



微小部分分析(2)

白岩俊男*

Microanalysis (2)

Toshio SHIRAIWA

7. 二次イオン質量分析(SIMS), イオンマイ クロビーム質量分析(IMMA)

イオンビームで試料を照射し、発生する二次イオンを質量分析器で定性、定量分析する方法を二次イオン質量分析(SIMS)と呼んでいる。さらに二次イオンをイオンレンズ系で拡大投射する CASTAING³⁹⁾の方法や LIEBL⁴⁰⁾により始められた一次イオンビーム走査法により、1 μ オーダの微小部の分析も可能であり IMMA と呼ばれている。これらは一般に複雑な機構となつてはいるが、質量分析器に四重極分析器を使用し簡易化を図つたものもある⁴¹⁾。位置分解能としては1 μ 程度であり、質量分解能は300~10000である。高質量分解能は鉄鋼分析としても必要な場合がある。例えば ³¹P と ³⁰Si⁺H は質量数が一致するのでこれを分離するときには4000を必要とする。Fig. 10 は装置の概念図である。

微小部分分析として使用する場合、一次イオンの加速電圧は10kV程度、電流密度は10mA/cm²であり、二次イオン量は大きい。試料に物理的・化学的変化を与えやすい。元素の選択スパッタリング、希ガスで照射したときのバブリング、酸素イオン照射の場合の酸化現象に伴う組成変化、原子のたたき込み効果による組成変化等である。このようなイオン照射による変化を防ぐには加速電圧を数kV以下、電流密度も10⁻⁹~10⁻⁸A/cm²の低エネルギー密度の照射が必要であり、Static SIMS⁴²⁾と呼ばれている。微小部分分析はできないが表面分析に使用される。

二次イオン分析は表層部のスパッタリングが自動的にでき、EPMAの延長としての微小部分分析能力と表面分析能力がある。EPMAとの比較では、感度が非常に高く、水素までの全元素の分析が可能でまた同位体分析の

できることなどがある。Fig. 11 は鋼中の微量成分を微小部分分析したときの検出限界の比較である⁴³⁾。IMMAは元素により変化が大きい。ppm~ppbの検出感度を有している。

しかし定量分析では未解決な点が多い。二次イオン強度はスパッタリング速度とイオン化効率とによると考えられる。スパッタリング速度は一次イオンの運動エネルギーが衝突により試料原子に与えられる割合、すなわち一般には質量比の関数として与えられるが、一方金属元素の場合には酸素の存在も大きく関与し、蒸気圧等の熱的要素も考慮されねばならない。イオン化の効率はイオン化電圧によりきまる事がわかつている⁴⁴⁾。一般に酸素原子の共存により二次イオン強度はあがり、強調効果と呼ばれている。したがって真空容器内の残留ガスの調整が必要であるが、一次イオンとして酸素を使用するとその必要が無く、安定した測定ができると共に感度も向上するので実用される例が多い。また二次イオンとして陰イオンを使用するときはC₀。一次イオンを使用する⁴⁵⁾。

IMMAにおける二次イオンは1価イオンが主体であり、また分子イオンやフラクシオンも観察され、イオン生成がスパークと異なり多分に熱的なものと考えられる点がある。ANDERSEN⁴⁶⁾はイオン生成領域に高温プラズマすなわち局所的な熱平衡状態の成立を仮定して、Sahaの式を適用して定量分析をする事を提案した。実験とよい一致を示す場合もあるが必ずしも完全なものではない。

現状において定量分析を進める手段は検量線法である。二次イオン強度の絶対量を扱うのを避けて相対値として表現すると、鋼中元素の場合には直線検量線が得られることが知られている。Fig. 12はその例である⁴⁸⁾。検量線法については学振第141委員会鉄鋼メーカーを

昭和57年7月12日受付 (Received July 12, 1982) (依頼解説)

* 住友金属工業(株)中央技術研究所(現:大阪チタニウム製造(株)) 理博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., Now Osaka Titanium Co. Ltd., 1 Higashihama-cho Amagasaki 660)

微小部分分析(1)は「鉄と鋼」Vol. 69 No. 3 (3月号)に掲載。目次は以下のとおり

1. 緒言
2. 微小部分分析の手法
3. X線顕微鏡
4. 電子線マイクロアナライザー (EPMA), SEM
5. 分析電子顕微鏡, エネルギーロススペクトル (ELS)
6. オージェ電子分光分析 (AES)

中心として共同実験を行い、機種、測定条件を変えても直線検量線を得ることを確認している⁴⁷⁾。しかしその勾

配は機種、測定条件で大きく変化し、定量分析には測定条件の一定の必要であること、定量理論の困難さを示唆していた。Fig. 13 は共同実験の結果である。試料は鉄鋼協会の蛍光 X 線分析用の標準試料 FX シリーズである。なおこの研究は日米セミナーを通じて米国とも共同で行われた。

