



入門講座

分析試験法編-15

オージェ電子分光法(AES)

名越正泰

Masayasu Nagoshi

橋本 哲

Satoshi Hashimoto

Auger Electron Spectroscopy(AES)

NKK 基盤技術研究所
物性解析研究部 主任研究員

鋼管計測株式会社
分析センター 物理解析室長

1 はじめに

オージェ電子分光法(AES: Auger Electron Spectroscopy)は、試料表面に電子線を照射したときに発生するオージェ電子を利用して、試料表面の元素分析を行う手法である。現在市販されているAES装置の大部分は、細く絞った電子を走査する機能を備えた、走査オージェ電子顕微鏡(SAM: Scanning Auger electron Microscope)^{*1}と呼ばれるタイプである。AESの表面分析への応用は1960年代後半に始まったが^{*2}、最近では“表面分析”と言えはまず“オージェ”とX線光電子分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)の名があがる程、AESは表面・界面の基礎物性研究から企業における材料開発・欠陥解析の現場にまで広く浸透している。本稿では、AESの簡単な原理から今後の展望までを、金属・鉄鋼分野における具体例を用いて述べる。なお、AESに関する詳しい教科書には文献^{1,2)}などがある。

2 AESの位置付け

AESは物理解析手法であり、表面分析手法のなかの一手法である。AESで得られる主な情報は試料の、

- ①極表層の存在元素とおおよその組成、
- ②表面から数 μm までの深さ方向の元素分布、
- ③微小部についての①と②、あるいは線上や面内の①と②の分布、

である。これらの特徴を、材料研究者に馴染みの深い電子線マイクロアナリシス(EPMA: Electron Probe Mi-

croanalysis、エネルギー分散型X線分光器(EDX)を装備した走査電子顕微鏡(SEM)もほぼ同じ)、および表面分析のもう一つの代表選手であるXPSと比較しよう(表1)。

2.1 EPMAとの比較

図1は、EPMA(a)³⁾とAES(b)の分析領域概念を示している。図1(b)の横と縦の大きさが図1(a)のそれぞれ10倍と100倍に拡大されていることに注意すると、AESの分析領域は、深さ方向では試料の極表層(数nm程度)で、水平方向においてもEPMAより狭いことがわかる^{*3}。AESは、EPMAで検出することが困難なほど浅い表面領域(薄膜、薄い腐食生成物や汚染物質など)をEPMAよりもさらに微小な領域について分析する目的に適している。AESの深さ方向分析(6章参照)を応用すると、EPMAの分析深さ範囲をさらに細かい深さ方向の組成変化として捕らえることも可能である。一方、EPMAは定量分析の信頼性および検出

表1 AESと、EPMAおよびXPSとの特性比較

手法	EPMA	AES	XPS
対象元素	ホウ素～	リチウム～	リチウム～
分析深さ	数100 nm～数 μm	数 nm (数 μm : 深さ方向分析)	数 nm (数 μm : 深さ方向分析)
分析面積(直径)	数100 nm～数 μm	数10 nm*～数100 nm	数10 μm 以上
定量制度の比較**	○	△	△
化学結合状態識別能力の比較**	△	△	○

* 電界放出型(FE)電子銃を使用した場合

** ○: 優れる、△: 可能

*1 略語としてSAMもよく用いられるが、本稿ではAESに統一した。

*2 オージェ電子の発見は1923年、Pierre Augerによる。文献³⁾に詳しく書かれている。

*3 EPMAでは、入射電子ビーム径を小さくしても特性X線の発生領域が1 μm 程度に広がるため、空間分解能をこれ以上高くできない。AESにおいては、オージェ電子の発生がビーム照射部の表面に限定されるため、入射電子ビームを絞ることにより、高い空間分解能を得ることができる。

感度がAESより一般的に高く、 $1\mu\text{m}$ 程度の微小部の平均組成を得る目的に適している。EPMAとAESはともに入射電子の走査により材料表面に存在する元素の二次元分布を調べることができるが、AESはEPMAより高い空間分解能での測定が可能である(7章参照)。

2.2 XPSとの比較

AESはXPSより微小領域の元素分析能力において大幅に優れている。一方、元素の化学結合状態の識別能力はXPSの方が高い。分析深さ、検出できる元素の種類と検出限界、定量性、および分析に要する時間には両者で大きな違いはない。表面分析としてAESを選択する最大のポイントは分析対象が微小部であるかどうかによる。ただし、絶縁物表面の分析能力や入射線による試料表面の損傷の入りにくさ、ではAESよりXPSの方が有利であり、これらの関係で分析手法が制限される場合もある。

