講座

「表面と光学」

第6講 オージェ電子分光法(AES)—その発見から
マイクロプローブAESまで

後藤 敬典*・志水 隆一**

* 名古屋工業大学計測工学科 名古屋市昭和区御器所町 (〒466)

** 大阪大学工学部応用物理学科 吹田市山田上 (〒565)

(1982年9月14日受理)

Surfaces and Spectroscopy

VI. Auger Electron Spectroscopy

Keisuke GOTO* and Ryuichi SHIMIZU**

* Nagoya Institute of Technology, Nagoya, Aichi 466

** Department of Applied Physics, Osaka University Suita, Osaka 565

(Received September 14, 1982)

1. はじめに

電子分光全般について記述することは筆者らの力の及ぶところではないし又、優れた解説も少ない¹⁾。偶々、執筆者の一人である後藤が、その学位論文²⁾の中でオージェ電子分光の発展について記述したものがP. Auger教授によって精読される機会に恵まれ、同教授よりその内容が適確であるとの好意ある手紙が寄せられた。そこで、編集部より執筆を依頼されていたので、敢えてここに掲げた表題にしたがって記述することを御了解頂いた。予めおことわりしておく次第である。

オージェ電子分光法(AES)は表面の研究には欠くことのできない表面分析手段として最も広く用いられている。AESは表面分析法としてその感度、定量性の点で優れていると共に現在のところ最も高い空間分解能を有している。化学結合状態の観測についても、光電子分光

法(ESCA)程にはデータは揃ってはいないが、この方面の研究が最近精力的に進められつつあり、従来のいわゆる微分スペクトル、 $dN(E)/dE$ —スペクトル、に代って $N(E)$ —スペクトル(あるいは $E \cdot N(E)$ —スペクトル)の観測が取り上げられつつあり³⁾、又、ESCA同様、角度分解型分析法の有用性が指摘されつつある⁴⁾ので、近い将来化学結合状態についてもより正確な知見が得られることが期待されている。このAESをオージェ電子の発見から今日の近代的マイクロプローブを応用した走査型オージェ電子顕微鏡までを歴史的に振り返ってみることは電子分光がどのように表面研究と結びついてきたかを理解する上でも大へん有意義なことと思われるので以下に述べてみたい。

2. オージェ電子の発見とオージェの仕事

オージェ電子分光法(AES)は約60年前の1920年代

に Pierre Auger^{*1}によって成されたすばらしい仕事に端を発する。オージェ効果はもちろん彼の名前に由来する。筆者らも調べていてやっとわかったことだが、彼は最初にオージェ効果を発見した人でも、理論的にその存在を予言した人でもないことは確かである。しかしながら、彼の霧箱を用いて肉眼で確かめたその実験は全く非の打ちどころがない位完璧で、この実験をもとにしたオージェ効果のモデルは疑問の余地がない。後に紹介するが同時代に何人もの学者が彼と同じような実験や推測を行っているが、彼以上の仕事をした者は現在までいないと断言してよいであろう。例えば蛍光利得の曲線は現在でも標準であり、多重励起のオージェ遷移は彼の写した霧箱でしか確かめようがない。オージェ過程の本質はすべて彼の論文で言い尽されているようであり、これを現在読み返すことはオージェ過程を研究応用する上で大へん興味あり有益なことと思われる。

オージェはエコール・ノーマル・スーペリアの大学院生として Jean Perrin のもとで当時発明されて間もないウィルソンの霧箱^{5,6)}をフランスで最初に取りX-線による光電子効果の全過程を追求すべく研究を行った⁷⁾。彼のオージェ効果についての最初の論文は1923年に発表された2頁ちょっとの短いノート⁸⁾で、その中には図も写真も載っていないがオージェ効果のほぼ全貌を伝えて余すところがない。著者はこのさき気なさに先ず驚嘆した。このノートの中で窒素、アルゴン、塩素、と沃素のオージェ効果が、次いで1925年⁹⁾に窒素、アルゴン、沃素、クリプトン、と空気のそれが報告されている。これらの実験に用いられた装置¹⁰⁾の一部を Fig. 1 と Fig. 2 に示す^{*2}。彼の装置は図からもわかるように大へん手の込んだもので、紙面の都合上すべてを紹介できないのが残念であるが、現在の技術をもってしてもこれ以上のものは決して得られないと思われる。もしやれたとしても電子技術を用いてももう少しスマートにやれる位でそれは決して本質的改良ではない。彼は現象を明確にとらえる為に、一次ビームとして、適当なフィルターで大まかに単色化された 20—100 keV のパルス化されたX-線源を 0.5mm 径にコリメートして用いた。X-線管としてはクーリッジ管が使われた。ここで彼は結晶を用いた単色化も試みているが特にここまでやる必要はなかったと述

Fig. 1 Auger が実験に使った霧箱装置の全景 (文献10)。

Fig. 2 Auger の霧箱の詳細図 (文献10)。

べている。このX-線で励起された霧箱中の軌跡は水銀蒸気の瞬間放電光、現在のストロボ、で照し出され、霧箱の上面に対してお互い45°に設定された2台のカメラで撮影された。この2台のカメラによる構成は写真に写った軌跡からオージェ電子のエネルギーをかなり正確に決定することを可能にしている。霧箱の中では試料ガスとして窒素、酸素、ネオン、塩素、アルゴン、臭素とキセノンが使われた。他の試料ガスとしてクロロホルム、四塩化炭素、沃化メタン、メタンジブロムメタン、炭酸ガス、と沃素も試みられたが、これらは光のもとで湿った水素ガスと反応を起して多数の成長核を作ってしまうまいかなかった。試料ガスは放出される電子の軌跡を長くするために衝突断面積の小さい湿った水素ガスで2~10%に薄められ、これにより軌跡は10倍見易くなっ

^{*1} 日本ではオージェと前にアクセントを置いて発音されているが、仏を含む外国ではオジェーと後にアクセントを置いて発音されている。なおついでに彼は現在なおバリにて80才を超えて元気でラジオの解説などで活躍している。

^{*2} 文献7にも紹介されているがこれは陰画である。

Fig. 3 60 keV のX-線により励起されたクリプトン（水素中3%）の霧箱写真（文献10, 11）. ただし右列は筆者らの説明図.

た. この水素ガスによる希薄化がオージェの着眼点のセンスのよさを如実に示すものであり, 一にこの技術により彼は他の研究者が苦悩した実験結果の曖昧さを完全な形で解決したと言っても過言ではなからう.

