

XPS のピーク位置の最適決定法 — Au, Cu の実測スペクトルを基に —

研究論文

堂前 和彦

(株)豊田中央研究所 分析・計測部

〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町横道 41-1

e-mail : kdohmae@mosk.tytlabs.co.jp

(1998年4月30日受理 ; 1998年5月15日掲載決定)

XPS のエネルギー軸校正作業において必要となるピーク位置の決め方に関して、金、銅の実測スペクトルを基に多項式フィッティング法によるピーク位置決定の最適条件を検討した。検討項目は、フィッティングの範囲、データ点数、多項式の次数、スペクトルの S/N である。フィッティングのデータ点にピークの上半部を用いた場合、2次式によるフィッティングでは非対称性に追従できずテールの存在する側にピーク位置がシフトしてしまう。また、ピークトップの 10% だけをフィッティングのデータ点に用いた場合は、スペクトルの S/N やピークの形状により精度の低下する場合があった。ピークの最大カウント数が 15000 以上であれば、ピークトップの 30% を 4 次または 5 次関数によるフィッティングにより、0.01 eV 以上の精度でピークの位置を求められることが判明した。

Issues in Peak Location by Polynomial Functions for XPS

Kazuhiko Dohmae

Toyota Central Research and Development Labs., INC.

Nagakute, Aichi, 480-1192, JAPAN

e-mail : kdohmae@mosk.tytlabs.co.jp

(Received April 30 1998; accepted May 15 1998)

An analysis is presented of issues in peak location with polynomial function fits for the calibration of the binding energy scales of XPS. Dimension of polynomials, data points used for fits, value of step in spectra and S/N of spectra were evaluated for getting the most suitable condition. It turned out that the peak location is derived less than 0.01 eV uncertainty from fits of a biquadratic or quintic function to a group of data points comprising the top 30% of peak.

1. はじめに

スペクトルデータベースを利用した XPS, AES スペクトルの解析作業では、エネルギー軸および強度軸の校正作業が必要となる。表面分析研究会の活動においても、これらの校正方法は検討されてきており、XPS のエネルギー軸の校正においては Au, Cu のピーク位置を基準とし、その測定手順までほぼ確立している[1]。しかし、ピーク位置の決定法に関しては、これまでも議論されているものの、コンセンサスの得られた決定方法はない状況にある。

XPS のピーク位置の定義に関しては、Seah が金、銀および銅の結合エネルギーの参照値をバックグラウンド処理をしていないスペクトルの最大カウント

に対応するエネルギー値として報告したことにより[2]、ほとんどの報告が同様の値をピークの位置として与えている。これまでに提案されたピーク位置の決定方法としては、代表的なアナログ手法である中点法、多項式によるフィッティング法、合成スペクトルによるピークフィッティング法のほか重心法などのいくつかの数学的方法がある。

中点法は、ASTM でも標準的なピーク位置決定法として定められているが[3]、紙の上に描かれたスペクトルから手作業でピーク位置を決定することを主眼に考案されたアナログ的方法であり、コンピュータの利用を前提とした現在では、アルゴリズムのプログラム化が複雑なこともあって今日的な方法とは考えにくい。多項式を用いた方法としての

提案には, Seah の ISO への提案や Powell による ASTM への提案におけるものがある[4]。いずれもエネルギー軸校正における Au や Cu のピーク位置測定手順として提案されたもので、ピークのトップ5または10, 20%の部分を2次関数でフィッティングするというものである。

Powell は Cu $2p_{3/2}$ ピークのローレンツ-ガウス関数、非対称ガウス関数および二次関数によるピーク位置の決定の比較を行い、非対称ガウス関数によるフィッティングが正確さやばらつきの中で最適であると報告している[5]。その一つの理由として、Cu $2p_{3/2}$ ピークの非対称性によくフィッティングできることを挙げており、当然の結果とも言える。また、福島は多項式を用いたピーク位置決定精度についての検討を行い、S/N の良いピークに関しては5~7次関数によるフィッティングが適切であると報告している[6]。

ローレンツ関数やガウス関数を用いた合成関数によるフィッティングでは、事前にバックグラウンド処理を必要としたり、非対称性の与え方やフィッティング方法などに任意性が残ったりするためピーク位置を一意的に決定しにくいという問題点が挙げられる。多項式によるフィッティングでは最小自乗法を適用できるので、多項式の次数とデータ点の範囲が決まればピーク位置を一意的に決定することが可能である。Seah や Powell らが、非対称性を有することのわかっているピークのフィッティングに3次以上の多項式の適用をしなかった理由は明確でないが、任意性の少ないことや簡便であることを考慮すると多項式によるピーク位置の決定法は標準化に適していると考えられる。

本研究では、多項式によるピーク位置決定に関する最適条件を検討した。前出の福島による検討はシミュレーションを基にしたものであったのに対し、ここでは金、銅の実測スペクトルを基に検討を行った。

2. 実験

2-1. 検討項目

エネルギー軸校正手順におけるピーク位置の決定方法への適用も考慮し、ピークは Au $4f_{7/2}$ 、Cu $2p_{3/2}$ および Cu L_3VV の実測ピークを用いた。多項式のフィッティング条件として、以下の項目に関して検討した。

多項式の次数: 2~7次

フィッティング範囲: ピークの最大カウント数に対して 50, 60, 70, 80 および 90%以上に含まれる

データ点

データ点数: エネルギーステップ値を 0.025, 0.05, 0.1 および 0.2eV で測定し、上記範囲に含まれるデータ点数を変えた

S/N: ピークの最大カウント数が約 16000, 50000 および 160000 となるスペクトル

2-2. 測定

XPS 測定には PHI-5500MC を用いて MgK α により測定した。エネルギー分解能は、パスエネルギー 11.75eV で、このときの Ag $3d_{5/2}$ ピークの FWHM は 0.86eV である。装置は本測定の約 1ヶ月前にメーカーによる定期点検を受けた状態で、測定前のエネルギー軸校正等を行っていない。試料は神戸製鋼製の純度 99.9% の鏡面研磨品で、以前表面分析研究会のラウンド-ロビン分析で使用したものである[7]。試料ホルダーにはビスで固定し、アルゴンイオンスパッターにより表面の炭素、酸素がないことを確認してから測定を行った。測定したピークは Au $4f_{7/2}$ 、Cu $2p_{3/2}$ および Cu L_3VV で、ピークを中心に 6eV の範囲を測定した。データ点数の影響を調べるためにエネルギーステップは 0.025, 0.05, 0.1, 0.2eV で、S/N の影響を調べるためにピークの最大カウント数が 15000 から 17000 となる測定を基準に 1, 3, 10 サイクルの測定を行った。ピーク位置決定のばらつきを調べるため、試料およびX線源を動かさず、以上の測定をそれぞれ 7 回行った。

