

La_{1.5}Ba_{0.5}SrCu₂O_{6-d} における炭酸基・硫酸基の表面吸着様式[†]

御園康仁[‡]・宗像文男^{*}・秋宗淑雄^{*}・志智雄之

(株)日産アーク ㊟ 237-0061 神奈川県横須賀市夏島町 1 番地

*日産自動車(株) 総合研究所 ㊟ 237-8593 神奈川県横須賀市夏島町 1 番地

(1999 年 2 月 12 日受付: 1999 年 3 月 24 日掲載決定)

Adsorption States of Carbonate and Sulfate at the Surface of La_{1.5}Ba_{0.5}SrCu₂O_{6-d}

Yasuhito MISONO, Fumio MUNAKATA^{*}, Yoshio AKIMUNE^{*} and Yushi SHICHI

Research Department, NISSAN ARC, LTD., 1 Natsushima-cho, Yokosuka, Kanagawa 237-0061

^{*}Nissan Research Center, Nissan Motor, Co., Ltd., 1 Natsushima-cho, Yokosuka, Kanagawa 237-8593

(Received February 12, 1999; Accepted March 24, 1999)

We have investigated the chemical bonding states at the surfaces of La_{1.5}Ba_{0.5}SrCu₂O_{6-d} annealed under CO, CO₂ and SO₂ gaseous conditions, by using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The C 1s and S 2p core-level data obtained from XPS indicate that each adsorbate exists as CO₃^{δ-} and SO₄^{δ-} on the reaction surfaces, respectively. The Cu 2p XPS spectra suggest that the reaction surfaces of the cuprate donate the electrons to the adsorbates and that the hybridizations of Cu(3d)-O(2p) orbitals change.

1. 緒 言

La_{1.5}Ba_{0.5}SrCu₂O_{6-d} は Cu-O 面と La(Ba, Sr)-O 面が交互に積み重なった層状ペロブスカイト型構造を持つ銅酸化物である。この銅酸化物は電荷移動型電子構造を有し、Cu(3d)-O(2p)-La(4f) 軌道間での電荷移動を生じやすい。また、この酸化物の結晶構造は通常 326 型構造と呼ばれ、Cu-O ピラミッド面に挟まれた層内に酸素空孔を有している。そして、この銅酸化物は NO ガスを格子内に固溶することが知られている。宗像らはこの銅酸化物に NO をインタカレーションさせた場合の表面反応過程と表面近傍での化学結合状態について、X 線光電子分光法(XPS)を用いて調べた¹⁾。その結果、NO が La_{1.5}Ba_{0.5}SrCu₂O_{6-d} との固相-気相反応を介して表面 NO₃^{δ-}基および NO₂^{δ-}基を生成することが見出された¹⁾。そして、(1) 表面 NO₃^{δ-}基および NO₂^{δ-}基の生成は、酸素空孔を介す

るか、酸化物表面上の酸素を介するかという、吸着サイトの違いを反映すること、(2) NO₃^{δ-}基が生成すると Cu(2p) 軌道の結合エネルギーは高結合エネルギー側にシフトして電子が酸化物中に供与され、NO₂^{δ-}基が生成すると Cu(2p) 軌道の結合エネルギーは低結合エネルギー側にシフトして電子が酸化物中から供与される、(3) NO ガス反応後の La_{1.5}Ba_{0.5}SrCu₂O_{6-d} では、La(3d), Ba(3d), Sr(3d) XPS スペクトルの結合エネルギーも変化し、表面 NO₃^{δ-}基および NO₂^{δ-}基の生成時に Cu-O 面だけでなく、La(Ba, Sr)-O 面での化学結合状態変化を伴うことが明らかにになった。