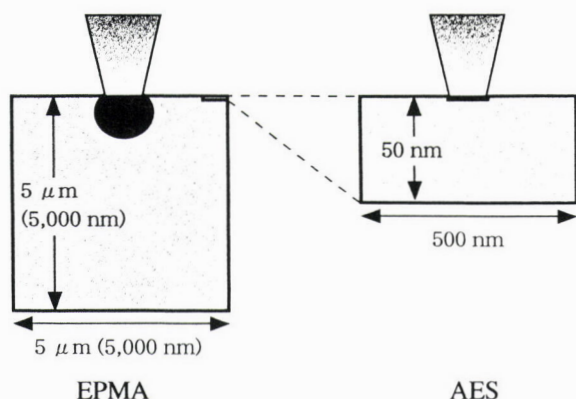


図1 EPMAとAESの分析領域概念
(分析領域を塗りつぶして示した)

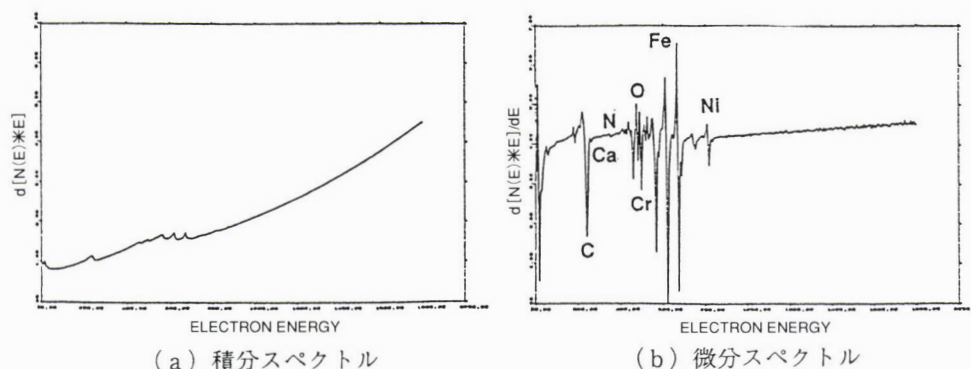


図2 ステンレス表面から得られたオージェ電子スペクトル
一次微分をとることによりオージェ電子ピークが明瞭になる。横軸は電子の運動エネルギーである。

3 AESの簡単な原理

本章では、オージェ電子スペクトルの生成についてのみ述べる。詳しい原理および装置については文献¹⁾等を参照されたい。

3.1 オージェ電子スペクトルとオージェ電子ピーク

AESでは、電子線照射により試料表面から超高真空中^{*4}に放出される電子の運動エネルギー分布、すなわちオージェ電子スペクトル、を測定する。スペクトル上に現れるオージェ電子ピークを利用して元素分析を行う。オージェ電子ピークは、図2(a)に示すように、スペクトル上に小さなピークとして現れる^{*5}。バックグラウンドを除きオージェ電子ピークを強調した一次微分スペクトル(図2(b))を解析に用いることが一般的である。図2はステンレス表面から得られたオージェ電子スペクトルであるが、図2(b)から、ステンレス成分(鉄、クロム、ニッケル)の他に、表面の酸化物や汚染層に由来する炭素と酸素の存在を容易に知ることができる。

3.2 オージェ電子の発生

オージェ電子発生の概念を図3に示す。入射電子は試料中の元素の内殻電子をはじき出し内殻準位に電子の空席を作る(図3中の1)。オージェ電子は、この空席をエネルギーのより高い準位の電子が埋めるとき(同2)に生じるエネルギーを、別の電子が受け取って原子から飛び出すこと(同3)、すなわちオージェ過程、により発生する。オージェ電子は元素の複数の電子軌道間の電子遷移により発生するので、その運動エネルギーは元素に固有である。したがってオージェ電子ピークの位置(運動エネルギー)により元素を識別できる。

