

5. 薄膜解析法

5.1 回折による結晶構造解析

5.1.1 電子線回折 (LEED, RHEED) ⁸⁸⁾⁸⁹⁾

結晶表面構造の評価法の一つに電子回折法がある。その中でよく用いられるのは低速電子回折 (Low Energy Electron Diffraction; LEED) (図 5-1) と反射高速電子回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction; RHEED) (図 5-2) の二つである。これらはどちらも表面原子の周期的な二次元配列を決定するのに用いられる。我々のMBE装置は薄膜を合成する基板に対してターゲットの金属や酸化物を垂直な方向から蒸着しているので、LEEDの電子銃やグリッドの位置に空間的な余裕がない。LEEDはまたその名前からわかる通り、加速電圧が100 V以下のエネルギーの低い電子線を用いる。そのため電子が薄膜の中まで入っていかず、極表面の様子が観察できる。

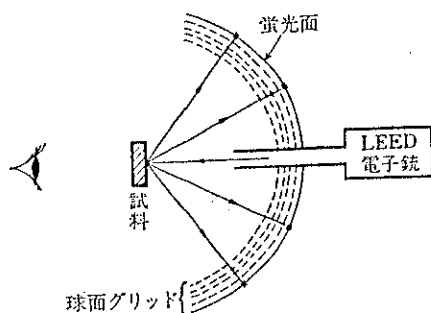
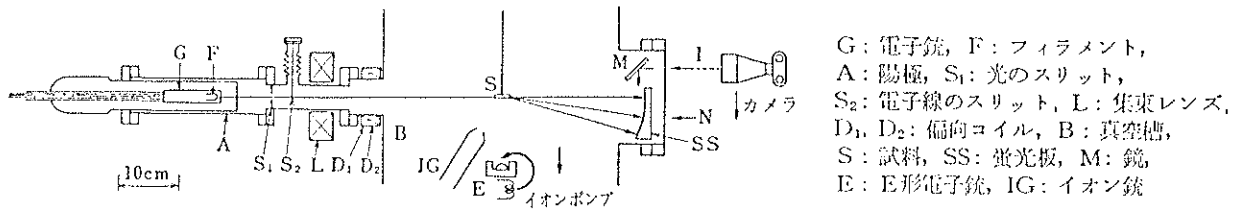


図 5-1 LEED 装置の概略図

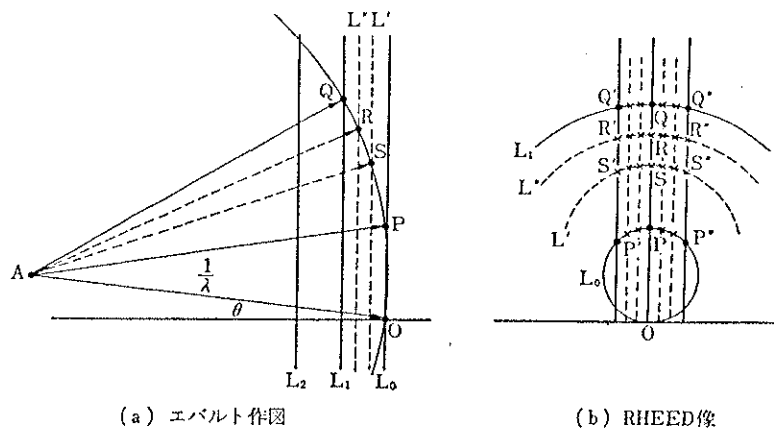
一方、RHEEDは20~50 kV程度の高速の電子線を用いる。一般に電子線のエネルギーが高いと、電子線は薄膜の奥深くまで潜り込み、とても表面の状態を観察しているとは言いがたい。しかし電子線の入射角を小さな視斜角 θ で試料表面にすれすれにすると、侵入の深さは小さくなる。通常RHEED観察は $\theta=2\sim3^\circ$ なので、侵入する値は10~20 Åとなり、この数値はLEEDの侵入深さと何ら変わ

りなく、表面の結晶成長の状態が“その場”観察できる。また、試料とほぼ直角方向から電子線を入射させるため、その他の装置の配置がしやすくなる利点もある。



G: 電子銃, F: フィラメント,
A: 陽極, S₁: 光のスリット,
S₂: 電子線のスリット, L: 集束レンズ,
D₁, D₂: 偏向コイル, B: 真空槽,
S: 試料, SS: 蛍光板, M: 鏡
E: E形電子銃, IG: イオン銃

図 3・33 RHEED 装置の概略図⁶²⁾



(a) エバルト作図

(b) RHEED像

図 5-2 RHEED に対するエバルト作図(a)と回折像(b)の対応模式図

5.1.2 X線回折(X-ray diffraction; XRD)⁸⁹⁾⁹⁰⁾

光学顕微鏡では390~760 nmの範囲の波長をもつ電磁波の可視光線を結晶に入射し、その干渉現象を利用して光学性を検討し、結晶を同定するのに対し、X線回折法ではÅオーダーの短い波長を持った電磁波であるX線を照射し、格子点に規則正しく配列している原子による回折現象を利用して結晶相の同定を行ったり、構造を決定したりする方法である。波長が短いので格子点に配列している原子の状態についても情報が得られる点が、光学顕微鏡と異なる。

図5-3のように原子が規則正しく配列した原子網面がdの等間隔で平行に並んでいる結晶格子に対して、波長λのX線を入射角θで照射すると、反射角θで反

射される。この場合、原子網面1と2に入射したX線1'と2'との光路差は $2d\sin\theta$ であるから、これが入射X線の波長 λ の整数倍になっている場合には反射X線1'と2'の位相が一致して互いに強められる。すなわち、

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (5-1-1)$$

となる。これは有名なブラッグの式である。nは整数で反射次数とよぶ。この関係から波長 λ 既知のX線を使い、反射角 θ を測定することによって、その結晶の原子網面の間隔dを導き出せる。

また、回折に及ぼす結晶粒の大きさの影響は次のように考えられる。もし第1面と第2面によりそれぞれ散乱された射線の経路差が波長の整数倍より少しずれた値であるならば、第1面により散乱された射線と正確に半波長位相のずれた射線を散乱するような面は、結晶面の下の深いところにあるであろう。もし結晶が非常に小さくて、そのような面が存在しないならば、全ての散乱射線の完全な打ち消し合いが起こらない。したがって、位相の不一致の程度と結晶の大きさとの間には、ある関係が存在する。したがって正確なBragg角からわずかにそれた角で結晶面に入射する射線の散乱を考えなくてはならない。

ここである特定の反射面を考え、それに垂直な方向に測った厚さがtであるような結晶を仮定する(図 5-4)。この面には(m+1)枚の面があるとし、Bragg角 θ は変化する量と考え、いまここで考える λ 、dに対し、正確にBraggの法則を満足させる角を θ_B とする。よって

$$\lambda = 2d\sin\theta_B \quad (5-1-2)$$

図 5-4で射線A、D、…、Mは反射面に対して正確な角 θ_B を持っている。表面化の第1面によって散乱された射線D'は、したがってA'と1波長ずれており、m番目の面によって散乱された射線M'はA'とm波長ずれている。したがって回折角 θ_B では、射線A'、D'、…、M'は完全に位相が一致し、振幅最大の回折ビームとなる強度は

振幅の2乗に比例するので最大強度のビームとなる。

Bragg角 θ_B からわずかにずれた入射角を持った入射射線を考えると、破壊的干渉は完全でない。例えば射線Bは表面によるその散乱射線B'が、m番目の面による散乱射線L'と(m+1)波長のずれをわずかに θ_B より大きな入射角 θ_1 を持っている。このことは結晶内で中ほどに一枚の面があり、その面によって散乱された射線は表面による散乱射線B'と半波長（正確には整数+0.5波長）の経路差を持っている。これらの二本の射線は互いに打ち消し合い、結晶全体を通じて他の二枚の面の組み合わせにより、それぞれ散乱させる射線も打ち消し合い、全体として結晶の上半分によって散乱された射線は、下半分によって散乱された射線と打ち消し合う。 $2\theta_1$ の角で回折されたビームの強度はしたがって零である。 $2\theta_2$ の角で回折されたビームの強度もまた零である。 θ_2 というのは、その角で入射し、下方m番目の面により反射された射線N が表面により反射された射線C と(m-1)波長のずれを持っている。図の回折曲線の幅は、結晶の厚さが薄くなるほど増大してくる。幅Bは、普通最大強度の半分の強度のところで、ラジアンで測られる。大ざっぱには回折線の形を三角形と仮定すると、

$$B=1/2(2\theta_1-2\theta_2)=\theta_1-\theta_2 \quad (5-1-3)$$

これらの二つの角に対する経路差を表す式は次のようになる。

$$2t\sin\theta_1=(m+1)\lambda \quad (5-1-4)$$

$$2t\sin\theta_2=(m-1)\lambda \quad (5-1-5)$$

両辺を引き算して

$$t(\sin\theta_1-\sin\theta_2)=\lambda \quad (5-1-6)$$

$$2t\cos((\theta_1+\theta_2)/2)\sin((\theta_1-\theta_2)/2)=\lambda \quad (5-1-7)$$

