
 話題：主張

CMA で測定するオージェ電子スペクトルの絶対性

田中彰博*・岩井秀夫*

*アルバック・ファイ株式会社
〒253 神奈川県茅ヶ崎市萩園 2500

オージェ電子分光法において信号強度を正確に測定し、物性としての発生効率等まで議論できるようになるためには、電流として値の分かった標準スペクトル（絶対オージェ電子スペクトル）が必要である。そのようなスペクトルを得る試みが日英でなされているが、どのようにして測定した結果が標準として妥当であるかという議論は、測定原理と結びついてなわれてはいなかった。この報告では、この意味での標準スペクトルのあり方について検討を行った。

オージェ電子信号の強度は、様々な測定条件によって影響を受ける。入射電子のエネルギー・電流・開き角、測定室の圧力などは良く制御を行き届かせることが可能な条件である。反対に、試料の方位や表面の方向などは実験上は制御が容易ではない。例えば、試料の平滑性は必ずしも十分であるとは言えないであろう。試料のエッチング後には、表面の粗化も起こる。試料の取り付けによっては僅かに傾斜することもある。10mm の試料が 0.1mm 浮き上がるだけでも 0.5 度以上の傾斜を生ずる。この様な、実験的に制御することが容易ではない実験条件が実際に存在している。そして、測定の方法によってはこの制御しきれない条件によって信号強度に変化を生ずる。しかし、信号強度の基準として利用するための標準データは、この様な制御しきれない条件によって受ける影響が最小になっていなければならない。

オージェ電子スペクトルの絶対強度を測定する標準分光器を考えると、励起電子を発生する電子銃と分光器が同軸に配置された CMA は、励起されたオージェ電子の強度を試料の僅かな傾斜による影響を受けずに測定することができる。これに対して、半球型の分光器を利用する場合には、試料傾斜など形状の影響を直接に受ける。

試料傾斜と検出信号深さについての検討結果からは、CMA を利用するとき表面形状の影響を受けにくいことが示された。これに対して、半球型の分光器を利用する場合には、角度依存性の測定が行えるほどにその影響は大きい。

これらのことから、オージェ電子スペクトルの絶対強度を測定する標準分光器としては、電子銃を同軸に配置した構造が適切であると考えられることができる。

1. はじめに

表面分析における定量的な標準を考えると、試料からどれだけの信号電流が発生しているかという問題は、スペクトルを arbitrary unit ではなく、ア

ンペアという標準単位で勘定するためには是非とも解決せねばならない。また表面分析全体を同じ意味で定量的な表現が可能であるようにならしめるためには、試料から発生している電子のスペクトル

を可能な限り正確に測定する必要がある。

通常の装置で測定した結果は、透過関数補正を用いて標準装置（原器）で測定した結果に変換することによって再現性及び定量性の確保が容易になる。従って、標準装置（原器）は一回の測定が正確だけでなく、試料の交換に対して安定で何度でも繰り返し測定できるものでなければならない。強度軸の校正は、実際に使われた装置のスペクトルデータをこの原器による結果に換算する特性を求めることである。

原器において何度でもかつ何時でも繰り返し同じ電流値の測定結果が得られるためには、入射電子のエネルギーや電流が再現することは当然必要なことである。それ以上に影響が大きいと考えられるのは、試料交換を前提とする限り試料への入射角が若干交換の都度に変化する可能性が存在していることである。たとえこれが若干の変化をしたとしても、電流値として同じ測定結果が期待できることによって、原器としての要件を満たすことが可能になる。

励起電子銃と分光器とが同軸構造をしているとき、コサイン法則に従って試料から発生している信号の強度は多少の試料傾斜によっては強度変化を生じない。また、試料内部での後方散乱などを考慮しても、試料形状の影響をほとんど生じない試料傾斜の範囲が存在している[1]。

試料に若干の傾斜を生じ易い条件においては、検出に方向性がある場合には平均の脱出深さは試料の傾斜角に依存して変化する。この点については、CMAを用いて測定する場合に、平均の脱出深さも、ある試料傾斜範囲でほとんど変化しないことが示された[2]。このことも、強度標準としてのスペクトルが持つべき条件として適切である。

この報告においては、電子銃が同軸となっているCMAを用いた後藤による装置に、この意味で「標準」たり得る性質があることを述べる。逆に、入射電子と分光器が同軸になっていない場合には、試料のわずかな傾斜によっても測定値変動がある。従っ