*4 雰囲気からの表面汚染をさけるためAES測定は超高真空中($<10^{-7}\text{Torr}$)で行われる。

*5 図2(b)のスペクトルの縦軸は、電子のエネルギー分布にエネルギーを乗じてあることに注意。

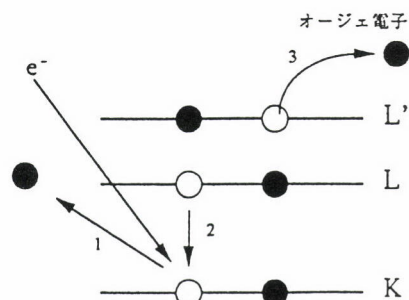


図3 オージェ電子の放出過程概念

K, L, およびL'電子軌道が関与するKLL'オージェ過程を示している。

3.3 オージェ電子の脱出

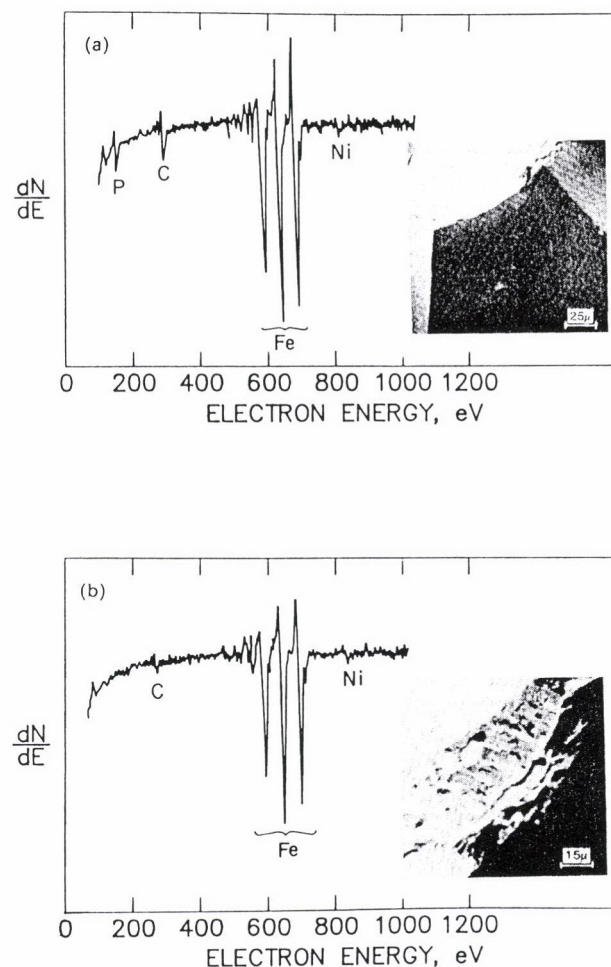
試料内部で発生したオージェ電子の多くは試料表面に到達するまでに、試料中の原子との相互作用により運動エネルギーを失う。もともとの運動エネルギーを持って試料表面から脱出できるオージェ電子は表面の極近傍（数nmの深さ）で発生したもののみとなる。したがって、測定されるスペクトル上のオージェ電子ピークは表面の極近傍から発生したオージェ電子で形成されており、このことがAESを表面分析たらしめている理由である。

4 AESによる元素の同定（定性分析）

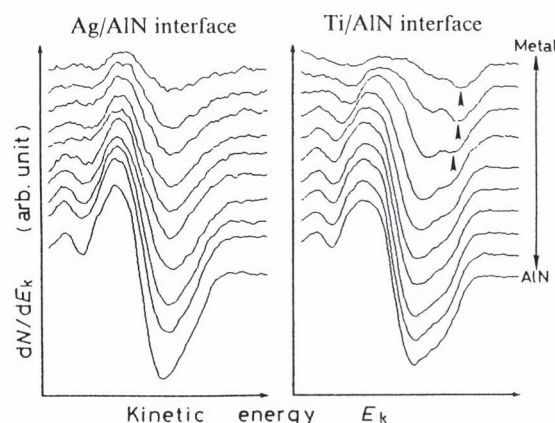
オージェ電子スペクトルから試料表面に存在する元素を同定することが、スペクトル解釈の第一歩である。これはオージェ電子ピーク、およびピークの運動エネルギーを、ハンドブックや標準物質のものと比較することにより行われる。検出限界は、元素の種類や組み合わせにもよるが、0.1原子%程度である。

図4は、リン添加鋼（P：0.06重量%）を超高真空中で破断^{*6}した面をAESにより分析した例である⁴⁾。破面には、粒界で破断した面(a)と粒内で破断した面(b)が現れており、それぞれのオージェ電子スペクトルと二次電子像が示されている。リンが粒界破面(a)からのみ検出されていることから、この鋼では粒界にリンが偏析していることがわかる。AESによる粒界偏析と金属材料の脆化現象との関連が詳しく調べられている⁴⁾。

表面に存在する元素のみならずその化学結合状態の特定（状態分析）ができれば材料に関する知識はより深いものとなる。表面の分析では多くの場合、XPSがこの目的に利用されるが、元素によっては、オージェ電子ピークに現われ