表面分析として IMMA を使用するとき、一次イオンによる擾乱を考慮して取り扱わねばならない。酸素イオン照射での組成変化や結晶面による酸化の差⁴⁸⁾等を別にしても knock on 効果により深さ方向の分解能は AES や ESCA に比較して劣る。しかしスパッタリング速度が早く測定が効率的である。例えば 20kV, 1m A/cm²

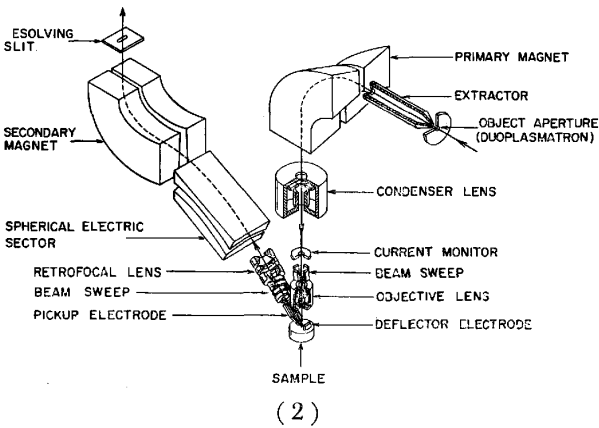
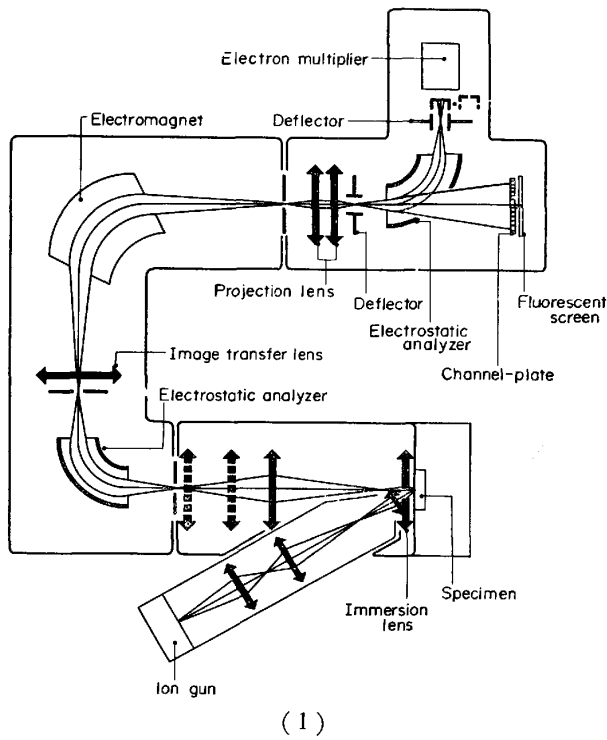


Fig. 10. Ion microprobe massanalyser.

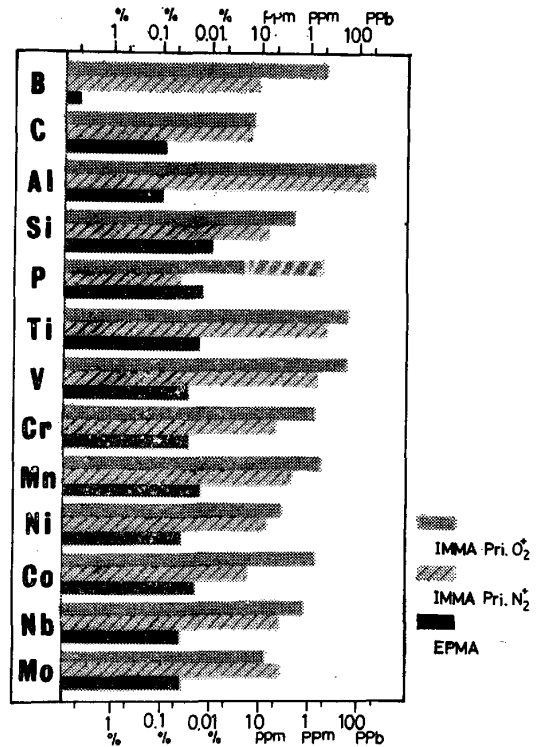


Fig. 11. Comparison of detection limit of EPMA and IMMA for steel⁴³⁾.

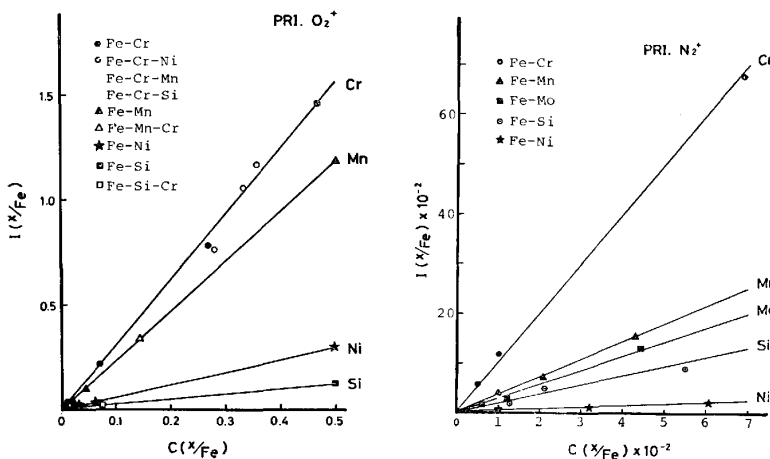


Fig. 12. Working curves of steel.

