

© 1991 ISIJ

解 説

放射光利用による材料解析

森 川 博 文*・川 崎 宏 —*2

Materials Characterization by Synchrotron Radiations

Hirofumi MORIKAWA and Koichi KAWASAKI

1. は じ め に

放射光はシンクロトロン放射またはシンクロトロン軌道放射 (Synchrotron Orbital Radiation) と呼ばれ、略して SR または SOR と称される (以下 SR と略記)。従来の X 線源に比し 1000 倍という超高強度線源であるばかりでなく、白色性、波長選択性、高平行性、偏光性、パルス性などの優れた特徴を持ち、“夢の光”と呼ばれている。日本では筑波の高エネルギー物理学研究所に世界的にも最高エネルギーレベルの 2.5 GeV を持つ放射光専用の実験施設 (以下 PF と略記) が設置され 1982 年より本格的に稼働している。また 1990 年末に高輝度光科学研究センターが発足し、数年後には西播磨科学公園都市内に強力な放射光施設, SPring-8 (8 GeV) の稼働が予定されている。

材料のキャラクタリゼーションを行う上で近年発展した分野のなかで前回 (1974 年) の特集号以降で大きな飛躍がもたらされた新機器の一つに、ミクロ領域の解析手段があげられる。たとえば分析電子顕微鏡の高性能化に伴い析出物や介在物の同定が容易となった。また超高分解能電子顕微鏡、アトムプローブ電界イオン顕微鏡、走査トンネル顕微鏡などの実用化と性能向上がすすみ、いわゆる原子オーダーの材料情報が得られるようになっていく。これらについては、本特集号でも詳しく述べられるはずである。さらにこの間、超高電圧電子顕微鏡がおおいに発展し、動的挙動の観察、その場観察が材料の力学的特性や組織変化などに関する基本的な性質の解明に寄与してきた。

材料の研究開発の観点に立つと、上述の研究手法は有効であったし今後も重要な手段であろうが、いっぽうでは結晶等の精密な空間的平均情報の取得、光学顕微鏡の視野での時間的組織変化のリアルタイム観察、超極表面

層の元素分析や構造解析などを、バルク試料で (非破壊で) あるいは雰囲気制御のもとで行えることも極めて重要である。SR はこれらのニーズにも適合する研究開発手段として期待される。

そこで本解説ではまず SR の特徴を概観し、ついで放射光を材料解析に利用する立場から、鉄鋼材料や新素材の材料解析への放射光の応用例について述べたい。

なお SR に関しては、WINICK and DONIACH 編の解説書¹⁾や BOWEN の概説²⁾があり、国内でも日本結晶学会誌³⁾、日本金属学会会報⁴⁾ および表面科学⁵⁾ において特集号が組まれているので参照されたい。

2. 放射光の特徴

2.1 放射光とは

シンクロトロン放射光とは、シンクロトロン型粒子加速器によって光速度に極めて近い速度に加速された荷電粒子がその進行方向と直交する加速度を受けるとき (たとえば磁場を横切るとき) に放射する電磁波である。放射強度が荷電粒子の質量の 4 乗に反比例するため、一般には荷電粒子として電子あるいは陽電子が用いられる。すなわち、図 1 のように光速近くまで加速された電子 (または陽電子) が、磁石でその軌道が曲げられる

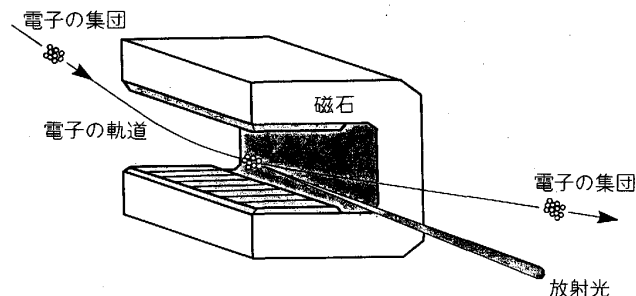


図 1 放射光の発生

平成 3 年 3 月 25 日受付 (Received Mar. 25, 1991) (依頼解説)

* 新日本製鉄(株)先端技術研究所主幹研究員 工博 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 299-12)

*2 新日本製鉄(株)先端技術研究所主任研究員 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

Key words: synchrotron radiation; materials characterization; X-ray topography; EXAFS; XANES; abnormal absorption; structure analysis; surface analysis.