て結果のスペクトルにおける電流値は、規定した試料傾斜角に対して「相対的」でしかありえない。しかしながら、参照スペクトルとしてならば、適切に使い得る。

2. 標準としての可能性と用語

絶対オージェ電子スペクトルとは、試料に励起電子を投入したときに発生する二次電子電流のエネルギー分布をあるエネルギー分解能の装置で、ある決まった取り込み立体角に関して直接に電流として測定したものである。このような、「絶対測定」の場合には、全電流と測定値の間の定量的な一貫性を検討確認することができる。また、仮に数電子ボルトから数十電子ボルトまでの低エネルギー領域で電子の取り込み効率に問題があった（測定値に、分光器に起因する誤差を含む）としても、エネルギーの高い領域での電流値には影響を及ぼさないことが保証される。

電子増倍管などを利用して直接に分光した電流を測定するわけではない装置の場合には、測定によって得られたエネルギー分布を元にして、相対的な比率が求まるだけである。測定によって直接に電流値を求めることはできない。試料から放出されている全電流を知ることは、励起電流の値から試料の吸収電流を差し引くことによって可能である。従って、装置の特性が正しく正確にわかっているならば、相対的な電流の配分を行うことは可能である。全電流を元にエネルギーに関する配分をしなければエネルギー窓幅内の電流値を求めることができない場合を、絶対測定に対して相対測定と名付けることができる。絶対測定に対して、相対測定の場合には分光器が検出する電流は arbitrary unit になる。このため、定量的な一貫性を検討することが容易ではない。例えば、低エネルギー領域で取り込み効率に問題があると、これも含めての比例配分が必要なため、比例配分後のスペクトルの全体に電流の誤差がばらまかれることになる。このエネルギー領域の電流は大きいので、ここであり得る誤差が全体にばらまか

れる可能性のある相対的な測定は標準としては不適切であると言える。

後藤による標準 CMA の場合には $1\mu\text{A}$ の入射電流を投入して、試料から発生している電子を電流として直接に測定する。このときに、エネルギー範囲に関する比例配分を必要としない。しかも、試料の設定に若干の誤差があったとしても、同軸電子銃という分光器の構造をしているので、電流の測定値にはほとんど影響がない。(この点について次節で検討する。) すなわち、このような分光器の場合には、電子銃と CMA が同軸になっていることによって、エネルギー分解能に伴うエネルギー窓幅の中に入ってくる試料から発生した全電流を推定することができる。

これらの検討で利用できるように、いくつかの用語の定義は次のように行う。

定義：

[分光電流] 分光器の応答関数に従って分光器を透過した電流値。

[エネルギー窓幅] 分光器の応答関数に対して定めたエネルギー幅の特性値。

[相対測定] 電流を測定せず、適当な補正と配分の一方または両方を用いなければ電流を計測することができない分光電流の間接的な計測法。

[絶対測定] 分光電流を直接に計測する方法。

十分に平滑な標準試料を測定する場合において、スペクトルの相対測定とスペクトルの絶対測定は次の如くである。

[スペクトルの相対測定] スペクトルの相対測定においては、まず試料から発生している全電流を入射電流と吸収電流の差によって求める。しかる後に、測定によって得られた電流のエネルギー分布によってあるエネルギーにおける分光電流を推定する。この方法をスペクトルの相対測定と言う。

[スペクトルの絶対測定] 入射電流と吸収電流の差を測定結果によって配分することなく分光電流を求めることが可能であり、しかも、分光器に入射

しなかった電流を比例計算によって求めることが可能であるような測定法をスペクトルの絶対測定と言う。

これらの定義を元に、改めて計測という点から考えると、投入電流の入射角や観測電子の出射角の若干の設定誤差やあるエネルギー領域での計測誤差が測定結果に与える系統的な誤差が最小になる方法が、標準としての資格を持つ。

3. CMA による測定の絶対性

試料への入射角 β 、平均出射角 γ であるオージェ電子信号を考える。オージェ電子はいずれの方位に対しても均一に発生していると考えられるので、非弾性平均自由行程ではなく実効減衰長 λ を利用して基礎方程式(1)を書くことができる。すなわち

$$dI = I_{in} \cdot R \cdot \sigma \cdot n \cdot \omega \cdot dx dy dz \cdot \exp(-z/\lambda \cos \theta) \quad (1)$$