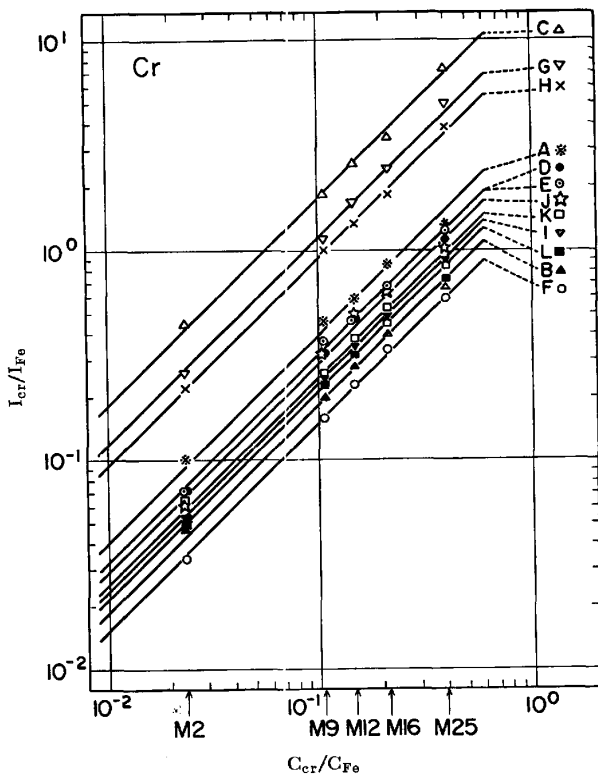


Fig. 13. Results of cooperative study on quantitative analysis of steel by IMMA⁴⁷⁾.

O₂⁺ の条件で鋼で 600 Å/min のスパッタリング速度が得られる。したがって鋼の表面酸化層のように 100 Å ~ 1 μ 程度の厚さを対象にした測定に適している。

鋼の表面問題は多くの場合酸化を伴っている。したがって酸素を一次イオンとして使用できない。この場合には N₂ イオンの使用が良い。感度もかなり高く、安定した分析ができ試料面の荒れも少ない⁴⁸⁾。酸化物の分析では二次イオン強度の元素依存性が少なく、ほぼ原子存在比に近い強度比が得られるが⁴⁹⁾、詳細は更に詰めて報告したい。

IMMA の特徴である水素分析では BENNINGHOVEN⁵⁰⁾らその他⁵¹⁾の吸着の研究や、鋼、Ti、Nb、Zr 等における水素分析や水素化物の検出^{52)~54)}があり、重水素分析もなされている⁵³⁾。10⁻⁷ mmHg 程度の真空度であると残留ガス中の水素を含んだ分子の吸着によりバックグラウンドが上昇し測定が困難になる⁵²⁾。これを重水素トレーサーで区別する試みも行われている⁵³⁾。

IMMA の高感度分析の利用としては、例えば鋼中ボロンの析出に関する研究⁵⁵⁾等は好例である。一般に EPMA と同様な使い方で EPMA では感度不足である場合や、薄層のため電子線が透過する場合に IMMA は効果を発揮する。粒界偏析の研究⁵⁶⁾では AES でとられているのと同じ手法すなわち分析器中で粒界破面を作り、粒界表面を分析する方法を使う。

表面分析では鋼の酸化層の分析⁵⁷⁾⁵⁸⁾、腐食の研究⁵⁹⁾や表面処理の研究⁶⁰⁾等数多いが、ESCA、AES に比較する

と分析しながら表面スパッタリングができるため、深さ方向分析が能率的に行われ、試料への擾乱を問題にしなければ実用的な分析手段と言える。また高感度であることも非常に有効であり、表面汚れ問題や、表層部の不純物元素の検出に適合している。

