新しいオージェ電子放射の応用

—とくに固体表面の微量元素分析について—

小 野 雅 敏*・中 山 勝 矢*

(昭和44年6月19日受理)

New Applications of Auger Electron Emission on Impurity Analysis of Surfaces

Masatoshi ONO and Katsuya NAKAYAMA

(Electrotechnical Laboratory, Tanashi, Tokyo)

(Received June 19, 1969)

1. はじめに

ここ数年来、低エネルギー電子線を使用した表面現象研究が著しく進んだが^{1,2)}、最近になって、電子線照射によるオージェ電子放射から表面の微量元素が分析できることが示され、新しい研究手段として注目を集めている。

この新しい分析法は、1925年 M.P. Auger³⁾が X線による気体電離の研究中初めて確認した現象、いわゆるオージェ効果に基いている。これはちょうどLEED (低エネルギー電子線回折) が遠く Davidson-Germerの実験にその源を発し、超高真空技術の進歩によって表面研究手段として再び脚光を浴びるようになったことと対比される。しかしその応用の広さという点に関しては、このオージェ電子スペクトル分析法 (AES法) の方がより優れていると思われる。その理由は、試料が単結晶でなくてもよく、多結晶、非晶質固体、さらに液体などへの適用も可能なことにある。いいかえるならば、清浄でない表面も AES 法の対象となるわけであるから、目的によっては超高真空を必要としない利用法も当然あるわけである。また実験装置は LEES^{1,2)} (低エネルギー電子線散乱) に比べると簡単な構造ですむ。オージェ効果は理論的にも明確で、実験による基礎的データも豊富であることも AES法の長所としてあげられる。したがってこの方法は、分子振動検出手段としての LEES、表面原子の規則的配列の検出法である LEED と並び、しかも補いあって、今後広い分野で利用されるようになることはまちがいない。

ここでは、電子線を用いた AES 法の原理と装置の紹

介に併せて、表面の微量元素分析器をはじめとして現在考えられている応用について述べてみたい。

2 オージェ効果

2.1 オージェ効果の発見

原子にX線が吸収され、原子内部の電子が光電子として追い出されると他の準位にある電子がその準位に落ち、両準位の差に相当するエネルギーがX線の形で放射される(蛍光X線)。しかしこのエネルギーが、X線放射ではなく、他の電子を原子外へ放射させることがある。これを通常オージェ効果という。

1925年仏人 M.P. Auger³⁾はウィルソン霧箱を用いて稀ガスのX線による電離を研究していて、光電子の軌跡の他に、放射起点を同じくする電子の軌跡が何本も共存する状況があることを発見した。図1はクリプトンの例を模式的に示したもので、光電子と3つのオージェ電子とが同時に発生している。軌跡は霧滴の列によってたど

図1 X線照射によりクリプトンから放射された電子の軌跡³⁾

* 電気試験所 (東京都田無市)

図2 オージェ電子放射のメカニズム

- (a) 励起された原子, (b) 光子(特性X線)の放射
(c) オージェ電子放射

ることができ、その長さは電子のエネルギーが大きいもの程長くなっている。

彼はこれを複合光電子効果と呼んだが、現在では広くオージェ効果と呼ばれていて、電子線照射やイオンによって同様に放射される電子に対してもオージェ電子の名が与えられている。

2.2 オージェ電子放射のメカニズム

オージェ電子は、次のような過程で放射される。ここでは、K-L オージェ電子を例に引いて説明しよう。ここで K-L とはK殻(最内殻)の空準位へL殻の電子が遷移し、同時にL殻の他の電子が原子外へ放射されることを意味しており K-L L と書く。

① まず原子内部の準位(図2の例ではK殻)にあった電子が原子外へ放射される。このイオン化過程はX線の照射、電子線照射あるいは他のイオンの接近によっても起る。こうして 図2-a の状態となる。