θ_1 と θ_2 はともに θ_B に近い値であるので、

$$\theta_1+\theta_2=2\theta_B \quad (\text{近似的に}) \quad (5-1-8)$$

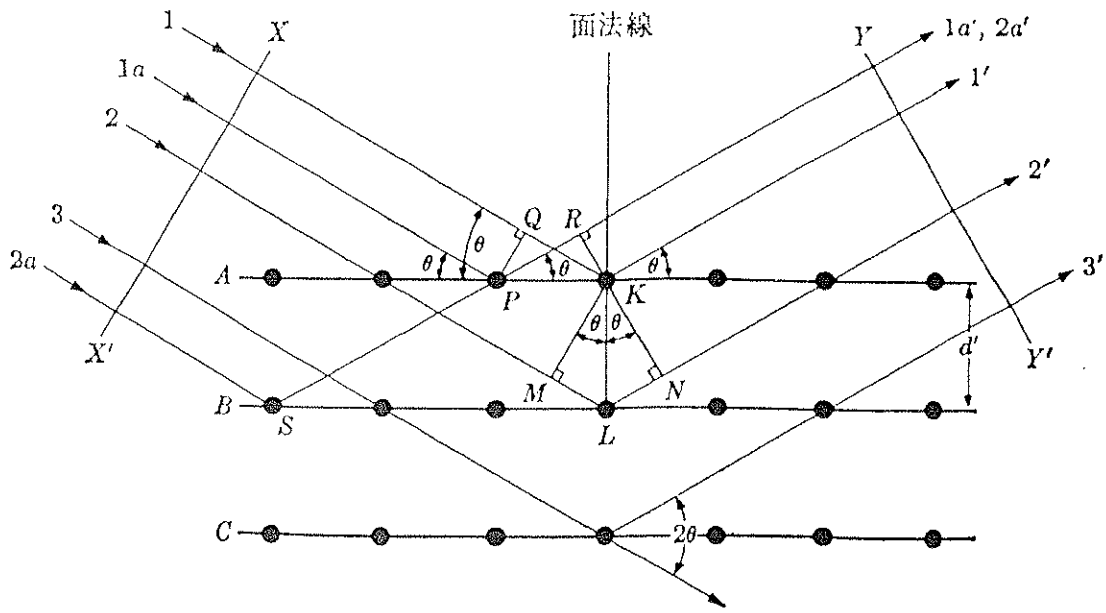


図 5-3 結晶によるX線の回折

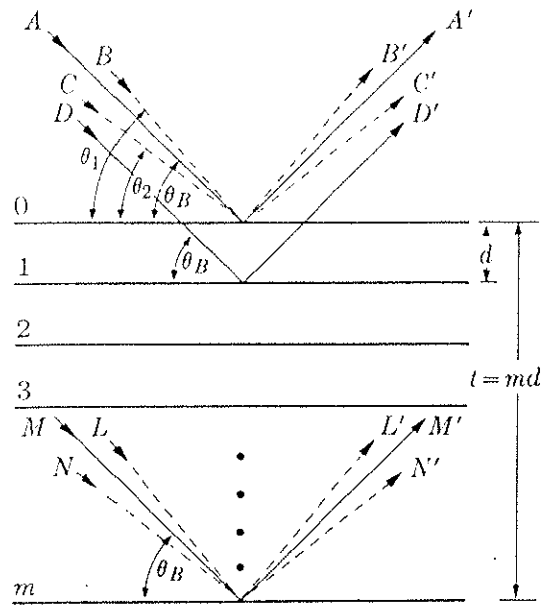


図 5-4a 回折に及ぼす結晶粒の大きさの影響

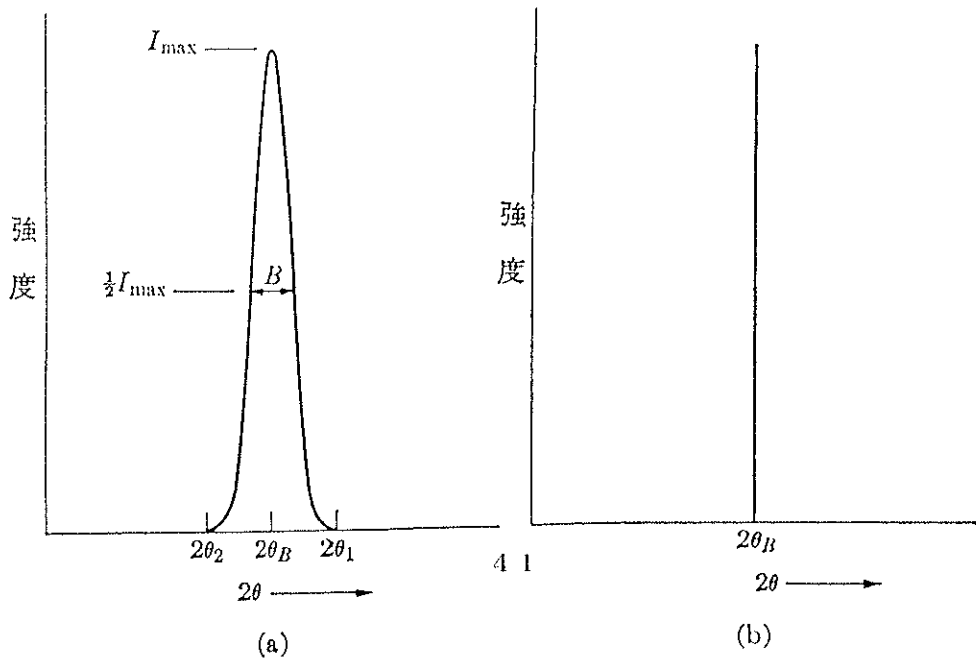


図 5-4b 回折曲線に及ぼす微小結晶粒の影響

$$\sin((\theta_1 - \theta_2)/2) = (\theta_1 - \theta_2)/2 \quad (\text{近似的に}) \quad (5-1-9)$$

したがって

$$2t((\theta_1 + \theta_2)/2) \cos \theta_B = \lambda$$

$$t = \lambda / (B \cos \theta_B) \quad (5-1-10)$$

もう少し正確には、

$$t = 0.9 \lambda / (B \cos \theta_B) \quad (5-1-11)$$

この式はScherrerの式で非常に細かい結晶粒の大きさ t を測るのに使われる。粒子が1000 Åより大きくなると B は本質的に零となる。

X線回折法には粉末試料を使う方法の他に、単結晶試料を使う方法もある。単結晶回折法にはラウエ法、回転単結晶、ワイゼンベルグ法などがある。これらは主として結晶の構造を調べるのに使われる他、工業的には一定の特性をもった結晶を切り出すため、単結晶の軸方向を決めるのにも使われる。

5.2 薄膜組成の分析

5.2.1 電子線マイクロアナライザ (Electron Probe Micro Analyzer ; EPMA)

(1) 原理⁹⁰⁾

高エネルギーの電子ビームを物質に照射した場合、物質内の原子との衝突によって入射電子の運動エネルギーの大部分は熱に変換されるが、一部は色々な波長(図 5-5a)の電磁波、すなわちX線、紫外線、可視光線、赤外線などを励起させてその運動エネルギーを失い、試料電流としてアースに流れる。一方、物質表面から散乱する電子の中には、エネルギーをあまり失うことなく表面近くで反射される電子もあり、また50 eV以下程度の弱い運動エネルギーを持つ電子もある。前者は背面散乱電子、後者は2次電子と呼ばれる。EPMAとは、極めて細

く絞った (μm オーダー) 電子ビームを試料に照射して、その部分から放射される特性X線 (図 5-5b) を分光結晶で波長分光し強度を検出器で測定することによって、微小領域に含まれる元素を定性または定量分析する分析機器である。本実験ではこのEPMAにおける測定が定量分析の中心である。また、使用した機器は日本電子社製 JXA-8800 である。

(2) 装置

EPMAの基本的構成を図 5-6に示す。電子銃から出た電子ビームは、集束レンズおよび対物レンズによって最小100 \AA 程度から最大500 μm 程度までの任意のビーム径に絞られて、試料上に照射される。試料は駆動装置によってX、Y、回転方向に一定速度で微動させることができる。電子線偏向コイルは電子ビームを試料面上で最小1 μm 程度から最大10 mm平方程度までの任意の面積に走査するためのコイルで、このコイルと同期してX線、背面散乱・2次電子または試料電流の強度変化を輝度変化としてブラウン管上に表示することができる。すなわち、EPMAは電子ビームを試料面上に固定することによって点分析を、試料を微動させることによって線分析を、電子ビームを試料面上に走査することによって面分析を行うことができる。全体の系は、分析中 10^{-6} Torr程度の真空に保たれている。

(3) 発生関数

入射電子は試料内部で原子と衝突を繰り返し、それらの原子をイオン化させ、徐々にエネルギーを失ってやがて完全に停止する。また、一部の電子は散乱して試料背面に飛び出す。したがって1次X線、つまり入射電子によって直接励起

EPMAの原理および薄膜の膜厚測定法

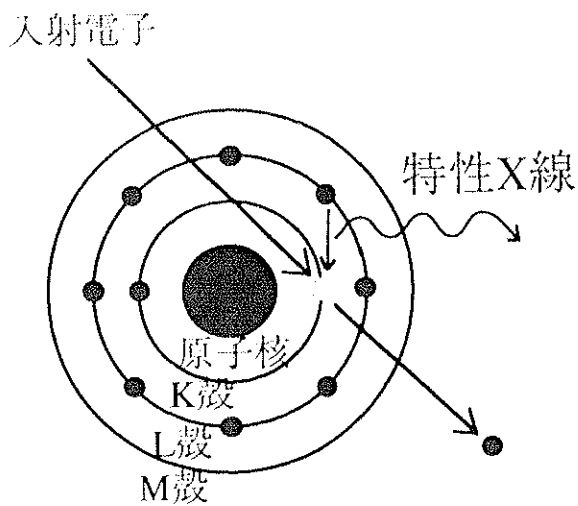


図 5-5a 特性X線の発生原理

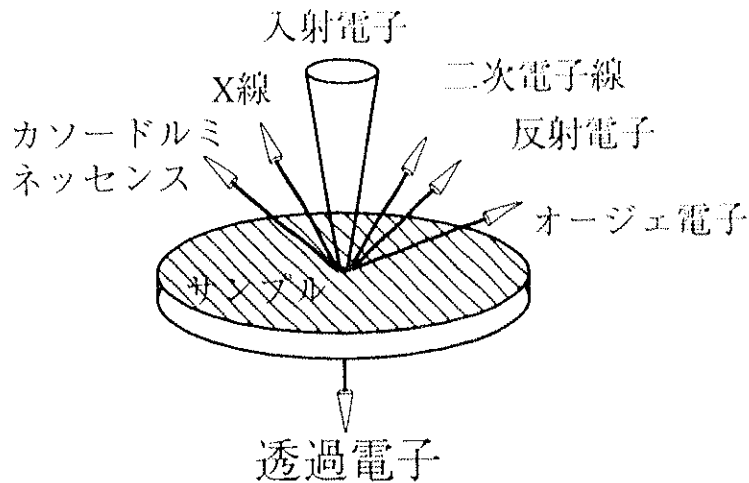


図 5-5b

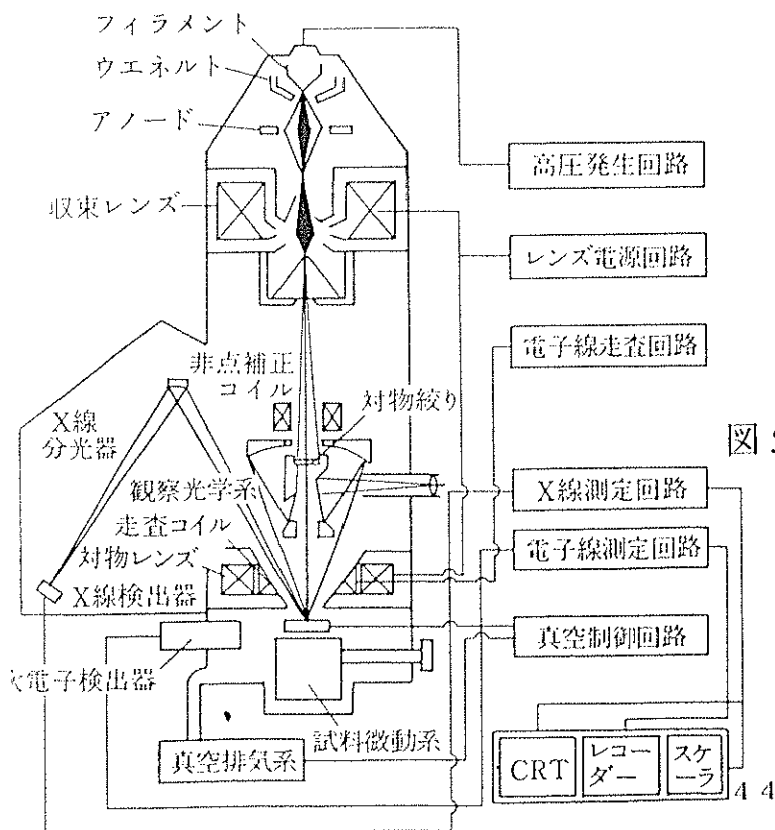
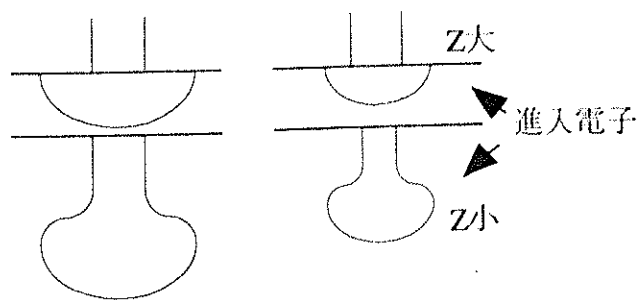


図 5-6 EPMAの基本構造



加速電圧 大 加速電圧 小
図 5-7 加速電圧による電子の進入深さの違い

されるX線の発生領域は、入射電子の試料内における軌道のうち、励起電圧以上の運動エネルギーを持つ軌道領域に対応する。1次X線の発生領域の形状と大きさは、試料の平均原子番号 Z 、加速電圧 E_0 および分析線の波長 λ_L に依存する。図5-7に示すように、 Z が高いとき背面散乱される電子の割合が大きいため発生領域は半球状となり、 Z が低いとき水滴状になる。微量体積から発生するX線強度を発生領域全体にわたって積分すると、この領域で発生する全1次X線強度が求められる。この強度が Z に依存することを原子番号効果と言い、非常に重要なパラメーターである。またこの効果は一般にPooleとThomasの近似的な方法によって補正されており、補正因子は次式によって与えられる。

$$g(Z) = \lambda \cdot S \quad (5-2-1)$$

ここで、 λ は背面散乱因子、 s は電子阻止能である。一方、質量深さ ρt にある薄層から発生する1次X線は、取りだし角を θ とすると、表面に至る行程 $\rho t \csc \theta$ において試料の吸収を受け、その強度が弱められる。 ρt の関数として表現した1次分析線の強度を発生関数と言う。したがって、発生関数が分れば、それに $\exp\{-(\mu/\rho)_{X, \lambda_L} \rho t\}$ を乗じ、 ρt に関して積分することによって、吸収効果を評価できることになる。PhilibertおよびDuncumbはAl, CuおよびAuに関して、実験的にその妥当性が確かめられた発生関数をラプラス変換することによって、吸収補正因子を次式によって表現した。

$$f(x) = (1+h) / [(1+x/\rho) \{1+h(1+x/\rho)\}] \quad (5-2-2)$$

ここに、 $x = (\mu/\rho)_{X, \lambda_L} \csc \theta$ 、 $h = 1.2A/Z^2$ 、 $\rho = 2.39 \times 10^5 (E_0^{1.5} - E_{\lambda_L}^{1.5})$ 。ただし、 A は試料の平均原子量である。標準試料Aの分析線強度を $I_{L,A}$ および試料Xの強度を $I_{L,X}$ で現すと濃度 C_A は

$$C_A = \{I_{L,X} g(Z)_X f(x)_A\} / \{I_{L,A} g(Z)_A f(x)_X\} \quad (5-2-3)$$

で与えられる。また、蛍光X線、すなわち試料に共存する他元素の特性X線によ

って励起される分析線に対する補正が必要なときには、一般にReedの方法が採用される。

(4) 波長分散型X線分光器 (Wavelength Dispersive Spectrometer; WDS)

