

若手奨励賞受賞

トピックス

半導体表面吸着構造の軟 X 線定在波解析

杉山 宗弘

NTT 基礎研究所*

Soft X-ray Standing Wave Analysis of Adsorbate Structures on Semiconductor Surfaces

Munehiro SUGIYAMA

NTT Basic Research Laboratories

The soft x-ray standing wave (XSW) technique, and newly proposed chemical state resolved XSW techniques are reviewed. The soft-XSW technique is suitable for analyzing adsorbate structures on compound semiconductor surfaces prepared by molecular beam epitaxy. We demonstrated that S, Si, and Sb on GaAs(001) surfaces could be studied by the soft-XSW. Furthermore, we proposed two chemical state resolved XSW techniques. The first one is a photoelectron spectroscopy XSW (PSXSW). An $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ solution treated GaAs(001) surface and a Te adsorbed GaAs(001)-(2×1) surface were studied by the PSXSW using chemical shifts in S 1s and Te 3d photoelectron spectra, respectively. The other one is a near edge XSW (NEXSW). An oxidized S-passivated GaAs(111)B surface was studied by the NEXSW using the profile difference in the S K-edge x-ray absorption near edge structure (XANES) for oxidized and unoxidized S atoms.

1. はじめに

完全性が高い単結晶に単色平行な X 線がブラッグ角近傍の角度で入射しているとき、入射波と回折波の干渉効果によって X 線の定在波が結晶内外に形成される。X 線定在波法^{1,2)}は、X 線定在波によって励起された注目原子の二次放射線の強度プロファイルを解析して基板結晶表面に存在する特定原子(吸着原子、不純物原子等)の位置を解析する方法である。ここでは、特に軟 X 線を入射線として用いる場合を軟 X 線定在波法と呼ぶことにする。軟 X 線定在波法により、第三周期以下の軽元素の表面吸着構造の X 線定在波解析が可能となるばかりか、試料処理を伴う真空中での実験が簡便に行える。これは、長波長の軟 X 線を用いることや背面反射条件の実験配置を用いることなどによって実験条件に関する制約が緩やかになるためである。我々は、GaAs 清浄表面への各種原子の吸着挙動を軟 X 線定在波法で解析するとともに、化学結合状態を識別して表面吸着構造を解析する方法として光電子分光 X 線定在波法や吸収端 X 線定在波法を提案し、その応用

に関する研究を進めてきた。これらの研究は、半導体表面・界面の原子オーダーでの制御³⁾を目指して Photon Factory の NTT ビームライン (BL-1A) において行われているものの一部である。本稿では、手法としての切り口から軟 X 線定在波法の概要と特徴を実験結果を示しながら解説し、さらに我々が新たに提案している化学結合状態識別 X 線定在波法による三つの解析例を紹介する。

2. X 線定在波法の概要

Si や GaAs などの完全性が高い単結晶に単色平行な X 線がブラッグ条件を満たしている場合に、入射波と回折波の干渉効果によって X 線の定在波が結晶内外に形成される^{4,5)}。この場合の X 線の回折現象は、X 線の動力学的回折理論によって説明される。回折 X 線が入射側表面から再び出ていく反射型の配置(ブラッグケース)において、X 線定在波は図 1 に模式的に示したように入射波と回折波が重なり合う結晶表面付近に形成される。このとき形成されている X 線定在波は、反射面に垂直方向にその反射

* NTT 基礎研究所先端デバイス研究部 〒243-0198 厚木市森の里若宮 3-1
TEL 0462-40-3563 FAX 0462-40-4711 e-mail sugiyama@will.brl.ntt.co.jp

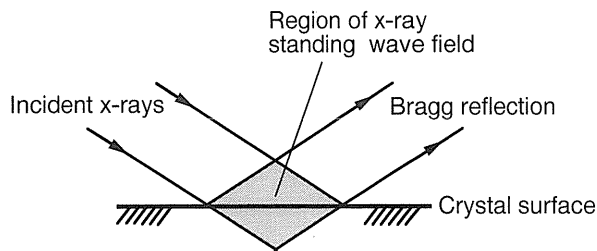


Figure 1. Schematic figure of the region of the x-ray standing wave field in the symmetric Bragg-case diffraction.

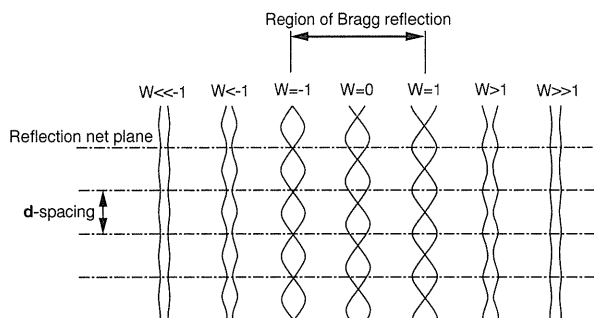


Figure 2. Variation of the x-ray standing wave pattern as the crystal is rotated through the Bragg condition.

面間隔と同一の周期を持っており、入射角をブラッグ条件近傍でわずかに変化させることによって、その節面の位置が空間的に移動するという性質をもつ(図2)。ここで、基板結晶中の回折に寄与する原子の密度が大きい位置(例えばGaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)反射の場合には図3に示したようにAs-Ga二重層の中間面上⁶⁾)に仮想的な反射面としての網平面(net plane)を定義すると、X線定在波の節面は、低入射角側でほぼ網平面上にあり、入射角の増加とともに結晶の内部方向へ移動し、高入射角側で網平面間のほぼ中央に達する⁶⁾(図2)。回折X線は数秒から数十秒程度の非常に狭い入射角度範囲内のみ存在し、回折X線の消失とともにX線定在波による波動場強度の変調も消失する。一方、原子がもつ内殻電子は原子核のごく近傍に分布しているため、特定の注目原子のもつ内殻電子が叩き出された結果生じる光電子、オージェ電子、蛍光X線等の二次放射線強度は、その原子位置におけるX線波動場強度に比例すると考えられる。したがって、注目原子の二次放射線強度の入射角依存性を測定することによって、その原子の基板結晶格子に対する相対的な位置を決定することができる。原子が放出する光電子、オージェ電子、蛍光X線等の二次放射線は元素によってエネルギーが異なるので、吸着原子などの注目原子を元素選択し、その原子位置の情報のみを取り出せる。このため、X線定在波法は、単原子層以下の吸着原子に対しても被覆率を考慮せずに解析できることや、基板の表面付近に存在する注目原子のみの情報

