM の短針がその場所を一回スキャンしているときだけその場所に吸着原子移動して存在し、前後のスキャンでは吸着原子が存在しなかった所である。

(5 5 12)表面で、さらに温度を上げると約 900°C 付近で、可逆的な表面構造相転移が起こることを見出した。Fig.6-5 に試料温度を約 900°C から 925°C までゆっくり昇温した時の表面構造相転移の過程を示す REM 像を示す。(a)では試料の温度は約 900°C である。(a)の REM 像には約 5nm の表面周期に対応する格子縞が現れている。また、5-2 節で述べたように格子縞の間隔が変化している場所は、(5 5 12)表面のステップの位置に対応している。この位置を(a)の REM 像に矢印をつけて示した。このステップがシングルステップか否かは不明である。少し昇温した(b)では、(a)で現れていた表面周期に対応する格子縞が見えなくなり、矢印で示したステップの形状がやや丸く変化する。さらに温度を上げ(c)になると、矢印で示したようにステップの形状はさらに丸く変化する。(d)になると、丸く変化したステップのコントラストが弱くなっていく。さらに昇温して(e)、(f)になると、ステップの像も消失してしまう。この(f)の温度は、(a)の温度より約 25°C 高い温度である。この表面構造相転移は可逆的で、降温時は(f)から(a)へ逆の過程をたどる。

Fig.6-6 に、Fig.6-5 の(a)、(c)、(f)の REM 像のそれぞれ対応する RHEED 図形を示す。(a)では、Fig.3-9(a)に示した(5 5 12)表面の RHEED 図形と同様な RHEED 図形が

現れている。矢印で示すように Laue ゾーンに沿って狭い間隔で並んでいる約 5nm の (5 5 12) 表面の周期を反映している回折点が見られる。また、温度を上げた時の (b) の RHEED 図形では、(a) で現れていた約 5nm の (5 5 12) 表面の周期を反映している回折点は、矢印で示してあるバルク構造からの回折点に比較的近い回折点以外は消失している。さらに温度を上げた (c) の RHEED 図形では、大きな矢印で示してあるようにさらにバルク構造の Bragg 条件に近い回折点だけが強い強度を保っている。この RHEED 図形で消失せずに残っている回折点は、5-2 節で述べた 0 次の Laue ゾーンに沿って 2 つ置きあるいは 3 つ置きに現れる強度の強い回折点である。また、降温時は (c) から (a) へ逆の過程をたどる。

Fig.6-5 の REM 像と Fig.6-6 の RHEED 図形の観察から、(5 5 12) 表面は 900°C 付近で可逆的な表面構造相転移をすることが示された。この表面構造相転移過程では温度を上げると表面が粗く変化している。また、表面が粗く変化した後の RHEED 図形では、バルクの Bragg 条件に近い回折点だけが強い強度を保っており、バックグラウンドの増加は認められなかった。これは、粗く変化した後の表面でも、原子はバルクの格子点に存在していることを示している。従って、この表面構造相転移はラフニング転移であると考えられる。この表面構造相転移については、(5 5 12) 表面の SPA-LEED (スポットプロファイル解析 LEED) 観察を行った際にも確認された。SPA-LEED 観察では、(5 5 12) 表面からの回折点が消滅した後でも、(113) 表面からの回折点は消失しなかった。Song 等 [5] は、本研究とは独立に、(113) 表面の微斜面において、907°C の温度で (5 5 12) 表面のファセットが消滅したことを報告している。本研究の結果は、この Song 等の結果と一致している。

Fig.6-7 に、この表面構造相転移を観察した STM 像を示す。(a) は 900°C 程度で撮られた電流像、(b) は (a) より数 10°C 高い温度で、サンプルバイアス -1.5V で撮られたトポグラフ像である。(a) の STM 像には左下に矢頭と実線で示したような間隔のコントラストが現れている。一方、(5 5 12) 表面の周期は、矢印と実線で示したように、STM 像に現れている縞の間隔の約 3 倍である。すなわち、この STM 像に小さな矢印で示した列は、Fig.6-4(a) の STM 像にも小さな矢印で示してある (5 5 12) 表面の約 1/3 の間隔のサブユニットである。Fig.6-4(a) の STM 像では、サブユニット 3 つ置きに黒い線の溝が入っているが、Fig.6-7(a) の STM 像ではこの溝は明瞭に識別できない。これは、表面構造が熱で揺らいでいるためであると思われる。(b) の STM 像では、(a) の STM 像で現れていた周期的なコントラストは消失している。

(5 5 12) 表面では、約 830°C の温度において通電方向によってステップの配列が変化する通電効果が現れたことを 4-4 節で述べた。この他にも、(5 5 12) 表面では、表面構造相転移温度以上の約 1200°C の温度で通電方向によって表面形態が変化する通電効果が現れる。Fig.6-8 に、約 1200°C の温度で加熱した時の通電方向が (a) $[6\bar{6}5]$ の時と (b) $[\bar{6}65]$ の時の表面の REM 像を示す。これら REM 像は、試料温度を約 700°C まで下げた後に撮られている。(a) で示したように $[6\bar{6}5]$ 方向に通電すると平坦な (5 5 12) 表面が現れる。表面上には上述した約 5nm の表面周期に対応する格子縞も現れている。しかし、(b) で示したように $[\bar{6}65]$ 方向に通電すると平坦な (5 5 12) 表面が現れない。この通電効果は可逆的で、通電方向を $[6\bar{6}5]$ から $[\bar{6}65]$ 方向に反転すると (a) から (b) へ、 $[\bar{6}65]$ から $[6\bar{6}5]$ 方向に反転すると (b) から (a) へ変化する。この表面形態の変化は通電

第6章

方向を反転させてから 30 分程度の時間で起こる。

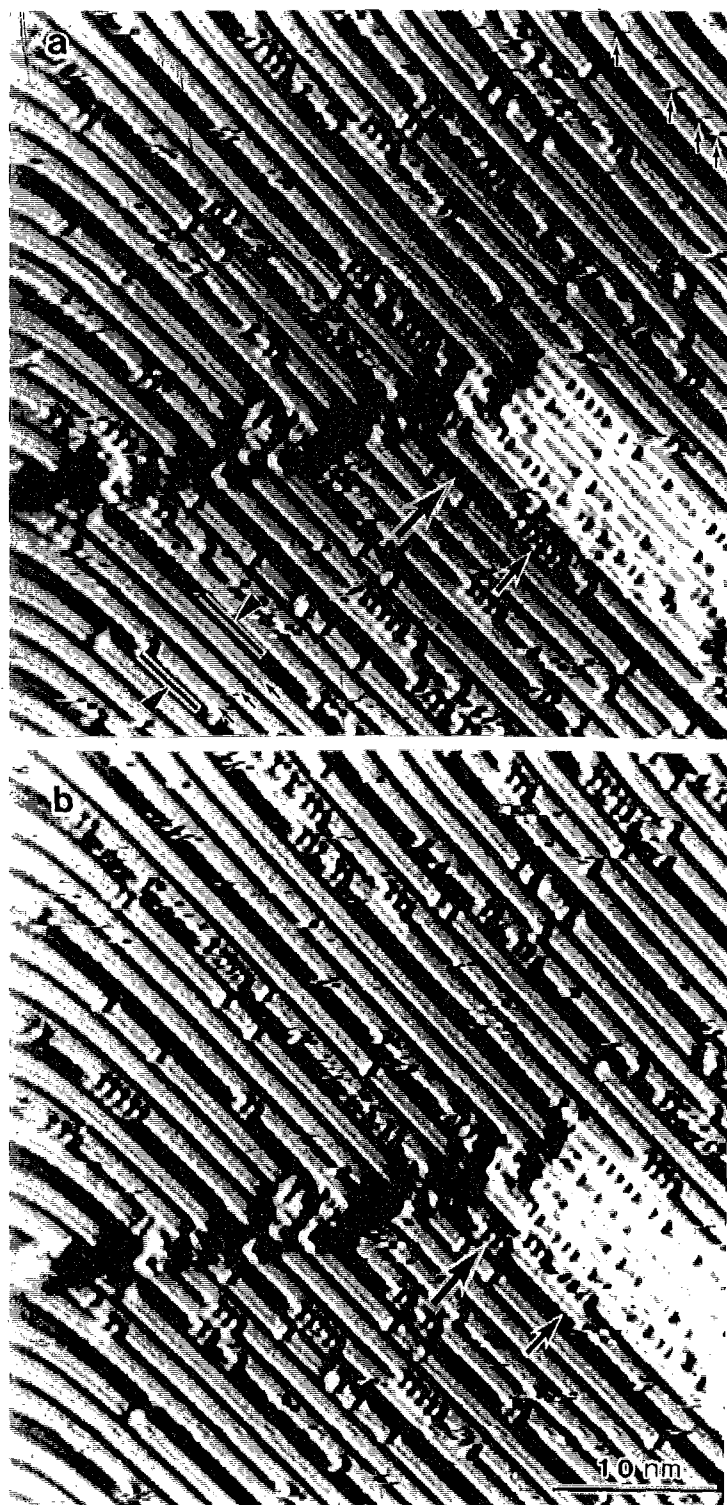


Fig.6-4 約 250°Cで撮影した(5 5 12)表面の STM の電流像。(a)と(b)は連続した 2 回のスキャンでそれぞれ得られた像である。これらの STM 像に現れている表面上の多数の突起は、表面上の吸着 Si 原子に対応している。(a)、(b)の STM 像の中央付近に大小の矢印で示したように、吸着原子は約 250°Cの温度で表面上を拡散しはじめる。

