

## Si単結晶表面でのTe原子の超格子構造

押山 孝

京都産業大学理学部物理科学科

有城 正敏<sup>1)</sup>

田中 敦子<sup>2)</sup>

京都産業大学大学院理学研究科物理学専攻

### 要 約

Si (100), (111) 表面上にⅥ族のTe原子を蒸着させることにより生じた表面層の原子配列構造を低速電子線回折法により調べた。Si (100) の表面のダイマー構造は0.5ML以上の蒸着量で消滅して(1×1)構造を示した。Si (111) の場合には(7×7)構造が蒸着量1 ML以上で(1×1)構造になった。

Si (100) では試料温度の変化に応じて複雑な構造変化を示した。微量なTeが存在する時、(5×1)、c(4×4)超格子構造を新たに見いだした。(111)面上で、多くの場合現れる $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$ 超格子構造は、Si (111) 表面では観測されず $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$ が現れることが分かった。

### 1. はじめに

共有結合の半導体表面では、表面から数原子層の領域で内部と異なる原子配列構造をとっている。原子面の間隔が変化するばかりでなく、表面に平行方向にも原子位置がずれて、この方向の並進対称性が内部のそれと変わってしまう。このような再構成構造が起きる要因は共有結合が表面で切断されたときに生じるダングリングボンド（ぶら下がり結合）のエネルギーがきわめて高いので、このエネルギーを出来る限り低くするように、すなわちダングリングボンドの数をへらすように表面の構造変化が誘起されると考えられる<sup>1,2)</sup>。これが、半導体表面の原子の再配列構造の起源となる。しかし、その再配列構造においてもさえも表面数原子層には異方性のあるひずみが生じるため、表面は、ステップ、ドメイン構造をとり、ひずみを緩和して

1) 日商エレクトロニクス

2) アルバック

いる<sup>3)</sup>。表面の原子の配列構造、電子状態を解明するために、古くは単結晶金属表面上のガス分子 ( $O_2, CO$  など) の吸着構造の研究<sup>4)</sup> が行われた。この20年間ではヘテロな原子を約1 ML程度表面に吸着させて行う研究が盛んに行なわれてきた。

IV族であるSi原子に比べて原子半径が小さなII、III族をSi単結晶に蒸着させた系の研究報告は多数あるが、原子半径の大きなV、VI族の元素の例は極めて少ない<sup>5)</sup>。しかしながら、V、VI族の原子はsurface-active-agent とよばれ、これらの原子が基板であるSiの表面に1ML程度蒸着されることで、基板の表面のひずみをさらに緩和させて、欠陥のない表面を作る事が知られるようになった<sup>6,7)</sup>。surface-active-agentの原子が1 ML程度蒸着された表面は、ヘテロ原子のエピタクシー膜の成長の基板として適したものとなる<sup>8)</sup>。薄膜成長の初期のメカニズムを明らかにする上で、さらに清浄なSi単結晶の表面層のひずみ、超格子構造を詳細に解明する点で本研究は、重要で意義がある研究である。

本論文では、清浄なSi (100), (111) 面にVI族のTeの元素を室温で蒸着し、試料のアニーリング温度を変え、生じる表面層の原子配列構造を低速電子線回折 (LEED: Low Energy Electron Diffraction) 法で調べた実験結果について報告する。2.で実験の方法、特に表面温度の測定法および蒸着率、蒸着量の決め方について述べる。3. 4.ではSi (100)、(111) 面からのそれぞれの回折パターンの実験結果について述べ、5. でその結果の考察と結論について述べる。

## 2. 実験方法

実験は真空圧力  $1.0 \times 10^{-11}$  mbar ( $10^{-9}$  Pa) の超高真空チェンバー内で行った。チェンバー内には蒸着源、LEED オプティクスがセットされている。電子銃のフィラメントは高輝度のLaB<sub>6</sub>単結晶、LEED オプティクスは3枚のグリットと蛍光板とからなる。グリットは非弾性散乱の電子を取り除くためのバンドパスフィルターである。蛍光板に現れるLEEDの回折パターンは、チェンバーの外部に置かれたCCDカメラから8ビット (256階調) のフレームグラバーを通して、1秒間に25フレームをコンピュータに取り込み、規格化され16ビットで保存される。電子の加速電圧の掃引、試料電流値の取り込みはコンピュータに挿入されている225KHz、16ビットのDACカードから制御している。さらに、特定の回折スポットに着目して、その回折スポット強度の入射エネルギー依存性を求めることができる。回折スポットを中心に  $25 \times 25$  ピクセルの測定領域を定め、その領域内の強度を求めることで回折スポットの強度を測定している。この操作はソフト (OMICRON, SPECTALEED) で行った。

我々の実験で、温度は重要な実験のパラメータのひとつである。直流電源 (70V, 5A) を用いて試料に直接通電させ試料の温度を制御した。試料表面に高温セラミック材で接着された直径0.1mm<sup>φ</sup>のPt/Rh13%熱電対の指示値と試料に加えられた電力との関係、さらにススをコーテ

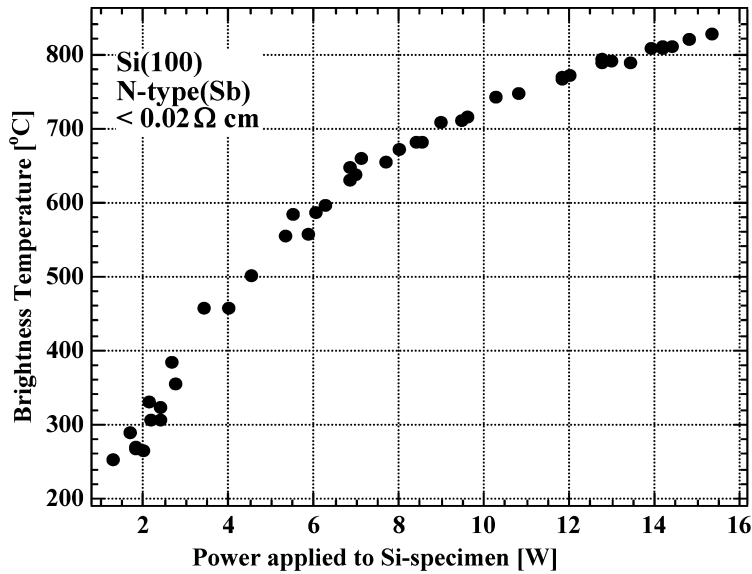


図1 放射温度計の輝度温度と試料に加えられた電力との関係

イングしたSi（放射率0.96）に加えられた電力と覗き窓（コバルガラス7056）を通して測定した赤外線放射温度計の指示値、ただし高温領域（800°C以上）ではパイロメータの指示値との関係（図1）から、温度校正曲線をあらかじめ求めた。測定中には試料にかけられた電力からアニーリング温度を求めた。温度の精度は10°Cである。

