電子分光スペクトルの逆問題解法を目指して

吉川 英樹・田沼 繁夫

物質・材料研究機構 極限計測ユニット ☎ 305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2-1

(2015 年 4 月 24 日受付; 2015 年 5 月 25 日掲載決定)

On the Way to Solve Inverse Problem of Analysis of Electron Spectroscopies

Hideki YOSHIKAWA and Shigeo TANUMA

National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047

(Received April 24, 2015 ; Accepted May 25, 2015)

It is known that the precise analysis of electron spectroscopy such as XPS requires a great deal of knowledge and experience on the creation and transportation of signal electrons in a solid. It, therefore, inhibits the productivity of the electron spectroscopy. The simulation softwares of the electron spectroscopy are useful for the analysts, but are not fully satisfactory owing to the model-dependence of the simulated results. The solution method of inverse problem of the analysis of electron spectroscopy can step over the limited productivity by data-mining of electron spectra and relevant database. To realize the method, we developed the underlying technologies like a common data format and auto peak fitting algorithm for electron spectroscopies. We described an example of the solution method of inverse problem to extract energy loss functions by the factor analysis of angle-dependent and primary-energy-dependent REELS spectra for GaAs.

KEYWORDS : inverse problem, XPS, REELS, materials informatics, energy loss function

1. は じ め に

光栄にも編集部より今回のマテリアルズ・インフォマティクス (MI)^{1,2)}の特集号で原稿を書かないかとお声をかけて頂いた。これは過去に著者が日本表面科学会で「マテリアルズ・インフォマティクスを目指した表面分析」という主旨の大風呂敷を広げた話をさせて頂いたことがきっかけになったと思われる。しかし実際には、著者が MI につながる研究を始めたのは最近のことで、それまでは MI とはあまり縁のない電子分光の世界で仕事をしてきた。著者らは、X 線光電子分光 (XPS) や Auger 電子分光 (AES) などの電子分光における定量分析とその標準化に長くかかわってきた。その背景には、ナノ材料における電子分光スペクトルの定量解析は、他の分析法と比べて解析が難解で³⁾、解析者の経験の深浅によって導かれる結論が異なるという課題があった。この課題を克服し、誰が解析しても同じ解が得られること

を支援するための電子分光スペクトルのシミュレーション技術の開発およびそこで用いる信号電子の固体内輸送現象を記述する基礎物理量 (関数) の導出を行ってきた。しかしながら、電子分光スペクトルのシミュレーターは、一般利用できるにもかかわらず、利用者が広がらない状況が依然としてある。この状況は、著者が電子分光スペクトルのシミュレーションの利用を企業研究者の方に勧めた際に頂いた「十分な知識と経験がないとシミュレーションに手が出せない」とのコメントに表れている。このことは著者らにとって予想外の驚きであり、研究方針を転換するきっかけになった。

著者らが長く行ってきた取り組みは、電子スペクトルを形成する物理的な各素過程を明らかにしそれを積み上げて実験結果を説明するいわゆる順問題の解法であった。しかしながら、順問題の解法は、便利なシミュレーションの道具があっても、順問題の解法である限り初めの物理モデルに解が依存するため、物理モデルを立てる段階で解析者にナノ材料中の信号電子の発生と輸送に関する知識と経験を求めることになる。そのため順問題の

解法は、先述のコメントに対して解決策を示すことができない。そこで著者らは、順問題の解法に加えて逆問題の解法を電子分光スペクトルの定量解析に導入する作業を始めた。これが、著者らが逆問題の解法である MI に関心を持ったきっかけである。本研究は、未だ MI の入口に差し掛かった初歩の段階ではあるが、MI を使った電子分光スペクトルの自動解析を目指して周辺技術の開発を行っているので本稿で紹介をしたい。

2. 電子分光における逆問題解法のための周辺技術の開発

2.1 順問題と逆問題の解法の違い

Cedric Powell 博士によると⁴⁾XPS を使った論文の数は年々増加し特に 2001 年以降はその増加傾向が顕著で XPS のニーズは確実に増しているが、データ解析の難しさが電子分光を使った材料解析の生産性のボトルネックになっている。このボトルネックを MI の方法論によって克服するのが著者らの目的の一つである。MI の手法を取り入れるには、当然ながら電子分光スペクトルから特徴的な情報を抽出し、高速検索しやすい形で記録・蓄積する必要がある。具体的には、以下の 4 点が必要になる。

