

## 話題

## 感度係数の背景

## Backgrounds of the Sensitivity Factors of Auger Electron and X-ray Photoelectron Spectroscopies

田中彰博\*・鈴木昇\*\*

Akihiro TANAKA and Noboru SUZUKI

\*アルバック・ファイ株式会社 神奈川県茅ヶ崎市萩園 2500

Tel. +81-467-85-6522, Fax. +81-467-85-4411

E-mail: atanaka@pp.ij4u.or.jp

(1997年9月4日受理)

\*\*宇都宮大学工学部応用化学科 栃木県宇都宮市石井町 2753

概要: AESとXPSを用いた表面分析の定量評価に関して、感度係数(感度因子)を用いた方法についての検討を行った。感度係数を求める方法には、純物質標準と化合物標準という二つの方法がある。これら二つの方法は相補的な関係にあるが、用途を過つと系統的誤差となって反映されるために、定量評価の正確さが向上しない原因となる。そこで、定量評価の正確さを向上させるために、測定に関しての理論的な意味でどのような点に考慮するべきであるか検討した。

## 1.はじめに

オージェ電子分光法(AES)とX線光電子分光法(XPS)においては、元素組成の定量値を求めるために主として相対感度係数(Relative Sensitivity Factors; RSF)が利用されている。このRSFを求めるための方法として現在最もよく利用されている値は、Palmborg et al.[1]による方法で測定されたものとWagner et al. [2,3]による方法で測定されたものである。その後、装置による特性の違いを強調してほかにもShiokawa et al.[4]やSekine et al.[5]によりRSF表が作成されたが、本質的にはPalmborg et al. [1]と同じ方法だと言える。すなわち、可能な限り純物質を標準試料としてスペクトルを測定し、得られたピークの強度(微分ピーク高さもしくはピーク高さ)を元にRSFを定める方法である。標準状態においては気体であるような元素については、化合物を参照して値を定める。

これに対してWagner et al.[2,3]の方法は、化合物を標準試料としてピーク強度(ピーク面積)の比を求める。Wagner et al.[2,3]はXPSについて作業を行った。これに対して、AESでは化合状態を前提としたRSFを求めた例は少ないけれども、石黒ら[6]による第一遷移金属の主な元素について測定を行った例がある。

定量評価の正確さを向上させるためには、これらのRSFを利用して定量評価を行う場合に系統的に導入される誤差について検討しておく必要がある。

ところで、分光器のエネルギー分解能の影響を避けられるほど高いエネルギー分解能でRSFを求めた例はほとんどない。これが意味するところは、微分ピーク高さやピーク高さを利用する限り、ピーク面積からこれらの変数に変換するための係数も含めて分光器におけるエネルギー分解能の影響を受けると云うことである。このような理由か

ら、ピーク面積を元にして行う検討がほかの強度を用いる場合の検討に対しても基礎になると考えて差し支えない。

以下、ピーク面積で強度を考えることとした上で、純物質を標準として定めたRSFを利用する定量評価と化合物を標準として定めたRSFを利用する定量評価について比較検討を行う。

## 2.検討

## (1) 信号強度とその比

信号強度についての考え方を記す上で基本となる信号の減衰について、弾性散乱は無視できるものと仮定し、さらに一定飛程に対しての非弾性散乱確率が一定であるものと仮定する。これらの仮定からは、エネルギー損失を受けていない電子の量は電子が物質中を走る距離に対して指数関数的に減少することが導き出される。また、この条件下では非弾性平均自由行程と減衰長さは同じ意味を持つことになるので、これらを区別する必要はない。そこで、以下においては減衰長を用いる。

この仮定の下で、XPSやAESにおける信号強度 $I$ は(1)式で求めることができる。

$$I = I_{in} \cdot \sigma \cdot n \cdot \Theta \cdot R \cdot \lambda \cdot \cos\theta \cdot P \cdot T; \dots (1)$$

ここで

- $I_{in}$ : 励起強度(入射電子強度もしくは入射X線強度)
- $\sigma$ : 考えている軌道に対する励起散乱断面積(励起確率)
- $n$ : 原子密度
- $\Theta$ : 光電子もしくはオージェ電子の放出方位確率
- $R$ : 後方散乱係数(XPSでは1.00)
- $\lambda$ : 電子の減衰距離
- $\theta$ : 電子の射出角(emission angle)

