XPS による $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 合金の組成分析*

宇佐美勝久**・嶋田 寿一**・片山 良史**

(昭和54年9月12日 受理)

Quantitative Analysis of the Composition for $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ Alloys by XPSKatsuhisa USAMI, Toshikazu SHIMADA
and Yoshifumi KATAYAMA

(Central Research Laboratory, Hitachi Ltd., Kokubunji, Tokyo 185)

(Received September 12, 1979)

Amorphous Si-C with H ($a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$) alloy system formed in the gas mixture of Ar + 20% H_2 by r.f. sputtering method has been studied quantitatively by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The composition x has been obtained as a function of the fractional area (A) of Si on the sputtering target by using epitaxial grown SiC films as a standard. As a result, the composition x can be approximately evaluated by the equation; $x = A/[A + (1 - A) \cdot \xi]$, ($\xi = 0.54$), where ξ is the sputtering ratio of graphite to Si.

1. はじめに

水素を含んだ非晶質シリコン (以下 $a\text{-Si}:\text{H}$ と略記) に不純物を添加することにより, p 形や n 形の材料を自由に作製できることが Spear 等により示されて以来¹⁾, 実際のデバイスへの応用研究がさかんになってきた. 安価で高効率の太陽電池への応用, 感光材料や半導体デバイスの保護材料等への応用である²⁻⁵⁾. これらの応用を考える場合, 材料の物性を自由に制御できることが不可欠となるが, 光導電特性の分光感度領域を自由に変え得ることも重要な一要素である.

$a\text{-Si}:\text{H}$ に Ge あるいは C を混合していわゆる“混非晶”を作り, 分光感度領域を制御しようという試みがある^{6,7)}. 著者等も水素を含んだ Si-C 系混非晶 (以下 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ と略記) を高周波スパッタリング法で作製し, C の割合を変えた一連の $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ の光学特性や含有水素量等について調べ報告してきた⁸⁾. この中で $a\text{-Si}:\text{H}$ に C を混合してゆくと, バンドギャップが $a\text{-Si}:\text{H}$ の 1.65 eV から順次増大し, ある Si/C 比で 2.2 eV という最高値を示し, さらに C を増すとバンドギャップは

減少してくるということを報告した. このような光学的特性の変化は, C が三, 四配位 (グラファイト構造, ダイヤモンド構造) をとりうる元素のため, Si/C 比の変化とともに骨格構造に変化が生ずるためと推定している. 上記現象も含め $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 合金の示す諸特性を, その構造と関連させて明確にしてゆくためには, 作製された合金の組成 x を定量的に求めておくことが必要である.

本報告は XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) による $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 中の Si/C 比の求め方および組成 x と合金の作製条件との関連について調べた結果である.

2. 実 験

2.1 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 合金の作製法

本研究に用いた $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 合金は高周波スパッタリング法により, Ar+20% H_2 の混合ガス雰囲気中で作製した. 用いた装置は日電バリアン社製 FP-21 型であり, Fig. 1 にその概略を示す.

高純度の Ar および H_2 をそれぞれ Purifier を通してガス溜に保持し, ニードルバルブを介してスパッタ室に導入した. ターゲットには 80 mm ϕ の Si あるいはグラファイト上に, グラファイトあるいは Si の薄片 (0.5

* 昭和54年3月28日 第26回応用物理学関係連合講演会で講演

** 日立製作所 中央研究所 (国分寺市東恋が窪 1-280)

Fig. 1 Schematic diagram of sputtering apparatus.

mmt) を適当な間隔で配置し、Si およびグラファイトを同時にスパッタした。基板には Si ウエハを用い、60~400 nm 程度の薄膜を形成した。膜中の Si/C 比は、ターゲット上の Si およびグラファイトの面積比を変えることにより制御した。試料作製時の詳細な条件を **Table 1** にまとめて示す。

2.2 実験条件

XPS スペクトルの測定には VG 社 (Vacuum Generators LTD) 製の “ESCA 3” を用いた。エネルギー分析器として半球面コンデンサー型分析器を用いており、試料は分析器の光軸に垂直な軸のまわりで回転可能となっている。試料表面の法線と分析器の光軸とのなす角 (光電子とり出し角) はスペクトル強度に影響を与えるため、以下の一連の実験では一定に保った。 **Table 2** にスペクトル測定時の詳細な条件を示す。