オージェが霧箱でとらえた 60 keV の X-線を水素中 3% のクリプトンに当てそこで励起され放出された電子の軌跡^{7,10,11)}の例を Fig. 3 に示す^{*1}. オージェは X-線 (一次ビーム) で直接励起された光電子を二次, 最初のオージェ効果による電子を三次, 2 回目のそれを 4 次, …… , 電子と名づけている. Fig. 3 でわかるようにすべての軌跡の組は X-線ビーム上にその出発点があることに注目したい. 図中一番長い軌跡は約 46 keV の 2 次 (光) 電子でありこれはすべての軌跡に伴う. 図中で二番目に長い (~1 cm, ~10.6 keV) のは 3 次 (KLL オージェ) 電子であり, これは Fig. 3 (a) では左から 2 と 3 番目の組に, Fig. 3 (b) では左から 1 と 3 番目の組に見られる. 一番短い軌跡 (~0.5 mm, 1~2 keV) は 4 次 (LMM オージェ) 電子であり Fig. 3 (b) の左から一番目の組に 2 本, 二, 三番目の組に 1 本 (図の説明は筆者判断) 認められるがその他は判ぜんとしない. 図を見て

Fig. 4 K-殻が励起されたときオージェ電子と蛍光 X-線の放出される遷移過程の例の模式図.

もう一つわかることは軌跡の組の中には, 3 次, あるいは 4 次の軌跡を伴わないものがあることである. これらのうち, 2 次の光電子のみのものはその遷移過程がすべて蛍光 X-線となったものであり, Fig. 3 (a) の両端に見られる. この様子を図式的に Fig. 4 (a) に示す. また 4 次電子を伴わないものは X_L の蛍光 X-線を放出し, 更に 3 次を伴わず 1 つの 4 次電子のみを伴っている遷移は X_K の蛍光 X-線を放出しており, これらはそれぞれ Fig. 4 の (b) (c) に図式的に示されている. その他種々の組み合わせが考えられる. これら種々の遷移過程を直接確かめるにはオージェの方法以外に考えられず他の方法では推測しかできない. 放出された電子のエネル

*1 文献 7 の図 4 の説明は, 文献 10 と 11 を参照すると, 写し違えており, これは “水素中 3% のクリプトンが 60 keV で励起された” である.

ギーは Whiddington の 2 乗則¹²⁾により推定されたが、これはいわゆるオージェ遷移を仮定した理論値と大へんよい一致を示した。なお彼の実験装置で検知可能な最小エネルギーはネオンの *KLL* で軌跡にして数分の 1 mm であった。

上述のような実験を通してオージェは次のような重要な結論を得た。

1. 軌跡の長さ(3次, 4次, …電子; オージェ電子)は入射1次ビーム(X-線)のエネルギーに依らず一定である。
2. 光電子と3次(4次…)電子は同一地点で励起される。
3. 試料原子が重ければ重い程, 3次(オージェ)電子の軌跡は長くなり, 逆に軽ければ軽い程短くなる。
4. 光電子は入射方向に最大の放出確率を示すが, 一方3次(4次…; オージェ)電子は一樣な空間分布を示す。
5. 3次(4次…; オージェ)電子の放出される確率は統計確率分布によるばらつきを示す。
6. 軽い原子は重いものより3次(4次…; オージェ)電子の生成確率が高い。

これらの実験事実から, オージェは実験を説明するモデルを提案した。いわゆる“オージェ遷移”である。このモデルを図式的に Fig. 5 (a) に示し, これに従って以下に説明する。

Fig. 5 オージェ電子放出過程として考えられた 2 つのモデル, (a) オージェ遷移 (内部エネルギー変換), (b) 外部光電効果。

1. エネルギー E_P の入射 X-線が *K* 殻の電子 (エネルギー E_K) を励起しこれを外部に放出する。このとき放出された *K* 殻の電子は光電子 (2次) と呼ばれ $E_P - E_K$ のエネルギーを持っている。
2. *K* 殻に空いた空孔にその外側の *L* 殻から電子 (エネルギー E_L) が遷移してくる。この電子は余分なエネルギー ($E_K - E_L$) を放出する。このとき二通りのエネルギー放出過程が考えられる。

3. 上記の過程で電磁波が放出されれば, これは *K*-蛍光線と呼ばれ $E_K - E_L$ のエネルギーを持っている。これはまた後で考える Fig. 5 (b) の中間過程と考えられる。

4. 上記 3 の過程に対して, 蛍光放出過程と相補的なものであるが, $E_K - E_L$ のエネルギーが同一原子内の他の *L* 殻の電子に与えられるとこの電子は $E_K - E_L - E_L = E_K - 2E_L$ のエネルギーで外部へ放出される。この放出された電子 (3次) は後に *KLL*-オージェ電子と呼ばれる。オージェはこの過程について“ある種の内部機構によりポテンシャルエネルギーが電磁量子効果を伴わずに運動エネルギーに変換される”と言っているがこれは最も重要なことである。

5. 更に進んで, *L* 殻に空いた空孔は上述の 2 通りの過程により満たされる。即ち X_L の蛍光 (エネルギー, $E_L - E_M$) 又は *LMM* (エネルギー, $E_L - 2E_M$) のオージェ電子が放出される。すべての過程が蛍光放出となったものは Fig. 3 で 1 本しか軌跡を示さないものであり, 一方すべての過程がオージェ電子放出となったものは Fig. 3 (b) の左端の軌跡である。Fig. 3 からわかるように実際には蛍光とオージェ過程の間の種々の組み合わせが存在する。このような過程は原子中に複数の空孔を作り全体で正電荷が過剰となるがオージェは最高 32 までの正電荷を観測している¹³⁾。一般にオージェ遷移は以上述べたような複雑な過程を経るのでその解析は困難なものとなるのがわかる。

6. 上記 3 で少々触れたが, オージェ過程を考える場合に, Fig. 5 (b) に示すような蛍光 X-線放出を中間過程としたモデルも考えられる。結論から先に述べると, この過程は存在することは確かだが起る確率はオージェ過程に比べて桁違いに小さい*1。又ここでは, 後述するように, このような過程を考えて実験事実を説明しようとする試みもなされている。Fig. 5 の (a) と (b) は同じ結果となるように見えるが, 詳しい計算やエネルギーの精密測定により両者には明らかに差異が存在することが確かめられる。

7. 写真乾板上に写った軌跡の組を数え, それらの合計と蛍光放射を伴う組の比をとって蛍光利得と定義した。オージェはこの蛍光利得を定量的に決定することができ, これは現在でも標準となっている位である。彼はこの値を決定するのに間接的な方法でなく直接目で見え決めたのであるからこれ程確実なこととはなく当然といえ

