レプリカ交換モンテカルロ法による

原子層厚グラフェン X 線光電子スペクトルのベイズ分光

熊添　博之
熊本大学産業ナノマテリアル研究所

X 線光電子分光（XPS）解析 [1,2]において、電子状態の変化に起因する化学結合状態の情報を得るには精度の高いスペクトル分解が必要である。そこで我々は、レプリカ交換モンテカルロ（RXMC）法によりベイズ統計学を取り入れた分光解析を行っている [3]。このベイズ分光では、計測データ$\boldsymbol{D}$が得られる因果律にベイズの定理を適用する。つまり、物理現象の原因である物理モデルのパラメータを$\boldsymbol{\theta}$とすると、同時確率$P(\boldsymbol{\theta} \cap \boldsymbol{D})$からベイズの定理により、データが与えられた条件下での原因$\boldsymbol{\theta}$の事後確率分布$P(\boldsymbol{\theta}|\boldsymbol{D}) \propto P(\boldsymbol{D}|\boldsymbol{\theta})P(\boldsymbol{\theta})$を評価できる。ここで$P(\boldsymbol{\theta})$は事前確率と呼ばれ、パラメータ$\boldsymbol{\theta}$の普遍的な事実などの事前情報を組み込む項である。さらに、ベイズ自由エネルギー [4]によりデータ$\boldsymbol{D}$に重畳するノイズの標準偏差を推定可能である。このベイズ分光を XPS 解析に適応した。各スペクトル成分は擬 Voigt 関数 [5]を用いており、バックグラウンド信号（BG）は Shirley 法 [6]によりスペクトル成分と BG の同時推定を行った。対象データは SAGA-LS の BL13 [7]で計測された、SiC 基板上原子層厚グラフェンの炭素 1s 準位に対する XPS スペクトル（図 1(a)）で、グラフェン（Gr）および SiC に加え buffer 層による遷移（S1、S2）が存在する [8]。図 1(b)に示すように、既知の SiC と Gr の結合エネルギーEの事前確率分布は狭く、buffer 層は広く設定した。解析結果を図 1(a)に示す。回帰スペクトルの再現度は高く、結合エネルギーの事後確率分布は事前確率分布より鋭く、結合エネルギーを精度良く評価できていることが分かる。講演では、方法論と解析結果の詳細を報告する。

解析で使用した XPS スペクトルデータは佐賀大学の教授高橋和敏先生に提供いただいた。また、本研究は、JST, CREST, JPMJCR1861 の支援を受けたものである。

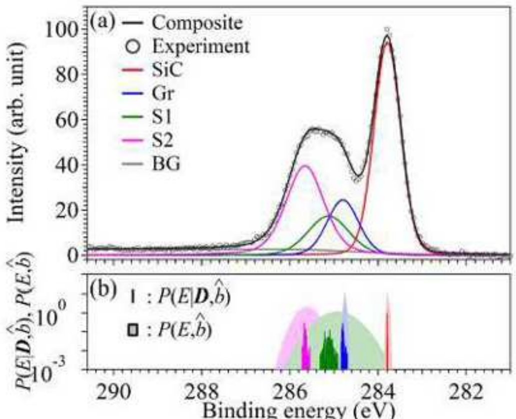


図 1: (a)測定データおよび RXMC 法による再現データとその成分スペクトル。(b)結合エネルギーの事前確率分布と事後確率分布。

[1] N. C. Saha, K. Takahashi, M. Imamura, and M. Kasu, *J. Appl. Phys*. **128**, 135702 (2020).
[2] A. Suzuki, K. Takahashi, R. Okuyama, T. Kadono, *et al*, *J. Electrochem. Soc.* **167**, 127505 (2020).
[3] I. Akai, K. Iwamitsu, M. Okada, *J. Phys.*: *Conf. Ser.* **1036**, 012022 (2018).
[4] K. Nagata, S. Sugita, M. Okada, *Neural Netw.* **28**, 82 (2012).
[5] W. I. F. David, *J. Appl. Cryst.* **19**, 63 (1986).
[6] S. Hünfer, "*Photoelectron Spectroscopy*" (Springer, Berlin, 1996), 204.
[7] K. Takahashi, Y. Kondo, J. Azuma, and M. Kamada, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom*. **144–147**, 1093 (2005).
[8] C. Riedl, C. Coletti, U. Starke, *J. Phys. D*: *Appl. Phys.* **43**, 374009 (2010).

