

金属表面酸化膜の XPS による定量解析

浅 見 勝 彦

東北大学金属材料研究所 ☎ 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

(1997 年 5 月 22 日受理)

Quantitative XPS Analysis of Surface Oxide Films on Metals and Alloys

Katsuhiko ASAMI

Institute for Materials Research, Tohoku University
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577

(Received May 22, 1997)

This overview article outlines a quantitative XPS analysis method for alloys covered with a homogeneous surface oxide film over which a contaminant carbon layer exists. The thicknesses of the surface oxide film together with the contaminant layer, compositions of the surface film and near interface region of the alloy under the surface film can be determined by this method. Moreover, a method for energy calibration of a spectrometer and a method to determine photoionization crosssections for the quantitative analysis are explained. Examples of the application of the quantitative analysis are the determination of surface compositions of Fe-base alloys under several conditions, sputter-deposited Ta-Mo alloy surfaces after mechanical polishing and immersion in a concentrated HCl solution, and meaning of the film thickness of porous corrosion products. Investigation of the origin of extremely high corrosion resistance of sputter-deposited Cr-valve metal alloys examined by the precise binding energy determination, and a non-destructive depth analysis by the angle-resolved method is also presented.

1. は じ め に

金属や合金表面に厚さが数 nm 以下の酸化皮膜が存在する場合、XPS スペクトルの相対的ピーク積分強度から、金属や合金表面の皮膜の組成や厚さ、合金の場合には皮膜直下の合金組成などに関する知見を非破壊的に得ることができる。しかし、通常、装置に付属しているソフトウェアは測定したスペクトル強度を相対感度因子を用いて組成に変換した値を与えるが、これらの値は、元素は分析範囲内において全て均一に分布しているとする一般的モデルに基づいており、表面皮膜の存在などによる不均一性がある場合には対応していない。そこで、このような場合に対応できる著者らの方法といくつかの応用例を以下に紹介したい。イオンエッチングを用いた深さ分析に関しては表面を著しく変質させ¹⁾、本方法による解析には適さない状態となることが多いため、本解説では省いた。また、一般的な XPS の定量性に関する問

題等に関してはしかるべき解説²⁾を参照されたい。

2. XPS による表面皮膜の定量的分析法

本解説で取り扱うのは一般の普及型 XPS 装置を用いて、金属合金等の表面に数 nm 以下の厚さの皮膜が存在する試料を測定し、光電子スペクトルの相対ピーク積分強度から、合金表面の皮膜組成や厚さ、さらに皮膜直下の合金組成などの知見を得るものである。皮膜の厚さが 10 nm を越えるような場合は、下地に関する情報は得られないが、皮膜の表面近傍の組成を求めることはできる。X 線励起によるオージェ電子スペクトルも光電子スペクトルと同様に扱えるので、銅のように金属状態のスペクトルと第一酸化状態のスペクトルとが分離できない場合にはオージェ電子スペクトルを用いることもできる。

2.1 均一な表面皮膜が存在する場合

Fig. 1 に本解説で扱う金属合金表面に酸化皮膜が存在する場合の表面構造を示す。すなわち、金属合金は厚さ

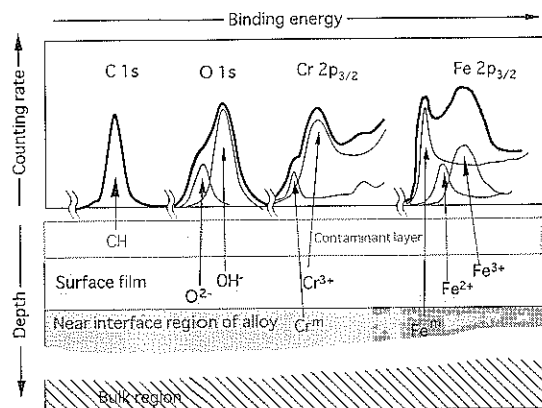


Fig. 1 A surface structure model for calculation of thicknesses of the surface oxide film together with the contaminant layer, compositions of the surface film and near interface region of the alloy under the surface film.