作製された試料表面は通常薄い自然酸化皮膜で覆われており、膜中の組成や Si および C 原子の結合状態を調べるためには表面層を除去するか、またはその影響を出来るだけ小さくすることが望ましい。一般にイオンスパッタにより表面吸着層とともに酸化膜をも除去する方法

が採られているが、スパッタ後の表面層の変化—例えば選択的スパッタの有無、結合状態の変化の有無—等、スパッタ現象そのものについてまだ不明な点が多い。そこでここでは試料をセットする直前に、表面酸化膜を化学エッチにより除去した。エッチングは 5% HF 溶液を用い、約15秒行い、流水による 3 分間の洗浄後スピナー乾燥し15分以内に試料室に挿入した。エッチング後から試料挿入までに再形成される表面酸化膜や表面吸着物の影響はデータ処理により除去した。

3. 結果および検討

3.1 a-Si_xC_{1-x}:H からの XPS スペクトル

表面エッチング後の a-Si_xC_{1-x}:H からの XPS スペクトルの例を **Fig. 2** に示す。

図中 A は試料作製時の全ターゲット面積に対する Si 部分の割合 ($A = \frac{(Si)}{(Si) + (C)}$)、(Si):Si の面積、(C):グラファイトの面積) である。検出されている元素は Si, C, O だけであり、XPS の検出限界を考えれば他の不純物は 0.5 at% 以下であるといえる。

検出されている Si, C, O には膜中および表面吸着物、

Table 1 Preparation conditions for a-Si_xC_{1-x}:H alloys.

Substrate	Si
Substrate temperature	180°C
Ambient gas	Ar+20% H ₂
Pressure	5×10 ⁻⁸ Torr
Power (DC self bias)	225 W (-740V)
Film thickness	60-400 nm
Target	Graphite flakes on Si or Si flakes on graphite

Table 2 Measurement conditions of XPS spectra.

X-ray source	AlK _α , 14 kV, 10 mA
Pressure	1×10 ⁻⁹ Torr
Energy resolution	1.9 eV (FWHM of Au4f _{7/2})
Angle between the optical axis of analyzer and normal of a sample surface	45°
Pre-treatment of samples	Chemical etching with 5% HF solution
Energy in analyzer	50 eV

Fig. 2 Examples of wide scan XPS spectra for $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ alloys. A; Fractional area of Si on sputtering target.

表面酸化層からの寄与が重なっており、Si/C比を決めるためには、より精密なスペクトル測定が必要である。

Fig. 3 (a), (b) は作製条件を変えた一連の試料からの Si 2p, C 1s スペクトルである。いずれも下から順に A を 1.0 から順次減少させていった時の結果である。

Fig. 3 (a) の Si 2p スペクトルには 2 本のピークが観測されている。表面エッチング前後のスペクトルの比較から、低い結合エネルギーの主ピークが膜中からの Si 2p であり、高エネルギー側の副ピークは表面酸化層からの Si 2p であると同定できる。副ピークの結合エネルギーは 102 eV 程度であり SiO_2 からの Si 2p の結合エネルギーにはほぼ一致していること、ピーク強度は主ピークの 1/10 以下であること、および escape depth は $\sim 30\text{\AA}$ 程度であること等から、この表面酸化層は非常に薄い SiO_2 に近い膜と考えられる。A の値の減少すなわち膜中の Si 量の減少とともに膜中からの Si 2p ピークの結合エネルギーが高い方に、連続的にシフトしていることがわかる。

Fig. 3 (b) の C 1s スペクトルも少なくとも 2 本のピークが重なっている。 Ar^+ イオンスパッタにより 284 eV 附近のピークが消滅してしまうことから、このピークは表面吸着層からのものであり、低エネルギー側のピーク

Fig. 3 (a) Si 2p spectra for various $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ alloys.

Fig. 3 (b) C 1s spectra for various $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ alloys.

Fig. 4 Model of the surface structure for a-Si_xC_{1-x}:H alloys.