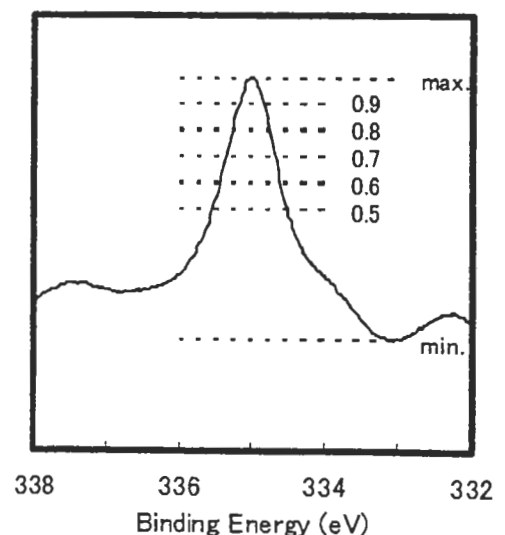


Fig 1. Illustrative explanation of the data for fits. The data points above the each height were used for fits.

2-3. ピーク位置の決定法

データ処理をしていない生データに対して最小自乗法により多項式をフィッティングし、ニュートン法により多項式の最大(ローカルマキシマム)となるエネルギー値を求めた。フィッティングに用いたデータは、スペクトル中の最大カウント値と最小カウント値の間の 50, 60, 70, 80 および 90%の選択高さ以上のデータ点を用いた(Fig 1.)。同一条件で測定した7本のスペクトルから得たエネルギー値の平均をその条件におけるピーク位置とした。7本のスペクトルのうち1本でもフィッティングのための十分なデータ点が得られない(n 次関数に対してデータ点が n 個以下)場合には、その条件に対するピーク位置決定は不可能とみなした。

3. 結果

3-1. 選択高ささとデータ点数

Fig 2. に選択高ささとスペクトルのエネルギーステップに対するデータ点数の関係を示す。選択されたデータ点数からみると、Cu $2p_{3/2}$ ピークのデータが多く、Au $4f_{7/2}$ と Cu L_3VV は Cu $2p_{3/2}$ に対して 15~20%少ない点数となった。

N 次多項式でフィッティングするためには、少なくとも $N+1$ 個のデータ点が必要である。エネルギーステップが大きくなるほど、また、選択高さが高くなるほどデータ点数が減少する。エネルギーステップ 0.025eV と 0.05eV では、いずれのピークもほぼ 7次関数によるフィッティングが可能であるが、0.1eV ステップになると選択高さ 0.8 では3次または4次、選択高さ 0.7では4次または6次までしか

フィッティングできない。さらに、0.2eV ステップではせいぜい3次までのフィッティングしか適用できない。

3-2. 選択高さ、多項式次数とピーク位置の関係

エネルギーステップ 0.025eV、10 サイクル測定(最大カウント数が 150000~170000)のスペクトルから得られたピーク位置と選択高さの関係を Fig 3. に示す。Au $4f_{7/2}$ ピークに関しては、得られたすべての結合エネルギー値が 84.140 ± 0.003 eV に入っておりどのような条件でピーク位置を決定しても実用上の違いはない。Cu $2p_{3/2}$ ピークと Cu L_3VV ピークでは、選択高さが高くなるほど多項式の次数によるピーク位置の広がりが大きくなった。いずれのピークでも2次関数では高結合エネルギーに3次関数では低結合エネルギーにシフトしていく傾向が認められた。このようなシフトはピークの非対称性が原因で、2次関数のような対称関数でフィッティングする場合は、フィッティングの範囲を広げるほど高エネルギー側のテールの影響を受けるためである。

Fig 4. に、Fig 3. で示したピーク位置の標準偏差を示す。標準偏差の値は Cu $2p_{3/2}$ ピークが最も小さく、Au $4f_{7/2}$ 、Cu L_3VV ピークの順に大きくなっている。選択高さが高くなるほど大きくなる傾向が見られ、特に Cu L_3VV ピークでは選択高さが高くなるほど大きくなる傾向と、ピークの幅や形状との関係は明確でないが、Cu L_3VV ピークの選択高さ 0.9 を

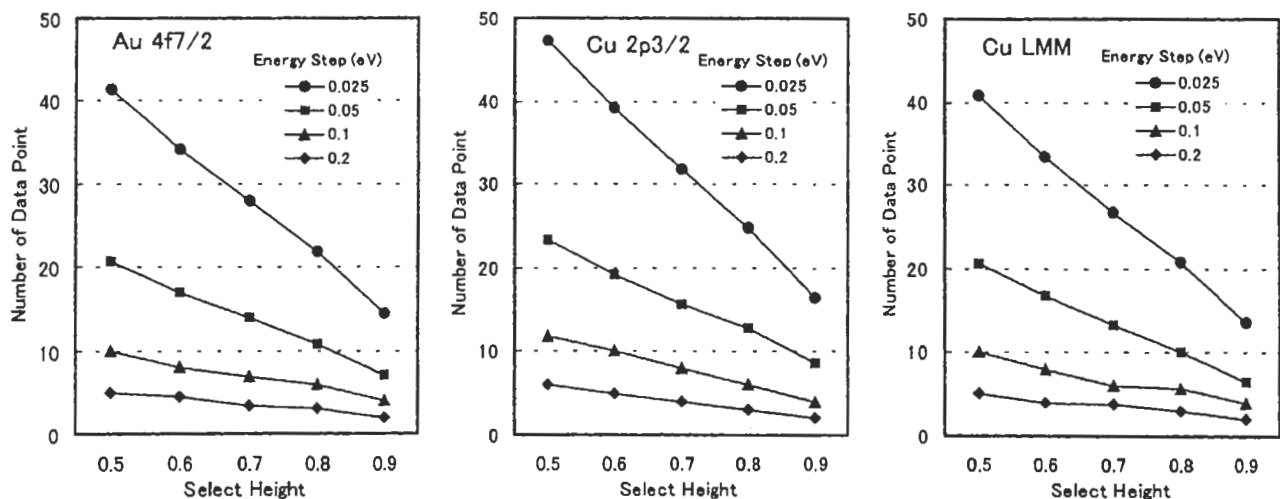


Fig 2. Number of the data points selected each height and energy step. For fit with polynomial function of N th degree, more than $N+1$ data points are necessary to be selected.

