

ハロゲンによる $\text{Si}(100)\text{-}2 \times 1$ 表面のエッチング†中山幸仁^{*,***}, Celso M. ALDAO^{**}, John H. WEAVER^{*,****}^{*}Department of Materials Science & Chemical Engineering, University of Minnesota, Minneapolis, MN 55455, USA^{**}Institute of Materials Science and Technology, Universidad Nacional de Mar del Plata-CONICET, Juan B. Justo 4302, 7600 Mar del Plata, Argentina^{***}東北大学金属材料研究所 ☎ 980 8577 宮城県仙台市青葉区片平 2 1 1^{****}Department of Materials Science and Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, Illinois 61801, USA

(2000年2月7日受理)

Halogen Etching on $\text{Si}(100)\text{-}2 \times 1$ Koji S. NAKAYAMA^{*,***}, Celso M. ALDAO^{**} and John H. WEAVER^{*,****}^{*}Department of Materials Science & Chemical Engineering, University of Minnesota, Minneapolis, MN 55455, USA^{**}Institute of Materials Science and Technology, Universidad Nacional de Mar del Plata-CONICET, Juan B. Justo 4302, 7600 Mar del Plata, Argentina^{***}Institute for Materials Research, Tohoku University, 2 1 1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980 8577^{****}Department of Materials Science and Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, Illinois 61801, USA

(Received February 7, 2000)

We have studied the etching of $\text{Si}(100)\text{-}2 \times 1$ by Cl and Br, using scanning tunneling microscopy to obtain morphological information that can be related to reaction and desorption pathways. Clean surfaces were exposed to molecular halogens at room temperature to produce well-defined chemisorption structures for coverages in the range 0.2–1.0 ML. Heating to 750–850 K induced etching by thermal desorption. Analysis of the halogen concentration before and after heating indicated that the rates of desorption for SiCl_2 or SiBr_2 were greatest for the intermediate coverage around 0.8 ML and were suppressed at the higher coverages. Hence, desorption is not simply proportional to the concentration of species that can form adsorbed precursors $\text{SiX}_2(\text{a})$. We conclude that it is directly coupled to the creation of monomer vacancies adjacent to the $\text{SiX}_2(\text{a})$ unit because this increases the lifetime of the excited state and increases the likelihood of its desorption. Increasing the surface concentration of halogens reduces the rate of vacancy formation. We show that these rates are also affected by a redimerization process in the high temperature Br-stabilized $\text{Si}(100)\text{-}3 \times 1$ reconstruction that increases the likelihood of $\text{SiBr}_2(\text{a})$ formation and enhances its desorption.

1. 序 論

$\text{Si}(100)$ 表面とハロゲンガスとの相互作用は、半導体素子の微細加工プロセスに関連して重要な研究テーマである¹⁾。ハロゲン分子は表面に到達すると解離して Si 原子のダングリングバンドと強い共有結合で結合する。Si(100) では 2 個の隣接する表面 Si 原子は、ダイマーを形成して 2×1 の再配列構造をとることが知られているが、これらのハロゲン(フッ素, 塩素, 臭素, ヨウ素な

どの)原子は、ダイマー結合を切断することなく、各々の Si 原子のダングリングバンドと結合するので、第 1 層の表面構造は 2×1 のままである。ハロゲンを導入した後、試料を加熱すると準安定分子 $\text{SiX}(X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ が表面に形成され、最終的にはこの SiX_2 分子が真空中に脱離することで表面のエッチングが起こる。

原子分解能を持つ超高真空走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いた最近の研究は、表面のエッチング後に、複雑な表面形態が出現することを報告している²⁻⁸⁾。試料表面は高温から急激に冷却された後、室温で STM を用いて観測された。表面形態の特徴は、荒く削られたス

E-mail: nakaya-0@imr.tohoku.ac.jp

† Phys. Rev. B 59, 15893 (1999) に掲載済

トップや、エッチングで後退したステップ、原子層1層分の深さをもつピット、さらにテラス上に再構築されたSiダイマー列(dimer chain)やアイランド(island)が形成されることが報告されている。定常状態のエッチング(steady state etching)では、 SiX_2 分子の脱離とハロゲン供給は互いに依存してバランスを保つために、ハロゲンの表面濃度は試料温度とハロゲン供給量に依存する。Weaverらは、エッチングで生成したダイマー欠陥が異方的に拡張することを見出し、その定量的分析から脱離に必要な活性化エネルギーを求める手法を発展させた^{6, 8)}。

これらの先駆的な実験結果に誘発されて理論的研究も最近徐々に報告されている。スイスのSelloniらの理論グループは、 $\text{Cl-Si}(100)\text{-}2\times 1$ 上の SiCl_2 の生成ならびに脱離エネルギーの計算を行った^{9, 10)}。この理論計算は、 $2\text{SiCl}(a) \rightarrow \text{SiCl}_2(a) + \text{Si}(a)$ で記述される異性化反応は重要なエッチング経路の出発点であると報告している。彼女らは、準安定分子である $\text{SiCl}(a)$ は、揮発分子としての生成時間(lifetime)が実験で求められた脱離速度に比べて非常に短いことを導き出した。したがって、実験結果を満たすためには、 $\text{Si}(a)$ が先に移動して原子欠陥が生成した結果、 $\text{SiCl}(a)$ の生成時間が長くなり、脱離確率が増大することが重要な過程であると結論している。本稿では、この欠陥生成が脱離現象を記述する非常に重要なメカニズムとして捉え、STMを用いてこのモデルを実験的に検証することに成功した¹¹⁾。

実験は、これまでに行われてきた手法(定常状態のエッチング⁷⁻⁸⁾では表面濃度を制御することが困難であるため昇温脱離(TPD)の方法で行った。まず、室温で塩素または臭素を、 $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$ の清浄表面に露出量を調整しながら導出する。これら表面の化学吸着構造については第3節で紹介する。その後、エッチングを誘発するために試料温度を上昇させ、一定の時間だけ保った後にSTM観測を行うために室温まで急冷する。STM像に現れるエッチピットの面積を求めることで、初期表面被覆率に依存したエッチング速度を導出することができる。この実験の結果、被覆率が表面第1層を終端する約77%の時、エッチング速度が最大になることを見出した。第4節では様々な条件で出現するエッチング形態を紹介する。

通常考えられる脱離過程では、表面濃度に比例してエッチング速度が増加するはずであるが、今回の我々の実験結果は、通常の脱離経路では説明することはできない。第5節では、Selloniらの計算結果を用いて上記した異なるSi-Cl配置を考慮したモデルに着目して脱離メカニズムの議論を行う。また、表面被覆率の増加度に依存し

て、 $\text{SiCl}(a)$ の準安定分子の生成が減少することを実験的に見出し、高い被覆率では原子欠陥生成が制限されることにより $\text{SiCl}(a)$ が不安定となり、脱離速度が減少することを実証する。

臭素を用いてエッチングを行うと、 $\text{Si}(100)\text{-}3\times 1$ の再配列構造が現れることが報告されている²⁾。第6節では、この特殊な構造が塩素を用いたエッチング後にも出現することを見出した。また、この構造に対して原子レベルでの新しいエッチング経路のモデルを提案する。これは隣り合うダイマー列上で $\text{SiBr}(a)$ と $\text{Si}(a)$ が生成されるとき、2個の $\text{Si}(a)$ がダイマー化することで揮発な $\text{SiBr}(a)$ 分子の寿命がのびる結果、脱離が促進されたことによるものであると推定した。

最後に、欠陥のサイズや分布、テラス上の再構築構造がどのように表面濃度に依存して現れるかということを実験的に考慮しながら議論する。また、昇温脱離と定常状態のエッチングで出現する表面形態の違いなどの考察も行う。実際に、再構築構造はエッチングが進んでも頻繁に出現するので、テラス上のアドアトムや小さなアイランドなどのエッチング速度は、ステップやテラスのダイマー欠陥よりも遅いということが観測された。

2. 実験方法

実験は通常の動作圧力が 7×10^{-9} Paの超高真空槽内で行われた。STM(オミクロン社製)を備えた真空槽は試料準備室とゲートバルブで接続されている。試料準備室には電子衝撃で試料を加熱する機構を備えたマニピレータやハロゲンソース、表面の定性分析のためのダブルパス式円筒鏡型アナライザーを備えている。