$P$ : 試料形状に関する強度の補正係数

$T_i$ : 分光器の透過確率

この形で計算される信号強度はピークに属する電子の総量なので、スペクトルにおいてはピーク面積である。

信号強度の比を検討するとき、目的試料を測定している場合には各変数にsという下付文字を添え、参照(標準)試料を測定している場合にはrという下付文字を添えることにする。このとき

$$I_s = I_{in,s} \cdot \sigma_s \cdot n_s \cdot \Theta_s \cdot R_s \cdot \lambda_s \cdot \cos \theta_s \cdot P_s \cdot T_{i,s}$$

$$I_r = I_{in,r} \cdot \sigma_r \cdot n_r \cdot \Theta_r \cdot R_r \cdot \lambda_r \cdot \cos \theta_r \cdot P_r \cdot T_{i,r}$$

である。従って、

$$\frac{I_s}{I_r} = \frac{I_{in,s} \cdot \sigma_s \cdot n_s \cdot \Theta_s \cdot R_s \cdot \lambda_s \cdot \cos \theta_s \cdot P_s \cdot T_{i,s}}{I_{in,r} \cdot \sigma_r \cdot n_r \cdot \Theta_r \cdot R_r \cdot \lambda_r \cdot \cos \theta_r \cdot P_r \cdot T_{i,r}}$$

ここで、さらにいくつかの仮定を導入する。すなわち  $I_{in,s} = I_{in,r}$ ,  $\Theta_s = \Theta_r$ ,  $R_s = R_r$ ,  $\Theta_s = \Theta_r$ ,  $P_s = P_r$  と考える。さらに、データには透過関数補正が施してあるものとする。すなわち、 $T_{i,s} = T_{i,r}$  と考える。従って

$$\frac{I_s}{I_r} = \frac{\sigma_s \cdot n_s \cdot \lambda_s}{\sigma_r \cdot n_r \cdot \lambda_r}$$

すなわち、純物質を用いて得た感度係数としては  $\sigma_s \cdot n_s \cdot \lambda_s$  にある比例定数を乗じた値を考えていることになる。

#### 純物質標準に基づく定量評価の手順(?)

上で行った考察から、目的試料の成分Xについて考える。そこで、成分Xの濃度を $\alpha_X$ 、全原子密度を $n$ と表せば、 $I_X = K \cdot \alpha_X \cdot (n \cdot c_X) \cdot \lambda_X$  であるから

$$c_X = \frac{I_X}{K \sigma_X n \lambda_X} = \frac{I_X}{\sum c_X} = \frac{I_X}{\sum \frac{I_X}{K \sigma_X n \lambda_X}}$$

$$= \frac{I_X}{K \sigma_X \lambda_X} \cdot \frac{1}{\sum \frac{I_X}{K \sigma_X \lambda_X}}$$

となって、濃度を求めることができる。

#### 化合物標準に基づく定量評価の手順

変形した基本方程式  $I_X = K \cdot \alpha_X \cdot n_X \cdot \lambda_X$  から議論を始める。感度係数の較正に用いる試料は  $X_a Y_{1-a}$  で、 $a$  の値は十分に精度良く求められているものとする。このような試料を測定したとき

$$n_X = \frac{I_X}{K \sigma_X \lambda_X}$$

$$n_Y = \frac{I_Y}{K \sigma_Y \lambda_Y}$$

である。ここで、未知数は各右辺の分母であることから、「この参照試料に関して」の相対感度係数を  $\sigma_Y \lambda_Y / \sigma_X \lambda_X = (n_X \cdot I_Y) / (n_Y \cdot I_X) = (a \cdot I_Y) / ((1-a) \cdot I_X)$  から厳格に求められる。

ところで

二つの定量評価に関する手順を述べたが、それぞれに得られた結論式から導かれる感度係数は同じ式 ( $\sigma_X \cdot \lambda_X$ ) で表現された。このことはこれら二つの方法が等価だということを示すものであろうか?