および組成の均一な表面皮膜で覆われ、皮膜はさらにいわゆる汚染炭素層で覆われている。皮膜厚さおよび汚染炭素層厚さは分析範囲内でいずれも一定で、皮膜の組成および分析している深さ内では合金組成も一定であると仮定する。一般に、酸化皮膜直下の界面近傍の合金組成（この部分を以下では下地あるいは下地合金と表現）はバルク組成とは異なっており、これも測定から決定する必要がある。Fig. 1 では Fe-Cr 合金を例に、試料表面構造ならびに得られるスペクトルとの対応関係を示した。すなわち、金属状態のピークは下地合金からのものであり、酸化状態のピークは皮膜構成物質からのものであるとする。また、炭素のスペクトルはすべて汚染層の炭化水素、酸素はすべて皮膜構成成分と考えている。皮膜中には各種の結合状態の酸素が存在するため、O 1s スペクトルのピークの形は試料により様々であるが、Fig. 1 では金属-O-金属なる結合をしている酸素のピーク (OM) と金属-OH なる結合をしている酸素のピーク (OH) とが見られる例を示した。このような表面構造模型を考えた場合の光電子スペクトルの積分強度と皮膜組成、皮膜厚さ、下地組成などに関する方程式は、以下のように表せる³⁻⁶⁾。

表面皮膜中および下地合金の各元素 i, j からの注目している単位の光電子スペクトルのピーク積分強度は、

$$I_i^{\text{ox}} = g_i \sigma_i \Lambda_i (c_i^{\text{ox}} \rho^{\text{ox}} / A_i) (1 - \exp(-t/\Lambda_i)) \exp(-lc/\Lambda_i) \quad (1)$$

$$I_j^{\text{m}} = g_j \sigma_j \Lambda_j (c_j^{\text{m}} \rho^{\text{m}} / A_j) \exp(-t/\Lambda_j) \exp(-lc/\Lambda_j) \quad (2)$$

ここで、上付き記号, ox および m はそれぞれ表面皮膜および下地合金に関する値であることを示す。また、

I = ピーク積分強度; g = 幾何学的因子 (ここでは便宜上、計数効率等の装置感度特性、X線強度などをすべて含めている); σ = 注目しているスペクトルピークに対応する電子の光イオン化断面積; Λ = 光電子有効脱出深度 (= 電子減衰距離 $\times \sin$ (光電子取出し角)); c = 皮膜中あるいは下地合金中の元素の重量分率; ρ = 密度; A = 原子量; t = 皮膜厚さ; lc = 汚染炭素層の厚さである。

また、汚染炭素層からの C 1s ピーク積分強度も同様に

$$I_c^{\text{con}} = g_c \sigma_c \Lambda_c (c_c^{\text{con}} \rho^{\text{con}} / A_c) (1 - \exp(-lc/\Lambda_c)) \quad (3)$$

と表せる。上付きの "con" は汚染炭素層に関する値を示す。(1) および (2) 式の各積分強度の酸素の積分強度に対する比を取り、皮膜中の各元素の重量分率の和は 1 であることと下地合金中の各元素の重量分率の和も 1 であることを考慮してこれらの比を書き換えると、以下の (4) および (5) 式が導かれる。

$$\frac{\sum I_j^{\text{m}} k_j^{\text{m}} \left(\frac{\rho^{\text{ox}}}{\rho^{\text{m}}} \right) \exp(-(lc+t)/\Lambda_j)}{[1 - \exp(-t/\Lambda_i)]} = \frac{\sum I_i^{\text{ox}} k_i^{\text{ox}} \exp(lc/\Lambda_i)}{[1 - \exp(-t/\Lambda_i)]} \quad (4)$$

$$I_c^{\text{con}} k_c \rho^{\text{ox}} / [1 - \exp(-lc/\Lambda_c)] = \frac{\sum I_i^{\text{ox}} k_i^{\text{ox}} \exp(lc/\Lambda_i)}{[1 - \exp(-t/\Lambda_i)]} \quad (5)$$

ここで $k_i^{\text{ox}} = (g_i \sigma_i \Lambda_i A_i) / (g_j \sigma_j \Lambda_j A_j)$ である。汚染炭素中の炭素重量分率と汚染物質の密度との積は $c_c^{\text{con}} \rho^{\text{con}} \approx 1$ として省略した。 g は一般的には、光電子の運動エネルギーの関数であり、分光器や分光モードによって異なる。光電子脱出深度 (光電子強度減衰距離) としては種々の実験値や理論値が報告されているが、AlK α 線や MgK α 線を励起源とする通常の XPS で扱うエネルギーの範囲では、ごく近似的に電子の運動エネルギー E_k のみの関数として扱え、ほぼ E_k の 0.5 乗に比例する⁷⁾ として計算することにする。原子サイズと E_k を用いた表現⁸⁾ や理論的計算値も報告されているので⁹⁾、それらを用いることもできるが、いずれにしても強度比から組成比を求める方法ではどの方法で求めた脱出深度を用いても結果は大差ない¹⁰⁾。