試料は(100)の面方位に0.5度程度の誤差があるpタイプのSiウエハー(Bドープ, $0.01\ \Omega\text{cm}$, パージニアセミコンダクター社製)を用いた。試料は約 6×8 mmのサイズに切断した後、高純度のメタノールで洗浄した後真空槽内に設置された。標準的な^{12, 13)}加熱サイクルを行うことで原子レベルの清浄な表面が得られた。以下に加熱サイクルの詳細を述べる。

試料は876 Kで約12時間程度連続加熱された後、圧力を 1×10^{-10} Torrに保ったまま1173 Kまで加熱する。最終的には1473 Kまで昇温(約90秒間保持)した後、1173 Kまで急激に温度を落とす。この1173-1473 Kの加熱サイクルを圧力 1×10^{-9} Torrに保持しながら数回繰り返す。最後に1173 Kまで温度を下げた後、約2 K/sの割合で室温まで温度を下降させる。温度は光高温計を用いて測定した。

ハロゲンソースは、約5%の塩化カドニウム(または臭化カドニウム)をドープした塩化銀(臭化銀)で合

成する電気化学セルを用いた¹⁴⁾。真空槽内に設置したセルに 10 μ A の電流を流すことで、約 3.1×10^{13} 個のハロゲン分子を発生させることができる。セルは試料表面から約 3 cm のところに配置された。ハロゲンの露出量は、得られた STM 像に出現するハロゲンの吸着位置の数を下地のサイト数で割ることで求めた。臭素の表面濃度は、はじめの 15 秒間の露出で 0.30 ML 吸着し、300 秒後には 0.95 ML まで増加した。その後、600 秒後にはほぼ表面第 1 層が臭素で終端された。吸着は Si 原子 1 個当たりにつき臭素原子 1 個が反応するので、1 ML では約 6.4×10^{14} 個の原子の数に対応する。同じ構造の塩素のセルを用いて測定してみた結果、露出時間に対する吸着量は比較的速く増加する傾向を示す。これは塩素の吸着確率が臭素に比べて高いことが推察される。

比較的平坦なテラスや 1000 程度の頻度で現れるステップを STM で観測した。エッチングは層別に行進し、数原子層に及ぶような反応痕は観測されなかった。これは酸素¹⁵⁾やフッ素¹⁶⁾で報告されているようなバルク内部への原子侵入が起こらないことを示すものである。また、オージェ電子分光法 (AES) を用いて、化学セルからの不純物検定を行ったが、特に不純物は検出されなかった。オージェ電子分光中にハロゲンのオージェ電子強度が電子の露出時間とともに減少することを見出した。これは表面のハロゲン原子が電子刺激によって脱離したものである。

表面濃度を決定した後、試料はエッチングを促進するため加熱された。本研究で行ったほとんどの実験では、試料は約 2.8 K/s の割合で加熱温度を上昇させた。その後 800 K で 10 分間温度を保持したのち、瞬時に電源を落とすことで試料を室温に急冷した。表面のハロゲンの濃度が激減すると、欠陥の拡散が容易になったり、再構築構造が崩壊するので表面形状が根本的に変化してしまう。したがって、この加熱時間と温度の条件は、表面濃度が初期濃度の約 50-80% 程度に減少するように選定した。なお参考までに昇温脱離の実験では、SiCl₂ 脱離のピークが 840-960 K (加熱率 ~ 4 K/s) に、また SiBr₂ 脱離のピークが 940 K (加熱率 ~ 6 K/s) に現れることを報告している¹⁷⁻²⁰⁾。

STM 像はすべて定電流モードで求められた。走査範囲は $S\sqrt{(100)} \times 2 \times 1$ の格子定数を基準として、また高さは単原子層のステップ高さで補正された。STM の探針は径 0.5 mm の W ワイヤを電解研磨することで作成し、真空排気後に電子衝撃で探針の清浄化を行った。

3. $S\sqrt{(100)} \times 2 \times 1$ 上への化学吸着

Fig. 1 (a) は $S\sqrt{(100)} \times 2 \times 1$ 清浄表面の占有状態の STM 像である。ダイマー列は図の斜め方向に向いている。個々のダイマーは明るい隆起として列の中央に現れている。テラスにあるダイマーは 300 K では動的なバックリング運動しているので、STM はその時間平均の変化分布を測定している。ダイマー欠陥 (dimer vacancy) やステップの近傍ではそのバックリング運動が抑制されるため、ダイマーは非対称の明るい突起 (asymmetric dimer) が交互に列に沿って現れる。Fig. 1 (b) にバルクターミネイトされた 1×1 構造モデル、対称 2×1 ダイマーモデル、ならびに非対称ダイマーモデルを描いてある。占有状態の STM 像では、c 型欠陥は 2 つの突起がダイマー列に沿って同じ側に並んで現れることが知られている。これらのダイマー欠陥と c 型欠陥は、表面の清浄化後に総計で約 4% 程度存在した。

Fig. 1 (c) は臭素の表面被覆率が 0.88 ML のとき、室温で得られた占有状態の STM 像である。この走査電圧 (-2.5 V) では、探針は Si のダングリングボンドに吸着した臭素の 4p 準位を走査するため、ダイマーに吸着した臭素はダイマーよりも明るく見える。臭素の吸着していないダイマーは図中で bare dimer と示されている。ダイマーの π ボンド切断の数が最小になるように、ダイマーの 2 つのダングリングボンドへの吸着 (2 SiBr) がエネルギー的に優先である。また、吸着によりダイマーのバックリング運動が除去され、すべてのダイマーは対称的に出現する。ハロゲンの供給が室温で行われたとき、ダイマーの一方のダングリングボンドのみに臭素が吸着した構造が確認できる。これは図中に Si₂Br と示してある。さらにこの Si₂Br がダイマー列に沿って並んだ構造 (Si₂Br $\times 2$) も確認することができる。これらの構造は準安定で、試料加熱することで表面拡散を誘発すると、2SiBr 構造に転換してしまうことが確認されている²¹⁾。

Fig. 1 (b) に現れる最も明るい点は、おそらく弱く結合した SiBr_x または Si 原子で構成されたテラス上のダイマー列であると思われる。これらはハロゲン分子が解離する際の発熱に伴って発生したものと考えられる。実際、露出前の表面と比較すると、露出が室温で行われたにもかかわらず、欠陥の数は増加している⁴⁾。

以上、主に臭素の吸着表面について記述したが、同様な特徴は塩素の吸着に対しても求めることができた。

Fig. 2 は、塩素の初期被覆率が 0.62 ML の表面を、800 K で加熱した後の表面形態であるが、塩素原子が表面に残留しているため、塩素の吸着構造も明確に現れている。

