

白色発光を示すアルカリ土類金属をベースとする ピロバナジン酸塩 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 及び $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の光電子分光

増井 壮太 奈良教育大学大学院在学
中村 元彦 奈良教育大学理科教育講座 (物理学)

Photoelectron spectroscopy for pyro-vanadate $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, and $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ based on alkaline earth metals that emit white-light

MASUI Sota

(Graduate School of Education, Nara University of Education)

NAKAMURA Motohiko

(Department of Physics, Nara University of Education)

Abstract

In this study, we prepared an alkaline-earth metal-based pyro-vanadate ($\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, and $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$) that exhibits white fluorescence and observed by photoelectron spectroscopy for the purpose of analyzing its electronic state and revealing differences in the electronic states of the three samples. The measurement was carried out by correcting the charge on the sample's surface using a neutralization system at the time of measurement because the samples were insulators. As a result, it was confirmed that all the three samples produced this time were insulators, because fitting was possible with symmetrical peaks in all the measured peaks. At the point of analysis, Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} ion was confirmed in $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, and $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ because the s orbital spectra of Ca, Sr and Ba in each samples could be fitted with one peak. In addition, V^{5+} ion was confirmed in the three samples because their V 2s spectra could be fitted with one peak. As a result of comparing the valence band spectra of the three samples, it was found that there was a difference in the peak shape of the V 3d and O 2p hybrid orbitals found near the fermi level. When comparing $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ and $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, it was found that the intensity of $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ was lowered per 2 to 5 eV, in addition, comparing $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ and $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$, the intensity of $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ was lowered per 5 to 7 eV. Therefore, there were slight differences in the electronic states of the three samples. As a result of comparing the V 2s and V 2p (3/2) spectra of the three samples, there was a slight difference in the peak position, but no significant difference in the peak shape.

キーワード：光電子分光, 白色発光,
ピロバナジン酸塩

Key Words : photoelectron spectroscopy, white-light
emitting, pyro-vanadate

1. はじめに

現在、用途に応じて様々な種類の化合物が蛍光体として利用されており、それらの多くに発光中心として希土類元素（レアアース）が使用されている。蛍光灯や液晶テレビのバックライト用蛍光体など幅広い用途に用いられているが、レアアースは算出可能な鉱床が特定地域に偏在していることや、単元素での分離抽出が困難であるなどの理由から、産出量が少なく供給が不安定であり価格も高騰している。したがって、レアアースに頼らない蛍光体の開発はコスト対策や供給の確保の観点から、重要な技術である。中でも、携帯電話や様々なディスプレイ、省エネルギーの観点から蛍光灯の代わりとなる白色LEDの開発が求められてきた。これまで白色光を生み出すために、青色LED素子の発する青色光と2種以上の黄色蛍光体によって励起・変換された黄色光との合成光を用いていた。しかし、複数の蛍光体を組み合わせ得られる白色LEDは、製作時の複雑かつ微妙な工程をもつ半導体製品であるため、色のばらつきが生じるなどの問題点があった。そのため、特定波長に急激なピークがなく、できる限り少ない蛍光体の組み合わせで白色蛍光を示すことが求められている。製造コストの面から見ても、単一物質で白色蛍光を示す物質の開発が注目されている⁽¹⁾。

レアアースを用いない蛍光体として、発光中心を VO_4 四面体に置き換えるというものがある。 VO_4 四面体を有する様々な結晶体の中に、アルカリ土類金属ベースのピロバナジン酸塩 $\text{A}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ など)がある。アルカリ土類金属ベースのピロバナジン酸塩 $\text{A}_2\text{V}_2\text{O}_7$ は、構造中に VO_4 四面体を含み、 VO_4 四面体同士が頂点を共有する三斜晶系結晶構造をもつことが知られている。これらは紫外線を励起光として白色発光を示すことが知られている。この蛍光体の詳細な発光機構はまだ明らかではないが、おそらく $(\text{VO}_4)^{3-}$ の電荷移動遷移が発光起源であると考えられている⁽²⁾。