- ①実験ならびにシミュレーターによる電子分光スペクトルを試料の詳細情報とセットで記録し蓄積する。
- ②電子分光スペクトルから特徴的な情報を抽出し（ピーク分離など）高速検索しやすい形で記録し蓄積する。情報科学のスパースモデリングに該当する。
- ③①および②で蓄積されたデータ群に材料科学の知識を加味して多変量解析を施すことで材料物性や物理化学現象の合理的な解釈に至る。情報科学のデータマイニングに該当する。
- ④以上の作業を特定の個人や機関だけで行うのではなく多機関が連携して作業を行うことも想定する。

電子分光スペクトルの解析における順問題の解法と逆問題の解法の概念図を Fig. 1 に示す。順問題の解法では、試料の内部構造をモデル化し、そのモデルに従って電子スペクトルのシミュレーションを行い、そのシミュレーション結果と実験結果とを比較してその差が小さくなるまでモデルを修正する作業を行う。結果がモデルに依存するため、作業者の経験が必要である。逆問題の解法では、内部構造が既知の試料の実験結果やシミュレーション結果を蓄積し、未知試料の実験結果を蓄積したデータを含めて総合的に解析を行うことで未知試料の内部構造を推定する。データの蓄積が多ければシミュレーションのモデル依存性を軽減でき作業者の経験に依存しない解を得ることができる。ただし、シミュレーション結

Fig. 1. (color online). Schematic diagram of process of solving direct problem and inverse problem of analyses of electron spectroscopies for materials.

果を記録する共通データフォーマットがないことが逆問題の解法の障害となっており、次節で示す共通データフォーマットの提案につながった。

なお逆問題の解法は、順問題の解法の成果をベースにしているため、順問題の解法である電子分光スペクトルのシミュレーションの機能向上と電子スペクトル形成の素過程（平均自由行程、有効減衰長さ、平均脱出深さ、エネルギー損失関数など）の扱いの高精度化および定式化は今後も重要であることは強調したい。

2.2 電子分光スペクトルの記録のための共通データフォーマットの提案

実験ならびにシミュレーターによる電子分光スペクトルならびに関連情報を蓄積し共有するには、データフォーマットの共通化が必要になる。電子分光スペクトルの実験結果を記述する共通データフォーマットとしては、1998 年に制定された ISO 14976 (Surface chemical analysis - Data transfer format) の国際規格およびその日本工業規格 JIS K0141:2000 がある。市販の多くの電子分光装置においてこのフォーマットでのデータの扱いが可能であり、ISO format, VAMAS format や NPL format の名称で呼ばれている。この規格は、異なる装置で測定した電子分光データを共通のプラットフォームで扱えるようにした意義は大きいですが、データの各項目の並びの順番が固定しているため、新しい項目を追加する拡張性に欠ける。そのため新しい電子分光技術に対応できるように仕様を拡張することが困難である。また電子スペクトルのシミュレーション結果を記録することにも対応していない。複雑な内部構造を持つナノ材料を扱うにあたって試料情報の詳細も記録する必要がある。ISO 14975 (Surface chemical analysis - Information format) (日本工業規格 JIS K0142:2000) で規定されたフォーマットで、試料の情報を一応記録できるものの、ISO 14975 は、試料が複雑な内部構造を持つことを想定していないため、ナノ構造を持つ材料の記録に適していない。以上の問題を

解決するため、表面分析研究会⁵⁾では Extensible Markup Language (XML) で書かれた新しい共通データフォーマットを提案している⁶⁾。この XML フォーマットは、データ項目の並びを変えることができるため、新しい実験手法を使ったデータの記録やシミュレーション結果の記録などの新しい仕様を追加することが容易である。また、フォーマットが階層構造を持つことができるため、複雑な内部構造を持つ試料でも対応できる。なお、ISO 14975/14976 で使用している項目の名称については、新しいフォーマットで互換性を保つ。今後は国内ばかりではなく海外の研究者・技術者と広く連携を図り国際標準を目指して活動を展開する予定である。