ρ^{ox} および ρ^{m} として適当な値を仮定すれば、(4) 式と (5) 式における未知数は lc と t のみとなるので、これらの式を連立させて解くことにより lc と t が決まる。 lc と t が決まれば、皮膜中および下地合金中の各元素の重量分率は (6) 式および (7) 式により決定することができる。

$$c_i^{\text{ox}} = \frac{I_i^{\text{ox}} k_i^{\text{ox}} \exp(lc/\Lambda_i) / [1 - \exp(-t/\Lambda_i)]}{\sum_j I_j^{\text{ox}} k_j^{\text{ox}} \exp(lc/\Lambda_j) / [1 - \exp(-t/\Lambda_j)]} \quad (6)$$

$$c_j^{\text{m}} = \frac{I_j^{\text{m}} k_j^{\text{m}} \exp(-(lc+t)/\Lambda_j)}{\sum_i I_i^{\text{m}} k_i^{\text{m}} \exp(-(lc+t)/\Lambda_i)} \quad (7)$$

このように、Fig. 1 の表面構造およびその他のいくつかの仮定を行うことにより、測定した光電子スペクトルの積分強度から皮膜組成、皮膜厚さ、合金表面組成、汚染層厚さをすべて決定することができる。

2.2 皮膜が光電子脱出深度に比較して厚い場合

皮膜厚さが光電子の有効脱出深度に比較して非常に大きく、下地合金からのスペクトルが測定できない場合には、方程式は非常に簡単になり、(8) 式および (9) 式が導かれ、これらから汚染層厚さと表面から脱出深度程度までの範囲における酸化皮膜の平均組成が求められる。

$$I_c^{\text{ox}} k c p^{\text{ox}} / [1 - \exp(-l_c / \Lambda_c)] = \sum_i I_i^{\text{ox}} k_i^{\text{ox}} \exp(l_c / \Lambda_i) \quad (8)$$

$$c_i^{\text{ox}} = I_i^{\text{ox}} k_i^{\text{ox}} \exp(l_c / \Lambda_i) / \sum_m I_m^{\text{ox}} k_m^{\text{ox}} \exp(l_c / \Lambda_m) \quad (9)$$

2.3 光イオン化断面積の決定

光電子スペクトルの強度は (1) および (2) 式に示したように σ に比例する。したがって、 σ 値をいかに精度よく決められるかが定量結果の精度を大きく左右する。表面組成が化学式で表せるような安定な物質を標準物質として選ぶことができれば、それらの表面組成は既知と考え、 σ と汚染層厚さを未知数として方程式 (8) および (9) を解くことができる。実際には目的とする金属イオン M を含む数種類の酸化物および/あるいは水酸化物等

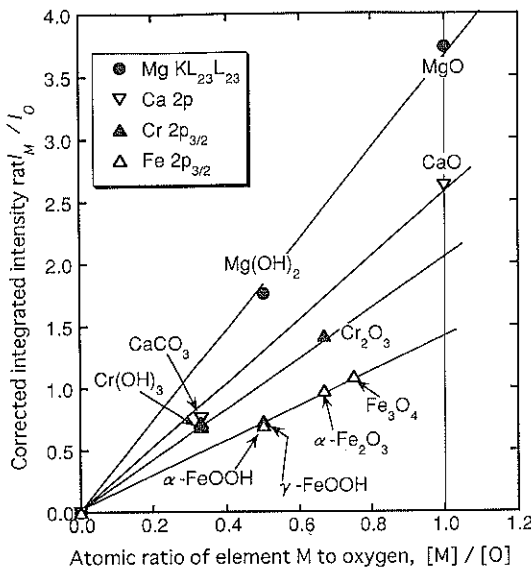


Fig. 2 Corrected intensity ratio of metallic species to oxygen plotted versus atomic ratio of metallic species to oxygen for determination of photoelectron crosssection ratio.