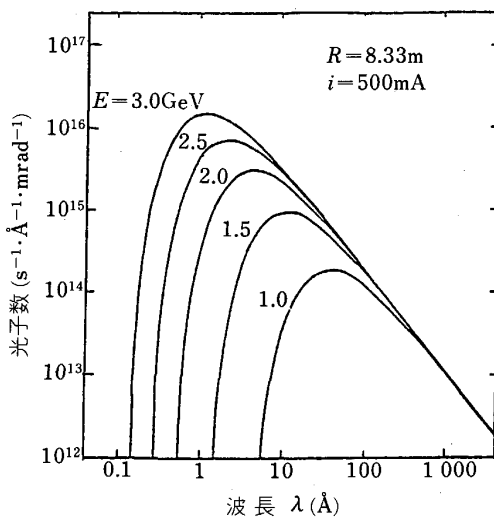


図2 放射光のスペクトル

際に放射される輝度の高い細束の電磁波であって、電子（または陽電子）の運動エネルギー E が大きい場合にはその軌道の接線方向にエネルギーの一部を輻射の形で放出する制動輻射である。一般に輻射は電波領域から硬 X 線領域にまたがる連続スペクトルとなるが、電子のエネルギーをパラメータとしたスペクトル輝度と光波長（光子エネルギー）の関係の 1 例を図 2 に示す⁶⁾。

2.2 放射光の特徴

SR の特徴の多くは、電子（または陽電子）の速度が光速に近いことに起因する。

(1) 高平行度

一般的な X 線管球では電子がターゲットにおいて減速することによる制動放射が生じて白色 X 線となり、全方位に放射される。SR では粒子の制動放射は速度 (v) 方向（軌道の接線方向）の頂角 γ^{-1} の円錐状の領域だけに観測され、指向性が強い。ここで $\beta = v/c$ とすると、 $\gamma = (1 - \beta^2)^{-1/2}$ であり、PF では $2\gamma^{-1}$ は 1 mrad 程度である。

(2) 高輝度

仮に X 線管球の放射を SR と同様に γ^{-1} の円錐に集めることができた場合、PF の γ を用いれば約 10^8 倍に発散角を圧縮することになる。輝度は単位立体角当たりの強度をさすので、輝度は 10^8 倍となるべきであるが、実際の SR の実験位置での輝度は回転対陰極線源に比べ、白色で $10^3 \sim 10^4$ 倍、特性 X 線に対しては $10^2 \sim 10^3$ 倍といわれるので、SR の高輝度性は電子（または陽電子）の高速度性に起因するところが大きいことがわかる。

SR の高輝度性は小さい試料、濃度の薄い試料、極微量物質等の解析を可能とし、また短時間で観測・解析が行える。

(3) 白色性

電子（または陽電子）の運動にともない、細い円錐が円軌道面上で光速に近い速度で振り回されるので、軌道面上の一点で観測される放射は非常に時間幅の狭いものとなる。放射のスペクトルは強度の時間変動をフーリエ変換したものであるから、図 2 のように SR は可視～紫外～X 線域の光を含む滑らかな連続スペクトルとなる。

SR が白色光であるということは、白色光としての利用の他に、モノクロメーターによって波長を選択することにより、単色光としての利用も可能となるということである。所望の単色光を用いて EXAFS や異常散乱実験が行える（後述）。

(4) 偏光性

SR の偏光の様子は観察者の軌道面からの見込み角 Ψ と、観察する光の波長 λ によって異なる。定性的には、軌道面上 ($\Psi = 0$) では軌道面に電気ベクトルが平行な完全な直線偏光で、角度を持つ ($|\Psi| > 0$) にしたがい楕円偏光となり、垂直 ($\Psi = \pm \pi/2$) に近くなるほど円偏光に近づく。PF ではほとんどの取り出しラインで $\Psi = 0$ であり、完全な偏光と考えてよい。

