

(論文)

鋼材中の粒界偏析微量元素定量に向けたSTEM-EDS分析における ζ 因子測定技術

山田敬子^{*1}・村田祐也^{*1}(博士(工学))・林 和志^{*1}(博士(工学))・原 徹^{*2}(博士(工学))

Zeta-factor Determination for Quantification of Grain Boundary Segregation of Trace Elements in Steel by STEM-EDS

Keiko YAMADA · Dr. Yuya MURATA · Dr. Kazushi HAYASHI · Dr. Toru HARA

要旨

鉄鋼材料の機械的特性を制御するうえで、脆性破壊を引き起こす粒界偏析元素量の定量は重要である。粒界偏析元素の測定には、nmサイズの空間分解能が必要であるため、エネルギー分散型X線検出器を搭載した走査透過型電子顕微鏡が用いられることが多い。しかし、従来の定量手法では、X線の吸収を考慮に入れていないため、粒界偏析量を正確に定量することは困難である。この課題を解決すべく、近年、X線の吸収補正を加味した ζ 因子法が開発されている。本稿では、半導体微細加工技術と種々の分析手法を組み合わせた2種類の ζ 因子測定用標準試料の作製方法について検討し、得られた ζ 因子の妥当性を検証した。その結果、直接成膜法で作製したうねりを低減させた薄膜試料を用いることにより、 ζ 因子が実測可能であることを見いだした。

Abstract

In controlling the mechanical properties of steel, it is important to quantify the amount of grain boundary segregation elements that cause brittle fracture. The measurement of grain boundary elements requires nanometer-sized spatial resolution, hence a scanning transmission electron microscope equipped with an energy-dispersive X-ray spectrometer is often used. The conventional quantification method, however, does not account for X-ray absorption, making it difficult to accurately quantify the amount of grain boundary segregation elements. In order to solve this problem, a zeta-factor method taking the X-ray absorption correction into account has been developed in recent years. This paper relates to two types of standard samples for ζ factor measurement, these samples being prepared by combining semiconductor microfabrication techniques with various analytical techniques, and verifies the validity of the ζ factor obtained. As a result, it has been found that the ζ factor can actually be measured by using a thin film sample prepared by the direct film deposition method with reduced waviness.

検索用キーワード

ζ 因子法, 粒界偏析元素定量分析, 微量定量分析技術, P偏析, STEM-EDS, Cliff-Lorimer法

まえがき = 鉄鋼材料において、粒界偏析はじん性をはじめとする機械的特性に大きな影響を与えることが知られている^{1)~4)}。このため、所望の機械的特性を持つ鋼材の実現には、粒界偏析元素の定量、ならびに精密な制御が求められる。一般に、粒界偏析元素の定量には、nmレベルの高い空間分解能が要求されるため、走査型透過電子顕微鏡(STEM)が利用されている。STEMによる材料組成の決定には、エネルギー分散型X線検出器(EDS)から得られたEDSスペクトルをもとにCliff-Lorimer法(C-L法)⁵⁾により求めることが多い。しかし、従来のC-L法では、算出される組成はあくまでもマトリックスに対する相対値である。また、発生したX線のサンプル内での吸収を考慮していないため、発生X線のエネルギーが低い軽元素の微量組成が、主要元素である鉄に吸収されることで低く見積もられるという問題がある。

このため、近年、渡辺らによりSTEM-EDSの新たな絶対的な定量手法として ζ 因子法が提案されている^{6)~8)}。この手法では、X線の吸収を考慮した組成決定

が可能である。 ζ 因子算出には装置に依存したパラメータが含まれており、装置ごとに標準試料の測定が必要となる。過去には ζ 因子決定に適した標準試料(米国NIST(National Institute of Standards and Technology)製:SRM2063a)が市販されていたが、現在は販売が停止され入手が難しい。このため、当社では上記市販標準試料(SRM2063a)の代替として、半導体微細加工技術と種々の分析手法を組み合わせることにより鋼材中の添加元素を含む ζ 因子決定のための標準試料作製に取り組んできた。本稿では、複数の異なる手法で作製した標準試料による ζ 因子に対して、SRM2063aから求めた ζ 因子との比較を行い、その妥当性を検討した。