の XPS スペクトルにおいて、汚染層による光電子強度の減衰を補正した金属イオン M の光電子ピーク積分強度 I_M の O 1s 光電子ピーク積分強度 I_O に対する比を原子比 $[M]/[O]$ に対してプロットすれば、 σ は直線の傾きとして求まる。例を Fig. 2 に示す。このプロットが原点を通る直線となることで試料が適切であるか否かを判定できる。したがって、一種類の標準試料だけではその試料の妥当性は確認できない。 σ は少なくとも 2 種類以上の標準物質を用いて求める必要がある。適当な標準試料がないため、このような方法によって σ 値を得ることができない場合には報告されている理論値¹¹⁾を利用することになるが、理論値をよく検討することなしでそのまま用いると、場合によっては大きな誤差の原因となる。積分強度の取り方やバックグラウンドの引き方によって見かけの σ の値は異なってくることに注意すべきである。

3. 電子分光器のエネルギー校正

一般に XPS では結合状態に関する情報が得やすく、表面皮膜の解析には結合状態に関する情報も欠かせない。高精度かつ再現性よく電子結合エネルギー（以下 E_b と表記）を決定するには、まず分光器の仕事関数 ϕ_s を正確に校正しておく必要がある。その場合、通常の目的でのエネルギー校正にはフェルミ準位に対する相対値が用いられる。ところで、最近の装置では ϕ_s はソフトウェア的にほぼ補正されるようになっているが、その場合でも多くの場合、装置回路等に起因する誤差などのため、装置が表示する運動エネルギー（通常の XPS 装置では結合エネルギー尺度に変換して表示されることが多い）と真の運動エネルギーとの間にはいくぶんのずれ $\Delta\phi_s$ がある。そこで、この $\Delta\phi_s$ をさらに校正する必要がある。

Table 1 Consistently determined electron energies of several metals by taking Fermi level as the energy reference point and the energy difference between $AlK\alpha_{1,2}$ and $MgK\alpha_{1,2}$ lines as the energy standard¹²⁾.

Metal and electron energy level	Electron binding energy/eV
Au 4f _{7/2}	84.07
Au 4f _{5/2}	87.74
Pd 3d _{5/2}	335.20
Pd 3d _{3/2}	340.49
Ag 3d _{5/2}	368.23
Ag 3d _{3/2}	374.23
Fe 2p _{3/2}	706.82
Cu 2p _{3/2}	932.53
Cu 2p _{1/2}	952.35
Cu L _{2,3} M _{4,5} M _{4,5} *	918.65**

*Auger line excited by X-ray. **Kinetic energy relative to Fermi level.

$\Delta\phi$ の校正線は標準として扱い得る標準物質の高精度で矛盾なく決定されている電子準位を基準として作製することができる。Table 1 にフェルミ準位を基準とし、 $\text{AlK}\alpha_{1,2}$ 線と $\text{MgK}\alpha_{1,2}$ 線のエネルギー差をエネルギー尺度とし、相互に矛盾なく決定した電子結合エネルギー値¹²⁾を示した。一般的には $\Delta\phi$ は測定する電子の運動エネルギーに依存するので、数点のエネルギー値での校正が望ましいが、最低、純金の $\text{Au } 4f_{5/2}$ および $\text{Au } 4f_{7/2}$ 光電子ピーク、純銅の $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 光電子ピークおよび X 線励起 $\text{Cu } L_{3M_{4,5}M_{4,5}}$ オージェ電子ピークの 4 点を利用するのが便利である。Table 1 の値と実測値との差をその電子エネルギーにおける $\Delta\phi$ としてプロットすることで校正線が得られる⁴⁾。このような方法で校正線を決定しておけば、 E_b の微細な変化を系統的かつ再現性よく決定することができ、電荷移動などについての議論が可能となる。Fig. 3 に示した校正線の例では横軸に装置の示

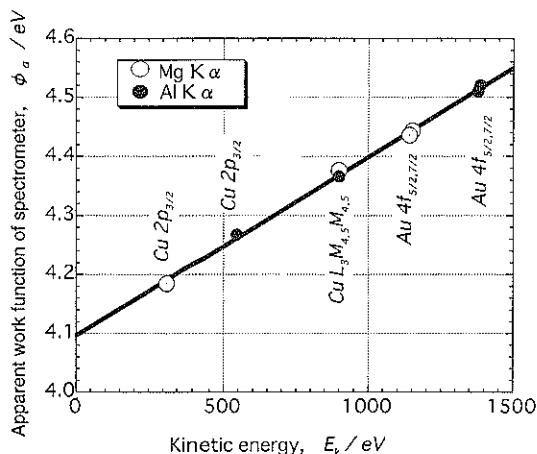


Fig. 3 Energy calibration of an electron spectrometer.

