

XPSバックグラウンド処理から見た電子のエネルギー損失関数

城 昌利

電子技術総合研究所材料科学部

〒305 茨城県つくば市梅園1-1-4

e-mail: jo@etl.go.jp

(1997年8月13日受付；1997年9月1日掲載決定)

XPSスペクトルでは、通常、知りたいピークの強度に対して非弾性バックグラウンドの寄与が無視できないほど大きく、ピークを歪めているため、ピークの形状や面積を正確に求めることが難しい。従来この「忌まわしい」バックグラウンドを除去するために、簡便な直線法や Shirley の方法がよく使われていたが、それらは物理的に根拠のある方法ではなかった。この状況は80年代後半からの Tougaard による多重散乱を取り入れた解析により打破され、いまや現実的なバックグラウンドを求めることが可能になりつつある。非弾性バックグラウンドは、光電子と試料内部の電子系との相互作用で生じるから、その解析は同時にこの相互作用 — エネルギー損失関数 — を明らかにすることでもある。本稿では最近の筆者の仕事も含めてバックグラウンドから何がどこまでわかるかを簡単に説明する。

Derivation of Energy Loss Function from XPS Background and Related Topics

Masatoshi JO

Electrotechnical Laboratory

Umezono 1-1-4, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

e-mail: jo@etl.go.jp

(Received August 13 1997; accepted September 1 1997)

Usual XPS spectra are accompanied with large inelastic background, which hinders one from doing correct measurement of peak shapes, peak intensities, etc. In contrast to widely used linear/Shirley methods, the background subtraction algorithm developed by Tougaard is based on the physically meaningful assumptions and therefore has made a breakthrough towards the realistic analysis of the surface. In this article, the Tougaard's method and its variation proposed by the author will be briefly reviewed.

1. エネルギー損失の起こり方

まずエネルギー損失の認められる典型として Fig.1 のアルミニウムの 2s & 2p スペクトルを考えよう。各々の主ピークの高結合エネルギー側（低運動エネルギー側）に見られるピークはプラズモンロスとして知られている。メインピークは固体内の原子を飛び出して固体を脱出するまでに、幸運にもエネルギーを失わなかった光電子に対応する。固体を脱出するまでにプラズモンを一つ励起してその分の運動エネルギーを失ったのが L₁、2つ励起したのが L₂、等々である。（ただし、これらのピークには光電子が固体中を運動しているときではなく、X線に励起された瞬間にエネルギーを失ったことによる寄与 — プラズモンサテライト — も含まれていると考えられている、後述。）もし、プラズモンのエネルギー

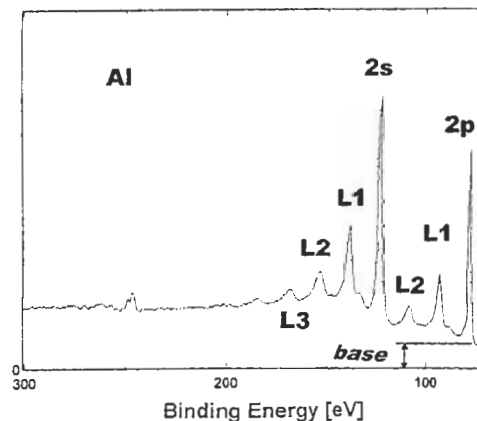


Fig.1 Aluminum 2s & 2p spectrum.

— が完全に離散的で、その幅が限りなく狭く、

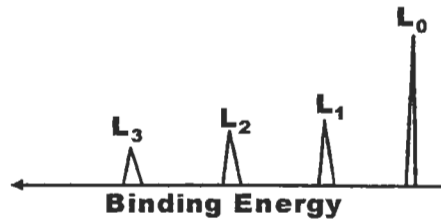


Fig. 2 If it were not for excitations except one plasmon, ...

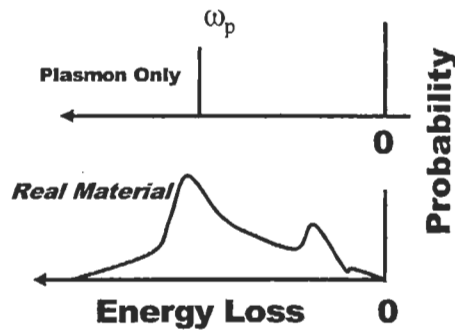


Fig.3 Real material has continuous energy loss probability.

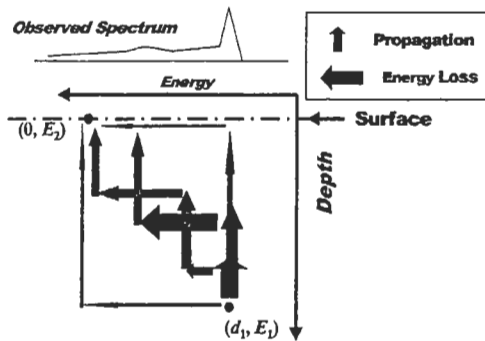


Fig.4 There are infinite possibilities in the photoelectron's propagation.