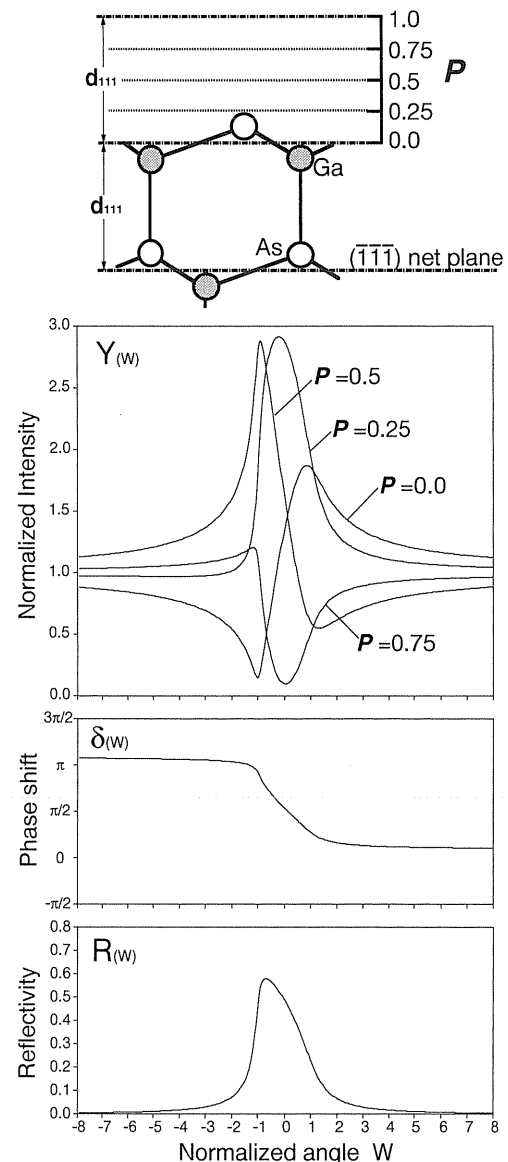


Figure 3. Calculated profiles of the x-ray standing waves: GaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) reflection using 2.5 keV soft x-rays.

をそれ以外の原子の情報とは独立に解析できることなどの特徴をもっている。

入射角や光子エネルギーのブラッグ条件からのはずれは、規格化されたパラメータ W によって表される。この W の関数として二次放射線収量プロファイル $Y(W)$ は、次式のように与えられる。

$$Y(W) = 1 + R(W) + 2F\sqrt{R(W)} \cos(2\pi P - \delta(W))$$

ここで、 $R(W)$ はブラッグ反射強度曲線であり、 $\delta(W)$ は結晶内外に形成される定在波の位相変化を表わす。 $R(W)$ と $\delta(W)$ は、X線の動力学的回折理論に基づく計算式により求めることができる⁶⁾。上式中のパラメータ P と F は、X線定在波解析によって得られる注目原子の一次元分布

(反射格子面に垂直方向)の情報を与えるパラメータである。 P はコヒーレントポジションと呼ばれる位置に関するパラメータで、面間隔で規格化された網平面からの距離(高さ)である。すなわち、0ならば網平面上に、0.5ならば網平面間の中央に、注目原子が存在することを意味する。 F はコヒーレントフラクシオンと呼ばれる乱れに関するパラメータで、その位置に存在する割合を与える。すなわち、完全に規則配列していれば1に、完全にランダム分布ならば0になる。2.5 keVの軟X線に対するGaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)反射の $R_{(W)}$ 、および、 F 値を1とした場合の $Y_{(W)}$ (これは、各 P 値に相当する結晶内外の空間的位置におけるX線波動場強度の変化を表している。)の理論計算曲線を図3に示した。 $Y_{(W)}$ のプロファイルが P 値に依存して異なることは、結晶内外の空間的位置によってX線波動場強度の変化が異なることに対応している。実際の解析においては、測定された二次放射線強度プロファイルと入射X線の分解能を考慮して計算した $Y_{(W)}$ を対比することにより、注目原子に関する構造パラメータを決定している。ところで、一つの反射面を用いた解析結果から得られる構造情報はその反射面に垂直方向のみであるため、一つの測定結果のみから吸着サイトをユニークに決めることはできない。そこで、二つの互いに平行でない反射面でそれぞれ測定を行い、これらの二つの結果を同時に満たすサイトを求める方法がよく用いられている⁷⁾。

3. 軟X線定在波法の利点

ここでは、入射X線に5 keV以下の軟X線を用いる場合を特に軟X線定在波法と呼ぶことにする。この場合、入射X線の光子エネルギーを固定して入射角度を高精度ゴニオメータで走査する方法以外に、入射角度を垂直に固定して入射X線の光子エネルギーを走査する方法⁸⁻¹¹⁾も用いられる。それぞれの方法について、実験配置を模式的に示したものが図4である。ここでは、前者の方法を角度走査法と呼び、後者の方法を背面反射法と呼ぶことにする。硬X線を用いるX線定在波測定は、一般に角度走査法で行われている。この場合、ブラッグ反射の幅は数秒程度と非常に狭くなるため、試料結晶と同種結晶からなる非対称カットモノクロメータを用いた非分散二結晶平行配置により、入射X線の波長と角度の広がりの影響を抑える必要がある。軟X線を用いた場合には、吸収の増大にともなって完全結晶といえども反射率は極端に低下するが、ブラッグ反射の幅は大きくなる¹²⁾(図5)。このため、非対称カットモノクロメータを用いる必要がなくなるだけでなく、実験条件に関する厳しい制約を受けなくてすむ。一方、垂直入射条件下で軟X線の光子エネルギーを走査して行く背面反射法では、使用する光子エネルギーがブラッグ反射を起こす格子面の間隔によって一義的に決まってしまうという束縛条件が存在する。しかし、完全性がそれほど高くない金属単結晶や無機単結晶などの表面構造解析に