特性X線の検出には前述の通り分光結晶によるブラッグ反射の原理を利用する。ただしEPMAは微小部の分析装置なので、X線発生源が小さく、かつその絶対強度も弱いため、湾曲結晶を用いるところに特徴がある。

集光型分光器では、X線発生源S (分析点)、分光結晶中心C、X線検出器のスリット中心Dはローランド円と呼ばれる円周上にある。(図 5-8a) 分析点と結晶中心を結ぶ方向は常に一定になるように作られており、円の大きさが一定のまま入射角 θ を連続的に変えることができる。このような分光器を結晶直進型という。試料面と結晶中心方向とのなす角 α はX線取出し角とも呼ばれ、ローランド円半径RとともにX線分光器の主要な装置定数である。分光されるX線の波長は、1~100 Åの広い範囲に及ぶため、通常面間隔の異なる4種類の結晶を組み合わせている。1基の分光器には、これらの結晶が2種ないし4種装備されていて、使用する結晶を自動結晶切替機構で簡単に選択できるようになっている。(図 5-8b)

表5-1に、EPMAで用いられる主な分光素子を示す。

名称	略称	化学式	2d(Å)	格子面
Lithium fluoride	LIF	LiF	4.0272	(200)
Pentaerythritol	PET	C ₈ H ₂ OH ₄	8.742	(002)
Ammonium dihydrogen phosphate	ADP	NH ₄ H ₂ PO ₄	10.64	(101)
Rubidium acid phtharate	RAP	C ₆ H ₄ (COOH)(COORb)	26.121	(100)
Thallium acid phtharate	TAP	C ₆ H ₄ (COOH)(COOTl)	25.757	(100)
Lead stearate	STE	Pb(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₂	100.2	Film
Layered Synthetic Micro-	LSM	W/Si, Ni/Cなど	種々	超格子

structures				
------------	--	--	--	--

表5-1 EPMAで用いる主な分光結晶

X線検出器には、X線量子のエネルギーに比例した電気パルスを取り出せる方式の比例計数管が使われる。長波長域用ではアルゴン+10%メタンの混合ガスを使うガスフロー型が一般的である。短波長域にはキセノン、クリプトンなどの封入型が使われている。

(5) エネルギー分散型X線分光器 (Energy Dispersive Spectrometer; EDS)

結晶によるブラッグ反射によらず、半導体に直接入射したX線量子エネルギーを電気信号として取り出す検出器を用いた分光器が近年急速に普及している。EDSは走査電子顕微鏡や透過電子顕微鏡を中心に多数取り付けられているが、EPMAにはWDSと併設されることも多い。EDS検出器の原理を図5-9示す。リチウムをドープしたシリコン半導体にX線が入射すると、そのエネルギーに比例した数の電子と正孔の対ができる。これを高圧を印加した電極で増幅して集め、X線のエネルギーに比例した高さの電気パルスとして取り出す。この原理は先に述べたWDSの比例計数管と同じであるが、相違点は、比例計数管は半導体の代わりにガス分子を使っている点である。1個のイオン対を生ずるのに必要なエネルギーは、シリコン半導体の場合約3 eVでガス分子より1桁小さい。そのため、初期電離数の統計変動、すなわち電気パルスの高さのばらつきを小さくすることができるので、エネルギー分解能を高めることができる。

EDSスペクトルの半値幅は、Mn-K α (5.9 keV) で約150 keVである。ただし、WDSのスペクトルの半値幅は通常数~数十 eVであり、最終的なエネルギー分解能は、結晶分光方式にはかなわない。(図5-10)

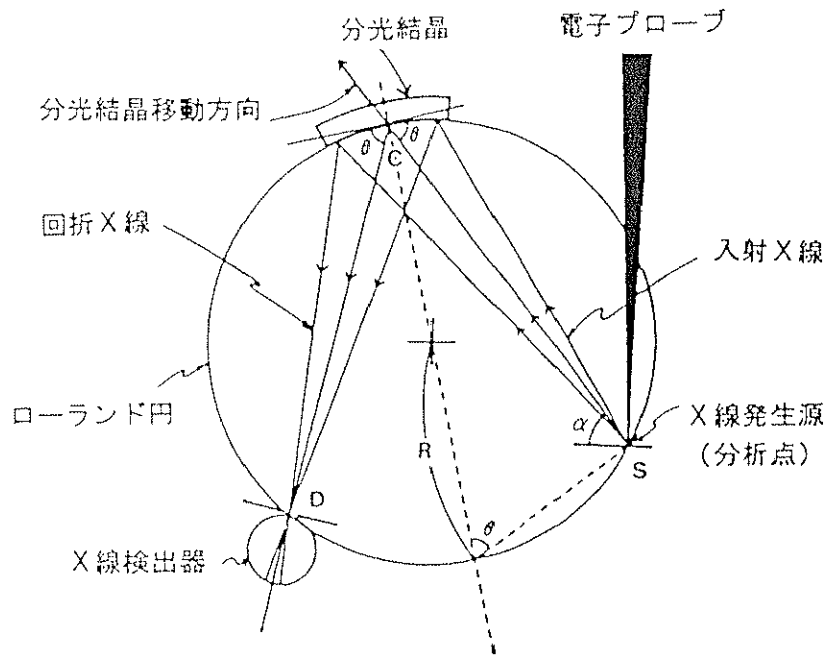


図 5-8a WDS分光器の原理説明図

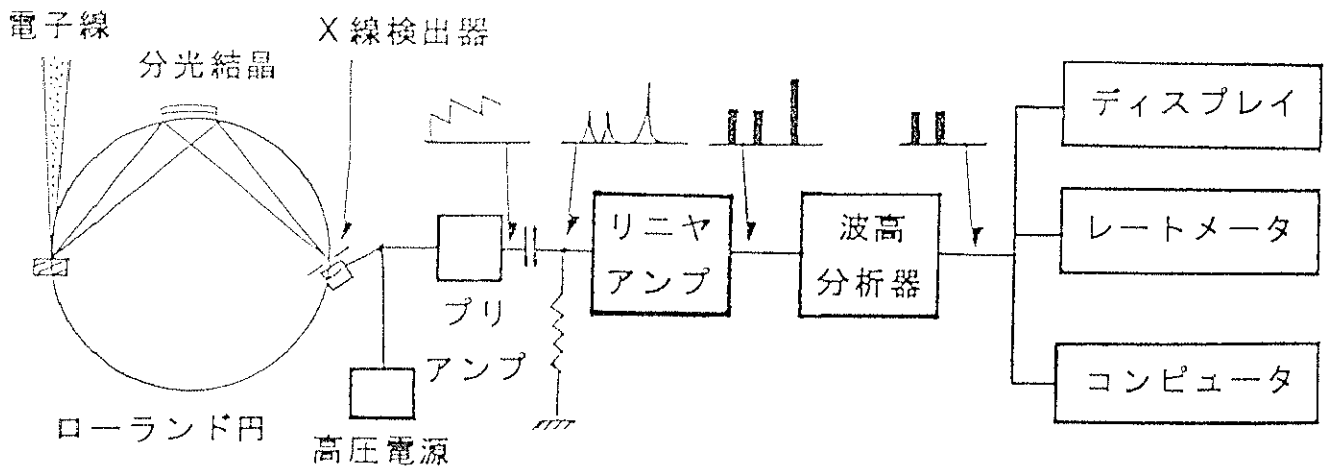


図 5-8b WDS信号処理部のブロックダイアグラム

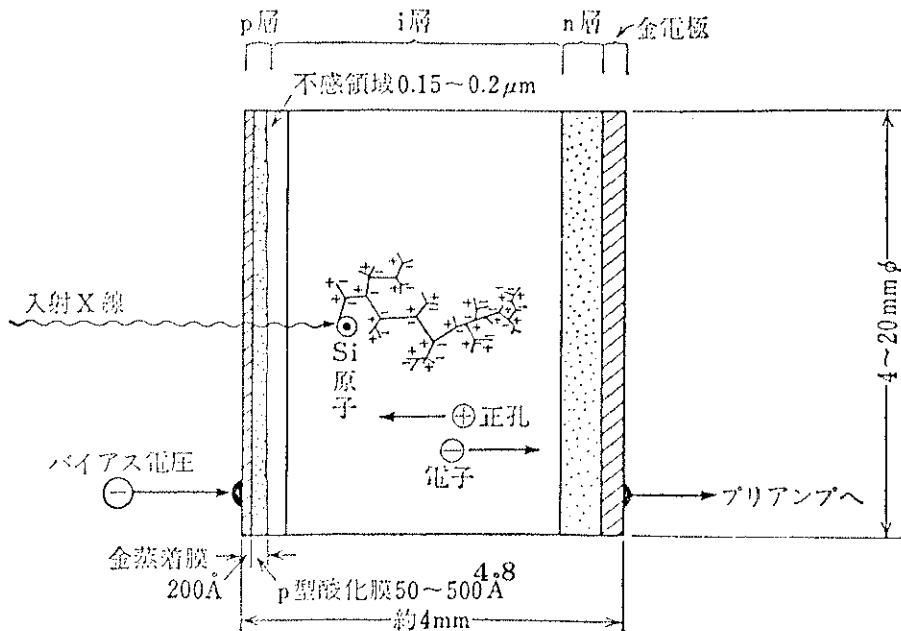


図 5-9 Si(Li)素子の構造及び動作原理

EDS	WDS
・少ない照射電流で分析 ($10^{-11} \sim 10^{-12}$ A)	・大電流で微量元素まで分析可能 ($10^{-5} \sim 10^{-9}$ A)
・簡単な操作	・信頼度の高い定性・定量分析
・短時間で試料損傷が少ない分析が可能	・優れた波長分解能による状態分析
・多元素同時分析 (${}_3\text{B} \sim {}_9\text{F}$)、 ${}_{11}\text{Na} \sim {}_{92}\text{U}$	・超軽元素まで高精度分析 (4Be)、 ${}_5\text{B} \sim {}_{92}\text{U}$

表5-2 EDSとWDSの特徴比較

(6) 定性分析

定性分析は、分光器を波長走査してスペクトルをとり、各ピークがどの元素のどの種類の特性X線であるかを判断することにより行なう。

これまでは、分光器の走査に同期させてチャートレコーダーを動かし、スペクトルを記録する方式であった。今日ではコンピュータ制御された最新のEPMAでは、分光器をデジタル走査して各点のX線強度を取り込み、自動的にピークの判別と、存在元素の同定を行えるようになっている。同定された元素は、 $K\alpha$ 線、 $K\beta$ 線など各種の特性X線の検出状況を考慮して、信頼度別にランク分けされる。また、スペクトルはカラーディスプレイなどに表示され、スペクトル収穫から解析までをコンピュータが引き続いて行うので、直ちに分析結果を得ることができる。またスペクトルを部分拡大して小さなピークを確認したり、注目している元素のピーク位置をディスプレイ上に表示するといった作業が簡単に行えるように進歩してきた。

(7) 定量分析

EPMAの定量分析は、標準試料と被験試料との特性X線強度の比較（外部標準法）によるのが基本である。この内容は、機器分析装置で一般的に用いられる検量線法と、EPMA独自の理論補正による方法と大別できる。さらに、これらの方法の中間的な半経験式、近似式を使う方法もある。ここでは、いくつかの代表的な方法について述べる。

(7.1) 検量線法

検量線は、分析しようとする元素の濃度が少しずつ異なる数個の標準試料を用いて、濃度とX線強度との間の検量線を作成しておき、同一条件で測定された被験試料のX線強度からただちに濃度を求める方法である。

この方法によれば、面倒な計算の手間が不要で、理論上の誤差が入り込む心配もないので、適当な標準試料さえあれば、最も精度の良い分析が可能である。しかし、基本組成が被験試料にできるだけ似通っていて、信頼度の高い化学分析値があり、しかも組成がミクロ的にも均一であるような標準試料を入手することは、それほど容易ではない。検量線法は、鉄鋼中のC、P等比較的低濃度の元素の分析や均一で正確な組成を得やすいガラス試料などでしばしば使用される。(図 5-11)