1. ζ 因子法による高精度組成分析の必要性

1.1 従来のC-L法との比較と ζ 因子法の必要性

粒界偏析や微小析出物等の組成分析に対しては、高い空間分解能が必要であることから、STEM-EDSが用いられる。現在広く用いられているC-L法⁵⁾はX線の強度と組成が単純に比例すると仮定した手法であり、式(1)

*1 技術開発本部 応用物理研究所 *2 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 技術開発・共用部門 電子顕微鏡開発ステーション

に示すk因子 (k_{AB}) を用いてEDSスペクトル強度から組成を算出する。

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 C_A と C_B は元素A、Bの組成、 I_A と I_B はそれぞれの元素のEDSスペクトル強度である。式(1)が示すように、k因子測定には組成が既知の複合組成試料が必要になる。C-L法では測定したいサンプル中に含まれるすべての元素のk因子をあらかじめ求めておき、組成の和が1であると仮定して組成を決定する。しかし、C-L法では実際のEDS測定点の膜厚が求められないため、特性X線の吸収を考慮することができない(後述する式(3))。このため、エネルギーが低い元素の特性X線は母相の元素に吸収され、組成が低く見積られる。また、重元素であっても、他の元素との組み合わせによっては特性X線の強い吸収が起こり、正確な組成を見積もれないという問題が発生する。

1.2 ζ因子法の概要

この吸収の問題を解決するために、近年、渡辺らはζ因子法を開発した^{6)~8)}。ζ因子は式(2)で定義される。

$$\rho t = \zeta_A \frac{I_A A_A}{C_A D_e} \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 ρ は密度(g/cm^3)、 t はA測定点の膜厚(nm)、 I_A は元素AのX線強度、 C_A は元素Aの組成、 D_e は照射電子線量を示す。元素AのX線吸収補正係数 A_A は式(3)で表される。

$$A_A = \frac{(\mu/\rho)_{sp}^A \rho t \operatorname{cosec} \alpha}{1 - \exp[-(\mu/\rho)_{sp}^A \rho t \operatorname{cosec} \alpha]} \dots\dots\dots (3)$$

$$(\mu/\rho)_{sp}^A = \sum_j ((C_j \mu/\rho)_j^A) \dots\dots\dots (4)$$

ここに、 $(\mu/\rho)_{sp}^A$ は元素Aの特性X線質量吸収係数(cm^{-1})であるが、これは式(4)に示すように、組成 C_j に元素jが元素Aから発生したX線を吸収する係数を乗じ、サンプル中の全元素で足し合わせたものとなる。式(3)中の α はX線の取り出し角($^\circ$)である。これよりζ因子は膜厚、密度、組成が既知の標準試料に対するX線強度と照射電子線量の5つのパラメータの実測から求めることができる。このように、k因子はその定義式(1)より複合組成試料を必要とするが、ζ因子は定義式(2)より純元素試料を用いて決定することができる。

つぎに、ζ因子を用いた組成定量方法を示す。組成を

定量したいサンプル中の各元素のζ因子が求められていれば、EDSスペクトル強度を式(5)に代入し、式(6)を仮定することにより、ある元素jの組成 C_j が求められる。

$$C_j = \frac{\zeta_j I_j A_j}{\sum_i \zeta_i I_i A_i} \dots\dots\dots (5)$$

$$\sum_i C_i = 1 \dots\dots\dots (6)$$

ここに、 ζ_j は元素jのζ因子値(kg/m^2)である。

また、式(2)に組成 C_i を代入することにより質量膜厚 ρt を求めることができる。このとき、吸収補正係数にも質量膜厚と組成が含まれているため、組成と質量膜厚は繰り返し収束計算により算出される。さらに、膜厚からSTEMの電子線のサンプル内での広がりを計算することもでき、これを用いて粒界過剰偏析量(atoms/ nm^2)のより正確な評価が可能になる^{9), 10)}。C-L法とζ因子法の特長を表1にまとめた。

このように、吸収補正した組成と質量膜厚が求められるζ因子法であるが、組成の定量を行う前にあらかじめ各元素のζ因子を正確に求めておく必要がある。

2. ζ因子測定用試料作製と測定手法

ζ因子測定には、2種類の条件で作製したスパッタリング薄膜を用いた。また、これらのサンプルを用いて求めたζ因子の妥当性を判断すべく、SRM2063aによるζ因子と比較した。