三量体転移を起こす $\text{SrV}_{13}\text{O}_{18}$ ⁽³⁾を作製する過程で必要となる $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ が近年注目されているレアアースフリーの白色蛍光体であることに加え、試料が絶縁体であることで測定時に試料表面が帯電してしまい、XPSでの測定には適していないとされている⁽²⁾が、本研究で使用する島津製作所Kratos Analysis社のAXIS-HSでは帯電中和の機能が備わっているため、測定が可能である。そこで、本研究では、アルカリ土類金属ベースのピロバナジン酸塩 ($\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 及び $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$) を作製し、XPSを用いた電子状態の考察、及び3種類の試料による電子状態の比較を行うことを目的とする。

2. 実験方法

2.1. 試料の作製

試料には CaCO_3 (ナカライテスク株式会社, 99.5%), SrCO_3 (ナカライテスク株式会社, 96.0%), BaCO_3 (ナカライテスク株式会社, 99.0%), V_2O_5 (ナカライテスク株式会社, 99.0%) を使用した。 CaCO_3 と V_2O_5 , SrCO_3 と V_2O_5 , 及び BaCO_3 と V_2O_5 をそれぞれ化学量論比になるように秤量し、混合した後、ペレット状に成型して空气中で焼結した。焼結は仮焼きと本焼きを行い、ともに850度まで2時間で昇温し、20時間保持した後、炉の熱慣性に任せて室温まで冷却した。仮焼き後、ペレット中での均一性を高めるために再度粉碎、混合し、プレス成型して本焼きを行った。その後、作製した試料を光電子分光装置のステージにカーボン両面テープ (日新EM株式会社) を用いて貼り付けた。作製した3種類の試料 ($\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 及び $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$) を図1に示す。

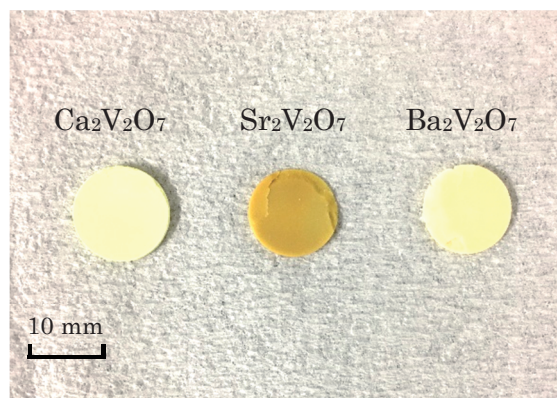


図1 作製した $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 及び $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$

それぞれに色の違いが見られ、紫外線ランプを照射すると蛍光発光が見られた。3種類の試料の中で、最も強い発光を示した $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の紫外線照射時の発光の様子を図2に示す。

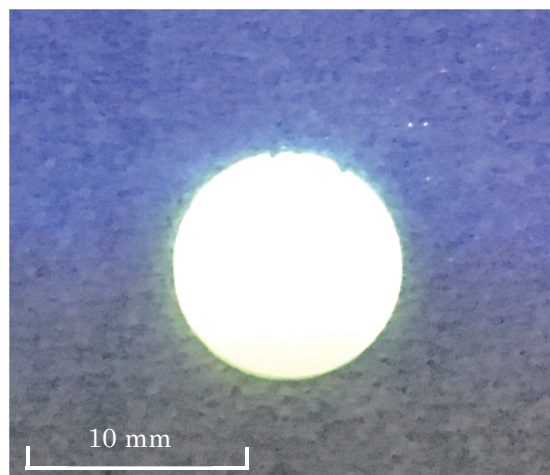


図2 紫外線照射時の $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の発光の様子

2.2. 実験方法

本研究では、 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 及び $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ においてXPSを用いて試料表面の分析を行った。装置は島津製作所Kratos Analysis社のAXIS-HSを使用した。測定にはMg線源を使用し、測定条件を310 Kで測定を行った。文献⁽²⁾より、本研究で測定対象とする3つの試料はともに絶縁体であることが知られている。絶縁体の試料にX線を照射すると、試料表面が帯電し、光電子スペクトルのエネルギー値のシフトや幅に悪影響を与えた。そこで本実験では、この帯電を安定化させるために中和銃を使用した。島津製作所Kratos Analysis社のAXIS-HSに搭載されている中和方式は、レンズ先端に設けたりフレクターとフィラメントからの電子ソースにより、低エネルギーの電子と磁場を利用し、絶縁体試料に対して電子供給量が自動的に補正され、分析箇所を均一に中和するように設計されているため、通常では測定困難な絶縁体の測定が可能になっている。フィッティングに用いたのはローレンツ分布関数と非対称性分布関数を畳み込み積分したDoniach-Sunjicの式である。以下にDoniach-Sunjicの式を示す⁽⁴⁾。