用いた試料はSbをドープしたN形半導体ウエーハ（抵抗率は約0.02Ωcm）を3mm×11mmにカットした。その試料を、純水、トリクロロエチレン、アルコールで洗浄した後、沸騰した硝酸溶液につけて酸化膜を作り、フッ酸（3%HF）でエッチングを行い純粋で洗浄する。この過程を5、6回繰り返す。最後に、硫酸（H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）と過酸化水素水（H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>）を4:1に混合した溶液の中で酸化膜を作り表面を保護する<sup>9)</sup>。その後、超高真空チャンバー内の試料台にセットした。

試料台などのガス出しを一週間行い、試料の温度を直接通電により約700°Cに2日間保ち、フラッシング法を行った。フラッシング法では到達温度を徐々に上げて行き、最高到達温度は1150°Cから1250°Cである。最高到達温度で約10秒間保ち、アニーリングしながら降温した。このときの真空圧力は $5 \times 10^{-10}$ mbar以下である。Si (100), (111) いずれの試料でもオージェ電子分光法の検出感度内で不純物の存在は認められなかった。

蒸着Teの純度は99.9999% (6N) で、蒸着中の試料の温度は室温である。蒸着率および蒸着量は蒸着中に含まれる数%のイオン化したTe原子のイオン電流（約30nA）をモニターしながら、試料位置にあらかじめ置かれた水晶振動子の周波数変化から求めた蒸着量、正確には水晶振動子に付着したTe原子の量を求め、原子の流れを測定し蒸着率を求めた。その結果を図2に示

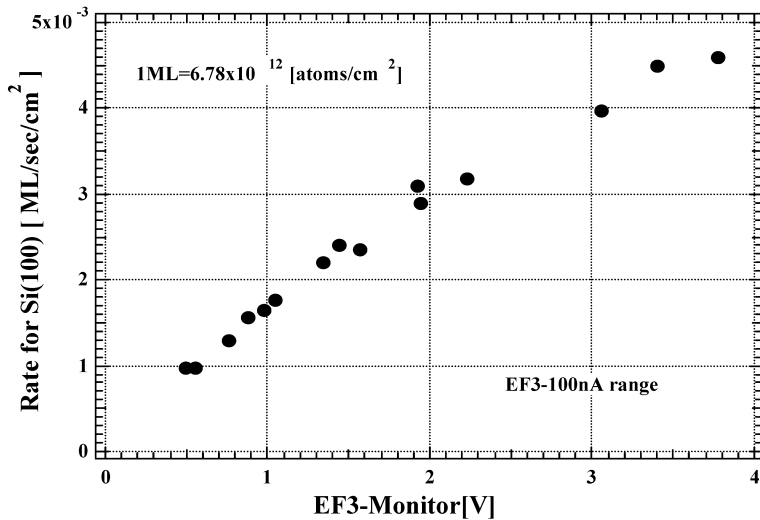


図2 蒸着率とモニターされたイオン電流の出力電圧

す。実験中の蒸着率は約 $3 \times 10^{-3}$  ML/s、蒸着量は試料を蒸着源からのTe原子の流れにさらした時間により測定した。1 MLの蒸着時間は約370秒である。蒸着領域の面積は試料のほぼ半分の領域である。

### 3. Si (100) の実験結果

2. で述べた清浄化法によりSi (100) ではDC電流を流す方向に垂直に1原子層のステップ(高さは格子定数 $a_0$ の1/4で0.14nm)が発生し、表面は微斜面となることが知られている<sup>10)</sup>。

直接通電の電流に向きは[110]方向で2種類のステップができる<sup>11)</sup>。フラッシング法で降温する際のアニーリングではこのステップは取り除かれることはない。ステップとステップの間にはテラスができる。アニーリングの時間によって、このテラス幅(数10nm)が異なる。図3に示すように、各テラスではダイマーはステップに垂直になる時Aと平行になるときBがあり、それらのテラスが交互に存在している。すなわち2つのドメインが交互に並ぶことが報告されている<sup>11,12)</sup>。

図4は清浄なSi (100)からのLEEDパターンである。図中の(01)、(10)、(11)は回折スポットの指数である。中央から右下にのびる影は電子銃の影である。(10)および(01)の内側にある、ダイマー構造からの回折スポットである指数 $(\frac{1}{2}0)$ 、 $(0\frac{1}{2})$ の強度変化を、入射電子の加速電圧を変えて求めた(I/V曲線)。

図5に示すように、それぞれのスポットの強度がほぼ同じであることがわかる。2つのドメイン(2種類のテラス)、すなわち $(2 \times 1)$ 構造と $(1 \times 2)$ 構造をとる領域はビームの照射領