(7.2) ZAF法

被験試料中のA元素の重量濃度を C_A とし、100 %のA元素からなる標準試料と被験試料からの特性X線の強度をそれぞれ I_{100A} 、 I_A とする。

$$K_A = I_A / I_{100A} \quad (5-2-4)$$

とおき、 I_A をA元素の相対強度と呼ぶ。

この K_A が被験試料のA元素の C_A に近似的に等しいというのが、EPMAの理論補正の出発点である。しかし、実際には種々の理由によって、両者の間にはずれが生じるので、

$$C_A = \beta_A \cdot K_A \quad (5-2-5)$$

とおき、 β_A (A元素の補正係数) を求める。この操作を定量補正計算と呼ぶ。

補正計算 β は、加速電圧、X線取出し角、特性X線の臨界励起電圧、質量吸収係数など、測定条件や元素の組み合わせで決まる物理定数の他、試料中に含まれる全ての元素の重量濃度の関数になっている。(図5-12)

もちろん未知試料中の構成元素の濃度が分かっているはずがない。そこで、各元素の相対強度を全ての元素の相対強度の和で規格化した値を近似的な濃度として仮の補正係数を計算し、より真値に近い濃度を求める手順を繰り返す方法(逐次近似法)を取っている。 K_A と C_A の間にずれを生じる原因として主に次の三つの物理的要因が考えられる。

(1) 入射した電子線が、試料内へ拡散していく様子や、試料外へ後方散乱される割合が、標準試料と被験試料の組成によって異なることに起因し、原子番号効果(Atomic number effect)と呼ばれる。

(2) 試料中で発生した特性X線が試料表面に達するまでに受ける吸収の度合いが組成によって異なるもので、吸収効(Absorption effect)と呼ばれる。

(3) 測定すべき元素の特性X線は、入射電子によって直接発生する以外に、連続X線や他の共存元素の特性X線によって発生する。その割合は両試料間の組成の違いによって異なり、蛍光励起効果(Fluorescence effect)と呼ばれる。

ZAF法とは、これらの効果を物理理論に基づいて補正する方法の総称である。EPMAの開発初期から現在に至るまで、多くの研究者によって様々な式や定数が提唱されている。そのためZAF法といっても、比較的簡単なものから膨大な計算

を要するものまで、その具体的内容は同一でない。ZAF法で定量する場合、比較的よい条件が整えば、分析誤差を1 %以内に収めることも可能である。しかし、試料の表面状態、測定条件や元素の組み合わせなど、精度を低下させる種々の要因を考慮すると、数 %以上の誤差を生ずることも多い。ことに超軽元素の分析においては、誤差が数割に達することもある。このため、現在でも精度向上のために、使用する式や定数に関する研究が続けられている。ZAF法は、被験試料中に含まれる全元素の標準試料（組成既知であれば100 %でなくてもよい）があれば、理論上は、メタル、セラミックなどを問わず定量が可能であり、EPMAの高い有用性を支える大きな柱の一つである。このEPMAにおいてはソフトウェアの工夫により、ZAF法においても、後述するBence and Albee法のように、酸化物のかたちのままで濃度の入出力や計算が行えるプログラムが実用化されている。

(7.3) 簡易補正法 (Bence and Albee法⁹¹⁾)

ZAF法の項でも述べたように、補正係数 β は、試料に含まれる全元素の濃度の関数として表すことができる。この関数を、多変数（濃度）の一次式で近似すると、ここで決められる定数群を、実験的あるいはZAF法などで求めておくことができる。ここで決められる定数群は入射電子の加速電圧とX線の取出し角に依存する値となる。これにより被験試料の組成がいろいろ変わっても、補正係数を簡単に計算できる。この代表がBence and Albee法と呼ばれるものである。

(8) 薄膜分析⁹²⁾

EPMAで表面薄層を分析する場合、

(1) 薄膜構成元素を含まない下地がある場合

(2) 薄膜と共通元素を含む下地がある場合

とに分けられる。

(8.1) 加速電圧を下げる方法

電子線の加速電圧を下げていくと、入射電子の拡散領域が小さくなるので、本来は薄膜形態の試料でも、あたかもバルク試料のように取り扱うことができる。特性を発生させるには、当然ながら臨界励起電圧以上の加速電圧が必要だが、臨界に近づくにつれて強度やP/B比が急激に低下する。この場合バルク試料では通常使用しない長波長の特性線を使用する方法が取られる。

図 5-16はCuについて $K\alpha$ 線と $L\alpha$ 線の加速電圧に対する相対強度を比較したグラフである。(Cu- $K\alpha$ 線、 $L\alpha$ 線の臨界励起電圧はそれぞれ、8.86 KeV、0.933 KeVである。)

$L\alpha$ 線を使えば5 KeV以下の加速電圧でも分析は可能であるが、種々の要因により分析精度は低下せざるを得ない。

下地に共通の元素を含む薄膜試料を分析する場合は、あらかじめ下地元素の影響を調べておいて、適切な条件を決めることが必要である。

(8.2) Philibert-Tixier-Reuter法

下地に共通元素を含まない薄膜の場合、薄膜の組成のみを求める方法としてPhilibert-Tixier-Reuter法がある。

この方法は空中に保持された下地のない薄膜の分析法として提唱されたPhilibert-Tixier法をもとにしている。Philibert-Tixier法は標準試料としてバルク試料を用い、膜厚が十分薄ければ薄膜のみの吸収効果や蛍光励起効果は無視できるとする方法である。これに、下地からの反射電子からの影響を補正

する項として、Reuterによる表面電離の式を加えたものが、Philibert-Tixier-Reuter法である。これはZAF補正法のAとFの値がおおよそ1に近いものである。日本電子内の試料によれば、薄膜定量の結果とZAF法の結果では薄膜定量した結果は、ラザフォードバックスキタリング法（RBS法）で分析した値と非常に近い結果となった。

相対強度 $K_A = \frac{I_A}{I_{100A}}$ とすると

重量濃度 $C_A \approx K_A$

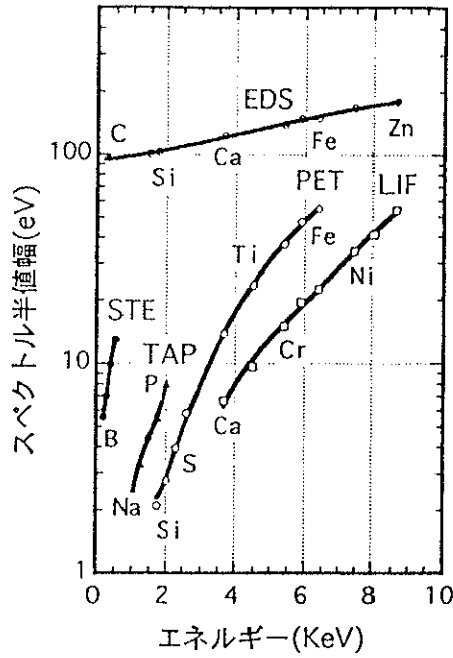
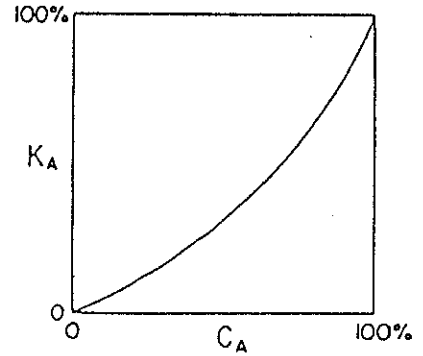


図 5-10 EDSとWDSのエネルギー分解能比較



$$C_A = f(C_A, C_B, \dots) \times K_A$$

$$f(C_A, C_B, \dots)$$

= $g_1(C_A, C_B, \dots)$ 原子番号補正

$\times g_2(C_A, C_B, \dots)$ 吸収補正

$\times g_3(C_A, C_B, \dots)$ 蛍光励起補正

図 5-12 ZAF法の原理

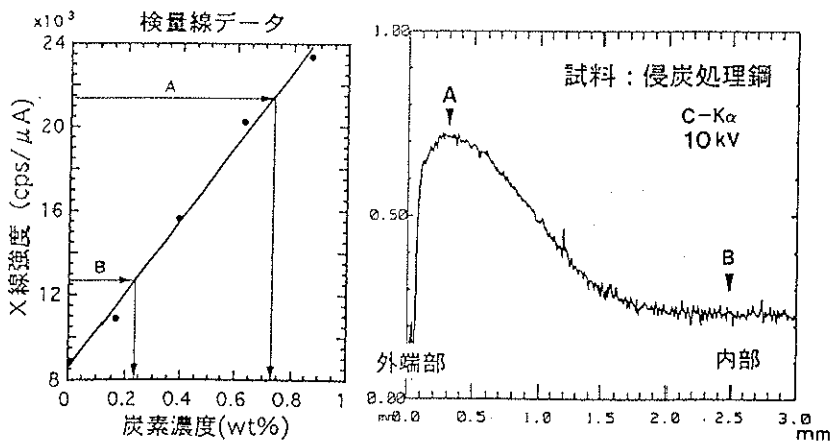


図 5-11 侵炭処理鋼の線分析と検量線による定量化

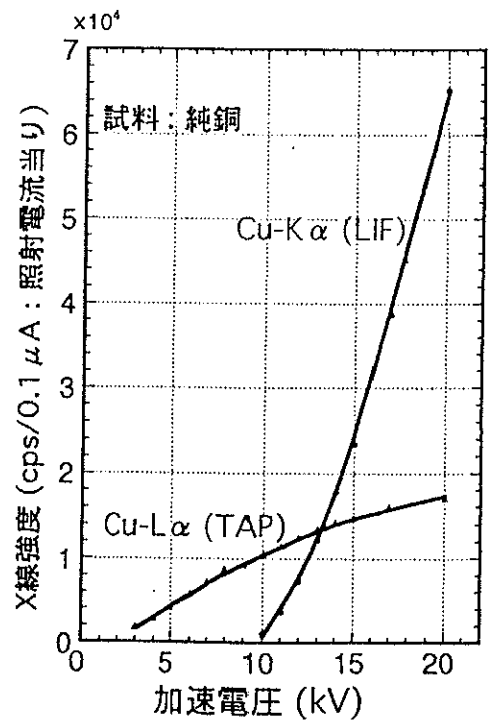


図 5-13 加速電圧に対する強度変化

5.2.2 X線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy ; XPS)

(1) 原理⁹⁰⁾

X線光電子分光法はElectron Spectroscopy for Chemical Analysis ,“ESCA”とも呼ばれる分析機器である。

ある物質を構成する元素のあるエネルギーレベルの束縛エネルギー（ここでは真空レベルを基準）を、これに照射したX線のエネルギーを $h\nu$ 、放出される光電子の運動エネルギーを E_{kin} とすると(1)式の関係

$$h\nu = E_b^v(k) + E_{kin} \quad (5-2-6)$$

（実際にはこれに分光器、試料の仕事関数などの項 ϕ_s が入って $h\nu = E_b^v(k) + E_{kin} + \phi_s$ ）が得られるとされている。

しかし、光電子放出以外に、オージェ電子放出、2次電子放出などがあるため、波動関数的な全エネルギーの変化で表現すると

$$\Psi_{tot}^i(N) \cdot E_{tot}^i(N) \quad \longleftrightarrow \quad \Psi_{tot}^f(N, K) \cdot E_{tot}^f(N, K) \quad (5-2-7)$$

初状態 (initial state)

終状態 (final state)

で示される。ただし $\Psi_{tot}^i(N)$ は全エネルギー $E_{tot}^i(N)$ に相当する初状態のN電子の波動関数、 $\Psi_{tot}^f(N, K)$ は全エネルギー $E_{tot}^f(N, K)$ に相当するK番目の終状態のN電子の波動関数である。このようなエネルギー変化により固体表面のX線光電子スペクトル発生は図 5-14a, bのように示される。

(2) 装置

装置は電子線測定という原則、放出される電子の運動エネルギーから平均的情報の測定範囲が極表面という条件から超高真空 (10^{-10} Torr)装置として組みあげられる。

XPSに用いられる励起源は表 5-3のようであるが、Mg K_{α} 、Al K_{α} (単色化したもの) が多く用いられる。

		eV		eV
紫外	He 1	21. 22	He 2	40. 81
	Ne 1	16. 67	Ne 2	26. 81
X線		16. 85		26. 91
	H Lyman α	10. 20		
	Y M ζ	132. 3		
	Zr M ζ	151. 4		
	Na K α	1041. 0		
	Mg K α	1253. 6		
	Al K α	1486. 6		
	Si K α	1739. 4		
	Zr L α	2042. 4		
	Ag L α	2984. 2		
	Ti K α_1	4511		
	Cr K α_1	5415		
Cu K α_1	8048			