*1 これから類推して, 通常の AES で内殻電子に関する限り原子間オージェ遷移寄与を評価しようすることは無理があるのではなからうか。

ば当然である。

ついでになるが、オージェの研究歴^{13,14)}や顔写真¹⁴⁾などに興味のある向には文献などを参照されたい。

3. オージェ過程に関する他の研究者の仕事

次にオージェ過程について行なわれた彼と同時代あるいはその後の研究について述べてみたい。これらを知ることによりオージェの仕事の意味がより明確になると思われる。Klein と Rosseland は1921年に理論的に電磁波の放射を伴わない遷移(オージェ遷移)の存在を提案している¹⁵⁾。彼らは自由電子とボーア的原子の衝突が熱平衡にある系を考えた。そこでは、原子の系からの熱放射に対して Einstein の熱力学的平衡状態のモデルが用いられた。その理論では遷移過程を二つに区別している。その第一種の過程はいわゆる“Franck-Hertz”¹⁶⁾の衝突と言われているものであり、第二種の過程は“無放射遷移”である。後者の意味することはここでははっきりしないがこの中にオージェ遷移過程が含まれていることは確かである。また Rosseland は1923年に彼らの言う第二種のモデルを放射性元素の崩壊を説明するのに応用した¹⁷⁾。彼はそれまでに発表されている実験データを丹念に調べ、特性β線は原子核から放出される一次α、β、あるいはγ線が内部無放射遷移(オージェ遷移)によって放出されると結論した。

De Broglie は1921年にX線を金属に入射しそこから放出される光電子のエネルギー・スペクトルを観測した¹⁸⁾。これは今日の ESCA に他ならない。彼は Robinson と Rawlinson により開発された磁場偏向型のエネルギー分析器¹⁹⁾を用いてスペクトルを詳細に測定した。Robinson と Rawlinson によるエネルギー分析器を Fig. 6 に示すが、これはいわゆる二次収束のタイプで乾板上に記録されたスペクトルのエネルギー分解能は1%以上であった。このような装置を用いて De Broglie は次のような実験を行った。

1. 試料として亜鉛、ストロンチウム(硫化物)、モリ

Fig. 6 Robinson と Rawlinson による磁場型光電子分光装置 (文献19)。

ブデン(酸)、ロジウム(塩化物)、銀、錫、鉛(硫化物)、沃素(鉛合金)、バリウム(酸化物)そしてイットリウム(酸化物)を用いて、それらから放出される光電子のスペクトルを観測した。

2. 下地上に試料を載せ、先ず入射1次X線がこの下地の螢光を励起し、次にこの螢光X線が試料を励起しそこから放出される光電子のスペクトルを観測した。下地と試料の組合せとして、沃化鉛上の銀、バリウム上の銀、錫上の銅、そして銀上の銅を試みた。

3. 最後に、ロジウムの螢光X線を1次ビームにして、これを銅とセリウムに入射し、そこから放出される光電子を観測した。

上記3通りの実験の結果、彼は、 $E(K_\alpha) - E(L)$ と $E(K_\beta) - E(L)$ のエネルギーに対応する光電子のスペクトルを観測している。彼の考えは Fig. 5 (b) に相当するものでありオージェ遷移のそれは考慮されていないが、少くとも彼が1番目の実験で観測したスペクトルにはオージェ電子も含まれていたはずである。

Ellis は1922年に崩壊中の放射性元素が放出するγ線によって励起されるβ線(電子)の組を調べた²⁰⁾。彼以前にも、Rutherford はこのようなβ線は放射性元素が放出する単色γ線が同一原子内で内部変換されることにより放射されるということを発表しているがこれはいわゆる光電効果であり、現象を説明するには無理があった。そこで Ellis はこの Rutherford の考えを次のような仮定のもとに更に発展させた。原子核から放出されるγ線は一旦光電効果により螢光X線に変換される(例えば光電効果でK殻の電子が放出され、そこへL殻の電子が遷移するとすると、そのエネルギーは $E_K - E_L$)。次にこの螢光線のエネルギーは内部エネルギー変換により他の電子(例えばL殻の電子、エネルギー E_L)に吸収され、最終的にこの電子(L電子)はβ線として外部に放出される。このβ線のエネルギーは $E_K - E_L$ である。このモデルは Fig. 5 (b) と同一に見えるが、放出に至る過程はすべて同一の原子内で起るとしており、これはまさしくオージェ過程に他ならない。このモデルによれば特性β線は Rutherford のモデルのように単色γ線によってのみ励起される必要性はなく、白色でも単色γ線でも同一の結果を与える。Ellis はこのモデルを使って彼の実験事実をみごとに説明できたばかりでなく、磁場分析器を用いてβ線のスペクトルを詳しく調べた結果、それらのスペクトルはX線のデータをもとにして計算したエネルギー位置より低い方にずれることを発見した。この後者の発見はオージェの実験では検出不可能である。上記の事実はオージェ過程の完

全な姿を与えており、しかもオージェの発表 (1923年)⁸⁾ 以前になされていることは注目される。

上記の Ellis の研究に関連して、Meitner は 1922 年にやはり放射性元素から放出される β -線を、Ellis と類似の実験により観測した²¹⁾。彼は、原子核から放出された β -線が例えば K -殻の電子を励起し外部へ放出するとその空孔に L -殻から電子が落ちてきてそこを埋めると、そのとき余剰なエネルギーが γ -線として放出されるとして、実験結果を説明している。これは Ellis と相補的なモデルであり、すなわち特性 X-線放出の考え方である。

Ellis は放射性元素の β -線のスペクトルの組の相対的強度を、磁場分析器と乾板を使って定量的に測定した²²⁾。乾板上に記録された信号と雑音 (バックグラウンド) の比の典型的な値は 2~3% であり信号の定量化は大へん困難であった。このバックグラウンドの問題はオージェ電子分光法 (AES) の本質的困難さを予見するものであり、その後今日に至るまで数々の試みがなされているが未だに解決されるに至っていない。Ellis はスペクトル強度の相互関係は入射する γ -線のエネルギーに依らずに外部エネルギー変換による γ -線および X-線の場合とほぼ一致するという結果を得た。

Wilson の霧箱^{5,6)}の発明者である Wilson は 1923 年に Fig. 7 に示すような彼の霧箱を用いて X-線を金属 (銅と白金) と空気に当てたときの光電効果を研究し発表した²³⁾。図を一見してわかるように装置と手法のいずれもが Fig. 2 に示すオージェのものとは大へんよく類似している。Wilson は霧箱の中にたくさんの“対”になった電子の軌跡を観察した。試料の空気について得られた典型的な結果を Fig. 8 に示す。図には長 (~1 cm) 短 (0.4 mm) の対になった 2 組の軌跡が立体写真として写っており、目を調節してみると軌跡が立体的に浮き上

Fig. 7 Wilson による最初の霧箱 (文献 5, 6)。

Fig. 8 空気 (19 mmHg) を 45 keV の X-線で励起したときの霧箱の立体写真 (文献 23)。

て見え自然の美しさが再認識される。長い方のは光電効果により放出された電子であり、一方短い方のは、彼はその形から fish (魚の尾ひれに似ているので) と呼んでいる。その他 fish と類似の軌跡にいずれもその形から、“球”と“彗星”というものを発見している。後者の 3 種類の軌跡を説明するのに Wilson はいろいろ考察した末に Fig. 5 (b) のような過程を仮定することにより、一応の成功をみた。しかしこれらの軌跡のほとんどはオージェ過程によるものである。オージェと同じ年に、ほぼ同じ条件で同じような結果を得ているが、Wilson はオージェ過程を完全に決定するには至らなかった。この原因は実験技術的には次の 2 点が考えられる。1 つは Wilson の使った X-線は単色性が悪かったので、結果をはっきり断定できなかったことと、他の一点は Fig. 8 と Fig. 3 を見比べれば明らかなように、軌跡 (fish, 球, 彗星) の長さがしかるべき精度でそのエネルギーを論ずるにはあまりに短かったことであろう。オージェ過程を決定するには、後者の精度を上げる為に軌跡を長くするという技術が特に重要であったことがわかる。