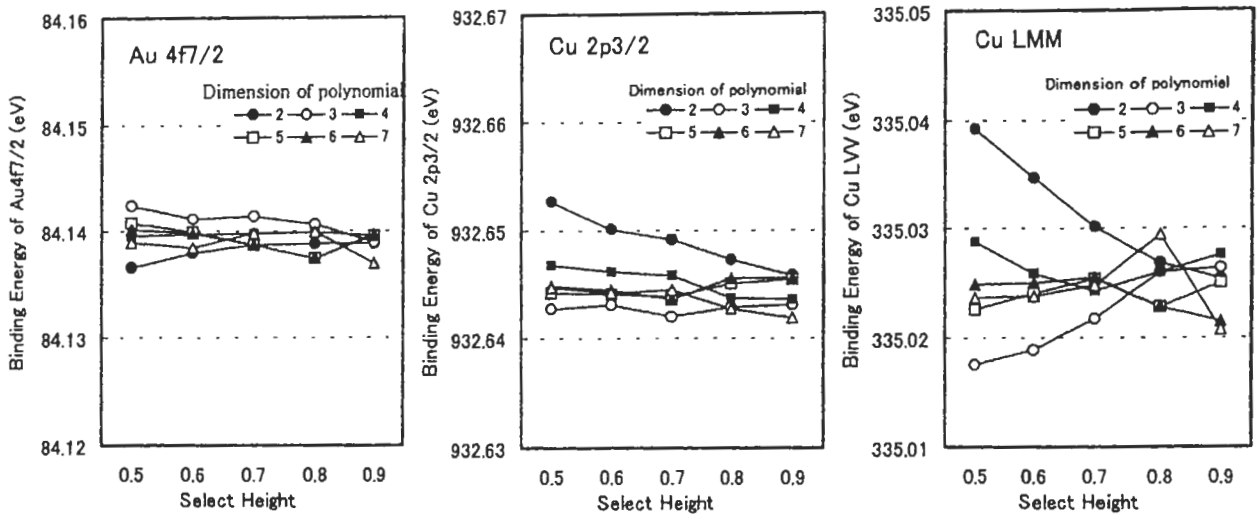


Fig 3. The binding energy of Au 4f_{7/2}, Cu 2p_{3/2} and Cu L₃MM respectively. Each values of binding energy were average of seven binding energy values derived from independent spectra measured with 0.025 energy step.

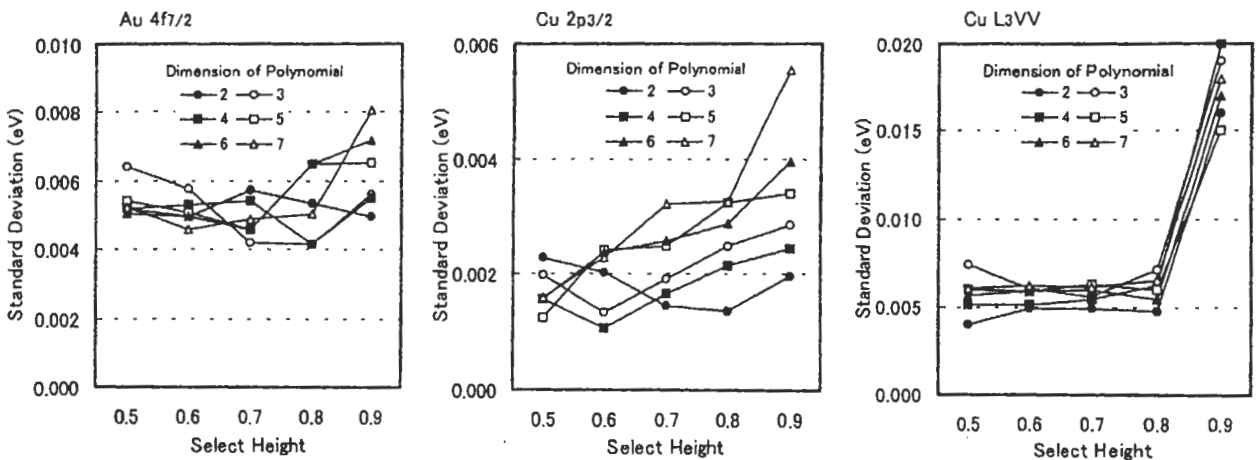


Fig 4. The standard deviation of the binding energy values in Fig 3.

除けばすべての条件で標準偏差の値は 0.008eV 以下であった。

3-3. データ点数(エネルギーステップ)とピーク位置の関係

スペクトル測定時のエネルギーステップ値を変え、フィッティングに用いるデータ点数を変えたときのピーク位置の変化を Fig 5. に示した。Fig 5. では 2次と4次関数を用いたフィッティングの結果を示したが、他の次数でもほぼ同様の結果が得られている。図中のエラーバーは7回の測定の標準偏差を示している。

すべてのピークにおいてエネルギーステップの値が小さくなる(データ点数は多くなる)ほど、ピークの位置は低結合エネルギーにシフトしている。特に 0.1eV ステップと 0.05eV ステップの間の減少が

顕著で、いずれのピークも約 0.02eV シフトしている。標準偏差値はほとんどのデータ点で 0.005eV 以下であることから、このシフトは有意の変化であると考えられる。