表 5-3 光電子分光に用いられる光源

X線強度を増すために大電流の回転陰極型X線源の応用、その他計測システムの高感度化など色々試みられている。エネルギー分析器の多くは現在半円または円筒型の静電阻止電位エネルギー分析器を採用しているため、特徴的な形となっている。

(3) スペクトル

XPSのスペクトルは図 5-14a, bの例に示した過程で各電子固有の束縛エネルギーを持って各元素から出現する。励起源のX線のエネルギーからこの束縛エネルギーを差し引き、分光器などの仕事関数の補正が入れば、放出される電子の

運動エネルギーとなるわけである。このほかにX線励起オージェ電子スペクトルが各エネルギーの所に出現し、その各々のスペクトルが構造を持っている。

(a) 内殻レベル

光電子スペクトルの内殻レベルのスペクトルはj-jカップリングで分裂している場合があり、その強度比はほぼ $(2j+1)$ で与えられる。スペクトル線の強度については後の定量の項で述べる。

ピーク幅はスペクトル線がガウス型とすれば半値幅を ΔE とすると

$$\Delta E = (\Delta E_n^2 + \Delta E_p^2 + \Delta E_s^2)^{1/2} \quad (5-2-8)$$

ただし ΔE_n は内殻レベルのスペクトル幅、 ΔE_p はX線幅、 ΔE_s は分光器の分解能である。スペクトルとしてはオージェ遷移、その他化学シフト、帯電などで幅広いピークを与える。

(b) 最外殻レベル

価電子帯は絶縁物質か電気伝導体かによるバンドギャップの存在で、その出現の様子が異なる。その半値幅は内殻レベルのスペクトル線より広い。

(c) オージェシ리즈

図 5-17bに示した過程でオージェピークが出現するが、使用するX線のエネルギーにより束縛のエネルギーが異なるが、運動エネルギーは当然一定である。

(4) スペクトルからの情報

XPS ではスペクトルからの情報で物質情報を得るわけであるが、それらのなかで代表的なものについて以下に説明する。

(5) 内殻レベルの化学シフト

XPSの内殻レベルのスペクトルには、しばしば化学シフトが観察される。すなわち不当価な原子で酸化数が異なる場合、存在する周辺分子が異なる場合、格子内位置が異なる場合などではcharge potential modelに基づく(5-2-9)の

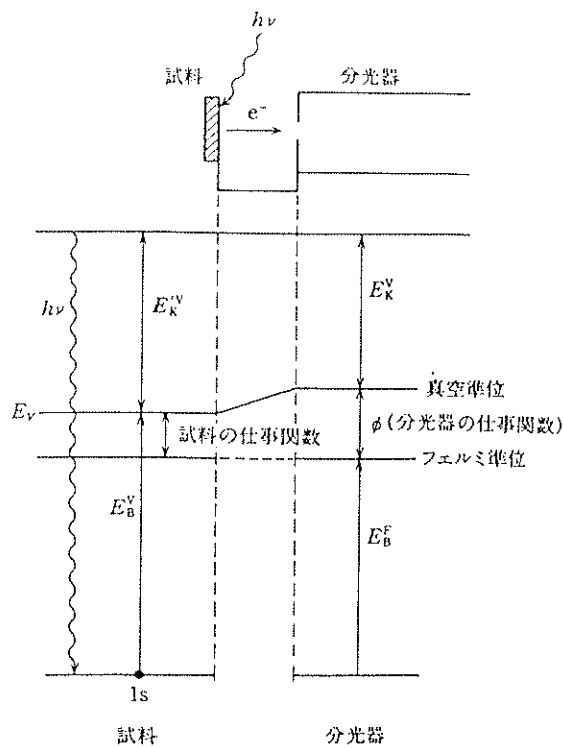


図 5-14a 試料から放出される光電子の運動エネルギーと束縛エネルギーの関係。試料と分光器との間のエネルギー基準をフェルミ単位にとるため、試料から飛び出した光電子は分光器内で運動エネルギー E_k^V として測定される（上つき V はエネルギー基準として真空準位を、上つき F はフェルミ単位をとっていることを示す）。束縛エネルギー（固体では通常フェルミ準位を基準とする） E_b^F は、X 線のエネルギー $h\nu$ から光電子の運動エネルギー（通常真空準位を基準として測定される） E_k^V と分光器の仕事関数 ϕ を差し引いて求められる。

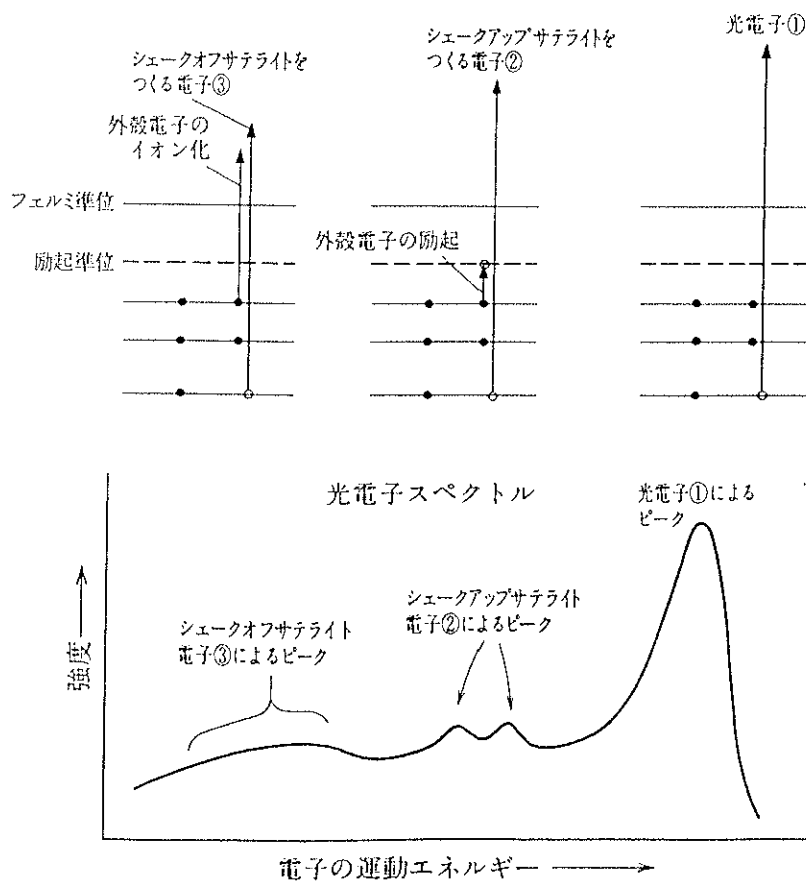


図 5-14b 光電子放出に伴う外殻電子の励起と、それによって光電子スペクトルに現れるサテライトの模式図

式でその状態が説明されることが多い。

$$E_i = E_i^0 + kq_i + \sum q_j / r_{ij} \quad (5-2-9)$$

E_i は原子*i*のある内殻レベルの束縛エネルギー、 E_i^0 は標準エネルギー、 q_i は原子*i*の電荷、 $\sum q_j / r_{ij}$ は周辺の点電荷*j*の合量、 r は平均価電子半径である。これらの化学シフトに関する式は緩衝効果を含まないなど単純化するための仮定が含まれていることもあるので必ずしも実際とは一致しないが、図 5-15に酸化物についての例を、表5-4に有機物のC1sについての例を示しておく。Cにハロゲンが直接結合している構造か、 $=C=O$ 構造を持っているか、などでシフトがかなり異なる。

(6) 価電子帯構造

物質の電子構造、特に帯構造の研究に有効で絶縁体や伝導体の遷移密度の変化などが測定できる。

(7) オージェ化学シフトと形状

XPSスペクトル中に見られるX線励起オージェスペクトルにおいても表5-4の例に示すように化学シフトが観測される。オージェ化学シフトは原子内、原子外緩和エネルギーに関連し、いわゆるオージェパラメーターとして状態分析の一つの指針となる。図 5-16にWagerらによるオージェパラメーターの例を示す。オージェ電子放出過程の最終レベルが価電子帯とかかわる場合には同一元素でも化合物ごとにそのプロファイルは図 5-17の例に示すように変わる。

(8) X線サテライト、ゴースト

XPSスペクトルの観察で励起源のX線、例えばAl K_{α} が単色化されていない場合には $K_{\alpha 3\alpha 4}$ によるサテライトピークが約10 eV高運動エネルギー側にかかなり明確に出現することは、よく知られている。もちろんターゲット中に不純物が含まれたりすると、それに励起されたXPSもゴーストとして出現する。

(9) 多重項分裂

価電子帯に不対電子を持つ化合物が、内殻レベルにピーク分裂を起こす。例としてMn²⁺イオンの3sレベルの場合は、5個の3d電子は全て平行スピンの不対電子 (⁶s) である。3s電子が放出された後、不対電子が存在し、そのスピンの3d電子のそれと平行 (終状態⁵s) なら、交換反応が起こって生じる。全スピンをsとすると、その分裂した3s相互の強度比は

$$\{I(s+1/2)\} / \{I(s-1/2)\} = (s+1) / s \quad (5-2-10)$$

で示される。Mn²⁺中の3sについては(5/2+1)/5×2=1.4である。そしてそのエネルギー差は6.5 eVであるが、表5-5の例に示すように緩和効果、その他諸々でその値はかなり異なる。

化合物	殻	Δε (eV)	化合物	殻	Δε (eV)
CrF ₃	3s	4.2	FeF ₂	3s	6.0
CrCl ₃	3s	3.9	FeCl ₂	3s	5.6
CrBr ₃	3s	3.1	FeBr ₂	3s	4.2
Cr ₂ O ₃	3s	4.1	FeS	3s	6.5
Cr ₂ S ₃	3s	3.2	FeF ₃	3s	6.5
K ₃ Cr(SCN) ₆	3s	<0.3	FeCl ₃	3s	5.3
K ₃ Cr(CN) ₆	3s	<0.3	FeBr ₃	3s	3.0
MnF ₂	3s	6.3	Fe ₂ O ₃	3s	7.3
MnCl ₂	3s	6.0	K ₃ FeF ₆	3s	6.7
MnBr ₂	3s	4.5	Na ₃ FeF ₆	3s	7.0
MnO	3s	5.5	K ₄ Fe(CN) ₆	3s	<0.3
MnS	3s	5.3	CoF ₃	3s	5.3
Mn ₂ O ₃	3s	5.4	K ₃ Co(C ₂ O ₄) ₃	3s	<0.3
MnN	3s	5.5	K ₃ Co(CN) ₆	3s	<0.3
MnF ₃	3s	5.6			

表5-5 各種化合物のエネルギー差(3sのΔε)

(10) シェークアップサテライ

内殻の電子が光イオン化されて、外殻の電子がその急激なポテンシャル変化に追従できずに原子から振り出されてイオン化してしまう。これをシェークオ

フという。一方シェークアップは完全にイオン化されるのではなく、原子の空いた軌道に捕えられた状態で励起されることを言う。シェークアップサテライトは図 5-18a, bに示すようにCuO、Cu²⁺化合物 (3d9) に現われ、従来図に示すように電荷移動によるものと言われ、不対電子を持つ遷移金属化合物では強いシェークアップサテライトが出現し、不対電子数や配位子の種類に応じて強度やエネルギーが変化する。

その他

(11) 金属の場合

Fermiレベル直上に1電子程度のレベルに空孔が存在し、それがシェークアップ状態の励起につながる。そして低運動エネルギー側に尾を引いたピークを与える。Fermiレベルの状態密度が高いほどこの傾向が見られる。

(12) 角度効果

XPSにおける取出し角度に対する効果としては (1) 表面感度の増大すなわち電子の透過距離の増加によりシグナル強度を測る、(2) X-ray photoelectron diffraction (XPED) で単結晶中の原子の種類と配置の決定への応用がある。