この酸化物表面で NO が吸着する場合には、(1) 吸着サイトの違い、すなわち酸素空孔を介するか、それとも表面酸素を介して吸着するか、(2) 吸着時の電子移動、すなわち正電荷吸着するか、それとも負電荷吸着するか、という違いが存在する。この 2 条件を満たすような NO の酸化物上での NO₃^{δ-}基および NO₂^{δ-}基による吸着様式は吸着サイトの違いだけでなく、電子移動の方向の違いによる酸化物と吸着分子の電子状態と構造変化を反映した複雑なものとなっている。そのため、XPS で観測された各元素の内殻電子の結合エネルギー変化についての

[†] 第 18 回表面科学講演大会 (1998 年 12 月 1 日~12 月 3 日) にて発表

[‡] 現所属 福岡大学理学部化学教室 ㊟ 814-0180 福岡県福岡市城南区七隈 8-19-1
E-mail: misono@fukuoka-u.ac.jp

解釈も単純でない。

本研究では、この層状ペロブスカイト銅酸化物表面への CO 、 CO_2 、 SO_2 ガス反応時の吸着分子の化学結合状態と酸化物側の電子状態変化を XPS を用いて調べ、既に報告した NO 吸着時の銅酸化物の XPS スペクトル変化と対応させながら、吸着種や吸着状態の違いが酸化物の電子状態に与える影響を考察した。また、吸着前の試料表面について酸素アニール前処理を行い、前処理の有無による表面酸素量、酸素空孔量の変化、すなわち吸着サイトの違いが反応ガスの吸着状態や酸化物の化学結合状態変化にどのような影響を与えるかについても調べた。その際に NO の場合とは異なり、 CO 、 CO_2 の表面ガス反応で生成すると予想される炭酸基、 SO_2 の表面ガス反応により生成すると予想される硫酸基は負電荷吸着のみを起すと考えられ、酸化物から吸着分子への電子移動が優先的となり、XPS スペクトル変化は酸化物上の負電荷吸着時の変化に対応したものと考えられる。これらの炭酸基および硫酸基吸着時の XPS スペクトル変化に基づき、吸着時の酸化物の電子状態変化と XPS スペクトル変化との相関を把握することで、 NO 吸着時の電子状態変化を議論した。

2. 実験方法

2.1 試料作製ならびにガス反応条件

$\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{SrCu}_2\text{O}_{6.4}$ 粉末はクエン酸法を用いて合成した¹⁾。得られた粉末は粉末 X 線回折からほぼ単相であることを確認した。

この化合物の清浄面を真空装置内で露出した後、種々の条件下でのガス反応を X 線光電子分光装置に直結したゴールドファーネス型加熱炉を用いて行った。この加熱炉でガス反応を行った試料は大気中に曝露されることなく測定装置内へ搬送される。炭酸基のガス反応は (A) N_2 もしくは $0.5\% \text{O}_2$ - $99.5\% \text{N}_2$ 雰囲気中でアニール処理した試料 (図表中で before reaction と示した) を出発として、(B) $0.5\% \text{CO}$ - $99.5\% \text{N}_2$ 雰囲気中、もしくは (C) $0.5\% \text{CO}_2$ - $99.5\% \text{N}_2$ 雰囲気中でアニール処理することにより行った。硫酸基のガス反応は N_2 雰囲気中でアニール処理後、(D) $0.5\% \text{SO}_2$ - $99.5\% \text{N}_2$ 雰囲気中でアニール処理することにより行った。(A)~(D) における反応温度および保持時間は 527 および 627 K で 1 時間とした。

2.2 X 線光電子分光測定

ガス反応後の試料表面での炭酸基、硫酸基の吸着状態とそれに伴う酸化物の化学結合状態変化を調べるために、PHI 社製 ECSA-5600 を用いて X 線光電子分光測定を行った。X 線源としては単色化された $\text{Al-K}\alpha$ 線 (1486.6

eV) を使い、 $\text{C}(1s)$ (284.6 eV) を参照に内殻単位の結合エネルギーを補正した。結合エネルギーの誤差は ± 0.2 eV である。