一方、標準偏差の値はエネルギーステップによらずほぼ一定である。一部に大きな標準偏差値のデータがあるが、選択高さ 0.9 のフィッティングによるものである。

3-4. S/Nと精度の関係

次に、スペクトルの S/N とピーク位置の精度 (precision) の関係について調べた。Fig 6. に選択高さを変えたときの4次関数によるフィッティングの誤差を示す。Fig 6. a), d)およびg)は選択高さ0.5、b), e)およびh)は選択高さ0.7、c), f)およびi)は選択高さ0.9 のデータ範囲をフィッティングした結果

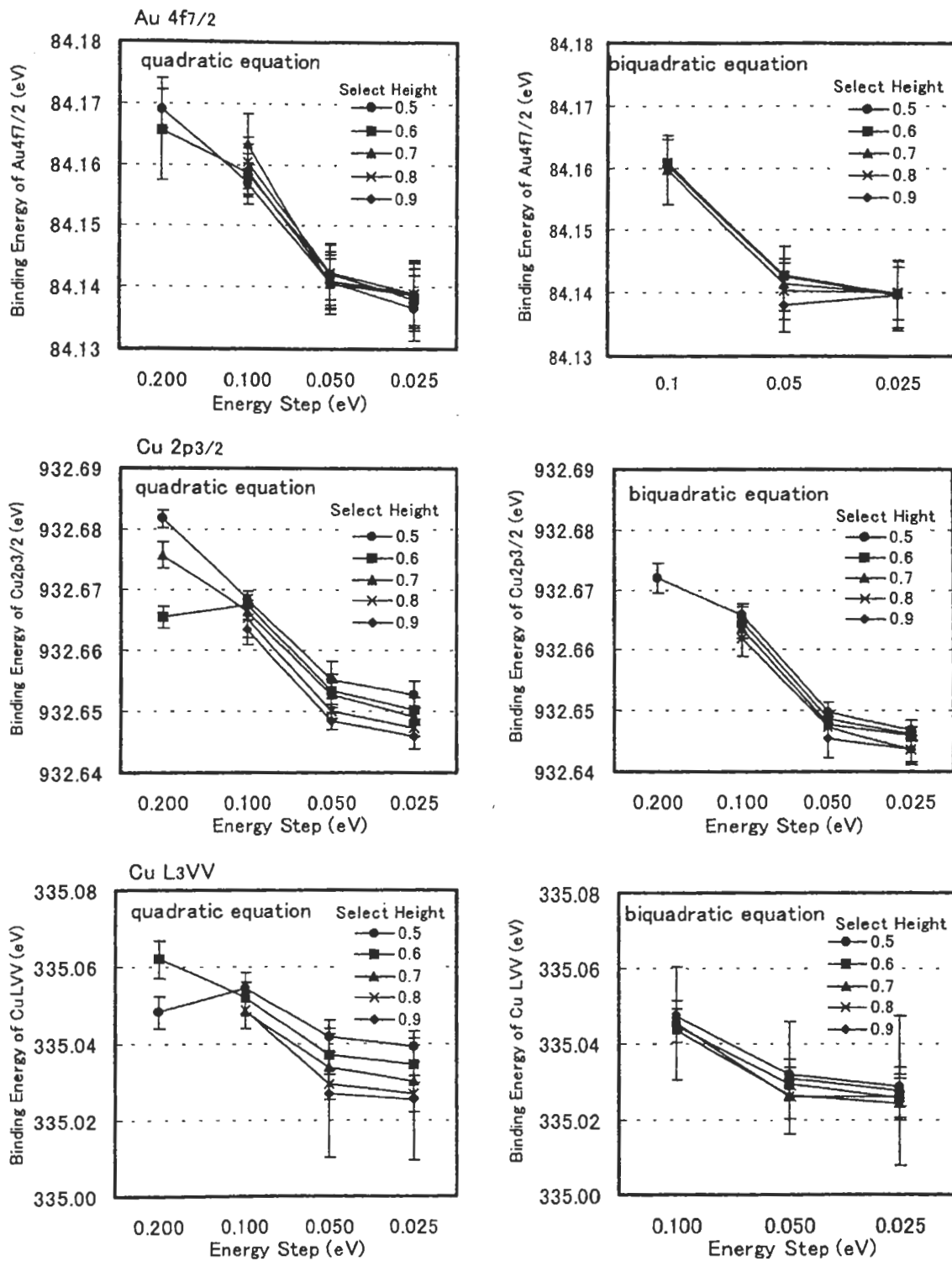


Fig 5. Binding energy shift related with number of data point (energy step of spectra).