第15回 九州シンクロトロン光研究センター
研究成果報告会

レプリカ交換モンテカルロ法による原子層厚グラフェンX線光電子スペクトルのベイズ分光

熊本大学産業ナノマテリアル研究所
熊添博之

謝辞

• 共同研究者：
  - 高橋和敏 先生　（佐賀大）
  - 岡田真人 先生　（東京大）
  - 赤井一郎 先生　（熊本大）
  - 岩満一功 先生　（熊本大）

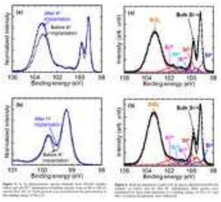
• 助成：
  - JST, CREST, JPMJCR1861（研究代表：赤井一郎 先生）

X線光電子分光

X線光電子分光（XPS）
• 電子状態変化に起因する化学結合状態の情報

高精度のスペクトル分解が必要

レプリカ交換モンテカルロ法[1]によるベイズ分光
• フィッティングパラメータの統計的信頼度を評価可能
• XANESなどのスペクトルにもすでに適用されている[2]

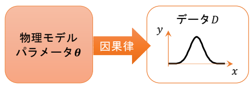


バックグラウンド信号を差し引き、スペクトル分解することで化学結合状態の情報抽出ができる[A. Suzuki, K. Takahashi, *et al*, *J. Electrochem. Soc.* **167**, 127505 (2020).]

[1] K. Hukushima *et al.*, JPSJ **65**, 1604 (1996); K. Nagata *et al*, *Neural Netw.* **28**, 82 (2012); S. Tokuda *et al.*, *JPSJ* **86**, 024001 (2017).
[2] I. Akai, K. Iwamitsu, M. Okada, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1036**, 012022 (2018); K. Iwamitsu, *et al.*, phys. stat. solidi (b) **257**, 2000107 (2020)など

誤差論とベイズ分光

• 前提
  - データ$D = \{(x_i, y_i) \mid i = 1, N\}$
  - 物理モデル$f(x_i; \boldsymbol{\theta})$とそのパラメータ$\boldsymbol{\theta}$



• 誤差論
  - パラメータ$\boldsymbol{\theta}$は真値で確定
  - データDがノイズにより確率的に与えられる
• ベイズ分光
  - データDが確定
  - パラメータ$\boldsymbol{\theta}$が確率的に分布する

パラメータの（事後確率）分布を取得可能

$f(x_i; \boldsymbol{\theta})$	$\boldsymbol{\theta}$	y_i
誤差論	**確定的**	確率的
ベイズ推定	確率的	**確定的**

ベイズの定理

二つの異なる事象A, Bを考える。ただし$P(A), P(B) \neq 0$。

$$P(A, B) = \underbrace{P(A|B)P(B)}_{\substack{B\text{が起こり}\\A\text{が起こる}}} = \underbrace{P(B|A)P(A)}_{\substack{A\text{が起こり}\\B\text{が起こる}}}$$

$$P(A|B) = \frac{P(B|A)P(A)}{P(B)}$$

ベイズの定理の適用

$$P(A|B) = \frac{P(B|A)P(A)}{P(B)}$$

$A \to \boldsymbol{\theta}, B \to D$とすると

$$\underbrace{P(\boldsymbol{\theta}|D)}_{\text{事後確率}} = \frac{P(D|\boldsymbol{\theta})}{P(D)} \underbrace{P(\boldsymbol{\theta})}_{\text{事前確率}}$$

$$= \frac{P(\boldsymbol{y}|\boldsymbol{x}, \boldsymbol{\theta})P(\boldsymbol{\theta})}{P(\boldsymbol{y}|\boldsymbol{x})}$$