見かけは一見同じように見えているが、実は、その中で行われている手続きと論理的正確さの点が全く異なっている。利用者にとって必要な仮定が前者においてはまったく省略されて記述されるが、後者においては明示しなければ議論が進まないと言えるほどになっている点が全く異なっている。

さらに試料と参照試料の選択を任意に選んで良いと「暗に」仮定していると信じて仕方のない記述の方法となっている。しかし、前者の議論が論理的に正しく進行できるためには、いくつかの非常に強い仮定が入っている。これは、「うっかり」ではあるのだが任意性を仮定すれば、明確に間違った仮定を導入していると言える。これを防ぐ手だてのないことが、純物質標準(参照)による感度係数法の大きな欠点だと言えるであろう。

#### (2) SiO<sub>2</sub>を例としての検討

「感度係数を用いてSiO<sub>2</sub>を定量評価する際には、純元素標準の感度係数を用いると誤差が大きくなる」[7]とあるが、結論的には、「純元素標準の感度係数を用いても、化合物の定量評価が出来なくてはならない」。感度係数は一般的に

$$S = K \cdot \sigma_X \cdot \lambda_X \quad x: \text{元素名}$$

と表すことができるが、感度係数の決定方法は、ある物質の感度(XPSではF 1s光電子ピーク)を1とおき、CaF<sub>2</sub>のような物質を測定してCaの感度係数を求め、さらにCaCl<sub>2</sub>の

測定結果からCIの感度係数を求めていくものと考え。この測定を多くの物質で順繰りに行い、各元素の感度係数を求め、最終的に矛盾のない結果を得ることで感度係数が最終決定されるべきものであろう。

Reference[7]におけるFig.4にみられるように、Si 2pの強度がほぼ一定となったのは、 $n$ (空間密度)と減衰距離 $\lambda$ との積が、SiO<sub>2</sub>層とSi層とでほぼ等しくなったためと考えられる。数値的に考えると、

$$n(\text{SiO}_2) \cdot \lambda(\text{SiO}_2) = n(\text{Si}) \cdot \lambda(\text{Si})$$

となり、SiO<sub>2</sub>の場合、 $n$ は半分になったが、減衰距離 $\lambda$ が2倍程度になって相殺されたものと推定される。

### (3) 感度係数のあるべき姿

「感度係数の由来から、感度係数は物性値である。この値は化学種や結晶構造に異存していることが分かる」[7]とあるが、実際の測定装置に備わっている感度係数は前述のように一つであり、化合物によって異なった値が提示されてはいない。

#### 「一つの感度係数」という考え方についての検討

「感度係数( $\sigma \cdot \Phi \cdot \lambda$ )」[7]について検討する。式(1)で記述すれば( $\sigma \cdot \Phi \cdot \lambda$ )積であるが、この値はについてその意味を検討する。

$S = \sigma \cdot \Phi \cdot \lambda$  と考えると、 $S/\lambda = \sigma \cdot \Phi$  は  $\sigma$  も  $\Phi$  も原子によって決まる値なので、アモルファス試料であっても、ホールやパッチが存在する試料であっても、また結晶構造とその配向が異なった試料であっても、全て同じ値ということになる。一元素に対して一感度係数という状況を貫くとすると、マトリクスによって $\lambda$ が異なっても同じ一つの $S$ を利用することになり、実質的には感度係数の意味が失われると考えることもできる。

もし、(1)式を使って純元素標準の感度係数を求めるのなら、確かに測定物質の結晶構造および結晶方位(結晶がどの方向に向いているか)によって減衰係数つまり感度係数は異なってくるべきである。この場合の感度係数は他の試料に対して用いることができないことを示しており、この部分には非常に重要な問題が含まれていると考える。

### (4) 感度係数という値についての検討 / この値に減衰距離 $\lambda$ が含まれているか否か

減衰距離が含まれていないとすると

式(1)を基に、感度係数が $S = \sigma \cdot \Phi$ で表されるとすると、

$$\frac{I}{S} = I_{in} \cdot n \cdot R \cdot \lambda \cdot \cos\theta \cdot P \cdot T_i$$

となる。そこで、A元素とB元素が1:1で存在する化合物を考える。このとき

$$1+1 = \frac{I_A}{S_A} \div \frac{I_B}{S_B}$$

$$= (I_{in} n_A \lambda_A \cdot \cos\theta \cdot P T_i) \div (I_{in} n_B \lambda_B \cos\theta \cdot P T_i)$$

$$= (n_A \lambda_A) \div (n_B \lambda_B)$$

である。もしもこのときに  $\lambda_A = \lambda_B$  ではないものとする  $n_A < n_B$  となり矛盾を生じる。

また、回折の問題だけを無視して単結晶を想定する無理はあるが、この仮定の形で純元素標準の感度係数  $S = \sigma \cdot \Phi$  をある物質の結晶の(111)面で求めたとし、それを他の面((001)面など)で測定した結果に適用することを考える。すると、 $n$ は同じであるにも拘らず、減衰距離が異なるはずであり、その結果として $I/S$ も異なっているべきである。この点からも、純元素標準の感度係数から化合物に関して元素組成を求めることはできないと結論される。