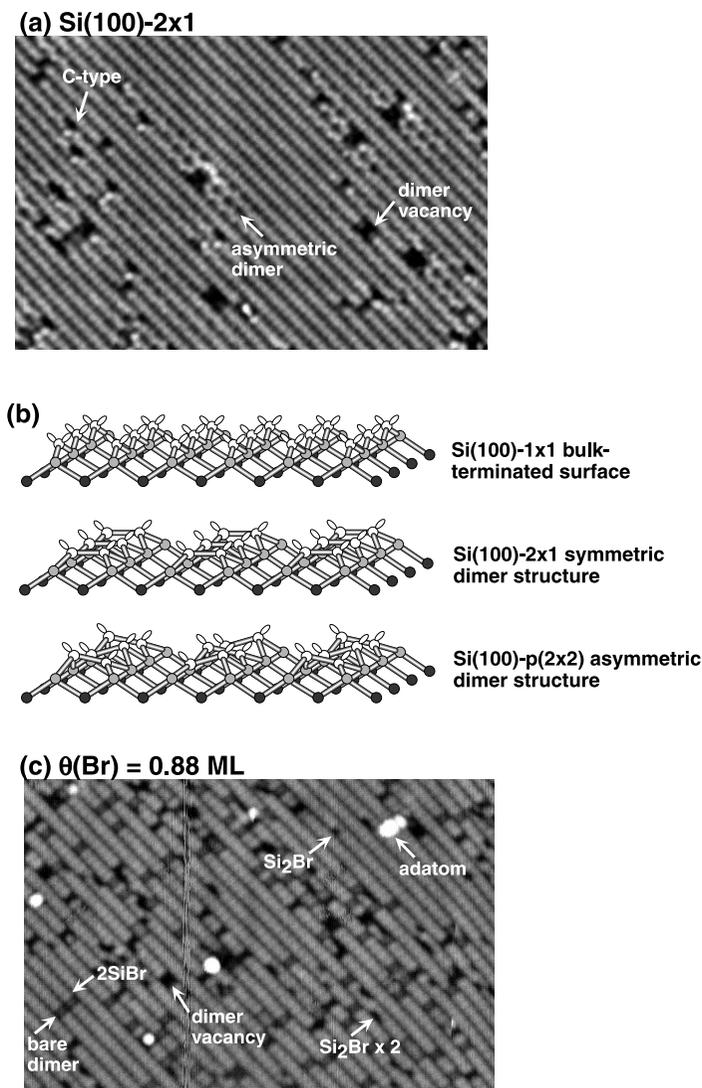


Fig. 1 (a) STM image of clean Si(100)-2 × 1. Missing dimers vacancies and C-type defects are identified after the thermal cleaning processes. A row of asymmetric buckled dimers also can be seen near defects. Sample bias - 2.0 V; tunneling current 0.2 nA. (b) The model of Si(100) surface. (c) Occupied-state image (- 2.5 V, 0.2 nA) of Si(100)-2 × 1 exposed to Br₂ fluence of 1.5 mA s at room temperature, and this represents the coverage $\theta(\text{Br}) = 0.88 \text{ ML}$. The darkest features are missing dimer vacancies and single occupied Br on a dimer (Si₂Br). Br occupancy is paired on adjacent dimers on the same row (Si₂Br × 2). The gray feature corresponds to bare Si dimers.

メインテラスのダイマー列は右上から左下方向に向いているが、エッチピット層や再構築構造のダイマー列はこれに対して90度反転している。したがって、再構築したダイマー列(アイランド)のある層、メインテラス層、

ならびにエッチピット層からなる3つの層がエッチングで出現する。占有されたCl-Siの準位はフェルミ面の下 $\sim 7 \text{ eV}$ の付近にあり、非結合のCl p状態もフェルミ面の下 $\sim 5 \text{ eV}$ の付近にある²²⁾。したがって、走査電圧が-2.5

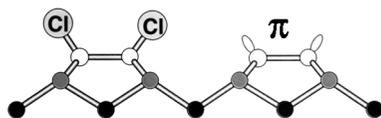
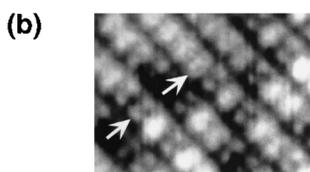
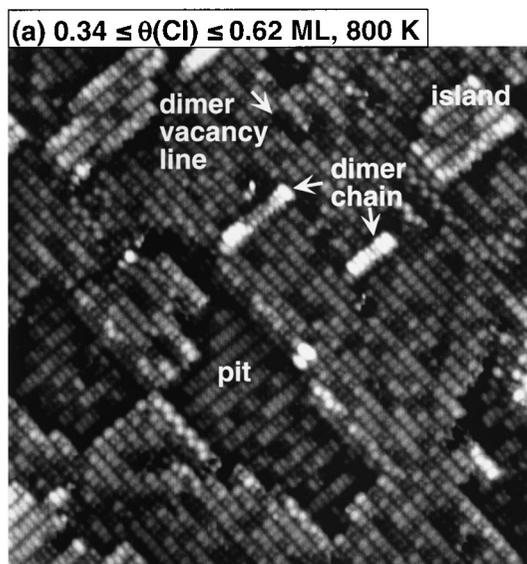


Fig. 2 (a) High resolution STM image of Si(100)-2 × 1 at room temperature (- 2.5 V, 0.2 nA) after heat at 800 K for 10 min. The initial Cl coverage is 0.62 ML and the final coverage is 0.34 ML. The etching produce one atomic layer pit, missing dimer vacancy, liner growth of dimer vacancy, and regrowth dimer chain on the terrace. (b) It is clearly shown that Cl atoms occupy two Si dangling bonds Cl-Si-Si-Cl and elliptical structures correspond to the bare Si interacted with π bonds -Si-Si-. The schematic diagram represents a Cl adsorption site and a π bonded Si dimer.

eV 付近では、状態密度が減少しているのです、結果として Br-Si(100) とは対照的に Cl が吸着したダイマーは吸着のない Si ダイマーと比較してコントラストが暗く現れる。

エッチング後の表面の総塩素濃度は 0.34 ML であるが (初期被覆率は 0.62 ML), 塩素原子は 3 層上に均一に分

布していない。各々の層別に濃度を求めてみると、メインテラス層の濃度は 0.39 ML, エッチピット層は 0.34 ML であり, 再構築アイランド上は 0.30 ML であった。

ダイマーの 2 つのダングリングボンドのうち, 片一方のダングリングボンドのみに塩素が吸着する構造は観測されていないが, ピットの近辺またはアイランドの端に塩素が吸着していないダイマー列を確認することができる。これらの構造は, 清浄な Si(100)-2 × 1 と同様に観測されたように非対称ダイマー (asymmetric dimer) として見られる。

Fig. 2 の一部を拡大してみると, ダイマー上に 2 個の突起のあるものと楕円型の形状を示すサイトが明確に確認できる。モデルに描かれているように前者はダイマーの 2 本のダングリングボンドに塩素原子が吸着しているもの (2SiCl) に対応する。また後者は π ボンド状態を反映しているものである。このような明確な吸着サイトは臭素吸着では識別することはできなかった。

塩素吸着では, ダイマー列方向に沿って隣り合うダイマーへの吸着は優位ではなく, ダイマー列に対して横方向にダイマー間の相互作用が存在することがわかる。これは塩素の表面濃度が 0.3-0.4 ML のときに現れるが, 濃度が高い場合は特にこの傾向は見られなかった。Br-Si(100) では頻繁に (4 × 2) 構造が出現する [Fig. 8 (a) を参照] この傾向はさらに頻繁に I-Si(100) で現れることが報告されている⁷⁾。これは吸着子間の相互作用が吸着子のサイズに比例して大きくなることで理解できる。

4. 被覆率に依存したエッチング表面の形態

高温におけるエッチングは, アドアトムの拡散やステップの伸縮, また欠陥の生成, 移動などの動的過程のなかで起こるためその解析は非常に複雑である。特に原子の拡散の活性化エネルギーは, これらの過程を操る重要な要素であり, 表面の被覆率に強く依存する。したがって, エッチングで出現する表面構造は, この表面の被覆率に強く反映するはずである。また, その活性化エネルギーは欠陥濃度にも依存するはずである。エッチピットはその周囲にあるダイマーがエッチングされることで成長するが, 個別に生成した点欠陥が拡散移動して合体することでもピットは成長することができるのである。ステップエッチングはそのステップ端から原子を取り除くので, ステップ自身の様相を変化させる。吸着したハロゲンによってそのテラスの化学ポテンシャル, テラス上のアドアトムの平衡的な密度ならびに, ステップとテラス間のアドアトムの交換率なども変化する。さらにハロゲンの被覆率は, Si アドアトムの拡散率にも影響を及

ばし Si の再構築構造の形成に強く関与する。これまでに行われた定常状態のエッチングでは表面の被覆率は常に高かったため、欠陥の拡散は無視できた。しかしながら、ここで行った実験では、表面の被覆率は時間と共に減少するので欠陥の拡散やステップの移動は無視することができない。

Fig. 3 (a)・3 (c) ならびに Fig. 2 はすべて 800 K で 10 分間保持した後求められたものである。これらの条件で求められた表面形態は、塩素濃度が異なるために非常