積極的に偏光性を利用する実験としては、X 線磁気散乱や偏光 EXAFS などがある。

(5) パルス性

シンクロトロン型の加速器では高周波電源を用いて粒子を加速する。電源部の電場の波にたいして一定の範囲の位相関係を持つ電子（または陽電子）のみがエネルギーを受け、それ以外はエネルギー的にはロスになる。したがって定常的にのこる電子（または陽電子）は一定の間隔に並んだいくつもの塊（バンチ）に分かれて軌道上をまわる。

これの利用によって過渡現象や反応中間状態の研究が期待される。

さらに SR は光源から光子のみ放出するクリーンな光であり、ノイズの少ない高精度の測定が可能である。

これまで、通常の偏向磁石による SR に限って述べたが、SR にはこの他に挿入光源による放射がある。これについての説明は参考書に譲る^{1)~5)}。

3. 放射光による材料解析

放射光による材料解析は現在半導体材料、無機材料が主体となっており鉄鋼材料など金属材料の分野ではまだスポット的利用にとどまり本格的活用がなされていない。金属材料のうちでは機能材料の方が構造材料より多く放射光利用の対象とされている。金属材料研究への応用については川崎・前田らの解説も参照⁷⁾されたい。

3.1 材料の動的解析

3.1.1 動的解析の意義

製造工程、使用状態における材料の動的構造変化の把

握, 高速現象の解明, 動的物性の測定などを目的として動的解析が行われている. このような動的解析に関しては従来適切な解析手段がなく, ブラックボックスとして未解明のまま残されていることが多い. 放射光による動的観察は非破壊であり試料のバルク性を損なわずに素過程に迫ることができる. 以下に放射光白色 X 線トポグラフィ法と高速計数検出器法の代表的研究例について述べる.

3・1・2 動的解析研究の現況

(1) 放射光白色 X 線トポグラフィ法

放射光白色 X 線トポグラフィ法を利用した研究が数例報告されている.

鉄鋼材料に関し方向性電磁鋼板の二次再結晶過程, Fe-Si の粒成長, けい素鉄の凝固過程が研究されている. 方向性電磁鋼板の二次再結晶過程の動的観察では高分解能 X 線テレビを使用した高速現象観察⁸⁾が行われており本特集に掲載されている. 粒成長速度の温度依存性の研究⁹⁾は文献 8) の研究を発展させたもので以下に紹介する. Fe-Si の粒成長¹⁰⁾は X 線フィルムを使用した緩慢な現象観察で, 文献 8) に概説してある. けい素鉄の凝固過程の研究¹¹⁾も以下に紹介する.

アルミニウムの粒界移動¹²⁾, 一次再結晶および粒成長¹³⁾も動的に観察されているが X 線フィルム (あるいは微粒子乾板) に低分解能 X 線テレビを併用した緩慢な現象観察でやはり文献 8) に概説してある.

Si¹⁴⁾, GaAs, InAs など¹⁵⁾の半導体の融解, 凝固過程の動向観察も精力的に行われている.

・二次再結晶粒成長過程の動的観察

動的解析を目的とした実験設備が高エネルギー物理学研究所放射光実験施設に備えられているが, 中でも高速 X 線トポグラフィ装置¹⁶⁾, 直接型 X 線 TV カメラ¹⁷⁾, 間接型 X 線 TV カメラ¹⁸⁾が動的像観察の基本的装置であり大きな武器となっている.