以上のように考えると、測定の都度、試料個々の減衰距離が明確にならなければ元素組成が得られないことになる。すなわち、感度係数から減衰距離を除いて定義することは不適當である。

以上のことをまとめると以下ようになる。

- 1) 感度係数に減衰距離は含まれる。
- 2) 感度係数は元素固有のものであるが、その運動エネルギーによって変化する。
- 3) 感度係数を用いた解析では、相対的な値(元素組成など)しか得られない。

### (5) ピーク高さ・微分ピーク高さで感度係数を与える問題点

仮に異なった化学状態にあるピークに対する $\lambda$ の値が等しく、同じ感度係数が二つの状態に対して与えられたものと仮定する。この様に理想的な場合でも、ピーク面積は幅×高さに対応する。微分高さであれば(幅)<sup>2</sup>×高さである。このため、同じ密度・同じ減衰長さで存在する場合でさえも、高さは状態により異なる。つまりピーク高さや微分ピーク高さについての感度係数を与えて定量評価を行う場合には、化学効果などに伴いピーク幅が変化し、それが信号強度に影響する。そのため、この場合に感度係数をユニークな値として定量を行うことは本質的に無理がある。感度係数を一つだけ用いるものとする限り、微分しないピークの積分強度を用いるべきである。

### (6) 純物質標準による感度係数が定量評価に有効なのはどのような場合か

ピーク強度を微分前のピークを積分して求めたものと仮定して以下に議論する。また、後方散乱係数と形状効果指数についてもとりあえず無視して議論を進める。

もし、純物質のピーク強度から感度係数を求めているとし、その強度を $I(A)$ とする。このとき

$$I(A) = I_{in} \cdot \alpha(A) \cdot n(A) \cdot \Theta(A) \cdot \lambda(A) \cdot \cos\theta \cdot T_i$$

ここで、 $A$ は元素名を表す。

同じ元素(純物質)のみからの試料ではあるが他の構造をもつもの(結晶構造が異なるもの、あるいはアモルファス試料)を $a$ とすると、

$$I(a) = I_x \cdot \alpha(a) \cdot n(a) \cdot \Theta(a) \cdot \lambda(a) \cdot \cos\theta \cdot T_i$$

となる。ここで、

$$\alpha(A) = \alpha(a) \text{ でありかつ } \Theta(A) = \Theta(a) \text{ であるので、}$$

$$\lambda(a)/I(A) = \{n(a) \cdot \lambda(a)\} / \{n(A) \cdot \lambda(A)\}$$

となる。すなわち $n(a)$ を求めるためには、それぞれの試料の減衰距離が分かっている必要はない。また、 $a$ のある種の化合物中の元素 $A$ であるとした場合も同じ式になる。すなわち、そのそれぞれの減衰距離が求められていない必要はない。つまり、一つだけの感度係数では元素組成をすべての系に対して求めることはできない。

次に、3成分系の場合について考える。

3成分(元素 $B$ 、 $C$ 、 $D$ )の物質における元素組成を求める式は以下の通りである。

$$c'(b) = \frac{\frac{n(b)\lambda(b)}{n(B)\lambda(B)}}{\frac{n(b)\lambda(b)}{n(B)\lambda(B)} + \frac{n(c)\lambda(c)}{n(C)\lambda(C)} + \frac{n(d)\lambda(d)}{n(D)\lambda(D)}}$$

ここで $c'(b)$ は成分 $b$ の濃度、 $B$ 、 $C$ 、 $D$ はそれぞれの基準となる純物質の元素名、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ は測定試料中に存在する元素の元素名を表す。従って、得られた $c(b)$ が正しいものであるためには、

$$\frac{\lambda(b)}{n(B)\lambda(B)} = \frac{\lambda(c)}{n(C)\lambda(C)} = \frac{\lambda(d)}{n(D)\lambda(D)}$$