が膜中からの C1s ピークであると同定できる。膜中からの C1s は Si2p の場合と同様、A の減少とともに高エネルギー側にシフトしている。

以上の結果より、a-Si_xC_{1-x}:H 合金からの Si2p, C1s は表面酸化層や表面吸着層からの Si2p, C1s とは結合エネルギーが異なっており、何らかの方法で合金からの Si2p, C1s ピークだけを分離すれば合金中の Si/C 比が決められうる事が判る。

3.2 解析法

3.2.1 Si/C 比を決める基本式

XPS は承知の如く表面分析手法の一つであり、せいぜい表面層 100Å 程度からの情報である。従って観測される強度は表面構造に大きく依存し、バルクの組成を求めるためには表面構造を仮定せざるを得ない。前節での結果から Si/C 比を求めるために仮定した表面構造のモデルを Fig. 4 に示す。すなわち、

- (a) a-Si_xC_{1-x}:H 膜は深さ方向に一様である、
- (b) 表面には薄い酸化膜があり、その組成は SiO₂ である、
- (c) 酸化膜の上にはハイドロカーボン系の吸着層があると仮定する。

Fig. 4 のような表面構造をもった試料に軟X線（ここでは AlK_α 線）を照射した時、膜中からの Si2p, C1s の強度 I_{Si}^b , I_C^b および表面酸化層からの Si2p の強度 I_{Si}^{ox} は次式で表わされる。

$$\left. \begin{aligned} I_{Si}^b &= R \cdot f_{Si} \sigma_{Si} n_{Si}^b \lambda_{Si}^b \cdot \exp(-t_{ox}'/\lambda_{Si}^{ox}) \\ &\quad \times \exp(-t_{ad}'/\lambda_{Si}^{ad}) \\ I_C^b &= R \cdot f_C \sigma_C n_C^b \lambda_C^b \cdot \exp(-t_{ox}'/\lambda_C^{ox}) \\ &\quad \times \exp(-t_{ad}'/\lambda_C^{ad}) \\ I_{Si}^{ox} &= R \cdot f_{Si} \sigma_{Si} n_{Si}^{ox} \cdot \lambda_{Si}^{ox} \\ &\quad \times \{1 - \exp(-t_{ox}'/\lambda_{Si}^{ox})\} \\ t_{ox}' &= t_{ox}/\cos \theta_0, \quad t_{ad}' = t_{ad}/\cos \theta_0 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

ここで R は入射X線の強度を含めた定数、 f_{Si} は Si2p 電

子の分析器透過率、 σ_{Si} は Si2p 殻の光電子衝突断面積、 n_{Si}^b は膜中の Si 原子の単位体積あたりの個数、 λ_{Si}^b は膜中での Si2p 電子の escape depth、 t_{ox} および t_{ad} は表面酸化膜および吸着層の膜厚、 θ_0 は光電子とり出し角である。

添字の異なる他の記号についても上記と同様である。

式(1)より Si_xC_{1-x} の x を求めるに際し、さらに以下のことを仮定する。

- (a) 表面吸着層による Si2p, C1s ピークの強度減少は同程度とする。すなわち、
 $\exp(-t_{ad}'/\lambda_{Si}^{ad}) \simeq \exp(-t_{ad}'/\lambda_C^{ad})$
- (b) エネルギー E (eV) の光電子 $P(E)$ の escape depth は密度 ρ を用い下式で表わされるとする；

$$\lambda_{P(E)} \propto \frac{1}{\rho} \cdot \frac{E}{\ln E - 2.3}$$

仮定(a)による誤差は(b)の関係式を用いれば近似的に $\sim 0.1 \times t_{ad}'/\lambda_{Si}^{ad}$ で表わされる。試料表面のイオンスパッタリング前後の Si2p 強度の比から $t_{ad}'/\lambda_{Si}^{ad}$ を評価すると、今回の一連の実験を通じて $t_{ad}'/\lambda_{Si}^{ad} < 0.2$ となり、仮定(a)は誤差2%以下で成り立つといえる。また仮定(b)のエネルギー依存性の項は D. R. Penn⁹⁾ により提案されているものであり、 $200 \leq E \leq 2400$ eV の範囲で成り立つ。escape depth の物質依存性の一般式は従来報告されていないため、 $1/\rho$ に比例するという項はここで導入したものである。Penn は上記報告の中で元素中の escape depth の値および化合物中の escape depth の計算法を示しており、これらの結果を整理すると原子番号20程度までとそれらの化合物に対し粗い近似であるが物質依存性を $1/\rho$ で表せることがわかる。