これらの測定器に高性能加熱炉を組み合わせた〈放射光動的顕微トポグラフィ法〉により電磁鋼板の二次再結晶粒成長過程での不均一かつ不連続な二次再結晶界面移動挙動が明らかにされている⁸⁾. 同手法を用い二次再結晶粒方位による粒成長速度の温度依存性の相違について研究されている⁹⁾. 図 3 に示すように (110) [001] 方位 (ゴス方位とも呼ばれる. (110) は板面に平行な結晶格子面を, [001] は圧延方向に平行な結晶方向を表す.) の結晶粒は結晶方位がゴス方位から離れた結晶よりも成長速度が大きい. しかもその速度差は 1000°C 付近で大きくなることを見いだした. 図 3 の縦軸の成長速度は最大値で示したがこれは不連続な移動挙動での代表値としての意味を有する (文献 8) 参照).

さらに間接型 X 線 TV カメラを用いた〈放射光動的ラウエトポグラフィ法〉による二次再結晶核生成過程の動的観察も行われている¹⁹⁾.

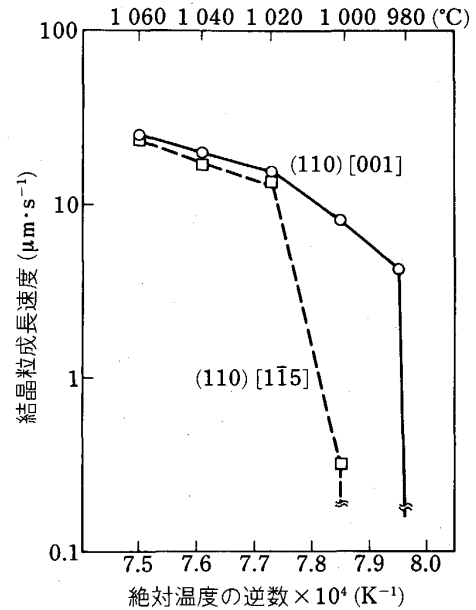


図 3 電磁鋼板の粒成長速度の温度依存性

・融解, 凝固過程

けい素鉄の凝固時の固液界面の動的観察によりセル状凝固から平滑凝固への遷移条件の従来モデルとの一致が確認されている¹¹⁾. またセル状凝固でのセルの間隔は凝固速度の増大とともに小さくなっていることも確認された.

(2) 高速計数検出器法

高速計数検出器法ではシリコンウエハのレーザーアニーリングの極短時間現象解析が注目される.

パルスレーザーをシリコンウエハ表面に照射した直後の極短時間の現象解析が高速検出系を用いて行われている. 米国コーネル大学の放射光施設 (CHESS) では放射光の発光周期を十分長くして (2560 ns), その周期内でレーザー照射と放射光照射の時間間隔を 20~155 ns に変化させて測定する手法が研究されている²⁰⁾. 時間間隔を一定にし結晶の角度を変化させて測定された X 線回折ピークの非対称性から深さ方向の温度分布が計算されている. 日本の PF では放射光は発光周期が短いまま連続発光とみなし X 線検出器の電気信号をレーザー照射後一定時間後に取り出す手法により X 線回折ピークが精密に測定されている²¹⁾. また MCS (Multi-channel Scaling) による 1 個のピーク強度の時間変化も追跡されているが, 200 ns ごとの時間変化が解析可能である. このような極めて短い時間の現象解析技法は金属系材料にも応用可能と考えられる.

米国スタンフォード大学の放射光施設 (SSRL) においてエネルギー分散方式の検出器による動的解析が試みられている. X 線回折スペクトルは数秒ごとに単一ピークは数 ms ごとの動的測定が可能である. QADRI らは非晶質 Fe₈₃B₁₇ の結晶化過程を解析している²²⁾.

3.2 材料の構造解析

EXAFS, XANES による原子の局所構造解析の応用拡大とともに表面、動的を含め微量化、迅速化が研究されている。EXAFS は吸収端付近の X 線の吸収率の変動を利用した元素別の原子周囲の局所構造解析法である。XANES は吸収端そのものの微細構造である。また異常散乱、散漫散乱、長範囲規則性解析、結晶方位解析、単結晶構造解析などの構造解析法において高精度化、高感度化、微量化が図られている。以下に材料解析に関係した研究例を紹介する。