に異なる様相を呈している。Fig. 3(a) は低い被覆率 0.13

$\theta(\text{Cl})$ 0.20 ML でのエッチングの結果であり、塩素濃度が低いためエッチング速度は遅い。ピット密度はこの場合 $8.2 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ であり、清浄表面の欠陥密度 ($2.6 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$) よりも低い値を示している。すなわち、ピット生成が行われる頻度よりもピットが合体するか、ピットが成長するモードが先行していることがわかる。Fig. 3 (c) と Fig. 3 (b) の高い被覆率で得られた欠陥密度はそれぞれ $1.3 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ と $8.6 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ である。欠陥生成と欠陥拡散は共に表面被覆率に依存しているので、初期ピット密度に依存したエッチング速度については、まだ十分な実験結果が得られていない。Fig. 3 (a) では 1 列幅の再構築ダイマー列は存在せず、比較的大きなアイランドがテラスに形成されている。これは Si 原子の拡散が頻繁であるために、ステップに吸収されてしまったものであると考えられる。

新しく生成されたアイランド上の塩素の被覆率に注目してみると、アイランドの端では塩素濃度が低く、中心付近では濃度が高い。この傾向は Fig. 2 の STM 像の左右上にある 2 つの大きなアイランドにも現れている特徴である。ステップのプロファイルは清浄表面に似ている。これは Si アドアトムがステップに付着・脱着することが容易であることを示している。

Fig. 3 (b) は表面の被覆率が 0.43 ($\theta(\text{Cl})$ 0.77 ML) のときに求められたものである。非常に大きな 1 層分の深さを持つエッチピットや最大で 7 ダイマー列幅を持つ再構築アイランドが存在している。大きな再構築アイランドの上にはさらにダイマー列 (dimer chain) が形成されているのがわかる。ピットのサイズやその形状の変化は、単体のダイマー欠陥がテラス上で非常に大きい移動率を持ち、ピットに合流して成長していることを反映している。さらにピットが拡大するに従ってその周囲ではステップエッチングと同様な効果が生ずる。欠陥がステップに向かって拡散することにより、 S_B ステップ (ダイマー列が垂直) の荒さは増大する。 S_A テラス (ダイマー列が平行) 上では欠陥はステップに対して平行移動しながら欠陥同士が合体を繰り返し、大きなピットを形成する。初期被覆率 $\theta(\text{Cl})=0.77 \text{ ML}$ から始まるエッチングではピット密度とエッチング速度は共に最大である。

Fig. 3 (c) は表面の塩素濃度が常に高い場合、0.8 $\theta(\text{Cl})$ 1.0 ML のエッチングで作られ出した表面構造を示している。驚いたことにこの条件下ではテラス上に大きなピットは生成されない。また、大きな再構築アイランドも存在せず、ダイマー列のみがメインテラス上に伸長しているのが確認できるだけである。1 つダイマー欠

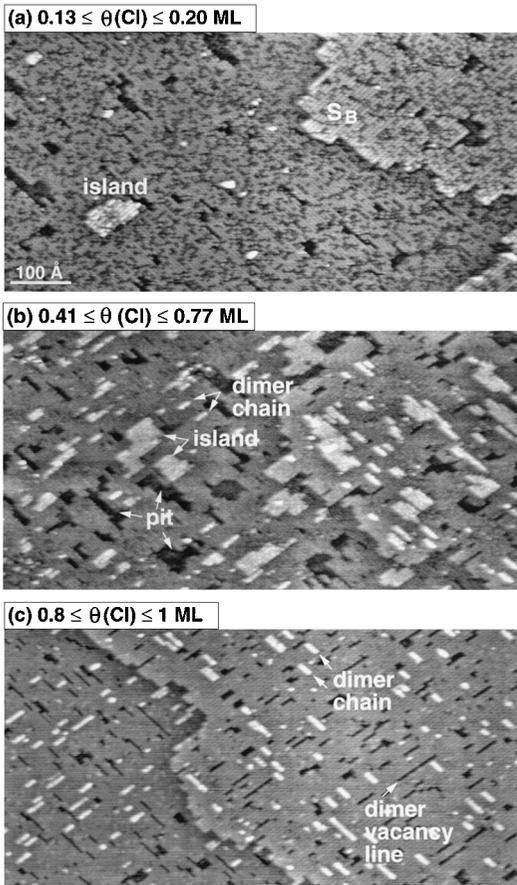


Fig. 3 Occupied state (- 2.5 V, 0.2 nA) images ($1000 \times 500 \text{ \AA}^2$) at room temperature. The dosed surfaces that were heated to 800 K for 10 min to activate etching. (a) Low coverage etching results in the lower etching rate. (b) Intermediate coverage etching is characterized by dimer vacancies but these vacancies can also coalesce so that extended pits form by both etching and accretion. The greatest areal pit density has been obtained from this stage. (c) High coverage etching produces the elongation of dimer vacancy lines, the development of regrowth dimer chains, and step retreat.

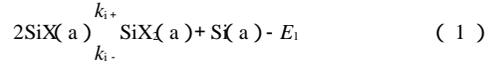
陥ができると、ダイマー列に沿って線状にダイマー欠陥 (dimer vacancy line) が成長する。いくつかの線状ダイマー欠陥は2-3列分のダイマー列幅を持ち小さなピットを形成している。この列方向に成長する線状ダイマー欠陥と、隣の列に分岐して成長するダイマー欠陥の生成エネルギーの詳細については定常状態のエッチングの報告のなかで議論されているのでそちらを参照していただきたい^{6,8)}。ステップ端を後退させながらエッチングは進行し、ラフなステップ構造を作り出している。

Fig. 3 (c) では、塩素の被覆率の高い表面上でも欠陥から移動してきた Si 原子がテラス上で再結合してダイマー列を形成している。これらの再構築構造は最大で13個分のダイマー長さを持つだけであり、ほとんどの列幅は、1列分のダイマー列で構成されている。ダイマー列の長さは多くのものが奇数個のダイマーで構成されている。これは S_B ステップと同様にダイマー列の両側がリボンド (rebond) している配置がエネルギー的に優位になるためである。

5. 欠陥生成とエッチング経路

$S(100)2 \times 1$ のエッチングを記述する2つの異なる厳密な経路が考え出されている⁹⁻¹¹⁾。Fig. 4 に描かれているように、両経路とも初期状態は個々のハロゲン原子がダイマーに吸着している $2SiX(a)$ 配置から始まる。次

にダイマーサイト上での異性化反応は、準安定な吸着分子 $SiX_2(a)$ と2つのダングリングボンドを持つ Si 原子 $SX(a)$ を作り出す。これは以下のように記述できる。



ここで k_{i+} と k_i は順反応と逆反応の割合であり、 E_1 は異性化反応のエネルギーである。最終的には両経路とも(1) $SiX_2(a)$ は真空中に分子 $SiX_2(g)$ として脱離する。(2) $SX(a)$ はそのサイトを離れアトム $SX(s)$ となり、テラス上で再構築構造を形成する。(3) これらの分子原子が移動した後そのサイトにダイマー欠陥が作られる。

慣例的なエッチング経路は Fig. 4 の上側を通る経路である。ここでは主に塩素のエッチングに対して記述する。熱活性により $SiCl_2(a)$ がはじめに脱離してしまうと Si(a) はダイマー結合する相手を失い、安定化できずにテラスに拡散する⁶⁾。これは $SiCl_2(a) + SX(a) \rightarrow SiCl_2(g) + Si(a) - E_2 - DV + SX(s)$ と書ける。ここで E_2 は $SiCl_2$ 脱離の活性化エネルギー、 DV はダイマー欠陥である。

Selloni らは局所汎関数法を用いた計算を行い、この慣例的なエッチング経路の構図に挑戦した^{9,10)}。彼らは式(1)にある $SiCl_2(a)$ のエネルギー E_1 が 1.4 eV 程度であり脱離のバリア E_2 が 3.2 eV 程度であることを求めた。さらに逆異性化反応のバリアが 0.7 eV であるの

