オージェ電子分光と電子衝撃脱離法

西 嶋 光 昭*・室 谷 利 夫*

(昭和47年10月25日受理)

Combined Auger Electron Spectroscopy and Electron Impact Desorption Studies

Mitsuaki NISHIJIMA* and Toshio MUROTANI*

(Central Research Lab., Mitsubishi Electric Corp., 80 Nakano, Minami-shimizu, Amagasaki, Hyogo)

(Received Oct. 25, 1972)

1. はじめに

固体表面の研究は基礎的には表面物理として、更に、応用面では半導体あるいは触媒等の工業分野で極めて重要である。この研究手段として、最近の電子分光法の発達は目覚ましい。

オージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy, 以下 AES と略す) は感度の高い表面分析の一方法として広く一般に利用されている。固体表面を 2000 eV 程度の電子で照射すると表面原子がイオン化され、その結果、オージェ電子が真空中に放出される。これらの電子のエネルギー分析を行なうといわゆるオージェ・スペクトルが得られる。オージェ電子の脱出深さとの関係から AES によると表面の約 5 原子層の元素分析を行なうことができる¹⁾。

一方、電子衝撃脱離法 (Electron Impact Desorption, 以下 EID と略す) は気体分子と固体表面との相互作用を研究するための有力な手段として開発されてきた。ガス吸着した表面を 100 eV 程度の電子で照射するとイオンや中性ガスが脱離する。これらの脱離断面積は表面ボンドの強さに大きく依存するのでこの研究によりガスの吸着状態及び吸脱着のカINETEKス²⁾が調べられる。更に脱離の機構を解明する試みにより、現在考えられている表面ボンドに関するモデルの妥当性を吟味できることは興味深いことである。この手段は特に表面の約一原子層以内の物理吸着や、弱く化学吸着したガスに敏感である^{2), 3)}。

さて筆者達は EID の研究を目的として同心球型のエネルギー分析装置を試作し、最近、この種の装置を使うと EID と AES を組合せた研究が容易に行なえることを興味ある測定結果と共に発表した⁴⁾。いうまでもなく二つの測定手段を組合せてほぼ同時に実験ができること

は得られる情報量の点から非常に有利なことであり、筆者達が考え出したこの測定方法 (AES-EID 法と呼ぼう) は単に同心球 (または円筒) 型エネルギー分析装置の一使用法にとどまらず気体分子と固体表面との相互作用の有力な研究方法として今後の発展が期待されると考えられる。

この研究は緒についたばかりであるが、筆者達の今までに得た研究成果を中心に、AES-EID 法について解説することになった。EID の分野に限ってもいろいろな研究方法があり^{2), 3)}、ここでは EID といえは特に電子衝撃イオン脱離法を意味するものとする。

2. オージェ電子放射とイオン脱離の機構

ここでは簡単なモデルを使って AES と EID の機構を説明しよう。詳しい AES の解説としては文献 1) を、また EID の解説としては文献 2), 3) を参考にして頂きたい。

2.1 オージェ電子放射

オージェ効果は1925年に Auger⁵⁾により発見されたもので、これは定性的には次のように説明される(図1)。電子の照射によって原子の内殻、例えばK殻に空孔を作ったとする。するとこの系を安定化するためにより上のエネルギー準位、例えばL殻から空孔へ電子が落ち込む。このとき両準位の差に相当する余剰エネルギーはX線放射または電子放射の形で原子外へ放出される。前者は特性X線、後者はオージェ電子と呼ばれる。K殻の空孔にL殻から電子が落ち込み同時にL殻の電子が放出される場合、これをKLL遷移と呼び、放出された電子をKLLオージェ電子と呼ぶ。

放出されたオージェ電子のエネルギーはKLL遷移の場合を例にとるとK殻とL殻とのエネルギー準位の差 $E_K - E_L$ からL殻のエネルギー準位の値 E_L を差引いた値、即ち $E_K - 2E_L$ となる。詳しくはオージェ電子が放

* 三菱電機中央研究所 (尼崎市南清水字中野80)