$$I(E) = \frac{\Gamma(1-\alpha) \cos\left\{\frac{\pi\alpha}{2} + (1-\alpha) \arctan\left(\frac{E-E_0}{\gamma}\right)\right\}}{[(E-E_0)^2 + \gamma^2]^{(1-\alpha)/2}}$$

上式において、 E_0 はフェルミ準位、 E はピーク位置、 γ はピークの半値半幅、 α は非対称性指数を表している。また、測定装置にはそれぞれ分解能があり、分解能の値が大きいくほど測定値には広がりができる。その広がりを考慮してフィッティングを行うためにガウスブローディングを行った。したがって、フィッティング・パラメータは「ピーク位置、ローレンツ幅（ピークの半値半幅）、ガウス幅（装置の分解能）」とした。（今回は試料が絶縁体なので、非対称性指数は0であり、パラメータには含んでいない。）ピーク位置とはピークの頂点の結合エネルギーを、ローレンツ幅（ピークの半値半幅）は電子の寿命を、ガウス幅は装置の分解能を意味している。グラフの表示については、横軸には試料中の電子のBinding Energy（結合エネルギー）、縦軸には相対強度であるIntensityをとり、慣習に従い、縦軸の目盛りを省いた⁽⁵⁾。測定値のフィッティングにはExcel（2013）のソルバー機能を使用し、最小二乗法で行った。

3. 実験結果と考察

3.1. 定量分析

試料から得られたスペクトルをフィッティングして定量分析を行い、分析箇所での装置の誤差範囲内で $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 及び $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ が作製されていること

を確かめた。

3.2. 電子状態の解析

$\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ のBa 5sスペクトルをピーク位置41.5 eV、ローレンツ幅1.52 eV、ガウス幅0.4 eVとしてフィッティングしたものを図3に示す。

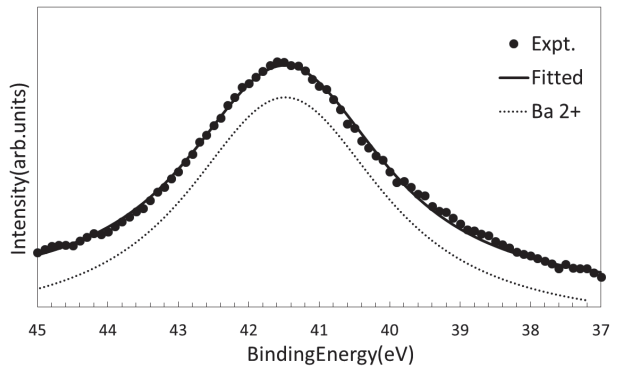


図3 $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ Ba 5sスペクトル

図3において、点は測定値、実線はフィッティング曲線、点線は Ba^{2+} に起因するピークを示している。等分散を仮定したt検定を行った結果、測定値とフィッティングカーブには5%水準で有意な差は見られなかった（p値=0.96）。上図からわかるように、Ba 5sスペクトルは左右対称なピークでフィッティングすることができた。同様に、 $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の他のピーク、また $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 及び $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の全てのピークにおいて、左右対称なピークでフィッティングすることができた。したがって、作製した3種類の試料はすべて絶縁体であることがわかる。

また、Ba 5sスペクトルを1つのピークでフィッティングできたことから、 $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 中のBaは合成スピン $S=0$ であり、混合原子価状態ではないということがわかる。したがって、分析箇所において、 $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 中のBaを構成しているのは Ba^{2+} のみであるといえる。同様に、 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 中のCaのs軌道スペクトル、及び $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 中のSrのs軌道スペクトルもそれぞれ1つのピークでフィッティングできた。したがって、 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 中のCa、及び $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 中のSrも合成スピン $S=0$ であり、混合原子価状態ではなく、それぞれ Ca^{2+} , 及び Sr^{2+} のみで構成されているといえる。これは文献⁽²⁾の記載と相違ないものである。