図4 リン添加鋼の破断面のオージェ電子スペクトルと二次電子像⁴⁾

(a) 結晶粒界破面、(b) 結晶粒内破面（へき開面）

図5 窒化アルミニウムと金属（左：銀、右：チタン）との接合部におけるAl LVVオージェ電子スペクトル⁶⁾

金属（上）と窒化アルミニウム（下）の界面を横切って測定された。

*6 超高真空中で試料を破断した面をAESにより分布する。元素の粒界偏析を調べる際の常套手段の一つとなっている。

る化学シフトを用いた状態分析が可能である。AESで化学シフトの大きな元素には、シリコン、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、ガリウム、錫、カドミウムなどがある⁵⁾。図5は、窒化アルミニウムと金属(左:銀、右:チタン)との接合部について、界面を横切るように測定点を変化させて得られたAl LVVオージェ電子スペクトルを示している⁶⁾。金属がチタンの場合には、矢印で示したピークが現れている。このピークは金属状態に近いアルミニウムに対応しており、界面付近の窒化アルミニウムの一部がチタンにより還元されていると考えられた。このような現象は銀の場合には見られていない。

5 AESによる組成の評価(定量分析)

AESにおける組成計算は、スペクトルから読取ったオージェ電子ピークの強度を用いて、①相対感度因子を用いる方法、あるいは②標準試料を用いる方法により行われる。前者は、基準元素に対する元素 α の純物質のオージェ電子ピークの相対感度 S_α (相対感度因子は装置メーカーが提供している)を用いて、元素 α の濃度 C_α を、

$$C_\alpha = (I_\alpha / S_\alpha) / \sum_{i=1}^n (I_i / S_i) \cdots \cdots (1)$$

により求める。 I は添字の元素のオージェ電子ピーク強度である。 C_α は、検出されたすべての(あるいは選択した) n 種の元素について規格化された値である。この方法は、簡便で頻繁に用いられているが、20%~30%程度の誤差を含み得るし、測定装置間のばらつきも大きい。計算結果は、その正当性を確認できる場合を除いて、あくまでも組成の目安として使用すべきである。

組成のわかった標準試料を用いることにより、より信頼性の高い組成評価を行うことができる。金-銅、コバルト-ニッケルなど、限られた2元素合金については、適切な標

表2 鉄-ニッケル合金におけるAES定量結果⁸⁾
(鉄とニッケルで規格化した鉄濃度を原子%で表している)。

試料番号	バルク濃度	AES定量結果		
		スパッタリング表面		受入れまま表面
		方法①	方法②	方法②
101	100	100	100	100
105	80.3	83.8	80.6	87.4
107	50.7	54.2	49.8	51.5
108	30.6	34.2	31.4	29.8
100	0.8	0.0	0.0	0.0

方法①: 相対感度因子を用いて計算した。

方法②: 試料101と100を鉄とニッケルの標準として計算した。

準試料を用いマトリックス効果などの補正を加えることで数%以内の精度で表面組成が求まっている⁷⁾。表2は、鉄-ニッケル合金における鉄濃度(鉄とニッケルで規格化)を、受け入れまま表面とイオンスパッタリングにより清浄した表面についてAESにより定量分析した結果である⁸⁾。スパッタリング表面では相対感度因子と標準試料を用いる二つの方法の結果が示されているが、後者の方がバルク組成により近い結果を与えている。鉄濃度の高い合金では、受け入れまま表面の鉄濃度がスパッタリング表面のものより高いことがわかる。この合金の自然酸化膜では鉄が優先的に酸化されていると考えられた⁸⁾。

表面組成をオージェ電子ピークの強度から計算するのではなく、測定されたスペクトルを標準試料のスペクトルで合成することで求める方法(カーブフィッティング法、スペクトル合成法)でも良好な結果が得られることが示されている。AESによる組成評価に関する詳細は、文献^{1,2,7)}などを参照されたい。

6 AESによる深さ方向の元素分布の評価(深さ方向分析)

アルゴンなどのイオンスパッタリングとオージェ電子スペクトルの測定を繰り返すことにより行われる深さ方向分析は、表面処理銅板や銅板の表面酸化や元素濃化などの分析をはじめとして、様々な材料・目的に応用されている。ここでは、比較的厚い表面を分析した例⁹⁾、非常に薄い表面を分析した例¹⁰⁾、および化学結合状態別に分析した例¹²⁾を示す。

6.1 数 μ m程度の比較的厚いめっき皮膜の深さ方向分析

電気亜鉛-ニッケル合金めっきの高い耐食性の原因を明らかにするため、腐食試験(0~240時間)後の合金めっき(めっき量: 20g/m², Ni含有量: 13重量%)の皮膜構造がAESにより調べられた。試験前と24時間の試験後の合金めっきにおいて、AESを用いて明らかにされた元素の深さ方向分布を図6に示す⁹⁾。腐食試験後の試料表層には亜鉛と酸素のみが存在し、スパッタリング120分以降の内層には塩素、酸素、亜鉛、およびニッケルが存在している。表層は亜鉛の酸化物(水酸化物も含む)であり、その内層にめっき成分と塩素および酸素からなる層が存在することがわかる。この結果とAESの面分析、XPS、およびX線回折などの解析結果と合わせて、塩素はZnCl₂・4Zn(OH)₂・H₂Oに含まれることが明らかにされ、この化合物は皮膜内層のめっき合金の結晶粒界に存在していると考えられた。絶縁性のZnCl₂・4Zn(OH)₂・H₂Oがめっき合金結晶粒を取り囲むこ