図1 KLL オージェ電子の放射を例として示したオージェ電子放射の機構。

出されるとき、既に原子は電子1個を失い、イオンとなっているからその補正がある。また、L殻の電子の数が多くなるとその組合せにより異なったエネルギーのオージェ電子が観測される。

水素とヘリウムは原理的にオージェ電子を放出しない。

2.2 電子衝撃イオン脱離

イオン脱離は1918年に Dempster⁶⁾ によって初めて観測された。1964年になって Redhead⁷⁾ と Menzel and Gomer⁸⁾ が互に独立にこの機構に関するモデルを提案した。これを簡単な吸着の一次元ポテンシャル・エネルギー図を用いて次に示そう。

図2においてMは金属を、Aは吸着ガスを表わす。簡単化するために基底状態 ($M+A$) とイオン化状態 ($M+A^++e$) のみを考えた (e は電子を表わす)。これらのポテンシャル・エネルギーは距離 X の関数としてそれぞれ $V_0(X)$ と $V(X)$ で表わした。 V_i は吸着ガス A の気体中でのイオン化エネルギー、 E_d は吸着ガスが脱離するのに要するエネルギーである。

このような系に電子を照射すると基底状態からイオン化状態への遷移が起こる。作られたイオンは図2の場合、表面近傍で強力な反発力を受けて表面から離れる。しかし、一般には大部分のイオンは金属電子のトンネリング (オージェ・トンネリング) によって表面を離れる途中で中和される⁹⁾。中和されたイオンは基底状態にもどり表面に吸着されるか、十分運動エネルギーを持って

図2 簡単な吸着のポテンシャル・エネルギー図を使って示した電子衝撃イオン脱離の機構。

おれば中性ガスとして表面から離れる。それ故に脱離断面積はガスの吸着状態に大きく依存する。

脱離イオンの運動エネルギー E_k はもち論正であるが、これが成立つ遷移は ($M+A^++e$) のポテンシャル・カーブのエネルギー値が $X \rightarrow +\infty$ の値よりも大きく、かつ、基底状態にある吸着ガス A の確率密度分布 $|\phi_0(X)|^2$ が有限である X の領域で起こる。もしイオン化状態に励起されたイオンが凡て中和されずに表面から離れると仮定すると、イオンのエネルギー分布 $f(V)$ は吸着ガスの基底状態での確率密度分布のイオンのポテンシャル・カーブへの投影として簡単に求まる。しかし実際にはオージェ中和のためにこのように簡単には求まらない。

3. 実験装置

試作した装置は心臓部であるスペクトロメーター及びこれを内臓する超高真空装置、ガス導入系及び微小信号検出装置等から成立っている。以下にこれらの主要部の説明を行なう¹⁰⁾。

3.1 スペクトロメーター

スペクトロメーター (図3) は電子銃、ターゲット (試料)、同心球型 (内部及び外部) 電極、ガード電極、アパーチャー、及びコレクターから成立っている。電子銃は装置の軸上にあり、ここで作られた電子ビームは同じく軸上にあるターゲットを照射する。この際に発生する電子 (またはイオン) は二つの同心球型電極に印加された電圧によってできた半径方向の電場で弁別、集束さ

図3 試作したスペクトロメーター（電子（またはイオン）の軌道も示してある）。

図4 スペクトロメーターの主要部分のパラメータ

れる。電子（またはイオン）が集束する位置には所望の分解能に応じたアパーチャーが設けられており、これを通過した電子（またはイオン）はコレクターで検出される。

同心球型電極の設計の際には Purcell ¹¹⁾ が行なった球型コンデンサの解析結果を参考にした。装置の主要部のパラメーター及びその設計値はそれぞれ図 4 及び表 1 にまとめている。

電子銃はビーム径が約 1 mm^2 で $10^{-6}\sim 10^{-7}\text{ A}$ 程度の電子線を約 $1,500\text{ eV}$ まで供給できるように設計したものである。

試料の大きさは大体 $3\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 0.3\text{ mm}$ であり、これはタンタル・フォイルでできた支持台に挟んで固定する。試料はその背後に近接して取付けたタンタル・フィラメントに電流を流して生ずる副射で加熱・清浄化する。