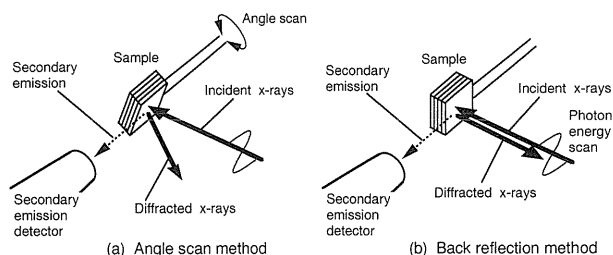


Figure 4. Two methods generally used in the soft x-ray standing wave experiment: (a) angle scan method, and (b) back reflection method.

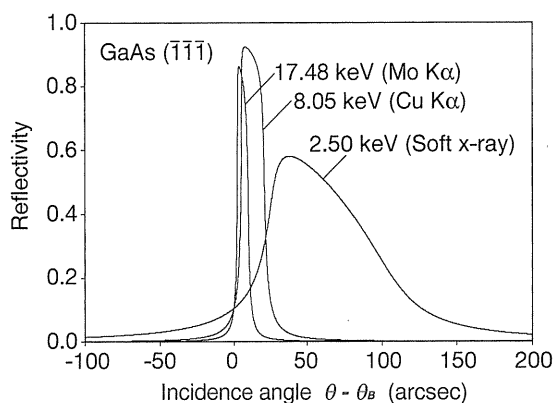


Figure 5. Photon energy dependent rocking curves of GaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) reflection.

も適用できること、入射角を走査する必要がないこと等の利点を有する⁹⁻¹¹⁾。どちらの方法も、分子線エピタキシー法で作製した半導体表面を真空中で測定するのに適している。我々は、対象とする材料系に応じて上記の二つの測定方法のうちどちらかを選んで軟X線定在波測定を行っている¹²⁾。

Photon FactoryのNTTビームライン(BL-1A)^{13,14)}における軟X線利用実験の全体配置を図6に、測定装置¹⁵⁾の概要を図7に、それぞれ示す。この測定装置には、分子線エピタキシー結晶成長装置が取り付けられており、これを用いて作製した種々の化合物半導体表面を大気にさらすことなく、軟X線定在波測定、X線吸収端微細構造測定、光電子分光測定の対象とすることができる。測定室内の試料ホルダーは、差動排気導入した高精度ゴニオメータの回転軸に乗せられている。このため、軟X線を用いた背面反射測定のみならず、1.8~3.3 keV帯の都合のよい光子エネルギーを用いた角度走査測定も行える。最近、加熱機構付きの超高真空用ゴニオメータ¹⁶⁾(図8)を開発し、加熱処理過程における表面吸着構造の変化を調べることも可能となった¹⁷⁾。軟X線定在波によって励起される注目原子の二次放射線強度の測定に用いる検出器としては、高純度Si半導体検出器(蛍光X線測定用)と電子エネルギー分析器(光電子、オージェ電子測定用)のどちらかに対

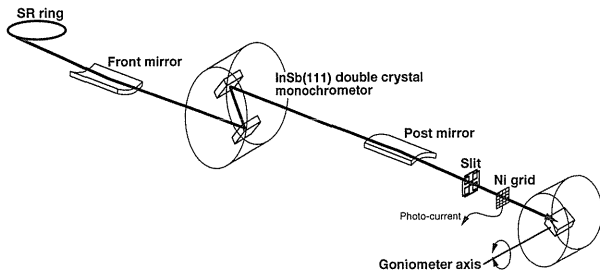
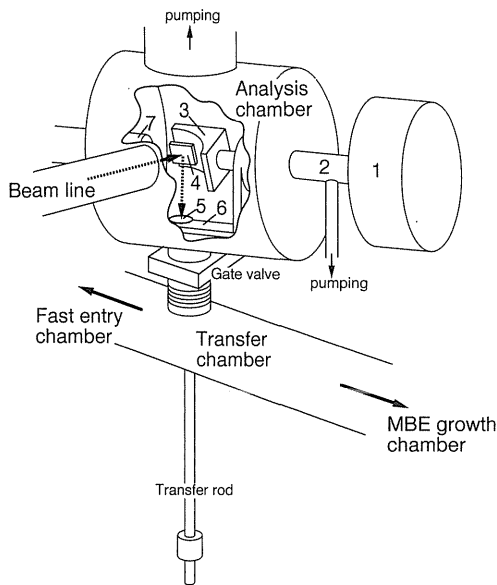


Figure 6. Experimental setup of the soft x-ray standing waves at the NTT beam line (BL-1A) at Photon Factory.



(1) Goniometer, (2) Rotary feedthrough, (3) χ and ϕ axes, (4) Sample, (5) Cu plate, (6) 2 θ arm, and (7) Secondary emission detector.

Figure 7. An apparatus for soft x-ray standing wave experiments at the NTT beam line (BL-1A) at Photon Factory.