Robinson は 1926 年に Fig. 6 に示す磁場分析器を改良して、エネルギー分解能 $\Delta E/E$ を 10^{-8} 近くまで上げ、モリブデンの K_{α} -と銅の K_{α} -線による 2 次 (光) 電子と 3 次 (オージェ) 電子の研究を行った²⁴⁾。ここで用いられた分析器のエネルギー分解能は現在の一般の AES と同等かそれ以上である。試料としてカルシウム (硫酸塩)、銅、アンチモン (酸化物)、臭素 (アンモニウム塩)、ジルコニウム (酸化物)、モリブデン、銀、バリウム (炭酸塩)、セリウム (酸化物)、タングステン (酸化物)、金、ビスマス (酸化物)、トリウム (硝酸塩)、そしてウラン (酸化物) が使われたが、これらの中でも特に銅が詳しく調べられた。彼は得られた結果を検討し

て次のことを明確にすることができた。すなわち3次電子はそのエネルギー位置が常に低い方にずれており、このような現象が起るには遷移過程は“無放射”遷移過程^{15,17)}という内部変換過程に依らねばならないということである(Fig. 5 (a))。即ち3次電子はオージェ電子に他ならないということである。このことは次のように説明される。原子の中に2つの空孔ができたとしても(Fig. 5 (a)) 見かけ上核の電荷がその分多くなったように見えるのでそのエネルギー準位は通常よりいく分深くなるはずである。よって放出された電子のエネルギーはその分だけ低い方へずれるということになる。彼は De Broglie¹⁸⁾が行ったように、銅に銅の $K\alpha$ 線を照射して外部励起してみた(Fig. 5 (b))。この結果得られた2次電子のエネルギーは通常の状態にある原子の値より計算したものと同じであった。しかもこの外部励起による2次電子の生成効率は試料が薄かったせいもあり大へんかすかなものであった。

この研究に引続き Robinson と Young は1930年に上記と同じ試料について更に詳しいスペクトルを発表している²⁵⁾。ここで注目されることは、彼らの使った3次(オージェ)電子のエネルギー分析の手法が元素分析に使えるということを予言していることである。即ち、今日でいう“オージェ電子分光法(AES)”である。彼らはこの方法は元素分析の最も直接的なものであり、X-線分析法で当面するスペクトル線の同定という困難な問題がないとしている。しかしながら彼らも、Ellis²²⁾が悩んだように、オージェ信号に対して圧倒的に大きいバックグラウンドに対してはどうすることもできなかった。

光子の吸収により原子内にできた空孔による電子の殻のエネルギーの変化は Wentzel により1921年に初めて理論的に計算された²⁶⁾。前述のように、オージェ遷移過程を決める一つの手がかりは放出された電子のエネルギースペクトルのずれにあることを述べてきたが、これで理論的にもある程度裏付けされたことになる。

続いて Wentzel は1927年に波動(量子)力学を用いてオージェ過程を初めて理論的に取扱った²⁷⁾。彼は K -殻のイオン化励起について、蛍光利得に対するオージェ電子放出利得の比を計算した。原子番号を Z とすると、利得の比は Z^{-4} と Z^{-8} の間にあるという結果を出したが、この値はオージェが実験的に得た値¹⁰⁾にかなりよく一致している。Wentzel と同年の1927年に、オージェ過程について、Fues も同様の計算を行っており類似の結果を得ている²⁸⁾。

Asaad と Burhop は1958年に原子番号29から83までの原子のエネルギー 6 keV から 74 keV にある KLL と

KLM のオージェ電子についてそれらの位置と相対的強度を計算した²⁹⁾。計算は非相対論的の中間結合をもとにして行い、実験結果と定量的な一致をみた。

更に時代が新しくなると、Callan は1961年に、原子番号10から80の原子の KLL オージェ遷移過程を遮蔽された非相対論的水素様波動関数を用いて計算した。遮蔽関数として、Hartree-Fock の自己無撞着場によるものを用いた³⁰⁾。計算された結果を、他の研究者のものと比較しながら、Fig. 9 に示す。

Fig. 9 Callan の計算した蛍光利得曲線(文献30)。

Coster と Kronig により1935年³¹⁾に発表された Coster-Kronig 遷移も、オージェ遷移の一種であるが、特に LLM 遷移のことをこう呼ぶ。彼らはこの遷移をエネルギー準位の電荷密度と波動関数の重なりを考えることにより理論的に実験事実を説明できた。

4. オージェ電子分光法(AES)の表面分析への応用

4.1. AES の黎明期

前2章で述べられた研究はすべて今日考えると極めて悪い真空中で行なわれている。例えば磁場形の分析器¹⁸⁾では 10^{-8} Torr 台であるし、Auger や Wilson による霧箱ではせいぜいよくて 100 Torr であった。しかしながら研究者は彼らが問題としていたエネルギーが固体表面の汚染が全く問題とならないような高い領域であったし、ガス状の物質を扱う場合は特に真空を問題にする必要はなかった。このような中において、Robinson と Young はオージェ過程というものがあることが元素の同定、即ち AES、に応用できるということを示唆している²⁵⁾。しかしながら現在のような AES が可能になるには超高真空技術とエレクトロニクス発展を待たねばならなかった。このあたりの発展を以下に述べる。

Fig. 10 Haworth が2次電子のエネルギー分布測定に用いた磁場型エネルギー分析器 (文献32).

Haworth は1935年に Fig. 10 に示すようなヘルムホルツコイルと磁場分析器 (エネルギー分解能 0.6%) を用いて2次電子のエネルギー分布を求めた³²⁾. 試料としてモリブデンの薄板を使い, これに 37~147 eV の一次電子を入射させた. ガラス製の装置は直列2段の液体空気のトラップ付きの水銀拡散ポンプで引かれた. 試料は $3-4 \times 10^{-8}$ Torr で 2100 K に 3500 時間も加熱されて脱ガスされている. これらの処理を施せば真空は超高真空になっていたはずであるが, 当時はまだ B-A ゲージは発明されていなかったのが確かでない. 更に実験技術上注目されることは, Fig. 10 に示されているように, (1) エネルギー分析部分 (A) は電子の通路に添って散乱電子に対するシールド板が有効に設けてあることで, これは特に低速のエネルギーの分析には有効である. (2) コレクター (C) は理想に近いファラデーカップを実現する為に複数のじやま板を内蔵している. (3) コレクターで集められた電子は 2.5×10^{-16} A/mm という感度を有する真空管式のエレクトロメーターで増幅されているので, 二次電子増倍管を使用したときのように感度係数を考える必要がなく, 極めて定量的な測定が可能である. これらの技術は現在においても常に考慮されねばならない問題であり, 参考にすべきであろう. Haworth はこのような技術を使って Fig. 11 の特性を得た. 図はエネルギーに対して等感度に補正されている. 図からわかることは, エネルギー位置 11, 24 と 35 eV に1次電子エネルギーに関係なく “こぶ” が存在することである. これらの “こぶ” のうち 24 eV のものに対して彼は, モリブデンの $N_{2.3}N_{4.5}$ の X-線が外部光電効果により励起したものだと解釈している^{*1}. 即ち Fig. 5 (b) の考え方であ

*1 ついでだが, この考えは真空イオンゲージの測定下限がグリッド材料の特性 X-線の外部光電効果によることを示唆しているようで興味がある (文献33).