ガード電極は同心球型電極の縁端効果を除去するように Herzog¹²⁾ が求めた曲線に従って設計してある。

アパーチャーの半径 ρ と装置のエネルギー分解能 $\Delta E/E$ との間には

表1 スペクトロメーターの主要部分のパラメーターの設計値

a	$= 40.0$ mm	θ	$= 45^\circ$
R_1	$= 36.9$ mm	γ	$= 45^\circ$
R_2	$= 43.1$ mm	ϕ	$= 90^\circ$
p	$= 56.6$ mm	α_c	$= 45^\circ$
q	$= 56.6$ mm	$\Delta\alpha$	$= 2^\circ 26'$
ρ	$= 0.75$ mm		

$$\rho \simeq (\Delta E/E)a(1+q/p) \quad (1)$$

なる関係があり，筆者達は $\Delta E/E = 1\%$ とするために $\rho = 0.75 \text{ mm}$ と選んだ¹¹⁾。

コレクターには感度を上げるために電子増倍管 (EMI type 9643) を使っており、これは17段、すだれ型で BeCu のダイノードを使用したものでバーク可能である。

スペクトロメーターの製作においては、軸対称性を保持するように十分注意した。各部品は一般に長さは ± 0.01 mm 以内、角度は $\pm 1'$ 以内の精度で作るように設計してある。金属材料は残留磁気のないものを選び、304 ステンレス製の部品はすべて残留磁気を数ミリ・ガウス以下におえさるように入水中加熱及び真空中加熱処理を施してある。更にスペクトロメーター全体は μ メタルで磁気遮蔽してある。

電子（またはイオン）のエネルギー分布は同心型球型電極に印加する電圧を変化しコレクターの出力を検出することによって測定する。外部電極へ印加する電圧を $+V_f/2$ ，内部電極へ印加する電圧を $-V_f/2$ とすると集束される電子（またはイオン）のエネルギー E は

$$eV_f = E(R_9/R_1 - R_1/R_9) = 0.31E \quad (2)$$

で決定される¹¹⁾. ここで e は電子 (またはイオン) の電荷である.

EID の研究にはもち論, 脱離イオンの質量/電荷比を

表2 AES 及び EID 測定の際にスペクトロメータの主要部分に印加する電圧バイアスの値.

	AES	EID
Electron gun envelope	ground potential	ground potential
Target	0 ± 10 V	0 ± 10 V
Guard electrodes	ground potential	ground potential
Spherical electrodes	0 ± 150 V	0 ± 10 V
First dynode	ground potential	-2,950 V
Last dynode	+2,880 V	-70 V
Electron multiplier collector	+2,950 V	ground potential

知ることは非常に有利なことであるが本装置は静電型エネルギー分析装置であり(2)式からはこれは決定することができない。

3.2 システム・エレクトロニクス

AES 測定のとときは良く知られているように同心球型電極に交流電圧を重畳して、ロック・イン・アンプによって電子のエネルギー分布の微分曲線を得ている。EID 測定を行なう場合には電子増倍管の出力は接地電位で検出できるために直接、エレクトロメーターを使い、この出力を XY レコーダーで記録する。これらの測定の際のスペクトロメーターの各部分に印加する電圧バアイスの値は表 2 に示してある。単にスイッチの切換えのみで AES と EID の測定がほぼ同時に行なえることは本装置の大きな特徴である。

電子銃の電源は電流を一定にするためにフィード・バック回路を内蔵している。同心球型電極の印加電圧には直流電圧電源 (300 V) を使い、電圧はモーターでポテンショメーターを駆動することによって変化できる。電子増倍管には直流安定化電源 (3,000 V) を使っている。

3.3 超高真空装置

真空装置はステンレス製でベーク可能であり、二つの荒引き用のソーブション・ポンプ、110 l/sec のスパッター・イオン・ポンプ及び 2,000 l/sec のチタン・サブリーメーション・ポンプを使用している。スペクトロメーターを内蔵している場合にはチェンバーは排気開始から約 2 日で $\sim 5 \times 10^{-10}$ Torr の真真空度に到達する。