② 次に、このあいた準位へ上の準位(図2のL殻)にあった電子が落ちてくる。このとき2通りの可能性がある。(i) L殻電子の1つがK殻へ遷移して $E_k - E_l$ に相当するエネルギーの光子(特性X線)が放射される過程(図2-b)と (ii) L殻内にあった2つの電子の内一方がK殻へ遷移し $E_k - E_l$ なるエネルギーを失い、それと同時に電気的相互作用によって他方の電子が同じエネルギーをえて飛び出す過程である(図2-c)。このときには光子の放射は起らず、L殻に2つ空席ができる。(ii)において放射された電子をオージェ電子といい、真空中でのその運動エネルギーはL殻のイオン化エネルギー E_l だけ引いて $E_k - 2E_l$ となる。K-L オージェ電子の放射確率を W_A 、X線のそれを W_X としたとき、 $W_A/(W_A + W_X)$ は軽元素では1に近く原子番号と共に減少していく。この比についての理論と実験の結果はよく一致している⁴⁾。(ii)にお

いてL殻に残った2つの空席を出発点として2つのオージェ電子がM殻から放射(L-M オージェ電子)される。図1はこれに対応している。

同様な過程がM-Nにおいても実現する。

したがってある物質のオージェ電子のスペクトルを測定すれば、そこにどんな元素が存在するかを知ることが可能となる。これが AES 法の原理である。図3⁵⁾は種々の元素の原子番号とオージェ電子エネルギーの測定値との対応をあらわしている。軽元素ではスペクトルの単純なことがわかる。重元素ではやや複雑だから、X線による各元素の電子準位の実測値⁶⁾を参照しつつ注意して解釈を進めて行く必要がある。

(i)の過程で放射される特性X線のスペクトルから元素を同定する蛍光X線法やEMX法(電子線マイクロプローブX線アナライザ)は、このAES法と近親関係にあって、オージェ電子を特性X線と対応させれば、さしずめ“特性電子線”とでも呼ぶことができるくらいである。しかしながら表面近傍の軽元素の検出についてはAES法の方が優れているのである。

3. 電子線照射によるAES法

オージェ電子放射の第1段階である深い準位に空席をつくるためには、2.2①で述べた3つの過程のどれによってもよいわけであるが、表面の研究には電子線照射による方法がその簡便さの故に、この数年急に注目された。

固体表面へ電子を照射したとき、反射および放射されてくる電子のエネルギー分布のようすを図4に示した。

図3 オージェ電子のエネルギーと原子番号⁵⁾

図4 単色電子線の固体表面への入射により放射された電子のエネルギー分布関数 $N(E)$

横軸は電子のエネルギー、縦軸は E と $E + dE$ の間のエネルギーを持つ電子の数が $N(E) dE$ となるような $N(E)$ に対応している。ここに示された電子は大別すると2つのグループになる。すなわち図のFはエネルギー E_0 の入射電子が散乱されたもので、一次電子と呼ばれ弾性散乱によるピークeと非弾性散乱により E_0 からいくらかのエネルギーを失って生じたピーク群iとからなっている。LEEDでは、成分eの方向分布を回折図形として捕え、LEESにおいては、ピークi各々のエネルギーと E_0 との差から分子振動や固体内電子の状態を探る手がかりを得ている^{1,2)}。

Sのグループは数eVにピークを持ち、エネルギーの増加と共にだだらかに減少する“真の2次電子³⁾”からなっている。これは入射電子によってはじき出されてきた固体内電子なのである。そのスロープ上にオージェ電子ピークaが出現する。ピーク各々のエネルギーはさきに述べたように原子の電子殻構造に対応するものなので、入射電子線のエネルギーの変化によっては影響を受けない。軽元素の電子殻構造は単純なのでオージェ電子の種類も少く、そのエネルギーも低い(図3を見よ)。そして $W_A/(W_A + W_X)$ すなわちオージェ電子放射確率がX線の放射される確率に比べ大きい。それで軽元素の検出をするのには、EMXや蛍光X線法よりもAES法が有利なのである。