かつ、ほかに励起できるものが存在しないなら、エネルギー損失によって生じるピークも離散的になるだけであろう (Fig. 2)。しかしながら実際の固体には次の2つの事情があるため、元は狭い内殻準位に起因する光電子からもエネルギー的に連続なバックグラウンドが生じることになる。

- (1) 光電子が励起できるのはデルタ関数的なプラズモンだけではなく、バンド間遷移、

バンド内遷移などもある。このため、少なくともある範囲のどのようなエネルギー値も系に与えることができることになる。この様子を Fig. 3 に示す。最初電子のエネルギーが一定だったとして、固体中を単位時間、単位距離進んだあとのエネルギー分布を $K(\Delta E)$ とすると、これが電子がエネルギー ΔE を失う確率と解釈できる。これをエネルギー損失関数と呼ぶことにする。

(2) 電子は固体中を運動しているとき、それが、過去に何度どれだけのエネルギーを失ったかに無関係に常にまたエネルギーを失う可能性がある。

(1) と (2) をまとめて書いたのが Fig. 4 である。いま深さ d_1 の場所の原子を出発した光電子のエネルギーが最初 E_1 で、表面まで達したときエネルギーが E_2 になっていたとすると、その時の Fig. 4 のように、無数の経路の寄与が考えられる。ここで上向きの矢印は (エネルギー損失を伴わない) 電子の運動を、左向き矢印はエネルギー損失 $K(\Delta E)$ を表す。(1) より、この左向き矢印の長さは連続的に変わりうる。

(2) より、上向き矢印の長さも連続的に変わる。それぞれの確率を矢印の太さで表している。上向きの矢印は長いものほど細くなるだろう。左向きの矢印はある長さのときにもっとも太くなるだろう。そのあたりには損失ピークが観測されるだろう。さらに実際のスペクトルの強度は出発点の位置に関してこのような寄与を積分しなければならないだろう。

このように、今観測されたスペクトル中の各点のエネルギーを持つ光電子の「経歴」を考えると、最初のエネルギーを E_1 として、あらゆる深さからあらゆる過程を経てきたものがすべてあり得ることがわかる。そして各々のエネルギー損失の素過程は $K(\Delta E)$ で記述されると言うことができる。裏を返すと、観測される任意のエネルギー $E_2 (< E_1)$ に対してもとのエネルギー E_1 から E_2 にいたる経路 (同じ重みではないが) が無数にある。かくて、Fig. 4 の上に描かれている連続的な非弾性バックグラウンドが出現する。

先のアルミニウムの例で念のために言うと、プラズモンピークの場所に観測される電子は、本来主ピークとなるべきところプラズモンを一個励起してしまったもののほかに、同じピークから発したにしても何度も散乱されたもの、また、もっと高いピークから落ちてきた

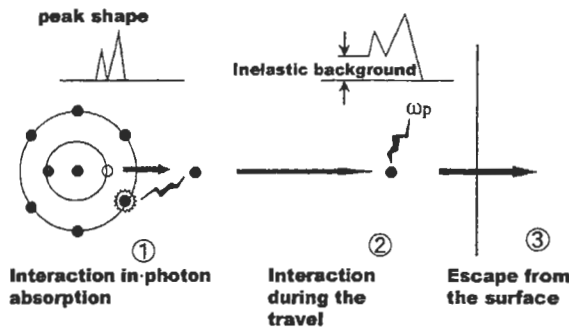


Fig.5 3-step model of photoelectron spectroscopy.

もの、など、いろいろな過程の結果たまたまこのエネルギーに落ち着いたものもある訳である。「ゲタ」の部分 (Fig.1, base) がおおよそそのような電子の寄与といえよう。

まとめると、観測されたスペクトルは元のスペクトルにエネルギー損失関数で表される「素過程」の無限個の和が重なったものと考えられる。この無限個の和を正しく扱う方法は Landau [1]によって提案されたが、理論的にはともかく、実際にどう解いてよいのか分からない形をしていたため、長年注目されなかった。これを実際に解いてみせたのが、Tougaard(正しい発音は“トーゴー”)であった。

2. 光電子放出過程のモデル

Tougaard [2]の方法の説明に入る前に、光電子放出過程について簡単に説明する。総合的なよい教科書として文献 3,4,5 がある。

光電子の発生と固体からの脱出は 3-step model で考えるのが直感的で、わかりやすい (Fig.5)。このモデルでは過程を次の 3 段階に分ける。①光を吸収して光電子が発生し、後に正孔ができる。②光電子が固体中を表面に向かって運動する。③表面から飛び出して検出器に到達。①の段階で光電子の始状態は内殻に束縛された状態、終状態は表面に向かって運動する波束である。正孔ができるときのポテンシャルの変化が急激なときは終状態の周囲の電子系を揺り動かしピークが分裂することがある (サテライト)。①の段階に含まれる現象は光の吸収と不可分なので intrinsic であると呼ばれる。②で光電子が固体中を運動しているときに起こる非弾性散乱

は光の吸収とは直接関係がないので extrinsic であるという。③では電子の屈折が起こるが XPS のエネルギー領域では小さい。表面に固有な励起はここでも起こると考えられるが今のところ非弾性散乱は②に含まれると考える。1-step model とは終状態として②と③を含んだ状態である固体中から真空へ繋がった波を考えるもので、こちらの方が厳密な取り扱いであるが、わかりにくい (というか、難しくてよく分からない)。

3. Tougaard の方法

Tougaard は初めて問題を解ける形に定式化した。式の導出は文献6に詳しく、数学の苦手な筆者にも何とか理解可能に書かれている。一般の場合にはまだかなり複雑な式となるが、光電子放出源が表面からの深さに関して指数関数的に分布しているとき (極限として一様な分布も含まれる) には著しく簡単になってただ 1 回の積分で表されることがわかった。

$$j(E) \propto \frac{1}{\cos\theta} \left[\frac{L + \lambda \cos\theta}{\lambda L} j_0(E) - \int_E^{\infty} j_0(E') K(E' - E) dE' \right] \quad (1)$$