となる必要がある。つまり、

ア) 全ての基準となる純物質の元素密度が同じである。

イ) それぞれの純物質中の減衰距離と試料(化合物あるいは混合物)中の減衰距離の比が同じである。

という2つの仮定が成り立つ必要がある。これは、金属元素および合金の原子密度と減衰距離の比が大きく変化しない場合に有効だといえる。

### 3. 結論

RSFの特性としてピーク高さや微分ピーク高さを採用する限り、化合によってRSFが純物質とは異なった値になることは避けられない。

純物質標準により定めた感度係数を相対感度係数法に用いて十分に正確さが高くなるためには、基準として用

いる純物質において原子密度がほぼ等しく、しかも金属および合金の原子密度と減衰距離の比が大きく変化してはいないという条件が満たされるべきである。

これを言い換えると、表面分析において定量評価の精度を上げるためには、適切な標準試料の設定が欠かせない。この意味では、すでにWagner et al.[2,3]や石黒ら[6]による感度係数を設定する仕事があり、すべてではないかもしれないが、きわめて多くの場合に可能であることが示されている。従って、標準試料をもうけることが表面分析では困難であると決め込みあきらめていることが定量評価の精度が上がらない最大の原因であると考えられる。

### あとがき

このレポートはPSA'97で行った討論を元にして、著者の間で行われたE-mailとFaxによる交換を、著者の一人(田中)がまとめたものである。田中の理解した範囲で書いたものであるため、必要であるにもかかわらず欠けている部分があるかもしれない。そうした、不十分さの責任は、すべて田中にあることを申し上げる次第である。

### References

- [1] L.E.Davis, N.C.MacDonald, P.W.Palmberg, G.E.Riach and R.E.Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics Industries, Inc., Eden Prairey Minnesota, (1972)
- [2] C.D.Wagner, W.M.Riggs, L.E.Davis and J.F.Moulder, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy; A Reference Book of Standard Data for Use in X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer Corp. Physical Electronics Div., Minnesota USA, (1979)
- [3] C.D.Wagner, L.E.Davis, M.V.Zeller, J.A.Taylor, R.H.Raymond and L.H.Gale, *Surf. Interface Anal.* 3(5), 211 (1981)
- [4] Y.Shiokawa, T.Ishida and Y.Hayashi, *Auger Electron Spectra catalogue*, ANELVA Corp., (1979)
- [5] T.Sekine, N.Nagasawa, M.Kudoh, Y.Sakai, A.S.Perkes, J.D.Geller, A.Mogami and K.Hirata, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, JEOL Ltd., Akishima, Tokyo, (1982)
- [6] 石黒勝彦, 本間慎一, *日本金属学会誌*, 45(4), 360 (1981)
- [7] 田中彰博, *表面分析の定量評価と理論の役割*, *Practical Surface Analysis 1997*, (1997), p.168, p.169

質疑応答(質問者 鈴木峰晴 以下 S / 回答者 田中彰博 以下 T)

S: 相対感度係数は、(1)式中のパラメータ(励起強度、励起断面積、原子密度、...)が個別には求められないため、強度と組成を相互に変換するためのブラックボックス的なパラメータとして導入されたものと考えています。すなわち、装置関数も含んだものではないのでしょうか?

T: 確かに歴史的にはおっしゃるような意味合いが強かったと思います。定量評価の正確さを向上させるための参照試料やそれをどのようにして選択すべきかという問題意識の上で検討しておりますので、透過関数補正ができるという前提の上での問題として検討いたしました。現実には、すべての装置が透過関数補正

可能であるか否かという点は疑問であります、小生はできるようなのであろうと考えております。

S: 結論の「純物質標準により定めた感度係数を…条件が満たされるべきである」にはagreeします。

S: 本原稿の主張は、標準試料をうまく選べば定量精度は向上する、ということかと思えます。ただ、電子分光の情報検出深さの領域で真にパラメータ(原子密度、後方散乱係数、表面形状補正係数…)を定義できる標準試料を選定することは可能なのでしょうか？例えば3元系で $A_xB_yC_z$ の分析を行うときには $x, y, z$ の値が未知試料にできるだけ近い同じ元素構成を有する試料を標準試料とすべきことが要求されているのでしょうか、情報検出深さ内の議論として一般的可能なのでしょうか？

T: 後方散乱の問題については、今回の議論では扱いませんでしたが、これは小生が感度係数に関しての課題よりも後から考えるべきものと位置づけたことによっています。例えば一村ら[8]の方法でも誤差を減らすことはできるだろうという意味で今回の検討からははずしています。形状補正も、化合物標準の考え方ではよりも十分に大きな形状・単位構造を考える限り、形状補正係数は誤差の原因とはなりませんので検討しませんでした。