3. 実験結果

3.1 炭酸基および硫酸基の表面吸着種について

Fig. 1 に、2.1 の (A)~(C) のガス反応条件下で測定を行った $\text{C}(1s)$ XPS スペクトルを示した。初めに N_2 あるいは $0.5\% \text{O}_2$ - $99.5\% \text{N}_2$ 雰囲気中でアニール処理を行うことにより、異なる酸素量を持つ試料表面を作成した。酸素の導入により $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{SrCu}_2\text{O}_{6.4}$ の酸素空孔量 (d) を減少させ、空孔の影響による酸化物の表面化学結合状態を変化させた。上記の表面化学結合状態の違いは、ガス反応時の吸着種の種類、電子状態に顕著な影響を及ぼすものと予想される。

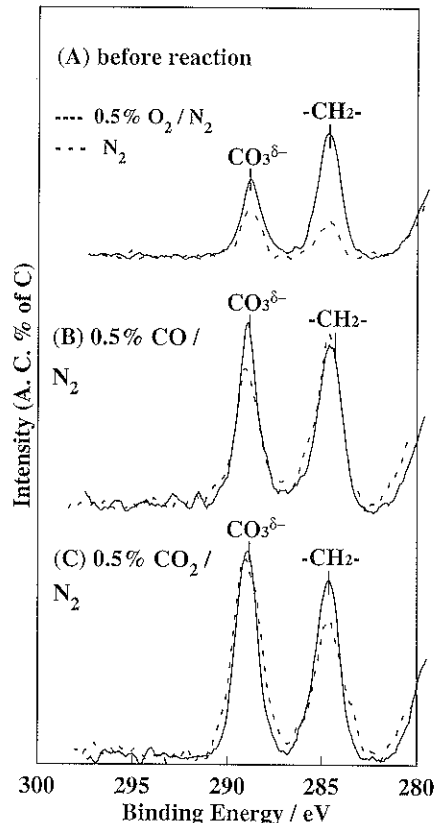


Fig. 1 $\text{C}(1s)$ core-level spectra of $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{SrCu}_2\text{O}_{6.4}$: (A) before reaction, (B) annealed at 523 K under $0.5\% \text{CO}$ - $99.5\% \text{N}_2$ gas and (C) annealed at 523 K under $0.5\% \text{CO}_2$ - $99.5\% \text{N}_2$ gas. The solid lines in this figure indicate the samples annealed under $0.5\% \text{O}_2$ - $99.5\% \text{N}_2$ gas and the dashed lines indicate the samples annealed under N_2 gas, respectively.

Table 1 Binding energy (eV) of the CO_3^{2-} species observed for C(1s) XPS spectra of $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{SrCu}_2\text{O}_{6.4}$.

Sample Conditions	0.5% O_2/N_2	N_2
before reaction	288.8	288.9
0.5% CO/N_2	288.9	289.1
0.5% CO_2/N_2	288.9	289.1
500 ppm SO_2/N_2	—	289.2
$\text{Ag}_2\text{CO}_3^{2)}$		288.2
$\text{Na}_2\text{CO}_3^{3)}$		289.2
$\text{BaCO}_3^{4)}$		289.2
$\text{SrCO}_3^{4)}$		289.3
$\text{CO}_2^{3)}$		291.7

Fig. 1 から明らかなように、284.6 eV 付近以外の C(1s) ピークは酸素アニール前処理の有無、反応ガスの種類 (CO/N_2 , CO_2/N_2) に大きく影響されず、288.8~289.2 eV 付近に 1 本のみ観測される。このことから、吸着種はほぼ単一の化学状態をとり、吸着時の電子移動、酸化物表面での電子状態変化も単純なものであることが示唆される。この傾向は、NO ガス反応の場合に吸着が NO_3^{2-} , NO_2^{2-} の 2 種類の状態を取り得たこと¹⁾とは対照的な結果を示している。観測された吸着種の結合エネルギーは Table 1 に示したバルクの炭酸化合物^{2~4)}に近い値を示しており、吸着種は炭酸基 CO_3^{2-} に帰属されると考えられる。