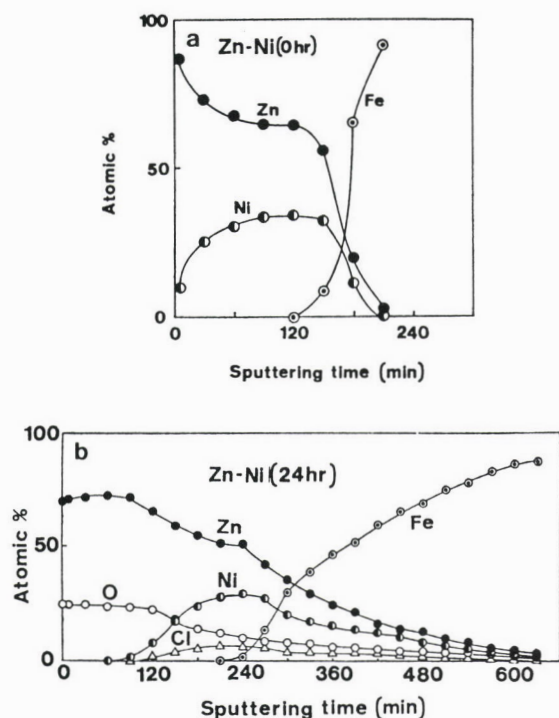


図6 腐食試験前(a)と24時間腐食試験後(b)の電気亜鉛－ニッケル合金めっきについてAESにより測定された深さ方向の元素分布⁹⁾

とにより腐食反応を抑制し、電気亜鉛－ニッケル合金めっきの高い耐食性を発現している、と推定された⁹⁾。

6.2 nm程度の極表層酸化皮膜の深さ方向分析

ステンレス鋼の高耐食性を担う不動態皮膜は数nm程度の厚さであることが知られている。図7は、鉄－17%クロム合金を、硫酸溶液中で定電位(740mV/SHE)で保持した時に形成された不動態皮膜をAESで深さ方向分析した結果である¹⁰⁾。酸素の深さ方向分布から見積もった不動態皮

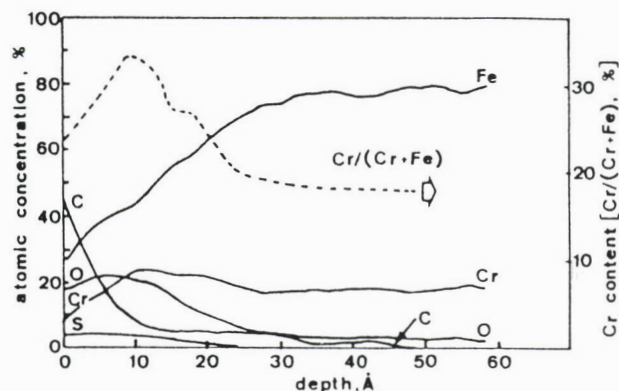


図7 硫酸溶液中で不動態化させた鉄－17%クロム合金についてAESにより測定された深さ方向の元素分布¹⁰⁾

膜の厚さは約2 nmである^{*7)}。規格化されたクロム濃度が点線で示されているが、不動態皮膜中ではクロムが濃化していることがわかる。この文献¹⁰⁾では、複数の研究機関でAESとXPSを用いた不動態皮膜分析のラウンドロビンテストが試みられており、電気化学測定と表面分析の結果は研究機関間で良い再現性が得られたことが報告されている。また、不動態皮膜をAESで深さ方向分析した結果よりステンレス鋼の高耐食性の発現機構を議論した研究も多く発表されている¹¹⁾。

6.3 化学結合状態別の深さ方向分析

沸騰硫酸中における鉄－シリコン合金の耐食性は、硫酸の濃度に依存し、あるSi組成以上で大変高くなる。この原因を調べるため、95%硫酸沸騰環境への鉄－13%シリコン合金の浸漬時間に対する深さ方向分布の変化がAESを用いて調べられた。図8は、浸漬前と25時間浸漬後の合金についての結果である¹²⁾。Si LVVオージェ電子ピークの運動エネルギーが単体(約92eV)と酸化物(約77eV)とで異なることを利用して、シリコンの状態が分離され示されている。浸漬後の合金表面には酸化物状態のシリコンと酸素および