Fig. 11 Haworth が測定したモリブデンからの2次電子のエネルギー分布 (文献32).

る. この論文にはオージェの仕事は引用されていないが, 少なくとも 24 eV の “こぶ” に関する限り, これはモリブデンの $N_{2.3}N_{4.5}N_{4.5}$ のオージェ電子と説明すべきであろう. 著者らが知る限りこれが今日的AESの最初のデータである. 次の年, 1936年にも彼は同様の実験をコロンビウム (ネオビウム) について発表しており³⁴⁾, 21 eV の位置にある “こぶ” をコロンビウムの $N_{2.3}N_{4.5}$ の軟 X-線による光電子効果としているが, 我々にはオージェ効果の方が妥当と思われる.

Rudberg は1936年に前記 Haworth^{32,34)} と類似の磁場型のエネルギー分析器, エネルギー分解能 0.8%, を使って銅, 銀, 金, カルシウム, 酸化カルシウム, バリウムと酸化バリウムについてエネルギー分布を測定している³⁵⁾. 1次電子のエネルギーは 150 eV であり, ガラスの装置全体は 400°C でベークされて使われており, 更に銅, 銀, 金の試料の作製には電子線加熱によるその場蒸着法が採用されており清浄な表面が得られていたと思われる. しかしながらエネルギー分布のどこにもオージェ電子らしいものは示されていない. 彼のデータは教科書などに広く引用されているものであり, 感度をもう一桁位上げておればあるいはオージェ電子のピークがとらえられていたと推測される.

このようにAESの先駆的な仕事はあるものの, 本格的AESの幕開けはもう少し年月が過ぎて, Lander の1953年の報告³⁶⁾まで待たねばならない. 彼こそは2次電子の “こぶ” がオージェ過程によるものであり, 特にこの電子の脱出深さの浅い特性を応用したAESが固体表面分析法としていかに重要であるかを認識し, 実際にその可能性と限界を示し, 今日のAESを示唆した最初の科学者だと言える. 彼の用いたパイレックス製の装置を

Fig. 12 Lander がオージェ電子の測定に用いた球面偏向型エネルギー分析器 (文献 36).

Fig. 12 に示す。装置は直列二段の液体窒素を通して二段の水銀拡散ポンプで排気されており、当然のことながら超高真空が得られたものと思われるが 1×10^{-8} Torr と報告されている。彼はまた超高真空ゲージの開発者の一人であることも興味あるところである³⁸⁾。試料表面から放出された 2 次電子は 90° 静電偏向立体収束型のエネルギー分析器で分析され、コレクターに集められる。このコレクター電流は 1×10^{-15} A の感度の特別に製作されたエレクトロメータ³⁷⁾で増幅される。試料としてはその場蒸着された純物質とその汚染物が用いられた。それらはベリリウム、炭素、酸素、アルミニウム、ニッケル、銅、バリウムそして白金であった。これらの試料から放出される元素固有のオージェ電子によるピークが観測され、表面に存在する物質が同定されている。それらのピークの中で 152 eV と 185 eV のピークをそれぞれニッケルと銅のものとしているが、この二つのピークは恐らく二つの金属に不純物として含まれ易い硫黄と塩素だと思われる。

Lander はこの実験を通して AES に関する次のような重要な事実を指摘している。(1) オージェ電子の放出過程は、X-線放射が選択則に従っているのに対し、選択則に縛られないことがない。従ってオージェ電子のスペクトルからは X-線からは得られない情報が得られるだろう。(2) オージェ電子スペクトルは、KVV, LVV, ... のような価電子帯の関与する遷移が含まれ、従って直接的ではないが価電子帯の電子のエネルギー分布を反映している。(3) オージェ電子スペクトルは軟 X-線のそれよりずっと単純な形になろう。(4) オージェ電子のエネルギー分布は非弾性衝突による低エネルギー側への 2 次

電子のバックグラウンドに重畳した“尾”を引いているので、正確な形を得るときは最も問題となるだろうし、またバックグラウンドの形はそう簡単には求まりそうもない。(5) オージェの結果やその他の理論が示しているように軽い元素程強い信号強度を与える。(6) オージェ電子の放出深さは、平均的に 10 原子層位であるが軽い元素中では深くなる。(7) AES は軟 X-線分光法と比較した場合、技術的にいくつかの有利な点がある。即ち大へん速い測定が可能であり、例えば何分の 1 秒の速さでオシロスコープ上に表示可能であり、また実験装置が、例えば精密な回折格子が不用ということにより、比較的簡単になる。(8) これからの応用物理や化学の分野で表面組成の決定ということはかなり重要なことになる。(9) オージェ電子の放出深さは蒸着法により決定できる。以上項目にあげたように AES の基本的なことのほとんどすべてはここに述べられている。

続いて Harrower は 1956 年にほぼ清浄表面のモリブデンとタングステンについてかなり詳しい AES の実験を行った³⁸⁾。彼はエネルギー分解能 1% の 127° 型の静電偏向型のエネルギー分析器を用い、100—2000 eV の 1 次電子で励起された 10—500 eV 二次電子のエネルギー分布の測定を行った。得られたエネルギー分布上には 1 次電子のエネルギーに依らないたくさんのピークや“こぶ”が存在したが、これらはオージェ過程によるものと解釈された。彼はこの結果と、X-線のデータをもとに、大よそどのエネルギー位置にオージェ電子が出現するかを予測することが可能であることを示した。しかしながらオージェ電子のエネルギー位置の正確な予測は今もって一般的に決定する方法がない。

4.2 AES の完成期

AES の研究は Harrower 以後再び中断するが、1960 年代の後半になって当時表面研究手段として脚光を浴びていたグリッドタイプのいわゆる Germer 型低速電子線回折装置 (LEED) を AES に応用する試みが成功したことがきっかけとなり AES の研究は以後間断なく続き現在に至る。以下それらの仕事を紹介しよう。