2.3 電子分光スペクトルの全自動ピーク分離ソフトウェアの開発

大量の電子分光スペクトルから特徴的な情報を抽出し高速検索しやすい形で記録し MI の手法を利用するには、ピーク分離などの情報抽出を自動化することが必要で、そのためのソフトウェアが必須である。

XPS や AES などの電子分光スペクトルにおいて、試料内部で発生した信号電子が試料表面に輸送される間にエネルギーを一部損失したものがバックグラウンドとしてスペクトルに重畳する。そのためピーク分離に際して、バックグラウンドの除去も必要になる。このバックグラウンド除去には簡易な Shirley 法⁷⁾が使われることが多い。これは、Shirley 法が、Tougaard 法⁷⁾と異なり、対象とするピークの近傍だけを選んで簡便に処理できるため、多元素を含む試料で多数個のピークが隣接する場合には特に実用性が高い。その Shirley 法の入力パラメーターである結合エネルギーの始点と終点は、多くの場合手動で設定する。手動であるために高速の処理ができない上、S/N が悪いスペクトルの場合やサテライト等の複雑な構造を持つスペクトルの場合に両端点の位置を決めるのに作業者の経験が必要とされる。この課題を解決するため、著者らは Shirley 法の両端点を自動で決める能動的 Shirley 法⁸⁾の実用化を行っている⁹⁾。能動的 Shirley 法は、バックグラウンドの評価とピーク分離を自己無撞着な解が得られるまで繰り返し演算を行うもので、ピーク形状だけでなくバックグラウンドの形状も能動的に変化し、最も良く実験結果を再現する解に収束する。したがって、バックグラウンドの両端点を手動で決める必要がなく、高速の大量データ処理が可能となる。また端点でのピークの裾の不自然な打ち切りの問題も解消する。実際に XPS を使った SiO₂ 膜の膜厚評価において、スペクトルの S/N があまり良くない状況であっても、能動的 Shirley 法で再現性に優れた自動膜厚評価が可能であることを示した⁹⁾。なお、この機能を持つ解析

ソフトウェア COMPRO¹⁰⁾の最新版は、表面分析研究会のホームページ⁵⁾で近く公開(無料)する予定である。

2.4 エネルギー損失関数導出の逆問題の解法

逆問題の解法は、電子分光データの蓄積だけでは不十分で、それより有意な情報を抽出するデータマイニングが必要である。これに関して著者らが行った例を紹介する。反射型電子線エネルギー損失分光 (REELS) スペクトルにデータマイニングを行い、従来は順問題の解法で求められていたエネルギー損失関数を逆問題の解法で求めたものである。

エネルギー損失関数とは、物質に照射した光が物質中で吸収される割合を光のエネルギーの関数として記述したものであり、それを使って物質内を走行する光電子や Auger 電子などの信号電子のエネルギー損失現象を定量的に記述することができる。このエネルギー損失関数より信号電子の物質内における非弾性平均自由行程を精密に求めることができる¹¹⁾。通常、エネルギー損失関数は、光の吸収係数および反射率の測定結果から求めた誘電関数を経由して導出される。しかし、光のエネルギーが真空紫外領域 (5~50 eV) になると連続光源が放射光施設に限られてしまうため、このエネルギー帯で実験データが欠損している物質が多い。しかも真空紫外領域ではプラズモンが大きな寄与を持つため、電子のエネルギー損失を扱う著者らにとってこのエネルギー帯の実験データの欠損は大きな問題である。そこで、このエネルギー帯に高い感度を持ち装置構成がシンプルな REELS に着目した。ただし、REELS は、試料内への入射電子の侵入長が浅いため、バルク試料だけでなくナノ薄膜の試料の計測が可能という利点があるものの、信号電子のエネルギーを損失させる起源である物質内電子(主に価電子)の励起過程としてバルク励起と表面励起の両方が存在するという複雑さがある。そのためバルクの物理量であるエネルギー損失関数を求めるには、REELS スペクトルから表面励起成分を除去してバルク励起成分のみを抽出する手間が必要になる。従来は、表面励起成分とバルク励起成分とを関係づける理論式¹²⁾を使ってこの成分抽出を行ってきたが、理論式は試料表面に汚染層や組成ずれがなくかつ試料表面が平坦な条件で成立するため、この条件が得やすい限られた試料(たとえば、単元素試料や劈開性のある試料)にしか従来法は適用できなかった。そのため多くの化合物試料について REELS スペクトルから正確なエネルギー損失関数を求めるのは困難であった。著者らは、この問題を解決するために理論式に依存せずに実験結果だけからエネルギー損失関数を求める手法を開発した^{13~15)}。