象材料や測定方法に合わせて選ぶことができる。蛍光 X 線は脱出距離が長いので、これを測定することによって埋もれた界面を対象とした実験が可能となる。一方、光電子やオージェ電子は条件によって脱出距離を極めて短くできるので、このことを利用した清浄表面の軟 X 線定在波解析が行われている¹⁸⁾。また、電子エネルギー分析器はエネルギー分解能が高いため、後述の化学状態識別 X 線定在波解析法として光電子を測定する方法が提案されている。

4. 軟 X 線定在波解析の実際

角度走査法による軟 X 線定在波解析例として、硫黄吸着 GaAs(001)-(2×6)表面の実験結果を図 9 に示す¹⁹⁾。硫黄を対象原子とした場合、硫黄 K α 蛍光 X 線を励起するためには、硫黄の K 吸収端 (2.47 keV) よりも高いエネルギーの軟 X 線を用いなければならない。GaAs{111} 反射を用いて測定を行う場合、背面反射法で用いる 1.9 keV

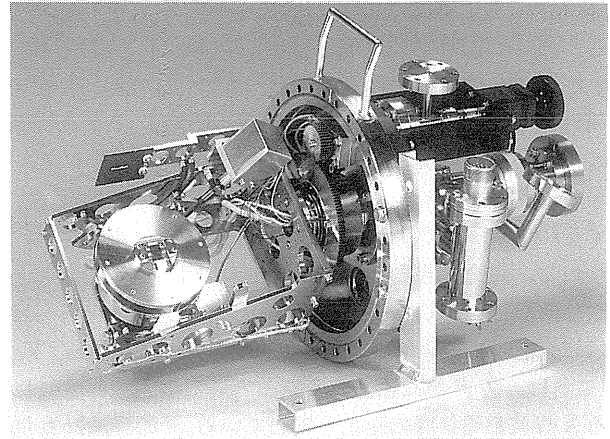


Figure 8. Photograph of a newly developed goniometer with a heater unit for in-situ soft x-ray standing wave experiments in ultra high vacuum.

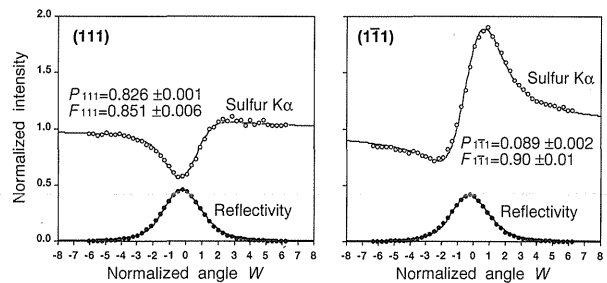


Figure 9. Angle scan soft x-ray standing wave results for an in-situ sulfur adsorbed GaAs(001) surface.

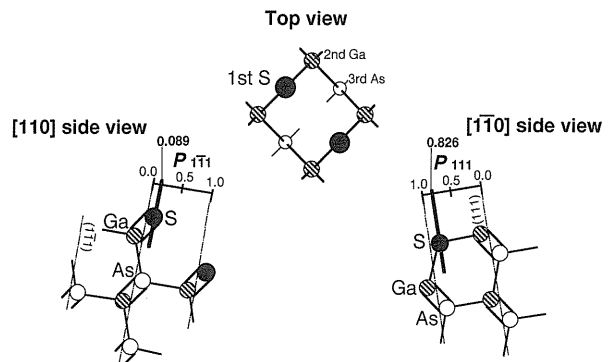


Figure 10. Adsorption position of sulfur atoms on the GaAs(001) surface determined by the XSW results in Fig. 9: (001) top view, and (110), (1 $\bar{1}0$) side views.

の軟 X 線では硫黄 K α 蛍光 X 線を励起できないことから、測定方法としては、2.47 keV 以上の軟 X 線を用いた角度走査法が選択される。図 9 の(111)、および、(1 $\bar{1}1$) 反射の実験結果から決定された P 値は、それぞれ、図 10 中の(1 $\bar{1}0$)、および(110)断面における太線上に硫黄原子が存在することを意味しており、この表面が Ga-S-Ga ブリッジ結合によって終端されていることを示している。この空

間的な原子位置は、 (2×1) 構造を仮定した第一原理による理論計算の結果²⁰⁾とも定量的に一致している。ところが、 (2×6) 構造においてSTMで見積もられた硫黄ダイマーの結合距離²¹⁾では、我々の実験から得られた F 値を説明できず、この構造の詳細に関してはまだ不明な点が残されている。

X線定在波法では、ダイマー結合距離などを直接観察しているわけではなく、あくまで注目原子（この場合は硫黄原子）の空間的な平均位置 (P 値) と分布の度合い (F 値) という二つのシンプルなパラメータを決定しているに過ぎない。このため、単一ではない構造を議論する場合には、ある構造モデルを仮定したときに得られるべき P 値や F 値の予想値と実験値との比較検討が行われる。この例として、GaAs(001)- (2×4) 清浄表面に単原子層以下のSiを吸着させたときのSi原子吸着サイトを解析した結果²²⁾を図11に示す。Si K α 蛍光X線はGaAs(111)背面反射条件下 (1.9 keV) でも励起できるため、先程の硫黄とは異なり、背面反射法で測定できる。解析の結果、約75%程度のSi原子がGa原子サイトに吸着しているものの、As原子サイトに入っているものも存在していることが判明した。この結果は、GaAs(001)面へのSiドーパントがn型となることに対応しているものの、この系で理想的な単原子層の δ ドーピングが難しいということを示している。また、理論計算によって示されたGaAs(001)- (2×4) $\beta 2$ 表面上へのSi原子初期吸着挙動²³⁾は、これまで考えられていなかったような複雑なものであった。 δ ドーピング構造の制御の観点から、理論計算結果を踏まえた上でのより詳細な実験的側面からのアプローチが期待されている。

上記の二つの解析例は蛍光X線測定によるものであったが、最後に光電子測定による解析例を一例だけ示しておく。Sb吸着GaAs表面は定量的な強度測定が可能な蛍光X線が存在しないため、Sb 3d光電子収量を測定する方法が選択される。Sb吸着GaAs(001)- (2×4) 表面²⁴⁾の背面反射法による解析結果と、決定されたSb-Sbダイマー構造を図12に示す。 P 値から、Sb原子面とGa原子面(緩和していないと仮定したとき)の間隔は1.81 Åと決定された。一方、 (2×1) 対称ダイマー構造を仮定した場合のSbダイマーの結合距離は、 F 値から2.95 Åと見積もられた²⁵⁾。この場合も、X線定在波法では (2×4) ユニットセル内の各々の原子の変位に関する詳細な情報は得られない。しかし、決定された上記のパラメータは、理論計算によるSchmidtらの報告²⁶⁾に引用され、彼等が新たな (2×4) 構造モデルを提案する根拠ともなっている。