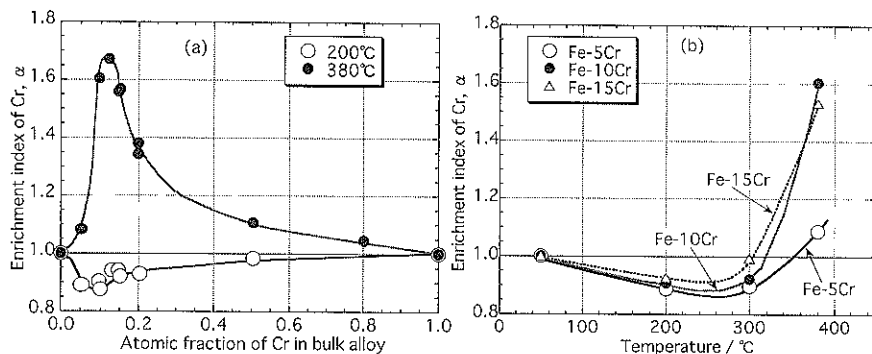


Fig. 4 The change in α (a) with alloy composition at 200°C and 380°C and (b) with temperature, where α is an enrichment parameter of Cr in the near interface region of the alloy under the surface film defined as $\alpha = \sqrt{(a_{\text{Cr}}/a_{\text{Fe}})_{\text{FC}}/(a_{\text{Cr}}/a_{\text{Fe}})_{\text{50°C}}}$ where α_{M} is atomic fraction of element M.

す電子運動エネルギー E_k を取り、縦軸には見かけの仕事関数 $\phi_a (= \phi_s + \Delta\phi_s)$ をプロットした。この場合、結合エネルギーは $E_b = h\nu - \phi_s - E_k$ として決定できる。 $h\nu$ は励起に用いた X 線エネルギーである。最近の装置では測定値が E_b に変換されて表示されるから、横軸に E_b を取って校正線をプロットすることが多いが、図からわかるように、横軸に E_b を取った場合には同じ装置でも校正線は $h\nu$ に依存することに注意する必要がある。

4. 金属表面皮膜の解析例

通常の測定では、XPS では軟 X 線の強度も大きくなく、照射面積も比較的広いため、X 線照射の影響は一般的には小さいと考えられるが、塩や有機物等は影響を受けやすい¹³⁾。また、試料を真空中において測定する必要があるため、表面皮膜が生成した実環境から真空中に持ち込むことによる組成や構造上の変化の可能性もあり、酸化されやすい化学種を含む試料は、作製して分光器に導入するまでの間に大気に曝露するか否かで結果が大きく異なることがある¹⁴⁾、不働態皮膜中の結合水の存在¹⁵⁾や、吸着した各種の化学種の存在¹⁶⁾も十分測定できることから、特に不働態などのように安定化している物質では真空自体の影響はそれほど大きくないと考えられる。以下にこれまでに述べた方法を実際の各種金属材料に適用した例をいくつか示す。

4.1 真空中加熱による Fe-Cr 合金表面組成の変化¹⁷⁾

機械研磨した Fe-Cr 合金を分光器の真空中で加熱すると、酸化状態の Fe はほとんど還元され、表面酸化皮膜は低 Cr 合金および Fe を除き、ほとんど Cr_2O_3 となる。下地組成も変化するが、変化は Fig. 4 に示したように温度および合金組成に依存する。250°C 以下では温度とともに Cr 濃度が減少するが、これは Fe が還元されたこと

に対応している。300℃を越えると内部からのCrの拡散により表面のCr濃度が温度とともに急激に上昇する。特に10at%Cr前後の合金で顕著である。

4.2 アノード分極したFe-Cr合金表面の組成

機械研磨したFe-Cr合金を脱気硫酸溶液中でアノード

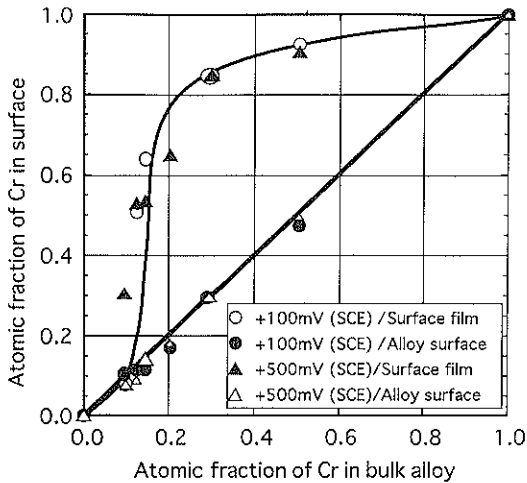


Fig. 5 Compositions of surface film and substrate alloy of Fe-Cr alloys anodized in a sulfuric solution.