2.1 薄膜試料作製方法¹¹⁾ およびSRM2063aの概要

鉄鋼材料の主要元素であるFeとMnのζ因子測定を試みた。ζ因子は純元素試料でも実測可能なため、2種類の方法で純元素薄膜をスパッタリング成膜して、適切な標準試料作製手法を探った¹¹⁾。

はじめに、「リフトオフ法」と名付けた純元素薄膜作製方法を試みた。そのフローを図1に示す。Si基板の半分にレジストを塗布してFeとMnそれぞれの純元素薄膜、または比較用にMnをFe上に積層させたMn/Fe薄膜を成膜した(図1(a), (b))。その後、レジストがある部分を切り出し(図1(c))、純元素薄膜をアセトンに浸漬してレジストを溶解させた(図1(d))。アセトンに浸漬した純元素薄膜をTEMグリッドですくい上げる(図1(e))ことによりSTEM-EDS用サンプルを作製した。Si基板に直接純元素薄膜を成膜した部分は、ζ因子決定に必要な密度、膜厚および組成測定に用いた。これにつ

表1 ζ因子法とCliff-Lorimer法の比較
Table 1 Comparison of ζ-factor method and Cliff-Lorimer method

ζ-factor method		Cliff-Lorimer method
Absorption correction	Possible	Impossible Error serious for light elements
Standard sample	Pure-element or multielement sample with known composition and thickness	Multielement sample with known composition
Results	Composition (mass%) and mass thickness (kg/nm^2) →Boundary coverage ^{9), 10)} (atoms/ nm^2)	Composition (mass%)

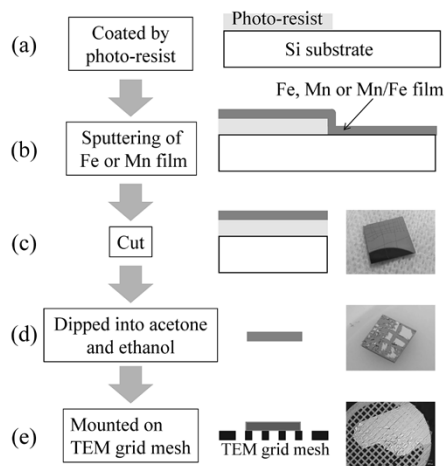


図1 リフトオフ法におけるFeとMnの純元素薄膜作製手順. 各プロセスでの断面と対応する光学顕微鏡像

Fig.1 Preparation flow of a Fe or Mn thin film by "lift-off method". Cross-section and the corresponding optical images are also shown

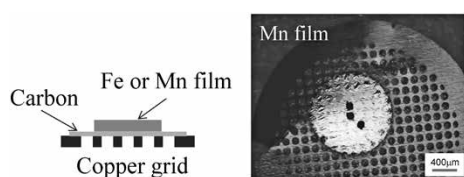


図2 直接成膜法で作製した純元素薄膜の断面模式図(左), Mn薄膜の光学顕微鏡像(右)

Fig.2 Cross sectional view of Fe or Mn thin film deposited on a TEM grid mesh with carbon-supporting film (left) and optical image of the Mn film on copper grid (right)

いては3章で詳述する。

つぎに、「直接製膜法」と名付けた純元素薄膜作製手法を試した。この方法は、図2に示すように、カーボン支持膜付きTEMグリッドに直接スパッタリング成膜する手法である。

前記2種類の手法で成膜したサンプルから求めた ζ 因子の精度を調べるために、SRM2063aに対しても ζ 因子を求めた。SRM2063aはO, Mg, Si, Ar, CaおよびFeを含むガラス状のサンプルであり、CuグリッドのC支持膜上に蒸着されている。組成は電子プローブマイクロアナライザー (EPMA), 分析電子顕微鏡, 蛍光X線分析法, 二次イオン質量分析法, 膜厚は段差計を用いて測

定されている。また、密度は膜厚, 面積, 重量から算出されている¹²⁾。

2.2 ζ 因子のパラメータ測定手法

純元素薄膜試料の密度はラザフォード後方散乱分光 (RBS) を用いて測定した。試料ごとの膜厚測定方法は表2中に記載した。純Feおよび純Mn薄膜の膜厚はX線反射率測定 (XRR) と段差計測定, Mn/Feの膜厚は蒸着レートから求めた。Fe K α とMn K α ピークのEDSスペクトル強度とSTEMの照射電子線量はNIMS (National Institute for Materials Science: 国立研究開発法人物質・材料研究機構) 保有のSTEM (日本電子製JEM2800, 加速電圧200 kV) にインストールされたシリコンドリフトディテクターとファラデーカップを用いてそれぞれ測定した。EDSスペクトルの取得時間は60 sに固定した。なお, SRM2063aのEDSスペクトルはNIMS保有の加速電圧300 kVの日本電子製ARM-300F GrandARM (以下, GARMという) でも測定した。