原子密度の問題は、合金系の評価では問題になる部分であろうと考えます。しかし、合金系に関する問題は、純金属からスペクトル形状までも大幅に変わる訳ではないので、補正としては化学状態変化を済ませた後に考える項目ではないかと考えます。

$x, y, z$ の値が未知試料にできるだけ近い同じ元素構成の参照試料が要るか云々点については、今回はそこまでは考えませんでした。しかし、合金化することによって密度・情報深さが変化するような場合には、理論的に十分な追尾ができないならば、必要になると考えられます。

S: (4)項で減衰距離が感度係数に含まれているか、という議論がされていますが、前提がちよっと違うような気がします。例えば、InPのAESを考えると、In MNNは400 eV程度、P LMMは100 eV程度、P KLLは1600 eV程度です。(IMFP、EALで決まる)検出深さはKEで決まりますから、In MNNとP LMMで定量化した方がIn MNNとP KLLでの定量化よりP強度に寄与するP原子の個数は少なくなるはずで、議論中では原子密度 $n$ を用いていますが、実際の強度に寄与しているのは「検出深さ中の対象元素の数」ではないのでしょうか？測定対象の元素・遷移により検出深さが異なるという問題をすべての系に対して解けないから、実用的にRSFが導入されているのではないのでしょうか？

T: 通常の計算からは、化合物を参照する場合の感度係数に寄与する項として $\sigma, \lambda$ が抽出されます。この中で $\sigma$ が感度係数に関連していることはア prioriと考えると良いと思います。これに対して $\lambda$ の方は色々なattenuation lengthやIMFPが定義されるなど少々真の値としての意味合いで辛いものを感じることがあります。そこで、 $\lambda$ の持つ意味合いがどのようなものであるのかということについて検討を試みたものです。少なくとも、仮想的な値として導入を図ることはできますので、この値がどのような性質を持

っていないかということの検討を試みました。即ち、この値が一定値となり感度係数に寄与する項ではないという仮定を導入したときにどのような矛盾を生ずるかという検討を行ったものです。

S: 結論の始めの paragraph で「…ピーク高さや微分ピーク高さを…避けられない」と書かれていますが、この内容は(5)項で簡単に述べられているにすぎず、結論で主張するためには、本文中での議論が必要かと思えます。(研究会での発表で説明していただければと思います。)ただ、日常的に系が異なる試料を次々と扱うことを考えると、全てのピークに対して積分強度での解析を行うことは難しいし、特にAESではピーク面積を求めること自体が難しいのではないのでしょうか？

T: 簡単ですが、検討内容を記述するようにいたしました。「AESではピーク面積を求めること自体が難しい」というのはその通りだと思います。それはピーク高さや微分高さに対する感度係数を定義することによって定量がより容易であることを意味するもので、適切な「状態に対応する感度係数」が必要であることを論理的にかつ明確に意味していると考えます。

S: 純物質またはハンドブックのRSFを用いることで、どの程度の絶対的な誤差が生じるのでしょうか？また、組成の若干違う複数の試料を定量化した際に、相対的に組成を議論することは許されるのでしょうか？

T: シリコンの酸化物と下地の例を考えると、 $n\lambda$ 積が一定に近くなっていました。感度係数は $\sigma\lambda$ 積として考えるべきであり、 $\sigma$ の値はXPS条件下ではほぼ一定だと考えられます。すると、 $\lambda$ の値にはほぼ2倍の開きがあると考えられます。言い換えると、下地を元にした感度係数は化合物に適用するには小さすぎることになります。この場合には、 $SiO_2$ となるべき測定結果において、 $SiO_4$ と評価されてもおかしくはないということになると考えます。もちろん逆の混合状態や合金状態のSiを $SiO_2$ で与えられた感度係数で評価する場合も考えられるわけで、その場合にもやはりSiが少ないかのような可能性はあります。ほかの成分にどのような感度係数が使われたかということが影響します。

実用的な意味で考えますが、私は「組成の若干違う…組成を議論する」ことは、組成に対して $\lambda$ をプロットするグラフにカastrophe(カスプ)が存在しないならばほぼ可能であろうと考えます。論理的により厳密な形で扱おうと考えるならば、この様なプロットを適当な方法で作成しデータベース化することが必要であろうと考えます。

#### Reference

[8] 一村信吾, 志水隆一, 真空, 25(10), 645 (1982)