ベイズ分光

$$P(\boldsymbol{\theta}|D) = \frac{P(\boldsymbol{y}|\boldsymbol{x}, \boldsymbol{\theta})P(\boldsymbol{\theta})}{P(\boldsymbol{y}|\boldsymbol{x})}$$

- 統計モデル
  $$y_i = f(x_i; \boldsymbol{\theta}) + \varepsilon_i, \quad \varepsilon_i \sim N(0, b^{-1})$$
  - bは逆分散（ノイズの標準偏差σ_{noise}）
    $$b^{-1} = \sigma_{\mathrm{noise}}^2$$
  - Dが各点で独立ならば、$\varepsilon_i = y_i - f(x_i; \boldsymbol{\theta})$より
    $$P(\boldsymbol{y}|\boldsymbol{x}, \boldsymbol{\theta}) = \left(\frac{b}{2\pi}\right)^{\frac{N}{2}} e^{-bNE(\boldsymbol{\theta})}$$
    $$E(\boldsymbol{\theta}) = \frac{1}{2N}\sum_{i=1}^{N}\{y_i - f(x_i; \boldsymbol{\theta})\}^2$$

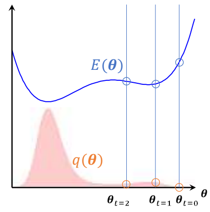
- $P(\boldsymbol{y}|\boldsymbol{x})$は規格化項で分母$P(\boldsymbol{y}|\boldsymbol{x}, \boldsymbol{\theta})$を$\boldsymbol{\theta}$空間で周辺化すればよい
  $$P(\boldsymbol{y}|\boldsymbol{x}) = \left(\frac{b}{2\pi}\right)^{\frac{N}{2}} \int e^{-bNE(\boldsymbol{\theta})} P(\boldsymbol{\theta})\, d\boldsymbol{\theta}$$
- 事前確率$P(\boldsymbol{\theta})$は$\boldsymbol{\theta}$の拘束条件などを導入可能
- 確率分布$q(\boldsymbol{\theta}; b) \propto e^{-bNE(\boldsymbol{\theta})} P(\boldsymbol{\theta})$によるサンプリングをすればよい

K. Nagata *et al.*, *Neural Netw.* **28**, 82 (2012).

7

メトロポリス法

1. 対称な確率密度$\alpha(\theta)$からΔを発生
2. 更新候補$\theta' = \theta + \Delta$の計算
3. 比$r = q(\theta')/q(\theta)$の計算
4. 区間[0,1)の一様乱数uに対し
   $$u < \min(1, r)$$
   であればθをθ'に更新する



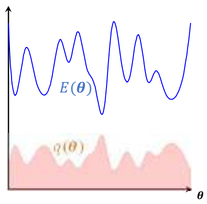
- $t = 0 \sim 1$: $q(\theta_{t=1}) > q(\theta_{t=0})$より更新される
- $t = 1 \sim 2$: $q(\theta_{t=2}) < q(\theta_{t=1})$なので確率$r$で更新

8

メトロポリス法

Pros:
- $E(\boldsymbol{\theta})$が上昇する方向へも$\boldsymbol{\theta}$空間を探索するため、全空間の分布が得られる
- 初期値に依存しない

Cons:
- $q(\boldsymbol{\theta})$が多峰性を示す場合、分布の大きな領域から小さな領域への移動に時間がかかる

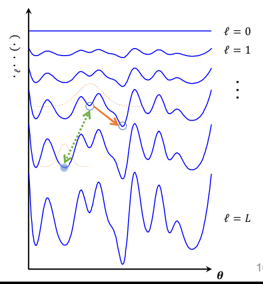


9

レプリカ交換モンテカルロ法

L個の逆温度b_ℓを用意し隣接するレプリカで状態$\boldsymbol{\theta}$を交換する
$$0 = b_0 < b_1 < \cdots < b_\ell < \cdots < b_L$$