この手法は、入射電子エネルギーや信号電子の検出角

度の実験条件を系統的に変えて測定した一連の REELS スペクトルに因子分析を使ったデータマイニングを施すことで表面励起成分とバルク励起成分とを分離するものである。REELS スペクトルからエネルギー損失関数を導出するにあたって試料の表面状態が解に影響しないことを実証するために、GaAs 単結晶試料を使って次の (a) ~ (c) の 3 種類の方法で試料表面清浄化を行った後に REELS 測定を行い (Fig. 2 参照), 得られたエネルギー損失関数がどのように異なるかを調べた。

- (a) 窒素ガス雰囲気中で溶存酸素を除去した純水中で表面の酸化層をエッチングし大気に触れさせずに REELS 装置に試料搬送した。これによって Ga や As の酸化物が除去され, かつ GaAs の組成が化学量論比を保っていることを XPS により確認した。ただし表面に水分子が吸着していることも XPS で確認された。
- (b) REELS 装置内で 1200 eV の加速電圧で (試料表面から測った) 入射角 7° の条件で Ar イオンビームを試料に斜め照射した。(c) と比べて試料に与えるダメージの少ないイオンビームスパッタである。選択スパッタリングのために XPS で測定した Ga/As の平均組成比は 1.40 になった。
- (c) REELS 装置内で 2000 eV の加速電圧で (試料表面から測った) 入射角 30° の条件で Ar イオンビームを試料に照射した。これは, 電子分光で表面清浄化に一般的に使用されるイオンビームスパッタの条件である。選択スパッタリングのために XPS で測定した Ga/As の平均組成比は 1.52 になった。

Fig. 2 は, 入射角を 30° に固定して, 入射電子のエネルギーを 3 keV, 4 keV, 4.5 keV と変え, 検出角度を 15° , 30° , 48° , 56° , 64° , 70° , 75° と変えて測定をした GaAs の REELS スペクトルである。いずれの試料にも 16 eV 付近にバルクプラズモンのピーク, 11 eV 付近に表面プラズモンのピークまたは肩構造が観察されているが, その強度比は試料の表面処理条件や測定条件によって大きく異なることがわかる。REELS スペクトルの高エネルギー損失側の多重プラズモンの寄与を QUASES-XS-REELS¹⁶⁾ のソフトウェアで除去した後に主成分分析を行う。この多重プラズモンの寄与を除いた REELS スペクトルを本稿では 1st-REELS スペクトルと呼ぶことにする。1st-REELS スペクトルの主成分分析の結果, 二つの主成分だけで Fig. 2 の全スペクトルの形状変化を説明できることがわかった。なお, 電子ビームの入射エネルギーを 2 keV 以下に下げるとバルク励起と表面励起の干渉効果を含む第 3 主成分が無視できなくなったため,

Fig. 2. (color online). REELS spectra of GaAs at various emission angles from 15° to 75° at primary electron energies of 3000, 4000 and 4500 eV for GaAs cleaned by (a) water and GaAs cleaned by Ar^+ sputtering at incident angles of (b) 7° and (c) 30° .

作業の簡便さから電子ビームの入射エネルギーは 3 keV 以上に設定した。なお 2 keV 以下で複数の主成分を議論することは可能であるが, 第 1 主成分の抽出に着目する本稿では割愛する。以上の作業で 1st-REELS スペクトルを構成する二つの抽象解が実験結果より一意に得られたが, バルク励起成分だけを抽出するには, 二つの抽象解の線形結合が作る無限個の形式解の中から物理的に合理的な現実の解を見つけ出す必要がある。この逆問題を解くために因子分析のターゲット変換 (具体的には斜交回転) を行う必要があるが, その回転角を決定するためには物理的根拠のある拘束条件が一つ必要である。本研究では, 対象とする物質のプラズモンのエネルギー ω_p よりも低エネルギー損失領域の特徴的なエネルギー損失構造を拘束条件とした。具体的には, プラズモンが支配的な物質であれば「1st-REELS スペクトルの主ピークの低エネルギー側の形状が Lorentz 関数になる」という条件 (注: Lorentz 関数の半値幅は必要ない)^{13,14)}, バンドギャップがある試料については, 「バンドギャップが存

Fig. 3. (color online). The two real 1st-REELS factors (i.e. bulk loss and surface loss components) obtained by target transformation of abstract factors for GaAs samples (a) cleaned with water, (b) mild Ar^+ sputtering and (c) typical Ar^+ sputtering.