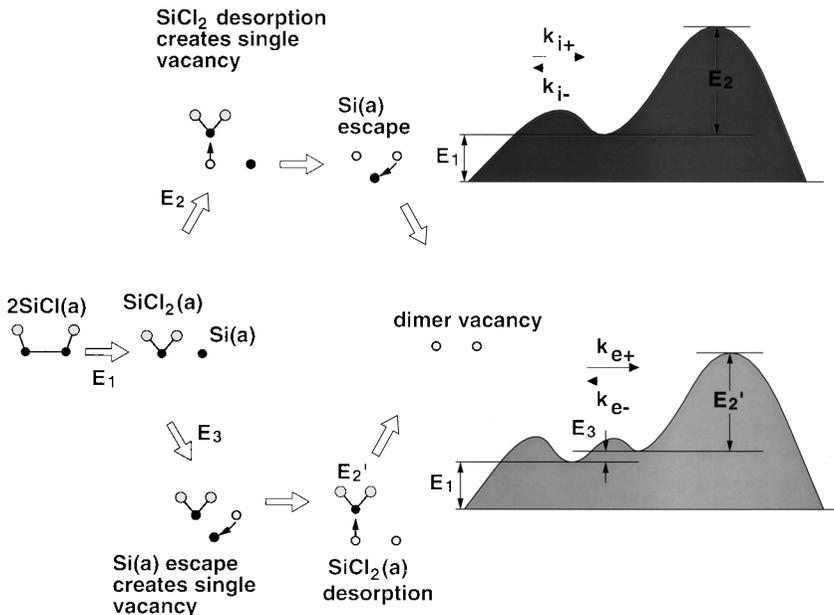


Fig. 4 The conventional desorption pathway is top and the vacancy-assisted pathway is below. The energy level diagrams show at right.

で $\text{SiCl}_2(\text{a})$ 配置の寿命は 850 K で 50 ns 程度しかなく、 E_2 の値が非常に大きいために $2\text{SiCl}(\text{a})$ の配置に戻ってしまうと報告している。したがって、Fig. 4 の上側を通るエッチング経路では現象を記述できないと結論している。

Selloni らは Fig. 4 の下側を経る新しいエッチング経路を提案した。この場合、異性化反応後にダイマー結合が切断されたために不安定な $\text{Si}(\text{a})$ がはじめにテラス上に k_{e} という割合で拡散する。これはバリアが 0.6 eV 程度で、エネルギーコスト E_2 も 0.03 eV 程度しかないので容易に高温で起こり得ると考えられる。一旦原子が移動するとそのサイトに原子が再度戻る可能性はほとんどない ($k_{\text{e}} = 0$)。したがって、 $\text{SiCl}(\text{a})$ の脱離バリア E_2 が大きいにもかかわらず、 $\text{SiCl}(\text{a})$ が $2\text{SiCl}(\text{a})$ 配置に戻る逆反応経路は消滅するので、 $\text{SiCl}(\text{a})$ 脱離の可能性は非常に高まることになる。このモデルにおける注目すべき要素は $\text{SiCl}(\text{a})$ の隣に作り出される原子欠陥である。

このモデルは、表面における原子移動過程を導入して表面エッチング現象を記述することができる。不可逆性の欠陥生成がその後のエッチング経路を左右する要因であるところが興味深い。さらに、欠陥生成のエネルギーを計算して議論しているところは、前例にないことである。

このモデルを実験的に実証するため、初期被覆率に依存したエッチング速度を求めた。エッチング速度は、STM 像に現れる欠陥の総面積を加熱時間（ここでは 10 分間）で割ることにより求めた。ここで Fig. 4 上側経路に沿ってエッチングが進行するならば、被覆率が增大すると $2\text{SiCl}(\text{a})$ と $\text{SiCl}(\text{a})$ の配置数は共に増加するので、エッチング速度もそれに比例して増大するはずである。一方、Fig. 4 下側経路でエッチングが進行するような、いわゆる SiCl_2 脱離前に、Si 原子移動が先駆する経路では、被覆率が増すことにより Si 原子が移動できるサイト（ダングリングボンド）が塩素原子で占有されてしまうので、Si 原子移動は制限されるはずである。その結果この経路に沿ってエッチングが進行するのであれば、塩素被覆率が増加するとエッチング速度もある程度増大するが、ある高被覆率を境にエッチング速度は減少するはずである。

Fig. 5 は塩素と臭素を用いたエッチングの量的分析の結果である。両元素ともに被覆率が ~ 0.75 ML まで増加するにしたがって速度も増すが、その後減少している。塩素に関しては 0.77 ML を過ぎると激的に速度が減少している。1 ML のときのエッチング速度は 5.8×10^{-5} ML/s で 0.2 ML のときのエッチング速度に等しい。臭素につ

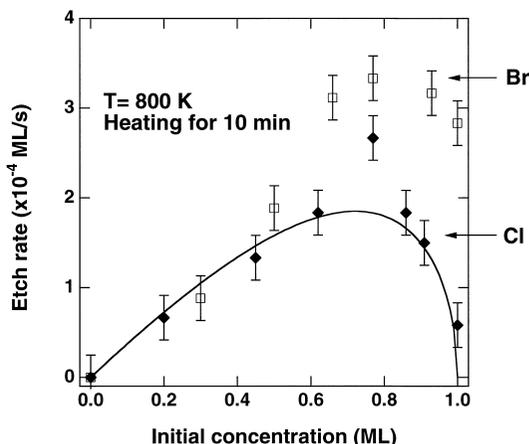


Fig. 5 A plot of etching rate (ML/s) vs. initial concentration (ML). Data points representing the etching rate dc/dt vs. $\theta(\text{Cl})$ and dc/dt vs. $\theta(\text{Br})$ showing a maximum at ~ 0.8 ML. The solid line, obtained from Eq. (2), demonstrates reaction rate reduction for Cl.

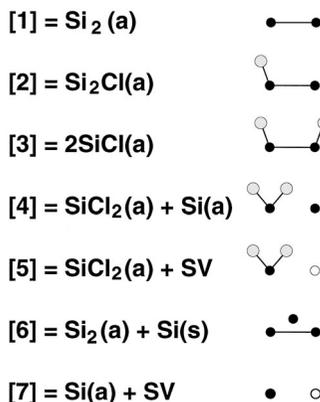


Fig. 6 Seven surface configurations for Si and Cl on Si (100) 2×1 . See the text.

いてはその減少はなだらかである。これは次の節で記述するが、高い被覆率では 3×1 の相が出現するためであり、この相転移の経路は Fig. 4 には示されていない。

エッチング速度 dc/dt と表面の塩素濃度 $\theta(\text{Cl})$ の関連を求めするために、表面上に存在する様々な Si と Cl の配置や、Selloni らが求めた最安定状態のエネルギー値、脱離エネルギーを考慮して被覆率に依存したエッチング速度の関係式を求めた。これに関連する原子配置のしかたは各々 Fig. 6 に示されている。Fig. 4 上側のエッチング経路は、Fig. 6 の [4] の配置から出発するが、ここで議論する新しいエッチング経路は [5] の配置からはじまる。Si 原子が移動するのに必要なエネルギー E_3 は

0.03 eV であるので, $[1]+[4] - [5]+[6] - E_3$ と書ける。ここでは Si 原子が移動するために塩素で占有されていないサイトが必要となってくる。

表面の Si 原子は, Fig. 6 で考えられる全ての配置の数をたしあわせたものであるので, 質量保存則から $[1]+[2]+[3]+[4]+[5]+[6]+[7]=1$ と書くことができ, 同様に表面の塩素原子は, 塩素のある配置をたしあわせると $\theta(\text{Cl})=[2]+[3]+[4]+[5]$ と書ける。しかしながら, STM で観測できる大多数のものは表面の Si ダイマーと Cl が吸着したダイマーである。したがって, $[1]$ と $[3]$ のみを考慮してこれらの質量保存式を簡略化すると $[1]+[3]=1$, $\theta(\text{Cl})=[3]$ となる。

片方のダングリングボンドだけが塩素原子に占有された状態 $[2]$ は, 両方のダングリングボンドが原子に占有された状態 $[3]$ よりもエネルギー的に 0.4 eV だけ不利であることが報告されている⁹⁾。したがって, これはアレニウスの関係式を用いて, $[2]/[3] = \exp(-0.4/k_B T)$ と書くことができる。ここで k_B はボルツマン定数, T は温度である。表面のアドアトム $[6]$ は原子移動の配置 $[5]$ と表面のモノマー $[7]$ から構成されるので $[6]=[5]+[7]$ と書くことができる。