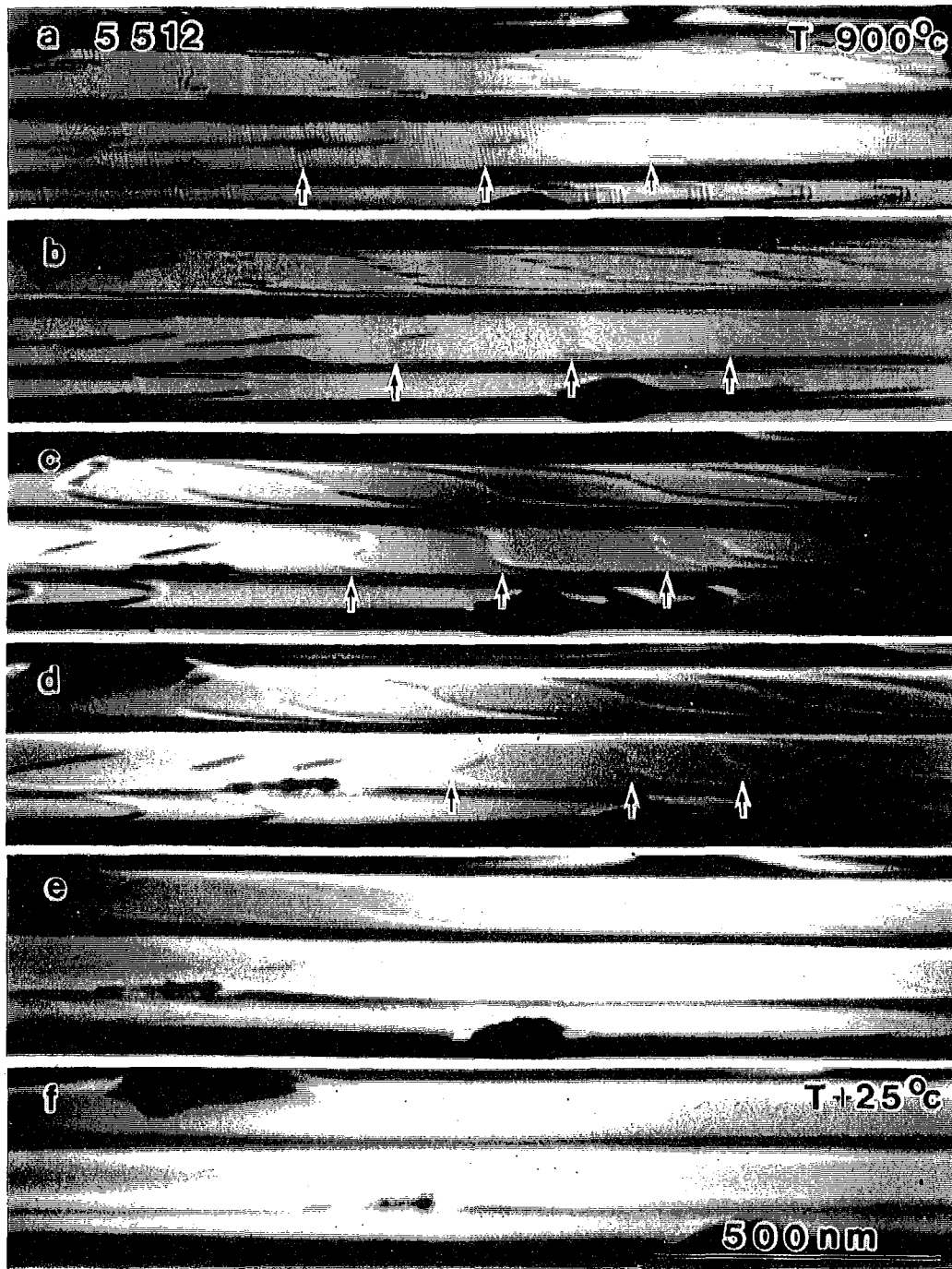


Fig.6-5 約 900°C付近で撮影した(5 5 12)表面の REM 像。試料温度を上げると(a)~(f)のように表面が変化し、表面構造相転移が起こる。この表面構造相転移は可逆的でラフニング転移であると考えられる。

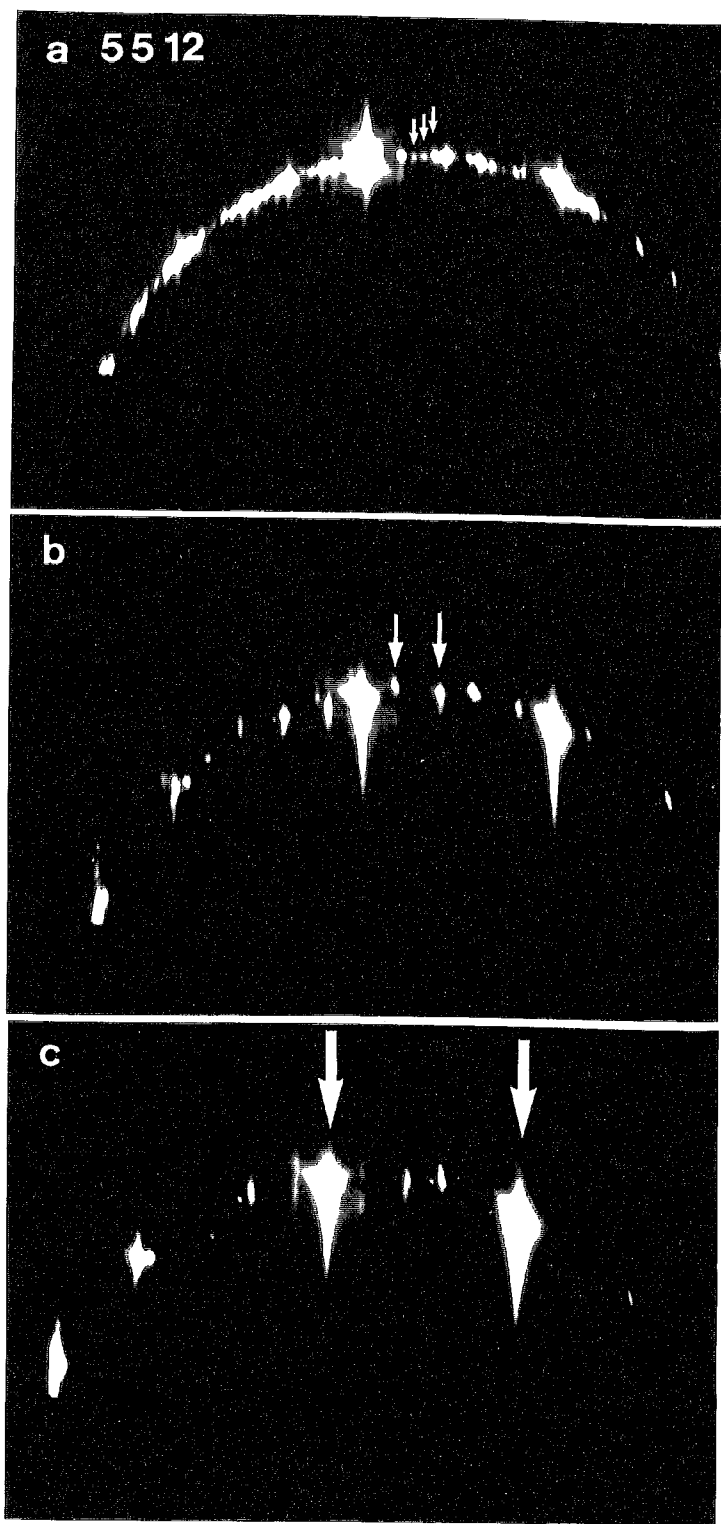


Fig.6-6 Fig.6-5 の(a)、(c)、(f)のREM像のそれぞれ対応する RHEED 図形。この RHEED 図形からも、試料温度を上げるとラフニング転移と考えられる表面構造相転移が起こることがわかる。

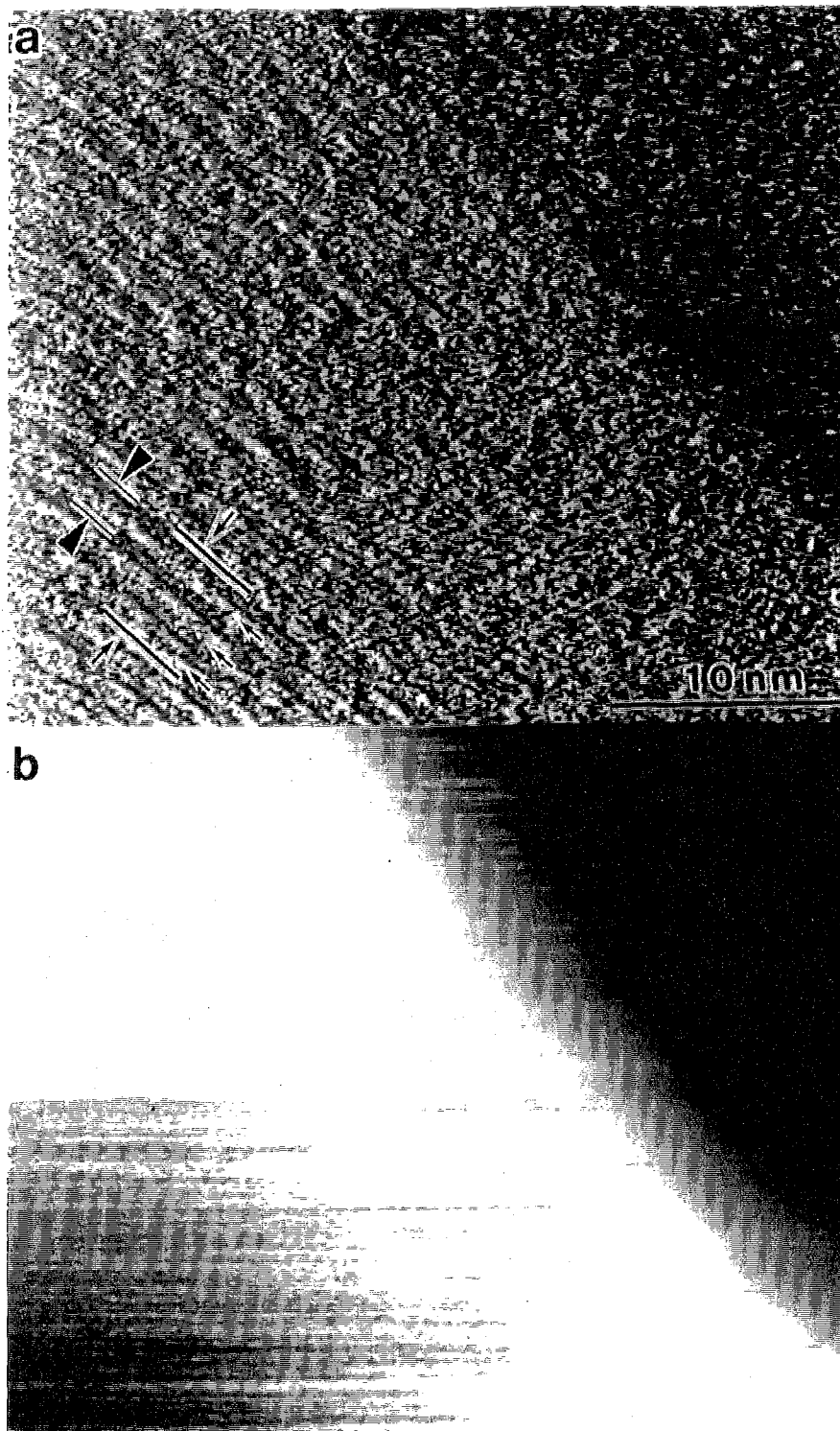


Fig.6-7 (5 5 12)表面の(a)900°C程度で撮られた電流像、(b)(a)より数 10°C高い温度でサンプルバイアス-1.5V で撮られたトポグラフ像。約 900°Cで、(a)の左下に矢頭と実泉で示した(5 5 12)表面の周期を示すコントラストが消失する。