実験用ガスはブレーカブル・シールのついたパイレックス製フラスコから高真空用のパリアブル・リーク・バルブを通してチェンバー内に導入する。

4. 測定例とその解釈

先に説明した装置を使って得た AES-EID 法による研究の結果を例をあげて説明する⁴⁾。

以下に述べる実験に使った試料は比抵抗が $20\Omega\text{-cm}$, p 型 (B ドープ) の Si(111) 面である。

AES 測定にはエネルギー V_e が 1,500 eV, 電流 I_e が 1×10^{-7} A の電子ビームを使った。極微小電流を使ったのは電子衝撃による吸着ガスの脱離及び不純物の吸着を最小限度におさえるためである¹³⁾。エネルギー・スペクトルの微分 $dN(E)/dE$ を得るために用いた変調電圧は振巾 k が 1V 程度で周波数は 500 Hz である。EID 測定には多くはエネルギー V_e が 100 eV, 電流 I_e が 1×10^{-7} A の電子ビームを使って測定した。イオンのエネルギー分布は電子増倍管の出力電流 I_c をイオンのエネルギー E_k を変化することによって測定した。

図 5 Si 表面の加熱処理の各過程における AES スペクトル: (A) エッチング後, (B) ベーク・アウト後, (C) $\sim 500^\circ\text{C}$ に加熱後, (D) $\sim 700^\circ\text{C}$ に加熱後, (E) $\sim 950^\circ\text{C}$ に加熱後, (F) $\sim 1200^\circ\text{C}$ に加熱後。

図 6 Si 表面の加熱処理の各過程におけるイオンのエネルギー分布: (A) エッチング後, (B) ベーク・アウト後, (C) $\sim 500^\circ\text{C}$ に加熱後, (D) $\sim 700^\circ\text{C}$ に加熱後。

4.1 Si 表面の加熱処理の各過程における AES 及び EID スペクトルの変化

図 5 及び図 6 はそれぞれ Si 表面を加熱する各過程における AES スペクトル及びイオンのエネルギー分布を示したものである。試料は 10:1 の HNO_3 -HF 溶液で軽くエッチした後に純水で洗浄し、空气中乾燥したものである。測定の際に施した試料の処理は図と共に説明している。測定はすべて室温に戻して行なっている。

図 5 において AES スペクトルには一般に約 92, 270 及び 510 eV に強いピークがあり、これらはそれぞれ Si, C 及び O によるものである。(B) では C 及び O のオージェ・ピークの高さがそれぞれ (A) の場合に比べて約 60% 及び 70% 増加していることがわかる (オージェ・ピークの高さとしては一つのオージェ・ピークの極大ピークと極小ピークの間の振巾をとる)。これらの結果は良く知られているようにベーキングによって試料表面に O 及び C が不純物として蓄積することを示している¹⁴⁾。O のオージェ・ピークの高さは (B) から (D) においてはほぼ同程度であるが、(E) においてはピークは完全に無くなっていることがわかる。C のオージェ・ピークは (B) から (D) においてはほぼ同程度の高さであるが、(E) では若干減少し、(F) ではかなり減少している。これらの結果は不純物原子が試料を 1,200°C 以上に加熱すると除去されること、即ち O 原子は 900~1,000°C で、C 原子は 1,100~1,200°C で除去されることを示している。

イオンのエネルギー分布 (図 6) は AES で観測されなかった汚れた Si 表面の第一原子層の複雑さを反映している。一般に分布のピークは約 4~6 eV にあり、エネルギーはほぼ 0 から 14 eV にひろがっている。(図においてエネルギーの目盛は試料と分析器の間の仕事関数の差の補正はなされていない)。(D) のイオン脱離確率 (1 個の入射電子当りに脱離するイオン数) は (C) のそれよりもかなり大きい (対応する AES スペクトル (図 5 の (C) 及び (D)) はほとんど変化していない)。脱離するイオンは AES のスペクトルの O ピークが観測されなくなる過程では無くなっている (図 5 の (E) 及び (F))。このように複雑な EID の結果が得られた理由としては正イオン (例えば O^+ , SiO^+ , C^+ ?) が混合して脱離しているのではないかという可能性が考えられる。