Tharp と Scheibner は 1967 年³⁹⁾に 3 枚グリッド形の LEED 装置 (Fig. 16 に類似) を阻止電位型のエネルギー分析器 (積分型) として使い、阻止電位に微小交流を重畳し、それに対応したコレクターの交流電流を検出するいわゆる交流微分法⁴⁰⁾によりエネルギー分布を得た⁴¹⁾。雑音に埋もれた微弱な信号を信号ため込みにより

*1 信号の微分法については、文献 40) にも引用されているが、アナログ計算回路を使った日本の先駆的な仕事もある⁴¹⁾。

Fig. 13 交流微分法により積分型スペクトルからエネルギー分布を得る方法。

有効に検出する為に位相敏感同期整流器（ロック・イン・アンプ）⁴²⁾が使用された。交流微分法により積分型スペクトルからエネルギー分布を得る方法を Fig. 13 に図式的に示す。試料としてタングステンの(110)面を用い、これに 50~350 eV の 1 次電子を入射させて、その面から放出される 10~50 eV の範囲にあるオージェ電子を検出し、Harrower³⁸⁾が得たのと同様のスペクトルを得ることができた。彼らはこの実験装置は LEED と AES の両方の特徴を合せ持っているの、それぞれ単独では不可能な情報が得られることを強調している。

オージェ電子のスペクトルは従来より指摘されているように大きな 2 次電子のバックグラウンド上に重畳した微細なピークにすぎず^{22, 25, 36)}、特別に大きなピーク以外は検出不可能であり、微量分析や定量分析などには全く実用的ではなかった。そこで Harris は 1968 年に AES

Fig. 14 交流微分法によりエネルギー分布から微分スペクトルを得る方法。

Fig. 15 Harris により測定された酸化したベリリウムからの 2 次電子のエネルギー分布とその微分型スペクトル（文献 43）。

技術において革命的な技術となった、いわゆる、スペクトル微分法というものを導入した⁴³⁾。これはエネルギー分布をエネルギーで微分する方法である。一般的には、前述の微小交流電圧重量とロック・イン・アンプによる交流微分法⁴⁰⁾が用いられるが、この様子を Fig. 14 に示す。図からわかるようにこの微分処理によりバックグラウンドの高さに対する情報は消え、傾きのみの情報が得られる。Harris が Harrower³⁸⁾と類似の 127° 型静電偏向型分析器、エネルギー分解能 0.3%、に 2 次電子増倍管を付加して酸化したベリリウムから得たエネルギー分布と微分スペクトルの例を Fig. 15 に示す。図から明らかなように、エネルギー分布上では信号が雑音が判別し難いスペクトルも微分スペクトルにしてみるとはっきり大きさがわかる。さらに細かい構造まできれいに検出されており微分法の有効性が確かめられる*1。彼はその他の原子番号 3 のリチウムから 80 あたりの種々の物質について測定を行い、オージェ・チャートを作製している。微分スペクトルについては定量的分析には不向きだと言われているが Fig. 15 の例からもわかるように、この技術なくしては AES は成り立たないと言って過言ではなく、現に今日 AES スペクトルと言え、特に指定しない限り、微分スペクトルをそう呼んでいる。なお Harris の仕事は 1968 年に公表されており、これは次に述べる Weber と Peria の公表 (1967 年) より遅いが、実は彼はこの仕事を 1964 年に Stout にヒントをもらって始めておりオリジナリティーは Harris の方にある⁴⁴⁾。これは他の同時代の研究者すべても認めているこ

*1 ここで誤解してはならないことは本質的な信号対雑音比、S/N、は微分法によっても改善されないが、ただ大へん見易くなるということである。

とである。

LEED-AES に上記 Harris⁴³⁾ のスペクトル微分法を導入したのが次に述べる Weber と Peria の1967年の報告である⁴⁵⁾。LEED-AES の装置では原理からわかるように、微分スペクトル ($dN(E)/dE$) を得るにはコレクター電流を2回微分しなければならないが、これをまともなやり方でやるのは大へんな困難が伴う。彼らはLEED-AES で交流微分法で $N(E)$ を得る場合、阻止グリッドで変調(周波数 f_0) されたコレクター電流、 $I_c(f)$ は一般に周波数 nf_0 (n は整数) の関数で表わされることに注目した。すなわち基本波の f_0 の成分を検出すればその係数はエネルギー分布、 $N(E)$ に対応し、2次の高調波である $2f_0$ の成分を検出すればこれはとりもなおさず微分スペクトル、 $dN(E)/dE$ に対応するものである。彼らはこの原理に従い、ロック・イン・アンプを使い参照信号として整流された変調信号 ($2f_0$ を含んでいるので) を使い、みごとに Harris が静電偏向型で得たような微分スペクトルを得た^{*1}。この技術によりLEED-AES は AES として本格的に実用的になり各研究室に普及していく。Weber と Perria はこの方式を Fig. 16^{*2} に示すような LEED-AES に応用して、ゲルマニウムとシリコンの単結晶上のナトリウム、カリウム、セシウムについて実験を行い、例えば通常の $N(E)$ スペクトルでは急激に立上るバックグラウンド上にありとうい検出不可能なセシウムの0.1原子層の存在を明確に示してみせ、この方式の有用性を実証した。

Fig. 16 Weber と Peria による LEED-AES (文献45)。

^{*1} 微分スペクトルでも細部の表現に不満のある場合更に高次の微係数を求める場合があるが、エネルギー損失の測定など、そのときはそれに対応した高次の交流成分(高調波)を検出する。

^{*2} この装置は表面研究装置としてかなり完成度の高いものであり、パーキンエルマー・フィジカルエレクトロニクス社(ミネソタ)の玄関に展示されている。

Fig. 16 の LEED-AES 装置を使って以後いくつかの興味ある研究が行なわれるが、なかでも Palmberg と Rhodin により1968年に発表された銀のオージェ電子の脱出深さを蒸着法により決定したことはAESの表面研究手段としての有用性を決定づけた点で画期的であった⁴⁶⁾。彼らは室温にある金の上に銀を蒸着して、72 eV と 362 eV のオージェ電子の信号変化からそれらの電子の脱出深さがそれぞれ 4 Å と 8 Å であると決定した。逆に銀の上に金を蒸着した場合は数原子程度の島構造となることも見つけており、また清浄な銅、パラジウム、とニッケルの下地をコールドステージを使って-195°Cまで冷却して蒸着することなども試みており、以後の表面構造や膜成長過程の研究に多大な影響を与えた。