3.2.1 EXAFS・XANES

EXAFS・XANES は結晶質、非晶質を問わず元素別に局所の構造解析が可能な有用な解析手段であるが、金属への応用はさほど多くない。今後の利用拡大が望まれる。

図 4 に高エネルギー物理学研究所で測定された $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 非晶質合金の EXAFS による動径分布関数を

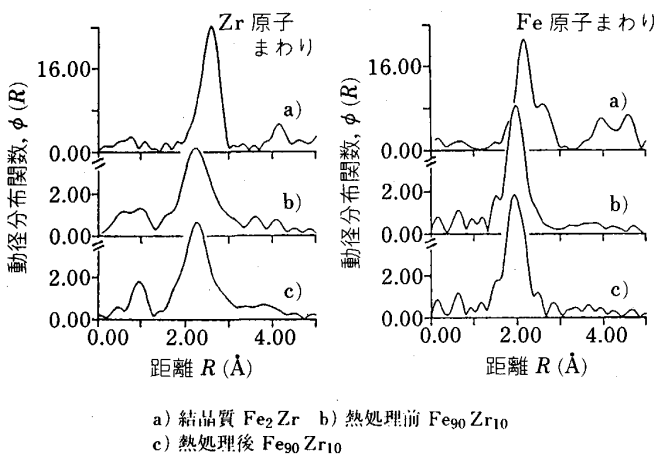


図 4 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 非晶質合金の EXAFS による動径分布関数

表 1 EXAFS による金属中の固溶原子の格子位置と格子ひずみの測定

固溶原子	溶媒原子	位置	$d - d_{\text{ideal}} (\text{\AA})$
Mg	Al	S	0.076
Zn	Al	S	-0.02
Sn	Cu	S	0.08
Ti	Ni	S	-0.015
Cu	Ti	S	-0.05 ± 0.045
Cu	Ca	I	0.02 ± 0.03
Cu	Sc	I	0.43
Cu	Al	S	-0.53
Gd	Pd	S	-0.125
Nb	Ni	S	0.052 ± 0.004
Zr	Ni	S	0.06
Y	Ni	AE	—
Ni	Ti	AE	—
Ni	Nb	AE	—
V	Ni	S	-0.03 ± 0.03
Ni	V	S	-0.02 ± 0.02
Cu	V	S	0 ± 0.03
Fe	Cu	S	0.01

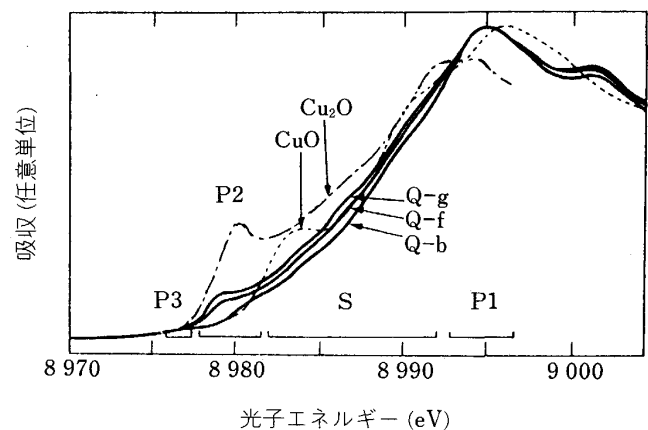
S: 置換型原子 I: 格子間原子
AE: EXAFS 信号が微弱のため決定困難

示す²³⁾。このように結晶質と非晶質との結晶構造の比較、熱処理前後の構造変化が解析できる。

表 1 に米国スタンフォード大学の放射光施設 (SSRL) と米国コーネル大学の放射光施設 (CHESS) において測定された蛍光 EXAFS による金属中の固溶原子の格子位置と格子ひずみの測定例を示す²⁴⁾。試料は急冷法により製作された。固溶金属の濃度は 0.5~1 at% である。置換型原子と格子間原子の区別が示されている。