続いて、 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ のV 2sスペクトルをピーク位置628.4 eV、ローレンツ幅2.61 eV、ガウス幅0.4 eVとしてフィッティングしたものを図4に示す。図4において、点は測定値、実線はフィッティング曲線、点線は V^{5+} に起因するピークを示している。等分散を仮定したt検定を行った結果、測定値とフィッティングカーブには5%水準で

有意な差は見られなかった (p 値=0.99)。図4からわかるように、V 2sスペクトルを1つのピークでフィッティングできたことから、 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 中のVは合成スピン $S = 0$ であり、混合原子価状態ではないということがわかる。ここで、作製した試料が紫外線ランプ照射時に白色発光を示したことを踏まえると、試料中に発光中心である VO_4 四面体が存在していると考えられる。前述のとおり、試料中のCa, Sr, 及びBaはそれぞれ Ca^{2+} , Sr^{2+} , 及び Ba^{2+} のみで構成されていることがわかったため、 VO_4 四面体は $(\text{VO}_4)^{3-}$ であると考えられる。Oは O^{2-} であるため、分析箇所において、試料中のVを構成しているのは V^{5+} であると考えられる。

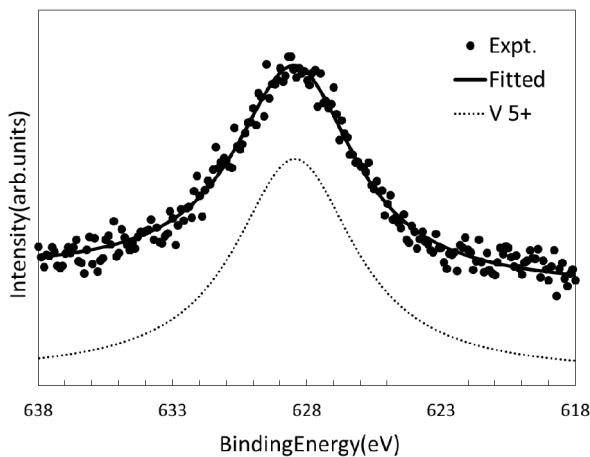


図4 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ V 2sスペクトル

同様に $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 及び $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ においてもV 2sスペクトルを1つのピークでフィッティングできたことから、 $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 及び $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 中のVも合成スピン $S = 0$ であり、混合原子価状態ではないことがわかる。したがって、 $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 及び $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ も $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ と同様に分析箇所において、試料中のVが V^{5+} のみで構成されていると考えられ、文献⁽²⁾の記載と相違ないものであった。

3.3. 価電子帯スペクトルの比較

測定で得られた測定値の比較を行う場合には、通常理論式でフィッティングしたフィッティング曲線で比較するのではなく、測定値そのものを比較する方がより事実を反映させることができるので好ましいとされている。したがって、以下では測定値そのものを比較することとする。また、図5, 6, 7においては、スペクトルの比較がしやすいように強度を規格化している。 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 及び $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の価電子帯スペクトルの比較を図5に示す。図5において、丸印は $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 三角印は $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, バツ印は $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の価電子帯スペクトルを示している。文献⁽²⁾によると、紫外可視分光法により、

$\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 及び $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ のバンドギャップエネルギーはそれぞれ2.67 eV, 2.97 eV, 及び3.09 eVであることが知られている。図5は、バンドギャップエネルギーの中心位置にフェルミ準位がくるように、すなわち測定されたスペクトルの立ち上がりのエネルギー値がそれぞれバンドギャップエネルギーの半分の位置にくるように調整してある。本来、エネルギーの補正は標準試料(Auなど)を用いて行うのだが、今回は試料が絶縁体であることにより、文献値を参照して補正を行った。