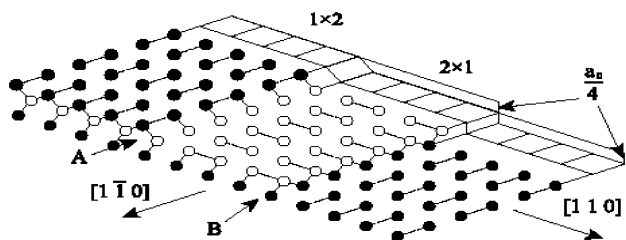


図3 清浄なSi (100) の表面。線で結ばれた原子が表面ダイマー原子

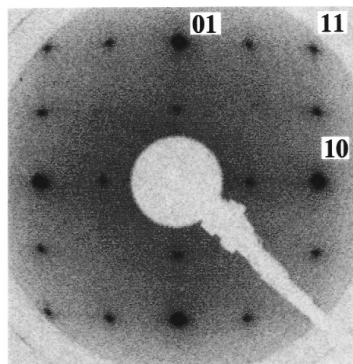


図4 Si (100) の回折パターン  
E=42 eV

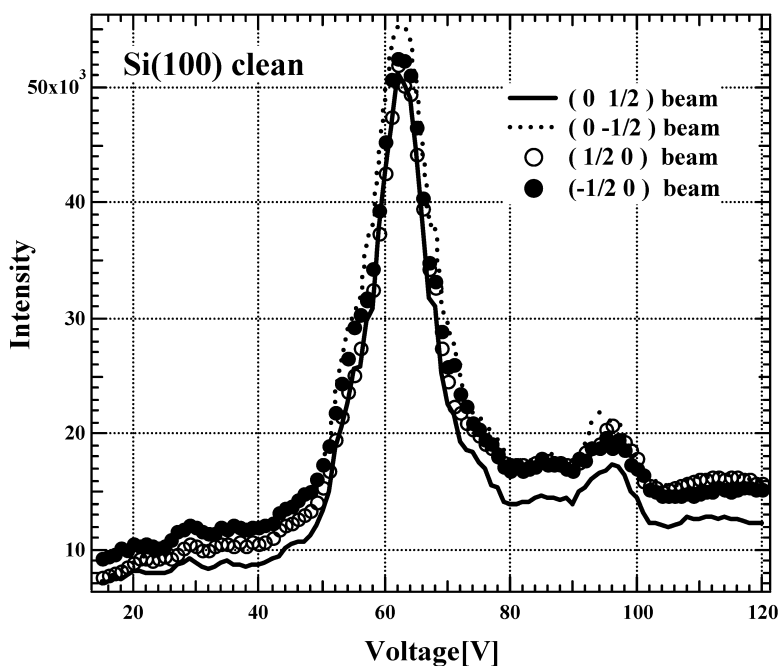
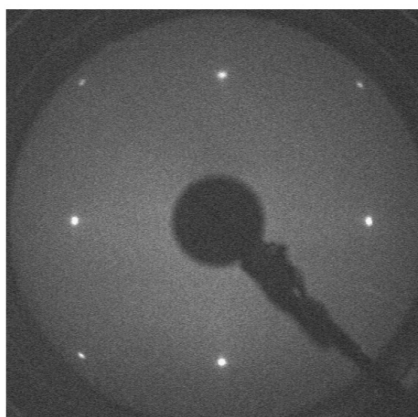
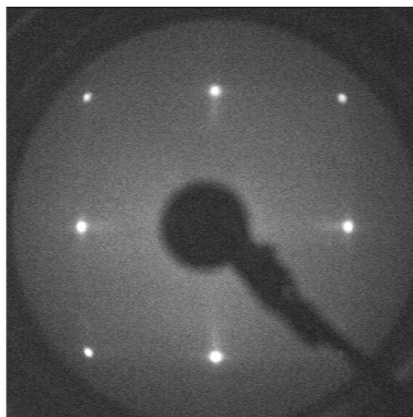
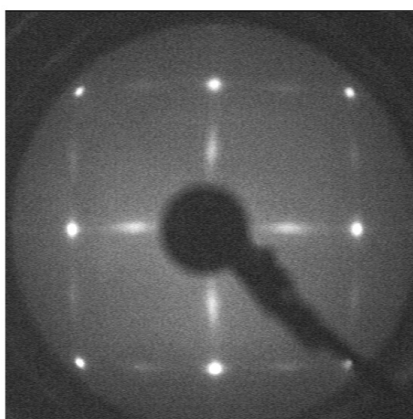
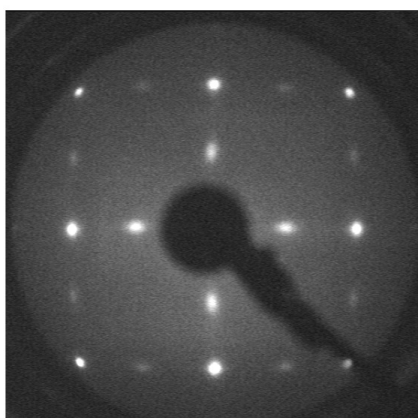
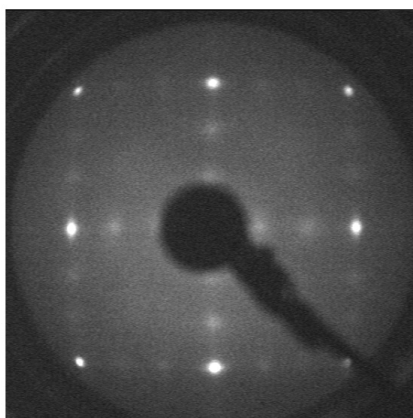


図5 超格子構造 (2×1) による回折スポットのI/V 曲線

域でほぼ等しいことが分かる。清浄なSi (100) にTe原子を蒸着させた。初期蒸着量は0.2 ML から18 MLである。初期蒸着量が0.5 ML 以下では、室温で、バックグラウンドの強度が上がるだけで清浄な面の特徴である2ドメイン構造のLEEDパターンを示した。初期蒸着量が0.6MLから約7ML近くまで、LEEDパターンのアニーリング温度依存はほぼ同じ傾向であった。初期蒸着量が5.9MLのときのアニーリング温度依存のLEEDパターンの例を図6に示す。この回折パターンは図の説明文に記されているアニーリング温度まで上げ、到達温度に達したら、その温度で30分間保ち、室温度 (RT) まで下げた時のLEEDパターンである。蒸着直後の室

図6-1  $(1 \times 1)$  53eV RT図6-2  $(1 \times 1)$  59eV 260°C図6-3  $(1 \times 1)$  56eV 380°C図6-4  $(2 \times 1)$  51eV 430°C図6-5  $(2 \times 1)$  51eV 480°C図6-6  $(3 \times 1)$  51eV 500°C