XANES により超伝導酸化物の酸素原子の長範囲規則度が超伝導特性の主要な支配因子であることが研究されている²⁵⁾。図 5 に示すように Cu 吸収端の XANES を標準試料の XANES と比較することにより試料の原子価が推定できるとしている。実線は Y-Ba-Cu-O 系超伝導酸化物で破線は標準試料である。P1 の光子エネルギー範囲のピークに注目すると Y-Ba-Cu-O 系超伝導酸化物は Cu_2O よりも CuO に近い原子価を有していると推定される。また熱処理により酸素量を増加させると P2 でのピークの低下が生じるとの知見も得ている。

動的 EXAFS・XANES による手法開発は最先端の研究である。透過法による動的 EXAFS・XANES 法が分散型 X 線吸収スペクトロメーターにより実現している²⁶⁾。この方法はローランド円に沿って湾曲させた Si 結晶に平行な放射光を入射させると Si 結晶上の位置によりブラッグ角が変化し波長が連続的に変化した単色光が収束ビームとして得られる現象を利用している。収束ビームの焦点に試料を置き試料を透過した発散ビームを一次元検出器で測定する。検出系の単位検出時間は最小 10 ms である。硝酸第二鉄とチオ硫酸ナトリウムの溶液を高速液混合装置により混合し鉄の K 吸収端の動的 XANES を測定しているが、1 s ごとに明瞭な変化を検出している。



実線: Y-Ba-Cu-O 系超伝導酸化物
Q-g などは試料の熱処理の違いを示す
破線: 標準試料 (CuO) 一点鎖線: 標準試料 (Cu_2O)
P1~P3, S は光子エネルギー範囲を示す

図 5 超伝導酸化物の Cu K 吸収端における XANES

3・2・2 異常散乱

異常散乱法は放射光の波長可変性という特徴を活用できる手法で元素別の構造情報を知りうるので今後の利用が拡大していくと考えられる。ハフニウム/鉄多層薄膜の酸化性雰囲気中焼鈍試料について異常散乱法により X 線回折ピークがハフニウム系であるか鉄系であるかが分離・同定されている²⁷⁾。

3・2・3 単結晶構造解析

放射光とイメージングプレートを用いた微小結晶の信頼性の高い単結晶構造解析法が PF で研究されている²⁸⁾。単結晶構造解析においては解析のための十分な大きさと完全性を有する単結晶試料が得られにくいことが解析上の大きな問題である。また試料形状による吸収補正と結晶の完全性は解析上の重要パラメーターでありながら高精度のデータが得られないため解析の精度を悪化させている。これらの問題をクリアするためには微小結晶を解析すれば解決する。PF において放射光の高輝度性とイメージングプレートの高感度性を活用した解析法により 20 μm の Zr の単結晶の構造が高精度で解析されている。

3・3 材料の表面分析

極微量分析、高感度分析などの新手法が開発されつつある。in-situ X 線回折、動的表面 EXAFS などの動的表面分析も発展するであろう。

全反射蛍光 X 線分析法による超高感度・高精度定量分

析²⁹⁾については本特集号を参照されたい。

アンジュレーター光によるオージェ電子分光の感度向上が検討されている³⁰⁾。オージェ電子分光は二次電子の影響を受け検出下限が 0.5% と高い。放射光のアンジュレーター光はエネルギー分布に幅を持つが、強度が高くピークエネルギー値が容易に可変である。高エネルギー物理学研究所の放射光実験施設のアンジュレーター光を用いてチタンの探索的分析を行い、電子線励起データと比較した。図 6 に放射光による測定結果を示すが、5 kV-5 μA の電子線励起と同程度のスペクトルが得られている。アンジュレーター光のエネルギーがオージェ電子エネルギーよりわずかに大きいときに、オージェ電子強度が最大となることから、アンジュレーター光のエネルギーの選択により高感度化が期待できる。また微小領域分析も可能と考えられる。

表面の膜成長を in-situ で解析する手法の検討が行われている。英国の放射光施設 (Daresbury) においては放射光施設に MBE による膜成長を高真空中で放射光の低角度入射表面 X 線回折およびオージェ、RHEED により in-situ で解析する装置を設置し、Ge 表面の原子レベルでの構造を解析しているが、X 線回折によるロックンギングカーブにより表面状態が有効に解析されている³¹⁾。