ここで λ は電子の非弾性散乱自由行程、 L は指数関数分布 $\exp[-d/L]$ (d は表面からの深さ) の特性長さ、 θ は表面法線方向から見た光電子の運動の向きである。 j_0 は測定されたスペクトル、 j はバックグラウンドを除去後のスペクトル、言い換えれば、エネルギー損失する前の「真の」スペクトル(primary excitation spectrum)、 K がエネルギー損失関数、 K と j_0 の積分がバックグラウンドを表す。この式の画期的な点は測定されたスペクトルと K でバックグラウンドを表したことである。エネルギー損失過程であるから、エネルギー損失する前の元のピーク形状に損失確率をかけたものがそれによって生じるバックグラウンドになるのが自然であろう。この式はその逆になっており、ある点 E のバックグラウンド強度が、あたかも E より大きなあらゆる場

所 E' から 1 回の散乱で ($E-E'$) だけのエネルギーを失って E に達した電子でできているかのように見える。このように表されるのは光電子放出源の指数関数分布が本質的であり、式 (1) は驚くべき結果なのである。

この式は K が求めれば測定されたスペクトルからバックグラウンドが決められるから、実際の解析にも便利な形である。Tougaard は指数関数以外のさまざまな分布に対しても式を導き、実際に解析に応用している [6, 7]。

(1) の左辺の j と右辺の K は物質固有の未知量であり、わかっているのは測定されたスペクトル j_0 だけであるから、この式だけから K を求めることはできない。代わりに K として他の手段 (EELS など) で求めたものや、ある簡単な関数形を仮定すると [8, 9]、(L をパラメータとして) 残りの j が計算できる。特に後者の一般化された関数は Universal Function と呼ばれ、わずかに 2 つのパラメータで表せるので、便利であった。

$$K(E, T) = \frac{1}{\lambda(E)} \frac{BT}{(C+T^2)^2} \quad (2)$$

E は光電子の運動エネルギー、 T はエネルギー損失 $E'-E$ である。この式の重要な点は光電子の運動エネルギーに依存する部分とエネルギー損失の値にのみ依存する部分とに別れている点である。後で述べるように、 λ として田沼らの計算値 [18] を用いると理論予想とよく一致する。 T の関数部分の関数形と 2 つのパラメータ $B=2866$ 、 $C=1643$ は測定された金と銅の損失関数をできるだけ近似するように適当に決められたもので、物理的な意味合いは薄い。この式は実測された損失関数に比べ立ち上がり減衰が遅く、プラズモンなどの鋭い構造を表すには適していないことは Tougaard も認めている。彼自身の弁によれば、このような近似で定量分析できるのはひとえに、ピークの面積が損失関数の細かい形の変化に対して鈍感だと期待されるからである [10, 11, 12]。なおこの方法は現在プログラムパッケージとして販売されている [13]。

Tougaard のこの仕事からしばらくすると深さ方向の解析をするためにあきらめなければならなかった損失関数のもう少し詳しい形を求めたい欲求も生じてきた。鳥取大の徳高教授のグループはごく早い段階で、パラメータ B と C の物質毎の最適化を試みている。

(Tokutaka 法 [14]、筆者がこの仕事を始め直接のきっかけとなった。)

Tougaard 自身も最近物質固有の特性を解析に反映させようとして、パラメータを 3 個に増やした式を発表している [15]。

$$K(E, T) = \frac{1}{\lambda(E)} \frac{BT}{(C-T^2)^2 + DT^2} \quad (3)$$

ここで、アルミニウムの場合は $B=16.5$ 、 $C=230$ 、 $D=4.5$ [eV²] となる。この式は鋭いプラズモンのピークをうまく表すことが出来、自由電子的なプラズモンのあるアルミニウムやシリコン、また高分子についても大局的に大幅な改善となっているようである。残念ながら遷移金属については、まだまだの印象がある。定量性の向上についてはかなり期待できるのではないだろうか。

4. 最適化

式 (2) で、原子の濃度が深さによって変化している場合は電子状態もまるで違ってくるはずである。したがって、エネルギー損失関数の形も異なっているはずであるがこの式にはそれが反映されておらず、 K の関数形は変わらないと仮定されているのがわかる。つまり、一般の場合にこの式を用いることには疑問がある。そこで、 $L=\infty$ とした一様な分布の場合 (金属などの場合) に限ると、式はさらに単純になり、今述べた矛盾点も解消される。

$$j(E) \propto \frac{j_0(E)}{\lambda(E)} - \int_E^\infty j_0(E') K(E', E) dE' \quad (4)$$

一様な系のエネルギー損失関数は深さに関係しないだろうから今度は矛盾がない。(実はまだ問題があつて、表面の効果は無視されている)。

筆者はこの式をもとにして、一様だと考えられる系について、 B と C の最適化を試みた。(実情をいうと、 L を最適化の枠組みに取り入れるやり方が思い付かなかったから) ところが、この方法ではピーク近傍のバックグラウンドを除くことがどうしてもできなかった。それは前節で述べたようにこの関数の立ち上がり減衰が遅いからであった。明らかに 2 つの独立なパラメータでは不十分であり、損失関数の形をもっと精密に決める必要があつた。(Tougaard は除去されなかった成分を intrinsic なものだと主張していたが [16]、筆者は、関数形に自由度がなかったからに過ぎ