式(1), (2)より膜中の Si, C の原子数比 n_C^b/n_{Si}^b 、組成 x および酸化膜厚 t_{ox} は次式になる。

$$\left. \begin{aligned} n_C^b/n_{Si}^b &= K_C^b (I_C^b/I_{Si}^b) \cdot \exp(t_{ox}'/\lambda_C^{ox}) / \exp(t_{ox}'/\lambda_{Si}^{ox}) \\ K_C^{Si} &= (f_{Si} \sigma_{Si} \lambda_{Si}^b) / (f_C \sigma_C \lambda_C^b) \\ x &= 1 / \{1 + (n_C^b/n_{Si}^b)\} \\ t_{ox} &= \lambda_{Si}^{ox} \cos \theta_0 \cdot \ln [1 + (I_{Si}^{ox}/I_{Si}^b) \\ &\quad \times (M_{Si} + 2M_O)x / \{xM_{Si} + (1-x) \cdot M_C\}] \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

ここで M_{Si} , M_O , M_C は Si, O, C の原子量である。 K_C^{Si} は分析器の透過率も含めた相対感度であり、Si ウエハ上に成長させた SiC 膜を用い決めた。 K_C^{Si} の値および escape depth を Table 3 に示す。

相対感度 K_C^{Si} の値から、分析器の透過率および escape depth の比が判れば、AlK_α に対する Si, C の cross section の比が求められ、実験的に得られた相対感度値の正当性について評価可能である。今透過率に対し $f_{Si} \approx$

Table 3 Relative sensitivity and escape depths.

(a) Relative sensitivity of Si2p to Cls obtained by using SiC film formed on Si wafer. $K_C^{Si} = (f_{Si}\sigma_{Si}\lambda_{Si})/(f_C\sigma_C\lambda_C) = 0.96$
(b) Escape depths in SiO ₂ obtained by using several thin SiO ₂ films. $\lambda_{Si}^{ox}(E_{Si} = 1382 \text{ eV}) = 3.02 \text{ nm}$ $\lambda_C^{ox}(E_C = 1192 \text{ eV}) = 2.69 \text{ nm}$

f_C と仮定し, escape depth については式 (2) を用いれば, cross section の比は $\sigma_{Si}/\sigma_C = 0.86$ になる. 一方 Scofield¹⁰⁾ の計算によれば, AlK α に対する cross section の比は $\sigma_{Si}/\sigma_C = 0.81$ であり, 実験値は計算値に比べ 5 % 程度大きい. 透過率の違いを考慮すればこの誤差は大きくなくなる方にずれが, 実験および計算の精度を考慮すればよい一致であるといえる.

3.2.2 ピーク分離

前述したように Si2p スペクトルには膜中および表面酸化膜からのピークが重なっており, また Cls スペクトルには膜中および表面吸着層からのピークが重なっている. これらのピークをそれぞれ分離するためここではミニコンによるピーク合成法を用いた. これは単独のピークをいくつかのパラメーターを含む適当な関数で近似し, 予想されるピークの本数分だけ発生させてその合成和を作り, 測定されたスペクトルと一致するようにパラメーターを決めるという手法である. ここで単独ピークの関数形を決めることが問題となるが, ガウス型とローレンツ型の荷重和で表わした時その重みを適当に選べばかなりよく近似でき¹¹⁾, 今回もこの関数形を用いた.

ガウス型およびローレンツ型の重みを $C_g, C_l (C_g + C_l = 1)$, 半値幅を $2a_i$, ピーク位置を x_i とすればピーク i の形状は

$$f_i(x) = C_g \cdot \exp \{ -\ln 2 \cdot (x - x_i)^2 / a_i^2 \} + C_l \cdot a_i^2 / \{ a_i^2 + (x - x_i)^2 \} \quad (4)$$

で表わされる. ピークが n 本あり各々その形状は変わらないとすれば, 合成後の形状は次式になる.

$$F^{cal}(x) = \sum_{i=1}^n I_i \cdot f_i(x; C_g/C_l, a_i, x_i)$$

ここで I_i はピーク i のピーク高さである.