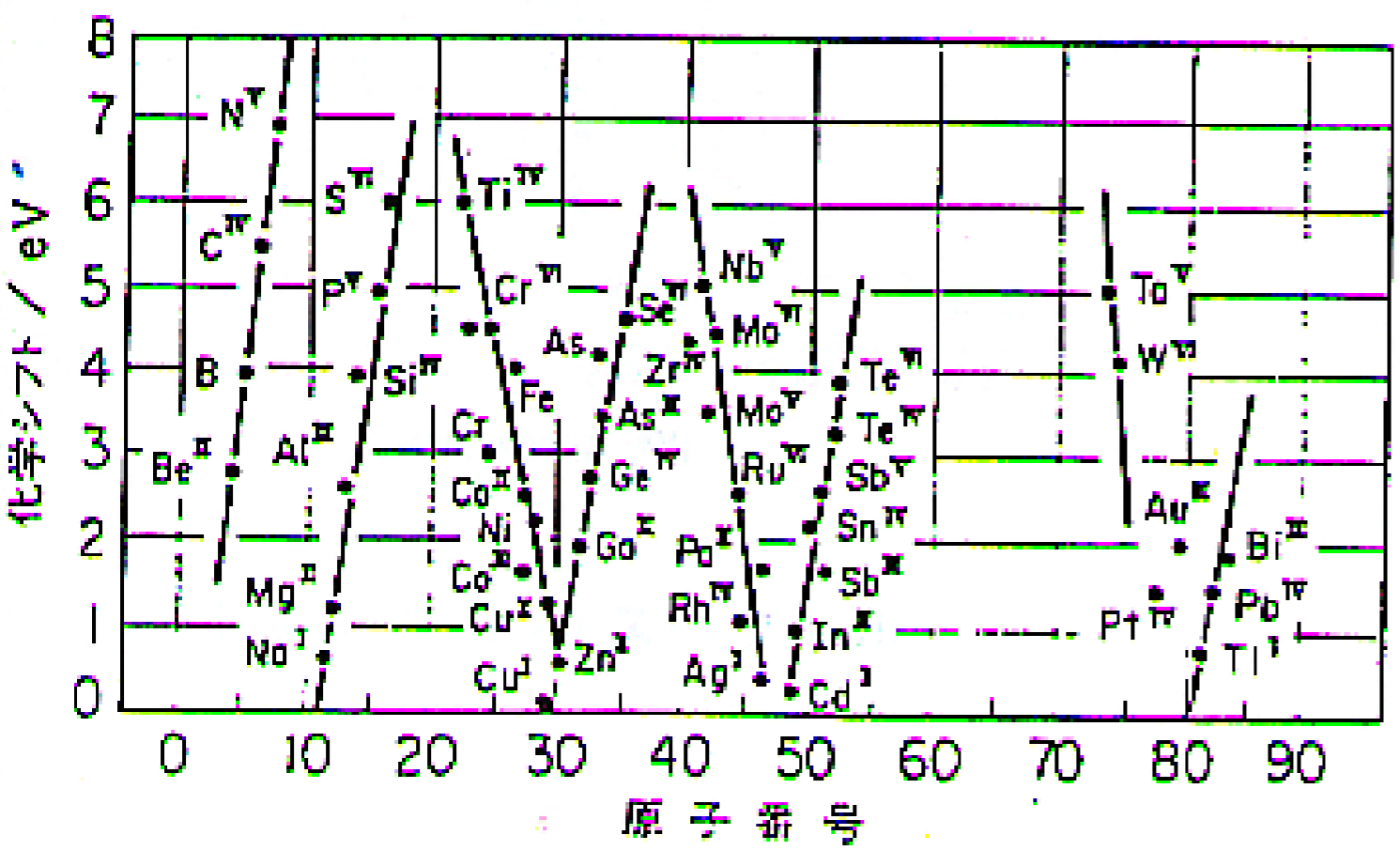


図 5-15 酸化物の化学シフトと原子番号の関係

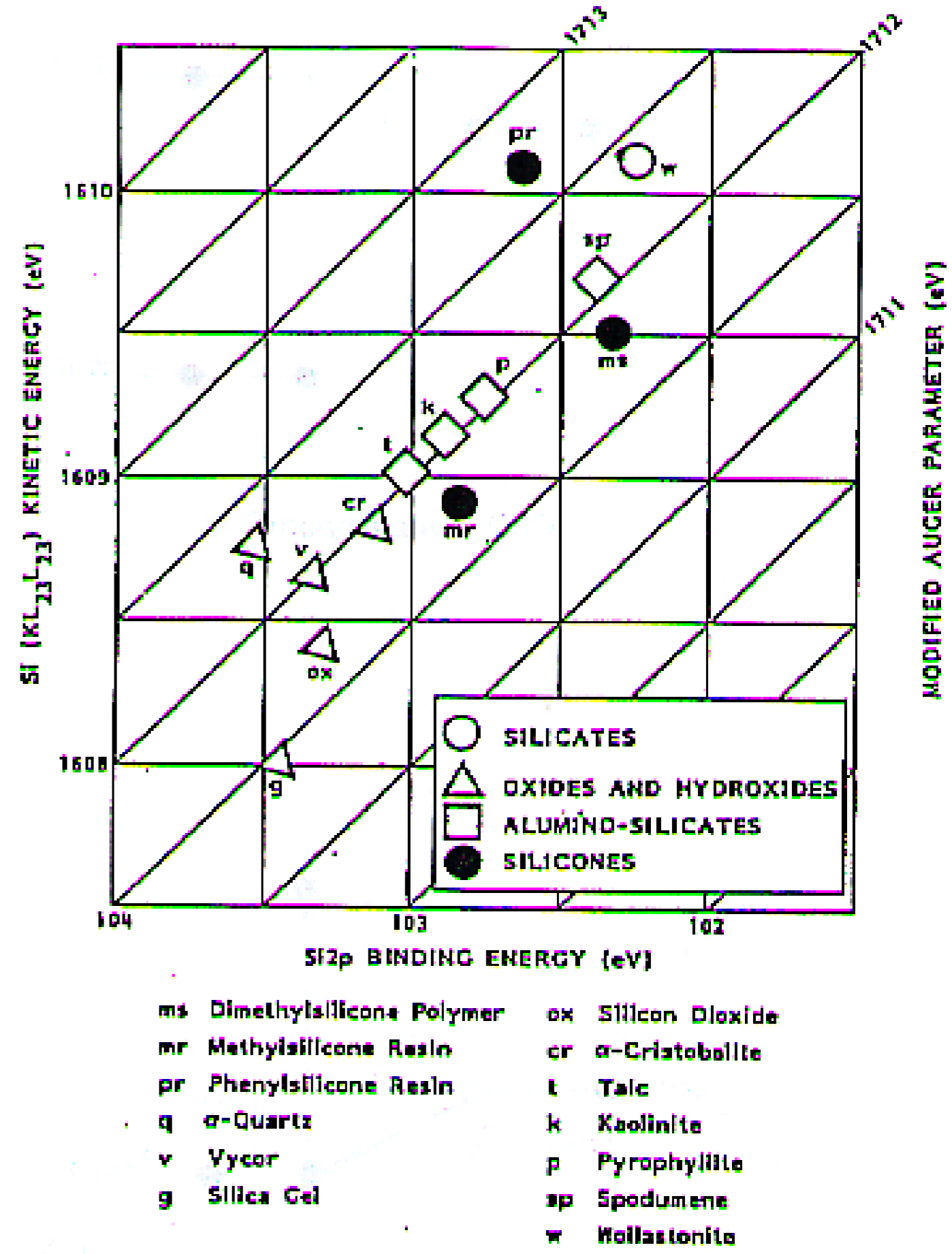
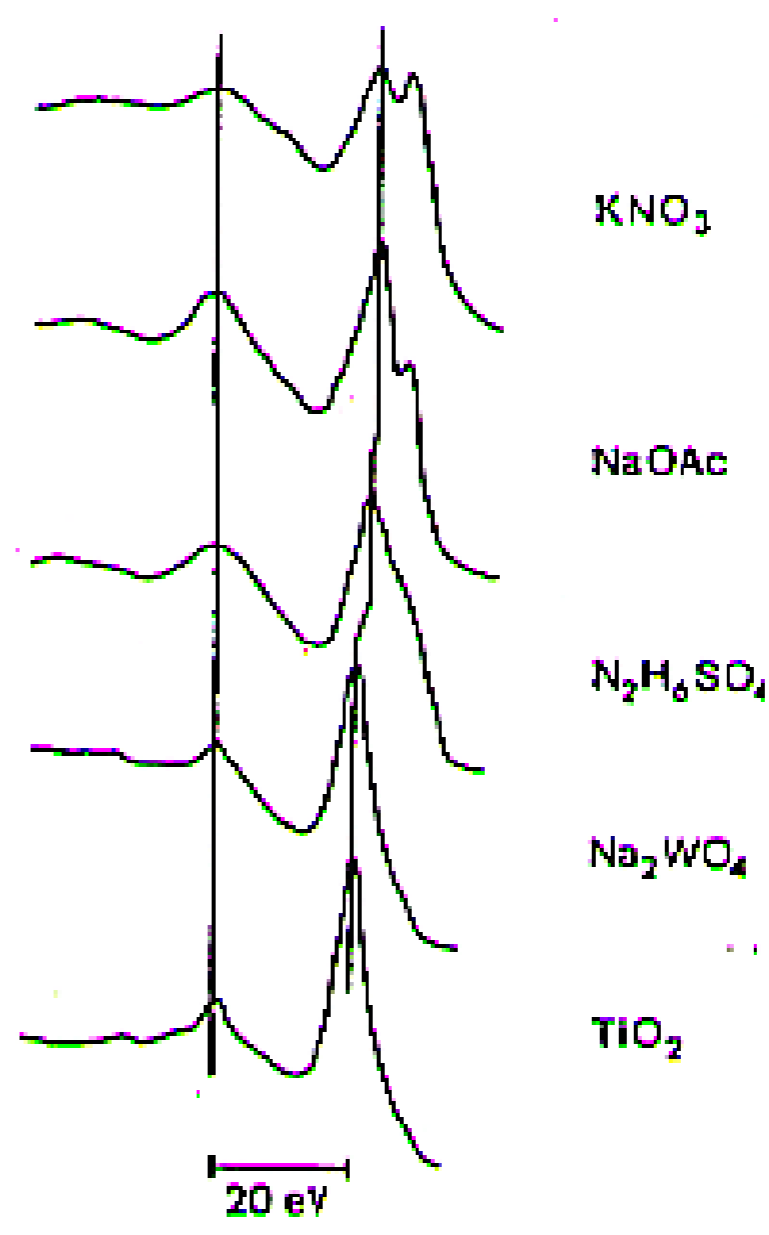


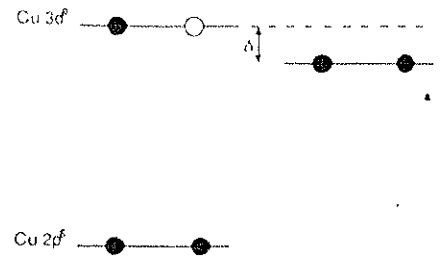
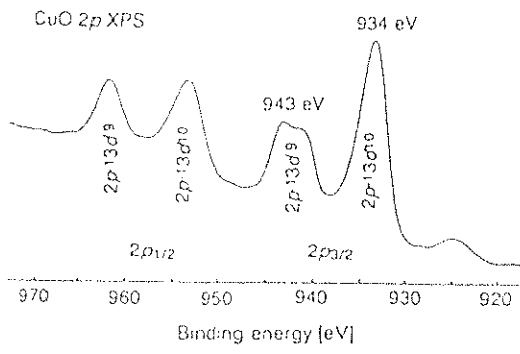
図 5-16 オージェパラメータの例

表 5-4 有機化合物の c 1s でみられた化学シフトの例

Binding type	Shift relative to C-C (eV)
F F	
-C-C-	-7.9
F F	
Cl H	
-C-C-	-1.2
H H	
<chem>CC(=O)O</chem>	
-C-O-	-4.1
<chem>CC(=O)OC</chem>	
-C-O-C-	-1.6
<chem>c1ccc(cc1)OC(=O)Oc2ccccc2</chem>	
-C-O-C-	-5.8
-C-O-C-O-C-	
-C-O-C-O-C-	-3.0