通常用いられている入射電子エネルギーは200~3000eVの程度である。炭素(原子番号6)のオージェ電子エネルギーは約250eVである。

一方重元素ではL-M, M-Nなどの遷移に対応する数多くのピークが出現して、ピークの同定がやりにくくなる。AES法が表面附近の元素の検出に適している理由は入射電子の侵入深さがEMX等になじ浅いことより

も、たとえ固体内部の原子に入射電子線が当たり、オージェ電子が放射されても固体の外に出る途中で吸収されて減衰してしまい、表面附近の元素によるもののみが検出されることによる。オージェ電子の平均脱出深さについては、今後の研究に待たねばならないが、360eVの電子の金に対する値は8Å程度と推論した例⁸⁾もあって、金属ではかなり浅いと考えてさしつかえなからう。

入射線と固体表面とのなす角度を小さくすれば、入射線の侵入深さが減って、表面近くの元素によるピークは内部の元素によるものより強度が大となる。これを利用して表面に垂直方向の元素分布を知ることでもできよう。

外殻にあって化学結合にあずかる電子が関与するオージェ効果においては、エネルギーの微小なずれから、元素の結合状態をも捕えることができよう。事実X線励起のAES法においては4eV程度のケミカルシフトが検出された⁹⁾。電子線によるAES法においても同様な現象が検出できるものと予測される。

また、電子のバンド構造に関する情報の得られることも予想され、イオンによるオージェ電子放射に基づいた半導体に関する研究が報告されている^{10,18)}。

4. オージェ電子スペクトル分析のための装置

電子衝撃AES装置の構成は、(1)カソード、電子レンズ系からなる電子銃部、(2)試料ホルダー、試料処理用のイオンガンなど、(3)電子エネルギー分析部、(4)検出部、(5)真空容器、排気系、真空計などからなる真空システムに大別される。(3)の分析部は電子のエネルギー分布 $N(E)$ を捕えるAES装置の心臓部で、偏向法と逆電位法との二つの形式のものが使用されている。

4.1 逆電位法

金網電極、静電レンズなどに印加した阻止電圧を変え

図5 $dN(E)/dE$ を測定できる LEED 装置¹²⁾

ることによって、通過する電子のエネルギー下限を変化させて分析を行なう形式である。1000 eV の電子に対して分解能が 1 eV の程度までの分析器としては、同心球状のグリッドを用いたものは簡便で優れた方式といえる。

図5^{8,11,12)}はガーマー型LEED装置にエネルギー分析機能を持たせた逆電位法の1形式であって、表面の研究に広く用いられるようになった¹³⁾。電子銃(図のL. Gun またはA. Gun)からの電子線で試料Tを照射し、放出された電子は3枚または4枚*のグリッドG間に印加した電圧に応じて選別され、LEEDスクリーンを兼ねたコレクターSで捕えられる。中央のグリッドに V_1 なる電圧を加えれば、

$$E_1 = e \times V_1 \quad (e \text{ は電子の電荷})$$

より大きなエネルギーを持った電子のみがSに到達して

$$J(V_1) = e \int_{E_1}^{\infty} N(E) dE$$

で与えられる電流が流れることになる。微小電圧 ΔV を V_1 に重畳したときには

$$J(V_1 + \Delta V) = J(V_1) + \left(\frac{dJ}{dE} \right)_{E=E_1} \Delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2J}{dE^2} \right)_{E=E_1} \Delta V^2 + \dots \quad (1)$$

となり、①式において $\Delta V = A \sin \omega t$ であれば

$$J(V_1 + \Delta V) = J(V_1) + N(E_1) A \sin \omega t + \frac{1}{2} \left(\frac{dN}{dE} \right)_{E=E_1} A^2 \frac{1 - \cos 2\omega t}{2} + \dots \quad (2)$$