上記手法を実際に適用するにあたり, (a) Si2p, Cls スペクトルとも 2 本のピークから成っている, (b) 表面酸化膜からの Si2p, 表面吸着物からの Cls ピークは各試料を通じて形状, ピーク位置, 半値幅とも同じである, (c) Si2p, Cls の単独ピークとして SiO₂ 膜からの Si2p, 結晶シリコン上の吸着物からの Cls ピークを選びピーク形状 ($C_g - C_l$) を決め, 本実験の分解能では結晶シリコン上の吸着層からの Cls および a-Si_xC_{1-x}:H 膜の $x \approx 1, x \approx 0$ からの Cls ピークプロファイルの違いはほとんど色別出来ない程度であったことを考慮して, ここで決めた C_g/C_l 比は膜中の Si2p, Cls に適用出来るものとする, (d) バックグラウンドは一次式接線で近似する. という仮定をして行った.

3.3 a-Si_xC_{1-x}:H 合金の作製条件と組成 x との関連

作製条件を変えた一連の a-Si_xC_{1-x}:H 合金に対し, ピーク分離処理した結果を **Table 4** に示す.

表には合金からの Si2p, Cls ピークのピーク位置 (結合エネルギー), 半値幅, 表面酸化膜厚 t_{ox} および組成 x の値が示してある. 膜中の Si 量の減少とともに Si2p, Cls とともに結合エネルギーは高い方に連続的にシフトしている. これは作製された合金が Si と C の混合物ではなく, 微視的にみても化合物になっていることを示している. シフト量は最大 Si で 2.1 eV, C で 1.3 eV 程度である. シフトおよび半値幅と組成との関連および構造に関

Table 4 Binding energy and FWHM of Si2p and Cls for a-Si_xC_{1-x}:H alloys, and thickness of oxide layer t_{ox} and composition x .

Fractional area of Si on target (A)	Si2p		Cls		t_{ox} (nm)	x
	Binding energy (eV)	FWHM (eV)	Binding energy (eV)	FWHM		
1.00	98.8 ₄	2.0 ₀	—	—	0.58	1.0
0.93	99.1 ₂	2.4 ₀	282.2 ₀	1.9 ₂	0.59	0.73
0.70	99.4 ₀	2.4 ₀	282.3 ₂	1.9 ₂	0.45	0.65
0.59	99.4 ₄	2.3 ₂	282.2 ₈	2.0 ₈	0.34	0.54
0.47	99.8 ₄	2.3 ₂	282.4 ₈	2.3 ₂	0.26	0.44
0.29	100.4 ₄	2.4 ₀	283.2 ₈	2.1 ₆	0.33	0.18
0.0	100.9 ₂	2.3 ₂	283.4 ₈	2.0 ₈	0.08	0.02

Fig. 5 Relation between the fractional area of Si on sputtering target (A) and the composition x for $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ alloy.

する詳細な検討は別のところで報告することにし、ここでは組成と作製条件との関連について述べる。

Fig. 5 は全ターゲット面積に占める Si 部分の割合 (A) と組成 x との関連を示した結果である。結果のクロスチェックのため Rutherford Back Scattering (R.B.S.) 法^{12)*}により求めた x を同図に白丸で示した。この結果から作製された合金の組成 x は、ターゲット面積比 A には比例せず、Si 過剰になっていることが判る。これは合金作製時の Ar^+ イオンによる Si およびグラファイトのスputタリング効率が異なるためと思われる。今膜作製時にスパッタされた Si および C 原子の空間分布が等方的であり、附着確率 1 で基板上に推積してゆくとすれば、生成された合金 ($\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$) の組成 x は次式で表わされる。

$$x = A / \{A + (1-A) \cdot \xi\} \quad (6)$$

上式で ξ は Si, C に対するスパッタリング効率の比 ($\xi = (\text{C に対する効率}) / (\text{Si に対する効率})$) である。同図中の実線は ξ として R.B.S. 法で得られた組成から算出した値 ($\xi = 0.54$) を用い、式 (6) により計算した結果である。計算値と実験値との比較から、

- (a) ξ を 0.5 程度に選べば式 (6) のような粗い近似式で組成の評価が可能である。
- (b) XPS および R.B.S. 両結果はよく一致しており、XPS スペクトルの解析に際し仮定した事項および