4.2 Si の清浄表面および酸素の化学吸着した表面の AES スペクトル

図 7 は Si 表面の AES スペクトルを示したもので、実線は清浄表面、点線はその表面を $\sim 10^{-6}$ Torr·min の酸素雰囲気中に露出した後に得た結果を示してある。清浄表面のピークは 36, 45, 55, 74, 81, 92 及び 108 eV に

図 7 Si の清浄表面及び $\sim 10^{-6}$ Torr·min の酸素雰囲気中に露出後の AES スペクトル。

表 3 清浄な Si 表面からの AES スペクトルのピークの実験値と関与しているオージェ遷移 (理論値も示した)。

Observed Peak (eV)	Calculated Peak (eV)	Auger Transition
36	33	$L_{1,2,3}M_1$
45	39	$L_{1,2,3}V$
55	53	2nd order plasma loss
74	70(76)*	1st order plasma loss (+ $L_{2,3}M_1M_1$)
81	82	$L_{2,3}M_1V$
92	87	$L_{2,3}VV$
108	104	1st order plasma gain

* calculated for the $L_{2,3}M_1M_1$ transition.

あり、これらのピークは表 3 にまとめたオージェ電子によるものであると考えられる¹⁵⁾。例えば 92 eV にある最も大きなピークは $L_{2,3}VV$ 遷移によるものである。オージェ電子のエネルギーはオージェ過程の間に原子は先ずイオン化されもう一つの電子のエネルギー準位にシフトが生ずるために正確には原子の基底状態の結合エネルギーをもとにして計算することはできない。オージェ・エネルギーの近似値を与えるものとしては対象とする原子よりも原子番号が一つ大きい原子 (今の場合には P)

図8 Siの清浄表面及び $\sim 10^{-6}$ Torr $\cdot$ minの酸素雰囲気に出した表面からの二次電子のエネルギー・ロス・スペクトル (電子のエネルギーは500 eV).

のエネルギー単位を用いる方法が提案されており¹⁰⁾, 表3にはこの補正を行なって得たオージェ・エネルギーの理論値を実験結果と共に示してある.

Si表面を酸素雰囲気に露出するとAESスペクトルはかなり変化し, 特に81 eVのピークの増加は顕著である. 更にSiの最も大きなピークの位置も約0.5 eVだけ低エネルギー側にシフトしている.

4.3 Siの清浄表面および酸素の化学吸着した表面からの二次電子のエネルギー・ロスのスペクトル

二次電子のエネルギー分布を調べると, 弾性散乱ピークの低エネルギー側にロス・ピークが観測される. 図8は500 eVの電子を表面に照射した場合のロス・スペクトルを測定したものであり, これらのピークは表4にまとめてあるように主としてプラズマ励起によるものである. 体積プラズマのエネルギー・ロスは約17 eV間隔でおこり, 高調波の振巾は単調に減少していくことがわかる. h_0 を弾性散乱のピークの振巾とすると, 図8から(i)番目と(i+1)番目のロス・ピークの高さの比 h_i/h_{i+1} は h_0 を含んだ場合を除いて ≈ 3.5 であることがわかる. h_0 を含んだ二つの比がこの値から外れていることは h_0 ピークにSiの $L_{2,3}$ 準位のイオン化による寄与も加わっていることを表わしている¹⁷⁾. 図9は200 eVの電子を表面に照射した場合もあり, 特に10 eVには

表4 清浄なSi表面からの二次電子のエネルギー・ロス・ピークの実験値と関与している励起過程.

Energy Loss (eV)	Peak
10	Surface plasma loss + ionization loss, M_1 level
16	1st order bulk plasma loss
35	2nd order bulk plasma loss
52	3rd order bulk plasma loss
70	4th order bulk plasma loss
88	5th order bulk plasma loss
105	6th order bulk plasma loss + ionization loss, $L_{2,3}$ levels
120	7th order bulk plasma loss

図9 Siの清浄表面及び $\sim 10^{-6}$ Torr $\cdot$ minの酸素雰囲気に出した表面からの二次電子のエネルギー・ロス・スペクトル (電子のエネルギーは200 eV).

主に表面プラズマの励起によるものと考えられるロス・ピークが測定されている. このピークの高さは酸素が化学吸着すると増加する.