Selloni らによってこれらの配置に対するエネルギー値や場合の数が求められたが, これらの値を利用して以下の3つの式を導き出すことを試みた。式(1)はエネルギーコストが E_1 で配置 $[3]$ の $2\text{SiCl}(a)$ から配置 $[4]$ の $\text{SiCl}(a)$ を生成することに関与している。原子移動はバリアを乗り越えた後にエネルギー E_3 だけ不利になるので, $[1]+[4] - [5]+[6] - E_3$ となる。また, 2つの吸着塩素原子 (SiCl_2) が, そのサイトから離れたところにある Si ダイマー上に移動して吸着配置 (2SiCl) を形成する場合, エネルギー的には少しだけ有利になりそのエネルギー E_4 は ~ 0.05 eV 程度になる。これは $[1]+[5] - [3]+[7] - E_4$ と記述できる。ここで表面は動的な平衡状態であると仮定すると, これらの配置の数は温度 T に依存して以下のようにアレニウスの関係式から求めることができる。

$$[4]/[3] = \exp(-E_1/k_B T)$$

$$[5]/[6] = \exp(-E_3/k_B T)$$

そして

$$[3]/[7] = \exp(E_4/k_B T)$$

最後に, エッチング速度 dc/dt はその経路の中間状態 $[5]$ に比例し, 塩素濃度 $\theta(\text{Cl})$ は近似的に配置 $[3]$ と等しいので, これまでに導出した式を用いて配置 $[5]$ について解き, b を任意定数とすると $dc/dt = b[5]$ となる。したがって, 以下の式が求まる。

$$\frac{dc}{dt} = b \sqrt{\frac{\exp\{- (E_1 + E_3)/k_B T\} \theta(\text{Cl}) \{1 - \theta(\text{Cl})\}}{1 + \frac{\{1 - \theta(\text{Cl})\} \exp(E_4/k_B T)}{\theta(\text{Cl})}}}$$

(2)

式(2)は表面濃度と欠陥生成の関係を結ぶ式であり, これは, エッチング率の減少を表面上の Si 原子移動の制限が要素として記述することができる。Fig. 5 の実線は $b=18$ としたときの曲線であり実験結果のフィッティングカーブではない。エッチング速度のピークは $\theta(\text{Cl})=0.72$ ML のときに現れ, 実験結果と非常に良い一致が見られる。したがって, 欠陥生成はエッチング反応の非常に重要なステップであると結論できる。ここで求めたエッチング速度曲線の形状を調整する要素は E_4 だけであるが, 高い被覆率のときに現れる減少傾向は E_4 とは独立であり, このパラメータを変化させてもこの減少傾向は変わらないことを書き留めておく。

原子移動の制限モデルと塩素に対する実験結果は非常に良い一致を示しているが, 臭素のエッチング結果とは全てが一致していない。これは被覆率が高い場合, 臭素のエッチングではこれまでとは異なる新しい反応経路が存在することを示している。次の節で詳細を述べるが, $\text{Br-Si}(100)$ の系に関しては, 2×1 から 3×1 への相転移が観測されている。これは表面原子除去がダイマー列よりも原子列で進行することに起因するが, この経路においても基本的なアイデアは塩素の場合と同じで, $\text{SiBr}_2(a)$ 配置の寿命が増加した結果, 脱離が促進されてエッチングが起こる。

STM の結果はここで行った計算の改善点を指摘できる。個別に生成したダイマー欠陥が成長したり, ダイマー欠陥列が単原子深さの大きなピットにその構造を変化させたり, テラス上の再構築構造が変化するように, これらの構造に対応する異なった脱離サイトについて再認識しなければならない。さらにアドアトムや欠陥の拡散率がハロゲンの被覆率や欠陥濃度にどのように影響するかということもこれからの課題である。再構築構造の生成について議論するためには, テラス上の塩素の挙動に対応して Si 原子の結合または損失の量的分析や, 再構築構造上の塩素の被覆率, またこれらの面積や分布, これらに関与するエネルギーバリアなどを求めなければならない。簡略な式(2)にこれらの補正を加えなければならないが, ここで述べたことは, エッチングが最も活性である 0.77 ML 付近で頻繁に起こっているということをつけ加えておく。

ここで行った表面被覆率の依存性の実験から推察できることを以下に述べる。(1) 温度が低い場合は表面濃度が高く原子欠陥が生成されないためにエッチングは抑制

される。(2) 定常状態のエッチングでは、エッチング速度を増す目的でハロゲンの流量を増すと、それに反してエッチング速度は減少するはずである。(3) 濃度を増加することによって、エッチングの重要な経路を見つけることができる。この良い例は Br-Si(100) の系で見られ、高い被覆率のときにのみ 3×1 構造が出現する。

6. 3×1 再配列構造の生成と因果関係

Si(100) の安定な 3×1 再配列構造は、臭素を多量に導入しながら 800-900 K で加熱するときのみ出現することが Chander によって発見された²⁾。しかしこの条件では臭素の表面濃度が高いためにエッチングは平衡状態に達していない。導入量が少ない場合、これまで見てきたものと同様な表面構造、すなわちピットや線状のダイマー欠陥が現れる。しかし、ある導入量を境に単原子幅の線状欠陥 (atom vacancy line) が表面に現れることが見出された。この特徴は、2 つの線状欠陥はあいだに Si のダイマーをはさんでペアで現れ、ダイマー列と平行に伸びる。これは 800-900 K で 2×1 構造が 3×1 構造に変化したものであると考えられる。すなわち、2 SiBr と SiBr₂ がダイマー列と 90 度方向に交互に形成され、揮発な SiBr₂ が脱離することにより原子幅の欠陥生成を説明している。この線状欠陥は半導体表面上の量子細線としての応用が可能であるが、より詳細な原子レベルでの生成メカニズムは解明されてなく、そのメカニズムを追求することは重要である。

ハロゲンのなかでは臭素のみがこの特異な構造を持つことが知られているが、400 K で水素を Si(100) に導入することでも 3×1 構造が現れることが報告されている²³⁻²⁵⁾。我々は、はじめに Cl-Si(100) の系に対して温度と被覆率の条件を求める実験を行った。塩素でほぼ終端 (~1 ML) された Si(100) を 750 から 850 K の間の温度で 10 分間加熱した。Fig. 7 (a) は 750 K で加熱後に現れた表面構造である。熱脱離反応は活性ではなく、エッチピットや再構築構造は 2-3 個のダイマーのサイズでしか存在しない。800 K における表面構造は Fig. 3 (a) を参照していただきたい。Fig. 7 (b) は 825 K でのエッチング構造である。この場合、塩素濃度は減少し、多くのピットや再構築構造が観測できる。また、Fig. 7 (b) の右上に原子分解能の像が挿入されているが、これには明白に原子幅を持つ短い線状欠陥が写し出されている。Fig. 7 (c) に示されているように 850 K に加熱すると更にエッチングは増大している。この時の最終表面被覆率は 0.1 ML 程度である (像の灰色の点は残留した塩素原子に対応する)。ここでは欠陥の拡散が活性であり、S_A テラス上に一辺が約 400 Å の長さを持つ巨大なピット