* 薄膜に MeV 程度の H や He の様な軽いイオンを照射すると薄膜構成原子に衝突し散乱される。後方散乱の場合、散乱された入射粒子のエネルギーは、入射粒子と被衝突原子との弾性衝突と考えると求められる。すなわち $E = [1 - 4M_1M_2 / (M_1 + M_2)^2] \cdot E_0$ となる。 E_0, E_1 はそれぞれ入射粒子および後方散乱粒子のエネルギー、 M_1, M_2 は入射粒子および被衝突原子の質量である。後方散乱粒子のエネルギー・スペクトルを測定することにより、構成原子の種類と量が求められる。

解析手法はほぼ妥当なものである。

こと等がわかる。

なお、本実験では膜作製時にターゲット電極に交流を印加 (DC self bias: -740 V) しているため、ターゲットをスパッタしている Ar^+ イオンのエネルギーはかなり広い範囲に分布していると考えられる。このため Wehner¹³⁾ 等が報告している一定のエネルギーをもった Ar^+ イオンに対するスパッタリング効率比 (400 eV で $\xi \approx 0.3$) とは直接比較できない。効率比のエネルギー依存性が判っていないため現状では $\xi = 0.54$ に対する実効的な Ar^+ イオンのエネルギー値の評価は出来ないが、この値が求められ DC self bias との関連がわかれば、スパッタリング法による薄膜作製に有益な知見となるであろう。

4. おわりに

本研究では $\text{Ar} + 20\% \text{H}_2$ の雰囲気中で、高周波スパッタリング法により作製した $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 合金中の Si/C 比を XPS により決めた。その結果、(1) 合金作製時のターゲット面積比 $A = (\text{Si}) / \{(\text{Si}) + (\text{C})\}$ と組成 $x = n_{\text{Si}}^b / (n_{\text{Si}}^b + n_{\text{C}}^b)$ とは比例関係にないこと、(2) Si と C に対するスパッタリング効率の比 ξ を 0.5 程度に選ぶことにより、 $0 \leq x \leq 1.0$ の全域で $x = A / \{A + (1-A) \cdot \xi\}$ により組成 x が求められるという結果を得た。

以上の結果は観測された Si, C 強度を表面構造を仮定して解析することにより得られた。R.B.S. 法による結果との比較で、これらの仮定および解析手法は妥当なものであり XPS のような表面分析手法でもバルクの量的分析が可能であることが判った。

本研究の推進にあたり、有益な討論をして頂いた当所小松原毅一氏、白木靖寛氏および試料作製に援助して頂いた今村慶憲氏に感謝する。

〔文 献〕

- 1) D. A. Anderson and W. E. Spear: Phil. Mag. **35** (1977) 1.
- 2) D. E. Carlson and C. R. Wronski: Appl. Phys. Lett. **28** (1976) 671.
- 3) P. G. LeComber, W. E. Spear and A. Ghaith: Electronics Letters **15** (1979) 179.
- 4) J. I. Pankove and T. L. Tarng: Appl. Phys. Lett. **34** (1979) 156.
- 5) Y. Imamura, S. Ataka, Y. Takasaki, C. Kusano, T. Hirai and E. Maruyama: Appl. Phys. Lett. **35** (1979) 349.
- 6) J. Chevallier, H. Wieder, A. Onton and C. R.

- Guarnieri: Solid State Commun. **24** (1977) 867.
- 7) W. E. Spear and P. G. LeComber: Solid State Commun. **17** (1975) 1193.
 - 8) T. Shimada, Y. Katayama and K. F. Komatsu-bara: J. appl. Phys. **50** (1979) 5530.
 - 9) D. R. Penn: J. Elect. Spect. Rel. Phen. **9** (1976) 29.
 - 10) J. H. Scofield: J. Elect. Spect. Rel Phen. **8** (1976) 129.
 - 11) 福原 明, 黒田正夫: 応用物理 **42** (1973) 513.
 - 12) P. D. Townsend, J. C. Kelly and N. E. W. Hartley: *Ion Implantation, Sputtering and their Applications*, (Academic Press, London, 1976) p. 181.
 - 13) N. Laegreid and G. K. Wehner: J. appl. Phys. **32** (1961) 365.