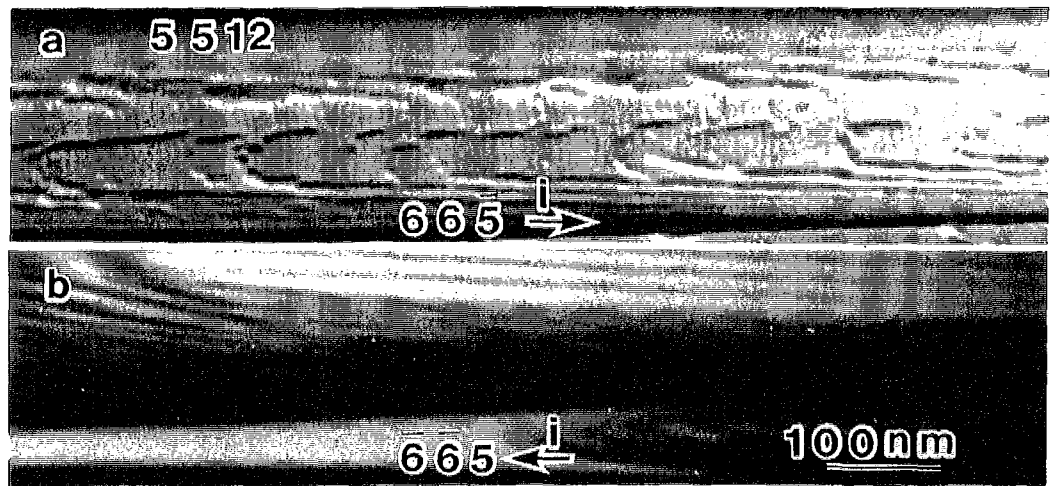


Fig.6-8 約 1200°Cに加熱した時の通電方向が(a)[665]の時と(b)[665]の時の(5 5 12)表面の REM 像。これら REM 像は、試料温度を約 700°Cまで下げた後に撮影した。 $[665]$ 方向に通電すると平坦な(5 5 12)表面が現れるが、 $[\bar{6}65]$ 方向に通電すると平坦な(5 5 12)表面が現れない。この通電効果は可逆的である。

6-3 Si(hhm)表面

(hhm)表面は、3-1節で述べたように(111)表面から、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ の方向に約 10.5° 傾斜した表面である。その表面上には変調周期構造が形成されており、表面の指数をきちんと定義することができない。5-3節では室温における(hhm)表面の表面構造モデルを提案した。

この(hhm)表面においても、(5 5 12)表面と同様に約 900°C の温度で表面構造相転移が可逆的に起こることを見いだした。Fig.6-9に試料温度を約 900°C から 920°C までゆっくりと昇温した時の表面構造相転移過程のREM像を示す。(a)では試料の温度は約 900°C である。(a)のREM像には約5nmの表面周期に対応する格子縞が現れている。この領域の表面は、Fig.3-15のREM像に現れているような変調構造をあまり示していない。また、ステップの位置を矢印で示した。このステップがシングルステップか否かは不明である。少し昇温した(b)では、矢印で示したステップの形状がやや丸く変化する。温度を上げて(c)、(d)になると、矢印で示したようにステップの形状はさらに丸く変化する。さらに温度を上げて(e)になると、ステップの像が消失してしまふ。しかし、(5 5 12)表面と異なり、ステップの像が消失した後でも大きな矢印で示したように所々に約5nmの表面周期に対応する格子縞が残っている。さらに温度を上げて(f)になると、この所々に現れていた約5nmの表面周期に対応する格子縞も消失する。(f)の温度は、(a)の温度より約 20°C 高い温度である。この表面構造相転移は可逆的で、降温時は(f)から(a)へ逆の過程をたどる。

Fig.6-10に、Fig.6-9の(a)、(d)、(f)のREM像にそれぞれ対応するRHEED図形を示す。(a)では、Fig.3-14に示した(hhm)表面のRHEED図形と同様なRHEED図形が現れている。約5nmの(hhm)表面の周期を反映しているLaueゾーンに沿って狭い間隔で並んでいる回折点が見られる。温度を上げた時の(b)のRHEED図形では、(a)で現れていた約5nmの(hhm)表面の周期を反映している回折点のうち矢印で示した付近のものが消失している。さらに温度を上げた時の(c)のRHEED図形では、大きな矢印で示してあるようにバルクのBragg条件に近い回折点だけが残って観察される。また、降温時は(c)から(a)へ逆の過程をたどる。

Fig.6-9のREM像とFig.6-10のRHEED図形の観察から、(hhm)表面も(5 5 12)表面と同様に 900°C 付近で可逆的な構造相転移をすることが示された。この表面構造相転移過程も、温度を上げると表面が粗く変化している。また、表面が粗く変化した後のRHEED図形では、バルクのBragg条件に近い回折点だけが強い強度を保っており、バックグラウンドの増加は認められなかった。これは、粗く変化した後の表面でも、原子はバルクの格子点に存在していることを示している。従って、この表面構造相転移は(5 5 12)表面の場合と同様にラフニング転移であると考えられる。

(hhm)表面でも(5 5 12)表面と同様に、約 1200°C の温度で、電流方向によって表面形態が変化する可逆的な通電効果が観察された。Fig.6-11に、約 1200°C の温度で(a) $[\bar{m}m\bar{2}h]$ と(b) $[\bar{m}\bar{m}2h]$ の方向に通電加熱した後、約 700°C まで試料温度を下げて撮影したREM像を示す。(a)、(b)にそれぞれ示したように通電方向に依存して平坦な(hhm)表面が現れたり、現れなかったりする。この表面形態の変化は通電方向を反転させてから30分程度の時間で起こる。

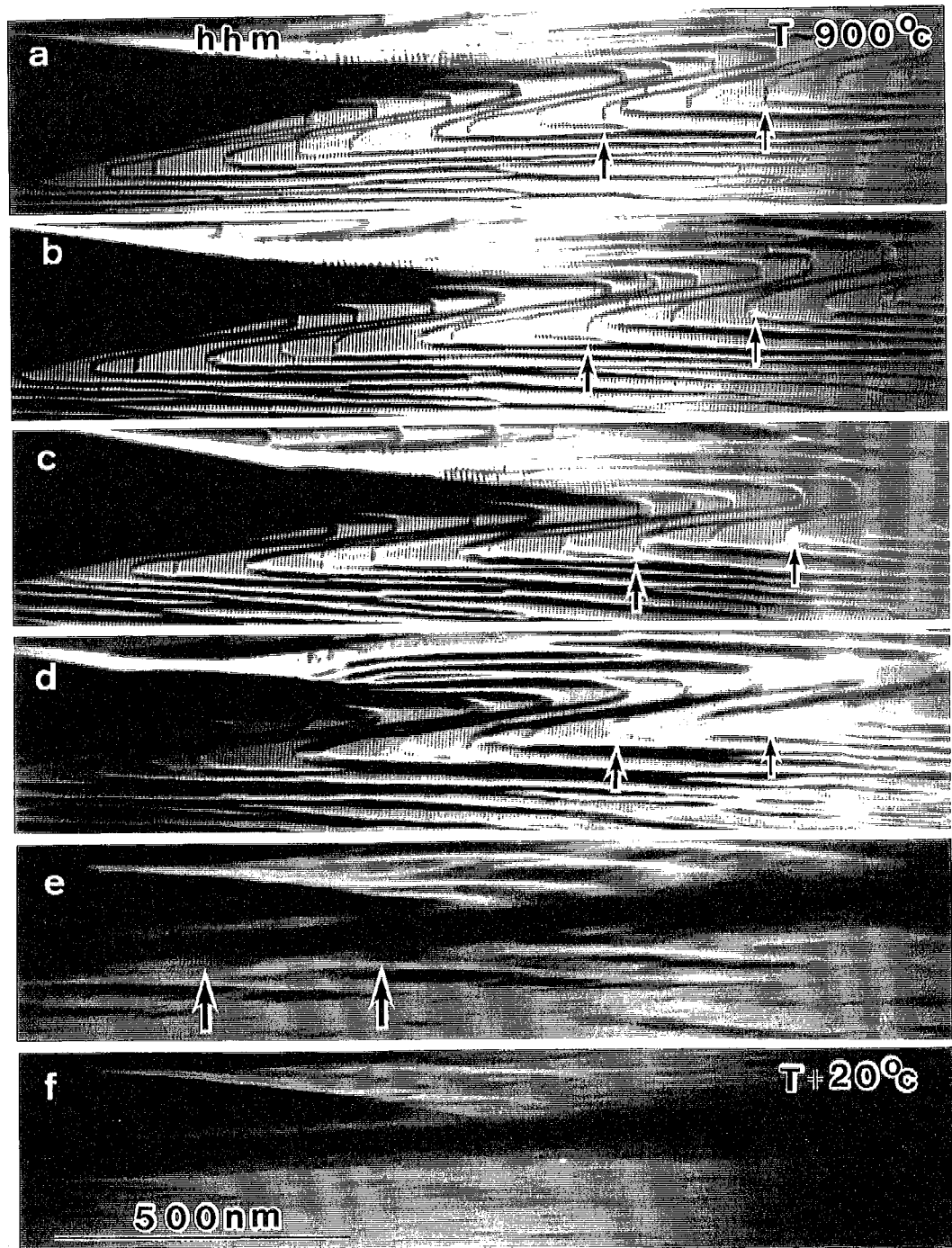


Fig.6-9 約 900°C付近で撮影した(h h m)表面の REM 像。試料温度を上げると(a)~(f)のように表面が変化し、表面構造相転移が起こる。この表面構造相転移も可逆的で(5 5 12)表面と同様にラフニング転移であると考えられる。

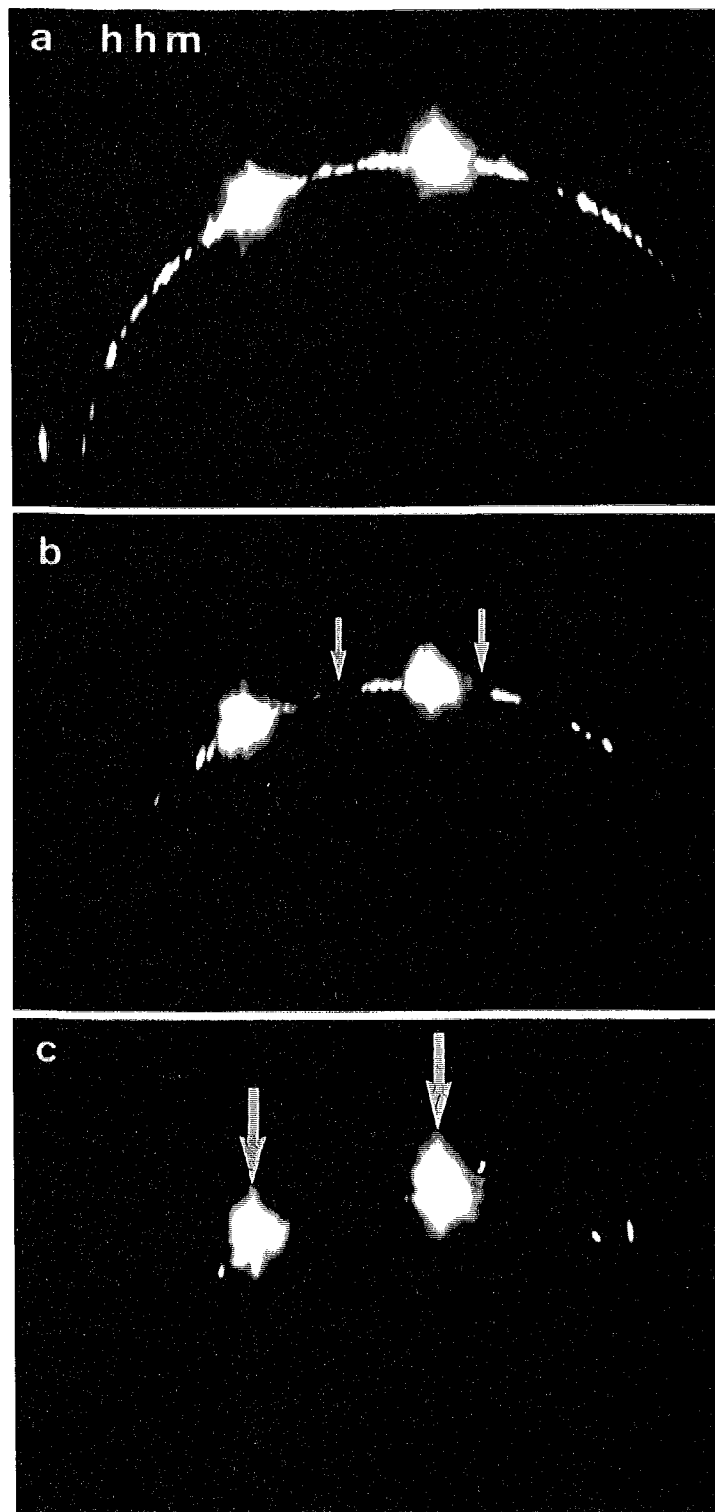


Fig.6-10 Fig.6-9 の(a)、(d)、(f)のREM 像のそれぞれ対応する RHEED 図形。(5 5 12) 表面の場合と同様に、この RHEED 図形もラフニング転移が起きていることを示している。