を示している。選択高さが高くなるほど、S/N の向上 (積算回数が多い) による標準偏差値の減少の効果が認められた。

ピーク位置の精度に対するエネルギーステップ (データ点数) の影響を見ると、ピークトップだけの

データに対する高次の多項式フィッティングではエネルギーステップの小さい方の精度が良いが、その他の場合にはエネルギーステップと精度に明確な相関は認められない。

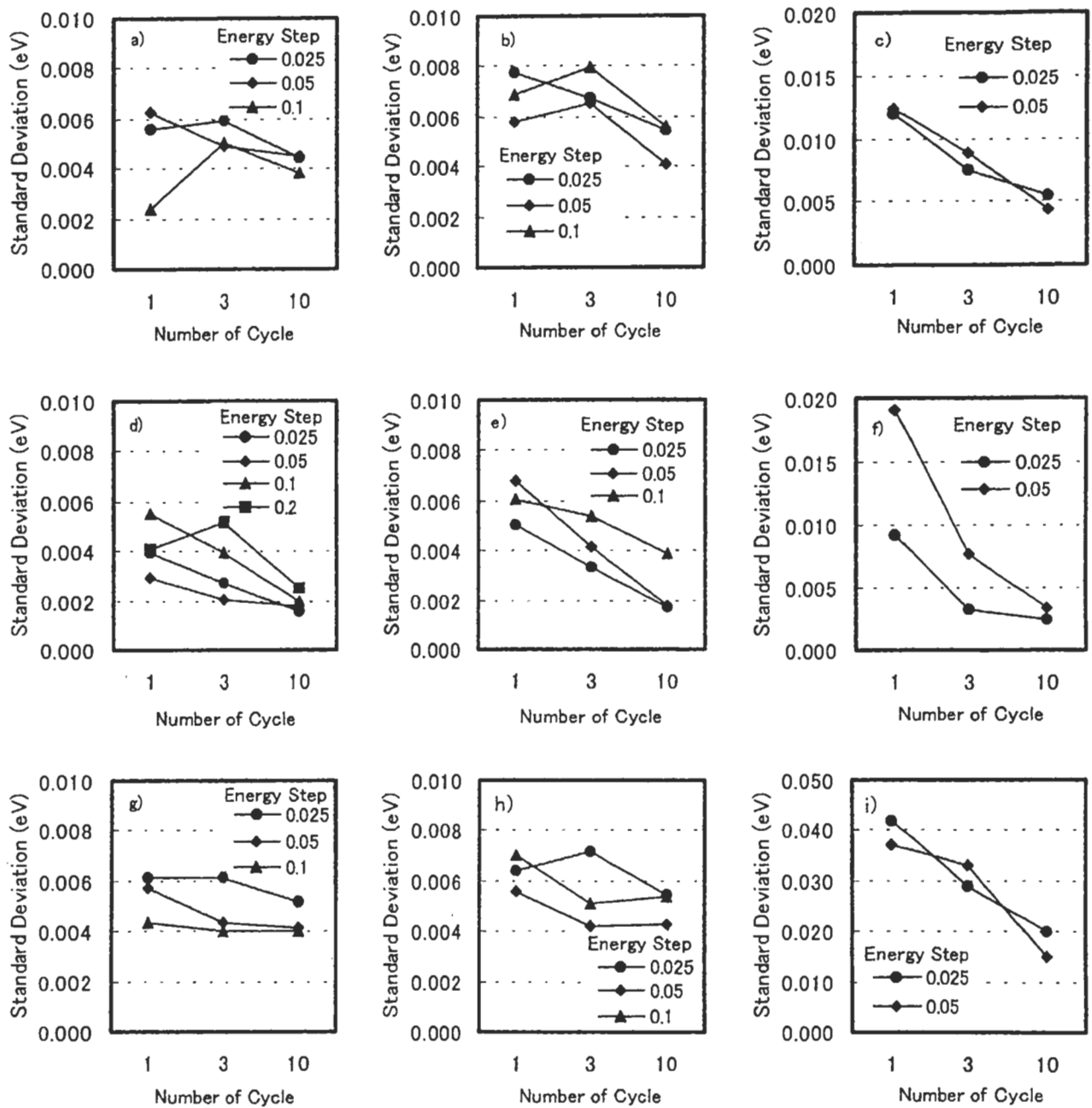


Fig 6. Standard deviation values of peak location related with peak count fitted with biquadratic function. a), d) and g) values derived with select height 0.5. b), e) and h) values derived with select height 0.7. c), f) and i) values derived with select height 0.9.

4. 考察

今回の多項式のフィッティングによるピーク位置の決定に関する検討では、Fig 6.に示したようにほとんどの条件でピークの位置を数 meV の精度で決定できることが判明した。現在のエネルギー軸校正の精度が 0.1 ないし 0.2 eV であることを考えると、このような精度が確保されれば、ピーク位置決定

の精度は十分であると考えられる。ここでは、ピーク位置のばらつきが比較的大きかったフィッティング条件の理由を検討することで、最適なピーク位置決定条件を考察する。

多項式の次数と選択高さ

Fig 3.において、低次の関数によるフィッティング

ほど選択高さによるピーク位置のシフトが大きくなっている。これは前述のように低次の多項式では、選択高さが下がってテールの影響が大きくなるほど非対称性を再現できないため、Au $4f_{7/2}$ ピークのように対照性の良いピークではそのシフトは小さく、Cu $2p_{3/2}$, Cu L_3VV と非対称性が大きくなるほどシフトも大きくなっている。Au $4f_{7/2}$ ピークと Cu L_3VV ピークのフィッティングの様子を Fig 7., Fig 8. にそれぞれ示す。フィッティングの選択高さは 0.5 で、エネルギーステップは 0.025eV である。図からわかるように 2, 3 次の多項式によるフィッティングでは、ピークの高さが数%低くなっており、ピーク位置は一致していても、それほどフィッティングの精度が高いようには見えない。4次以上ではほぼ合っているように見えるが、ピークのトップを拡大すると (Fig 8b.) 次数が高いほどスペクトルをよく再現していることがわかる。

一方、フィッティングの次数を高くすると、スペクトルのノイズの影響を受けやすくなるという問題点がある。特に、選択高さが高くなるとフィッティングに用いられるデータ点が少なくなるため、Fig 3. の Cu LMM 中の7次多項式のように、高い選択高さでのピーク位置にばらつきがでる。このことは、後述のように S/N の悪いスペクトルでより顕著になる。

フィッティングの次数を考えると、選択高さの影響を受けにくく一定のピーク位置の得られるものが最適であるので、4次から6次の多項式が適切で

あると考えられる。選択高さについては、0.8 以上では上記のようにデータ点数が減ってピーク位置のばらつきが大きくなる。また、低くなるとテールの広がりや、近接したピークの影響を受けやすくなるので、0.7 程度が適切と考えられる。

Powell の報告では多項式のフィッティングには2次関数を用いているため、スペクトルの非対称性を無視できるように比較的ピークトップのデータ点だけを用いてフィッティングしている[4]。しかし、選択高さが高くなるとピーク位置の分散が大きくなることは Powell 自身[4]や福島[6]も指摘している。そのため、Powell はデータのエネルギーステップを小さくして、フィッティングに用いるデータ点数が十分多くなるように注意している。

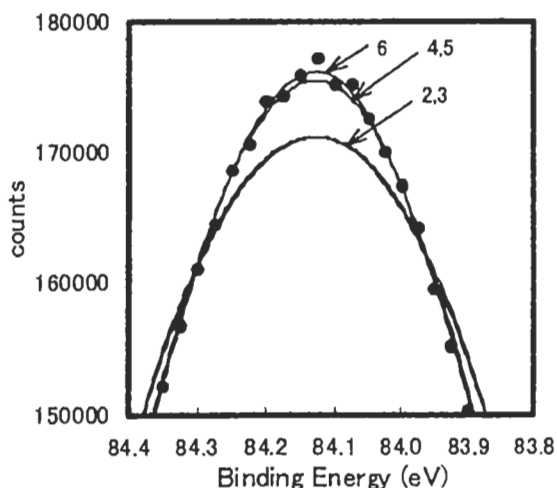


Fig 7. Comparison between experimental Au $4f_{7/2}$ spectrum (solid circles) and polynomial function fits (solid line). The numbers in the figure indicate the dimension of fitted polynomial functions.