3. 種々の分析手法による ζ 因子測定

3.1 薄膜法による ζ 因子のパラメータ測定結果¹¹⁾

XRRより求めた純Feおよび純Mn薄膜の膜厚, 密度, 表面粗度を表3 (a), (b) に示す。薄膜はバルク金属に比べて密度が下がる可能性がある。バルク金属の密度はFeが7.87 g/cm³, Mnが7.44 g/cm³である¹³⁾。これより, 成膜した薄膜の密度はバルク密度と近いことがわかる。また, FeとMn純元素薄膜には表面層が存在し, Mn純元素薄膜の表面粗度はFe純元素薄膜の2倍程度ある。RBS測定 (図3) より, この表面層は酸化膜と判明したが, このような10 nm以下の薄い酸化膜はFeとMnの特性X線強度に影響を与えないことが報告されている⁷⁾。

リフトオフ法によりSi基板に直接純Feおよび純Mn薄膜を成膜した試料のRBSスペクトルを図3 (a)に示す。Fe, Mn, Si (基板), O (酸化膜) のピークのみが観測されており, 予期せぬ元素の混入は起こっていないことがわかる。膜厚を100 nmに仮定した際の深さ方向のプロファイルを図3 (b), (c) に示す。表4に示すように, 表面の酸化層を除いた部分のFeおよびMnの薄膜組成はFeが93.5 \pm 3.0 at%, Mnが96.2 \pm 3.0 at%となった。

つぎに, 段差計で膜厚を測定したところ, Feは

表2 純元素薄膜と標準試料 (SRM2063a) より算出した ζ 因子

Table 2 Results of the calculated ζ -factors for pure-element films and standard sample (SRM2063a)

	Deposition method	Sample	Thickness measurement method	Thickness (nm)	ζ -factor (kg/m ²)	Error of the ζ -factor (kg/m ²)
ζ_{Fe}	Lift-off	Fe	XRR	109.37	217.8	0.6
			Surface profiler	114	227.0	4.2
	Direct deposition	Fe	Surface profiler	99	235.9	5.0
	Direct deposition	SRM2063a	Surface profiler	76	238.9	5.4
ζ_{Mn}	Lift-off	Mn	XRR	116.91	166.4	0.5
			Surface profiler	127	180.8	3.5
	Lift-off	Mn/Fe	Deposition rate	100	195.4	4.7
	Direct deposition	Mn	Surface profiler	115	201.5	4.2
	Direct deposition	SRM2063a	Surface profiler	76	233.0	5.3

表3 Si基板上に成膜した純Feおよび純Mn薄膜のXRRによる密度、膜厚、表面粗度測定結果

Table 3 Density, thickness and roughness of (a) the Fe film and (b) the Mn film on Si substrates obtained by XRR

(a)				(b)			
	Density (g/cm ³)	Thickness (nm)	Roughness (nm)		Density (g/cm ³)	Thickness (nm)	Roughness (nm)
Surface layer	5.00	2.56	0.46	Surface layer	5.59	6.71	2.04
Fe layer	8.01	109.37	0.75	Mn layer	7.20	116.91	1.50
Si	(2.33)	-	0.80	Si	(2.33)	-	0.57