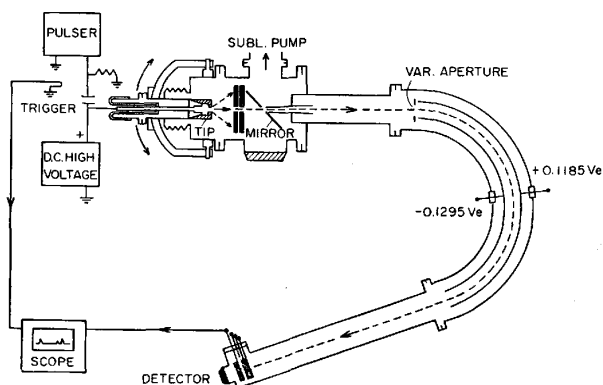
8. イオン後方散乱スペクトル (ISS), イオン励起 X 線分析

試料へ入射したイオンの後方散乱イオンのエネルギー解析により定性定量分析を行う方法が ISS である^{61)~63)}。散乱イオンのエネルギーは Rutherford の散乱式で与えられる。すなわち衝突する相互のイオンの質量と散乱角で定まる。二次イオン分析法が定量分析が困難であるのに、この方法では定量分析の可能性が濃い。照射イオンの加速電圧は 1~2 MeV⁶¹⁾、または数 kV⁶²⁾⁶³⁾である。前者では隣接原子の結合エネルギーの影響が少なく定量性がやすいが、貫通力が大で多次散乱を考えねばならない。後者では 10 Å 以下の表面層の分析も可能である。市ノ川⁶³⁾は SIMS と ISS と組み合わせた装置で両者の比較を行い、SIMS の定量分析の困難さを示すと共に SUS 304 への適用例を示している。検出感度は劣るが表面分析の一手段と考えられる。

イオン励起による発生 X 線の分析技術は EPMA に続いて研究された。通常数 MeV の陽子による照射が行われる。陽子のような軽イオンによる励起と重イオンによる励起機構は異なる⁶⁴⁾。陽子による励起はクーロン力によるもので、イオン化断面積は GARCIA⁶⁵⁾の近似式で表される。これを使つて定量的取り扱いが可能である。イオン照射の場合の大きな特徴は連続 X 線の少ないことである。連続 X 線は主として二次電子と入射イオンの制御輻射によるが、前者の最高エネルギーに制限のあることと後者が電子入射に対して非常に少ないことによる。したがってバックグラウンドが低く、検出感度が上るとされている⁶⁶⁾。また X 線発生効率も求められている⁶⁷⁾。しかし加速器を使う必要のあるため、実用化は SIMS、EPMA に比し非常に遅れている。

9. 原子プローブ電界イオン顕微鏡 (APFIM)

電界イオン顕微鏡は MÜLLER の開発によるもので⁶⁸⁾先端の曲率半径が 1000 Å 以下の針状の試料に正の電位を与え、試料表面の電位勾配が数 100 V/Å になると、真空容器中の He、Ne 等の結像用ガスが試料表面で電離を開始する。電離で生じたイオンは放射状の電力線に沿って飛び陰極の蛍光板に衝突する。試料先端の曲率半径が小さいため非常に大きな拡大率が得られる。電離は試料表面の原子との相互作用によつて生じ、原子配列に対応した像が得られる。イオン化は一般的に言つて電位勾配の大なる点で生じる。どのような像が得られるか、計算

Fig. 14. Atom probe FIM⁷⁰⁾.

によつても求められている。適当な低温と曲率半径によつて原子の識別が可能である。試料の電位を更に増すと試料表面原子がイオン化され蒸発する。このイオンを観察板上のスリットから取り出して質量分析する方法が Atom Probe FIM と呼ばれる。MÜLLER によつて最初に考案され⁶⁹⁾その後種々の改良が加えられ実用装置まで進展した。

質量分析器は飛行時間型であり、試料表面電位の不均一による初速の変動を収れんさせるため Fig. 14 に示す静電偏向収れん型のものが作られている⁷⁰⁾。その他磁界偏向型やディスプレイ型がある。これは観察板に Chevron Channeltron Electron Multiplier Array を使用して、その作動時間を目的とするイオンの到着時間に合致させ、そのイオン種のみをの像を観測する。

FIM, APFIM の詳しい原理、応用等については総合報告や解説^{71)~75)}を参照されたい。

APFIM は現行の微小部分分析では最も高分解能の分析と言える。蒸発イオンを直接計測するので、一樣にイオンが蒸発する限り定量性も存在する。また表面より一原子層ずつ蒸発するので表面分析が可能であり、深さ方向の分解能は AES や ESCA より良い。しかし試料の形状が特殊であり、一般的な分析機器としては使用できない。また視野が電子顕微鏡に比して小さい。そのため研究用分析機器として使用されてきている。

FIM, APFIM の応用は点欠陥、転位、規則格子、粒界偏析や微小析出物の研究である。Table 6 は析出物の研究対象となつた合金系である。いずれも微小析出物の同定や偏析、時効中における組成変化や母地との整合性等の研究であり、析出物の大きさは小さなものは 10 Å 以下であり、FIM, APFIM ではじめて解明されたものである。また表面偏析への応用は文献^{79) 81)}を参照されたい。摩擦に関するものとしては文献⁸²⁾がある。

10. X線光電子分光(XPS), ESCA

X線や光による光電子を分光分析する方法は ESCA (Electron Spectroscopy Chemical Analysis) と通称されている。光源に X線を使用するか、光(紫外線)を使用するか

Table 2. Alloys investigate on their precipitation by FIM and APFIM.