4.4 Si表面の酸化過程におけるAESおよびEIDの変化

図10及び図11にはSiの清浄表面を酸化していく各過程における20~600 eV間のAESスペクトル及びイオンのエネルギー分布を示してある. 測定の際に施した試料の表面処理法は図と共に説明した.

図10 Si 表面からの AES スペクトル：(A) 清浄表面，(B) $\sim 10^{-5}$ Torr $\cdot$ min の酸素に露出後，(C) $\sim 10^{-2}$ Torr $\cdot$ min の酸素に露出後，(D) 1 気圧の酸素に 2 時間露出後，(E) 試料を $\sim 700^\circ\text{C}$ に保って $\sim 10^3$ Torr $\cdot$ min の酸素に露出後，(F) 1 気圧の空気に 2 時間露出後。

図11 Si 表面からのイオンのエネルギー分布：(B) $\sim 10^{-5}$ Torr $\cdot$ min の酸素に露出後，(C) $\sim 10^{-2}$ Torr $\cdot$ min の酸素に露出後，(D) 1 気圧の酸素に 2 時間露出後，(E) 試料を $\sim 700^\circ\text{C}$ に保って $\sim 10^3$ Torr $\cdot$ min の酸素に露出後，(F) 1 気圧の空気に 2 時間露出後。

AES スペクトル (図10) から酸化が進むにつれて Si のオージェ・ピークが減少し、酸素のオージェ・ピークが増加していくことがわかる。この傾向は約 10^{-5} Torr $\cdot$ min の酸素雰囲気中で飽和し (曲線 (B))、この露出量で酸素の化学吸着がほぼ完了することがわかる。これは酸素の露出量を約 10^{-2} Torr $\cdot$ min に増加してもスペクトルに

ほとんど変化がないことからわかる (曲線 (C))。しかし露出量を一層増加すると AES スペクトルが更に変化する。特に O のオージェ・ピークは増大し、(C) から (D) の間で約 2 倍に増えている。これは酸素の露出量を増加すると Si 表面に酸化膜の形成がはじまり、オージェ・ピークは主として酸化膜からの信号であると考えられる。清浄な Si 表面を高温にして酸素雰囲気中に露出すると O のオージェ・ピークは一層増大する。即ち (E) のピークの高さは (C) のピークの約 3 倍となっている。このことから酸素雰囲気中で試料を加熱すると表面に酸化膜層が容易に形成されることがわかる。

イオンのエネルギー分布 (図11) は酸素の露出量が増加するに従ってイオンの脱離確率が増加することを示している (測定されたイオンは O^+ であると考えられる)¹⁸⁾。この傾向は O のオージェ・ピークの高さが飽和する露出量で飽和する傾向にある (曲線 (B) 及び (C))。これは化学吸着が約 10^{-5} Torr $\cdot$ min の酸素の露出量でほぼ完了することを示すもう一つの証拠であり、観測されたイオン (及び O のオージェ・ピーク) は約一原子層の吸着層からの信号であると考えられる。このときイオンのエネルギー分布のピークは ~ 4 eV にあり半値巾は ~ 6 eV である。イオンのエネルギーは ~ 0 から 16 eV に広がっている。分布はピークを中心として非対称的で高エネルギー側に長い尾をひいている¹⁸⁾。表面を酸素に極度に露出すると更にイオン脱離確率及びイオンのエネルギー分布の形状に変化がみられる (曲線 (D))。この場合に観測されているイオンは酸化膜層上に化学吸着した酸素からの信号ではないかと考える。清浄な Si 表面を高温にして酸素雰囲気中に露出するとイオンの脱離確率はかなり減少する (図11の (E)) (この場合の O のオージェ・ピークは増大する (図10の (E)))。これは酸素雰囲気中に露出して試料を加熱すると Si 表面に酸化膜層の形成が助長されることを示すもう一つの証拠となる。

図10及び図11の (F) は Si 表面を空気に露出した場合の結果を示したものである。20 から 600 eV の AES スペクトル (曲線 (F)) は試料を同量の酸素雰囲気中に露出した場合 (曲線 (D)) と良く類似している。一方、イオンのエネルギー分布には変化が観測される (曲線 (D) 及び (F))。これらは Si 表面を空気に露出すると主に酸化がおこることを示しているが例えば H_2O 等のガスの化学吸着も同時に進行している可能性のあることを意味していると考えられる。