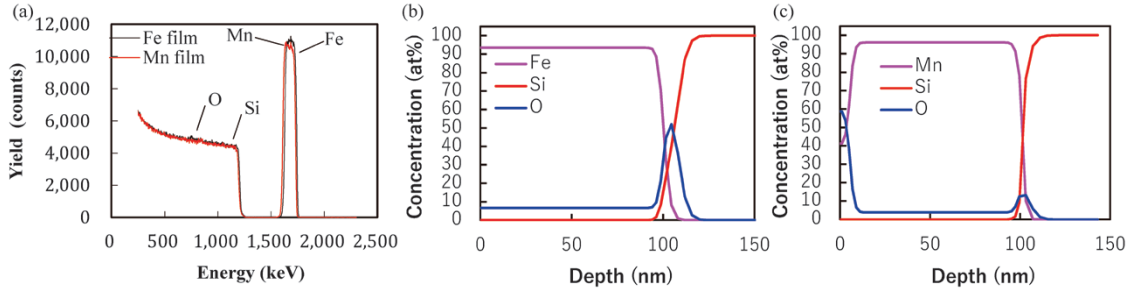


図3 (a) Fe/Si (黒線) と Mn/Si (赤線) のRBSスペクトル, (b) Fe薄膜, (c) Mn薄膜におけるRBS結果より推定した深さ-組成の関係
Fig.3 (a) RBS results of Fe/Si (black dots) and Mn/Si (red dots), estimated film depth vs. elemental profiles of (b) Fe, O, and Si in Fe film, and (c) Mn, O, and Si in Mn film

表4 RBS測定結果から求めた表面酸化膜を除いたFe, Mn薄膜の組成 (at%)

Table 4 Composition (at%) of the Fe and Mn films

	Fe	Mn	O
Fe film	93.5 ± 3.0	-	6.5 ± 5.5
Mn film	-	96.2 ± 3.0	(3.8)

114 nm, Mnは127 nmとなった。MnとFeの積層薄膜 Mn/Feは蒸着レートからMn/Feの膜厚が100 nm/40 nm となるように蒸着した。

3.2 純元素薄膜によるζ因子の算出

3.1で測定したパラメータを式(2)に代入することにより、純元素薄膜によるζ因子を求めた。リフトオフ法と直接成膜法で作製した純元素薄膜を用いて求めたζ因子をまとめて表2に示す。ζ因子の誤差は式(7)より求めた⁷⁾。

$$\Delta \zeta_j^{cal} = \sqrt{\sum_i [\zeta_j^{cal}(\Delta q_i) - \zeta_j^{cal}]^2} \dots \dots \dots (7)$$

ここで、 Δq_i は強度、膜厚、密度、組成の誤差を示している。なお、リフトオフ法では膜厚測定手法ごとのζ因子を示している。

3.3 SRM2063aによるζ因子の算出

3.1の純元素薄膜に対するEDS測定と同様の条件にて、SRM2063aに対して11点のEDS測定を行った。O, Mg, Si, CaおよびFeそれぞれのKαピーク強度の平均値と既知のパラメータ(膜厚等)¹¹⁾を式(2)に代入することにより、5元素のζ因子を実験的に求めた。その結果、 $\zeta_o = 152.5 \pm 23.3$, $\zeta_{Mg} = 146.1 \pm 24.7$, $\zeta_{Si} = 155.7 \pm 26.6$, $\zeta_{Ca} = 175.1 \pm 30.2$, $\zeta_{Fe} = 222.5 \pm 32.4$ となった。また、式(5)のζ因子理論値を検出効率 ϵ_A をパラメータとして実測値に対してフィッティングし、内挿または外挿することにより、原子番号5番(B)から42番(Mo)までのKα線のζ因子を算出した⁷⁾。

$$\zeta_A = \frac{M_A}{N_V Q_A \omega_A a_A [\Omega / (4\pi)] \epsilon_A} \dots \dots \dots (8)$$

ここに、 N_V はアボガドロ定数 (mol^{-1}), Q_A はイオン化断面積 (m^2), ω_A は蛍光収率, a_A は相対遷移確率, M_A は原子量 (g/mol), Ω は検出器の取り出し立体角 (sr), ϵ_A は検出効率を示す。なお、式(8)中のイオン化断面積は文献値¹⁴⁾を用いた。各元素のKα線のエネルギーに対するζ因子の計算値を黒丸、実測値を白丸で図4に示す。また、表2中に、フィッティングにより算出したFeとMnのζ因子を示す。