となる。コレクター電流 $J(V_1 + \Delta V)$ の内Gに印加したと同じ ω なる角周波数の交流成分のみ(②式の第2項)を検出すれば、その振幅から $N(E) = dJ/dE$ に比例した出力が得られる。さらに②式の第3項に着目して、 ω の2倍の周波数を持った成分だけをとり出せば $dN(E)/dE$ を知ることができる。図6の例¹²⁾からも明らかに $N(E)$ (点線で示してある)のバックグラウンドが大なときでも dN/dE (実線)ではオージェピークの検出とエネルギー値の決定が著しく容易となる。

重畳する交流の周波数 $\omega/2\pi$ は10~10k Hzのものが利用される。特定周波数の交流だけを検出するには、ロックインアンプ¹⁴⁾を用い、エネルギースキャンは逆電位をポテンショメーターで変えて行なう。ロックインアンプというのは基準信号(この場合はGに加える交流電圧)と同じ周波数、きまった位相差を持つ信号成分だ

けを検出できて、S/Nが非常に小さな場合でも有効に動作する増幅器のことである。

図5⁹⁾の装置の長所は、試料からコレクターを見込む立体角が大きく、電子の大部分を捕えられるので感度上有利ということである。

4.2 偏向法

静電場、磁場による電子線の偏向が電子の運動量によって異なることを利用する方法で、逆電位法に比べて優れた分解能を得やすい。偏向電極に加える直流電圧を変えてスキャンすれば直接 $N(E)$ が得られる。2次電子増倍管の併用が容易なので、検出立体角が小さいという欠点を補うことができる。

磁場偏向による方式¹⁵⁾、磁場と電場の組合わせによる方式¹⁶⁾などもあるが、磁気シールドが困難なために比較的低エネルギーの電子線には向かない。1keV程度までのAES法で用いられるのは殆んど静電偏向法である。同心円筒あるいは同心球電極に加えた電位差によって決まる一定のエネルギーの荷電粒子だけが電極の間を通過できるように作られている。

円筒型においては $127^\circ 17'$ で同一エネルギーの荷電粒

図6 $N(E)$ と $dN(E)/dE$ との比較(鉄(111)面)

図7 静電偏向型オージェ電子スペクトロメーター

* 4枚のグリッドの方が分解能もよくピークのシフトも小さい。

図8 気体用 LEES装置¹⁷⁾

子が収束するのでそこに出口スリットを置く。図7⁵⁾では偏向電極へ直流と7kHzの交流を重畳して、ロックインアンプによって dN/dE 曲線を得て、多数のオージェ電子ピークを観測している(図3を参照)。入射電子のエネルギーは2~3keV、エネルギー走査には偏向電極間の電圧を変えている。2次電子増倍管、多数の資料を一度に装置できる回転円盤を備えている。円筒型のは球型に比べて工作が容易で、構成材料の選択の自由度が大きい。

図8¹⁷⁾は5meVという高分解能を持つLEES装置のダイアグラムである。(AES法にはアナライザのみでよい。)中央上部にある電子銃から出た電子は右方のモノクロメーターで一定のエネルギーを持つ電子だけが折り返し、中央部にある箱の中で気体によって散乱され、左方のアナライザ中でエネルギー分析されて検出部へ達する。電子レンズ系は球型偏向の180°収束点に焦点を結ぶよう配置されており、エネルギー走査には試料とアナライザの電位差を変化させている。製作がやや難しく、増倍管が必要ということを除けば、この分析器は電子線強度が大きくて収差も少いので最も進んだ方式といえるがAES法への応用例は未だ少ない^{18,20)}

5. 技術上の問題点

装置の製作、使用にあたっての問題点はたくさんあるが著者等の経験によればそれほど解決困難なものではない。それだからといって手を抜いたのでは良い結果を望むことができない。以下にその要点を述べる。