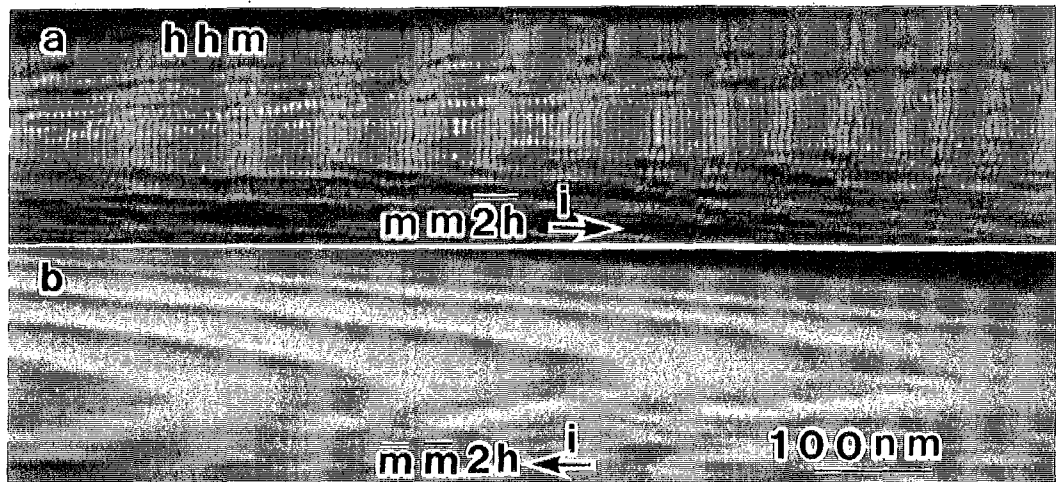


Fig.6-11 約 1200°Cに加熱した時の通電方向が(a) $[mm\bar{2}h]$ の時と(b) $[m\bar{2}h]$ の時の(hkm)表面の REM 像。この REM 像から、(hkm)表面でも(5512)表面と同様に、通電方向に依存して平坦な(hkm)表面が現れたり、現れなかったりする通電効果があることがわかる。

6-4 その他の安定表面、準安定表面

3-1 節で述べた 17 個の指数の表面のうち、 α 、 β 表面と、平坦な表面としてはあまり観察されない(115)、(337)、(7717)、(112)表面、広い温度範囲で表面構造が既に良く知られている低指数表面の(001)、(111)、(110)表面を除いた 8 個の表面について、表面構造の温度変化を調べた。また、 $\langle 001 \rangle$ 晶帯軸表面で、平坦な表面として現れた唯一の高指数表面である(320)表面についても、表面構造の温度変化を調べた。

Fig.6-12 に、(a)、(b)、(c)の順にそれぞれ、室温、約 930°C、約 1000°Cの試料温度で撮影した(119)表面の REM 像と RHEED 図形を示す。(a)の RHEED 図形には、Fig.3-3 の RHEED 図形と同様に、0 次の Laue ゾーンに沿って周期的に基本反射のみ現れているが、超格子反射は現れていない。従って、(119)表面は室温においても $\langle 992 \rangle$ 方向に沿って 1 倍周期の表面構造をしていることがわかる。REM 像には、矢印で示したところに弱いコントラストではあるがステップの像が観察され、(119)表面は平坦な表面となって現れていることがわかる。約 930°Cまで試料温度を増加させても、(b)に示すように、一部消失してはいるものの、RHEED 図形には(119)表面の周期を示すストリークが現れている。すなわち、表面上にはまだ(119)表面の周期構造が残っている。また(b)の REM 像では、(a)の REM 像に現れていたステップの像が現れていないが、これはステップが熱で揺らいでいるためであると考えられる。(c)に示すように、約 1000°Cまで試料温度を上げると、RHEED 図形には(119)表面の周期を示すストリークがほとんど現れなくなる。しかし、バルク構造の Bragg 条件に近い回折点はまだ強い強度を保っている。従って、(119)表面は、約 1000°Cで、(001)表面のステップが規則的に並んだ平坦な表面から粗い表面に表面構造が変化する。

Fig.6-13 に、(a)、(b)、(c)の順にそれぞれ、室温、約 850°C、約 880°Cの試料温度で撮影した(117)表面の REM 像と RHEED 図形を示す。(a)の RHEED 図形には、Fig.3-4 の RHEED 図形と同様に、0 次の Laue ゾーンに沿って周期的に回折点が現れている。この RHEED 図形にも基本反射のみが現れており、超格子反射は現れていない。従って、(117)表面も室温において $\langle 772 \rangle$ 方向に沿って 1 倍周期の表面構造をしていることがわかる。また、REM 像には、矢印で示すように、ステップの像が明瞭ではないがかすかに現れている。また、室温で(117)表面のステップの像が明瞭に現れている REM 像も得られている。従って、(117)表面も平坦な表面になって現れていることがわかる。約 850°Cまで試料温度を増加させても、(b)に示すように、RHEED 図形には(117)表面の周期を示すストリークが現れている。よって、表面上にはまだ(117)表面の周期構造が残っている。また(b)の REM 像では、(a)の REM 像に現れていたステップの像が現れていない。これは、(119)表面の場合と同様に表面上のステップが熱で揺らいでいるためであると考えられる。(c)に示すように、約 880°Cまで試料温度を増加させると、RHEED 図形には(117)表面の周期を示すストリークがほとんど現れなくなる。しかし、バルク構造の Bragg 条件に近い回折点はまだ強い強度を保っている。従って、(117)表面は、約 880°Cで平坦な表面から粗い表面に表面構造が変化する。

Fig.6-14 に、(a)、(b)、(c)の順にそれぞれ、室温、約 750°C、約 780°Cの試料温度で撮影した(114)表面の REM 像と RHEED 図形を示す。(a)の RHEED 図形には、Fig.3-6 の RHEED 図形と同様に、0 次の Laue ゾーンに沿って周期的に回折点が現れている。

この RHEED 図形にも基本反射のみ現れており、超格子反射は現れていない。従って、(114)表面も室温において $\langle 221 \rangle$ 方向に沿って1倍周期の表面構造をしている。また、REM 像から、矢印で示したところにステップの像が明瞭に観察され、平坦な表面が現れていることがわかる。約 750°Cまで試料温度を増加させても、(b)に示すように、RHEED 図形には、(114)表面の周期を示すストリークが現れている。これより、表面上にはまだ(114)表面の周期構造が残っていることがわかる。また(b)の REM 像にも、矢印で示したように、かすかにステップの像が現れている。この REM 像で観察されている明るい平坦な表面は(113)表面である。(c)に示すように、約 780°Cまで試料温度を増加させると、RHEED 図形には(114)表面の周期を示すストリークがほとんど現れなくなる。しかし、バルク構造の Bragg 条件に近い回折点はまだ強い強度を保っている。従って、(114)表面は、約 780°Cで平坦な表面から粗い表面に表面構造が変化する。また、(113)表面はこの温度でも平坦性を保っている。Song 等は、本研究とは独立に、861°C以下の温度では(113)表面の微斜面に(114)表面が形成されていたと報告[6]している。本研究の結果は、(114)表面は約 780°Cで粗い表面に変化したので、Song 等の結果とは温度に違いがある。

Fig.6-15 に、(a)、(b)、(c)の順にそれぞれ、室温、約 790°C、約 805°Cの試料温度で撮影した(331)表面の REM 像と RHEED 図形を示す。(a)の RHEED 図形には、Fig.3-17 の RHEED 図形と同様に、0 次の Laue ゾーンに沿って周期的に回折点が現れている。この RHEED 図形には基本反射のみ現れており、超格子反射は現れていない。この時には Fig.3-18、Fig.3-19 に示したような高次の Laue ゾーンの超格子反射も見えていない。REM 像から、矢印で示したところにステップもしくはステップバンドの像が明瞭に観察され、(331)表面も平坦な表面が現れていることがわかる。約 790°Cまで試料温度を上げて、(b)に示すように、RHEED 図形には、(331)表面の周期を示すストリークが現れている。よって、(331)表面はまだ平坦な表面として残っている。また(b)の REM 像にも、矢印で示したように、ステップバンドの像が現れている。しかし、(b)の REM 像を(a)と比較すると、ステップバンドの像は、熱揺らぎのために明瞭には現れていない。(c)に示すように、約 805°Cまで試料温度を上げると、RHEED 図形には(331)表面の周期を示すストリークが現れなくなる。バルク構造の Bragg 条件に近い回折点のみが強い強度を保っている。従って、(331)表面は、約 805°Cで平坦な表面から粗い表面に表面構造が変化する。REM 像では、ステップバンドの像が、さらに熱揺らぎのためにぼやけている。この相転移温度は、これまでに報告[7-9]されている(331)表面がラフニングを起こす温度約 810°Cともほぼ一致している。

Fig.6-16 に、(a)、(b)、(c)の順にそれぞれ、室温、約 805°C、約 820°Cの試料温度で撮影した(551)表面の REM 像と RHEED 図形を示す。(a)の RHEED 図形には、Fig.3-20 の RHEED 図形と同様に、透過電子回折図形と類似した回折図形が現れている。従って、表面上には3次元的な凹凸が形成されていると考えられる。また、REM 像にも、同様に3次元的な凹凸が形成されているようなコントラストが現れている。約 805°Cまで試料温度を上げて、(b)に示すように、RHEED 図形には、依然として透過電子回折図形と類似した回折図形が現れている。また、REM 像にも、3次元的な凹凸によると考えられるコントラストが現れている。(c)に示すように、約 820°Cまで試料温度を上げると、RHEED 図形は、透過電子回折図形と類似した回折図形から、0 次の Laue ゾーンに沿って回折点が配列した回折図形に変化する。また、この時に