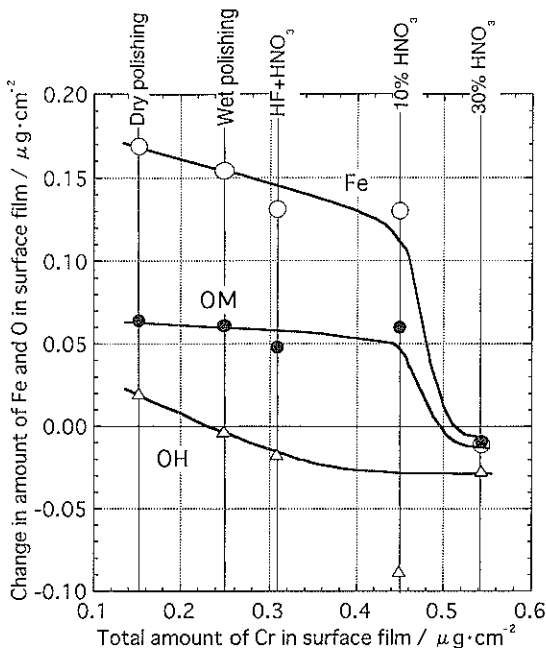


Fig. 6 Relationship between the change in amount of Fe, O^{2-} and OH^- in surface film on SUS 304 and SUS 316 during storage after surface treatment and the total amount of Cr in the surface film formed by various surface treatments.

分極すると, Fig. 5に示すように, 13at%Cr以上の合金において表面皮膜中にCrが著しく濃縮する¹⁵⁾。しかし, その際の皮膜直下の下地合金表面組成はバルクと変わらない。Fe-Cr合金はCr濃度が約13at%を越えると高い耐食性を示すことが知られているが, さらにO1sスペクトルの解析結果と合わせて考察した結果, 13at%Cr以上のFe-Cr合金の高耐食性は表面に生じる水和オキシ水酸化クロムを主成分とする皮膜の高い保護性によるものと考えた¹⁵⁾。

4.3 ステンレス鋼表面皮膜の熟成による変化

同じステンレス鋼でも表面処理の相違により表面に生じる酸化皮膜は組成や皮膜厚さが異なり, 耐食性も異なってくる。各種表面処理を施したSUS 304およびSUS 316鋼をデシケータ中に一週間保持し, Fe, CrおよびO量の変化を測定したところ, Cr量はほとんど変化しなかったのに対し, FeおよびO量は変化を示した¹⁶⁾。Fig. 6に表面皮膜中のFeおよびO量の変化分を皮膜中のCr

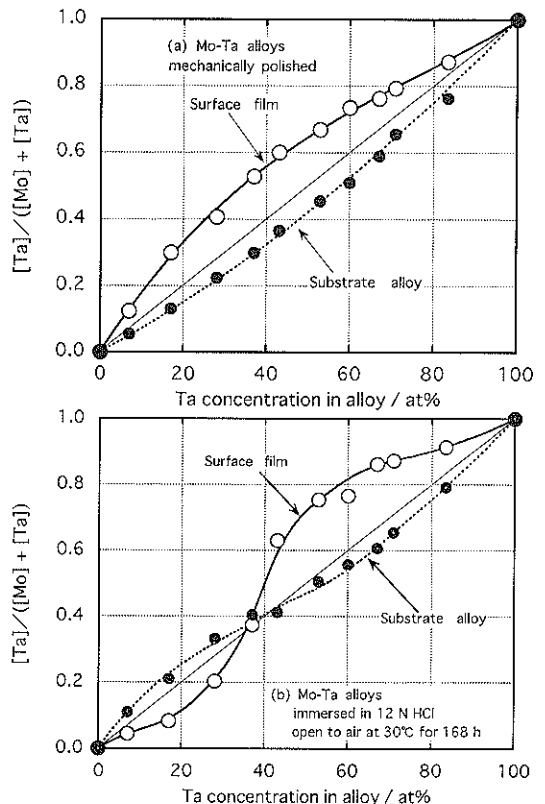


Fig. 7 Molar ratios of $[Ta]$ to the sum of $[Mo]$ and $[Ta]$ in the surface film and substrate alloy of the sputter-deposited Mo-Ta alloys; (a) mechanically polished and (b) immersed in 12 N HCl solution for 168 h at 30°C.