ここで、 dI :検出の電流素片、 I_{in} :入射電流の密度、 R :後方散乱係数、 σ :ある内殻の励起散乱断面積、 n :原子密度、 ω :内殻励起に対するオージェ電子発生効率、 $dx dy dz$:体積素片、 z :信号の発生深さ、 θ :電流素片の出射角である。

平坦で均一な試料を扱い、 $R, \sigma, n, \omega, \lambda$ は定数であると近似でき、入射電流 $i (\int I_{in} dx dy)$ が一定であるとする。このとき、(1)式は分光器の開き半角 α である取り込みコーンに関して厳密に積分することができて(2)式を得る。

$$I = i \cdot R \cdot \sigma \cdot n \cdot \omega \cdot \sin^2 \alpha \cdot \lambda \cos \theta / \cos \zeta \quad (2)$$

ここで ζ は、分光器が電子を取り込む中心軸と入射電子とがなす角である。同軸型 CMA では開き半角について $\alpha_1 \sim \alpha_2$ の範囲の信号を検出し、しかも試料がどの方向に傾斜しようとも常に $\theta = \zeta$ である。従って、試料傾斜角が 0 度付近でどの方向に若干の

変化をしても信号強度 I にはほとんど影響が現れない。Figure 1 に、(2)式により計算した試料傾斜角に対する CMA の検出電流特性と電子銃と分光器のなす角が $\pi/3$ である CHA の場合の相対的な感度変化の様子の一例を示した。

CMA の場合には、試料が水平に近い場合にはまったく信号量は変化しない。試料が傾いて、表面が信号を取り込むコーンの中に入り込み一部を隠すようになると信号量は増える。

これに対して CHA の場合には、試料傾斜が減るにつれて急激に信号量が減り、分光器とは反対側に傾いたならば、ついにはまったく信号が入らなくなる。

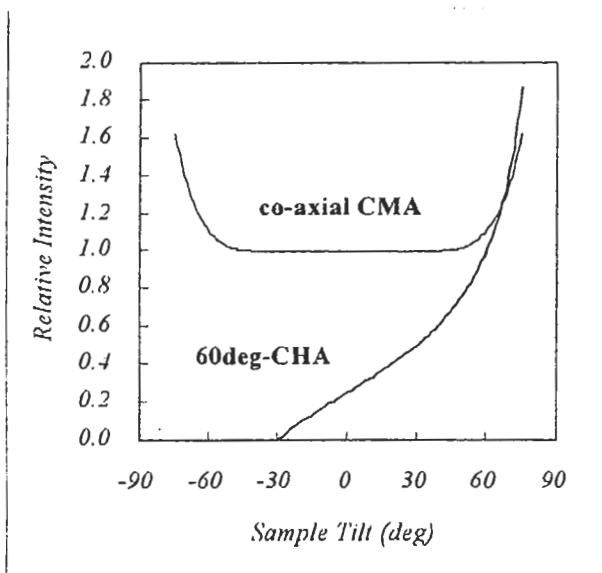


Figure 1. Relative intensity change calculated by eq.(2) for co-axial CMA, and a CHA system, of which the angle between electron gun and CHA is 60-degree.

Figure 2 には、Figure 1 において、試料の傾斜角が一度変化することに伴う感度変化の割合を示した。CMA の場合には試料傾斜が-40 度から 40 度までの範囲でほとんど感度変化が無いのに対し、分光器方位と電子ビーム方位が 60 度で交わる CHA の場合には、変化率が最も小さい場合でも、元信号に対して 2%以上の強度変動がある。

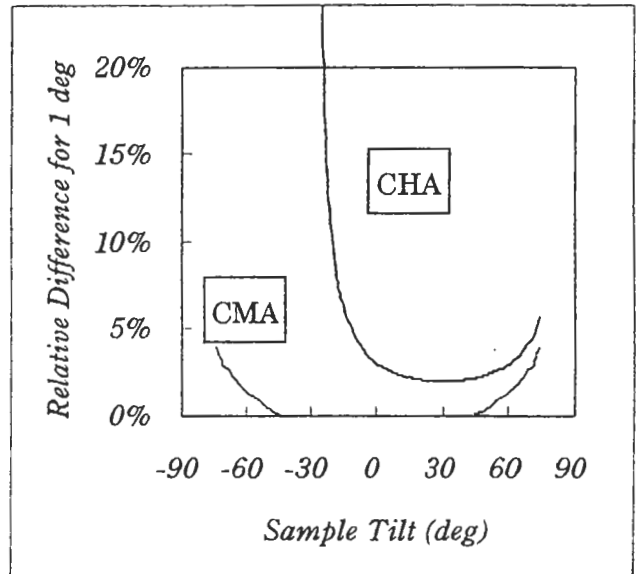


Figure 2. Sensitivity change by difference of the angle of incident electron to the sample, corresponding to 1 degree.