AES はこのような LEED-AES 装置の開発と高い信号収集効率の特徴もあって急速に普及するが、前述の説明からもわかるように LEED-AES は積分型の分析器であるので、コレクター電流の統計変動、散射雑音、は本質的に大きく従ってスペクトルの信号対雑音比(S/N)は悪くなる^{*3}。よって実用的な S/N を保つには1次電子流は10~100 μA 必要であり、ビームを絞ること及び試料損傷の点で問題があり、又信号の増幅に2次電子増倍管^{*4}が使えないという不便さがある。これらの欠点をみごとに解決したのが Palmberg らが1969年に導入した円筒鏡型分析器(CMA)である⁴⁷⁾。彼らの導入したCMAのシステムを Fig. 17 に示す。CMAの導入により、LEED パターンの観察ができないことを除けばCMAはほとんどすべての点でLEED-AESより優れており、上記のLEED-AESの欠点は解決された。CMAの出力ではエネルギーに比例したエネルギー分布 $EN(E)$ が直接得られるのでその微分スペクトル $dEN(E)/dE$ を得るには外円筒に微小交流を重畳し、それに対応した周波数成分をロック・イン・アンプで検出すればよく、これはLEED-AESより簡単である。なおCMAの原形はBlauthにより1957年に最初に発表された⁴⁸⁾(Fig. 18)。彼はこのCMAを試料ガスをプロトンで衝撃したときに放出される2次電子のエネルギー分布を測定する目的で開発したので一般の目的の為に最適設計はされていない。次いで Zashkvara らは1966年⁴⁹⁾に Sar-El は1967

^{*3} 統計変動による散射雑音はコレクター電流(直流)の平方根に比例する。従って反射電子に対しては積分型とエネルギー分散型との間には目立つ差はないが、それ以外のエネルギー領域では常に後者の方が信号対雑音比が大きい。

^{*4} 2次電子増倍管は入射エネルギーにより感度が異なるので、定量性を論ずるときは配慮しなければならない。

Fig. 17 Palmberg らによる円筒鏡型分析器 (CMA) による AES 装置 (文献47).

Fig. 18 Brauth による最初の CMA (文献48).
図式的に示してありスケールは正しくない.

Fig. 19 Zashkvara らによるダブル・パス型 CMA (文献49).

年⁵⁰⁾にそれぞれ独立に改良形の最適設計されたCMAを発表している。Zashkvara らは更にダブル・パス型のCMA, Fig. 19 も同時に発表しており、シングル・パス型のに比べて次のような長所があると述べている。即ち、X-線で照射されたような広がりのある信号源から

の信号も扱えるし^{*1}, 更にエネルギー分解能も向上するというのである。Palmberg はこれらの特徴を生かして1975年にダブルパス型のCMAを用いて試料上大きな面積を照射するX-線ビームによる光電子を検出しAES-ESCA システムの可能性を示し⁵¹⁾, 以後実用化している。

CMA の特徴を4 (あるいは3) 枚グリッドのLEED-AES と比較してまとめたものを以下に述べる。(1) CMA は LEED-AES が積分型 (ハイパス) であるのに対し基本的にはエネルギー分散型 (バンドパス) の分析器であるので散射雑音 (ショットノイズ) が後者に比べ1から2桁小さい。(2) CMAの放出電子に対する透過率は約10%と大へん大きく、これはLEED-AESの値に近いものである。(3) 市販のCMAのエネルギー分解能は0.3-0.6%で表面分析には十分な値である。(4) CMAの構造からもわかるように2次電子増倍管の使用に適しており、簡単に高い感度が得られる。(5) 分析される電子の軌道は厳密に決まっているので分析器の壁などで散乱した電子を誤って検出する確率は大へん小さく、偽の信号を生じにくい。一方LEED-AESは4 (あるいは3) 枚グリッド上で散乱したり、そこから2次電子として放出される電子をも信号と一緒に検出してしまい⁵²⁾, データの信頼度が下る。(6) CMAのほとんどの部分は軸対称にできているので旋盤加工により高い精度で製作されるので安定した高品質のものが供給でき、またオーバーホールなどの保守も比較的簡単である。このように優れた特性をもつCMAがAESに導入されて以来、LEED-AESはLEEDパターンを観察する目的以外は補助的にしか使われなくなり、CMAはAESの主役となる^{*2}。

4.3 マイクロプローブ AES

CMAの導入により、1次電子流を大幅に下げてもAESは実用的であることが確かめられ、ここでやっとAESによる微小領域の分析 (マイクロアナリシス) の可能性が出てきた。MacDonald と Waldrop は1971年にCMAと走査型電子顕微鏡 (SEM) を組み合わせてAESによるマイクロ・ビーム・アナリシスに初めて成

*1 1段目のCMAには計算されたエネルギー以外のものも入射してくるが、2段目でふり落とされてしまい、設計値に合ったエネルギーのものが2段目を通して通過する。

*2 CMA以外にも複雑な電子光学系と半球型分析器を組み合わせたシステムもあるがあまり一般的ではない。これはむしろESCA用に設計されたものである。

Fig. 20 MacDonald ち Waldrop による最初のオージェ電顕像；(a) SEM 像，(b) 鉄の像(白)，(c) 銅の像(白) (文献53)。

功した⁵³⁾。彼らはこの走査型オージェ電子顕微鏡^{*1}を使って銅の中に埋込まれた2本の25 μm 径の鉄を試料として、通常のSEM像に対応する、物質による像であるオージェ像を得た。得られた歴史的な写真を Fig. 20 に示す。図の(a)は通常の2次電子(SEM)像であり、(b)は白い部分が鉄であり、これと相補的な(c)の白い部分は銅である。これらの像は15 keV で25 nA の1次電子ビームを0.3 μm の径に絞って得られており、これは今日においても代表的な実験条件である。ロック・イン・アンプで検出されたオージェ信号は一度コンピューターのメモリに蓄えられ1.7時間の信号蓄積の後に画素数100 $\times$ 100点の像として出力されている。

以後走査型オージェ電子顕微鏡はミニコンピューターの附設、エアロック方式による試料交換装置、あるいは更に進んで ESCA や2次イオン分析器(SIMS)などを組合せて発展して今日に至っており、その空間分解能も500 Å 以下に達している。更に、最近オージェ定量分析に必要な非弾性散乱平均自由行程⁵⁴⁾ならびに背面散乱電子補正係数⁵⁵⁾についてのデータが、不十分ながらも一応そろい、ようやく基本的な定量補正方式の確立をみるに至った⁵⁶⁾。このようにAESは、表面局所分析法として新しい局面を迎え、大きな期待が寄せられている。

*1 パーキンエルマー・フィジカル・エレクトロニクス社の商標であるSAMという名称が普及しつつあるようだ。

5. 終りに

AESの歴史として、1920年代初期のいわゆるオージェ遷移過程により放出されるオージェ電子の発見から走査型オージェ電子顕微鏡に至る過程を一通りながめてきたが、その道は決して一本道ではなく、いろんな紆余曲折を経て今日のAESにたどり着いている。この中でも、Augerの研究は群を抜いて輝くものであり、オージェ電子に関する基本的なことはすべてここで言い尽されているといっても過言ではなく、オージェ電子の名称の由来もここから来ていることは自明である。オージェ過程により放出される電子を測定して物質を同定するいわゆるAESの提案は1930年にRobinsonとYoungによってなされているが、これが実用化されるには超高真空技術、分析器、およびエレクトロニクスの相俟った発展を待たねばならなかった。近代的な表面研究手段としてのAESは1953年のLanderによる先駆的示唆に満ちた研究に始まり、続いて1960年代後半からのLEED-AESの開発、スペクトル微分法、CMAの導入、更に走査型オージェ電子顕微鏡の開発と、めざましい研究開発が間断なく続き今日に至っている。