バルク構造の Bragg 条件に近い回折点だけが強い強度を保っている。従って、(551) 表面は、約 820°C で、表面上に 3 次元的な凹凸が消失すると同時に、平坦な表面から粗い表面に表面構造が変化する。

Fig.6-17 に、(a)、(b)、(c)の順にそれぞれ、室温、約 750°C、約 770°Cの試料温度で撮影した(320)表面の REM 像と RHEED 図形を示す。(a)の RHEED 図形には、0 次の Laue ゾーンに沿って周期的に基本反射が現れているが、超格子反射は現れていない。従って、(320)表面は室温においても<230>方向に沿って 1 倍周期の表面構造をしていることがわかる。REM 像には、細かいコントラストが現れておりステップの像は見られない。これは、(320)表面のテラスのサイズが小さいためと思われる。約 750°C まで試料温度を上げても、(b)に示すように、RHEED 図形には、(320)表面の周期を示すストリークが現れている。これより、表面上にはまだ平坦な(320)表面が現れていると考えられる。また(b)の REM 像では、ステップがバンチングして形成されたステップバンドの像が現れている。(c)に示すように、約 770°Cまで試料温度を上げると、RHEED 図形には(320)表面の周期を示すストリークが現れなくなる。しかし、バルク構造の Bragg 条件に近い回折点はまだ強い強度を保っている。また、REM 像でも、(b)で現れていたステップバンドの像が消失している。従って、(320)表面は、約 770°Cで平坦な表面から粗い表面に表面構造が変化する。

第 6 章で述べた各高指数表面で表面構造が粗い構造に変化する温度の一覧を、Table6-1 にまとめた。

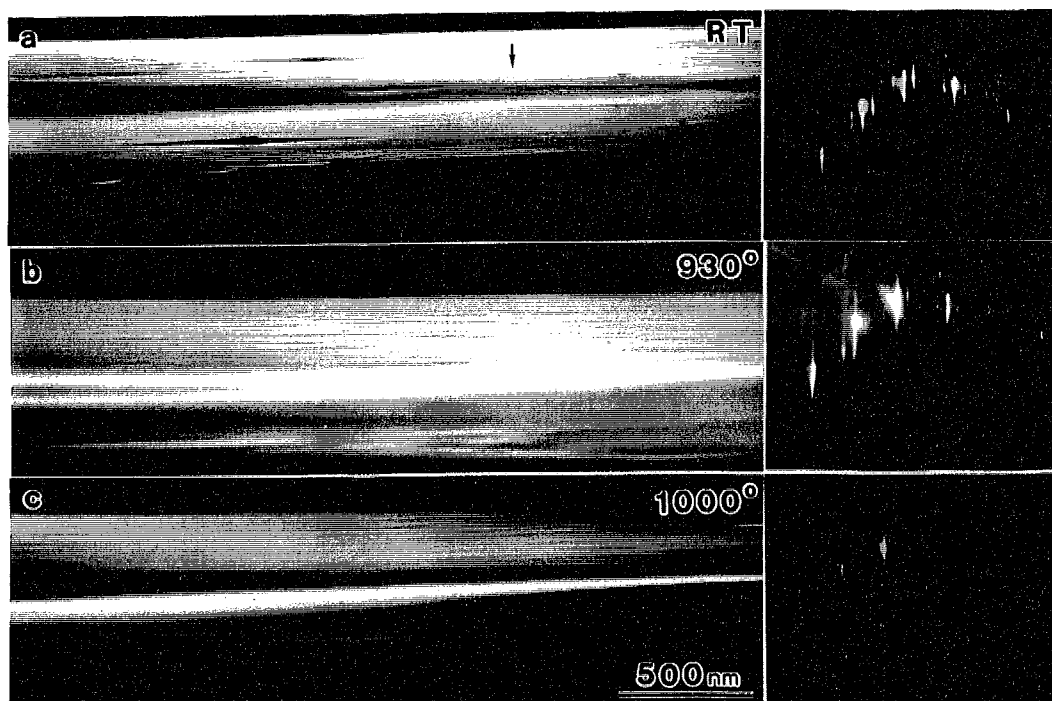


Fig.6-12 (a)、(b)、(c)の順にそれぞれ、室温、約 930°C、約 1000°Cの試料温度で撮影した(119)表面の REM 像と RHEED 図形。(119)表面は、約 1000°Cで平坦な表面から粗い表面に表面構造が変化する。

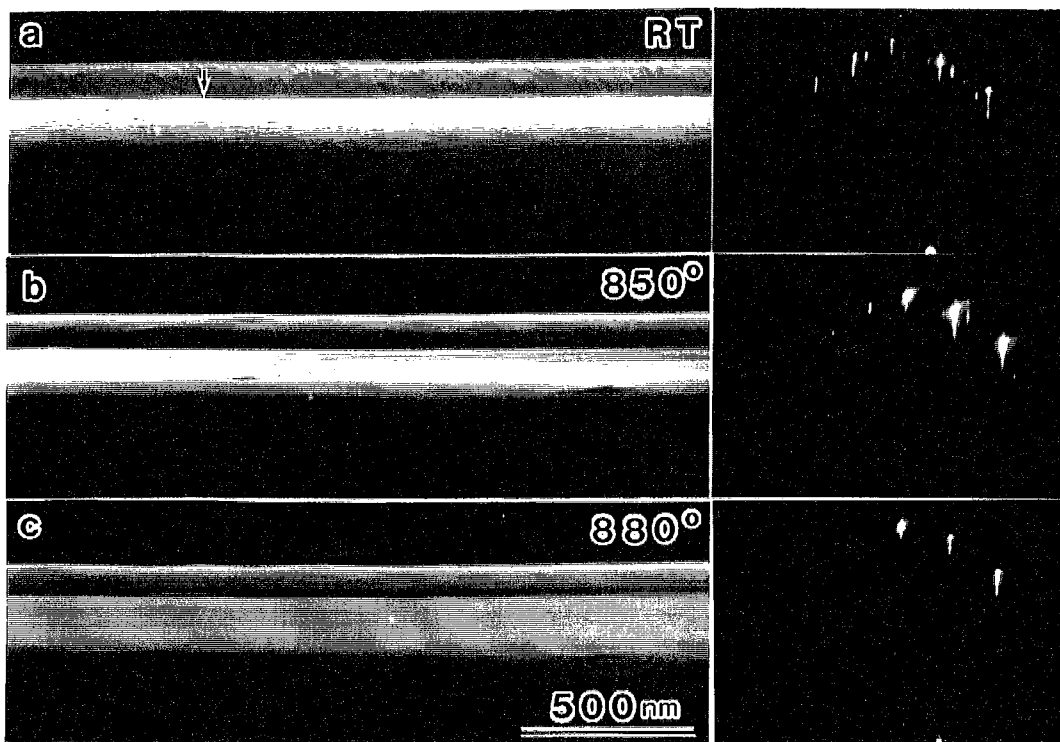


Fig.6-13 (a)、(b)、(c)の順にそれぞれ、室温、約 850°C、約 880°Cの試料温度で撮影した(117)表面のREM像とRHEED図形。(117)表面は、約 880°Cで平坦な表面から粗い表面に表面構造が変化する。

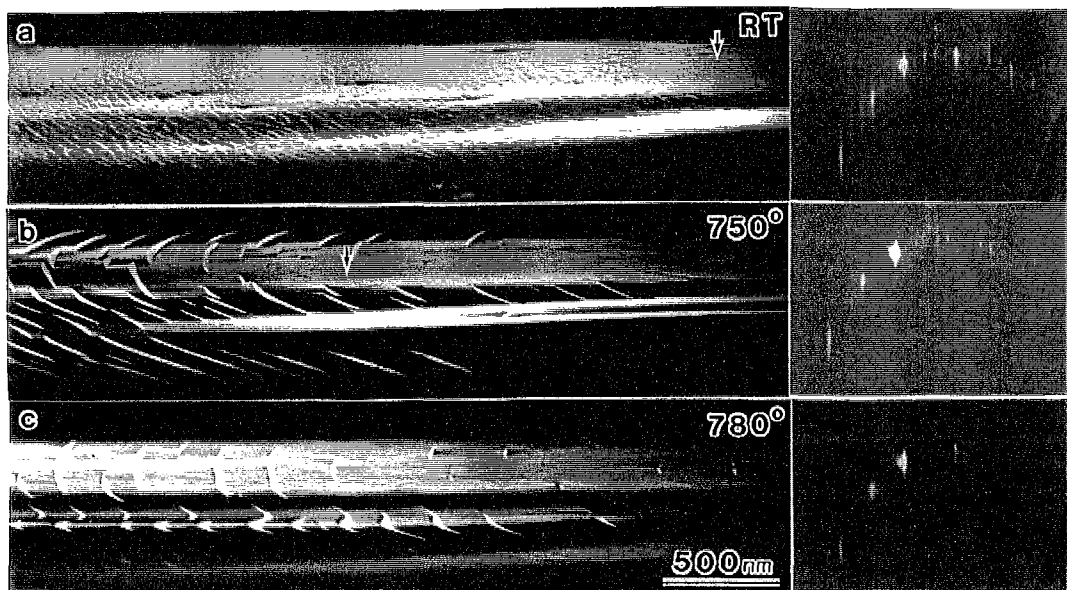


Fig.6-14 (a)、(b)、(c)の順にそれぞれ、室温、約 750°C、約 780°Cの試料温度で撮影した(114)表面のREM像とRHEED図形。(b)、(c)のREM像に現れている明るい平坦な表面は(113)表面である。(114)表面は、約 780°Cで平坦な表面から粗い表面に表面構造が変化する。また、(113)表面はこの温度でも平坦性を保っている。