Figure 3 には、同軸 CMA を用いて純銀試料を測定した場合と、電子銃と分光器が 60 度に交わっている CHA を用いて準銅試料を測定した場合の試料傾斜角に対する信号強度変化を示した。観察された信号強度は、試料傾斜角が 60 度ときの値を 1 に規格化した。これらの結果は、若干の違いはあるが、CHA で試料を垂直に置いたときと 60 度傾斜させたときの強度比がほぼ 4 倍である点や、CMA での感

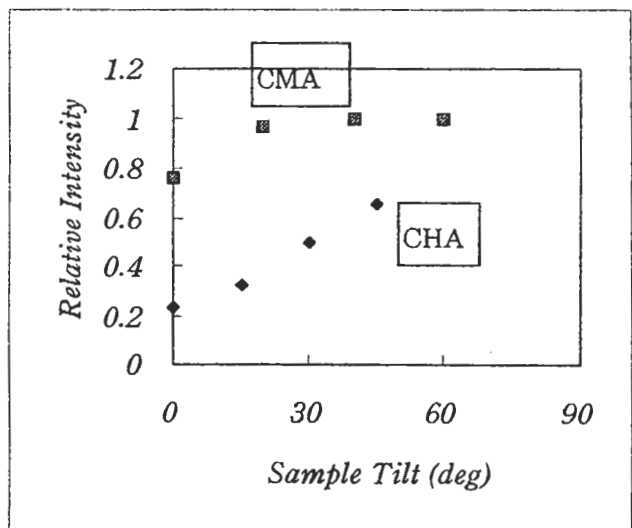


Figure 3 Sample tilt angle vs relative Auger signal intensities normalized by 60 degree tilt.

度変化がCHAよりも小さかった点などは Figure 1 の結果に近いと言える結果であった。

4. まとめ

以上の議論から明らかなように、CHA の場合には、直接に測定した信号強度が繰り返し測定に対して同じ強度を保証することが容易ではない。この点は、電場や磁場による擾乱を最小限に調整した装置であっても免れることはできない。エネルギー分解能を上げて微細構造を観察できるという点はCHAの特徴であるが、微細構造の強度については、常に相対的である。

この様な点から、同軸型の構造をしたCMAによ

って始めて「絶対測定」が可能であり、半球型の分光器を用いた場合には「相対測定」が可能であることが明らかである。

以上のことから、信号強度の標準として利用すべき分光器は、同軸型のCMAであると言える。

REFERENCES

- [1] R.L.gerlach and R.C.Cargill, *Surf. Sci.*, **126**, 565-568 (1983)
- [2] Z.-J.Ding, R.Shimizu, *Surf. Interface Anal.*, **23**(6), 351-362 (1995)

Auger Spectra as Standards which can be measured with CMA

TANAKA Akihiro*, IWAI Hideo*

* ULVAC-PHI, Incorporated

2500 Hagisono Chigasaki 253 Kanagawa, Japan

Abstract: Auger spectra as standards are discussed. Auger signal intensities can be varied by some experimental conditions. Some conditions can be well controlled like primary electron energy, primary electron current, and beam angles. Contraly, sample direction is not easy to set as sample angle precisely. Sometimes, the sample is not flat, tilted a little but not easy to estimate it, etc. For example, 0.1mm for 10mm is corresponding to >0.5 degree. This can affect to measured signal intensities on instruments which have an orthogonal electron beam with the analyzer like Hemi Spherical Analyzer system. However, the signal intensities are almost constant on the co-axial CMA systems near sample normal[1].

When constructing a standard analyzer system

for Auger electron spectroscopy, a co-axial CMA system can measure absolute currents from the excited sample, as the signal intensities are almost constant when sample normal and electron beam are close each together. Contraly, CHA systems are usually affected more than co-axial CMA systems by the sample topography.

Information depth is also almost constant for sample tilt when using CMA[2]. However, it is not constant for CHA systems against the direction of sample normal axis.

From these characters, we can conclude that a co-axial CMA system is suitable for the intensity standard for the system calibration.