PF においては MBE による膜成長を高真空中で放射光の低角度入射表面 X 線回折および RHEED により

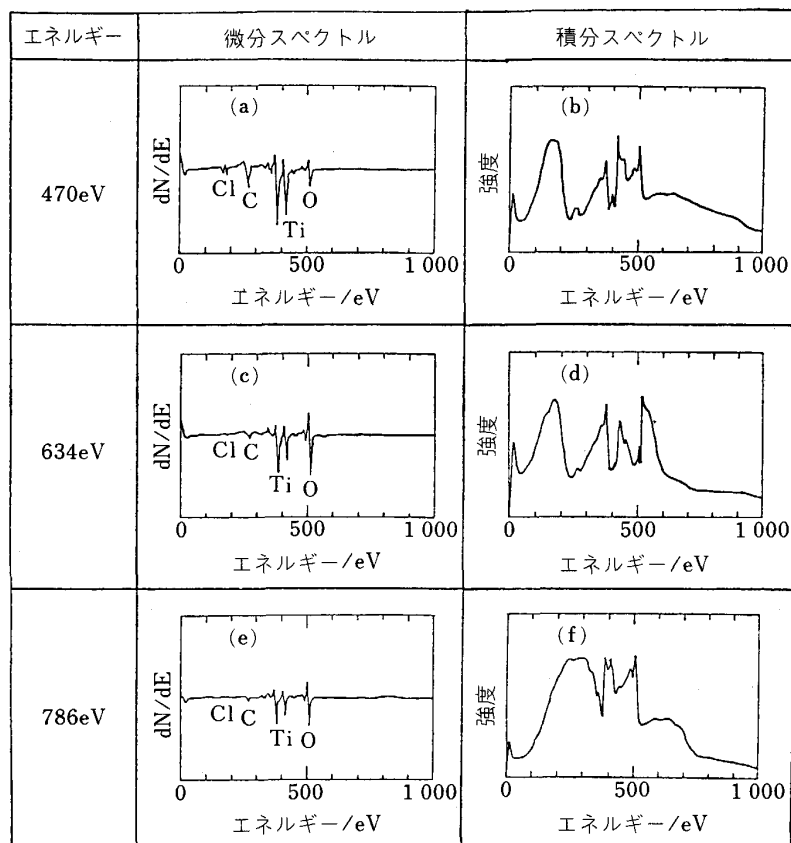


図 6 アンジュレーター光により励起したチタンのオージェ電子分光スペクトル

in-situ で解析する装置により, Si 表面および SiO₂/Si 界面の原子構造が解析されているが, やはり X 線回折により超構造が有効に解析されている³²⁾.

4. お わ り に

以上放射光利用による材料解析について概括したが, その有効性が示されつつあり今後の利用がますます広がっていくものと確信する. ここで放射光利用の将来について大型放射光を含めて考えてみたい.

高エネルギーの大型放射光の開発により応用範囲の拡大が予想される. 高輝度化により以下に述べるような量的な変化と質的な変化がもたらされよう.

量的な変化としてはより高速の, より短時間現象の解析, より厳しい環境下での解析, 像解析技術の位置分解能の向上, 高感度化によるより微量試料の解析・分析および検出下限の低減, 高精度化, 迅速化, 偏光の利用範囲の拡大などがあげられる.

質的な変化としては短波長化すなわち X 線透過力の向上による厚い材料の解析が期待される. また高輝度 X 線マイクロプローブの実用化による局所解析が望まれる.

将来放射光利用が半導体材料, 無機材料主体から金属材料を含めた各種材料へと多様化していくと考えられるが, 放射光による材料研究の進展は今後も大いに期待される.