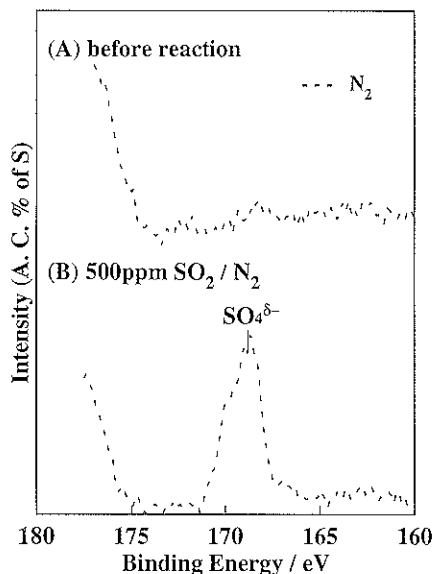
Fig. 1 のスペクトル強度は、観測された全炭素成分の表面濃度で規格化した。Fig. 1 のスペクトル強度から、炭酸基の表面濃度は特に酸素アニール前処理しない場合に、 CO_2/N_2 ガス反応させた場合の方が増加することがわかる。この結果から、 CO_2 生成後 Cu-O-La 面の酸素空孔を介して CO_3^{2-} の形で吸着すると考えられる。

また、酸素アニール前処理の影響を見ると、 CO/N_2 ガス反応させた場合には酸素ガス雰囲気中で前処理した試料の方が、 N_2 雰囲気中でアニール前処理した試料に比べて炭酸基の表面濃度が増加している。この結果から、酸素空孔量が吸着量の変化に関与すると考えられる。一方、 CO_2/N_2 ガス反応させた場合には酸素アニール前処理前後で炭酸基の表面濃度に顕著な変化は見られなかった。酸素アニール後も CO_2 が吸着すべき酸素空孔が十分残っているためと考えられる。

Fig. 2 に N_2 雰囲気中でアニール前処理後、500 ppm SO_2/N_2 ガス反応させた試料の S(2p) XPS スペクトルを示す。 SO_2/N_2 ガス反応後の試料では、S(2p_{3/2}) : S(2p_{1/2}) = 2 : 1 にほぼ対応するピークが 1 組のみ観測され、単純な化学結合状態をとると考えられる。Table 2 に、本研究で観測された表面硫酸基といくつかのバルクの硫酸塩^{4~7)}の S(2p) XPS ピークの結合エネルギーを示した。

Table 2 Binding energy (eV) of the SO_4^{2-} species observed for S(2p) XPS spectra of $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{SrCu}_2\text{O}_{6.4}$.

Sample Conditions	N_2
500 ppm SO_2/N_2	168.7
$\text{Na}_2\text{SO}_3^{5)}$	166.4
$\text{Na}_2\text{SO}_4^{5)}$	168.6
$\text{CuSO}_4^{6)}$	169.1
$\text{BaSO}_4^{4)}$	168.6
$\text{SrSO}_4^{4)}$	168.9
$\text{SO}_2^{7)}$	167.2

**Fig. 2** S(2p) core-level spectra of $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{SrCu}_2\text{O}_{6.4}$: (A) before reaction and (B) annealed at 623 K under 500 ppm SO_2 -99.5% N_2 gas. The dashed lines in this figure indicate the samples annealed under N_2 gas.