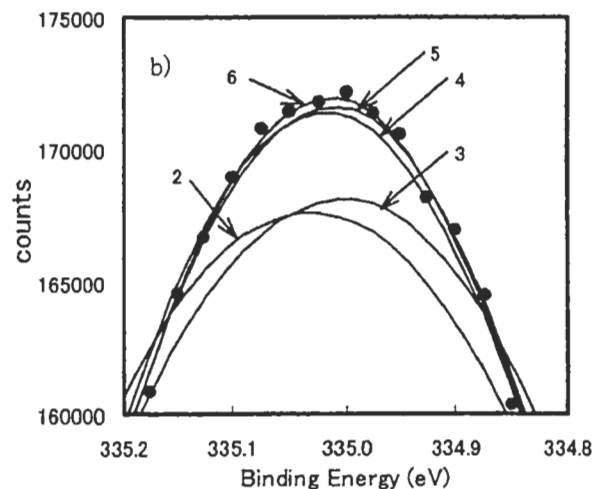
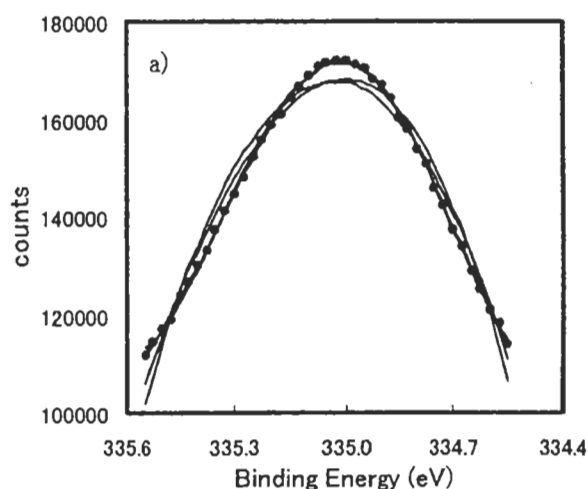


Fig 8. a) Comparison between experimental Cu L_3VV spectrum (solid circles) and polynomial function fits (solid line). b) expansion of top part of a), the numbers in the figure indicate the dimension of fitted polynomial functions.

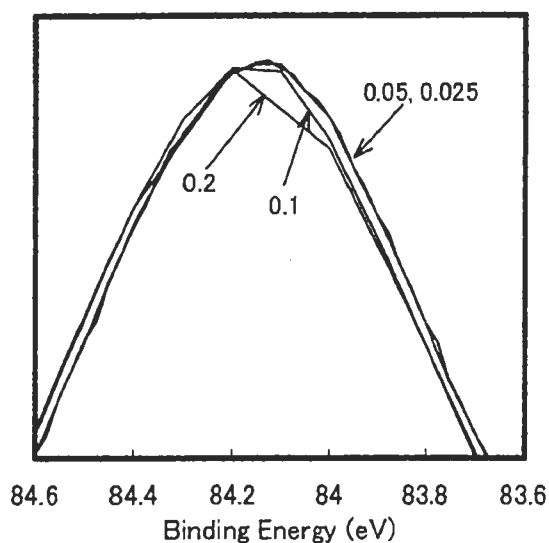


Fig 9. Au 4f_{7/2} spectra measured with variable energy step. The numbers in the figure indicate the value of energy steps. The spectra measured with 0.1 or 0.2 eV step are appeared at about 0.02 eV higher binding energy than the spectra measured with 0.05 or 0.025 eV step.

エネルギーステップ(データ点数)

当初の考えでは、エネルギーステップの違いはピーク位置にはほとんど影響せず、ピーク位置の精度が変化すると予想された。しかし、Fig 5. に示したように、エネルギーステップは精度に影響せず、ピークの位置がシフトする結果となった。精度に違いが出なかったのは、比較的 S/N の高いスペクトルを用いてピーク位置を求めているからかもしれない。

エネルギーステップに伴うピーク位置のシフトの原因をみるため、Fig 9. に Au 4f_{7/2} ピークトップの拡大図を示す。Fig 5. でみられたようにエネルギーステップ 0.1eV と 0.05eV の間で明らかにスペクトルがシフトしている。これは装置の特性によるものと予想されるが、このことを確認するためには他の装置での同様の検討が必要である。

今回の結果だけからすると、数学的にはエネルギーステップの値は比較的任意でよいことになるが、装置の特性を考慮するとエネルギー軸校正することを前提とした測定では常に同じエネルギーステップで測定することが適切であると考えられる。

S/N

今回の検討結果では、ピークの最大カウント数

が 15000 以上であれば、ピークトップの 30% 以上のデータ点を用いたフィッティングにより、十分な精度でピーク位置が決定できることがわかった。

以上をまとめると、ピークトップの 10% 程度のデータ点を用いてフィッティングする場合は、ピーク位置の精度はスペクトルの S/N やエネルギーステップ(データ点数)などの影響を大きく受ける。しかし、ピークトップの 30% 前後のデータ点を用いて 4 次以上の関数でフィッティングするのであれば、S/N やエネルギーステップはピーク位置の精度にさして影響せず、ピークカウント数 15000 以上、エネルギーステップ 0.1eV のスペクトルでも 0.008eV 程度のバラツキでピーク位置を決定できることが判明した。

5. まとめ

Au 4f_{7/2}, Cu 2p_{3/2} および Cu L₃VV の実測スペクトルを基に、多項式フィッティングによるピーク位置の決定条件の最適化を検討した。その結果、比較的広範囲の条件で十分な精度でピーク位置を決定できることが判明した。そのため、最適な条件を設定する必要はないと考えられるが、以下に推奨条件を記す。

フィッティングデータ範囲 : ピークトップ 30%
(選択高さ 0.7)