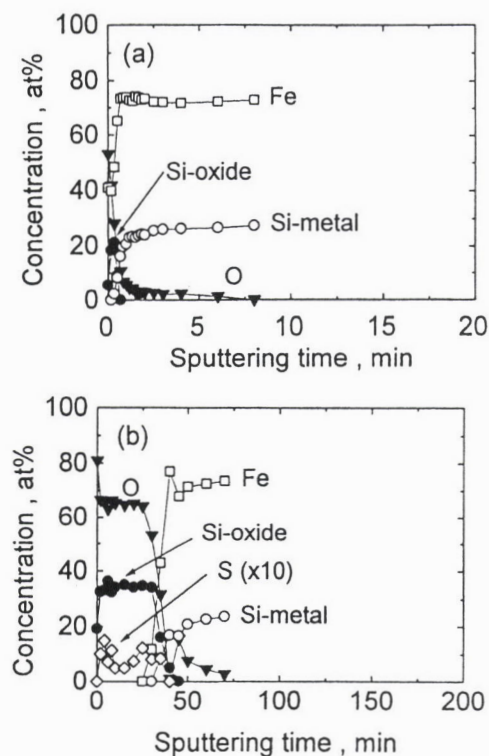


図8 試験前(a)と沸騰硫酸へ25時間浸漬した(b)鉄－13%シリコン合金についてAESにより測定された深さ方向の元素分布¹²⁾シリコンの状態が分離されて示されている。

*7 図7の横軸はTa₂O₅皮膜で測定したスパッタリング速度を用いて深さに変換してある。

若干のイオウが存在し鉄の存在は認められない。AESで求めた組成から、表面のシリコン酸化物は SiO_2 に近いものと考えられた。このような酸化物層が沸騰硫酸中における鉄-シリコン合金の高い耐食性を担っていると考えられている¹²⁾。なお、浸漬時間とこの酸化物層の膜厚変化とから、皮膜の成長についても議論されている。

最近では、深さ方向に対するオージェ電子スペクトルの変化を、ファクターアナリシス¹³⁾や最小二乗法¹⁴⁾を用いて計算することにより、元素毎の状態別の深さ方向分布を求めている例がある。

7 AESによる試料面内の元素分布の評価(線分析、面分析)

AESでは、入射電子の走査により材料表面に存在する元素の分布を調べる、線分析および面分析を高い空間分解能で実施できることを2.1節で述べた。このような微小部の分析例として、溶融亜鉛めっき鋼板の地鉄/めっき皮膜界面をAESにより分析した例^{15,16)}を紹介する。溶融亜鉛めっき鋼板は、鋼板を溶融した亜鉛中に浸漬して製造される。この亜鉛浴中には、亜鉛-鉄合金化反応を制御するため、少量のアルミニウムが添加されている。鋼板が溶融した亜鉛めっき浴中に浸漬された直後に、めっき浴中のアルミニウムと鋼板の鉄とが反応して鉄-アルミニウム合金層が生成し、その上に亜鉛-鉄合金(ζ -相)が成長すると考えられている。図9と図10に、Alキルド鋼を下地鋼板とする溶融亜鉛めっきの地鉄/めっき皮膜界面をAESによって分析した例を示す。ここでは、亜鉛-鉄合金相を明瞭に観察するため、亜鉛層を塩酸で溶解した後、研磨を施した断面を測定している。二次電子像で確認された鋼板から亜鉛-鉄合金相に向かっての線分析が行われた(図9)。また、同じ場所で、面分析が行われた(図10)。その結果、めっき/鋼板界面に $0.2\mu\text{m}$ 程度のアルミニウム濃化層が明瞭に観察され、この層が鉄-アルミニウム合金層と対応すること、その上に亜鉛-鉄合金(ζ -相)が成長していることが確認された^{15,16)}。

8 AESの展望と課題

8.1 より微小部へ

最近の装置開発の進展に伴い、AESにおいては、電界放出型電子銃(FE: Field Emission 電子銃)の採用により(FE-SAM)、数十nm以下の微小部の表面分析が可能となっている。例えば、鋼中の結晶粒界に析出した $1\mu\text{m}$ 程度の複合析出物について、構成元素の析出物内分布を明らかにすることに成功している^{17,18)}。