Alloy	reference
Fe-0.5wt% C, Fe-0.9wt% C	75
Fe-1.7at% Mo*, Fe-3at% Mo*	
Fe-3at% Mo*	
Fe-5wt% Mo-0.1% N*	
Fe-3.5wt% Mo-0.2wt% C	
Fe-4% Mo-0.2% C	
Fe-Mo-C	
Fe-Mo-V	
Fe-1.7wt% Mo-0.4wt% V-0.2wt% C	
Fe-1wt% V-0.2wt% C	
Fe-2wt% V-0.2wt% C	
Fe-0.05% Ti-0.1% C	
Fe-1.4wt% Ti-3.4wt% Si	
Fe-12wt% Au	
Fe-1.4at% Cu	
Fe-1.7% Cu	
Cu-7.5at% Ti	
Co-1.0% Nb	
Co-5.0% Ta	
Ni-6.5wt% Al	
Ni-13at% Ti	
Fe-45at% Cr	
Mo-0.5% Ti 0.8% Zr 0.02% C	
Ni-14% Ti	
	77
	78

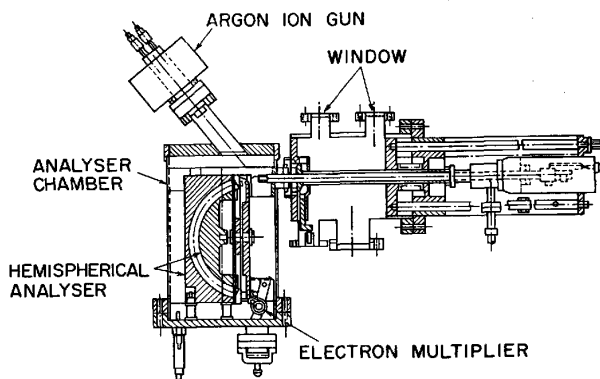


Fig. 15. ESCA.

によつて、XPS, UPS と呼ばれる。ESCA は X線分光法で有名な M. SIEGBAHN の流れを継ぐ Sweden の Uppsala 大学で K. SIEGBAHN⁸³⁾⁸⁴⁾により発展し分析技術として実用化された。

光電子のエネルギーは一般に次式で表されている。

$$E = h\nu - E_b + \phi_s - \phi_1$$

ϕ_s , ϕ_1 はそれぞれ試料及び測定器の仕事関数である。 $h\nu$ は照射光子のエネルギー、 E_b は電子の結合エネルギーである。励起用線としては通常 $AlK\alpha$ 線及び $MgK\alpha$ 線が使用される。価電子のような結合エネルギーの小さい領域では紫外線が使用される。分光器としては AES で述べた CMA や静電球面型、半球面型が使用される。

電子の検出器はチャンネルトロンである。Fig. 15 は装置の 1 例である。試料の予備排気室、スパッタリング用のイオン銃、X線管(Henke 型) UV 管を用い、更には AES 用の電子銃を備えている。真空度は 10^{-9} - 10^{-10} Torr である。

ESCA で X線照射を用いると微小ビームに絞れない。また検出感度の制限もあつていわゆる微小部分分析はできない。しかし低エネルギー電子の脱出深さ (Fig. 7) からわかるように 10 Å 程度の表面層の分析ができること

と、ケミカルシフトその他により状態分析のできる大きな特徴を持っており、表面分析としては標準的な機器となつている。特にX線励起であるので static な分析ができ試料面を損傷するおそれがない。

ESCA による分析理論は比較的簡単であり、static な分析であることとあいまつて定量分析がある程度可能である。すなわちX線の透過深さが大であるので試料内での減衰は光電子のみ考えれば良く、X線による光電子放出断面積と平均自由行程がわかれば良い。一般に測定される光電子数 N は次式で表される。

$$N \propto \sigma n \lambda S$$

ここで σ は光電子イオン化断面積で SCOFIELD⁸⁵⁾ その他⁸⁶⁾の値がある。 n は元素の存在分比、 λ は電子の平均自由行程であり、電子のエネルギーと試料内の元素に影響される。 S は装置常数である。上の式を使用してほぼ 10% 程度の誤差で定量分析ができる。

状態分析はケミカルシフトやサテライトを利用して行う。ケミカルシフトは化学結合により原子の電気的陰性度が変わり内殻電子準位にもエネルギーシフトが生ずることを意味し、その量は例えば文献⁸⁷⁾を参照されたい。また一例として Fig. 16⁸⁸⁾ に S2p のケミカルシフトを示した。サテライトには二種あり、一つは励起用の X 線自身のサテライトによるものと、他の一つは試料の内殻電子準位が、内殻電子と価電子のスピンの相互作用で多重項分裂をしたり、また内殻電子が放出されたとき外殻電子が同時に励起あるいは放出されたりすることなどで生じる。これらのサテライトは化学結合状態を知るのに利用される⁸⁸⁾。