1. 各レプリカでメトロポリス法によりパラメータを更新
2. 隣接するレプリカ間で確率$\min(1, v)$で状態$\boldsymbol{\theta}$を交換
   $$v = \frac{P(\boldsymbol{\theta}_{\ell+1}|D, b_\ell)P(\boldsymbol{\theta}_\ell|D, b_{\ell+1})}{P(\boldsymbol{\theta}_\ell|D, b_\ell)P(\boldsymbol{\theta}_{\ell+1}|D, b_{\ell+1})}$$



10

ベイズ分光

$$P(\boldsymbol{\theta}|D, b) = \frac{P(\boldsymbol{y}|\boldsymbol{x}, \boldsymbol{\theta}, b)P(\boldsymbol{\theta})}{P(\boldsymbol{y}|\boldsymbol{x}, b)}$$

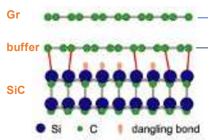
- 統計モデル
  $$y_i = f(x_i; \boldsymbol{\theta}) + \varepsilon_i, \quad \varepsilon_i \sim N(0, b^{-1})$$
  - bは逆温度
    $$b^{-1} = \sigma_{\mathrm{noise}}^2$$
  - Dが各点で独立ならば、$\varepsilon_i = y_i - f(x_i; \boldsymbol{\theta})$より
    $$P(\boldsymbol{y}|\boldsymbol{x}, \boldsymbol{\theta}, b) = \left(\frac{b}{2\pi}\right)^{\frac{N}{2}} e^{-bNE(\boldsymbol{\theta})}$$
    $$E(\boldsymbol{\theta}) = \frac{1}{2N}\sum_{i=1}^{N}\{y_i - f(x_i; \boldsymbol{\theta})\}^2$$

- $P(\boldsymbol{y}|\boldsymbol{x})$は規格化項で分母$P(\boldsymbol{y}|\boldsymbol{x}, \boldsymbol{\theta}, b)$を$\boldsymbol{\theta}$空間で周辺化すればよい
  $$P(\boldsymbol{y}|\boldsymbol{x}, b) = \left(\frac{b}{2\pi}\right)^{\frac{N}{2}} \int e^{-bNE(\boldsymbol{\theta})} P(\boldsymbol{\theta})\, d\boldsymbol{\theta} \equiv Z(b)$$
  状態$\boldsymbol{\theta}$の状態密度$P(\boldsymbol{\theta})$と捉えると分配関数に相当
- ベイズ自由エネルギー
  $$F(b) = -\ln Z(b)$$
- ノイズ強度$\hat{b}$の推定
  $$\hat{b} = \arg\min_b F(b)$$
- 事前確率$P(\boldsymbol{\theta})$は$\boldsymbol{\theta}$の拘束条件などを導入可能

K. Nagata *et al.*, *Neural Netw.* **28**, 82 (2012).
S. Tokuda *et al.*, *JPSJ* **86**, 024001 (2017).

11

原子層厚グラフェン



グラフェン薄膜
- SiC 基板を熱分解してグラフェンを成膜
- 熱分解の過程でbuffer層が生じグラフェンの成膜過程が未解明

buffer層
- **S2**：SiC上のC原子とsp²結合をしているものに由来
- **S1**：SiC側がダングリングボンドになっておりC原子との結合が切れている
- **結合エネルギー**:
  $$E_{\mathrm{B}}^{\mathrm{S1}} < E_{\mathrm{B}}^{\mathrm{S2}}$$

C. Riedl *et al*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 374009 (2010)

12

物理モデル

ピーク形状とバックグラウンド形状の同時推定

$$f(x;\boldsymbol{\theta}) = \underbrace{\sum_{k=1}^{K} p(x;\theta_k)}_{\text{ピーク}} + \underbrace{\frac{h}{C}\int_{-\infty}^{x}\sum_{k=1}^{K} p(s;\theta_k)\,ds}_{\text{バックグラウンド}}$$