5.1 分析部分

減速グリッド、偏向電極などの材質、加工精度、熱処理には充分留意し、ことに残留磁気は極力避けねばならない。減速法においては同心球状のグリッドの球面からのずれや相互間距離の乱れは、2, 3%以内にとどめた

い。それには金網を構成する線の交叉点が固定されていることが必要であり、成形時の処理法に工夫がある。偏向型においては電極板あるいは、分析器中での散乱を避けるためのグリッド電極の工作精度が問題であって、ことにスリット附近の電界の乱れには注意が必要であるが定量的なノーハウは充分把握されていない。

今後ケミカルシフトなどが問題にされて、高分解能(少くとも入射エネルギーの0.1%以下)の要求が強くなれば、残留磁場、電極の熱による変形、電子レンズや、スリット系の微調整、器内での散乱電子が大きな問題となるであろう。

5.2 電子銃および検出器

分析器の分解能に反比例して通過電流は著しく減少するので、入射電子線と検出器の感度を増大する必要が生ずる。前者は電子線による脱着を招いて表面状態に変化を与える恐れがあるので目的によっては増倍管に頼らねばならない。10⁻¹²A以下の電流には増倍管からのパルス計数が適している。

電極構造が悪いと電子銃内部で散乱された電子や、その際に放射された新しい電子がコレクターにまで迷いこんで解釈を誤らせることがあるので注意が必要である。また銃からのガス放出源多かったり、器内の活性ガス圧が高い場合には、専用の排気系が必要であろう。

検出部でみられる雑音には、真空計などからの迷電子や入射光に原因する光電子のほか、増倍管自体によるものもあり、検出器の選択や他の部分からの影響を考えに入れた取り付け位置の工夫が大切である。

くり返し大気さらすことによる電子銃カソードおよび2次電子増倍管の劣化を完全に避けることはむずかしい。しかし、油などの汚染がなければ長期間の使用に問題はないうである。

5.3 試料ホルダー、試料処理装置

試料加熱のときに熱フィラメントや高温部分からの蒸発物、放出ガス、また表面清浄化のためのイオンボンバードの際にスパッタしてくる物質などが、試料に影響を及ぼさないように、試料ホルダーやイオン銃の構造と取り付け方に注意が必要である。

試料温度の精確な測定はなかなかむずかしい。熱電対の使用が望ましいが、金属以外の小さな試料の場合は放射温度計以外に手がないことが多い。

加熱脱ガスする装置では可動機構部分に問題が生じ易く、確実に動作するものの入手はむずかしいようである。また摩擦によるガス放出は避け難い。

5.4 電気回路

加速や偏向のための印加電圧において、ドリフトは少なくとも0.1%/時間以下にする必要がある。またリップ

ルは特に雑音を招き易くて、ロックインアンプ使用の場合においては 10^{-5} 程度の大きさであっても、その成分中にロックインの基準信号と同じ周波数の成分を含んでいれば雑音の大きな原因となり、パルスの変動が最も悪い結果を与える。ロックインアンプのための交流電源には出力の変動、歪率の少い発振器が必要で、我々はガラスサーミスタの安定化回路を持った国産品で良い結果を得ている。

分析器からの出力信号は微弱であり(図5の型では 10^{-13} A以下の場合もある)検出部からプリアンプまでの配線はできるだけ短くしたい。というのは、たとえば油回転ポンプからの振動や音によるケーブルの動きが雑音となるからである。もちろんアースはインピーダンスの小さな配線にする。それでも、ガイスラーの放電とか接点の開閉などによる電磁的ノイズの多い場所では十分でないから、交流電源と測定器の間にラインフィルタを入れたり、シールドルームの使用も、必要に応じて考慮しなければならない。