5. 化学結合状態識別 X線定在波解析の試み

X線定在波法は、前節で示したように基板の表面付近に存在するある特定の吸着元素の情報をそれ以外の元素の情報とは独立に解析できる。しかし、対象とする表面に複

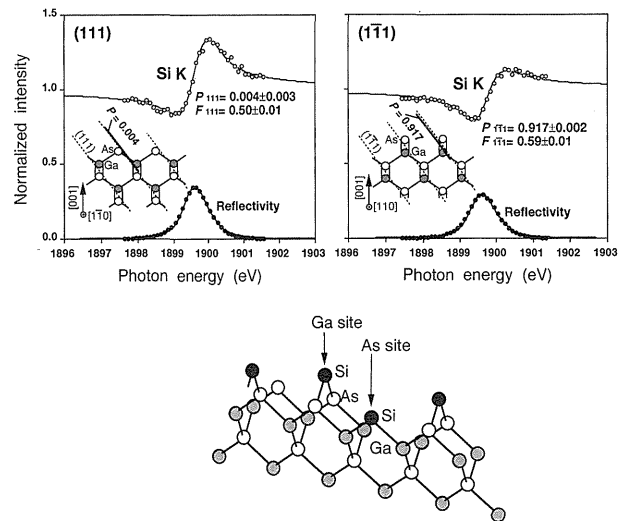


Figure 11. Back reflection soft x-ray standing wave results for a Si adsorbed GaAs(001) surface by collecting Si K α fluorescent x-ray yield, and proposed structure of the surface.

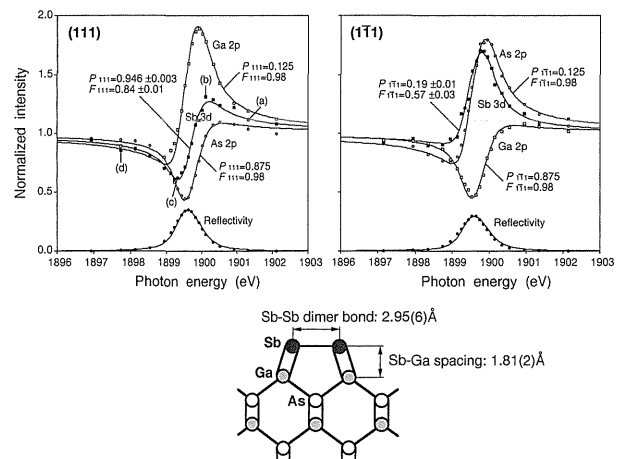


Figure 12. Back reflection soft x-ray standing wave results for an Sb adsorbed GaAs(001)- (2×4) surface by collecting Sb 3d photoelectron yield, and determined structural parameters.

数の化学状態の吸着原子が混在している場合には、個々の化学状態がそれぞれ異なった原子位置に対応していると考えられ、元素を区別しただけでは十分な構造情報は得られない。本節では、分光測定にも用いられる軟X線の特徴を活かし、化学状態を区別して各々の原子位置を独立に解析する試みを紹介する。ここでは、我々が提案した光電子分光X線定在波法と吸収端X線定在波法という二つの化学状態識別X線定在波法による解析結果を例示する。

原子がもつ内殻電子の束縛エネルギーがその原子の化学状態によって異なることはよく知られており、光電子分光スペクトル中で化学シフトとして観測される。このことは、すでに化学状態を識別した表面構造評価法として確立しつつある化学シフト光電子回折法に利用されている。そこで、我々は光電子の化学シフトを用いた化学状態識別構

造解析法として光電子分光 X 線定在波法を提案し、最初の実験を行った。はじめに過硫化アンモニウム溶液処理 GaAs(001) 表面に対する試行実験を行い、この方法の有効性を確認した上で、次に Te 吸着 GaAs(001) 表面の構造解析にも適用した。

過硫化アンモニウム処理²⁷⁾後に真空中で加熱処理した GaAs(001) 表面は、安定な Ga-S-Ga ブリッジ結合で終端されている²⁸⁾。加熱前の表面には、複数の化学状態 (S-As, S-Ga 結合状態) の硫黄原子が存在しており、その後に行う加熱処理によって S-As 結合状態のものが消失して S-Ga 結合状態のものだけが表面に残る^{29,30)}。この場合の加熱前の表面のように複数の化学状態の同種原子が混在している場合、通常の軟 X 線定在波解析で得られる情報はそれらの平均値として与えられてしまい、それぞれの化学状態の原子がどのような位置に、どのような規則性を持って配置されているのかをそれぞれ独立に調べることはでき

ない。そこで、この表面に対して硫黄 1s 光電子ピークの化学シフトを用いて S-As 結合状態の硫黄原子と S-Ga 結合状態の硫黄原子を選り分ける光電子分光 X 線定在波解析を行って見た³¹⁾。図 13 は、ブラッグ条件近傍の異なる入射角のもとで収集した S 1s 光電子スペクトルである。二つの化学状態に対応するピークがそれぞれ異なる強度変化をしていることは、それぞれの化学状態の硫黄原子が異なる分布をしていることを意味する。図 14 に示したように、それぞれのピークを分離して独立に解析したところ、溶液処理の段階ですでに S-Ga 結合状態の硫黄原子は完全ではないが、ある程度規則配列化しており、S-As 結合状態の硫黄原子はほとんどランダムな配置となっていることが判明した³¹⁾。以上の結果と昇温脱離測定の結果³²⁾から、加熱処理によって S-Ga 結合状態の硫黄原子の規則配列化が進むとともに S-As 結合状態の硫黄原子が表面から脱離していくことが明らかとなった。

次に、Te 吸着 GaAs(001)-(2×1) 表面の化学状態識別構造解析に適用した例を示す。真空中で GaAs(001) 清浄

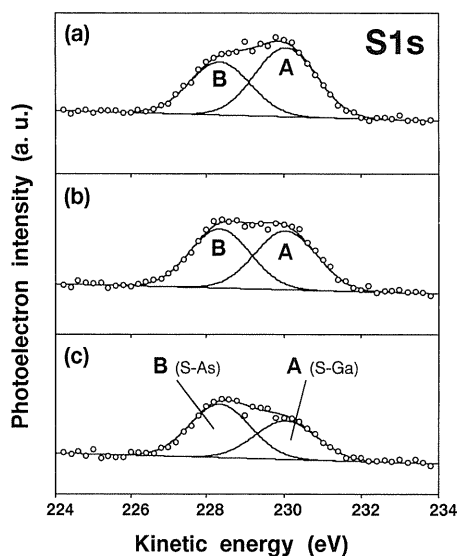


Figure 13. S 1s photoelectron spectra excited by soft x-ray standing wave field for an $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ solution treated GaAs(001) surface.