- ピーク形状
  - 擬Voigt関数

$$p(x;A,E,w,\eta) = \eta\cdot L(x;A,E,w) + (1-\eta)\cdot G(x;A,E,w)$$

- バックグラウンド形状（BG）
  - Shirley法
  - Cは規格化定数
  - 推定パラメータはhで、$E\to\infty$でのBGの強度を表す

$$L(x;A,E,w) = A\frac{2}{\pi}\frac{w}{4(x-E)^2+w^2}$$

$$G(x;A,E,w) = A\sqrt{\frac{4\ln 2}{\pi w^2}}\exp\left[-4\ln 2\left(\frac{x-E}{w}\right)^2\right]$$

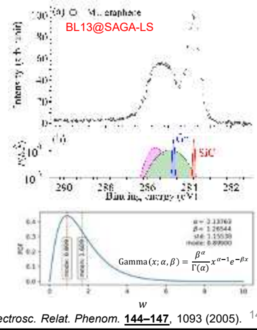
W. I. F. David, *J. Appl. Cryst.* **19**, 63 (1986).
S. Hünfer, “*Photoelectron Spectroscopy*” (Springer, Berlin, 1996), 204. 13

解析条件

解析対象:
- SiC基板上の1MLグラフェン

解析条件:
- ピークはSiC, グラフェン（Gr）, S1, S2の計4つ
- $A > 0$
- $0 \le \eta \le 1$
- $h > 0$

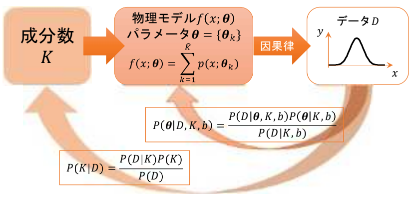
- $p(x;A,E,w,\eta) = \eta\cdot L(x;A,E,w) + (1-\eta)\cdot G(x;A,E,w)$
- $L(x;A,E,w) = A\frac{2}{\pi}\frac{w}{4(x-E)^2+w^2}$
- $G(x;A,E,w) = A\sqrt{\frac{4\ln 2}{\pi w^2}}\exp\left[-4\ln 2\left(\frac{x-E}{w}\right)^2\right]$



K. Takahashi *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144–147**, 1093 (2005). 14

今後の展望：成分数の推定

- 物理モデルはさらにスペクトルの要素数Kに支配されている
- ベイズの定理より因果律を遡ることでモデル選択も可能



15

今後の展望：ポアソン分布に従うノイズ

- XPSでは、ノイズはポアソン分布に従う
  - $y_i \in \mathbb{N}$
  - $P(y_i|x_i,\boldsymbol{\theta},K) = \frac{f(x_i;\boldsymbol{\theta},K)\exp\{-f(x_i;\boldsymbol{\theta},K)\}}{y!}$
  - $P(D|\boldsymbol{\theta},K) = \Pi_{i=1}^{N} P(y_i|x_i,\boldsymbol{\theta},K) \equiv \exp\{-NE(\boldsymbol{\theta},K)\}$
  - $E(\boldsymbol{\theta},K) = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left\{f(x_i;\boldsymbol{\theta},K) - y_i\log f(x_i;\boldsymbol{\theta},K) + \sum_{j=1}^{y_i} j\right\}$

K. Nagata *et al*, *JPSJ* **88**, 044003 (2019).
16

まとめ

レプリカ交換モンテカルロ（RXMC）法を用いて、原子層厚1MLグラフェンのXPSスペクトルをベイズ分光を行った。

- RXMC法により、高精度のスペクトル分光が可能で物理モデルの事後確率分布により統計的信頼度を求めることができる
- 1MLグラフェンのXPSスペクトルを分光した結果、二つのバッファー層の存在割合を推定できた

17