5. あとがき

筆者達が開発した AES-EID 法が固体表面と気体分子との相互作用の研究に有力な手段であることを例を挙げ

て説明した。ここで述べた実験方法の欠点の一つは使った装置が静電型のエネルギー分析装置であるために質量の異なったイオンを区別して検出できないことである。この欠点を克服するために筆者達は走行時間法により脱離イオンの種類を決定しようとしている*。もちろん、説明した測定方法は一般に AES に使われている円筒型のエネルギー分析装置にも適用することができる。

最後に、今後の可能性をも含めて AES-EID 法の特徴を列挙しておこう。

(1) ある種の吸着ガスにおいては AES 信号は EID 信号によってキャリブレーションすることができる。AES の主な欠点の一つはオージェ・ピークはエネルギー分布の一次微分として測定されているためにその高さが吸着ガスの表面被覆度と直接的に関連づけられないことである。一方 EID においてはイオン電流はある種の状態にある吸着ガスの表面被覆度と比例していると仮定されている²⁾。

(2) ある種の吸着ガスにおいては EID のほうが AES よりも一層高感度で測定できる。更に AES 測定には二次電子のバック・グラウンドが常時つきまとうが、EID ではこのようなバック・グラウンドは全く無い。

(3) AES 測定では水素は検出できないが EID 測定ではある種の吸着状態からの水素イオンは検出可能である¹⁹⁾。

(4) AES 測定では吸着ガスの異なった吸着状態を区別できにくい、EID 測定ではこれは容易に行なうことができる。

(5) EID は一般に物理吸着または弱く化学吸着した吸着ガスに敏感でありイオンは特に分子状吸着状態から

脱離しやすいと考えられており²⁾、AES と組合せることによって原子状吸着と分子状吸着が分離されて測定できる可能性がある。

(6) AES-EID 法は EID と二次電子のエネルギー・ロスとの関連性の研究に用いられるであろう。

文 献

- 1) C. C. Chang: *Surface Sci.* **25** (1971) 53.
- 2) T. E. Madey and J. T. Yates, Jr.: *J. Vac. Sci. Technol.* **8** (1971) 525.
- 3) 西嶋光昭: 応用物理 **40** (1971) 144.
- 4) M. Nishijima and T. Murotani: *Surface Sci.* **32** (1972) 459.
- 5) P. Auger: *J. Phys. Radium* **6** (1925) 205.
- 6) A. J. Dempster: *Phys. Rev.* **11** (1918) 316.
- 7) P. A. Redhead: *Canad. J. Phys.* **42** (1964) 886.
- 8) D. Menzel and R. Gomer: *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 3311.
- 9) H. D. Hagstrum: *Phys. Rev.* **96** (1954) 336.
- 10) M. Nishijima: *Japan. J. appl. Phys.* **11** (1972) 732.
- 11) E. M. Purcell: *Phys. Rev.* **54** (1938) 818.
- 12) R. Herzog: *Z. Phys.* **97** (1935) 596.
- 13) J. P. Coad, H. E. Bishop and J. C. Riviere: *Surface Sci.* **21** (1970) 253.
- 14) C. C. Chang: *Surface Sci.* **23** (1970) 283.
- 15) J. T. Grant and T. W. Haas: *Surface Sci.* **23** (1970) 347.
- 16) E. H. S. Burhop: *The Auger Effect and Other Radiationless Transitions* (Cambridge Univ. Press, England, 1952).
- 17) M. F. Chung and L. H. Jenkins: *Surface Sci.* **26** (1971) 649.
- 18) M. Nishijima: *Japan. J. appl. Phys.* **11** (1972) 1284.
- 19) T. E. Madey and J. T. Yates, Jr.: *J. Vac. Sci. Technol.* **8** (1971) 39.

* この原稿を書きおえた頃に脱離イオンの種類を決定することに成功し、例えば酸素の化学吸着した Si 表面からは O⁺ イオンが脱離することが確認された。更に、これと共に H⁺ イオンの脱離も測定され、この結果は他で報告する予定である。