ESCA の応用としては、鋼板表面の酸化被膜や合金元素の濃化⁸⁸⁾⁹¹⁾、冷延鋼板のクロメート処理等の表面皮膜の構造や塗料密着性の研究⁹²⁾等冷延鋼板⁹³⁾が大きな対象となつている。その他塗料の非密着の問題⁹⁴⁾、鋼に銅合金めつきしたときのゴムとの密着性の研究⁹⁵⁾がある。腐食及び不働態皮膜の研究はレビューをはじめ数多くあ

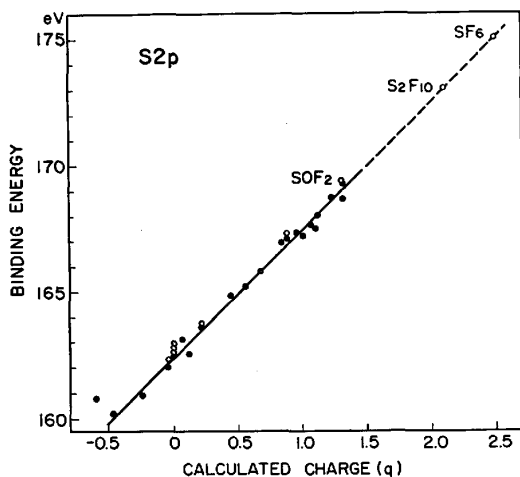


Fig. 16. Chemical shift of S2p.

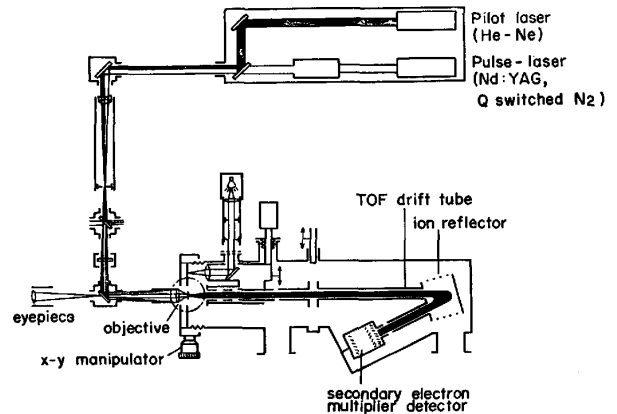


Fig. 17. Laser Microprobe masanalyser.

る⁹⁶⁾⁹⁷⁾。その他ステンレスの着色⁹⁸⁾や摩耗、触媒、吸着⁹⁹⁾、めつき等数多くの研究に利用されている。現在、ESCA は微小部分分析はできないが表面分析としては最も有効に活用されている分析機器である。

11. レーザーによる微小部分分析 LME, LAMMA, LRM(MOLE), グロー放電

レーザーにより強力な集光束の得られることから、微小部分分析への応用がいくつか開発されてきた。光であるので光学レンズで集束できる利点が大いだが、波長領域により特殊なレンズを使用しなければならない。またビーム径も波長による制限を受け 1μ 程度が限界である。

まずパルスレーザー照射により発生する高温プラズマを分光分析する技術、すなわちレーザーマイクロプローブアナライザー⁵⁷⁾が EPMA の発達と時を同じくして開発されたが、分析可能な径が $50\sim 100\mu$ 程度であり EPMA に押されて普及しなかつた。しかし最近になって、ラマンスペクトルや発生イオンを検出することにより、新しい微小部分分析法として復活した。

LAMMA すなわち Laser Microprobe Masanalyser はプラズマ照射による発生イオンを質量分析するもので、生物試料のような切片試料の分析に適している¹⁰¹⁾。レーザーは YAG レーザーであり、質量分析には飛行時間型を使用する¹⁰¹⁾。Fig. 17 はその概念図である。応用として有機物が主である。

レーザー照射光のラマンスペクトルを分光分析するのを、Laser Raman Microprobe あるいは Molecular Optical Laser Examiner (MOLE)¹⁰²⁾と呼ばれている。レーザーは Ar レーザーであり、回折格子分光器を使用する。特定のバンドのみの光を利用して、特定分子の分布を知ることができる。ラマン光は微弱ではあるが、結合状態、分子状態を知ることができ、大きな利点と考えられる¹⁰³⁾。

スパークソースによる分光分析は金属の機器分析法として最も古くから使用されてきたが、GRIM¹⁰⁴⁾によりグロー放電を光源とする分光分析法が開発された。適当な

放電条件で陰極(試料)表面をスパッターし、表面分析ができる。スパッタリング速度は $1000\text{\AA}/\text{min}\sim 1\mu/\text{min}$ であり、IMMA よりはより深い表面の分析が対象となる。

以上微小分析法の概略を述べたが、まだ言及しなかつた分析法としてはオートラジオグラフィ、LEED や HEED 等の回折を使用した方法や、ESCAでも角度分解型のものなどがあるが、紙面の都合で割愛した。読者の御了承を得たい。