文 献

- 1) Synchrotron Radiation Research, ed. by H. WINICK and S. DONIACH (1980) [Plenum]
- 2) D. K. BOEN: Microstructural Characterization of Materials by Non-Microscopical Techniques., Denmark (1984) [Riso National Laboratory]
- 3) 日本結晶学会誌, **27** (1985) 2
- 4) 日本金属学会会報, **24** (1985) 11
- 5) 表面科学, **7** (1986) 1
- 6) 黒田晴雄, 太田俊明, 菅野 忠: 分光研究, **27** (1978), p. 235
- 7) 川崎宏一, 前田 滋, 松尾宗次, 大坪孝至: 表面科学, **7** (1986), p. 91
- 8) 川崎宏一, 松尾宗次, 牛神義行, 河田 洋: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 2044
- 9) Y. USHIGAMI, Y. SUGA, N. TAKAHASHI, K. KAWASAKI, Y. CHIKAUURA and H. KII: J. Mater. Eng., **13** (1991), p. 113
- 10) I. B. MACCORMACK and B. K. TANNER: J. Appl. Cryst., **11** (1978), p. 40
- 11) T. MATSUMIYA, W. YAMADA, T. OHASHI and O. NITTONO: Metall. Trans. A, **18** (1987), p. 723
- 12) J. GASTALDI and C. JOURDAN: Phil. Mag., **A50** (1984), p. 309
- 13) W. J. BOETTINGER, H. E. BURDETTE and M. KURIYAMA: Applications of X-Ray Topographic Methods to Materials Science (1984), p. 283 [Plenum]
- 14) 千川純一: シンクロトロン放射 (日本物理学会編) (1986), p. 112 [培風館]
- 15) 佐藤史郎: 放射光, **1** (1988), p. 39
- 16) S. SUZUKI, M. ANDO, K. HAYAKAWA, O. NITTONO, H. HASHIZUME, S. KISHINO and K. KOHRA: Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res., **227** (1984), p. 584
- 17) 千川純一, 佐藤史郎, 河村達郎, 山下 孝, 後藤直宏: 日本結晶学会誌, **24** (1982), p. 295
- 18) 鈴木茂雄, 河田 洋: 日本結晶学会誌, **24** (1982), p. 299
- 19) 川崎宏一, 能勢幸一, 松尾宗次, 森川博文, 岩崎 博: 材料とプロセス, **4** (1991), p. 407
- 20) B. C. LARSON, C. W. WHITE, T. S. NOGGLE, J. F. BARHORST and D. M. MILLS: Appl. Phys. Lett., **42** (1983), p. 282
- 21) S. KAWADO, S. KOJIMA, T. ISHIKAWA, T. TAKAHASHI and S. KIKUTA: Rev. Sci. Instrum., **60** (1989), p. 2342
- 22) S. B. QADRI, W. T. ELAM, J. D. AYERS, C. L. VOLD, E. F. SKELTON and A. W. WEBB: Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res., **A246** (1986), p. 817
- 23) H. MAEDA, H. TERAUCHI, N. KAMIJO, M. HIDA and K. OSAMURA: Photon Factory Activity Report, #2 (1983/1984), p. VI-53
- 24) M. A. MARCUS and C. L. TSAI: Proc. 5th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (1985), p. 517
- 25) M. KIMURA, M. MATSUO, M. MURAKAMI, K. SAWANO and S. MATSUDA: ISIJ Int., **29** (1989), p. 213
- 26) 松下 正, 大柳宏之, 西郷 敏: 日本結晶学会誌, **27** (1985), p. 77
- 27) M. IMAFUKU, Y. TAKAGI and S. SASAKI: Photon Factory Activity Report, #6 (1988), p. 212
- 28) K. OHSUMI, K. HAGIYA and M. OHMASA: J. Appl. Cryst., **24** (1991), p. 340
- 29) 橋口栄弘, 林 俊一: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 2007
- 30) 前田 滋, 大坪孝至: 表面科学, **7** (1986), p. 91
- 31) E. Vlieg, A. VAN'T ENT, A. P. de JONGH, H. NEERINGS and Van der VEEN: Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res., **A262** (1987), p. 522
- 32) K. AKIMOTO, J. MIZUKI, I. HIROSAWA and J. MATSUI: Rev. Sci. Instrum., **60** (1989), p. 2362