ζ因子の誤差は標準試料の膜厚および組成の誤差にもとづく。そこで、上記で得たζ因子を用いてSRM2063aの膜厚・組成を逆算し、そのばらつきを見積もった。STEM測定にはJEM2800のほか、同様の手法でζ因子を見積もったGARMを用いた。これらのSTEMにはEDS検出器がそれぞれ二つずつ取り付けられており、各検出器によりそれぞれ11点の測定を行った。ζ因子法により見積もった各検出器の測定点ごとの膜厚とFe組成を図5に示す。図5中の四つの検出器から得た44点から求めたSRM2063aの膜厚のばらつきは $\pm 8.2 \text{ nm}$, Feの組成ばらつきは $\pm 0.4 \text{ mass\%}$ となった。今回測定したSRM2063aのカタログによると、膜厚誤差は $\pm 6.000 \text{ nm}$, Feの組成誤差は $\pm 1.320 \text{ mass\%}$ となっている。これは、今回算出した値に近い。このように、ζ因子法で算出したSRM2063aの膜厚・組成のばらつきとカタログ値の誤差が同程度であったことから、これにもとづいて計算されるζ因子誤差は妥当と考えられる。

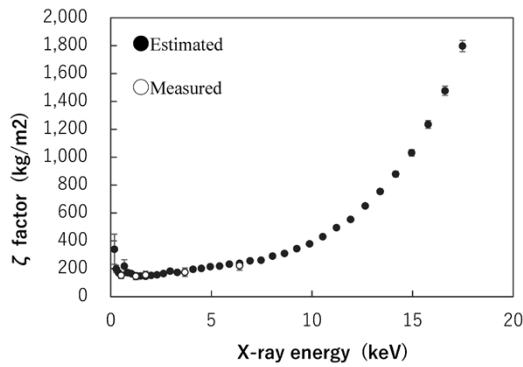


図4 $K\alpha$ 線のエネルギーとSRM2063aから求めた z 因子の値の関係(白丸:実測値,黒丸:理論式でフィッティングした値)
Fig.4 z factors of K lines plotted against X-ray energy; measured values and estimated values were plotted in white and black circles, respectively

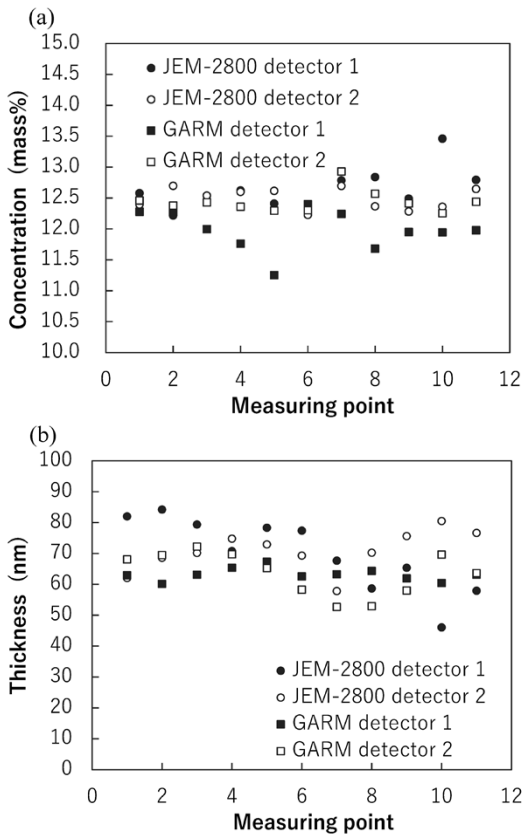


図5 4つの検出器を用いて z 因子法により算出したSRM2063aの異なる位置のFe組成 (a)と膜厚 (b)
Fig.5 Thickness (a) and Fe concentration (b) of SRM2063a plotted against different measuring positions by 4 detectors

4. 結果と考察

純元素薄膜から求めた z 因子とSRM2063aから求めた z 因子を比較した。ただし、SRM2063aにはMnが含まれておらず、Mnの z 因子の実測値が無いため、比較にはフィッティングから求めた z_{Fe} と z_{Mn} を用いた。

表2より、SRM2063aから算出したFeの z 因子 z_{Fe} は $238.9 \pm 5.4 \text{ kg/m}^2$ であり、リフトオフ法で成膜し段差計の膜厚測定値を採用した $227.0 \pm 4.2 \text{ kg/m}^2$ に近い。また、直接成膜法では $235.9 \pm 5.2 \text{ kg/m}^2$ となり、SRM2063aから求めた値と誤差範囲内でおおむね一致した。このため、Feの z 因子は直接成膜法の純元素薄膜を標準試料