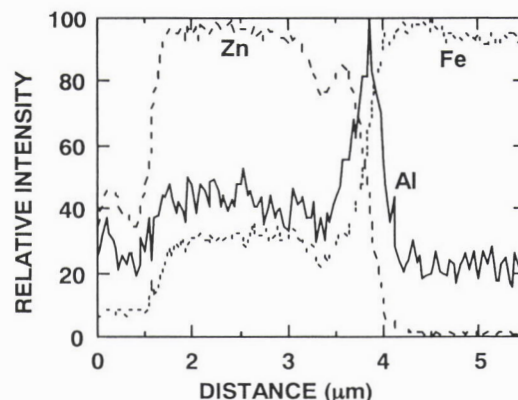


図9 溶融亜鉛めっき鋼板の地鉄/めっき皮膜界面を横切る直線に沿ってAESにより測定されたアルミニウム、亜鉛、および鉄の分布(線分析の結果)¹⁶⁾

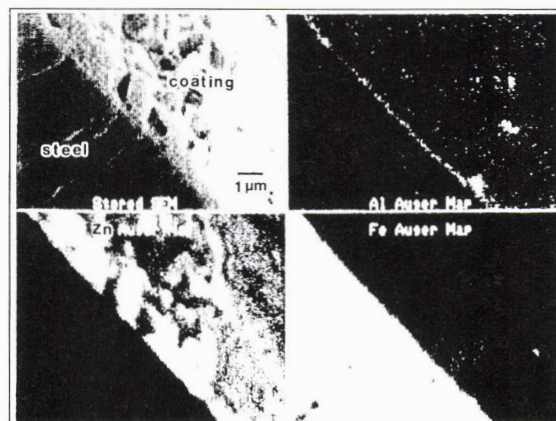


図10 溶融亜鉛めっき鋼板の地鉄/めっき皮膜界面を含む断面についてAESにより測定されたアルミニウム(右上)、亜鉛(左下)、および鉄(右下)の分布(面分析の結果)¹⁶⁾ 右上は二次電子像 地鉄/めっき皮膜界面に沿ってアルミニウムが濃化していることがわかる。

8.2 化学状態分析能力の向上

これまでAES装置に多く使われてきた円筒鏡型分光器(CMA: Cylindrical Mirror Analyzer)の代わりに、同心半球型分光器(CHA: Concentric Hemispherical Analyser)を採用することでエネルギー分解能が向上する。オージェ電子スペクトルの微細な構造をより詳細に調べることが可能となり、状態分析の適応元素範囲が広まると考えられる。また、FE電子銃との組み合わせで数十nmオーダーの微小部の状態分析を行える可能性が高くなってきている。

8.3 データ解釈と標準化

オージェ電子スペクトルからより信頼性の高い情報、定量結果など、を得るためには、入射電子や発生するオージェ

電子と試料中原子との相互作用(散乱など)を定量的に明らかにすることが不可欠である。試料中の電子の挙動に対する理解は着実に進んでおり¹⁾、実用の分析における精度向上にフィードバックされている。

一方で、AESを含む表面分析手法のISO化が始まっている¹⁹⁾。このような活動の成果はAESを工業的により意味のあるものにしている。

8.4 AESの課題

これまでAESの空間分解能はビーム径だけで決まるように解釈されてきた。FE-SAMでは、ビーム径を小さくするために加速電圧を10kV~20kVと高く設定する場合、あまり考慮されていなかった後方散乱電子の影響が無視できなくなる。例えば、加速電圧を20kVとした時、ビーム照射位置からシリコン-シリコン酸化物系で1.5 μ m程度、鉄-ニッケル系で0.8 μ m程度の部分からの寄与が全信号の数%程度あり、0.3 μ m程度の空間分解能で定量分析するためには加速電圧を5kV程度以下にする必要があることが指摘されている²⁰⁾。

深さ方向分析において、数nm程度の深さ方向の分解能を必要とする際には、注意が必要である。深さ方向の分解能は、イオンスパッタリング時間とともにその分解能が低下する。例えば、ニッケル/クロムの多層膜を分析した場合、表面では、10nm程度の深さ方向の分解能が得られるのに対し、450nmの深さでは、その3倍程度まで低下する²¹⁾。スパッタリング中に試料を回転すること、イオンの加速電圧を低くすること、あるいはイオン照射角度を低角にすることにより^{22,23)}、分解能の低下を低減できる。

絶縁物の分析と電子線あるいはイオンビームによる試料の変質はAESの長年の課題である。AESを用いて絶縁物を分析する際、試料表面の帯電(チャージアップ)により、ピーク位置がシフトが生じたり、ひどい場合にはスペクトルが全く得られないことがある。このような場合には、電子照射条件を低加速・低電流密度とする、試料を傾斜する、試料に導電性物質を蒸着するなど、分析法の検討が必要となるが¹⁾、完全に解決されているとはいいがたい。