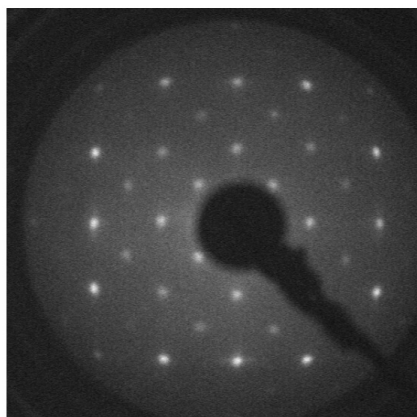


図6-7 c (4 × 4) 53eV 550°C

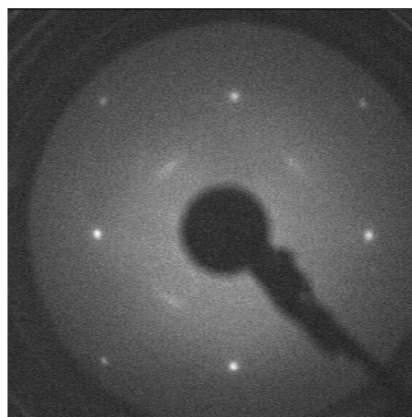


図7 57eV 11.8ML RT

温度では基板の (1 × 1) パターンを示す。蒸着量が1MLをはるかに超えているにも関わらず (1 × 1) パターンを示している。このことは、かなりのTe 原子が島状構造でSi (100) に存在していること、Si (100) 表面はダイマー構造が消滅していることを示している。温度を200°C以上に上げてゆくと、(10)、(01)、(11) スポットからスジがのび始める (図6-2)。さらに温度を上げてゆくと、図6-3のようにさらにスジがはっきりしてきた。さらに、そのスジは短くなり、図6-5のようにハーフオーダーの位置にスポットが現れてくる。新たに、(2 × 1)、(1 × 2) 超格子構造が、それぞれのテラスで生じている。さらに温度を上げると表面からTe原子が脱着を始め、図6-6に示すように (3 × 1) の構造による回折パターンをとる<sup>13)</sup>。この温度領域では温度制御が難しい。さらに、温度を上げると図6-7 のようにc (4 × 4) 構造による回折パターンを示した。X 線電子分光法で調べる限り表面には微量のTe の原子が付着していることが分かった<sup>14)</sup>。このような構造をとる事は、清浄なSi (100) 面上で650°Cから750°Cの範囲で観測<sup>15)</sup>されているが、Te原子が付着した場合の報告例はない。

図7は約12MLのTeを室温で蒸着した直後の試料の一部で観測されたLEEDパターンである。 $\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$ 付近に斜めにスジ上のパターンが現れている。室温から100°C程度昇温すると消えてしまう構造である。さらに、入射電子のエネルギーが50eV から75eVの範囲のみで観測された。これはTeバルク結晶の(10 $\bar{1}$ 0)面からの回折パターンと思われる。2次元のTe(10 $\bar{1}$ 0)面は長方形格子である。再配列をしない、つまりダイマー構造のないSi (100) 表面の格子は正方形格子である。それぞれの格子の逆格子を作り、回折パターンと比較検討した。その結果、図8に示すように方位のわずかに異なる2つの長方形格子が、Si (100) の正方形格子に対して約45°傾いて存在して、さらに図8の2つの長方形格子が90°傾いたドメインがすれば $\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$ 近傍に回折スポット、またはそのスポットの重なり、つまり図7のような回折パターンを得る可能性があることがわかる。しかし、まだ検討の余地がある。

Te の蒸着量を変え、さらにアニーリング温度を変えて行った結果が図9に示されている。

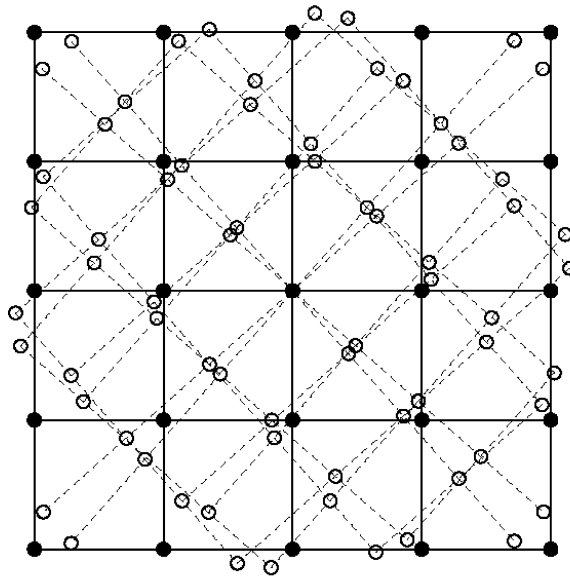


図8 Si(100)の正方格子(●)とTe(10 $\bar{1}$ 0)の長方形格子(○)

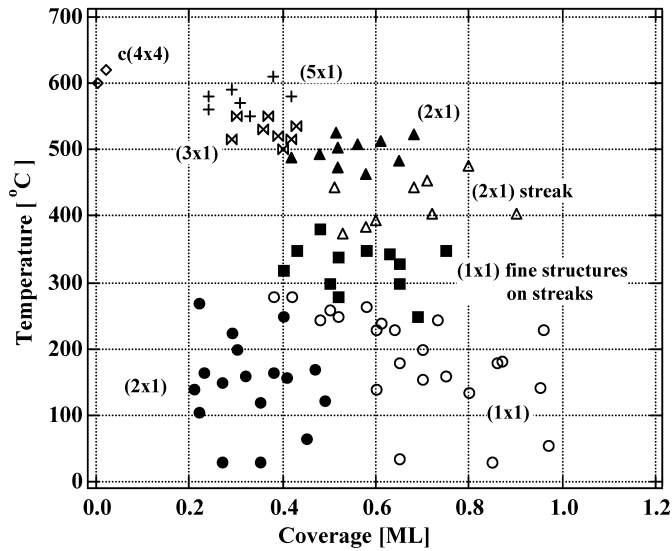
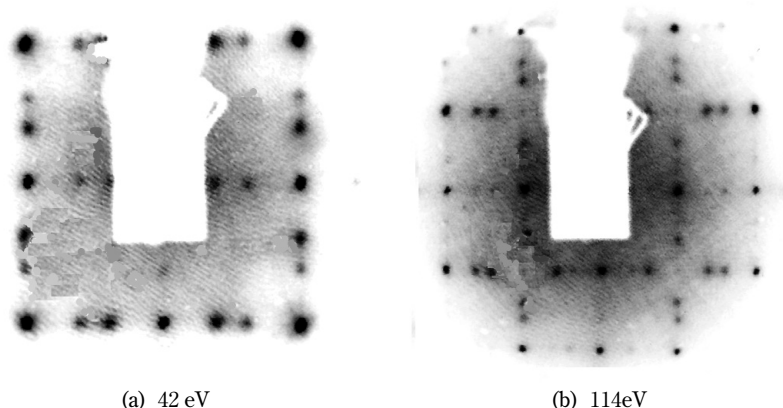


図9 Teの被覆率と温度に依存する超格子構造

このときは、オージェ電子分光法でSi(100)表面にあるTe原子の量を測定して被覆率を求めている<sup>16)</sup>。図9に於いて温度の低く、被覆率の小さい領域の(2×1)、すはわち●はSi(100)のダイマー構造に起因する。高温での(2×1)、▲はTe原子のそれに対応している。その時の被覆率はほぼ0.5である。(3×1)構造はほぼ被覆率0.33の近くで現れ、Teの(2×1)構造が