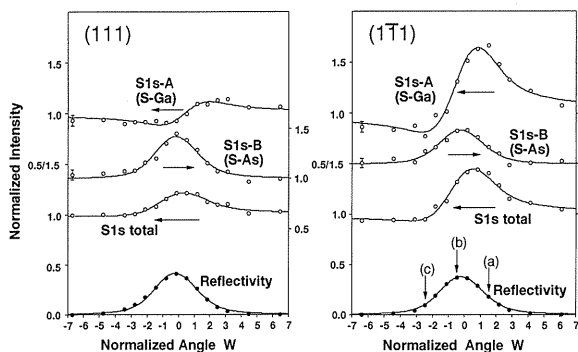


Figure 14. Chemical state resolved angle scan soft x-ray standing wave analysis by using chemical shift in S 1s photoelectron spectra for an $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ solution treated GaAs(001) surface.

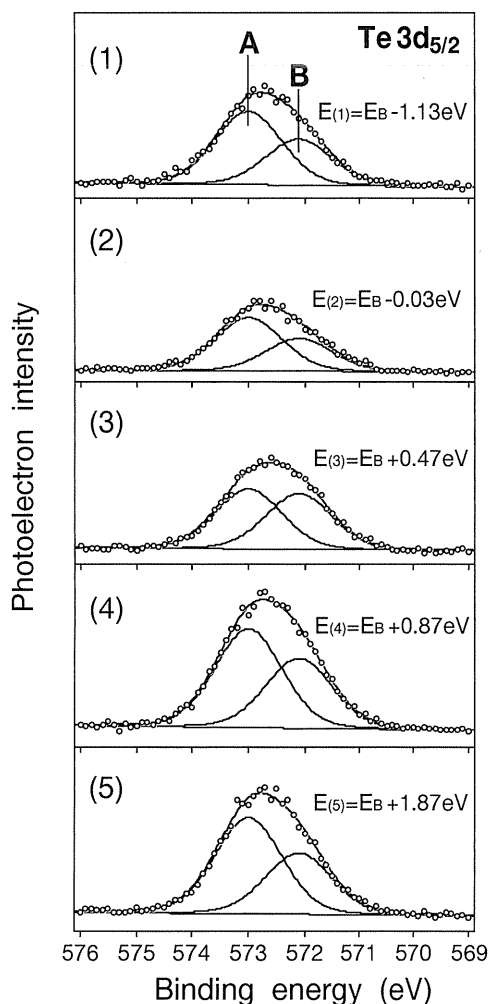


Figure 15. Te 3d photoelectron spectra excited by soft x-ray standing wave field for a Te adsorbed GaAs(001)-(2×1) surface.

表面に Te を吸着させた場合には (2×1) 再配列構造が観測され、Te 原子に二種類の化学状態が存在することが報告されている³³⁾。この場合、前述の溶液処理とは異なり、二種類の化学状態が混在することによって安定な表面構造が形成されており、それぞれが特有のサイトを占めていると考えられる。図15は、背面反射ブラッグ条件近傍の異なる光子エネルギーを用いて収集した Te 3d 光電子スペクトルである。二つのピーク強度を独立に解析したところ(図16)、これらの化学状態の異なる Te 原子は垂直方向に異なる位置を占めていることが判明した。どちらも As サイトに近い位置にあることから Te-Ga 結合を形成していると考えられるが、高結合エネルギー側の状態の Te 原子は相対的に沈んでおり、低結合エネルギー側の状態の Te 原子は浮き上がっている。この場合、得られた結果に対しては二通りの解釈が可能であり、図17に示した単層モデルと二層モデルを候補として挙げている³⁴⁾。これらの構造モデルは、表面 X 線回折法による実験結果から Te-As 結合の存在をベースにして構築された Htgens らの構造モデル³⁵⁾とは全く相容れないものである。今後、他の手法による新たな測定結果が報告されることを期待している。

最後に、光電子分光 X 線定在波法とは全く異なる原理によるもう一つの方法である吸収端 X 線定在波法を紹介する。X 線吸収端微細構造が、原子の化学結合状態に応じて敏感に変化することはよく知られている。この原理を応用すると、入射軟 X 線の光子エネルギーを変えて励起効率を変化させることにより、それぞれの化学結合状態を選別して X 線定在波解析を行うことが可能である。そこで、このことを確認するために、部分的に酸化させた硫黄終端 GaAs 表面に対する試行実験を行った³⁶⁾。過硫酸アンモニウム溶液処理後、真空中で加熱して作製した硫黄終端 GaAs 表面は、大気中で紫外線を当てると硫黄原子自身までが酸化される³⁷⁾。最も安定性が高いと言われている S/GaAs(111)B 表面に大気中で10分間紫外線を当てると、硫黄の K-edge X 線吸収端微細構造には、Ga-SO_x 状態の生成によって新たな二つのピークが出現する。その一方で、依然として Ga-S 結合の存在を示唆する低エネルギー側の edge-jump も観測される(図19(a))。すなわち、この表面上の硫黄原子には、Ga-SO_x 状態と Ga-S 状態のものが共存している。X 線吸収端微細構造の領域の光子エネルギー帯で少しずつエネルギーを変えて繰り返し軟 X 線定在波測定を行ったところ、図18のような光子エネルギー依存性が観測された。 F 値と P 値の光子エネルギー依存性は図19のようになり、明らかに X 線吸収端微細構造の形状と対応した変化が観測された。この結果から、Ga-SO_x 状態の硫黄原子は完全に乱れてランダムになっており (F 値が 0)、Ga-S 状態の硫黄原子の配列は酸化前の表面^{38,39)}よりもやや乱れている (F 値が 0.35) ことが明らかとなった³⁶⁾。この吸収端 X 線定在波法は、埋もれた界面などにも適用可能であるが、わずかな化学状態の違い