深さ方向分析を行う時に用いられるイオン照射によって、試料が変質したり²⁴⁾、合金系において選択スパッタリングが生じる場合²⁵⁾がある。また、一次ビームとして用いる電子によっても試料が変質する場合がある^{26,27)}。これらはAESにより状態分析や定量分析を行う上で致命的な失敗につながる可能性があるため、試料損傷の有無には細心の注意を払い、場合によっては損傷を低減する工夫が必要となる。

9 おわりに

表面分析手法として広く用いられているAESの特徴と簡単な原理について述べた。ついでAESの適応範囲を具体例を挙げて紹介した：AESは数nm程度以下の厚さの材料表面に存在する元素を同定し、その組成評価が可能であること。イオンスパッタリングと組み合わせて、元素の深さ方向の分布を測定することが可能であること。そして材料表面に存在する元素の二次元的分布(面分析や線分析)を知ることが可能であること。最後にAESの展望：高空間分解能と高エネルギー分解能、とAESの課題について触れた。

AESにおいても他の分析手法と同様に、自分の知りたい情報を、手法の特徴および限界と照らし合わせた上で応用することが肝要である。AESの特徴を最大限に利用することが、材料物性をよりミクロな視点で明らかにすることにつながり、さらには材料の研究・開発におけるブレイクスルー技術を生み出すこともつながることを期待している。

参考文献

- 1) 志水隆一, 吉原一紘編：実用オージェ電子分光法, 共立出版, (1989)
- 2) D. Briggs, M. P. Seah(Eds.) : Practical Surface Analysis, Wiley, (1990)
第1版の邦訳は, 表面分析, アグネ承風社, (1990)
- 3) 土谷康夫：ふえらむ, 4 (1999), 86.
- 4) C. L. Briant : Treatise on Materials Science and Technology, 30, (1988), 111.
- 5) C. D. Wagner, P. Biolen : Surf. Sci. 35, (1973), 82.
- 6) K. Takahashi, S. Kouzuma, Y. Takahashi, K. Nishiguchi : Vacuum, 44, (1993), 791.
- 7) 名越正泰：ふんせき, 1988, (1988), 337.
- 8) Y. Abe, Metal Materials Group of SASJ : J. Surf. Anal., 5, (1999), 266.
- 9) 福田安生, 土谷康夫, 寺坂正二, 中岡一秀, 原 富啓：鉄と鋼, 72, (1986), 1782.
- 10) P. Marcus, I. Olefjord : Surf. Interf. Anal., 11, (1988), 569.
- 11) 例えば, G. Lorang, M. Da Cunha Belo, A. W. P. Simos, M. G. S. Ferreira : J. Electrochem. Soc., 141 (1994), 3347.
- 12) 井岡郁夫, 小貫 薫, 二川正敏, 栗木良郎, 名越正泰, 中島隼人, 清水三郎：材料, 46, (1997), 1041.
- 13) B. J. Kooi, M. A. J. Somers : Surf. Interface. Anal., 21, (1994), 501.
- 14) 笹川 薫, 山本敦也, 蔭山直義, 角谷安彦, 源内規夫：

- 材料とプロセス, 7, (1994), 1498.
- 15) 稲垣淳一, 櫻井理孝, 橋本 哲, 鷺山 勝: 材料とプロセス, 5, (1992), 1633.
 - 16) 稲垣淳一, 櫻井理孝, 渡辺豊文: 鉄と鋼, 79, (1993), 1273.
 - 17) 諸橋智彦, 星 孝弘, 大岩 烈, 劉春明, 安彦兼次: 表面科学, 14, (1993), 436.
 - 18) 鈴木 茂: 鉄と鋼, 82, (1996), 551.
 - 19) 吉原一紘: J. Surf. Anal., 3, (1997), 138.
 - 20) 横石規子, 山本 公, 吉岡啓一: 鉄と鋼, 85, (1999), 149.
 - 21) S. Hofmann, A. Zalar, E.-H. Cirlin, J. J. Vajo, H. J. Mathieu, P. Panjan: Surf. Interface. Anal., 20, (1993), 621.
 - 22) A. Zalar: Thin Solid Films, 124, (1985), 223.
 - 23) S. Hofmann: Surf. Interface. Anal., 9, (1986), 3.
 - 24) 橋本 哲, 広川吉之助, 福田安生, 鈴木堅市, 鈴木敏子, 薄木智亮, 源内規夫, 吉田鎮男, 甲田 満, 瀬崎博史, 堀江 浩, 田中彰博: 鉄と鋼, 78, (1992), 149.
 - 25) G. Betz: Surf. Sci., 92, (1980), 283.
 - 26) 藤原 純, 吉原一紘, 新居和嘉: 表面科学, 8, (1987), 148.
 - 27) S. Ichimura, R. Shimizu: Surf. Interface Anal., 10, (1987), 173.

(1999年11月2日受付)