5.5 真空システム

排気系から分析部へ最も影響を与え易いのは、スパッタイオンポンプからの磁束であろう。このポンプの使用にあたっては分析室での磁束密度が地磁気相当(約0.3 Gauss)以下にすべきで、不均一な磁界はヘルムホルツコイルでも補正できないからポンプの配置や磁気シールドに工夫がいる。さらになまし処理のほどこされていないステンレス鋼容器の溶接部分の残留磁気(1 Gauss程度の部分もある)も忘れてはならない問題で、高分解能を追求する場合には、真空容器の内側に磁気シールドのケースを入れた方がよい。

清浄な金属表面を調べるには 10^{-10} Torrの圧力が要求されるが、研究の種類によっては、ポンプからの汚染がない場合、AES法の性質上 10^{-7} Torrであれば十分に目的を達成できる。試料を室温に保ったまま大気圧から超高真空へ排気したいという要求に対しては、オービトロンポンプのような大きな排気速度のポンプと超低温のトラップの広範な利用を考えるべきである。

全圧計および分圧計は、ともに磁場を使用しないものが望ましく、かつ迷電子や光が分析部へ迷い込まないように留意して使用したい。ヌードゲージやヌード型イオン化室を持った分圧計には注意を払った方がよい。

6. 得られた成果

電子線によるオージェ電子スペクトル分析の報告は、出はじめてから日が浅いこともあって、あまり数多くはない。

Harris⁵⁾は図7の装置を使っている。これはいまの

ところ数少ない偏向形の一例¹⁹⁾であって、他はガーマー型LEED装置と兼用のものである。彼は清浄なベリリウム表面が拡散ポンプの作動によって次第に汚染されるに従い、炭素や酸素によるオージェピークが成長していくようすを示した(図9. 1~4)。

ガーマー型LEED装置によるオージェ電子の検出はScheibner等¹³⁾の500eV程度の入射電子を用いた研究に始まる。

筆者等¹²⁾は図5に示した装置において1400eVの電子を鉄単結晶(111)面へ入射したとき得られる dN/dE 曲線(図10)で炭素C、硫黄Sのピークが試料温度によって著しく変化することを見出している。温度上昇前においては複雑なオージェピーク群が出現し、測定のたびに变化するが、450°Cに加熱の後はLの曲線となってCのピークが大きい。しかし660°Cに昇温後はCのピークは小さくなり、Sのそれは著しく成長している(図のH)。この現象はLEEDパターン中の超格子点の変化と対応

図9 油拡散ポンプの作動によって汚染されていくベリリウム表面(時間経過1→4)⁵⁾

図10 鉄(111)面から放射された電子の $dN(E)/dE$ ¹²⁾

図11 金の上に銀を蒸着していったときのオージェ電子スペクトルの変化(曲線上の数字は原子層単位であらわした銀の厚み)⁸⁾

しており、今まで LEED とマスフィルタの組合わせだけでは解明できなかった点である。内部から、このように炭素ばかりでなく硫黄も拡散してくることは、真空技術上も新しい問題を提起した。

Palmberg等⁸⁾は Ag を Au 上に蒸着して興味ある成果を得ている。Ag, Au に対応する 362eV, 72eV のオージェピークの変化(図11)を観測した結果、Ag は一様な膜になって成長するとしており、一方 Ag 上の Au 蒸着の実験から膜は島構造となっていると結論した。また dN/dE 曲線の凹凸ピーク点の強度の差がオージェピークの強度に比例すると仮定すると、362eV と 72eV とのオージェ電子の平均脱出深さ(mean escape depth)は各々 Au, Ag に対して 8Å と 4Å であると推論している。また蒸着後の加熱によるオージェピークの変化に対し、合金に対応する LEED パターンには変化がないことから、合金層が、固体内部へと形成されてゆくのであるとしている。

7. あとがき

以上述べたように、最近でできた AES 法は表面付近の元素、なかでも軽元素の検出にとても有効なのである。しかも定量的な分析がかなりの程度可能と考えられるので、薄膜や真空の研究のためばかりでなく、酸化や腐蝕のような表面反応、さらに触媒活性、触媒被毒、摩擦の研究、あるいは合金の物性的研究等、非常に広い分