結合エネルギーの値から吸着種は SO_4^{2-} に帰属され、 SO_2 が表面酸素を介して吸着すると考えられる。

3.2 Cu-O, La(Ba, Sr)-O 面での化学結合状態変化

次に、炭酸基、硫酸基の吸着による酸化物側の電子状態変化について検討した。Fig. 3 に炭酸基、硫酸基が吸着した場合の Cu(2p_{3/2}) XPS スペクトルを示す。炭酸基吸着の場合について見ると、酸素アニール前処理の有無に関係なく、前処理後 (933.0~933.1 eV) に比べて、ガス反応後の結合エネルギー (933.1~933.2 eV) にほとんど変化が見られず、バルクの CuCO_3 (934.8 eV)⁸⁾ に比べて結合エネルギーが低く観測された。これは単純に酸化物表面で炭酸塩が生じることにより結合エネルギーがシフトする現象は起こらないことを示唆する。

上記では Cu-O 面を主体に吸着状態を考えたが、炭酸

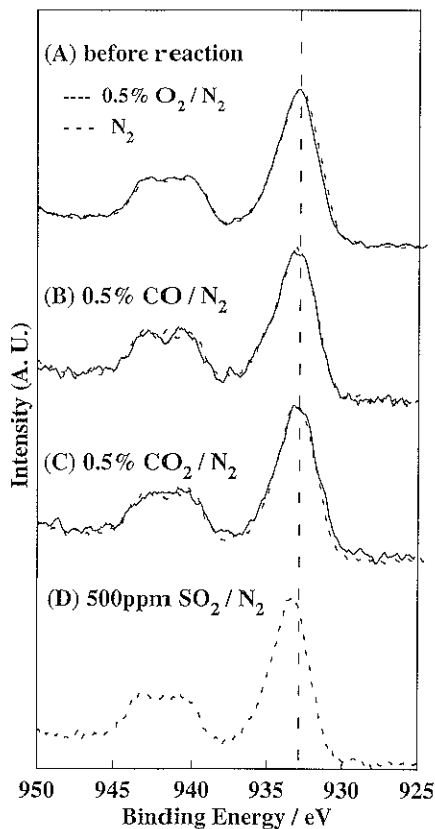


Fig. 3 Cu(2p) core-level spectra of $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{SrCu}_2\text{O}_{6.4}$: (A) before reaction, (B) annealed at 523 K under 0.5% CO -99.5% N_2 gas, (C) annealed at 523 K under 0.5% CO_2 -99.5% N_2 gas and (D) annealed at 623 K under 500 ppm SO_2 -99.5% N_2 gas. The solid lines in this figure indicate the samples annealed under 0.5% O_2 -99.5% N_2 gas and the dashed lines indicate the samples annealed under N_2 gas, respectively.

Table 3 Binding energy (eV) of Cu(2p_{3/2})XPS spectra of $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{SrCu}_2\text{O}_{6.4}$.

Sample Conditions	0.5% O_2/N_2	N_2
before reaction	933.0/1851.9	933.1/1851.4
0.5% CO/N_2	933.2/1851.6	933.1/1851.0
0.5% CO_2/N_2	933.2/1851.5	933.1/1851.0
500 ppm SO_2/N_2	—	933.4/1851.3
$\text{Cu(II)CO}_3^{(8)}$	934.8/1851.3	
$\text{Cu(II)SO}_4^{(9)}$	935.3/1851.1	
$\text{Cu(II)O}^{(10)}$	933.5/1851.8	
$\text{Cu(I)}_2\text{O}^{(11)}$	932.3/1848.7	

基，硫酸基の吸着サイトは Cu-O 面とは限らない。Cu-O 面は La (Ba, Sr)-O 面と交互に層を成しており，吸着時の電子状態変化は互いの面に直ちに影響を及ぼすである