在する」という条件（注：バンドギャップの値は必要ない）¹⁵⁾をターゲット変換の拘束条件とした。GaAsは、そのエネルギー損失構造はプラズモンが支配的であるので、ピークの片側だけにおける Lorentz 関数の拘束条件でバルク励起成分全体が一意に決まった。表面励起成分については、バルク励起成分が残存しない成分を斜交回転で求めた。その結果を Fig. 3 に示す。表面励起成分は、試料の表面処理の違いによって形状が異なっているのに対して、バルク励起成分は、表面処理の違いに依存しない解が得られていることがわかる。この 1st-REELS のバルク励起成分よりエネルギー損失関数を求めた結果を Fig. 4 に示す。いずれの表面処理をした試料もほぼ同じエネルギー損失関数が得られており、DFT 計算 (WIEN2k) で求めたエネルギー損失関数とも（実測結果の 20 eV 以上に見える Ga 3d 由来のバンド間遷移の微細構造に違いはあるが）おおむね一致している。しかもエネルギー損失関数の一般的な判定基準で原子中の全電子数で決まる f-sum rule が 3.5% 程度のずれに収まっており、REELS より因子分析で得られたエネルギー損失関数の信頼性の高さが結論できる。従来著者らが非弾性平均自由行程の算出に使っていた GaAs のエネルギー

Fig. 4. (color online). Energy loss functions determined from the bulk loss components in Fig. 3 for GaAs cleaned with water Ar^+ mild sputtering and Ar^+ typical sputtering. Results by density function theory (DFT) calculation and optical measurement are shown as references.

損失関数は、光学測定により得られたもの¹⁷⁾ (Fig. 4 中の△) で f-sum rule のずれが 13% と大きく問題があったが、今回の逆問題の解法によるエネルギー損失関数の導出により非弾性平均自由行程の算出の正確さを大幅に向上させることができた。本手法は、実用性に優れており Si, SiO_2 , GaSb, GaP, GaN にも適用し f-sum rule のずれが小さい良好なエネルギー損失関数を得ている。

今回の結果は、逆問題の解法としては主成分数が少ない初歩的なものではあるが、順問題の解法では実現することが難しい表面に吸着層ならびにダメージ層を持つ試料の REELS スペクトルのバルク励起成分の抽出と精密なエネルギー損失関数の導出に成功したことの意義は大きい。しかも因子分析のターゲット変換を行うにあたって、プラズモンやバンドギャップの存在という最も単純な物性情報を拘束条件にしているため、作業者の経験に依存しない解を得ることができた。

電子分光関連データベースを構築し MI の逆問題の解法を駆使して電子分光スペクトル解析の自動化を実現する著者らの目標が実現するのは、かなり先の話ではあるが、逆問題の解法は随所で使える方法論であることを今回の REELS の因子分析が著者らに示してくれた。従来は精度が良くなかった運動エネルギー 200 eV 以下の低エネルギー領域での非弾性平均自由行程を精度良く求める新しい手法の開発¹⁸⁾や半導体材料の表面から内部にかけてバンド曲りが存在する場合に角度分解光電子ピークの解析からバンド曲りを求めるシミュレーション¹⁹⁾, SPring-8 などの放射光施設における硬 X 線光電子分光における平均脱出深さの推定の一般式の提唱²⁰⁾など、今後も著者らは順問題の解法の技術開発を積極的に進める

が、それと並行して逆問題の解法とその結果のデータベース化を進めることが、光電子分光の解析をより実用的にし、かつ順問題の解法では見落としがちな材料の重要な情報を余すところなく見つけ出す網羅性を実現する近道であると信じている。