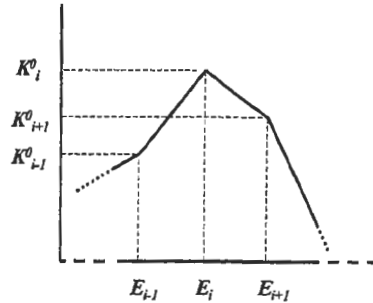
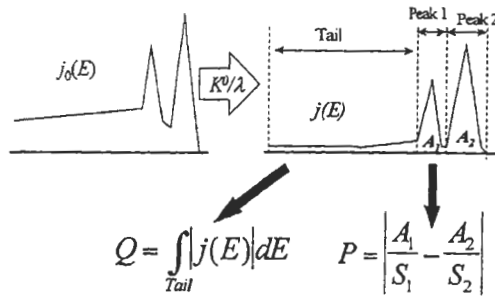


Fig.6 polyline approximation of K^0



A_1, A_2 : Areas of Peak 1 and 2
 S_1, S_2 : Expected intensities of Peak 1 and 2

Fig.7 Summary of optimization process.

ないと考えている。)そこで[17]、このパラメータ表示を捨て、形状を折れ線で近似することにした (Fig.6)。すなわち、(2)と同様に $K(E)=(1/\lambda) \times$ (折れ線で表された関数) (5)

折れ線関数の部分を K^0 と書くことにする。 λ として田沼らの計算値[18]を用いるとよい結果が得られることがわかった。これはまた λ の E 依存性が大変正確であることを意味している。折れ線の場合は各点の値が関数形を表すパラメータとみなせ、また明らかに任意の関数形を表現できる。現在のパラメータの個数は最大 360 個ぐらいである。このすべてのパラメータを福島による最適化ルーチン[19]には

うり込むと結果が出てくる。最適化の指針は 2 つあり、一つは元のピークからはなれたところはバックグラウンドの寄与しかないはずなので、式 (3) の左辺 = 0 となること、もう一つはあらかじめ光吸収 (励起) 確率の比が一定であると期待されるピークの組 (主に、 $2p_{1/2}$ & $2p_{3/2}$ 等の二重項) の強度比が実際に理論値に等しくなること、である。Fig.7 にこの事情を示す。図中、Tail 部分の面積が 0 となり、Peak 1 と Peak 2 の比が $S_1:S_2$ となるように、すなわち、 P と Q が最小値 0 になるように K^0 を探索している。 P と Q の計算に使う積分範囲を適切に設定すると、以下に紹介するような実際興味深い結果が得られる。適切な範囲を設定しないと結果も良好でないで、解析時間の大部分は手作業 (といっても画面を見ながらマウスをクリックするだけ) でこの範囲を探索することに費やされる。適切であるかないかの判断はおおむね一目瞭然である。計算時間 (何らかの理由で計算が停止するまでの時間であり、最適解が得られるまでの時間ではない。) はパラメータが 200 個ぐらいで 1 ~ 2 分、360 個で数十分かかる。これは当初に比べると、数十倍以上の高速化になっている。パラメータが 200 個だと 1 eV 刻みで、200 eV まで、関数形を調節できることになる。400 個だと 0.5 eV 刻みでできる[20]。こうなると測定データと同程度の精度になる訳で折れ線「近似」という言葉のイメージとはだいぶ違った実態である。なお、パラメータの個数に関してアルゴリズム上の制限はないので、データの質とメモリーの量次第で、もっと細かい計算も可能と思われる。

5. 例

以下で解析例を紹介する前に、この方法の意味と筆者の認識をまとめておく。
 i) この方法は与えられたデータと、仮定された最適化に用いるエネルギーの範囲をもとに式 (4) を充たす K を探索する。

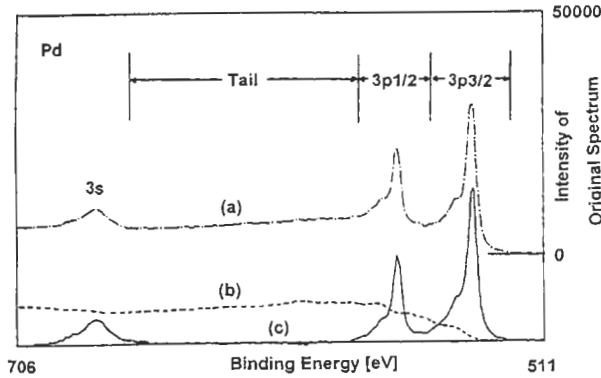


Fig.8 Pd 3p & 3s spectrum.(a) measured data, (b) calculated background, (c) spectrum after background subtraction.

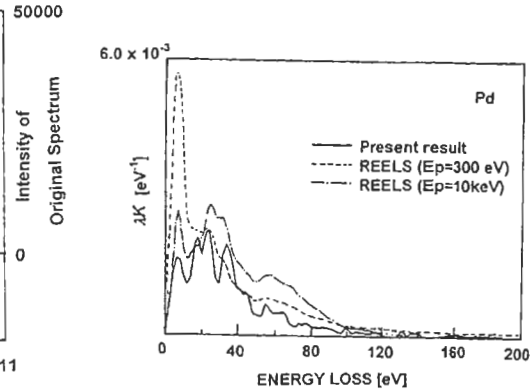


Fig.9 Optimized loss function of Pd. Also shown are the results from REELS experiments by Tougaard and Kraaer[8].