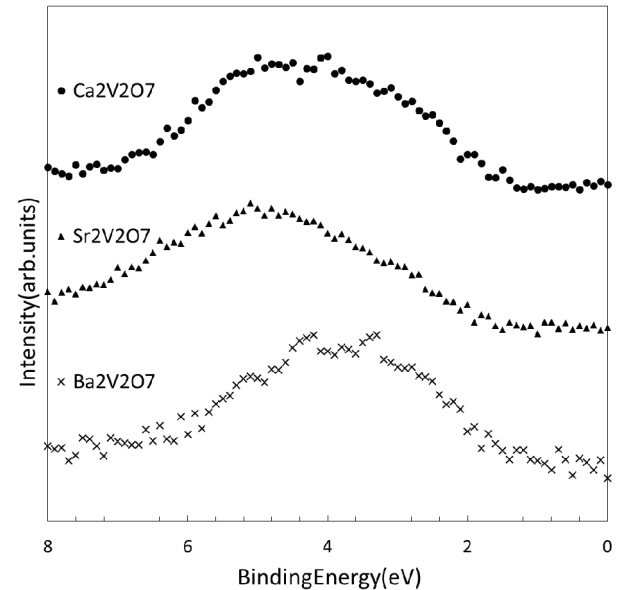


図5 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 及び $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の価電子帯スペクトルの比較

フェルミ準位近傍には、V 3dとO 2pの混成軌道の様子がみられることが予想され、ここから結晶構造の電子配置などを考察する。3種類の結果を比較すると、それぞれピークの形状に違いがあることがわかる。 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ と $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ を比較すると、 $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ は2~5 eVあたりの強度が下がっていることがわかる。また、 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ と $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ を比較すると、 $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ は5~7 eVあたりの強度が下がっていることがわかる。したがって、今回作製した3種類の試料の電子状態にはそれぞれわずかな違いがあるといえる。

3.4. V 2sスペクトル, V 2p(3/2) スペクトルの比較

$\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 及び $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ のV 2sスペクトルの比較を図6に示す。図6において、丸印は $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 三角印は $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, バツ印は $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ のV 2sスペクトルを示している。ピーク位置を比較すると、 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ は628.4 eV, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ は629.3 eV, $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ は628.7 eVとわずかな違いがみられた。しかし、前述のとおり3種類すべての試料において、V 2sは1つのピークでフィッ

ティングすることができ、ピークの形状にも大きな違いがみとめられなかった。

続いて $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 及び $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の V 2p(3/2) スペクトルの比較を図7に示す。図7において、丸印は $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 三角印は $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, バツ印は $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の V 2p(3/2) スペクトルを示している。ピーク位置を比較すると、 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ は 515.1 eV, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ は 515.8 eV, $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ は 515.2 eV とわずかな違いがみられた。しかし、図6に示す V 2s スペクトル同様、ピークの形状には大きな違いがみとめられなかった。

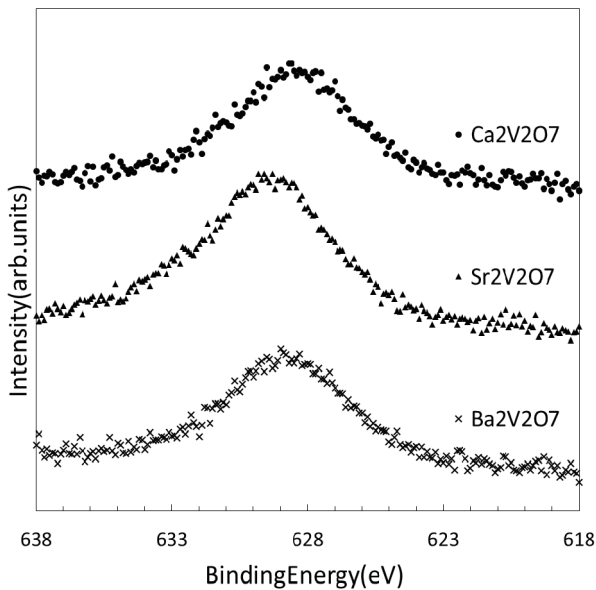


図6 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 及び $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の V 2s スペクトルの比較