(a) 42 eV (b) 114 eV  
 図10 Si (100) (5×1)-Te の回折パターン

現れる温度より高めである。このことは (2×1) から (3×1) 構造への変化は表面からのTe原子の脱着過程をへていることを示す。さらに、高温にすると、(3×1) 構造のスポットにスジが再び現れる。その結果 (5×1) 的な構造を示す。図10は入射エネルギーの異なる (5×1) 構造によるLEEDパターンである。しかし  $(h\frac{2}{5})$ 、 $(k\frac{3}{5})$  ( $h, k$ は整数) のスポットだけが現れている。先にも述べたように、この温度領域での温度制御は難しく、かつTe原子の脱着が激しいため温度を一定に保つ時間との兼ね合いでこのような構造を確認する事ができる時とできない時があった。(5×1) 構造がSi (100) 面上で現れる実験報告例はまだない。図10に示すLEEDパターンはファイ社のLEED オプティクスで測定したものである。試料の背面からLEEDパターンをCCDカメラを使わずに撮影したものである。自作の試料台の影が大きく見える。さらに、蛍光板の汚れが目立っている。

#### 4. Si (111) の実験結果

清浄なSi (111) の表面から数層の原子配列構造は、Si (100) と比較して複雑で、DAS (dimer-adatom-stacking fault) 構造<sup>17)</sup>をとる。DAS構造の表面第1層は12個の原子からなる吸着層である。第2層はレスト原子 (rest atom) が存在する2重層で、積層欠陥 (stacking fault) 層と呼ばれる。積層欠陥層はバルクの原子層の積み重なりと異なる原子配列をする。図11の中程度の大きさの○●で、その層の原子を示している。第3層はダイマー層と呼ばれ、図11でダイマーは太線で結ばれている。図11はSi (111) の単位胞を表面から垂直に見た図である。単位胞は6個のダイマーにより囲まれた2つの正三角形からなる菱形である。菱形の一辺の長さは2.69nmである。左の正三角形が積層欠陥 (stacking fault) 層を含み、下の層 (4、5層) の原子が上の層の原子と重なり見えない。右の正三角形には積層欠陥層はない。正三角形のコーナーにはSi原子が欠損したホールがある。表面から5層を含むコラムを表面原子の配列構造の単

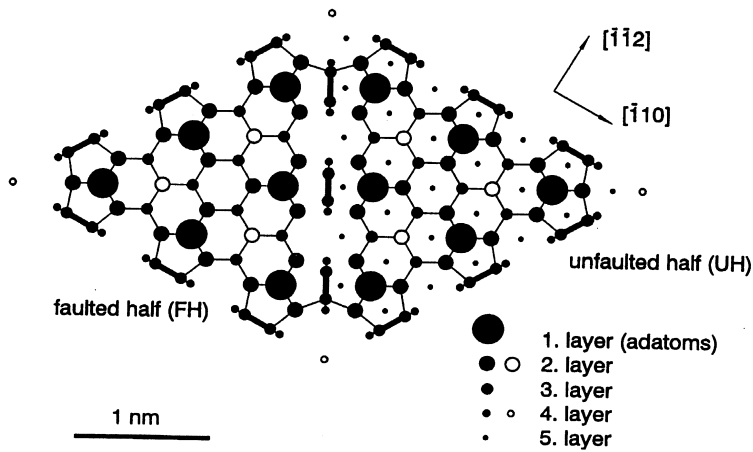


図11 Si (111)  $7 \times 7$ の単位胞を表面から見た図  
表面から深くなるにつれて原子を表す円の半径は小さくなる<sup>19)</sup>

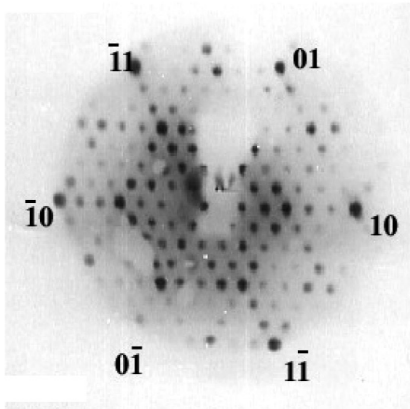


図12-1 Si (111)  $7 \times 7$  26eV

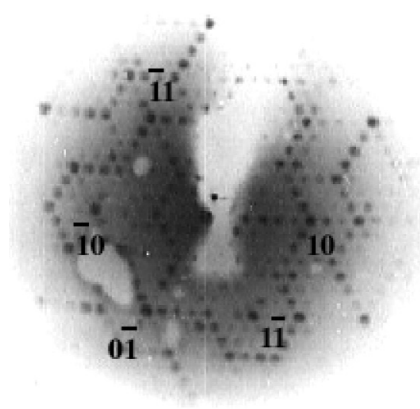


図12-2 Si (111)  $7 \times 7$  86eV

位胞 (diperiodic structure) と見なす<sup>18)</sup>。単位胞には98個の原子が含まれる。1MLの原子数は再配列構造をとらない、バルクの(111)断面の原子数 $7.84 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>2</sup>とする。Si (100)のように試料に流れる電流の向きにステップが現れることはないが、(111)表面に特徴的な、120°向きの異なる3ドメイン構造をとる<sup>20)</sup>。Si (111)表面の3層の複雑な原子配列構造を反映して、その回折パターンも図12に示すように複雑になる。Si (111)に関する実験データはすべてファイ社製のLEEDオプティクスを使用している。ただし、図10を撮影した時と異なり試料台を小さく作り直している。そのため、中心近くで電子銃のフィラメントの輝度、明るさが小さく光っている。試料に垂直に入射ビームを照射している保証はないが、図12-1に示すように入射エネルギーが低いと6回対称(回転軸は紙面に垂直)の回折パターンが現れる。エネルギーが高くなると、つまり表面から内部へ電子が入射して行くと、内部の原子配列構造を反映し

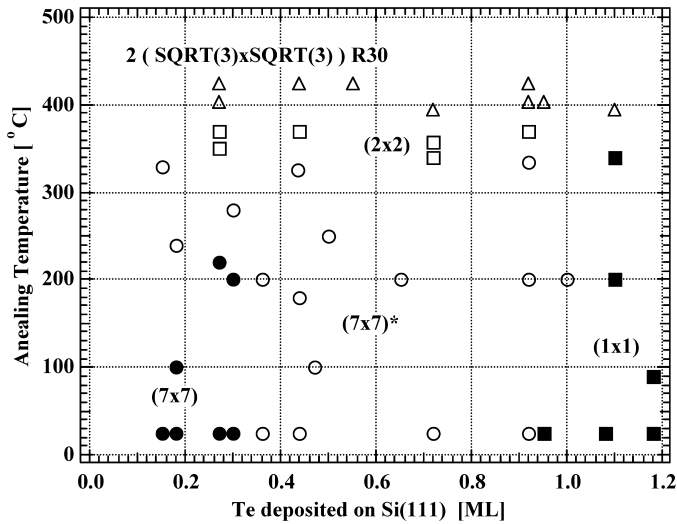


図13 初期蒸着量と温度の関係

て、図12-2のように3回対称の回折パターンが現れる。さらに、表面層が単なる(7×7)構造、すなわち内部の構造の周期に対して、7倍の周期を持つ単純な配列構造であるならば現れる筈である回折スポットが消滅している<sup>21)</sup>。