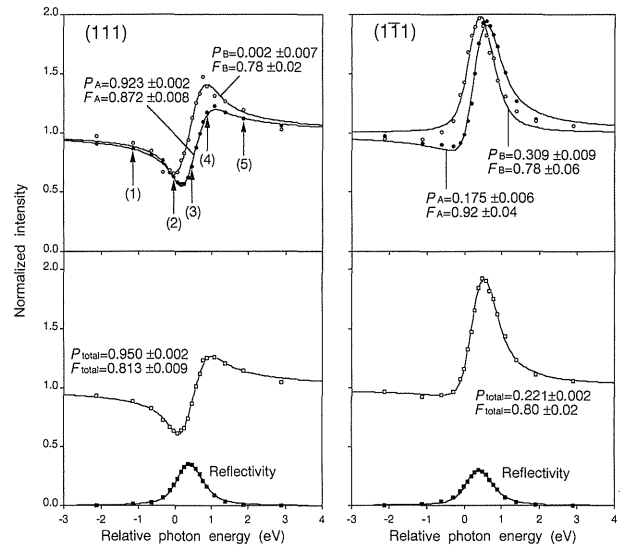


Figure 16. Chemical state resolved back reflection soft x-ray standing wave analysis by using chemical shift in Te 3d photoelectron spectra for a Te adsorbed GaAs(001)- (2×1) surface.

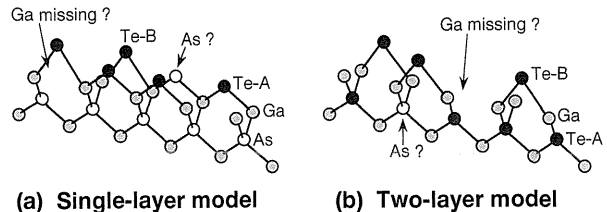


Figure 17. Structure models of the Te adsorbed GaAs(001)- (2×1) surface.

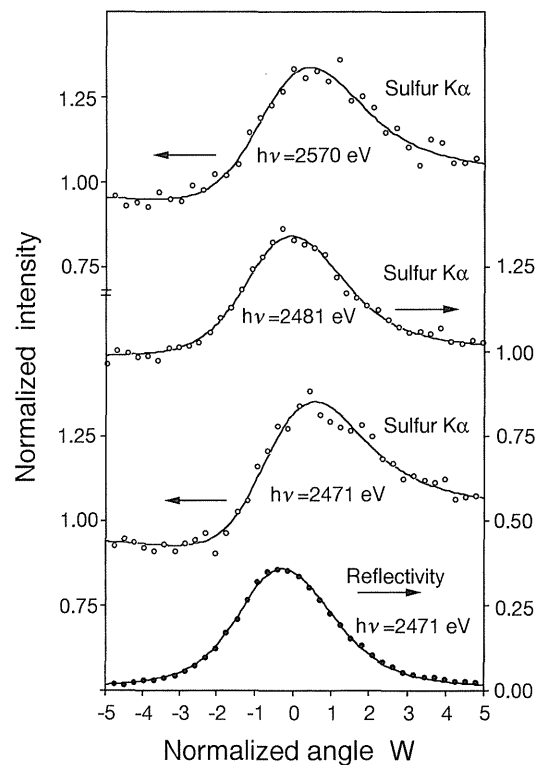


Figure 18. Photon energy dependent angle scan soft x-ray standing wave results near S K absorption edge for an oxidized S-passivated GaAs(111)B surface.

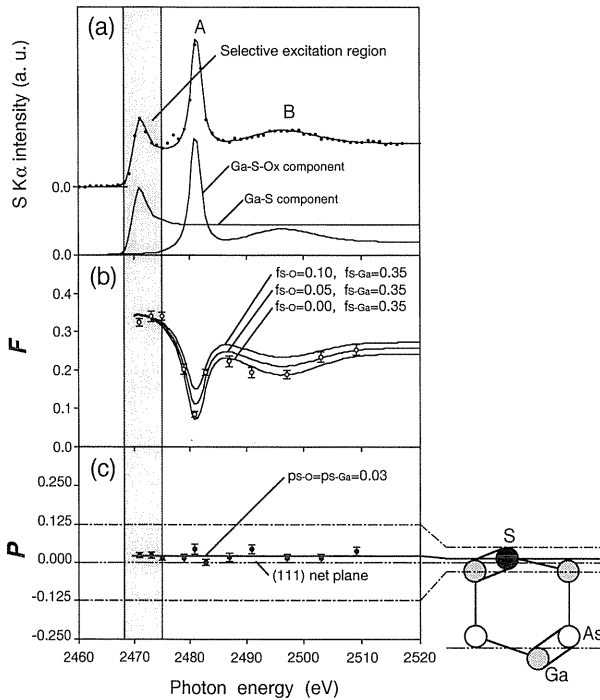


Figure 19. Near edge x-ray standing wave analysis for an oxidized S-passivated GaAs(111)B surface: (a) S K-edge XANES, and photon energy dependent (b) F , (c) P values.