量に対してプロットした。Cr量の多い処理ほど変化が少なく、特に不働態化処理である30 vol% HNO_3 処理では、非常に安定な表面になっている。また、皮膜中のFe量増加分とOM酸素増加分のモル比はほぼ3:4であり、処理後は熟成の進行に伴い、 Fe_3O_4 状の酸化物が生成することがわかる。

4.4 スパッター法で作製した Mo-Ta 合金の表面組成

標記 Mo-Ta 合金は40 at% Ta 以上では30°Cの12 M HCl 溶液中で純 Ta より高い耐食性を示す¹⁹⁾。Fig. 7 (a) に示すように、機械研磨表面では皮膜中に Ta が、下地には Mo が濃縮しており、Ta の優先酸化によって説明できる。しかし、これらの合金を上記溶液に168 h 間浸漬した後の合金表面組成 (Fig. 7 (b)) は合金の Ta 含有量増加に伴う単調な増加は示さず、40 at% Ta 以上の合金の表面皮膜中では Ta の濃縮が一層顕著となり、逆に40 at% Ta 以下では Mo が濃縮しているが、下地ではこれとちょうど逆の関係となっている。皮膜中には+6、+5、+4 価の Mo が含まれるが、その割合は合金組成や皮膜生成条件によって大きく異なっていた。

4.5 腐食した非晶質 Fe-Cr-P 合金の表面

非晶質 Fe-8 at% Cr-16.5 at% P 合金は30°Cの9 M 硫酸溶液中で激しく腐食し、黒色の腐食生成物を生じ、その断面の透過電子顕微鏡 (TEM) 像は数百 nm にわたる腐食生成物層の存在を示した。一方、その表面のXPS スペクトルは酸化状態のピークとほぼ同じ強度の金属状態のピークを示し、酸化皮膜厚さは2 nm 程度であった²⁰⁾。これらの結果から、本合金はX線回折では非晶質構造と区別のできない微細な結晶を含み、その部分が選択的に腐食を受け、耐食性の高い非晶質部分が微粉末状で残ったと考えた。すなわち、この微粉末合金には厚さ約2 nm の不働態皮膜が存在し、XPS による表面からの分析では微粉末合金表面を観察しているが、TEM による断面観察では腐食により変質した層全体の厚さを見ている。XPS から算出した皮膜厚さはこの不働態皮膜の厚さであり、腐食により変化を受けた層の厚さとは当然大きく異なることが理解できる²⁰⁾。

4.6 角度分解法による非破壊的深さ分析

表面皮膜厚さが光電子脱出深度とほぼ同程度の場合には非破壊的に皮膜の深さ方向の情報を得ることができる。光電子取出し角を変化させた測定 (角度分解法) は原理も測定も簡単であり利用価値が大きい。現在のところ測定データを深さ分布に変換する確実な方法は見いだされていない。反応皮膜の場合、最近 Akiyama ら²¹⁾ が試みたように理論的濃度勾配式でのパラメータをXPS 測定結果から決定するような解析も一つの方法かと考える。

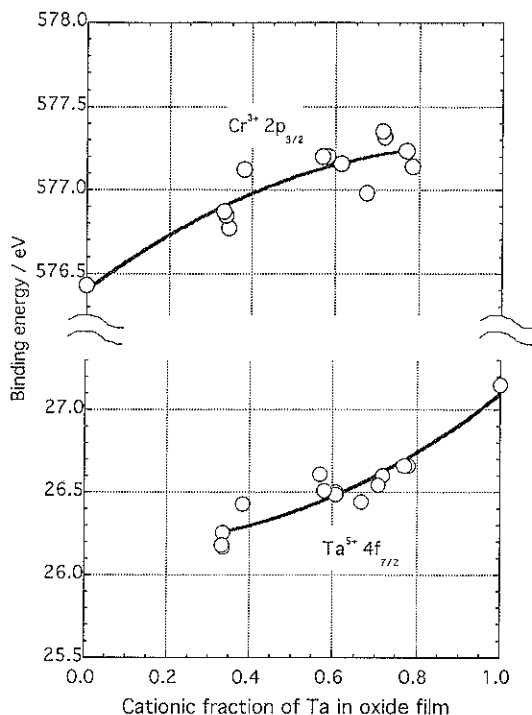


Fig. 8 Surface film composition dependence of the binding energy of $\text{Cr}^{3+} 2p_{3/2}$ and $\text{Ta}^{5+} 4f_{7/2}$ electrons.