清浄なSi(111)表面にTe原子を室温で蒸着し、試料のアニーリング温度を変化させた時のLEEDパターンの変化の様子を図13にまとめた。横軸は初期蒸着量で縦軸にアニーリング温度を示す。蒸着量が0.3ML以下の場合には清浄なSi(111)面に特徴的な(7×7)回折パターンを示すが、Te原子が表面拡散して行く温度(約200°C)になると(7×7)\*回折パターンになる。入射エネルギーが28eVの(7×7)\*回折パターンの例は図14-1に示す。図14-2は同じ入射エネルギーを持つ電子の、清浄なSi(111)7×7構造からの回折パターンである。単純な7×7超格子構造で予想される回折ビームが(7×7)\*ではすべて観測されている。図14-1などに於いて6回対称のパターンが60°ずれているが、試料台に試料を取り付ける際の方位のずれに起因している。実験日が異なる。図14-3、図14-4に55eVの時の(7×7)\*回折パターン、清浄なSi(111)7×7回折パターンを示す。図14-3の回折パターンに於いては、清浄なSi(111)7×7の単位胞のダイマー構造に起因している指数 $(\frac{3}{7}, \frac{3}{7})$ 、 $(\frac{3}{7}, \frac{4}{7})$ 、 $(\frac{4}{7}, \frac{3}{7})$ の回折ビームが消えている。(7×7)\*回折パターンは蒸着量が0.4MLから1.0MLの範囲、300°C以下の温度領域で常に観測されている。

350°C以上にアニーリング温度を上げるとTe原子が脱着を始め、図15に示すように(2×2)回折パターンを示す。II、III族の原子を蒸着した実験例ではこの温度に達する過程で、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$ 超格子構造を組むことが報告<sup>10)</sup>されているが、VI族の原子であるTeの場合にはその超格子構造は現れなかった。さらに、アニーリング温度を上げて、400°Cを超える

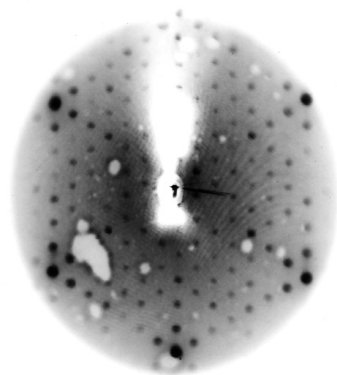


図14-1 28eV  $(7 \times 7)^*$  0.15ML 225°C

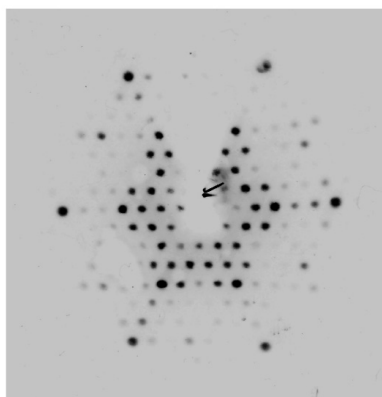


図14-2 28eV Si (111)  $7 \times 7$

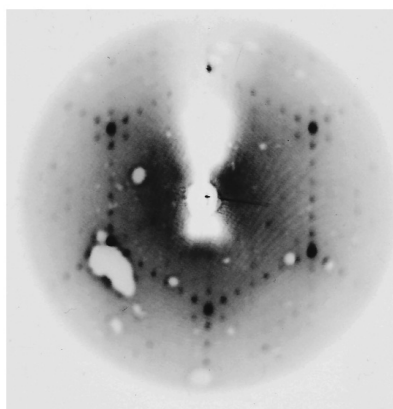


図14-3 55eV  $(7 \times 7)^*$  0.36ML 340°C

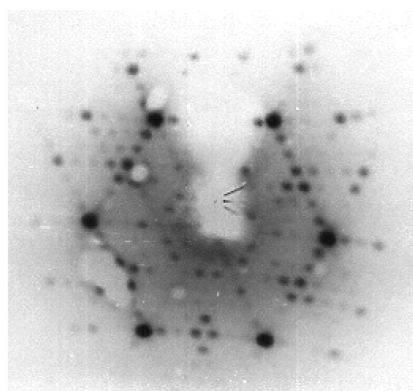


図14-4 55eV Si (111)  $7 \times 7$

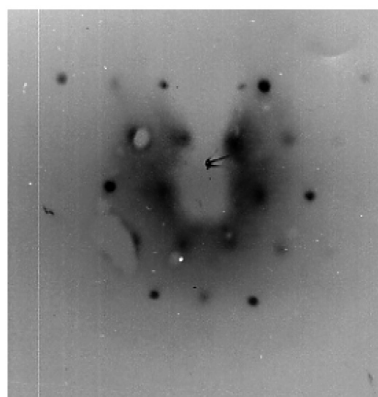


図15  $(2 \times 2)$  67eV 380°C

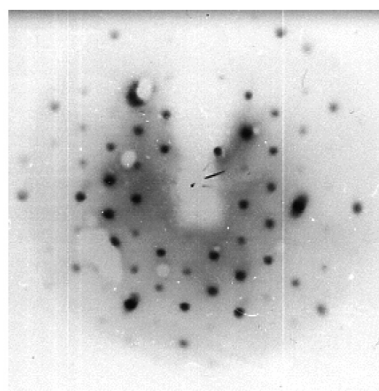


図16  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$  47eV

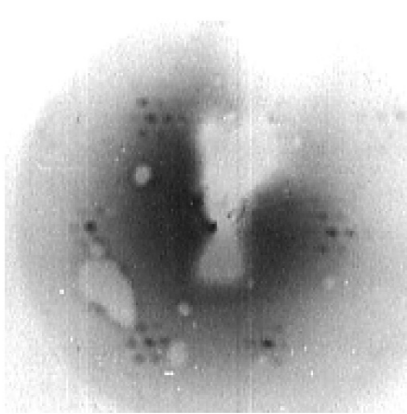


図17-1 62eV 1.44ML 220°C

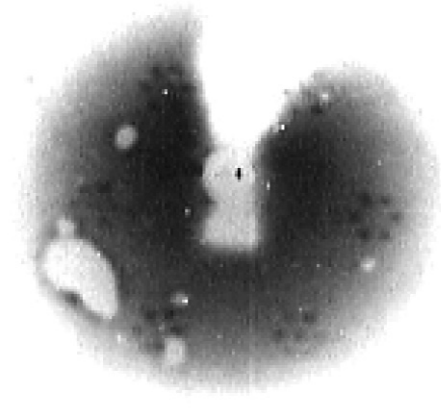


図17-2 90eV 1.38ML 251°C

と $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$ 超格子構造をとる (図16)。500°Cを超えると清浄なSi (111)  $7 \times 7$ の表面が現れる。