12. 結 言

最初に述べたように微小分析の手法は多種多様にわたり、それぞれ一長一短を有しており、二種以上の機器を併用して解析を進める場合が多い。しかし各装置が高価である事と、その手法を良く理解して使いこなすためには研究者やオペレーターに専門家を必要とし、あらゆる設備を一研究所に備えることも困難となつている。したがつてその採用や使用も良く目的にそつたものを選択しなければならない。実用を主体に考えるならば、実用機器として安定しているのは EPMA (SEM) IMMA AES (SAM) XPS であるが、その他の機種を含め次のような項目についての選択が必要である。すなわち、検出感度、定量性、位置的分解能、状態分析能力、測定時間、試料調整の難易、般用性等である。特に企業の研究所ではこれらの機器をいかに使いこなすかが材料開発の鍵となることを考えその選択と実用に当たらねばならないであろう。

文 献

文献 1)~38) は鉄と鋼 Vol. 69 No. 3 (3月号) 参照

- 39) R. CASTAING and G. SLODZIAN: *J. Microscopie.*, 1(1962), p. 61
- 40) H. LIEBL: *J. Appl. Phys.*, 38 (1967), p. 5277
- 41) R. L. CONRAD, T. A. WHATLEY, and R. D. FRALICK: 8th Int. Congr. on X-ray Optics and Microanalysis ed. by D. B. BEAMAN, R. E. OGILVIE, and D. W. WITTRY (1980), p. 134 [Pendell Pub. Co.]
- 42) A. BENNINGHOVEN: *Surf. Sci.*, 28 (1971), p. 541, 35 (1973), p. 427
- 43) 白岩俊男, 藤野允克, 村山順一郎: 住友金属, 26 (1974), p. 55
- 44) H. E. BESKE: *Z. Naturforsch.*, 22a(1967), p. 459
- 45) V. R. DELINE, P. WILLIAMS, and C. A. EVANS JR.: Proceeding 13th Ann. Conf. Microbeam Anal. Soc. (1978), p. 5A
- 46) C. A. ANDERSEN and J. R. HINTHORNE: *Anal. Chem.*, 45 (1973), p. 1421
- 47) 学振マイクロビームアナリシス第141委員会 IMA による定量分析ワーキンググループ報告 (1978)
- 48) T. SHIRAIWA, N. FUJINO, J. MURAYAMA, and N. USUKI: Proc. 8th Int. Conf. X-ray Opt. Microanalysis, ed. by D. R. BEAMAN, R. E. OGILVIE, and D. B. WITTRY (1980), p. 377 [Pendell Pub. Co.]
- 49) 藤野允克, 村山順一郎, 薄木智亮: 学振 141 委-No. 294 (昭和56年2月)
- 50) A. BENNINGHOVEN, K. H. MUELLER, C. PLOG, M. SCHEMMER, and P. STEFFENS: *Surface Sci.*, 63 (1977), p. 403
- 51) H. R. GRAY: *Corrosion. NACE*, 28 (1972), p. 47
- 52) 白岩俊男, 藤野允克, 村山順一郎: 住友金属, 26 (1974), p. 55
- 53) M. SOMENO, H. SAITO, and M. KOBAYASHI: *Trans. JIM*, 16 (1975), p. 305
- 54) 藤野允克, 村山順一郎: チタニウム, ジルコニウム, 27 (1979) 2, p. 74
- 55) 白岩俊男, 藤野允克, 村山順一郎: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 606
- 56) K. SATO, K. SUZUKI, R. MATSUMOTO, and S. NAGASHIMA: *Trans. JIM*, 18 (1977), p. 61
- 57) H. BITTNER, J. T. BELL, J. D. REDMAN, W. H. CHRISTIE, and R. E. EBY: *Metall. Trans.*, A11 (1980), p. 783
- 58) 藤野允克, 村山順一郎: チタニウム, ジルコニウム, 26 (1978), p. 198
- 59) Y. OKIJIMA, Y. AIZAWA, and Y. SUGAWARA: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 51 (1978), p. 2298
- 60) H. GOLOWACZ and J. MARKS: *Int. Vac. Congr.* 7 (1977), p. 2543
- 61) D. DIEUMEGARD: *Vide*, 33 (1978), p. 45
- 62) D. G. ARMOUR and J. S. COLLIGON: *Int. Dyn. Mass Spectrom Symp.* (1978), p. 58
- 63) 市ノ川竹男, 北原 剛: 学振 141 委-No. 230 (昭和54年12月)
- 64) 寺沢倫考: 応用物理, 41 (1972), p. 1319
- 65) J. D. GARCIA, R. J. FORTNER, and T. M. KAVAAGH: *Rev. Mod. Phys.*, 45 (1973), p. 111
- 66) 藤本文範, 福井生栄, 佐藤 守, 升田公三: 学振 141 委-No. 86 (昭和51年5月)
- 67) M. RASHTDUZZHAN KHAN, A. G. HOPKINS, and D. CRUMPTON: Proc. of the 8th Int. Conf. of X-ray Optics and Microanalysis, ed. by D. R. BEAMAN et al. (1980), p. 287 [Pendell Pub. Co.]
- 68) E. W. MÜLLER: *Z. Tech. Phys.*, 131 (1951), p. 136
- 69) E. W. MÜLLER, J. A. PANITZ, and S. B. MCLANE: *Rev. Sci. Inst.*, 39 (1968), p. 83
- 70) E. W. MÜLLER and S. V. KRISHNASWAMY: *Rev. Sci. Inst.*, 45 (1974), p. 1053
- 71) J. J. HREN and S. RANGANATHAN ed. *Field Ion Microscopy* (1968) [Plenum]
- 72) E. W. MÜLLER and T. T. TSONG: *Field Ion Microscopy* (1969) [Elsevier]
- 73) K. M. BOWKETT and D. A. SMITH: *Field Ion Microscopy* (1970) [North-Holland]
- 74) 中村勝吾: 応用物理, 44 (1975), p. 1312
- 75) 山本雅彦, 稔野宗次: 日本金属学会会報, 17 (1978), p. 910
- 76) T. ABE and K. HIRANO: *Int. Symp. Appl. FIM Metall.* (1977), p. 88
- 77) T. J. WILKES, J. R. DAVIES, D. A. SMITH, and G. D. W. SMITH: *Int. Symp. App. Fim Metall.* (1977), p. 33
- 78) R. SINCLAIR, J. A. LAKE, and B. RALPH: *Phys.*