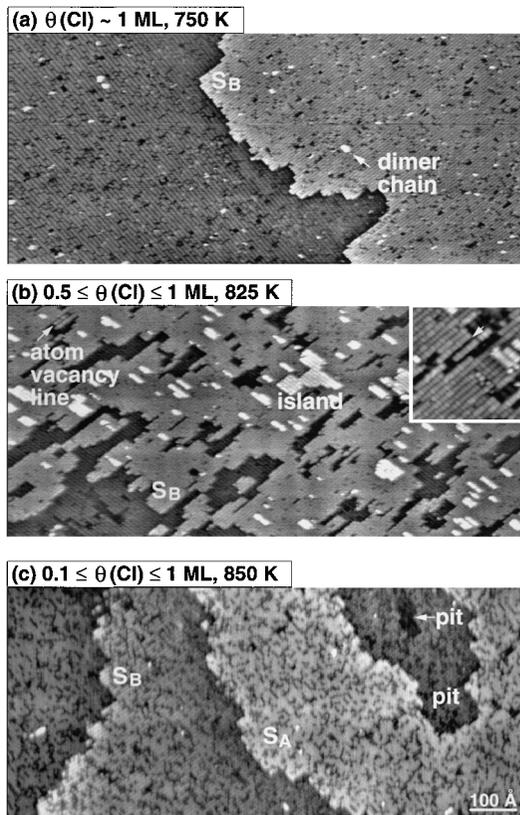


Fig. 7 The temperature-dependence morphologies after Cl-saturated surface heated for 10 min. 1000 × 500 Å²; sample bias - 2.5 V; current 0.2 nA. (a) At 750 K, the thermally-activated desorption is not significant so that pits and regrowth dimer chains are only a few dimer units in size. (b) At 825 K, etching is characterized as the creation and growth of single-layer pits as a complement to step etching. A few atom vacancy line is found to observe with only this condition. The inset figure shows a high resolution image of Cl-Si(100)-3 × 1. 130 × 130 Å²; sample bias - 2.5 V; current 0.2 nA. (c) At 850 K, the etch rate is fast and the surface healing is observed. The pits density is low on a S_B terrace because they can diffuse to the step edges. Large pits appeared on a S_A terrace, as labeled pit 1. There is the second layer pit inside of the pit. The gray dots represent residual Cl and $\theta(\text{Cl}) \sim 10\%$.

(pit 1) が形成されている。さらにその中の 2 層目にもピット (pit 2) が形成されているのが見える。さらに試料温度を上昇するかまたは加熱時間を長くしてみると表面は回復傾向を示す。以上、被覆率と温度の条件は非常に狭いけれども、塩素のエッチングにおいても原子幅欠陥が生成することを見出すことができた。

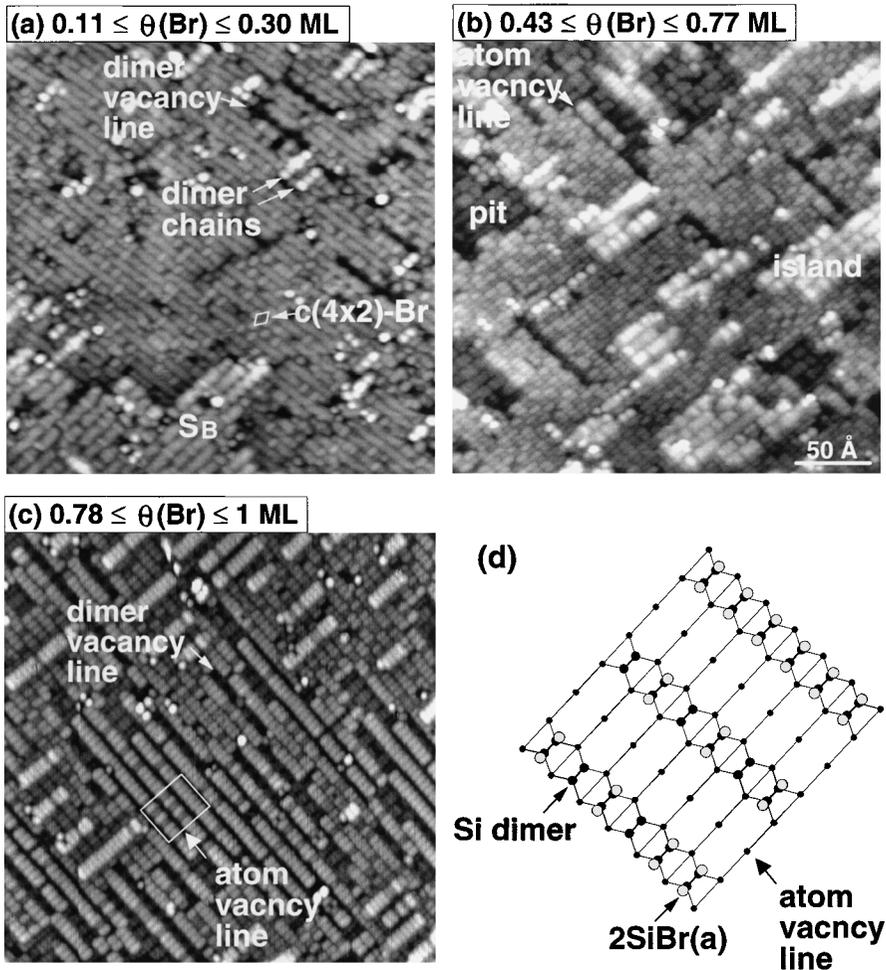


Fig. 8 Occupied state (-2.5 V, 0.2 nA) images (1000×500 \AA^2) for the different θ (Br) coverages: (a) 0.30 , (b) 0.77 , and (c) 1.0 ML after heat at 800 K for 10 min. The 3×1 phase appeared only at a higher surface concentration. (d) The top view of the systematic diagram of a missing atom row.

さらに原子レベルでの相転移機構を調べるため、臭素の初期被覆率を変化させながら 800 K で 10 分間加熱する条件で表面構造を求めた。Fig. 8 (a) は被覆率が 0.11 $\theta(\text{Br})$ 0.3 ML の時の結果である。線状ダイマー欠陥や再構築列の数は少ないが、 S_B ステップはラフな形状を現している。ここでは、吸着した臭素は Si ダイマーよりも明るい特徴を持っている。Fig. 8 (a) の中に記入してあるように表面の一部の臭素群が $c(4 \times 2)$ の構造を形成しているのがわかる。Fig. 8 (b) は被覆率が 0.43 $\theta(\text{Br})$ 0.77 ML の結果である。より大きなエッチピットや再構築構造が観測されている。この被覆率においても一部で原子幅の線状欠陥が観測されている。最後に Fig. 8 (c) は被覆率が 0.78 $\theta(\text{Br})$ 1 ML の結果であ

るが、ダイマー欠陥列と原子幅欠陥列の混在したこれまでとは異なる表面構造を示している。Fig. 8 (c) の中の白線で囲まれた部分が Fig. 8 (d) で図解されている。2本の原子幅欠陥列がダイマー列を挟んで構成している図が描かれている。また臭素吸着ダイマーと Si ダイマーも像に現れるコントラストから区別することができる。以上、表面被覆率依存性の実験結果から、原子幅欠陥列は被覆率が約 0.7 ML を越えると出現し、その生成密度は 1 ML で最大になることが判明した。さらに原子欠陥は必ずダイマー列を挟んでペアで見れることもわかった。すでに Fig. 6 に示してあるように、得られた像の量的分析からエッチング速度を導き出すことが可能である。800 K のエッチングで 0.5 ML までのエッチング速

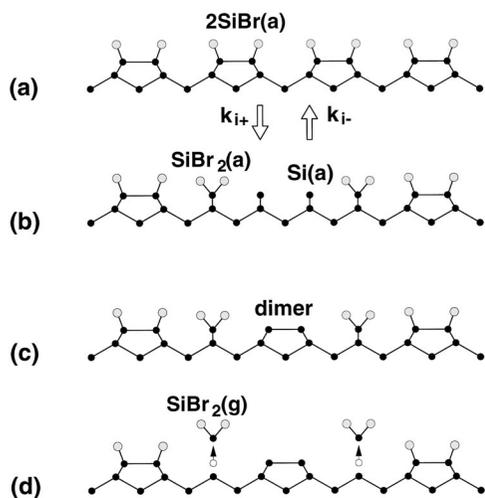


Fig. 9 A systematic diagram of a phase transition pathway: (a) The initial Br-Si(100)- 2×1 configuration. (b) The isomerization produces $\text{SiBr}_2(\text{a})$ and a bystander $\text{Si}(\text{a})$ in a dimer row. (c) If the bystander $\text{Si}(\text{a})$ atoms are adjacent, they can dimerize each other. (d) The reaction (c) is effectively increased the desorption probability of $\text{SiBr}_2(\text{a})$. The desorption occurs to yield a $\text{SiX}_2(\text{g})$ as a gas species. This produces one Si dimer and a paired missing atom vacancy.