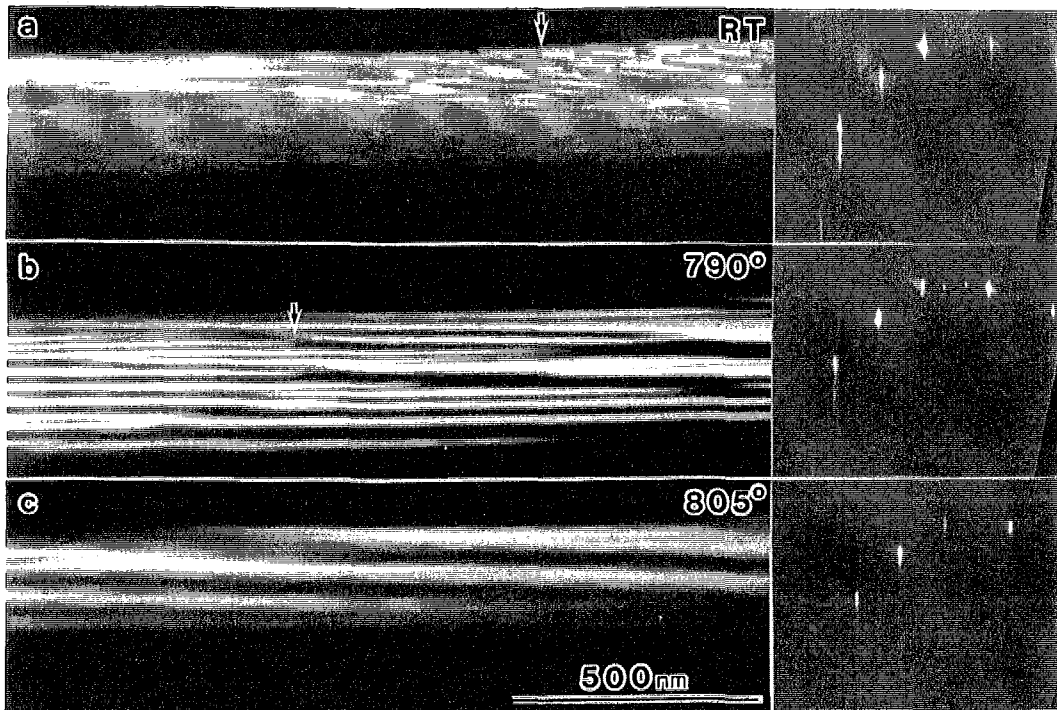


Fig.6-15 (a)、(b)、(c)の順にそれぞれ、室温、約 790°C、約 805°Cの試料温度で撮影した(331)表面のREM像とRHEED図形。(331)表面は、約 805°Cで平坦な表面から粗い表面に表面構造が変化する。

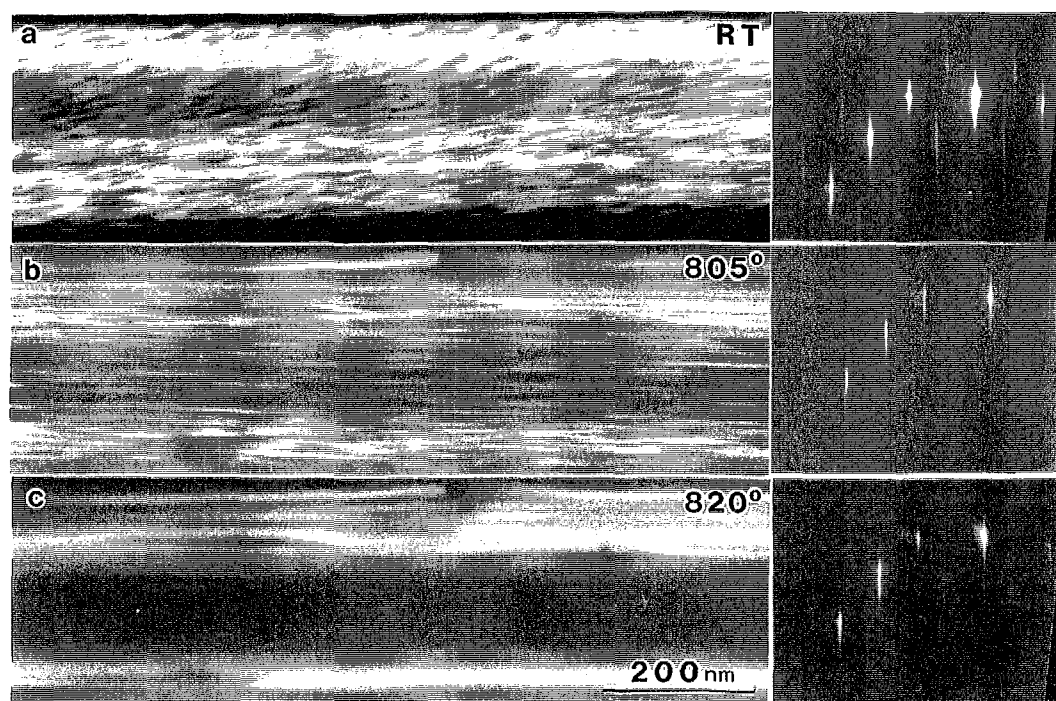


Fig.6-16 (a)、(b)、(c)の順にそれぞれ、室温、約 805°C、約 820°Cの試料温度で撮影した(551)表面の REM 像と RHEED 図形を示す。(551)表面の上には 3 次元的な凹凸が形成されているが、約 820°Cで、表面上に 3 次元的な凹凸が消失すると同時に、平坦な表面から粗い表面に表面構造が変化する。

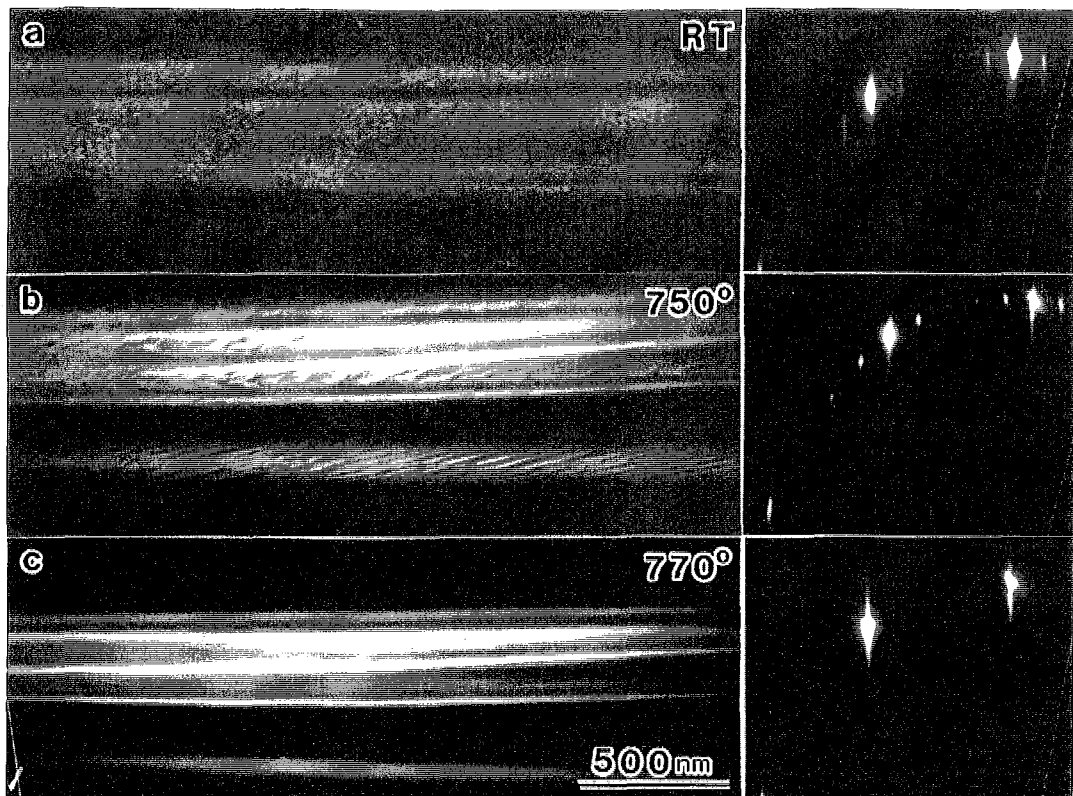


Fig.6-17 (a)、(b)、(c)の順にそれぞれ、室温、約 750°C、約 770°Cの試料温度で撮影した(320)表面のREM像とRHEED図形。(320)表面は、約 770°Cで平坦な表面から粗い表面に表面構造が変化する。

	roughening temperature
(119)	1000°C
(117)	880°C
(114)	780°C
(113)	> 1030°C
(5 5 12)	900°C
(hhm)	900°C
(331)	805°C
(551)	820°C
(320)	770°C

Table6-1 各高指数表面のラフニング転移温度。

6-5 第6章のまとめと考察

第6章では、第3章で述べた円筒穴内面で平坦な表面として現れた高指数表面について、表面構造の温度変化の観察を行なった。

6-1節では(113)表面での結果について述べた。(113)表面では約930°Cで表面構造が3×1構造から1×1構造に変化を起こした。1-3節で述べたように、これまでの研究では、3×1構造から1×1構造への相転移温度は、各研究グループにより、LEED観察で577°C[10]、600°C[11]、656°C[12]、X線回折で673±40°C[6]であるという報告がそれぞれなされている。これらの報告と比較すると、本研究ではかなり高温まで再構成構造が残っている結果になっている。しかし、これまでの研究でも、この表面構造相転移では、相転移温度で超格子反射の強度が減少した後でも0にはならず、さらに高温まで強度が残っていることが報告されている。特にYong等の報告[13]では、900°C近くまでLEED図形で3×1構造に対応する超格子反射の強度が残っていることが示されている。これまでの研究では、超格子反射の強度が減少する約600~700°Cの点を相転移温度としていることに対して、本研究ではさらに高温の3×1構造に対応する超格子反射が消失する温度を相転移温度としているために違いが生じたものと考えられる。また、1×1構造に変化した後の約1030°Cの温度でも、(113)方位では平坦な表面が観察され、粗い表面構造には変化しない。これは、(113)表面のTED試料作製過程で、薄膜化の際の高温での昇華アニールでも表面が凹凸にならなかったことと矛盾しない。よって、(113)表面は、かなり高温まで表面が平坦になっている安定な表面であると考えられる。

6-2節では(5512)表面での結果について述べた。5-2節で述べたように(5512)表面では、表面上に多くの吸着Si原子が存在しているが、これらの吸着原子は約250°Cの温度で、表面上を拡散しはじめた。

約900°Cの温度では、可逆的な表面構造相転移が起こることを見出した。この表面構造相転移は昇温すると表面が粗く変化することを示し、ラフニング転移であると考えられる。Song等[5]が(113)表面の微斜面において、907°Cの温度で(5512)表面のファセットが消失したことを本研究と独立に報告しているが、この結果は、Song等の結果と一致している。

また、(5512)表面では、約1200°Cの温度で、通電方向によって表面形態が変化する通電効果が現れることを見出した。この温度で $[66\bar{5}]$ 方向に通電すると平坦な(5512)表面が形成されるが、逆方向に通電すると平坦な(5512)表面が形成されない。この通電効果は可逆的である。この通電効果は、(5512)表面は熱平衡形状で平坦な表面として現れる安定な表面ではなく、 γ プロットの局所的なカスプに対応する準安定表面である可能性を示している。

6-3節では(hhm)表面での結果について述べた。(hhm)表面でも、約900°Cの温度で、可逆的な表面構造相転移が起こることを見出した。この表面構造相転移は昇温すると表面が粗く変化することを示し、(5512)表面と同様にラフニング転移であると考えられる。また、(hhm)表面でも、約1200°Cの温度で、通電方向に依存して表面形

態が平坦と凹凸の間で変化する通電効果が現れた。この通電効果は、(hnm)表面も熱平衡形状で平坦な表面として現れる安定な表面ではなく、 γ プロットの局所的なカuspに対応する準安定表面である可能性を示している。