とすることにより、正確に見積もることができたと考えられる。

いっぽう、SRM2063aから算出されるMnの z 因子 z_{Mn} は $233.0 \pm 5.3 \text{ kg/m}^2$ であり、リフトオフ法の値より30%以上大きくなっている。これは、式(2)より、EDS測定箇所の膜厚が事前の測定値より約1.3倍厚いことを意味している。1.3倍もの膜厚の誤差が生まれた原因として、リフトオフした際に膜がうねったことが考えられる。すなわち、膜のうねりにより膜厚が大きくなる箇所が出てきたため、EDS強度が高くなり、結果として z 因子の値が小さく見積もられたと推察される。そこで、Mn薄膜のうねりを抑制するために、Fe上にMnを成膜した積層膜をリフトオフ法により作製した。その結果、Mn/Fe積層膜で測定した z 因子は $195.40 \pm 4.7 \text{ kg/m}^2$ となり、Mn純元素薄膜の場合よりもSRM2063aの値に近づいた。また、リフトオフ法のピックアップ時の膜のうねりを防ぐため、直接成膜法にてカーボン支持膜付きメッシュに直接Mnを蒸着したところ、 z 因子は $201.5 \pm 4.2 \text{ kg/m}^2$ となり、SRM2063aと一致するには至っていないものの、より改善が見られた。

以上の結果から、純Mn薄膜ではさらなる改善が必要であるものの、純元素薄膜を z 因子測定の標準試料として用いるためには、薄膜のうねりを低減することが不可欠であることがわかった。そのほか、薄膜作製が困難な硫黄やりんのような元素に対しては、市販されているEPMA等のバルク標準試料を収束イオンビームで切り出して z 因子測定用試料とすることを検討している。

むすび = STEM-EDSの定量方法である z 因子法に必要な z 因子測定のための標準試料の作製・評価を行った。

複数の異なる方法で作製された標準試料を比較した結果、直接成膜法により作製した薄膜はうねりが小さく、従来の標準試料であるSRM2063aと同等の z 因子測定が可能であることがわかった。ただし、直接成膜法によるうねりの低減が困難な元素、スパッタリング成膜できない元素の標準試料の作製については、引き続き技術確立に取り組む予定である。

z 因子は、従来のC-L法では不可能だった測定点ごとの質量膜厚(ρt)が測定できるため、吸収補正した組成値およびより正確な粒界過剰偏析量(atoms/nm²)が求められる。本手法で実測した z 因子を鉄鋼材料等のEDS測定に適用することにより、粒界偏析や析出物の組成定量精度が向上し、材料設計等に貢献することが期待される。

本研究は物質・材料研究機構を中核とする鉄鋼オープンプラットフォームの枠組み内で行われた。米国リーハイ大学の渡辺万三志准教授のご厚意によりSRM2063a試料を貸与、測定いただいた。

参考文献

- 1) 木村 宏. 鉄と鋼. 1993, Vol.79, No.11, p.N754-N760.
- 2) 山口正剛. 日本金属学会誌. 2008, Vol.72, No.9, p.657-666.
- 3) K. Takeda et al. ISIJ international. 2008, Vol.48, No.8, p.1122-1125.

- 4) 荒木 理ほか. 鉄と鋼. 2017, Vol.103, No.8, p.491-497.
- 5) G. Cliff et al. J. Microsc. 1975, Vol.103, Issue 2, p.203-207.
- 6) E. P. Gorzkowski et al. J. Mater. Sci. 2004, Vol.39, Issue 22, p.6735-6741.
- 7) M. Watanabe et al. J. Microsc. 2006, Vol.221, Issue 2, p.89-109.
- 8) D. B. Williams et al. Transmission Electron Microscopy. 2nd edition, Springer, 2009, p.642.
- 9) U. Alber et al. Ultramicroscopy. 1997, Vol.69, Issue 2, p.105-116.
- 10) C. J. Marvel et al. Ultramicroscopy. 2019, Vol.202, p.163-172.
- 11) K. Yamada et al. e-Journal of Surface Science and Nanotechnology. 2020, Vol.18, p.94-99.
- 12) NIST. Certificate of Analysis, Standard Reference Material 2063a, Microanalysis Thin Film Mg-Si-Ca-Fe. <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/2063A.pdf>, (参照2021-01-14).
- 13) 自然科学研究機構国立天文台. 理科年表平成15年(机上版). 丸善出版, 2002, p.367.
- 14) J. H. Paterson et al. J. Microsc. 1989, Vol.154, Issue 1, p.1-17.