度はほぼ同等であるが、被覆率が高くなるに従って、すなわち 3×1 の表面構造が現れはじめたころから臭素によるエッチング速度は塩素に比べて非常に速くなることが判明した。

高被覆率の脱離経路のモデルは Fig. 9 (a) から 9 (d) に描かれている。出発点は局所的に臭素で終端されたダイマーである。式 (1) に従って熱で誘起された異性化反応は $\text{Si}(\text{a})$ と $\text{SiBr}(\text{a})$ を作り出す。順反応と逆反応の割合はそれぞれ k_{i+} と k_i と示されている。ここで局所ハロゲン濃度が変化しないと仮定すると、 $\text{Si}(\text{a})$ と $\text{SiBr}_2(\text{a})$ は 4 つの配置の仕方があるが、その内の 1 つが Fig. 9 (b) に描かれている。すなわち $[\text{Br-Si-Br} + \text{Si}, \text{Si} + \text{Br-Si-Br}]$ である。Fig. 9 (c) に示してあるように、この配置のみが内側の Si 原子同士がダイマー結合を結ぶことができる。Si 原子のダイマー化はエネルギー的に安定であるので、逆異性化反応に対して実質的なバリアを持つことになる。したがって、このダイマー化の過程は、5 節で議論した原子欠陥生成と同様な効果をもたらすものであり、 $\text{SiBr}(\text{a})$ 配置の寿命を増すことになる。Fig. 9 (d) の構図は、 3×1 相の基点の創成と脱離状態を示すものである。この基点は $\text{SiBr}(\text{a})$ の列として成長して、Si ダイマーも $[011]$ 方向に向かって形成される。

このモデルの優れた点は外部からのハロゲンの供給が必要ないことである。他の 3 つの配置について、すなわち、 $[\text{Br-Si-Br} + \text{Si}, \text{Br-Si-Br} + \text{Si}]$, $[\text{Si} + \text{Br-Si-Br}, \text{Si} + \text{Br-Si-Br}]$, $[\text{Si} + \text{Br-Si-Br}, \text{Br-Si-Br} + \text{Si}]$ の配置はどれも内側の Si 原子のダイマー化は不可能であり、準安定状態の寿命が短く、効率的な脱離を引き起こすには十分ではないことが判断できる。

2×1 から 3×1 への相転移についてダイマー化が重要な要素であることを述べた。平衡状態では異性化エネルギー E_i によって配置 [4] の数が決定されることになる。ここで、この異性化エネルギーが塩素よりも臭素のほうが少しだけ低い場合、(逆反応の活性化エネルギーが臭素の方が低くなるので)、平衡状態における配置 [4] の数は臭素のほうが多くなるはずである。これは Si 原子が 2 つ隣り合っただけ [Fig. 9 (b)] 確率も増すことになり、結果として原子幅欠陥を得るためには臭素を用いたエッチングのほうが優位であることを導き出せる。

7. 結 論

本稿ではエッチングの被覆率依存性と反応経路について述べた。エッチングの律速段階は $\text{SiCl}(\text{a})$ の形成に伴う $\text{Si}(\text{a})$ の清浄表面のダングリングボンドへの移動であり、被覆率が高くない範囲では、このプロセスは容易に進行するため、 SiCl_2 の脱離もそのサイト数に比例して進むが、被覆率が高くなってくると、 $\text{Si}(\text{a})$ の移動が抑制されて $\text{SiCl}(\text{a})$ の脱離の前に $2\text{SiCl}(\text{a})$ へのプロセスが先行するためにエッチング速度が極端に減少することを明らかにした。また、Br-Si の系では、高被覆率のときに現れる 3×1 構造の生成メカニズムを提案した。 $\text{SiBr}(\text{a})$ に隣接した臭素の吸着していない Si 原子のダイマー化は、塩素のエッチングにおける原子欠陥生成と同じ役割を演じることで、 $\text{SiBr}(\text{a})$ の脱離確率を増し、原子欠陥と Si ダイマーを形成すると考えられる。

STM 像は表面被覆率に關する表面形態の変化を写し出し、これを使って新しい反応経路を証明することができた。ここで得られた結果は、原子スケールでの新しい反応経路を見出す手がかりになると考えられる。

文 献

- 1) J.H. Weaver and C.M. Aldao: "Spontaneous Etching of Si with Br, Cl, and I", in "Morphological Organizations during Epitaxial Growth and Removal", ed. by Z.Y. Zhang and M.G. Lagally (World Scientific Series on Directions of Condensed Matter Physics, 1999) p. 453; J.J. Boland and J.H. Weaver: Phys. Today **51**, 34 (1998).
- 2) M. Chander, Y.Z. Li and J.H. Weaver: Phys. Rev. Lett.

- 71, 4154 (1993).
- 3) M. Chander, Y.Z. Li, J.C. Patrin and J.H. Weaver: *Phys. Rev. B Rapid Comm.* **47**, 13035 (1993).
 - 4) D. Rioux, M. Chander, Y.Z. Li and J.H. Weaver: *Phys. Rev. B* **49**, 11071 (1994).
 - 5) D. Rioux, R.J. Pechman, M. Chander and J.H. Weaver: *Phys. Rev. B* **50**, 4430 (1994).
 - 6) M. Chander, D.A. Goetsch, C.M. Aldao and J.H. Weaver: *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2014 (1995).
 - 7) D. Rioux, F. Stepniak, R.J. Pechman and J.H. Weaver: *Phys. Rev. B* **51**, 10981 (1995).
 - 8) M. Chander, D.A. Goetsch, C.M. Aldao and J.H. Weaver: *Phys. Rev. B* **52**, 8288 (1995).
 - 9) G.A. de Wijs, A. De Vita and A. Selloni: *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4877 (1997).
 - 10) G.A. de Wijs, A. De Vita and A. Selloni: *Phys. Rev. B* **57**, 10021 (1998).
 - 11) K. Nakayama, C.M. Aldao and J.H. Weaver: *Phys. Rev. Lett.* **82**, 568 (1999); *Phys. Rev. B* **59**, 15893 (1999).
 - 12) R.J. Hamers, R.M. Tromp and J.E. Demuth: *Phys. Rev. B* **34**, 5343 (1986).
 - 13) B.S. Swartzentruber, Y.-W. Mo, M.B. Webb and M.G. Lagally: *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 2901 (1989).
 - 14) N.D. Spencer, P.J. Goddard, P.W. Davies, M. Kitson and R.M. Lambert: *J. Vac. Sci. Technol. A* **1**, 1554 (1983).
 - 15) K.E. Johnson and T. Engel: *Phys. Rev. Lett.* **69**, 339 (1992).
 - 16) H.F. Winters and J.W. Coburn: *Surf. Sci. Rep.* **14**, 161 (1992) and references therein.
 - 17) A. Szabo, P.D. Farrall and T. Engel: *Surf. Sci.* **312**, 284 (1994).
 - 18) M.C. Flowers, N.B.H. Jonathan, Y. Liu and A. Morris: *Surf. Sci.* **343**, 133 (1995).
 - 19) Q. Gao, C.C. Cheng, P.J. Chen, W.J. Choyke and J.T. Yates, Jr.: *J. Chem. Phys.* **98**, 8308 (1993).
 - 20) Q. Gao, Z. Dohnalek, C.C. Chey, W.J. Choyke and J.T. Yates, Jr.: *Surf. Sci.* **302**, 1 (1994).
 - 21) J.J. Boland: *Science* **262**, 1703 (1993).
 - 22) I. Lyubinetsky, Z. Dohnalek, W.J. Choyke and J.T. Yates, Jr.: *Phys. Rev. B* **58**, 7950 (1998).
 - 23) J.J. Boland: *Advances in Physics* **42**, 129 (1993) and references therein.
 - 24) C.C. Cheng and J.T. Yates, Jr.: *Phys. Rev. B* **43**, 4041 (1991).
 - 25) X.R. Qin and P.R. Norton: *Phys. Rev. B* **53**, 11100 (1996).