多項式の次数 : 4 または 5 次

最大カウント数 : 15000 以上

エネルギーステップ : 比較スペクトルと同一の値
(0.1eV 以下)

以上の条件で、0.01eV 以下の精度でピーク位置を求めることが可能である。

参考文献

- [1] 堂前和彦, 他, *J. Surface Anal.*, 3, 565 (1997).
- [2] M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.* 14, 488 (1989).
- [3] ASTM Standard E 902-88, 'Standard Practice for Checking the Operating Characteristics of X-Ray Photoelectron Spectrometers', 1993 Annual Book of ASTM Standards, Vol. 3.06 p. 534. (ASTM, Philadelphia (1993); *Surf. Interface Anal.*

- 17, 889 (1991). The analog method of peak location is not included in the current version of E 902 [ASTM standard E 902-93, 1994 Annual Book of ASTM Standards, Vol. 3.06, p. 754. (ASTM, Philadelphia (1994))].
- [4] C. J. Powell, *Surface and Interface Analysis*, 23, 121 (1995).
- [5] C. J. Powell, *Surface and Interface Analysis*, 25, 777 (1997).
- [6] 福島整、表面分析研究会、第 15 回表面科学講演大会要旨集, 1A13, (1995).
- [7] 鈴木峰晴, *J. Surface Anal.*, 1, 296 (1995).

査読者との質疑

査読者: 福島整氏(無機材研)
城昌利氏(電総研)

福島 : データは、体系的にとられて整理されており、実測スペクトルを用いたという意味でもこの分野の数少ない先駆的な報告であると考えます。この報告を掲載することは、今後さらに活発な議論を提起すると意味で本誌の使命であるといえましょう。若干の考察の追加もしくは検討は必要であると考えたものの、掲載を強く進めます。

以下、コメント及び検討を要するのではないかと考える点をまとめます。

福島 : 1. 実測スペクトルを用いた場合のこのような研究において、ピーク位置の「正確度」(真の値との誤差、accuracy。ちなみに precision は「精度」で、ばらつきの程度を意味します。)をどう定義するかはもっとも重要な問題です。シミュレーションですと、「正確度」の定義は簡単で、シミュレーションピークに仮定されたピーク位置からの差を正確度として定義できます。本報告で「正確度」(3-4 章)と呼んでいるのは、「結果の一致の良さ」(結果の一意性)であって、まさに「精度」の検討をしているものと思われまます。したがって、実測スペクトルを用いている限り、通常は正確度の議論は不可能に近いと考えねばなりません。しかし、精度の高い方法であれば(結果の一意性が保証されるわけですから)真の値との一対一の対応が保証できるわけで、実用標準としては十分な意味があるはずで。

著者 : accuracy と precision の違いは理解していたものの、日本語の表現が不適切でした。本文中の「正確度」はすべて「精度」に訂正しました。

福島 : 2. ピーク強度を設定するときの最小強度の位置ですが、これは考え方によって色々にわかれると思われまます。あくまでも S/N 論だけで行った場合ですと、データとして有効なのは各チャンネルの実測強度(もしくはカウントレート)のみで、バックグラウンド

を引いた場合の信号の S/N の定義はおそらく一意的ではなくなります。(バックグラウンド強度のばらつきも考慮した信号強度のばらつきを考えるかどうか、等) したがって、方法論的にもっとも多くのケースに適用しやすいと言う点から、最小強度の定義をするという方針も一つのやり方だと考えます。そうしても、測定区間の最小点をピークトップを決めるための最小強度とするのが良いか議論の分かれるところでしょう。

例えば、「測定区間での実測強度最大点にもっとも近い微係数0を与える位置での強度」(Fig.1 で言えば、ピークのすぐ左側の極小)をとった方が一般的ではないでしょうか。また、それが見つからない場合は、区間の両端のうち強度の高い方を最小強度とした方が合理的に思えます。今後の検討点としていただければ幸いです。

著者：S/N の考え方に関しては、福島さんのおっしゃるとおりだと思います。説明が不十分でしたが、本文中のピーク強度(カウント数)はバックグラウンド処理をしていない実測値を表しており、最小強度の値を用いるのは、フィッティングの選択範囲を決める際の「選択高さ」を決めるためです。

最終的にはピークトップの何割程度をフィッティングに用いればいいかを求めただけですが、私もピークの最小値の選択方法には少し悩みました。他の方法として、「ピークトップから適当に(数 eV)離れたところの強度」等も考えましたが、比較的任意性の少なく簡便な方法として、今回のものに決めました。福島さんの提案された、ピークに近い極小点というのもいいアイデアだと思いますが、Ta 4fや Ar 2p 等の分離が十分でないダブルピークの場合を考慮する必要もあると思います。今後の検討が必要だと思います。

福島：3. 図3からは、それぞれのピークが、だいたい最低何次の式で近似できるかの結論を得ることが可能です。ピークが離散変数データで与えられている場合、たとえノイズの無いデータであっても用いる

多項式の次数によって、また次数が同じでもデータ間隔の違いによって決められるピーク位置の値が変わってきます。したがって図3の様な検討の場合、データ点間隔に関係なくほぼ横一線の結果を与える次数が最適という見方が可能です(次数が高くなるとノイズにつられるため、やはり凸凹になってくる)。したがって、5次という結論が、図3から見て妥当だと考えます。

一方、図4のデータは、横軸をフィッティングに用いたデータ点数と読み替えると、解釈が大変楽になるでしょう。図2に示してあるとおり、高さが0.5と0.9の時でデータ点は約3倍違いますから、ばらつきは0.5の方が約1.7程度有利なはず(点数の平方根)。そうすると、対象性の良い Au はほぼ点数だけで決まっており、非対称性の高いデータほど他の要因も含んでいる事がいえる訳です。ただし、Cu の場合の振る舞いについては、すぐには要因に対して想像もつきません。「選択高さ0.7以下で期待できる標準偏差が0.008eV以下」は、妥当であると考えます。