蒸着量が1.0MLを超えると、回折パターンはバックグラウンドが高くなる。入射エネルギーが90eV程度で $(1 \times 1)$ 回折パターンが観測されるが回折スポットは鋭くない。その状態で試料温度を上げてゆくと、アニーリング温度が表面拡散をする温度約200°C近くになると、図17のような回折パターンが現れてくる。(10)回折スポットの周りに6回対称の回折パターンが生じる。入射電子のエネルギーが高くなると、その回折パターンに変化が現れてくる。図17-2に示すように(10)のスポットが消えて、周りの衛星だけが残るケースが現れる。

## 5. 考察と結論

半導体Si (100)、(111)表面に蒸着されたTe原子の配列構造について低速電子線回折のパターンを調べることにより、その超格子構造を明らかにしてきた。まだ報告されていない超格子構造を見いだすことができた。しかし、現実の低指数の単結晶表面は結晶学的に平坦な表面でなく、平坦な部分(テラス)と原子レベルの凹凸を与えるステップからなる。ステップは原子列に沿って直線的でなく、原子レベルの曲がり(キンク)がある。さらに、高指数の斜めの面がステップに存在したり、平坦な部分(テラス)においても点欠陥を含んでいる。これらの表面欠陥の存在は、表面の実験のデータを解釈する上でその存在を避けて通ることのできない問題である。これら欠陥を最小限に押さえるために、清浄な表面を作る際に慎重な対応が必要である。昇温前のガス出し、真空圧力、フラッシング法でのアニーリング時間について本実験では十分配慮してきた。繰り返し行った実験の中で、清浄化による表面欠陥の差異による実験データの相違は極めて少ないと考えている。

Si単結晶表面のテラスのどの位置にTe原子が付着するかを考える。ダイマー構造をとるSi

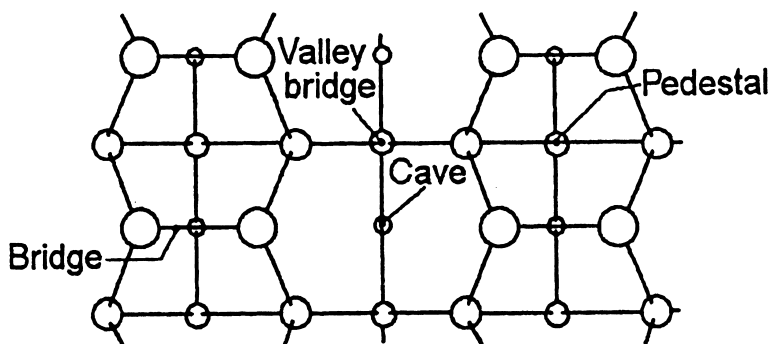


図18 Si (100)  $2 \times 1$  の吸着サイト<sup>5)</sup>

白丸は原子を表し、表面から深くなるにつれて、半径は小さくなる

(100) 表面の、予想される吸着位置を図18に示す。蒸着する原子によって、その吸着サイトは異なる。たとえば、アルカリ金属であれば、Pedestal の位置に吸着して1次元のメタリックチェーンができることが知られている<sup>1)</sup>。さらにⅢ、Ⅳ族元素の場合も、原子半径、吸着後閉殻か開殻によってその位置は異なる。

Ⅵ族の原子であるTe原子の最外殻5pには4個の電子が存在する。閉殻を作るために2つの電子が必要である。そのため、Te原子が安定であるためには、Si原子のダングリングボンドであつた $sp^3$ 混成軌道を2つ供給される必要がある。直感的に図18のダイマーを作るSi原子の間にあるBridge サイトが適当であることが理解できる。分子動力学的方法により、Te原子の量を変えて結合エネルギーが求められている<sup>21)</sup>。その数値計算結果によれば、結合エネルギーが大きい順に、Bridge (4.5eV)、Pedestal (3.4eV)、Cave (3.2eV) となる。Bridgeサイトが安定な吸着位置であることがわかる。蒸着量を増えるとダイマー構造が消滅して行く事になる。このことは、図9に示すように我々のLEEDの実験結果に対応している。すなわち0.5ML以下の蒸着量では清浄なSi (100)  $2 \times 1$  構造からの回折パターンが観測されている。

再配列しないSi (100) の1層の原子は $\langle 110 \rangle$ 方向に0.38nmの間隔で並んでいる正方格子である。一方、Teは六方晶であり(0001)面の原子間隔は0.45nmである。従ってその原子間隔でTe原子がダイマー位置に並ぶと6番目のTe原子と7番目のSi原子とがほぼ一致する(合致格子)。すなわち蒸着量を増やして行くにつれ、ダイマーを消滅させながらTeは(1×1)構造をとるものと考えられる。その後、アニーリング温度によりTe原子は再配列、脱着を起こし、超格子構造を作って行く事になる。これらの超格子構造の位置を定めるためには、超格子構造による回折スポットの強度を厳密に測定して、多重散乱効果を取り入れた動力的な回折モデルの解釈が必要である。回折ビームの強度を動力的に計算するためのプログラム<sup>22)</sup>を本学のコンピュータに移管して、動作チェックの確認段階である。

Si (111) の表面構造は複雑である。実際に1962年にJ.J.LanderとJ.Morrison<sup>23)</sup>がその回折パ

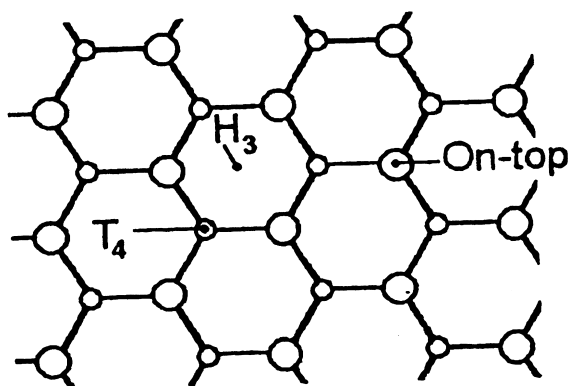


図19 再配列構造を引き起こさないSi(111)表面の吸着サイト<sup>5)</sup>  
T<sub>4</sub>サイトは第2層にある原子の真上、H<sub>3</sub>は第4層にある原子の真上である