を識別することはできない。しかし、将来において、X線吸収端微細構造の偏光依存性を利用して分子の吸着姿勢を識別したX線定在波解析などが実現できる可能性を秘めている。

6. おわりに

軟X線定在波法は、真空中における吸着構造解析に適用しやすい方法である。このため、結晶成長装置と組み合わせ、種々の条件で作製した半導体表面の吸着構造の解析に適している。一方、光電子の化学シフトやX線吸収端微細構造の形状変化を用いることによって化学状態識別表面構造解析が可能となる。現時点では、化学状態識別X線定在波解析に関する研究報告は、本稿に示した三例のみである。将来において、これらの研究が、光電子の回折効果を用いた吸着サイト識別X線定在波解析や、X線吸収端微細構造の偏光依存性を利用した分子吸着姿勢識別X線定在波解析など、新たな表面構造解析技術が開発される布石となることを願っています。

本稿で紹介した研究成果は多くの方々との討論や御指導の中から生まれてきたものです。まず、東京工業大学修士課程在学中にX線回折全般にわたる御指導を賜りました橋爪弘雄教授に感謝いたします。また、GaAsエピタキシャル成長に関する有益な助言を頂きましたNTT基礎研究所の渡辺義夫グループリーダーと前田文彦主任研究員、ならびに、共同研究者として研究計画から放射光実験に至るまで多くの御教示を賜りました高知女子大学の前山 智教授

と東京大学の尾嶋正治教授に深く感謝いたします。

引用文献

- 1) J. Zeegenhagen: Surf. Sci. Rep. **18**, 199 (1993).
- 2) 秋本晃一, 菊田惺志: 日本結晶学会誌 **26**, 228 (1984).
- 3) 尾嶋正治: 日本物理学会誌 **49**, 537 (1994); 放射光 **8**, 493 (1995).
- 4) B. W. Batterman and H. Cole: Rev. Mod. Phys. **36**, 681 (1964).
- 5) 高橋敏男, 菊田惺志: 応用物理 **47**, 853 (1978).
- 6) Y. Saitoh, H. Hashizume and K. Tsutsui: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 1386 (1988).
- 7) J. A. Golovchenko, J. R. Patel, D. R. Kaplan, P. L. Cowan and M. J. Bedzyk: Phys. Rev.Lett. **49**, 560 (1982).
- 8) T. Ohta, Y. Kitajima, H. Kuroda, T. Takahashi and S. Kikuta: Nucl. Instr. Meth. **A 246**, 760 (1986).
- 9) D. P. Woodruff, D. L. Seymour, C. F. McConville, C. E. Riley, M. D. Craspper, N. P. Prince and R. G. Jones: Phys. Rev. Lett. **58**, 1460 (1987).
- 10) T. Nakahata, H. Hashizume, M. Oshima and T. Kawamura: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L1300 (1989).
- 11) H. Hashizume, M. Sugiyama, T. Niwa, O. Sakata and P. L. Cowan: Rev. Sci. Instrum. **63**, 1142 (1992).
- 12) 杉山宗弘: 表面科学 **18**, 37-43 (1997).
- 13) T. Kawamura, S. Maeyama, M. Oshima, Y. Ishii and T. Miyahara: Rev. Sci. Instrum. **60**, 1928 (1989).
- 14) S. Maeyama and M. Sugiyama: J. Synch. Rad. in press.
- 15) M. Sugiyama, S. Maeyama and M. Oshima: Rev. Sci. Instrum. **67**, 3182 (1996).
- 16) M. Sugiyama and S. Maeyama: J. Synch. Rad. in press.
- 17) M. Sugiyama, S. Maeyama, Y. Watanabe, S. Tsukamoto and N. Koguchi: Appl. Surf. Sci. in press.
- 18) J. C. Woicik, T. Kendelewicz, K. E. Miyano, P. L. Cowan, C. E. Bouldin, P. Pianetta and W. E. Spicer: Phys. Rev. Lett. **68**, 341 (1992).
- 19) M. Sugiyama and S. Maeyama: Surf. Sci. **385**, L911 (1997).
- 20) T. Ohno: Surf. Sci. **255**, 229 (1991).
- 21) S. Tsukamoto and N. Koguchi: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L1185 (1994); Appl. Phys. Lett. **65**, 2201 (1994).
- 22) M. Sugiyama, S. Maeyama and M. Oshima: Appl. Phys. Lett. **68**, 3731 (1996).
- 23) K. Shiraishi and T. Ito: submitted to Jpn. J. Appl. Phys.
- 24) F. Maeda, Y. Watanabe and M. Oshima: Phys. Rev. **B 48**, 14733 (1993).
- 25) M. Sugiyama, S. Maeyama, F. Maeda and M. Oshima: Phys. Rev. **B 52**, 2678 (1995).
- 26) W. G. Schmidt and F. Bechstedt: Phys. Rev. **B 55**, 13051 (1997).
- 27) Y. Nannichi, J. F. Fan, H. Oigawa and A. Koma: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L2367 (1988).
- 28) M. Sugiyama, S. Maeyama and M. Oshima: Phys. Rev. **B 50**, 4905 (1994).
- 29) C. J. Spindt, D. Lin, K. Miyano, P. L. Meissner, T. T. Chiang, T. Kendelewicz, I. Lindau and W. E. Spicer: Appl. Phys. Lett. **55**, 681 (1989).
- 30) H. Sugahara, M. Oshima, H. Oigawa, H. Shigekawa and Y. Nannichi: J. Appl. Phys. **15**, 4349 (1991).
- 31) M. Sugiyama, S. Maeyama, S. Heun and M. Oshima: Phys. Rev. **B 51**, 14778 (1995).
- 32) M. Sugiyama, N. Yabumoto, S. Maeyama and M. Oshima: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L1588 (1995).
- 33) Y. Gobil, J. Cibert, K. Saminadayar and S. Tatarenko: Surf. Sci. **211/212**, 969 (1989).
- 34) M. Sugiyama and S. Maeyama: Phys. Rev. **B 57**, 7079

- (1998).
- 35) V. H. Etgens, R. Pinchaux, M. Sauvage-Simkin, J. Massies, N. Jedrecy, N. Greiser and S. Tatarenko: *Surf. Sci.* **251/252**, 478 (1991).
- 36) M. Sugiyama, S. Maeyama and M. Oshima: *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2611 (1993).
- 37) M. Oshima, T. Scimeca, Y. Watanabe, H. Oigawa and Y. Nannichi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 518 (1993).
- 38) M. Sugiyama, S. Maeyama and M. Oshima: *Phys. Rev. B* **48**, 11037 (1993).
- 39) M. Sugiyama, S. Maeyama, S. Heun, Y. Watanabe and M. Oshima: *J. Cryst. Growth* **150**, 1098 (1995).