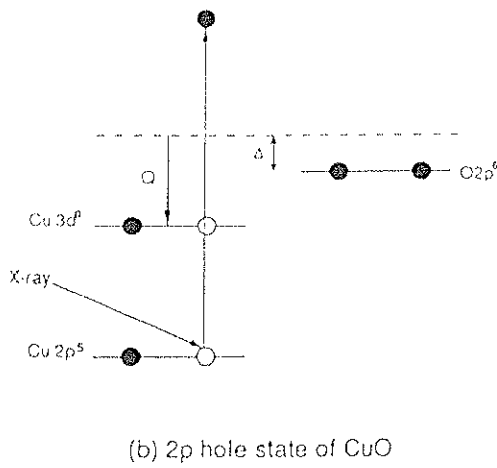


63 図 5-17 線励起オージェプロファイル(0 KLL)の例

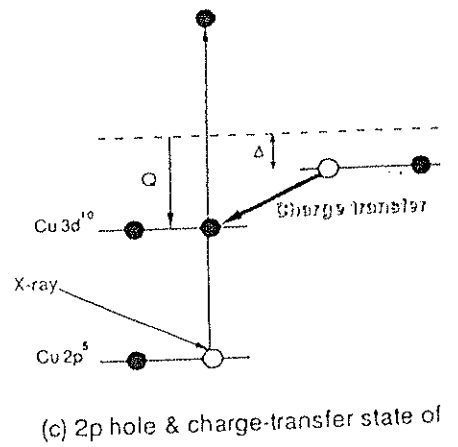


(a) Ground state of CuO

図 5-18a CuO の 2p スペクトル



(b) 2p hole state of CuO



(c) 2p hole & charge-transfer state of

図 5-18b CuO のシェークアップサテライト出現の説明図

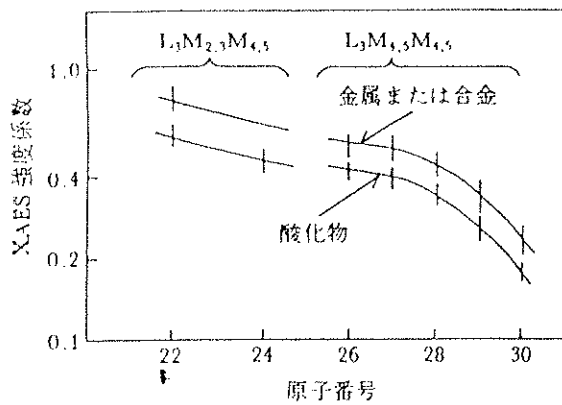


図 5-19 XAES 強度係数の例

(5) 定量⁹³⁾⁹⁴⁾⁹⁵⁾

XPSによる定量は分析はAESによる定量分析と比較して、原理的に励起過程で干渉する電子の数が少なく簡単であると言われている。

XPSによる定量では機器分析である以上標準物質、標準試料が必要不可欠である。束縛エネルギー決定のための標準物質はともかく、定量のための標準試料群の調整として表面数10 nmの規制は、特殊な場合を除いて困難か不可能である。そのため定量的なデータを得るには、ある特定の表面状態を規制できる一連の標準試料群を得ることができれば、検量線を作成することができる。または

(5-2-11) の式を応用して安定な標準物質を使用して相対感度係数など補正係数を一定の測定条件で求めて、実際の試料測定も当然同一条件で測定し定量分析を行う。しかし測定試料中の元素の種類、量が常に変化する場合においては理論的、実験的に得られた光イオン化断面積、装置関数、電子の透過距離などのパラメーターを、X線の固体中における平均自由行程は電子線に比較して数桁大きく、電子線の透過する範囲での減衰は無視できるなどの2~3の仮定のもとで、次の(5-2-11)式およびその誘導式に代入して使用するのが便利である。

$$dN_i^I = kI_0 [1 + (\beta_i^I/2) \{ (3/2) \sin^2 \alpha - 1 \}] \sigma_i^I Q_i^I n_i (R/\sin \theta) \exp \{ -z / (\lambda_i^I \sin \theta) \} dz$$

(5-2-11)

ただしdNは表面下zのところdzの厚さから脱出してくる電子数、 n_i はi元素の単位体積あたりの数、 σ_i^I はi原子I殻からの電子の光イオン化断面積、 λ_i^I はi元素I殻からの電子の平均自由行程、 Q_i^I はi元素I殻からの電子に対する検出系を含んだ分光器関数、Rは表面粗さ係数、kは装置の幾何学的配置に関する定数、 I_0 はX線束、 β_i^I はi元素Iからの電子の角度分布関数におけるasymmetry parameter (表5-6)である。

原子番号	β	原子番号	β	原子番号	β	原子番号	β
2p 5	0.38	3d 25	0.83	4d 40	1.16	5p 50	1.71

	10	0.69		30	0.98		45	1.23		55	1.71
	15	1.09		35	1.10		50	1.28		60	1.73
	20	1.35		40	1.16		55	1.32		65	1.73
	25	1.46		45	1.20		60	1.33		70	1.73
	30	1.40		50	1.20		65	1.33		75	1.73
				55	1.14		70	1.31		80	1.72
3p	15	1.05		60	0.97		75	1.26		85	1.72
	20	1.28		65	0.62		80	1.23		90	1.71
	25	1.43					85	1.16		95	1.70
	30	1.52	4p	35	1.59		90	1.06		100	1.69
	35	1.58		40	1.63		95	0.91			
	40	1.61		45	1.67		100	0.69	5d	75	1.35
	45	1.61		50	1.69					80	1.35
	50	1.58		55	1.70	4f	60	1.02		85	1.35
	55	1.48		60	1.70		65	1.04		90	1.34
	60	1.19		65	1.69		70	1.05		95	1.32
				70	1.68		75	1.04		100	1.31
				75	1.65		80	1.03			
				80	1.62		85	1.00	6p	85	1.74
				85	1.56		90	0.95		90	1.74
				90	1.47		95	0.89		95	1.74
				95	1.33		100	0.81		100	1.73
				100	0.99						

表5-6 AlK α 線の(238.18aj(1486.6 eV))に対するasymmetry parameter(β)

装置関数以外のこれらの値の多くは、理論的にある程度まで与えられているので、それらを有効に利用できる。またこれらのパラメーターを原子番号の関数として定量計算を単純化した方法もある。またXPSスペクトルと同時に測定が可能な X-ray excite Auger electron spectra(XAES)を定量に応用する場合には図 5-19のようにAuger factorを前もって求めておいて使用すると便利である。しかしこれらのパラメーターの寄与率は物質によってかなり異なるので、最終的には実際に実験において決めていくしかない。

5.2.3 原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy; AFM)

表面を「みる」という行為はSTM、AFMによって大きく変わった。

AFMは、SPM（走査型プローブ顕微鏡）の一つであり、探針とサンプル間に働く力を測定して画像化する顕微鏡である。ここではコンタクト・モードAFMについて説明する(図 5-20a, b)。探針をつけたカンチレバーをサンプルに近づけると、ファンデルワールス力や斥力によってカンチレバーがたわみ、変位する。コンタクト・モードAFMでは、カンチレバーの先端部にレーザー光をあて、その反射光の位置を感知することによって、カンチレバーの変位を検出する。

検出されるカンチレバーの変位は作用する力を表しており、その変位（すなわち力）を一定に維持するために、フィードバックによりサンプルを乗せたピエゾ素子のZ軸を上下動させる。また、同時にX、Y方向にもピエゾ素子をラスタースキャンし、これらのX、Y、Z軸のコントロール信号をもとに3次元の表面像を描くことができる。

コンタクト・モードAFMの特徴

- ・探針がサンプル表面に接触する。
- ・カンチレバーが表面の凹凸に直接応答して変位する。
- ・その変位を“光てこ”の手法により測定する。
- ・弱い力（1～100 nN、ただし1nN程度の力は液中で実現）を制御する。
- ・各種のサンプル表面で高分解能像が得られる。