- Status Solide, A26 (1974), p. 285
- 79) Y. S. NG and T. T. TSONG: Surf. Sci., 78 (1978), p. 419
- 80) A. R. WAUGH and M. J. SOUTHON: Surf. Sci., 89 (1979), p. 718
- 81) T. T. TSONG, Y. S. NG, and S. B. MCLANE: J. Chem. Phys., 73 (1980), p. 1464
- 82) D. H. BUCKLEY: Int. Conf. Wear Mater. (1977), p. 12
- 83) K. SIEGBAHN, C. NORDLING, A. FAHLMAN, R. NORDBERG, K. HAMRIN, J. HEDMAN, G. JOHANSSON, T. BERGMARK, S-E. KARLSSON, I. LINDGREN, and B. LINDBERG: ESCA Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by means of Electron Spectroscopy (1967) [Almqvist and Wiksells]
- 84) K. SIEGBAHN, C. NORDLING, G. JOHANSSON, J. HEDMAN, P. F. HEDÉN, K. HAMRIN, U. GELIUS, T. BERGMARK, L. O. WERME, R. MANNE, and Y. BAER: ESCA Applied to Free Molecules (1971) [American Elsevier Publishing Co.]
- 85) J. H. SCOFIELD: J. Electron Spectrosc., 8 (1976), p. 129
- 86) H. BERTHOU and C. K. JORGENSEN: Anal. Chem., 47 (1975), p. 482
- 87) Hand book of X-Ray Photoelectron Spectroscopy ed. by G. E. MOILENBERG (1979) [Perkin-Elmer Corp.]
- 88) K. SIEGBAHN: Electron Spectroscopy for Solids, Liquids and Free Molecules (1976) [Uppsala Univ.]
- 89) V. LEROY, J. RICHELMI, and H. GRAAS: Metallurgical Reports, C. R. M., No. 46 (1976), p. 49
- 90) 若野 茂, 薄木智亮, 西原 実, 藤野允克: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 945
- 91) I. OLEFJORD, W. LEIJON, and U. JELVESTAM: Appl. Surf. Sci., 6 (1980), p. 241
- 92) 西條謹二, 吉岡 治, 大山太郎: 東洋鋼鉄, 23 (1976/1977), p. 17
- 93) V. LEROY: Mat. Sci. Eng., 42 (1980), p. 289
- 94) J. S. HAMMOND, J. W. HOLUBKA, J. E. DE VRIES, and R. A. DICKTE: Corros. Sci., 21 (1981), p. 239
- 95) W. J. VAN OOIJ: Surf. Sci., 68 (1977), p. 1
- 96) J. E. CASTLE, C. R. CLAYTON: Corros. Sci., 17 (1977), p. 7
- 97) K. ASAMI and K. HASHIMOTO: Corros. Sci., 19 (1979), p. 1007
- 98) R. O. ANSELL, T. DICKINSON, and A. F. POVEY: Corros. Sci., 18 (1978), p. 245
- 99) M. FURUYAMA, K. KISHI, and S. IKEDA: J. Electron Spectrosc. Related Phenom., 13(1978), p. 59
- 100) 吉田勝司, 塚原やす夫, 小山堅司: 金属表面技術, 30 (1979), p. 457
- 101) R. KAUFMANN, D. NITSCHKE, M. SCHUERMANN, F. HILLENKAMP, H. VOGT, and R. WECHSUNG: Proc Annu. Conf. Microbeam Anal. Soc. 13th (1978), p. 16A
- 102) P. DHAMELINCOURT and P. BISSON: Microscopia Acta, 79 (1977), p. 267
- 103) 佐藤公隆: 日本金属学会会報, 19 (1980), p.200
- 104) W. GRIM: Spectrochim Acta., 23B (1968), p. 443