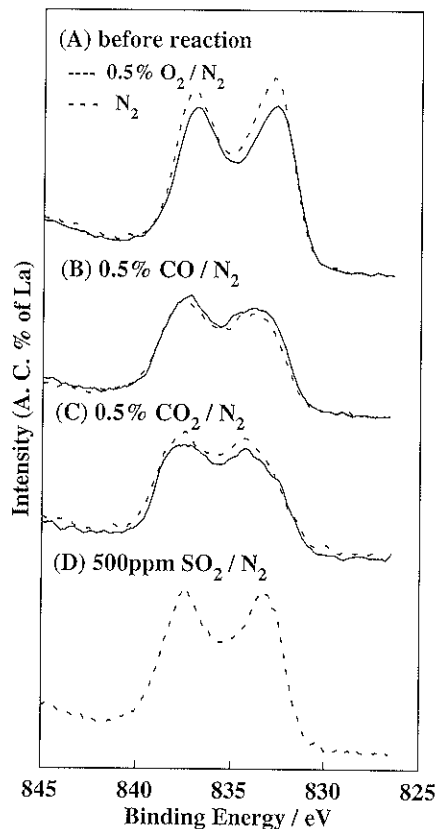


Fig. 4 La(3d) core-level spectra of $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{SrCu}_2\text{O}_{6.4}$: (A) before reaction, (B) annealed at 523 K under 0.5% CO -99.5% N_2 gas, (C) annealed at 523 K under 0.5% CO_2 -99.5% N_2 gas and (D) annealed at 623 K under 500 ppm SO_2 -99.5% N_2 gas. The solid lines in this figure indicate the samples annealed under 0.5% O_2 -99.5% N_2 gas and the dashed lines indicate the samples annealed under N_2 gas, respectively.

Table 4 Binding energies (eV) of La 3d, Ba 3d, and Sr 3d XPS spectra of $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{SrCu}_2\text{O}_{6.4}$.

Sample Conditions		0.5% O_2/N_2	N_2
La(3d)	before reaction	832.7	832.8
	0.5% CO/N_2	833.8	834.0
	0.5% CO_2/N_2	834.2	834.4
	500 ppm SO_2/N_2	—	833.2
Ba(3d)	before reaction	779.0	779.1
	0.5% CO/N_2	779.8	779.9
	0.5% CO_2/N_2	779.7	779.7
	500 ppm SO_2/N_2	—	779.8
Sr(3d)	before reaction	133.0, 131.7	132.2, 133.4
	0.5% CO/N_2	133.1, 134.7	133.2, 134.8
	0.5% CO_2/N_2	134.7, 133.2	133.0, 134.5
	500 ppm SO_2/N_2	—	133.6, 132.5

う。Fig. 4はLa(3d_{5/2})軌道におけるXPSスペクトルの測定結果である。炭酸基吸着の場合、CO/N₂ガス、CO₂/N₂ガス反応後の試料では前処理時に比べて低結合エネルギー側に観測されるピークの相対強度が減少し、結合エネルギーも高く観測される。吸着によるLa(4f)-O(2p)間の電荷移動状態¹²⁾の寄与の減少が示唆される。Table 4に示したLa(3d)軌道のXPSスペクトルの結合エネルギーを見ると、反応ガスの種類による違いが認められ、N₂ガス前処理後の試料では結合エネルギーの高い順にCO₂>SO₂>CO(>>N₂)となる。この結果から、Cu-O-La間の電荷移動状態が吸着により顕著に変化することを示唆される。また、Ba(3d)、Sr(3d)軌道のXPSスペクトルの結合エネルギーも炭酸基、硫酸基吸着後の試料では高結合エネルギー側に観測され、吸着によるBa、Srの化学結合状態変化が起きていると考えられる。

4. 考 察

これまでの結果を基に、炭酸基、硫酸基吸着時の酸化物表面の電子状態変化を考慮した吸着機構について考察する。

まず、今回のXPS測定から得られた結果を以下にまとめる。

- (1) CO、CO₂ガス反応時の吸着種はCO₃^{δ-}であった。SO₂ガス反応時の吸着種はSO₄^{δ-}であった。
- (2) 炭酸基吸着量は酸素空孔がより多く存在する場合、CO₂>COであった。酸素空孔が埋められると反応ガスによる吸着量の差は縮まる。
- (3) CO₂ガス反応させた場合の炭酸基吸着量は酸素空孔量の変化によらずほぼ一定であった。
- (4) COガス反応させた場合の炭酸基吸着量は表面酸素の増加により増加した。
- (5) Cu(2p)の結合エネルギーは吸着前(933.0-933.1 eV)に比べ、炭酸基吸着後もほとんど変化しない(933.1-933.2 eV)。硫酸基吸着後わずかに高結合エネルギー側に観測