3. ま と め

XPS などの電子分光スペクトルの解析において、解析結果が作業者の知識や経験に強く依存しない実用的な解析を実現するためには、実験ならびにシミュレーションによる電子分光スペクトルのデータベースを利用した逆問題の解法が今後いっそう必要になると考えている。その認識の下で、逆問題解法の基盤となるシミュレーションの結果の記録と共有を容易にする XML 形式の共通データフォーマットおよびスペクトルの自動ピーク分離ソフトウェアの紹介を行った。

逆問題の解法の一例として、REELS スペクトルに因子分析を適用して、従来の順問題の解法では導出が難しかった表面に変質層を持つ試料のエネルギー損失関数を抽出した事例を紹介した。

謝 辞

ここで紹介した研究成果は、オミクロンナノテクノロジー・ジャパン(株)吉原一紘博士、アルバック・ファイ(株)渡部大介氏、米子高専 田中博美博士、西澤佑吾氏、物質・材料研究機構 Jin Hua 博士、松本凌氏、Da Bo 博士、岩井秀夫博士、山下良之博士、井村将隆博士、長田貴弘博士、上田隆一氏、(株)アドバンスリアルゴリズム & システムズ 篠塚寛志博士、日鉄住金テクノロジー(株)田中肇氏、表面分析研究会 XPS Working Group およびデータフォーマット検討 Study Group の諸氏との共同研究によるものである。

文 献

- 1) 科学技術振興機構編：“データを活用した設計型物質・材料研究ワークショップ報告書”CRDS-FY2013-WR-03 (2013).
- 2) 科学技術振興機構編：“データ科学との連携・融合による新世代物質・材料設計研究の促進”CRDS-FY2013-SP-01 (2013).
- 3) 産業技術総合研究所：“日本分析機器産業の国際競争力強化について”調査報告書 AIST11-B00006-1 (2011) p. 40.
- 4) C.J. Powell : J. Surf. Anal. **20**, 155 (2014).
- 5) 表面分析研究会の URL は <http://www.sasj.jp>。関連 URL <http://www.sasj.jp/COMPRO/index.html> でデータ解析ソフトウェア COMPRO を公開している。
- 6) H. Yoshikawa, K. Yoshihara, D. Watanabe, H. Tanaka and S. Tanuma : Surf. Interface Anal. **46**, 931 (2014).
- 7) 田沼繁夫, 日本表面科学会編：“X 線光電子分光法”6.2.1 節 (丸善, 1998).
- 8) A. Herrera-Gomez : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **189**, 76 (2013).
- 9) R. Matsumoto, Y. Nishizawa, H. Tanaka, H. Yoshikawa, S. Tanuma and K. Yoshihara : to be submitted (2015).
- 10) 吉原一紘 : J. Surf. Anal. **21**, 130 (2015).
- 11) S. Tanuma, C.J. Powell and D.R. Penn : Surf. Interface Anal. **43**, 689 (2011).
- 12) H. Yoshikawa and S. Fukushima : Surf. Sci. **431**, 8 (1999).
- 13) H. Jin, H. Shinotsuka, H. Yoshikawa, H. Iwai, M. Arai, S. Tanuma and S. Tougaard : Surf. Interface Anal. **45**, 985 (2013).
- 14) H. Jin, H. Yoshikawa, S. Tanuma and S. Tougaard : Surf. Interface Anal. **42**, 1076 (2010).
- 15) H. Jin, H. Shinotsuka, H. Yoshikawa, H. Iwai, S. Tanuma and S. Tougaard : J. Appl. Phys. **107**, 083709 (2010).
- 16) S. Tougaard and I. Chorkendorff : Phys. Rev. B. **35**, 6570 (1987).
- 17) E.D. Palik : “Handbook of Optical Constants of Solids” (Academic Press, New York, 1985).
- 18) B. Da, H. Shinotsuka, H. Yoshikawa, Z.J. Ding, and S. Tanuma : Phys. Rev. Lett. **113**, 063201 (2014).
- 19) M. Imura, S. Tsuda, T. Nagata, H. Takeda, M.Y. Liao, A.L. Yang, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, Y. Koide, K. Kobayashi, T. Yamaguchi, M. Kaneko, N. Uematsu, K. Wang, T. Araki and Y. Nanishi : Appl. Phys. Lett. **103**, 162110 (2013).
- 20) S. Tanuma, H. Yoshikawa, H. Shinotsuka and R. Ueda : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **190**, 127 (2013).