4.7 Cr-バルブ金属合金の超耐食性の由来

スパッター蒸着で作製した Cr-Nb 合金や Cr-Ta 合金は濃塩酸溶液中で超耐食性を示す²²⁾。これらの合金においては濃塩酸溶液中に浸漬した後の表面酸化皮膜中には Ta あるいは Nb の著しい濃縮は見られず、したがって Ta あるいは Nb の酸化皮膜中における濃度では耐食性の原因を説明できない。ところで、Fig. 8 に示した Cr-Ta 合金の例のように、 $\text{Cr}^{3+} 2p_{3/2}$ 、 $\text{Nb}^{5+} 3d_{5/2}$ および $\text{Ta}^{5+} 4f_{7/2}$ 電子の E_b はいずれも皮膜組成依存性を示した。このことは Cr^{3+} と Ta^{5+} あるいは Cr^{3+} と Nb^{5+} はそれぞれの酸化物 (あるいはオキシ水酸化物) の単なる混合物ではなく、 Cr^{3+} と Ta^{5+} あるいは Nb^{5+} との間に電荷移動を伴う相互作用があることを示し、複酸化物形成を示唆しているが、これが単体金属よりも Cr-Nb あるいは Cr-Ta 合金の方が高い耐食性を示す原因であると考えられる²²⁾。

5. おわりに

最近測定装置のコンピュータ化が進み、データ取得や測定制御が容易となり、簡単にデータが得られ、解析も装置付属のソフトウェアが行ってくれるようになってきている。しかし、いかなる仮定あるいは原理のもとに得られた結果なのか、解析方法は対象としている試料の

場合に適用できるのか等をよく検討して結果を判断することが重要である。ここで紹介した方法で得られた値に関しても、絶対値としてどの程度の信頼性があるのかは、特に皮膜厚さに関しては厚さそのものの定義と相まって、十分に試料の特性、現象の本質等を知って解釈に当たるべきであり、測定結果はあくまでも総合的に判断することが必要である。しかし、原理と限界を知って利用すれば、XPSは金属上に生じる皮膜に関する各種情報を得る上で非常に有用な方法であることを述べてまとめる。

文 献

- 1) 例えば, K. Asami, M. S. De Sá and V. Ashworth: *Corros. Sci.* **26**, 15 (1986).
- 2) 例えば, 広川吉之助: *表面科学* **7**, 17 (1986).
- 3) 浅見勝彦, 橋本功二, 下平三郎: *日本金属学会誌* **40**, 387 (1976).
- 4) K. Asami and K. Hashimoto: *Corros. Sci.* **17**, 559 (1977).
- 5) K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira: *Corros. Sci.* **17**, 713 (1977).
- 6) K. Asami and K. Hashimoto: *Corros. Sci.* **24**, 83 (1984).
- 7) 例えば, M. Klasson, J. Hedman, A. Berndtsson, R. Nilsson, C. Nordling and P. Melnik: *Physica Scripta* **5**, 93 (1972).
- 8) M.P. Seah and W.A. Dench: *Surf. Interface Anal.* **1**, 2 (1979).
- 9) S. Tanuma, C.J. Powell and D.R. Penn: *Surf. Interface Anal.* **11**, 577 (1988).
- 10) K. Hirokawa and Y. Danzaki: *Surf. Interface Anal.* **2**, 240 (1980).
- 11) 例えば, J.H. Scofield: *J. Electron Spectrosc.* **8**, 129 (1976).
- 12) K. Asami: *J. Electron Spectrosc.* **9**, 469 (1976).
- 13) 佐々木貞吉: *表面* **17**, 565 (1979).
- 14) 加藤恵子: 東北大学工学研究科修士学位論文.
- 15) K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira: *Corros. Sci.* **18**, 151 (1977).
- 16) M. Hara, K. Asami, K. Hashimoto and T. Masumoto: *Electrochim. Acta* **31**, 481 (1986).
- 17) K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira: *Corros. Sci.* **18**, 125 (1978).
- 18) K. Asami and K. Hashimoto: *Corros. Sci.* **19**, 1007 (1979).
- 19) P.Y. Park, E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto: *Corros. Sci.* **38**, 397 (1996).
- 20) B.-M. Im, M. Komori, B.-T. Lee, E. Aoyagi, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hiraga and K. Hashimoto: *Corros. Sci.* **37**, 1411 (1995).
- 21) E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto: *Corros. Sci.* **38**, 1127 (1996).
- 22) J.-H. Kim, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto: *Corros. Sci.* **36**, 511 (1994).