6-4節では、その他の高指数表面での結果について述べた。それぞれ(119)、(117)、(114)、(331)、(551)、(320)表面で、表面構造が粗い表面構造に変化する構造相転移(ラフニング転移)が起こることを見出した。これらの結果は、(113)、(5512)、(hnm)表面での結果も含めて Table6-1 にまとめて示した。Table6-1 では、安定な表面である(113)表面や、安定な(001)表面に近い面方位を持つ(119)表面を除いて、相転移温度が 800~900°C程度であることが注目される。(111)表面の 7×7、1×1 表面構造相転移温度や、(113)表面の 3×1、1×1 表面構造相転移温度もこの温度領域にある。高指数表面におけるステップエッジやテラス上の原子の結合状態は、一般的にダングリングボンドを一つ残してその他の 3 つのボンドが他の原子と結合し、歪んだ四面体の形をしている場合が多いと考えられる。従って、これらの高指数表面はほぼ類似した温度で表面構造相転移すると考えられる。

Table6-1 より、(119)、(117)、(114)表面までの間は、ラフニング転移温度が連続的に減少している。(001)表面のラフニング転移温度は、約 1200°Cと報告[14]されているので、(001)も含めて(114)表面までの間では、単調にラフニング転移温度が減少している。また、(119)、(117)、(114)表面は、(001)表面のダブルステップが周期的に配列した(001)表面の微斜面の構造をしていることが最近報告[15,16]されている。従って、この結果は、(001)表面からのオフアングルが増加するにつれてラフニング温度が減少していることを示している。これは、微斜面ではオフアングルが増加するにつれて、ラフニング転移温度も増加するというこれまでの報告[17]とは異なる結果になっている。この違いが現れる理由は明らかではない。ひとつには、3-1 節でも述べたように(119)、(117)、(114)表面は単なる(001)表面の微斜面ではなく、ステップが秩序だって配列している準安定表面であることが考えられる。Kern の報告[17]では、ラフニング転移はステップ端でのキंकの生成を通して起こると考えている。従って、オフアングルが大きくなるとステップ間隔が狭くなるので、キंकが生成されにくくなりラフニング相転移温度が上がる。しかし、Si の(119)、(117)、(114)表面の場合は、ステップの配列はこれらの準安定表面の周期そのものを構成しているので、ラフニング転移はステップ端でのキंकの生成とは別の機構(例えばステップ配列によるエントロピーの増加等)で起こっている可能性が考えられる。これと関連して、名取等の(111)表面融解のオフアングル依存性のモンテカルロシミュレーションの結果[18]は興味深い。そのシミュレーションの結果では、オフアングルが大きいほど低い温度で表面融解が起こっている。

(551)表面には、3-1 節で述べたように 3 次元的な凹凸が形成されているが、ラフニング相転移温度は、平坦な表面として現れている(331)、(320)表面と比較してやや高くなっている。もし(551)表面上の 3 次元的な凹凸の斜面に(331)、(320)表面が形成されていたとすると、(551)表面のラフニング相転移温度はこれらの表面と同じ程度かやや低くなると予想されるので、この結果は(551)表面上の 3 次元的な凹凸は、他の指数の表面が局所的に現れているようなものではなく、ステップによって区切られた高さの異なる面積の小さい(551)表面が、配列した構造であることを示している。

考えられる。このことは、(551)表面の RHEED 図形に現れている回折点のストリーク方向が、全て(551)の方向を向いていることとも矛盾していない。

Reference

- [1] T. Suzuki, H. Minoda, Y. Tanishiro, and K. Yagi, Surf.Sci. 348 (1996) 335.
- [2] T. Suzuki, H. Minoda, Y. Tanishiro, K. Yagi, T. Sueyoshi, T. Sato, and M. Iwatsuki, Surf.Sci. 357-358 (1996) 522.
- [3] T. Suzuki, and K. Yagi, phys.stat.sol. (a) 146 (1994) 243.
- [4] T. Suzuki, and K. Yagi, in: SURFACE VACUUM AND THEIR APPLICATIONS, AIP conference proceedings 378, Eds. I. Hernandez-Calderon and R. Asomoza (AIP press, New York, 1996) p.1.
- [5] S. Song, M. Yoon, and S.G.J. Mochrie, Surf.Sci. 334 (1995) 153.
- [6] S. Song, and S.G.J. Mochrie, Phys.Rev. B51 (1995) 10068; Phys.Rev.Lett. 73 (1994) 995.
- [7] J. Wei, E.D. Williams, and R.L. Park, Surf. Sci. 250 (1991) L368.
- [8] H. Hibino, and T. Ogino, Surf.Sci. 357 (1996) 102; Phys.Rev. B53 (1996) 15682.
- [9] D.Y. Noh, K.S. Liang, Y. Hwu, and S. Chandavarkar, Surf. Sci. 326 (1995) L455.
- [10] Y.N. Yong, E.D. Williams, R.L. Park, N.C. Bartelt, and T.L. Einstein, Phys.Rev.Lett. 64 (1990) 2410.
- [11] Y.R. Xing, J.P. Zhang, J.A. Wu, C.Z. Liu, and C.H. Wang, Surf.Sci.Lett. 232 (1990) L215.
- [12] J. Schreiner, K. Jacobi, and W. Selke, Phys.Rev. B49 (1994) 2706.
- [13] Reference [10]の Fig.5 を見よ。
- [14] N.C. Bartelt, R.M. Tromp, and E.D. Williams, Phys.Rev.Lett. 73 (1994) 1656.
- [15] M. Hanbucken, B. Rottger, and H. Neddermeyer, Surf.Sci. 331-333 (1995) 1028.
- [16] S.C. Erwin, A.A. Baski, and L.J. Whitman, Phys.Rev.Lett. 77 (1996) 687.
- [17] K.Kern, in: THE CHEMICAL PHYSICS OF SOLID SURFACES Vol 7, Eds. D.A.King, and D.P.Woodruff, (Elsevier, Amsterdam, 1994) p291.
- [18] A. Natori, (1997) private communication.

第7章 まとめと考察

7-1 まとめと考察

本研究では、REM-RHEED、TED、STM法の観察手法を用いて、清浄なシリコンの高指数表面、微斜面における表面構造と表面構造相転移の研究を行なった。

Siウェハーに作製した円筒穴内面を利用する方法は、平板試料を用いる方法と比較して、各晶帯軸表面に属する平坦な表面やその微斜面、さらに平坦な表面の間の連続的に変化する面方位を持つ表面を同時に観察することが可能であるという利点を有する。本研究では、このような利点を持つ円筒穴内面を利用する方法を、初めて超高真空中の *in-situ* REM-RHEED 観察に適用し、Si<110>、<001>晶帯軸表面の研究を行った。その結果、主に以下のようなことが明らかになった。

(1)約700~850°Cでの観察について

- <110>晶帯軸表面では17個の指数の表面が well-defined な RHEED 図形を示し、このうち10個の表面が特定の面指数を持つ平坦な表面として現れることがわかった。<001>晶帯軸表面では、(110)、(320)、(001)の3個の指数の表面が特定の面指数を持つ平坦な表面として現れることがわかった。この結果は、これらの面方位に、局所的なものも含めて γ プロットのカスポが存在することを示している。
- <110>に垂直な方向に沿って約5nmの長い表面周期を持つ高指数表面である(5512)、(hhm)($m/h=1.4-1.5$)表面が平坦な表面として現れることを初めて見出した。また、(hhm)表面では、表面上に変調周期構造が形成されていることを見出した。
- <110>晶帯軸表面では(111)、(113)、(331)、(110)表面の斜面のうち6ヶ所の領域で hill and valley 構造が形成されることがわかった。<001>晶帯軸表面では(110)表面の斜面でのみ hill and valley 構造が形成されることがわかった。この結果は、 γ プロット上で(111)、(113)、(331)、(110)面方位に鋭いカスポが存在することを示している。

(2)微斜面の詳細な観察について

- 約1050°Cでの(111)、(001)、(110)、(113)表面の微斜面の中で、(111)、(110)表面の微斜面の形状が、熱平衡状態から予想される $Z \sim X^{3/2}$ と比較的一致していることがわかった。この結果は、これらの表面のステップ間相互作用が、ステップ間隔の2乗に反比例する斥力であることを示唆している。また(111)と(110)表面の微斜面形状の比較から、これらの表面のステップにおけるステップ相互作用係数の比を求めることができた。また、(111)、(110)、(113)表面の微斜面は、約700~850°Cでは hill and valley 構造を示すが、約1050°Cではシングルステップが配列した構造をしている。このことは、温度を上げたために γ プロットのカスポが鈍ったことによるものとも考えることもできる。この γ プロットのカスポの鈍りは、各表面で表面再構成構造が消失して表面エネルギーが増加したこと、1-5-20式に示すように温度の増加にともないステップ生成エネルギーが小さくなったことに対応していると考えられる。このように、温度が高くなると表面エネルギーの異方性は小さくなる。
- (111)表面から(hhm)表面の方向に傾斜した微斜面では、 7×7 、 1×1 表面構造相転移直下の温度において、平均テラス幅を約140Åに保つように、シングルステップ3本が合体してトリプルステップを導入することがわかった。オフアングルが5°以上でテラス幅が狭い微斜

面では、今度はトリプルステップが別れて(hhm)表面を形成することがわかった。

- (001)表面から(119)表面の方向に傾斜した微斜面では、オフアングルが増加するとシングルステップがダブルステップに変化していく。さらにオフアングルが増加し約 8.5° になるとダブルステップが酒列した構造に加えて平坦な(119)表面が形成されることがわかった。
- Table.4-1 にまとめたように、(113)、(5 5 12)、(331)の高指数表面において、いくつかのケースでは、通電方向に依存してステップ配列が変化する通電効果が認められることがわかった。これらの通電効果は(113)と(5 5 12)表面の間にある微斜面や、(331)表面の両側の微斜面ではあまり明瞭に現れない。この理由は、4.5 節でも述べたように、(331)表面では試料温度が低いことで、(113)と(5 5 12)表面の間の微斜面では(113)と(5 5 12)の hill and valley 構造が形成されていて安定化しているためと考えられる。また、(113)と(331)表面で、平坦な表面の両側にある微斜面のステップについて、通電方向に対する通電効果が(111)表面の場合とは異なっていることがわかった。

次に、比較的表面構造がよく研究されている高指数表面である(113)表面と、本研究で初めて平坦な表面であることが見出された高指数表面である(5 5 12)、(hhm)表面については、特に平板試料を作製して室温におけるその表面構造を詳しく調べた。表面構造観察には、(113)表面については主に TED 法、(5 5 12)、(hhm)表面については主に STM 法を用いた。その結果、主に以下のようなことが明らかになった。

- (113)表面では、これまでに Ranke、Dabrowski 等、Wang 等により提案されている 3×1 、 3×2 構造を含む 5 つの表面構造モデルのうち、原子位置を修正した Dabrowski の 3×2 構造モデルが、観察された TED 図形との R-factor が一番小さくなり、実験結果と良い一致を示すことがわかった。しかし、(113)表面の構造モデルの決定には、原子位置を修正した構造モデルでの正確な表面エネルギー計算による評価が必要である。
- (5 5 12)表面では、バルク切断構造の上にダングリングボンドを減少させるようにアトムを付けた表面構造モデルを提案した。また、この表面構造モデルで、(5 5 12)表面の STM 像に現れている特徴を説明することができることがわかった。
- (hhm)表面では、STM 観察により表面周期は 3 つの(111)表面のテラスで構成されていることがわかった。また、そのことに基づいた(hhm)表面の表面構造モデルを提案した。(hhm)表面の変調構造は、(hhm)表面のステップの導入によって形成され得ることがわかった。また、この(hhm)表面が 3 つの(111)表面のテラスにより構成されているということは、上で述べたように(111)表面のオフアングルが大きな微斜面ではトリプルステップは形成されずに(hhm)表面が形成されるという結果と関連していると考えられる。テラス幅が狭いときは、(hhm)表面の構造が安定で、テラス幅が広がるとステップが完全に結合したトリプルステップ構造が安定であると考えられる。