野での活躍が期待できる。AES 法の場合、試料は単結晶の必要がないのであり、多結晶はおろか、非晶質のもので、極端なことを言えば液体表面でもよいはずである。この点が大きな特長であろう。

LEED に AES 法を組み合わせたものでは、表面の原子配列と元素の種類の情報が同時に得られることになる。そして、分解能が向上すると化学結合に関する情報や電子のバンド構造の情報もいっしょに入手できるかも知れないので、われわれは非常に興味をもって研究を進めているわけである。

半球状のグリッドを有する LEED・AES 法併用装置は米国のバリアン社が市販をはじめたが、かなり高価である。われわれの経験からすれば、もっと安価にできるものと思われる。この方式は構造も簡単であるから、小形化も可能であって、感度をそこなわずにグリッド径 50 mm 程度にできるであろう。現在の残留ガス分析計程度の大きさの表面微量元素分析計も十分に考えられる。

もし走査型の AES 装置ができればよい。入射電子を試料表面上で走査し、これと同期したメモリスコープ上に、特定エネルギーのオージェ電子の強度に応じた明暗がでるようにする。そのときは EMX と同様に、試料上の元素分布のマップが得られるであろう。入射電子線を細くしほれば像の拡大もできることになるが、細いビームにするには加速電圧を上げる必要がある。その場合、試料への影響は考えなければならぬけれども、オージェ電子の出現エネルギーはいつも同じである。

このほか X 線を用いた AES 法の開発も、試料の性能によっては大いに望まれるのであるが、現状では遅れている。とにかく、従来欠けていた表面の微量元素分析の手段が得られたことはまことに喜ばしく、たんに表面の汚染検出器としてではなく、広く各方面でいろいろな目的に活用して成果をあげられんことを祈るものである。

〔文 献〕

- (1) 小野雅敏, 中山勝矢: 応用物理 37 (1968) 181.
- (2) 村田好正, 早川和延: 真空 11 (1968) 349.
- (3) M. P. Auger: J. Phys. Radium 6 (1925) 205.
- (4) E. J. Callan: Phys. Rev. 124(1961) 793.
- (5) L. A. Harris: J. appl. Phys. 39 (1968) 1419.
- (6) J. A. Beaden and A. F. Burr: Rev. Modern Phys. 39 (1967) 125.
- (7) A. J. Dekker: Solid State Physics (Maruzen 日本語訳 "固体物理学", 1957) p 418.
- (8) P. W. Palmberg and T. N. Rhodin: J. appl. Phys. 39 (1968) 2425.
- (9) A. Fahlman et al: Phys. Letter 20 (1966) 159.

- (10) H. D. Hagstrum : J. appl. Phys. **32** (1961) 1051.
- (11) 小野, 村上, 中山 : 真空に関する連合講演会 '68年秋.
- (12) 小野, 村上, 中山 : 物理・応物連合講演会 '69年春 30p-GN6.
- (13) E. J. Scheibner and L. N. Tharp : Surface Sci. **8** (1967) 247.
- (14) 技術ノート : 応用物理 **37** (1968) 349.
- (15) O. Klemperer and J. P. G. Shepherd : Brit. J. appl. Phys. **14** (1963) 85.
- (16) H. Boersch, J. Geiger and W. Stickel : Z. Phys. **180** (1964) 415.
- (17) J. A. Simpson : Rev. sci. Instr. **35** (1964) 1698.
- (18) J. J. Lander : Phys. Rev. **91** (1953) 1382.
- (19) J. A. Harrower : Phys. Rev. **102** (1956) 340
- (20) K. Siegbahn et al : *ESCA Atomic Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy* (Alqvist and Wiksells Boktryckeri Uppsala, 1967).