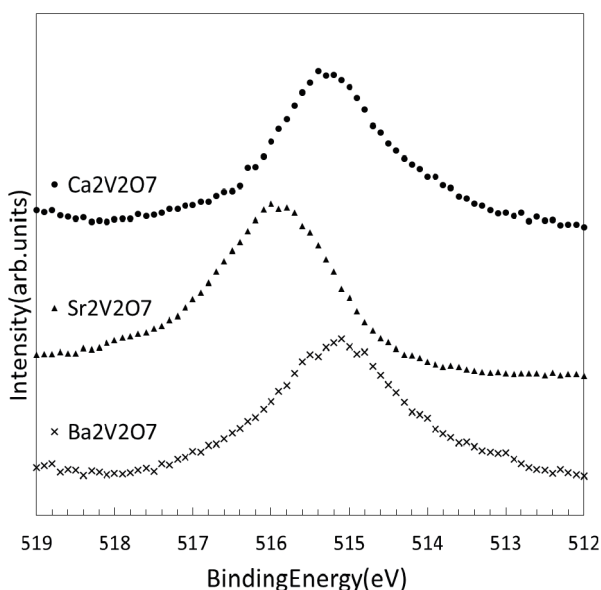


図7 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 及び $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の V 2p(3/2) スペクトルの比較

図6及び図7から、3種類の試料の各ピーク位置のずれは概ね同じ大きさであることがわかる。各試料の他のピーク位置のずれも概ね同じ値であったことから、このずれは化学シフトによるものではないと考えられる。

4. 結論

本研究において、白色の蛍光発光を示すアルカリ土類金属ベースのピロバナジン酸塩 ($\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 及び $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$) を作製し、その電子状態の解析、及び3種類の試料による電子状態の違いを明らかにすることを目的として光電子分光で測定を行った。今回作製した試料は絶縁体であり、測定時に試料表面が帯電したため、帯電中和を行いながら測定した。今回の試料に関するデータが得られたのはこれが初めてである。その結果、測定された全てのピークにおいて、左右対称なピークでフィッティングすることができたことから、今回作製した3種類の試料はすべて絶縁体であることを確認した。また、分析箇所において、 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 中の Ca, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 中の Sr, 及び $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 中の Ba の s 軌道スペクトルがそれぞれ1つのピークでフィッティングできたことから、合成スピン $S = 0$ であり、混合原子価状態ではなく、それぞれ Ca^{2+} , Sr^{2+} , 及び Ba^{2+} のみで構成されていることがわかった。また、3種類の試料における V 2s スペクトルをそれぞれ1つのピークでフィッティングすることができたことから、試料を構成する V は混合原子価状態ではないことがわかった。作製した試料に紫外線ランプを照射したとき蛍光発色を示したことから、試料中には発光中心である VO_4 四面体が存在していると考えられることができるため、分析箇所において、試料中の V は V^{5+} であると考えることができた。3種類の試料における価電子帯スペクトルの比較を行った結果、フェルミ準位近傍に見られる V 3d と O 2p の混成軌道のピーク形状に違いがあることがわかった。 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ と $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ を比較すると、 $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ は 2 ~ 5 eV あたりの強度が下がっていることがわかった。また、 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ と $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ を比較すると、5 ~ 7 eV あたりの強度が下がっていることがわかった。したがって、今回作製した3種類の試料の電子状態はそれぞれわずかな違いがあるといえる。3種類の試料における V 2s スペクトル、及び V 2p(3/2) スペクトルの比較を行った結果、ピーク位置に僅かな違いが見られたが、ピーク形状に大きな違いは見られなかった。

今回は多結晶体の $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 及び $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ を作製したが、今後作製予定の $\text{SrV}_{13}\text{O}_{18}$ の材料として利用するためには、より均一な試料を作製する必要がある。単結晶の作製が困難であると知られているが、単結晶体の $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 及び $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の作製にも挑戦したい。

文献

- (1) (一財) 建築コスト管理システム研究所・新技術調査検討会：LED照明の現状と課題，今後の展開，建築コスト研究，No.78，p.42 (2012).
- (2) A. Sharma, M. Varshney, K. Chae and S. Won : Electronic structure and luminescence assets in white-light emitting $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ and $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ pyrovanadates: X-ray absorption spectroscopy investigation, RSC Adv., 8, 26423 (2018).
- (3) 小畑佳士： $\text{B}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_{13}\text{O}_{18}$ の低温層の電子構造，日本物理学会第72回年次大会，20PL22-7 (2017).
- (4) M. Cardona, L. Ley : Photoemission in Solids I, p.206 (1978).
- (5) 日本表面科学会編：X線光電子分光法，丸善出版 p.151 (1998).