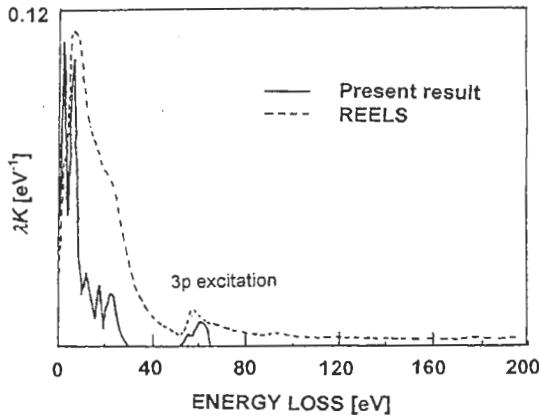


Fig. 10 Optimized loss function of Iron.

た後のスペクトルである。広い範囲にわたってバックグラウンドがほぼ完璧に除かれている。Fig.9はこのときの K^0 を表す。破線は、Tougaard[8]の反射型電子エネルギー損失分光法(REELS)の求めた結果であるが、細かな構造がよく一致している。

また Fig.10 は同様に求めた鉄の損失関数である。3p 内殻励起まで明瞭に再現されている。最初に述べたように、個々の光電子のエネルギー損失はまったくランダムに起こる。そのため光電子の「経歴」はなだらかなバックグラウンドに埋もれて消えてしまったように見える。ところが、実際はその構造らしき構造のないバックグラウンドの中にちゃんと素過程の情報が保存されている訳である。

- ii) この方法は光電子放出源の分布が表面からの深さに対して一定(一様)であることを仮定している。
- iii) 計算の結果スペクトルの中のエネルギー損失に基づく構造は K に帰着され、バックグラウンド(式(3)の中の積分)にのみ現れる。
- iv) どうしてもバックグラウンドとして除けない構造はintrinsicなものであるか、表面吸着、偏析などii)の一様分布の仮定に反した化学種の可能性が高い。

5.1 損失関数

最適化によって求めたPdのスペクトルと損失関数をFigs.8,9に示す[21]。Fig.8(a)は測定データ、(b)は計算されたバックグラウンド、(c)はバックグラウンドを差し引いた

5.2 ピーク強度

最適化の計算において、1組のピークの強度比が予想される光吸収確率の比になると仮定した。実際、角運動量の同じ1組のピークでは電子放出の異方性因子まで同じでしかも運動エネルギーもほぼ等しいから非弾性散乱による減衰の様子もそっくりだと予想される。解析の結果はこの仮定を支持している。それでは、他のピークとの関係はどうであろうか。Fig. 11 はバックグラウンド除去後の銅のスペクトルに現れる内殻ピークとオージェピークを予想される強度で割ってプロットしたものである[22]。この解析で、一定の強度比を仮定して最適化に用いたのは2p1/2 & 2p3/2の1組だけで、その他のピークは何ら調節をしていない。にもかかわらず、内殻ピ

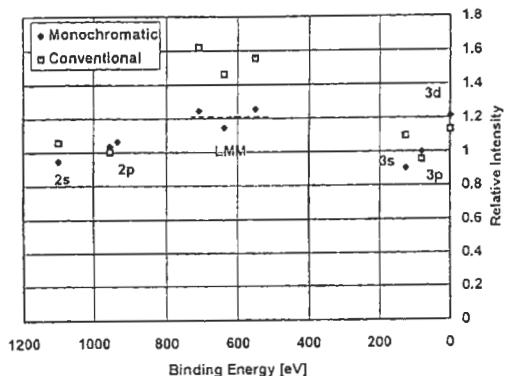


Fig.11 Intensities of peaks in Cu spectrum. Peak areas are divided by their predicted intensity and plotted

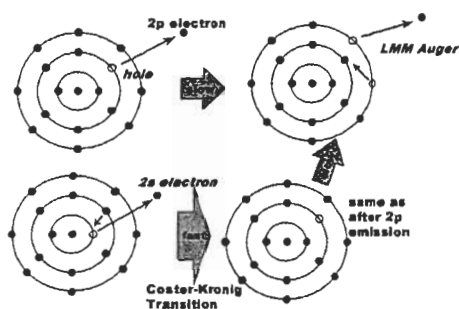


Fig.12 Both 2s & 2p holes decay into the same Auger emission.

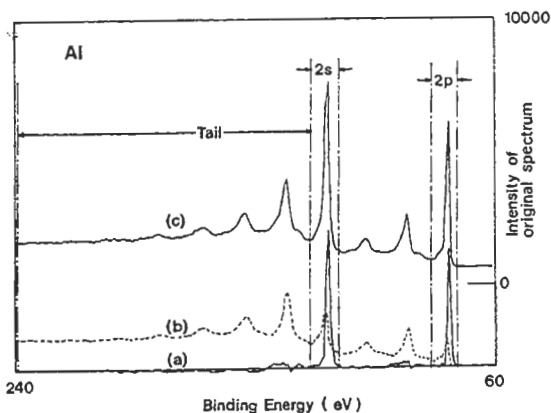


Fig.13 Results when no intrinsic plasmon is assumed.