ターンを観測してから、23年を経てその構造が明らかになった<sup>17)</sup>。吸着サイトの議論は複雑なDAS構造の表面(図11)では議論を行わず、通常は図19に示されている原子配列構造で行う。

図19は再配列を引き起こさないSi(111)面の原子配列構造である。基本的な考えは未結合のダングリングボンドを減らす位置が吸着位置として適当である。価電子の少ない元素、たとえばⅢ、Ⅳ族元素で、原子半径が大きい元素Ga、Ag、Inなどは、図19のOn-topの位置に吸着することが分かっている。しかし、Ⅲ、Ⅳ族元素でも原子半径が小さいAlなどはT<sub>4</sub>サイトに吸着する。Te原子の場合にはSi(100)の場合に述べたように、Teが安定であるためにはOn-topとOn-topとつなぐBridgeサイトが最適であることが予想できる。もしそうであるならば、図13の実験データを解釈することが出来る。つまり(7×7)、(7×7)\*とした回折パターンは、Si原子が欠損したホールが7倍の周期(内部の原子配列の7倍)で存在している事に起因している。この回折パターンは室温で、約1 MLの蒸着量まで観測されている。ホールが消滅するのは図19の第1層にある原子数とほぼ同じ原子数に達した時に消滅している。その時、実験結果は(1×1)回折パターンをしめす。アニーリング温度を上げた場合、表面拡散している温度以下ではこのホールは消滅しない。観測される(2×2)および $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$ 回折パターンの超格子構造については、Si(100)の場合と同じように動力的解釈が必要になる。

図17に観測された回折パターンについては以下のように考えている。すなわちSi(111)面で回折されたビーム(10)が、Teの層を通り抜けるとき、Te原子により再び散乱されたビームと、散乱されないビームと位相が合う時に生じる回折現象とみなしている。そうすることにより、図17-2で(10)ビームが消滅すると考えられる<sup>24)</sup>。しかし、その議論の前提には図19のSi原子の配列の上にTe原子の層が2次元の六方格子を組む層が必要である。その可能性はある。六方格子を組むSi原子の間隔の7倍とTe原子のその6倍とが、30°ずれた形で合致する。実験の上でこのことを証明するためには、図17のようにバックグラウンドが非常に高い状態でない実験条件にして、試みる事が必要である。つまりかなりの量のTe原子が表面にランダムに

存在している状態を避けなければならない。

これまでの議論は定性的な議論であり、まだ不十分である。低速電子線回折の強度測定データ (I/V曲線) について、本論文では述べなかったが、それらのデータを注意深く分析して、定量的な議論を今後行う予定である。同時に、実際の表面には表面欠陥があるとの認識で議論を進める。さらに、電子状態を探るためにオージェ電子分光法により、オージェ電子の運動エネルギー分布の変化をも分析して行きたい。

### 参考文献

- 1) J.P. LaFemina; Surf. Sci. Rep., **16** (1992) 133-260.
- 2) C. B. Duke; Chem. Rev., **96** (1996) 1237-1259.
- 3) C.S. Chang and T.T. Tsong; Prog. Sur. Sci., **54** (1997) 387-405.
- 4) J.W. May; Adv. Catal., **21** (1970) 151-280.
- 5) V.G. Lifshits, A.A. Saranin and A.V. Zotov; *Surface Phases on Silicon: Preparation, Structures and Properties* (Wiley, Chichester, 1994)
- 6) S.Di Nardo, L. Lozzi, M. Passacantando, P. Picozzi and S. Santucci; J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., **74** (1995) 129-134.
- 7) M.R. Bennett, A.A. Cafolla, J.W. Cairns, C.J. Dunscombe and R.H. Williams; Surf. Sci., **360** (1997) 187-199.
- 8) S.A. Yoshikawa, J. Nogami, C.F. Quate and P. Pianetta; Surf. Sci. Lett., **321** (1994) L183-L188.
- 9) M. Tabe, K. Arai and H. Nakamura; Japanese J. Appl. Phys., **20** (1981) 703-708.
- 10) B.S. Swartzentruber, Y.-W. Mo, M.B. Webb and M.G. Lagally; J. Vac. Sci. Technol., **A7** (1989) 2901-2905.
- 11) D.J. Chadi; Phys. Rev. Lett., **59** (1987) 1691-1694.
- 12) J. Dabrowski; in *Silicon Surfaces and Formation of Interfaces* ed. by J. Dabrowski and H. Müssing (World Scientific, Singapore, 2000) Chapter 3, P127-P204.
- 13) K. Tamiya, T. Ohtani, Y. Tanaka, T. Urano and S. Hongo; Surf. Sci., **408** (1998) 268-274.
- 14) 田中 敦子; 京都産業大学理学研究科 物理学専攻 2006 修士論文
- 15) 有城 正敏; 京都産業大学理学研究科 物理学専攻 2005 修士論文
- 16) M.P. Seah; in *Practical Surface Analysis* ed. by D. Briggs and M.P. Seah (Wiley, New York, 1990) Chapter 5, P201-P255.
- 17) K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi and M. Takahashi; Surf. Sci., **164** (1985) 367-392.
- 18) J. Rundgren and A. Swalwen; J. Phys., **C7** (1974) 4247-4258.
- 19) H. Neddermeyer; Rep. Prog. Phys., **59** (1996) 701-769.
- 20) J. A. Venables; in *Introduction to Surface and Thin Film Processes* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2000)
- 21) P. Sen, S. Ciraci, I. P. Batra and C.H. Grein; Phy. Rev., **B64** (2001) 193310-1 – 193310-4.
- 22) P.J. Rous; Prog. Sur. Sci., **39** (1992) 3-63.  
M.A. Van Hove, W. Moritz, H. Over, P.J. Rous, A. Wander, A. Barbieri, N. Materer, U. Starke and G.A. Somorjai; Surf. Sci. Rep., **19** (1993) 191-229.



- 23) J.J. Lander and J. Morrison; J. Chem. Phys., **37** (1962) 729-746.
- 24) Hu Zi-pu, D.F. Ogletre, M.A. Van Hove and G.A. Somorjai; Surf. Sci., **180** (1987) 433-459.