著者：私の説明不足を補うご指摘をありがとうございました。本文中に若干補足しました。

福島：4. 図5の0.02eV程度の系統的な偏差が装置的なものではないかという点は、妥当な指摘ではないと考えます。CRRモードでの測定でもないかぎり、アナライザー内での電子の分散による空間分布は変わらないはずで、複数設置されている検出器間のエネルギー分散の誤差に反映されるとは思えないからです。また、リターニング電源のステップ刻みによってスキャン範囲での感度のエネルギー依存性が変化しない限り、この様な変化は考えづらいのではないのでしょうか。むしろ、図5での検討は、0.2eV刻みの場合の刻み1つの10分の位置の変化、0.025eV刻みの時の刻み1つの4/5の変化を問題にしているのだという点を十分認識する必要があります。ここで、もっとも対称性が良いとしているAuのピークでもわずかに高バインディングエネルギー側へテイリングする非対称性は持っているはず(はず)です。そのような非対称

性のあるピークを粗い刻みで測定した場合、たとえノイズによるばらつき無くても、実際より必ず高バインディングエネルギー側へずれたピークトップ位置を与える事が考えられます。

ほぼ 0.02eV という共通の誤差量が見いだされているのは、非対称性を除けばピークを構成する点数や幅の構成点数は3つのピーク間でほぼ同じ様であること(図3)が原因ではないでしょうか。したがって、幅や形状、点数の異なるピークについてももう少し検討を進めてみることも、またここでの報告のデータに対しても、粗いデータ点の時の測定点を 0.5 チャンネルずらしてみるとどうなるか、など、もう少し検討が必要であると考えます。

著者：確かにデータ点の間隔の違いによる計算上のピーク位置の変化もあると思いますが、今回の場合は Fig 9. に示したように 0.1eV 以上と 0.05 以下で明らかにスペクトルのシフトが認められます。パスエネルギーは同じ値で測定しているため、検出器までの電子の軌道には変化がないはずで、これはマルチチャンネルディテクターのカウントを各チャンネルに振り分ける際のアルゴリズム(回路?)によるものと思います。他の装置(特に同じ PHI の装置)での確認をする必要があると思います。また、エネルギーステップ 0.1eV と 0.2eV での差は福島さんの述べられたことが原因だと思います。

福島：5. 図6は、1. で述べたとおり精度の S/N に対する評価を行ったデータです。そうすると、サイクルが1回と10回とでは S/N でほぼ3倍違うはずで、図6の c), f), i) に関してはだいたいその傾向が出ていると言えましょう。しかし、高さを変えたときの多項式の次数も変わっており、これではサイクル数に対する精度の議論を高さのみをパラメータとした検討にはなっていないと思います。(さもなければ、高さ 0.5, 0.7, 0.9 それぞれでの最適次数が、2次、4次、6あるいは7であることを示す必要があります。) 今回の論点に対して、この図(b)の横軸がひっくり返っています)が 必要かどうか検討が必要でしょう。

著者：この図は S/N とエネルギーステップの違いによるピーク位置精度の変化を示したかったものです(選択高さに関する議論は含まない)。ここで著者が言いたかったことは、ピークトップのみを高次多項式でフィッティングするほど S/N の影響を大きく受けることでした。ご指摘のように4次関数によるフィッティング結果のみにすることにより、結果がより明確になったと思います。

福島：6. ピークを離散変数で表現し、それから推定されるピーク位置は、たとえデータ間隔が同じでも離散変数の取り方(ピークの真の位置に対して測定点がどのようにとられるか)でばらつきます(推定されるピーク位置は、真のピーク位置に対して点間隔以内の不確実性を伴う)。真のピーク位置がたまたま測定点上にある場合と、測定点か 1ch 以内でわずかに離れている場合を想像してみてください。したがって数学的には、点間隔の影響ももちろん受けるのです。私が以前に行ったシミュレーションでは、測定点の取り方もピークの真の位置に対して 1ch の範囲で一様分布に従うような乱数を組み合わせてデータを作っていました。この点を実測スペクトルを用いた場合にどう工夫するかは、今後の課題といえましょう。

著者：ご指摘のとおりと思います。

福島：7. 以下の点を示してください。

A. フィッティングは直接正規方程式を解いて行ったのでしょうか？ それとも、何か計算上の工夫をなさっておられましたら、示していただけると良いと考えます。

B. Powell が Cu 2p ピークに対して非対称ガウス関数をもっともよくフィットするのは当然であると述べておられますが、なぜでしょうか？

著者：A. 多項式のフィッティング計算は直接正規方程式を解いたものです。逆行列計算は C のライブラリに載っていたものをそのまま利用しているので、詳しいことはよくわかりません。

B. Powell が比較した関数は、ローレンツ-ガウス関

数、二次関数および非対称ガウス関数のみでした。データの選択範囲(本報告の選択高さに相当)を変えたときのピークシフトの値は、非対称ガウス関数が最も小さかったことによります。

城：(1)今回の測定は $E_{pass}=11.75$ eV ですが、分解能の正確度(精度;著者注)に及ぼす影響はどのように予想されますか。すなわち、もっと悪い分解能のスペクトルでも、データ点の間隔、フィッティングの次数を適切に取れば、数 meV の精度が得られるのでしょうか。

著者：ピークがブロードになると、ピークトップの局率が小さくなりピーク位置決定には不利な感じもしますが、一方で(選択高さが一定であれば)データ点数の増加によるフィッティング精度の向上も考えられ、よくわかりません。福島さんのシミュレーションの結果ではピークの幅は、精度に影響しなかったと記憶していますが、実測スペクトルによる確認が必要と考えます。

城：(2) Fig.5 で、ステップ幅を小さくしたときにピーク位置がシフトする様子は、もとのスペクトルを示していただけるとわかりやすいと思います。この理由として装置の特性、を挙げておられますが、よくわかりませんでした。具体的にはどういうことでしょうか。

著者：ご指摘のように Fig 9.にスペクトルの一例を示しました。このようになる原因は私にはわかりませんが、前記のようなことが推測されます(福島氏の4のコメントに対する回答)。

城：(3)S/Nと正確度(精度;著者注)について、実際にどの程度のS/Nのときにどの程度のばらつきになるのか、スペクトルを示していただけるとわかりやすいのですが。

著者：申し訳ありませんが、時間的な制約から図の用意ができませんでした。研究会の講演には示すことができるように致します。