ークはほぼ 1 の近辺に分布しているのが分かる。とはいえ、ばらつきは 2p の組より大きい。この原因はまだよく分からない。弾性散乱の効果かもしれない。この図でもう一つ注

目すべきは $L_{2,3}MM$ オージェピークの強度である。これは Fig.12 のように Coster-Kronig 遷移によって 2s と 2p 両方の軌道にできた正孔が寄与する。そのため、2p のピーク強度から換算した予想値よりも大きくなっている (図中破線)。

このように、バックグラウンドを差し引いた後のスペクトルが定量的にも首尾一貫していることがわかった。これはとりもなおさず、このバックグラウンド除去法が正しい方向を向いているということであろう。実用面から言えば、オージェピークと光電子ピークが (何か適当な感度因子を導入するのではなく) 同じ基準で取り扱えることを示したことになる。

5.3 Intrinsic vs. Extrinsic Plasmon

厳密な意味では intrinsic / extrinsic の区別はできないと考えられている [23] が、その一方で、その割合を見積もる試みも行われてきた。この話は表面分析よりはむしろ光物性上の興味といえるだろう。

これら 2 つの過程はスペクトル上の同じ位置にピークを与えるので、簡単には区別できないが、多重励起の場合の確率分布が異なってくる [24] ので両者の寄与を推定した報告がある [25]。スペクトル上の強度について、intrinsic なプロセスの場合、 n 個のプラズモンを励起したサテライトピークの強度はポアソン分布となる

$$I_n = e^{-b} \frac{b^n}{n!} \quad (5)$$

一方、extrinsic な場合の各強度の比はべき乗になる

$$I_n = \alpha^n \quad (6)$$

そこで、アルミニウムのスペクトルを解析してみた [26]。先に述べたように、最適化の結果取り除けない構造は intrinsic なものである可能性が高い。

Fig.13 は、intrinsic なプラズモンサテライトがなく、主ピークだけが残ると仮定したときの結果で、プラズモンピークのあるあたりのバックグラウンドをこの程度より小さくできなかった。Fig.14 はプラズモンピークの場所にも intrinsic な成分を想定した (図中斜線部分) ときの結果で、明らかに後者の方が自然に見える。Fig.14 で

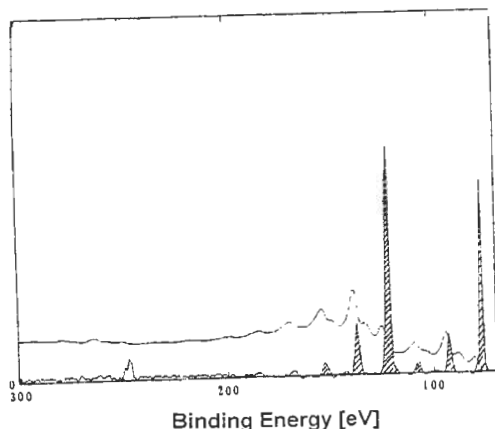


Fig.14 Result when intrinsic satellites are assumed (hatched area).

はプラズモンサテライトを仮定するもの、できるだけその寄与が小さいような解を探った。この時メインピークに対する第1サテライトの強度比は2.5%となった。この値は式(5)の b に相当する。文献に報告されている値は0.11, 0.21, 0.26, 0.36 [25, 27, 28, 29] とばらついているものの、矛盾のない範囲に収まっているように見える。このことから、本方法によっても、これら2つの過程の寄与が評価できるのではと考えている。ただ、多重励起の強度分布を見ると、べき乗的であって(5)のような急激な現象(図中破線)は見られなかった(Fig.15)。この原因は分からない、まだ、条件設定が甘いのかかもしれないし、また、試料が完全に清浄ではなかったためかもしれない。アルミニウムは非常に活性で清浄な表面を作るのが大変であるので対策を考えているところである。

本節は本年6月にインターネット sasj メールグループで鋼管計測名越氏が提起された話題に触発されて内容に加えることにしたものであるが上記のような事情でまだ最終的な結論ではない。京大河合氏による本号掲載のまとめの記事も参照いただきたい。

6. とりあえずのまとめ

XPSバックグラウンドとその最適化の現状と将来展望(希望的観測)をかいつまんで紹介した。どこが「実用講座」かと問われれば返事に窮するが、「実用」に供するための努力を今後も続けていきたいと思っている。本解説によって興味を持ってくださる方が増えることを願っている。また Tougaard の論文は多数あるので、目に付いたものを例として挙

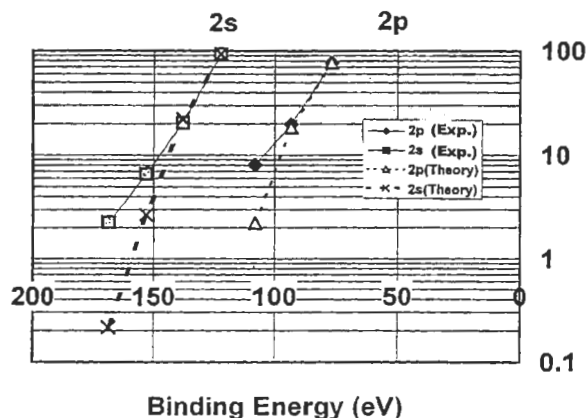


Fig.15 Intensity dependencies of satellite peaks after background subtraction. It seems to obey power law [eq.(6)], whereas theory predicts the more rapid decrease [eq.(5)].