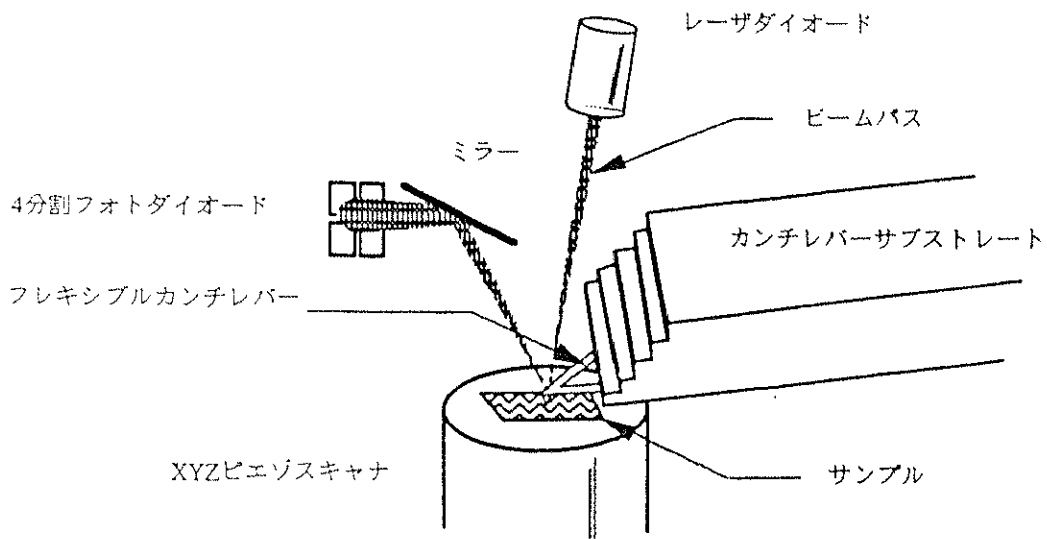


図 5-20a AFM の原理図

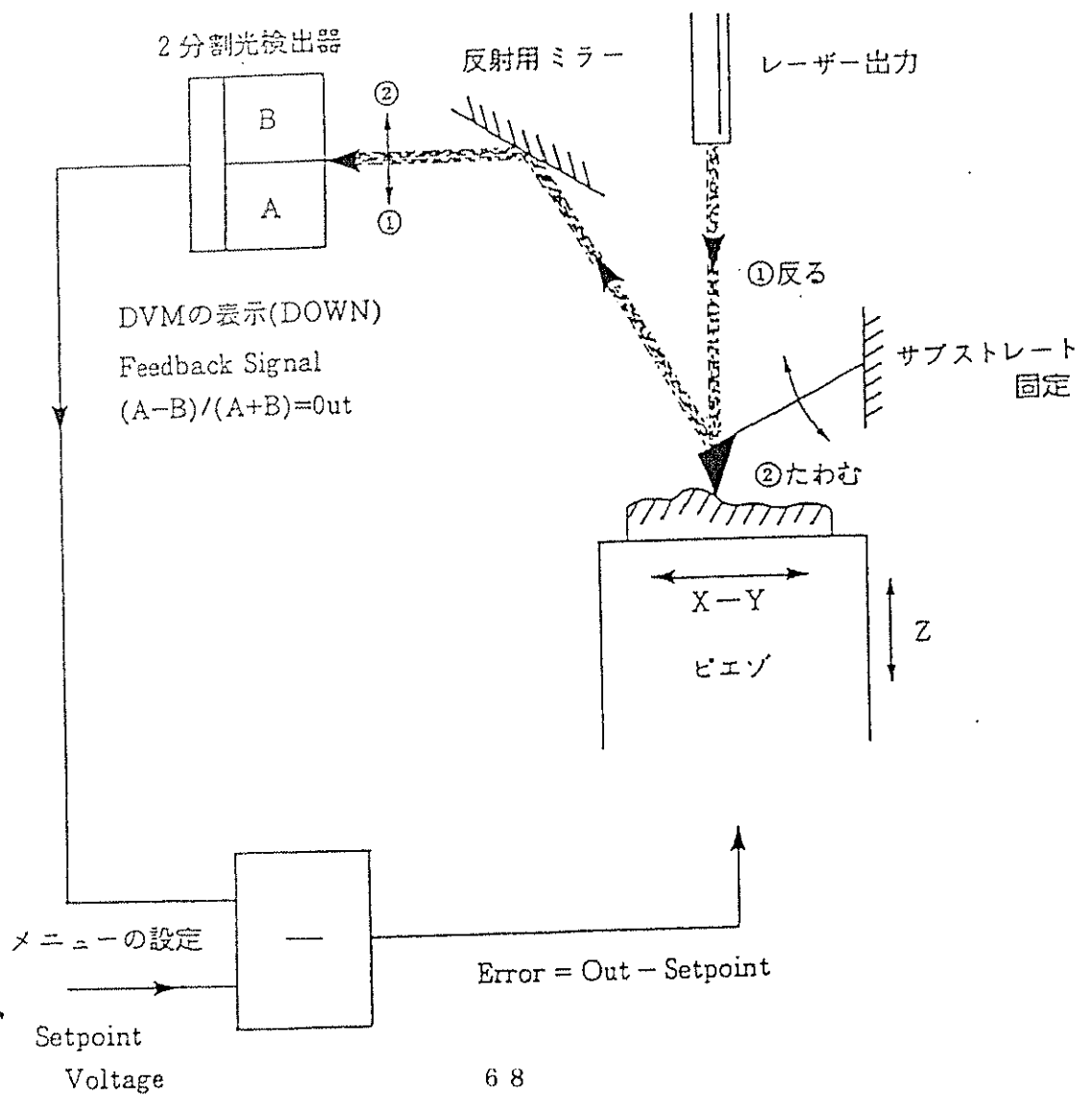


図 5-20b AFM のダイアグラム

参考文献

- 1) A. K. Kulkarni, K. H. Schulz, T.-S. Lim and M. Khan, *Thin Solid Films* 308-309(1997)1.
- 2) A. N. H. Al-Ajili, S. C. bayliss, *Thin Solid Films* 305(1997)116.
- 3) Wu Lu, Hao-Ying Shen, Nihg Gu, Jin-Hee Lee, Chul-Soon Park and Yu Wei, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34(1995)L1664.
- 4) SngSuk Lee, Sangjun Oh, Doohoon Goo and Dojun Youm, *Thin Solid Films* 258(1995)299.
- 5) Yiyuan Xie, Fengchi Yuan, Binji Cheng, Jiping Chen, Guoweng Yang, Bingxin Cui and Xiao-Gang Wang, *Physica C* 231(1994)300.
- 6) T. Yoshitake, H. Tsuge, T. Inui and S. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33(1994)L1156.
- 7) Daniel M. Giaquinta and Hans-Conrad zur Loye, *Chem. Mater.* 6(1994)365.
- 8) T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata, K. Hayashi, K. Kamigaki and H. Terauchi, *Phys. Rev. Lett* 65(1990)2684.
- 9) T. W. Kim, Y. S. Yoon, S. S. yom and C. O. Kim, *Appl. Surf. Sci.* 90(1995)75.
- 10) T. Sonogawa, C. Grigoriu, K. Masugata, K. Yatsui, Y. Shimotori, S. Furuuchi and H. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* 69(1996)2193.
- 11) I. Kobayashi, Y. Wakao, K. Tominaga and M. Okada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33(1994)4680.
- 12) M. S. Tsai, S. C. Sun and T. Y. Tseng, *J. Appl. Phys.* 82(1997)3482.
- 13) T. Kawahara, M. Yamamuka, A. Yuuki and K. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34(1995)5077.
- 14) H. Ichinose, Y. Shiwa and M. Nagata, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33(1994)5903.

- 15) Y. S. Yoon, S. S. Yom, T. W. Kim, D. U. Lee and C. O. Kim, *Appl. Surf. Sci.* 93(1996)285.
- 16) S. K. Mishra and Dhananjai Pandey, *Appl. Phys. Lett.* 69(1996)1707.
- 17) S. Nakamura, M. Seno and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32(1993)L8.
- 18) Y. Liu and R. O. Claus, *J. Am. Chem. Soc.* 119(1997)5273.
- 19) Y. Kasukabe, S. Takeda, Y. Fujino and Y. Yamada, *J. Vac. Sci. Technol.* A15(1997)1848.
- 20) M. Sasase, K. Miyake, I. Takano and S. Isobe, *Thin Solid Films* 269(1995)36.
- 21) F. Zhang, Z. Zheng, X. Ding, Y. Mao, Y. Chen, Z. Zhou, S. Yang and X. Liu, *J. Vac. Sci. Technol.* A15(1997)1824.
- 22) H. Wengenmair, J. W. Gerlach, U. Preckwinkel, B. Stritzker and B. Rauschenbach, *Appl. Surf. Sci.* 99(1996)313.
- 23) S. -H. Kim, Ig-H. Kim and Ki-S. Kim, *J. Vac. Sci. Technol.* A15(1997)307.
- 24) E. Gogolides, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36(1997)2435.
- 25) H. J. Frenck, W. Kulisch, M. Kuhr and R. Kassing, *Thin Solid Films* 201(1991)327.
- 26) S. M. Gates, *Chem. Rev.* 96(1996)1519.
- 27) H. J. Hovel, *Electrochemical Society.*
- 28) M. H. Suhail, G. Mohan Rao and S. Mohan, *J. Appl. Phys.* 71(1992)1421.
- 29) J. Aarik, A. Aidla, A. -A. Kiisler, T. Uustare and V. Sammelselg, *Thin Solid Films* 305(1997)270.
- 30) S. J. Garrett, V. P. Holbert, P. C. Stair and E. Weitz, *J. Chem. Phys.* 100(1994)4626.

- 31) M. Hanabusa, *Thin Solid Films* 218(1992)144.
- 32) Y. Takahashi, K. Ysuda and K. Sugiyama, *J. Chem. Soc. Faraday Trans* 77(1981)1051.
- 33) N. Laidani, A. Miotello and J. Perriere, *Appl. Surf. Sci.* 99(1996)273.
- 34) V. N. Apakina, A. L. Karuzskii, Y. A. Mityagin, V. N. Murzin, A. V. Perestoonin, A. V. Tsikunov, N. A. Volchkov and B. G. Zhurkin, 109(1997)335.
- 35) T. Ikeda, Y. Kawate and Y. Hirai, *J. Vac. Sci. Technol.* A4(1990)3168.
- 36) G. P. Burns, *J. Appl. Phys.*, 65(1989)2095.
- 37) R. J. H. Clark, *The Chemistry of titanium and Vanadium*, Elsevier, Amsterdam, 1968, Chap. 9.
- 38) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigashi, T. Watanabe, *Nature* 388(1997)431.
- 39) H. Nozoye, N. Nishijima and H. Sato, *Appl. Phys. Lett.*, 54(1989)231.
- 40) F. Imai, K. Kunimori, T. Manabe, T. Kumagai and H. Nozoye, *Thin Solid Films* 310(1997)184.
- 41) H. Luth, *Surf. Sci.* 299/300(1994)867.
- 42) H. F. Wong, D. L. Green, T. Y. Liu, D. G. Lishan, M. Bellis, E. L. Hu, P. M. Petroff, P. O. Holtz and J. L. Mrz, *J. Vac. Sci. Technol.* B6(1998)1906.
- 43) D. -F. Cui, H. -S. Wang, Z. -H. chen, Y. -L. Zhou, H. -B. Lu, G. -Z. Yang, K. Ma, H. Chen, L. Li, W. Liu and Y. Zhang, *J. Vac. Sci. Technol.* A15(1997)275.
- 44) F. Briones and A. Ruiz, *J. Crystal Growth* 111(1991)194.
- 45) T. Martin, C. R. Whitehouse and P. A. Lane, *J. Crystal Growth* 107(1991)969.
- 46) R. -M. Lin and S. -C. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36(1997)984.
- 47) H. Yamamoto, M. Naito and H. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36(1997)L341.

- 48) M. H. Suhail, G. M. Rao and S. Mohan, *J. Appl. Phys.* 71(1992)1421.
- 49) T. Aoki, K. Maki, Q. Tang, Y. Kumagai and S. Matsumoto, *J. Vac. Sci. Technol.* A15(1997)2485.
- 50) A. Kinbara, E. Kusano and S. Baba, *J. Vac. Sci. Technol.* A10(1992)1483.
- 51) H. Koimuma, N. Kanda, J. Nishino, A. Ohtomo, H. Kubota, M. Kawasaki and M. Yoshimoto, *Appl. Surf. Sci.* 109/110(1997)514.
- 52) N. Shu, A. Kumar, M. R. Alam, H. L. Chan and Q. You, *Appl. Surf. Sci.* 109/110(1997)366.
- 53) K. Bierleutgeb and S. Proyer, *Appl. Surf. Sci.* 109/110(1997)331.
- 54) W. -T. Lin, L. -C. Meng, G. -J. Chen and H. -S. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 66(1995)2066.
- 55) M. Yokozawa, H. Isawa and I. Tearamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 7(1968)96.
- 56) M. Ritala, M. Leskela, M. arkku Leskela, L. Niinisto and P. Haussalo, *Chem. Mater.*, 5(1993)1174.
- 57) H. L. M. Chang, H. You, J. Guo and D. J. Lam, *Appl. Surf. Sci.* 48/49(1991)12.
- 58) H. Yamaguchi, O. -Y. Lesaicherre, T. Sakuma, Y. Miyasaka, A. Ishitani and M. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32(1993)4069.
- 59) T. Kawahara, M. Yamamuka, T. Makita, K. Tsutahara, A. Yuuki, K. Ono and Y. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33(1994)5897.
- 60) S. Kaneko, M. Tanaka, K. Masu, K. Tsubouchi and N. Mikoshiba, *J. crystal Growth* 115(1991)643.
- 61) 赤石和夫, 窯業協会誌 95(1987)11.
- 62) A. Yuuki, Y. Matsui and K. Tachibana, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28(1989)212.
- 63) H. Harima, H. Ohnishi, K. Hanaoka, K. Tachibana, M. Kobayashi and

- S. Hoshinouchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29(1990)1932.
- 64) T. Suntola, *Thin Solid Films* 216(1992)84.
- 65) S. M. George, A. W. Ott and J. W. Klaus, *J. Phys. Chem.* 100(1996)13121.
- 66) M. Ritala and M. Leskela, *Thin Solid Films* 225(1993)288.
- 67) M. Ritala, H. Saloniemi, M. Leskela, T. Prohaska, G. Friedbacher and M. Grasserbauer, *Thin Solid Films* 286(1996)54.
- 68) K. A. Vorotilov, E. V. Orlova and V. I. Petrovsky, *Thin Solid Films* 207(1992)180.
- 69) T. Yoko, A. Yuasa, K. Kamiya and S. Sakka, *J. Electrochem. Soc.* 138(1991)2279.
- 70) T. Hashimoto, H. Koinuma and K. Kishino, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30(1991)1685.
- 71) F. Imai, K. Kunimori and H. Nozoye, *J. Vac. Sci. Technol.* A13(1995)2508.
- 72) S. Watanabe and H. Nozoye, *Appl. Surf. Sci.* 130-132(1998)822.
- 73) S. Watanabe, K. Katsura and H. Nozoye, *Jpn. J. Appl. Phys.* January 15(1999).
- 74) S. Watanabe and H. Nozoye, *Appl. Surf. Sci.* 113/114(1997)618.
- 75) 金原, 藤原英夫, 薄膜 裳華房 1979.
- 76) 東京大学物性研究所編, 物性科学事典 東京書籍 1996.
- 77) 今井文一: 筑波大学大学院工学研究科博士論文 1995. 3.
- 78) H. Nozoye, N. Nishimiya and H. Satio, *Appl. Phys. Lett.* 54(1989)231.
- 79) D. D. Berkley, B. R. Johnson, N. Anand, K. M. Beauchamp, L. E. Conroy, A. M. Goldman, J. Maps, K. Mauersberger, M. L. Mecartney, J. Morton, M. Tuominen and Y-J. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 53(1988)1973
- 80) S. Watanabe, M. Kawai and T. Hanada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29(1990) L1111.
- 81) T. Kawai, M. Kanai, H. Tabata and S. Kawai, *Science and Technology of Thin*

- Film Superconductors (Plenum, New York, 1989)P.21.
- 82) A. Gupta and B. W. Hussey, Appl. Phys. Lett. 58(1991)1211.
- 83) P. O' Keeffe, S. Komuro, S. Den, T. Morikawa and Y. Aoyagi, Jpn. J. Appl. Phys. 30(1991)3164.
- 84) J. B. Beck and J. Ruzyllo Thin Solid Films 136(1986)173.
- 85) J. Asmussen, R. Fritz, L. Mahoney, G. Fournier and G. Demaggio Rev. Sci. Instrum. 61(1990)282.
- 86) 今井文一、国森公夫、野副尚一、表面化学 15(1994)36.
- 87) H. Steffen, J. Schwarz, H. Kersten, J. F. Behnke and C. Eggs, Thin Solid Films 283(1996)158.
- 88) Kittel, 固体物理学入門 丸善 1988.
- 89) 堀 輝雄編, 薄膜ハンドブック オーム社 1983.
- 90) 浜野健也編, ファインセラミックスハンドブック 朝倉書店 1984.
- 91) A. E. Bence and Albee "EMPIRICAL CORRECTION FACORS FOR THE ELECTRON MICROANALYSIS OF SILICATES AND OXTDES", J. Geol. 76(1968)382.
- 92) D. M. Poole and P. M. Thomas, J. Inst. Met. 90(1962)228.
- 93) D. Briggs, M. P. Seah, "Practical Surface Analysis by Auger and XPS" 2nd ed. (1990).
- 94) C. D. Wagner, A. Joshi, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 47(1988)283.
- 95) M. F. Ebel, H. Ebel, K. Hirokawa Spectrosc. Acta 37B(1982)461.