なお本講座は執筆者の一人(後藤)の学位論文の序文に加筆改稿したものであり、これを書くに当り、直接研究の御指導下さった名古屋工業大学・石川和雄教授、学位論文主査として御教示を賜った大阪大学・橋本初次郎教授に心から謝意を表する次第であります。又、数々の御示唆をいただいた大阪大学名誉教授・篠田軍治先生、資料収集ならびに共同研究の上で協力して下さった一村信吾博士(現在電総研)、有益な助言をいただいたLeGressus博士(Saclay原子力研究所)に深甚の謝意を表すると共に老齢にも拘らず学位論文に目を通され評価下さったP. Auger教授の御好意にこの紙面を借りて感謝の意を表するものであります。

文 献

- 1) H. Ibach: *Electron Spectroscopy for Surface Analysis* (Springer-Verlag, Heidelberg, 1977); K. D. Sevier: *Low Energy Electron Spectrometry* (Wiley-Interscience, New York, 1972).
- 2) K. Goto: Doctorate Thesis, Faculty of Engineering, Osaka University (1980) unpublished.
- 3) P. H. Holloway: Progress Report on ASTM in Surface Interface Analysis 4, 125 (1982).
- 4) P. Weissmann and K. Müller: Surface Science Repts, 105, 251 (1981).
- 5) C. T. R. Wilson: Proc. Roy. Soc. A, 85, 285 (1911).

- 6) C. T. R. Wilson: Proc. Roy. Soc. A, **87**, 277 (1912).
- 7) P. Auger: Surface Sci. **48**, 1 (1975).
- 8) P. Auger: Compt. Rend. **177**, 169 (1923).
- 9) P. Auger: Compt. Rend. **180**, 65 (1925).
- 10) P. Auger: Ann. de Phys. **6**, 183 (1926).
- 11) P. Auger: J. de Phys. **6**, 205 (1925).
- 12) R. Whiddington: Roy. Soc. Proc. A, **86**, 360 (1912).
- 13) P. Auger: J. Vac. Sci. Technol. **16**, 117 (1979).
- 14) Phys. Today Nov. 48 (1978); 顔写真については同誌あるいは電総研の一村信吾氏が個人的に所蔵しておられる。
- 15) O. Klein and S. Rosseland: Z. Phys. **4**, 46 (1921).
- 16) J. Franck and G. Hertz: Phys. Z. **20**, 132 (1919).
- 17) S. Rosseland: Z. Phys. **14**, 173 (1923).
- 18) M. de Broglie: J. Phys. Rad. **6**, 265 (1921).
- 19) H. R. Robinson and W. F. Rawlinson: Phil. Mag. **28**, 277 (1914).
- 20) C. D. Ellis: Proc. Roy. Soc. A, **101**, 1 (1922).
- 21) L. Meitner: Z. Phys. **11**, 35 (1922).
- 22) C. D. Ellis: Proc. Roy. Soc. A, **114**, 276 (1927).
- 23) C. T. R. Wilson: Proc. Roy. Soc. A, **104**, 1 (1923).
- 24) H. R. Robinson: Proc. Roy. Soc. A, **113**, 282 (1926).
- 25) H. R. Robinson and C. L. Young: Proc. Roy. Soc. A, **128**, 92 (1930).
- 26) G. Wentzel: Ann. Phys. **66**, 437 (1921).
- 27) G. Wentzel: Z. Phys. **43**, 524 (1927).
- 28) E. Fues: Z. Phys. **43**, 726 (1927).
- 29) W. N. Asaad and E. H. S. Burhop: Proc. Phys. Soc. (London), **71**, 369 (1958).
- 30) E. J. Callan: Phys. Rev. **124**, 793 (1961).
- 31) D. Coster and De L. Kronig: Physica **2**, 13 (1935).
- 32) L. J. Haworth: Phys. Rev. **48**, 88 (1935).
- 33) R. T. Bayard and D. Alpert: Rev. Sci. Instrum. **21**, 571 (1950); J. J. Lander: Rev. Sci. Instrum. **21**, 672 (1950).
- 34) L. J. Haworth: Phys. Rev. **50**, 216 (1936).
- 35) E. Rudberg: Phys. Rev. **50**, 138 (1936).
- 36) J. J. Lander: Phys. Rev. **91**, 1382 (1953).
- 37) W. T. Hughes and J. J. Lander: Rev. Sci. Instrum. **24**, 331 (1953).
- 38) G. A. Harrower: Phys. Rev. **102**, 340 (1956).
- 39) L. N. Tharp and E. J. Scheibner: J. Appl. Phys. **38**, 3320 (1967).
- 40) L. B. Leder and J. A. Simpson: Rev. Sci. Instrum. **29**, 571 (1958).
- 41) G. Shinoda, T. Suzuki, and S. Kato: Technol. Rept. Osaka Univ. **4**, 1 (1954).
- 42) N. A. Schuster: Rev. Sci. Instrum. **22**, 254 (1951).
- 43) L. A. Harris: J. Appl. Phys. **39**, 1419 (1968).
- 44) L. A. Harris: J. Vac. Sci. Technol. **11**, 23 (1974).
- 45) R. E. Weber and W. T. Peria: J. Appl. Phys. **38**, 4355 (1967).
- 46) P. W. Palmberg and T. N. Rhodin: J. Appl. Phys. **39**, 2425 (1968).
- 47) P. W. Palmberg, G. K. Bohn and J. C. Tracy: Appl. Phys. Lett. **15**, 254 (1969).
- 48) E. Blauth: Z. Phys. **147**, 228 (1957).
- 49) V. V. Zashkvara, M. I. Korsunskii and O. S. Kasmachev: Sov. Phys. Tech. Phys. **11**, 96 (1966).
- 50) H. Z. Sar-El: Rev. Sci. Instrum. **38**, 1210 (1967).
- 51) P. W. Palmberg: J. Vac. Sci. Technol. **12**, 379 (1975).
- 52) P. S. P. Wei, A. Y. Cho and C. W. Caldwell: Rev. Sci. Instrum. **40**, 1075 (1969).
- 53) N. C. MacDonald and J. R. Waldrop: Appl. Phys. Lett. **19**, 315 (1971).
- 54) M. P. Seah and W. A. Dench: Surface Interface Analysis **1**, 2 (1979).
- 55) S. Ichimura and R. Shimizu: Surface Sci. **112**, 386 (1981).
- 56) R. Shimizu and S. Ichimura: *Quantitative Analysis by Auger Electron Spectroscopy* (The Toyota Foundation, Tokyo, 1981).