げたところがある。この点ご了承ください。

謝辞

筆者の仕事を進める上で、当初、表面分析研究会編纂のスペクトルデータベースの存在が決定的であり、なかでも金材研吉武道子氏とXPS Internationalの B.V. Crist 氏の測定されたデータはしばしば利用させていただいた。あらためて感謝申し上げます。また、一部の仕事はアルバックファイ田中彰博氏との共同研究になっている。

参考文献

- [1] L. Landau: J. Phys. (Moscow) 8, 201 (1944). この文献は国内では手に入りにくい。ランダウ全集 (Collected papers of L. D. Landau, pp.417) を見た方が早い。
- [2] S. Tougaard: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 52, 243 (1990), およびその中の参考文献。彼の論文は相当多いのですべて知りたい人は以下のホームページを参照されたい。
<http://www.ou.dk/Nat/Fysik/Staff-VIP>
- [3] S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy, 2nd ed. Springer Series in Solid-State Sciences, Springer, Berlin 1996.
- [4] Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces, ed. B. Feuerbacher et al., John Wiley & Sons, 1978.
- [5] Photoemission in Solids, ed. Cardona and

- Ley, Topics in Applied Physics, Springer.
[6] S. Tougaard and H. S. Hansen, Surf. Interface Anal., 14, 730 (1989).
[7] 新しいところでは、S. Tougaard and A. Jablonski, Surf. Interface Anal. 25,404 (1997).
[8] S. Tougaard and Kraaer: Phys. Rev. B43, 1651 (1991).
[9] D. Fujita, M. schleberger and S. Tougaard, Surf. Interface Anal., 24, 211 (1996).
[10] S. Tougaard, Solid State Comm., 61, 547 (1987).
[11] S. Tougaard and C. Jansson, Surf. Interface Anal., 20,1013 (1993).
[12] C. Jansson et al., Surf. Interface Anal. 23, 484 (1995).
[13] S. Tougaard: "QUASES: Software Packet for Quantitative XPS/AES of Surface Nano-Structures by Inelastic Peak Shape Analysis", 1994
[14] H. Tokutaka et al., Surf. Interface Anal. 18, 697 (1992).
[15] S. Tougaard, Surf. Interface Anal., 25, 137 (1997). Universal Function のレビュー。
[16] S. Tougaard, Phys. Rev. B34, 6779 (1986).
[17] M. Jo : Surf. Sci. 320, 191 (1994).
[18] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn: Surf. Interface Anal. 11, 577 (1988).
[19] M. Fukushima: Math. Programming 35, 253(1986). 茨木俊秀・福島雅夫 「FORTRAN77 最適化プログラミング」、岩波コンピュータサイエンス、1991、岩波書店。この本には別売りのディスクがある。
[20] 1997年8月現在、プログラムは Windows-NT, Pentium Pro 150 MHz 上で稼働している。
[21] M. Jo: J. Surf. Anal. 1, 220 (1995)
[22] M. Jo and A. Tanaka: Appl. Surf. Sci. 100/101, 11 (1996).
[23] M. Šunjić and D. Sokcević, Solid State Commun., 18, 373 (1976).
[24] W. J. Pardee et al. Phys. Rev. B11, 3614 (1975).
[25] P. Steiner, H.Höchst, S. Hüfner, Z. Physik, B30, 129 (1978). 文献 3も参照(Chap. 4).
[26] 城、1996春応物予稿集 Vol.2 pp.621
[27] P. M. Th. M. van Attenkum, J. M. Trooster, Phys. Rev. B20,2335 (1979).
[28] D. R. Penn, Phys. Rev. Lett. 38,1429 (1977).
[29] P. Longe and S. M. Bose, Solid State Commun. 38,527 (1981).

質疑応答

査読者 田沼繁夫 (ジャパンエナジー)
河合 潤 (京大)

田沼 :

1) 要旨の第1行目

「通常,... 非弾性バックグラウンドの方が強度が強い」

このような場合もありますが、一般的にはバックグラウンドの方がピークよりは弱いといつて良いのではないのでしょうか。

(著者) : ピークの高さを強度とすると、おっしゃるとおりだと思います。電子の総数すなわち面積で見ると普通はバックグラウンドの方が大きいでしょうからこのような表現になりました。誤解を避けるために書換えました。

2) 1頁 (1)

「光電子励起... 与えることができる」

この部分は具体的に光電子が何を励起するので連続的になるのか... はっきり表現した方が良いのではないのでしょうか。

(著者) : 本文を少し変えました。

3) 2頁 第2段落

「このように,... 無限個の和が重なったものと考えられる。」とありますが、このままではイメージがわかりません。具体的に表現してはどうでしょうか。

(著者) : Fig. 4と本文の説明を変更しました。

4) 2頁 最終段落

「ただし、彼の解析では ρ は求められない」とありますが、この理由をはっきりと述べていただけませんか？

(著者) : 本文中に書き加えましたが、式(1)だけだと条件が少なく解けないと思います。加える条件の例が小生の方法になります。正確にはTougaardはこれを解く試みをしなかったと言うべきでしょう。

5) また、「物質に依存しない一般的な関数...」とありますが、これはAu, Ag, Cuなどから求めた損失関数を一般化したものを表しているのだと推測します、たんなる表現の問題かもしれませんが、この文章では誤解を招きませんか？

(著者) : 「ある簡単な関数形を仮定すると…」と変えました。BとCの議論は後にも出てきますから、誤解は少ないと思います。

6) 3頁 左

「また、Tougaard自身も… パラメータを3個に増やした…」とありますが、この式の形を示し、これによってどの部分が改良されるかをのべてはいかがでしょうか？ そうすれば 城さんがのべているTougaardの方法ではピーク近傍がうまく引けない… ということとうまく対比できませんか？ (それとも、改良してもやはりうまく行かないのでしょうか？ 興味のある部分なので教えていただければ幸いです。)