また、本研究で観察された各高指数表面について表面構造の温度変化を調べた。その結果、主に以下のようなことが明らかになった。

- Table.6-1 にまとめたように、各高指数表面で、表面構造が粗く変化する表面構造相転移(ラフニング転移)が起きることがわかった。
- (001)表面から面方位を傾斜した時に現れる一連の高指数表面(119)~(114)表面では、表面

構造が粗く変化する温度には、(119)表面(約 1000°C) > (117)表面(約 880°C) > (114)表面(約 780°C)の関係があることがわかった。

本研究で行った REM 観察では、(113)表面以外の高指数表面のステップはあまり明瞭なコントラストを示さなかった。これは、高指数表面のステップの高さが小さいことと、高指数表面のステップはスティフネスが小さく、熱で大きく揺らいでいることによるものと考えられる。実際、6-4 節で示したように、(119)、(117)等の表面においては、試料温度を室温程度まで下げることにより、表面上にかすかにステップによるコントラストが現れた。また、(113)表面以外の高指数表面の中では、4-4 節で示したように、(5512)、(331)表面が、シングルステップであるか否かは不明であるが、ステップによる比較的明瞭なコントラストを示す。

高指数表面では、低指数表面の場合と異なり、ユニットセル内のいくつかの位置でステップを導入することができる。従って、高指数表面では、ステップの周期的な配列の仕方によって、元の高指数表面とは全く異なる別の高指数表面が形成され得る。例えば、5-2 節で述べたように、(5512)表面では、ステップが周期的に配列することによって元の(5512)表面よりも表面周期の短い(7717)表面等の他の高指数表面が形成されている。高指数の面方位のこのような“自由さ”が表面構造の多様性となって現れ、様々な高指数の表面が平坦な表面として現れると考えられる。例えば、高指数表面の高温での表面構造変化が同程度の温度領域で起こることもその現れであると考えられる。

また、最近、本研究で開発した円筒穴内面観察法の応用として円筒穴内面に Au を蒸着させた研究[1]がなされた。その報告によると、(113)から(110)表面までの間の領域では、(113)、(111)、(110)表面を除いて清浄表面で平坦な表面として現れていた表面は平坦でなくなり、かわりに清浄表面では平坦な表面として現れない(5511)、(335)、(553)等の高指数表面が平坦な表面として観察されている。このことは、(111)、(110)、(113)等の対称性が良く低い表面エネルギーを持つ表面以外の表面では、Au 吸着によって表面構造、表面エネルギーが変化し、それに対応して局所的なアップロットの位置や形も定性的に大きく変化してしまうことを示している。これも、高指数表面の“自由さ”の現れと考えられる。平坦な表面として現れた高指数表面に対応する局所的なカスプの形成には、表面数原子層に形成されている再構成構造が大きく影響しているものと考えられる。

7-2 今後の課題と展望

以上、円筒穴内面の観察から始まって、高指数表面、微斜面についての観察結果を述べてきたが、まだ未解決の問題が数多く残されている。

今後の研究の展開としては、まず Si の熱平衡形状の原子層レベルでの観察が考えられる。本研究でも、4-1 節で熱平衡形状微斜面のステップ配列観察の結果を述べたが、この場合は平坦な表面の近傍の微斜面だけが熱平衡状態になっていて、試料全体としては熱平衡状態には達していない。Si の完全な熱平衡形状を得ることができれば、熱平衡状態で平坦な表面を直接特定できるだけでなく、 γ プロットを描くことによりそれらの表面の間の相対的な表面エネルギーの値も調べることができる。また、1-5 節でも述べたように熱平衡形状に現れている平坦な表面の面積やその微斜面の形状を直接計測することにより、その表面のステップ生成エネルギーや、ステップ相互作用係数を求めることができる。さらに熱平衡形状の温度変化を知ることができれば、それらの値の温度変化も求めることができる。

一般に、結晶の熱平衡形状を得るためには、試料となる結晶はなるべく小さな方がよい。大きい結晶では熱平衡形状を得るために大変長い時間がかかる。一方、平坦な表面やその微斜面を原子層レベルで観察するためには、数 10~100 μm 程度の大きさの結晶の方がよい。従って、原子層レベルでの観察を行うことができる完全な熱平衡形状の結晶を作製するためには、この両方の要求の妥協点の大きさの Si 結晶をかなり長時間アニールすることにより作製しなければならない。従って、上記のような観察を行うためにはこの問題点を解決しなければならない。

また、熱平衡形状の観察に円筒穴試料を用いることの欠点は、2-3 節でも述べたように、円筒穴の上下の縁がだれてしまうことである。これによって、円筒穴の垂直方向の長さが短くなり、円筒穴内面の形状が熱平衡形状の完全な 2 次元投影形状からずれてしまう。この問題点のない試料作製の工夫も必要であると考えられる。

最近、円筒穴ではなく通常の方法で、著者等は、数~数 10 μm の大きさの成長形状をした結晶と、成長形状から熱平衡形状へ移り変わる途中の形状をした結晶を作製した。原子層レベルでの観察はなされてはいないが、SEM を用いてこの結晶の形状観察を行った。その結果、約 1000~1100 $^{\circ}\text{C}$ の温度において、(113)表面の表面エネルギーは、(111)表面の表面エネルギーの約 1.2 倍程度であるという結果を得ている。

また、本研究では清浄表面についての研究を行ったが、この研究の別の展開として、7-1 節でも述べたが、表面上への異種原子吸着が考えられる。表面上へ異種原子を吸着させることにより、各表面の表面構造が変化するので、それにともなって表面エネルギーも変化することが期待される。それによって、 γ プロットの形状が清浄表面の時とは異なったものになり、清浄表面では平坦な表面としては現れなかったような表面が平坦な表面として現れたり、また平坦であった表面が平坦でなくなったりする変化が起きることが予想される。この方向の研究については、最近、Si 表面への Au[1]、Ge、Ga[2]の吸着によって、実際に、清浄表面では平坦な表面ではない表面が平坦な表面として現れたことが報告されている。この現象のメカニズムを解明して利用することにより、新しい結晶成長の基板や、ナノスケールの秩序立った自己組織化構造等を作製できる可能性もある。従って、この方向の研究は、基礎学問的な見地からだけでなく、応用上でも非常に興味深いものである。

Reference

- [1] K. Aoki, T. Suzuki, H. Minoda, Y. Tanishiro, and K. Yagi, Surf.Sci. (1998) in press.
- [2] A.A. Baski, and L.J. Whitman, J.Vac.Sci.Technol. B14(2) (1996) 992.

謝辞

本研究を進めるにあたり、八木克道教授には並々ならぬご指導とご助言を頂きました。心から感謝いたします。

また、日頃より、日常生活から、実験装置・実験結果にいたるまで有益なご指導とご助言、ご助力を頂いた山本直紀助教授、谷城康眞助手、箕田弘喜助手、森茂生技官に深く感謝いたします。実験技術について数多くの御教示を頂いた小林国男前技官に深く感謝いたします。

本研究の4-1、5-2、5-3節の内容は、それぞれCRMC2-CNRSのDr. Metois、日本電子(株)の末吉孝氏と佐藤智重氏と岩槻正志氏、富士通研究所(株)の北田秀樹氏と清水紀嘉氏、との共同研究の成果に基いています。皆様のご指導とご助力に深く感謝いたします。本研究のために試料を提供して頂いたNTTの鈴木峰青氏、名古屋大学の一宮彪彦教授、NTTの日比野浩樹氏に深く感謝いたします。表面エネルギーの計算機プログラムを提供して頂いた電気通信大学の名取晃子教授に深く感謝いたします。Institut für HalbleiterphysikのDr. Dabrowski、Fritz-Haber-InstitutのDr. Rankeには、本研究を進めるにあたり、たいへん有用な討論と実験データを提供して頂きました。深く感謝いたします。

最後に、八木・山本研究室のみなさまには、研究面だけでなく学生生活全般にわたり、いろいろ協力して頂き、大変お世話になりました。深く感謝いたします。

論文リスト

- [1] T. Suzuki, Y. Tanishiro, H. Minoda, K. Yagi, and M. Suzuki, "REM observations of Si(hhk) surfaces", *Surf.Sci.* 298 (1993) 473.
- [2] T. Suzuki, H. Minoda, Y. Tanishiro, and K. Yagi, "REM observations of Si(5 5 12) surfaces", in: *Proceeding of 13th ICEM, Vol.2B*, Eds. B.Jouffrey and C.Colliex (Les Editions de physique, Paris, 1994) p.1033.
- [3] T. Suzuki, and K. Yagi, "Structure of high Index clean Si surface studied by REM", *phys.stat.sol. (a)*146 (1994) 243.
- [4] T. Suzuki, and K. Yagi, "Roughening transition of Si(hhm) surface with $m/h=1.4-1.5$ studied by UHV-REM", in: *surface vacuum and their applications, AIP conference proceedings 378*, Eds. I. Hernandez-Calderon and R. Asomoza (AIP, 1996) p.1.
- [5] T. Suzuki, J.J. Metois, and K. Yagi, "REM observations of the birth stage of the flat facets on an inner cylindrical silicon surface", *Surf.Sci.* 339 (1996) 335.
- [6] T. Suzuki, H. Minoda, Y. Tanishiro, and K. Yagi, "REM study of high index Si(5 5 12) flat surfaces", *Surf.Sci.* 348 (1996) 335.
- [7] T. Suzuki, H. Minoda, Y. Tanishiro, K. Yagi, H. Kitada, and N. Shimizu, "STM studies of Si(hhm) surfaces with $m/h-1.4-1.5$ ", *Surf.Sci.* 357-358 (1996) 73.
- [8] T. Suzuki, H. Minoda, Y. Tanishiro, K. Yagi, T. Sueyoshi, T. Sato, and M. Iwatsuki, "STM studies of Si(5 5 12) 2×1 surfaces", *Surf.Sci.* 357-358 (1996) 522.
- [9] T. Suzuki, and K. Yagi, "REM study of the Si(111) vicinal surfaces", *Surf.Rev.Lett.* 4 (1997) 543.
- [10] T. Suzuki, H. Minoda, Y. Tanishiro, and K. Yagi, "TED study of Si(113) surfaces", *Surf.Rev.Lett.* in press.
- [11] K. Aoki, T. Suzuki, H. Minoda, Y. Tanishiro, and K. Yagi, "Au Adsorption Induced Facetting and Phase Transitions of Facet Planes on the Si [110] Zone Studied by UHV-REM", *Surf.Sci.* (1998) in press.