された(933.4 eV)。

(6) La(3d)の結合エネルギーは吸着前(832.7-832.8 eV)に比べ、炭酸基吸着後(833.8-834.4 eV)、硫酸基吸着後(833.2 eV)高結合エネルギー側にシフトする。

(7) Ba、Srの化学結合状態も炭酸基、硫酸基吸着後顕著に変化する。

(1)は負電荷吸着のみであるため、吸着種および吸着時の酸化物と吸着種との間の電子移動が比較的単純なものになると考えられる。その際に、この酸化物がCu(3d)-O(2p)-La(4f)間で電荷移動を起こしているので、吸着時の電子の移動を考慮する必要がある。負電荷吸着した場合には、酸化物から吸着種への電子供与が生じた結果、O(2p)軌道でのホールの生成が起こり、La_{1.5}Ba_{0.5}SrCu₂O_{6.4}表面でのNO吸着の場合¹⁾とは逆にCu(2p)の結合エネルギーは低結合エネルギー側にシフトすると予想される。(5)の結果は、負電荷吸着による電子状態変化の他に酸化物表面のCu(3d)の電子状態を変化させる吸着種からの寄与(電子の逆供与)、酸化物側でのCu(3d)-O(2p)の電荷移動状態の減少などを伴う電子状態変化が起きていることが考えられる。

La_{1.5}Ba_{0.5}SrCu₂O_{6.4}表面がCO₂ガスと反応した場合には酸素空孔へ吸着する様式が主であり、酸素アニールしても空孔は十分空いていると考え、(3)で見られたように酸素空孔の減少にもかかわらず吸着量がほとんど変化しないと推測される。(1)、(2)からCOガスと反応した場合には、CO₃^{δ-}として吸着するには酸化物上に既に存在する表面酸素を介して吸着する様式により、表面酸素量の増加と共に吸着量が増加したと考えられる。しかし、これだけでは(5)でのCu(2p)の結合エネルギーの変化は説明できない。この反応の他に、酸素アニールした場合に酸素空孔にトラップされた酸素(収着酸素)をCOが奪ってCO₂となり気相中に放出され、酸化物表面に酸素空孔を生成し酸化物表面から電子が放出される反応と、そのCO₂が酸化物表面に吸着してCO₃^{δ-}を形

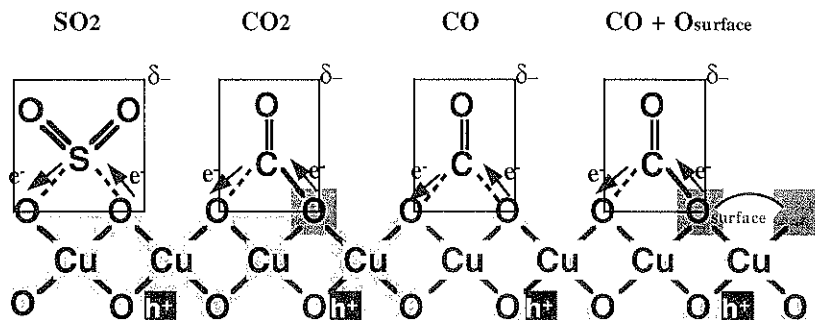


Fig. 5 CO₃^{δ-} and SO₄^{δ-} adsorption sites on Cu-O layer in La_{1.5}Ba_{0.5}SrCu₂O_{6.4}.