(著者) : パラメータ3個の式も載せ説明を加えました。2個の場合に比べてかなり改善されており、物質によってはかなり正確な定量ができるような気がします。この3個の式を最適化することは試しておりません。その理由は小生自身の興味の重点がどちらかというところと定量分析より損失関数の細かい構造の方にあるためです。したがって、この式を使ったときにピーク近傍がどれだけうまく引けるかについては答えられませんが、遷移金属の場合はまだ鋭い立ち上がりをよく再現するには不十分だと思います。また、ああい関数形ですから細かい構造を再現することも不可能です。要は何を目的にしているかで、定量的性の向上を目指すなら試してみる価値は十分にあると思います。ちなみにパラメーター3個の最適化なら小生のプログラムならまったく一瞬で終了するはずですが。

7) 3頁 右

「の強度比が実際そう再現されること」とありますが、表現がわかり難い気がします。たとえば「の強度比が実際に理論値に等しくなること…」とかに変更されてはいかがでしょう。

(著者) : 確かにその表現の方がわかりやすいので変更しました。

8) 4頁 左 5.1 損失関数

Fig.9でTougaardのEELSと城さんの結果が良く一致した… とありますが、図からは10eV付近の差が大きいように見受けられます。特に300eVの場合は顕著です。この理由を教えてください。

(著者) : EELSと本方法の本質的な違いは次の2点だと思います。①EELSは損失関数の計算に必要な弾性散乱ピークの強度を正しく評価するのが難しい。②EELSは電子が入射してから後方散乱されて脱出するまでの間にエネルギーを失うのに比べ、本方法では最初一様に分布しているとみなせる光電子源から脱出する過程でのみエネルギーを失う。①のために K を求めるときに不確定な部分があるのはTougaardも認めているところです。②のためにEELSの場合、本方法より表面近傍の状態が強調されると思われます。300eVの電子の平均自由行程はこの図のほかの場合(KE = 10 keV, ~ 900 eV)よりも短いからです。10eV付近のピークがもし表面に起因するものであるならば、少なくともつじつまは合っています。さもなくば、(4)式の λ とそれ以外の部分への分離ができないことを意味している可能性も考えられます。

9) 4頁 左 5.1 損失関数

Fig.10の鉄の損失関数ですが、ここで、「内殻励起まで」とありますが、この3pピークは内殻ではなく外殻ではないのでしょうか？

(著者) : 鉄の電子配置は $3d^6 4s^2$ で、3p (BE=52.7eV)は化学結合に関与しないので内殻といってよいと思います。

10) また、この図で城さんの損失関数は30-50eVの間は0になっています。しかし、序論であったようにこの部分は連続的であり、ロスが存在すると思うのですが、いかがでしょうか？

(著者) : 0というのはもちろんこのスケールでの話です。よく報告されているEELSや光学測定の結果によると損失関数のすそはなだらかで連続的に見えることが多いようですが、小生の方法では図のようにほとんど0の領域が現れることがよくあります。数値的にはこのような領域の寄与がなくてもスペクトルが説明できるということです。よく分かりませんが、3d4sのバンドの底から3p軌道までは電子状態がない訳ですから、バンド間遷移に限れば、VBの底からフェルミレベルまでの遷移に相当するエネルギーと、3pからフェルミレベルまでの遷移のエネルギーとの間の寄与は小さくてもいいような気がします。もしこうだとしても、多重散乱が効いてくるので観測されたスペクトルは連続的になる訳です。こ

のことから、この方法が、他の方法よりも素過程に近いものを見ているとっては言い過ぎでしょうか。？

ない系なのでうまく測定するための知恵をまた教示いただければと思います。なお、今回解析したスペクトルはデータベースに入っているものです

河合：

私も同様の課題について今回JSAに投稿しているが、城さんに関連する部分を以下に抜粋すると、

『プラズモンロスピークは、本当に光電子が固体(金属)中を輸送されてゆくうちに、プラズモンを励起する事によって生じるのでしょうか？入射X線は横波ですから、プラズモン(縦波)と相互作用しない事は確かです。光電子が放出される事によって、原子のポテンシャルが変化し、その振動がプラズマ振動を励起すると考えてはいけませんか？近藤淳「金属電子論」裳華房によると、「X線が内殻電子を伝導帯にたたき上げた瞬間には、内殻電子の抜けたあとには1価の正電荷を帯び、クーロン力を伝導電子におよぼす。これに対して伝導電子はクーロン力を遮蔽するように応答するが、それには速い応答と遅い応答がある。前者はエネルギーの高い励起を用いて行われるもので、通常プラズマ振動による遮蔽といわれる。一中略一伝導電子系ではフェルミ面のすぐ下の電子をそのすぐ上にあげる低エネルギー励起が重要であり、一後略」。前者はプラズモンをshake-upすること、後者は無限に多くの伝導電子をshake-upすることと解釈できます。後者は、金属のピーク形状が高エネルギー側にすそを引く原因と考えられます。』

以上『...』の部分が今回JSAに投稿中の抜粋ですが、(sasjでやり取りされた内容に対する意見の部分)この疑問に対する回答をあらかじめ城さんの原稿に盛り込んでおいてはどうかと思います。もちろん現在の原稿でも簡単に触れられていますが、たとえばAl2pXPSではプラズモンピーク強度の何割がロスで何割が光電子放出の応答かというような具体的な数字も是非欲しいと思います。

(著者)：ご指摘の点を本文に加えました。現時点では完全な解答を示せない点ご容赦ください。現状強度分布があわないことは深刻に受け止めています。当方の装置でアルミニウムの清浄表面を出すことは非常に難しく、他にある報告例も Na, Mg, Be などとんでも