成する時に酸化物から電子を引き抜く反応が共存しているのではないかと考えられる。この反応により酸化物表面が還元され、酸素空孔が再生成され、Cu(3d)-O(2p)間の電荷移動状態が変化すると考えられる。以上のことを考慮してCu-O面における炭酸基、硫酸基の吸着形態と酸化物表面の欠陥構造を関連づけた吸着モデルをFig. 5に示した。炭酸基の場合には、酸素空孔を介しても、表面酸素を介しても CO_3^{2-} として吸着し、酸素空孔の割合に応じて吸着量が変化すると考えられる。この際の反応ガスの種類は吸着サイトの違いと酸化物表面の還元反応による状態変化としてスペクトルに反映される。 SO_2 ガスが吸着する場合には、 CO_2 吸着の場合から類推して酸化物の表面酸素を介して吸着し、酸化物からの電子供与が酸化物への逆供与よりも生じやすく、Cu(2p)の結合エネルギーの僅かな高結合エネルギー側へのシフトが生じたと考えられる。そして、吸着によるCu-O-La間の電荷移動の割合が変化し、La(4f)-O(2p)間の電荷移動状態の寄与を減少させ、同時にBa, Srの化学結合状態が変化すると考えられる。現在La, Ba, Srのスペクトル変化の起源についての十分な知見が得られておらず、詳細な検討が望まれる。Cu-O間の電荷移動状態も単一でないで、吸着に関わる電子状態の寄与については更に検討していく必要がある。

5. 結 論

$\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{SrCu}_2\text{O}_{6.4}$ に炭酸基、硫酸基が吸着した時の吸着状態、酸化物の表面化学結合状態についてXPSを用いて検討した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 炭酸基は CO 、 CO_2 反応ガスや表面の酸素アニール前処理によらず、負電荷吸着した CO_3^{2-} が主であった。硫酸基も SO_4^{2-} が主であった。
- (2) CO_3^{2-} と SO_4^{2-} の生成時にCu(2p)軌道の結合エネルギーはほとんどシフトしなかった。酸化物から吸着分子への電子供与-逆供与、炭酸基では CO による酸化物表面の還元反応の関与が示唆された。

(3) La(3d)軌道の結合エネルギーは CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 生成時に高結合エネルギー側にシフトした。吸着によりCu-O面での電荷移動状態が変化するだけでなく、La(4f)-O(2p)軌道間の電荷移動状態の寄与の減少が示唆された。

(4) CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 生成時にBa(3d), Sr(3d)軌道の結合エネルギーも高結合エネルギー側に観測された。

以上の結果に基づき、表面酸素および酸素空孔を考慮した炭酸基、硫酸基の吸着モデルを提案した。

文 献

- 1) 宗像文男, 御園康仁, 志智雄之, 秋宗淑雄: J. Ceram. Soc. Jpn. **106**, 600 (1998).
- 2) J.S. Hammond, G.W. Garrenstroom and N. Wingrad: Anal. Chem. **47**, 2194 (1975).
- 3) H. Gelius, P.F. Heden, J. Hedman, B.J. Lindberg, R. Manne, R. Nordberg, C. Nordling and K. Siegbahn: Phys. Scr. **2**, 70 (1970).
- 4) A.B. Christie, J. Lee, I. Sutherland and J.M. Walls: Appl. Surf. Sci. **15**, 224 (1983).
- 5) N.H. Turner, J.S. Murday and D.E. Ramaker: Anal. Chem. **52**, 84 (1980).
- 6) C.D. Wagner and J.A. Taylor: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **20**, 83 (1980).
- 7) C.D. Wagner and J.A. Taylor: ibid. **28**, 211 (1980).
- 8) C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder and G.E. Mullenberg: "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy" (Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, MN 55344, 1979).
- 9) V.I. Nefedor, E.K. Zhumadilov and L. Baer: Zh. Neorg. Khim. **23**, 2113 (1978).
- 10) F.M. Capece, V. Dicastro, C. Furlani, G. Mattogno, C. Frogale, M. Garagano and M. Rossi: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **27**, 119 (1982).
- 11) N.S. McIntyre, S. Sunder, D.W. Shoesmith and F.W. Stanchell: J. Vac. Sci. Technol. **18**, 714 (1981).
- 12) 河合 潤: "X線分析の進歩22", (アグネ社, 1991) p. 145.