

ノート

オージェ電子分光における実用上の問題点
(エネルギー分解能, S/N, バックグラウンド)

名古屋工業大学 後藤敬典, 竹市嘉紀

(a) 分解能の定義

分析器などの分解能は通常ガウス分布を仮定して評価される。ガウス分布を図1に示すが、これは標準偏差(σ)をパラメータとする。この σ の自乗は分散を表し、ばらつきのパワーに相当する。従って分布を σ で定義することには意味がある。従来よりスペクトルの分解能はピーク高さの半分の位置の全幅(FWHM)で定義されてきた。これは標準偏差(σ)の2.35倍である。FWHMはわかり易い表現ではあるが、これ以上の意味はなく、今後はむしろ σ の値を使って表現する方が妥当である。即ち分解能はピーク高さの60.7%の全幅(2σ)で表す。この分布を積分すると両 σ までの積分でそれぞれ16%と84%となり、この表現は既に一般的である。SI単位系の誤差表示は全て σ を基準に表現されており、オージェ電子分光法(AES)の分野でもこれに従うのが妥当と思われる。

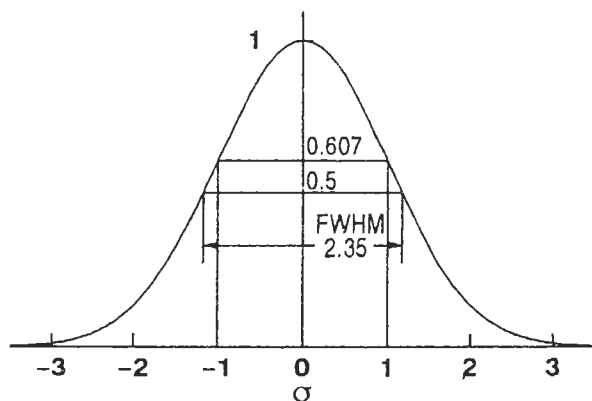


図1 ガウス分布

(b) スペクトル上の問題(S/N、及び平滑化)

計測には必ず雑音が含まれ、信号と雑音の比をS/Nと表現するが、これを正しく評価することは雑音の評価が困難なため大へんむずかしく常に問題となる。雑音はほとんどの場合ガウス性の不規則(白色)雑音で近似でき、これは実効値(rms; root mean square)で評価される。雑音を時間の関数 $n(t)$ とするとその実効値は、 $(\frac{1}{T} \int_0^T n^2(t) dt)^{1/2}$ 、で表される。即ち標準偏差と同じ意味を持っており2乗すると平均エネルギーとなる。図2に実測した1M Ω の熱雑音を示すが、これは

rms計で測ると約10 μ Vを示す。雑音をながめただけでは簡単には求まらないが、便宜的な手法^[1]がありほとんどの場合この手法で十分である。これは観測時間の99%に観測したピークからピークの高さを5で割ればそれが実効値というものである。言い替えると、図のような雑音の大小のピークを大よそ100数えて最高と最低のものを除いて、その次に大きいピークからピークの振幅を測るとそれは5倍のrms値に相当するということである。

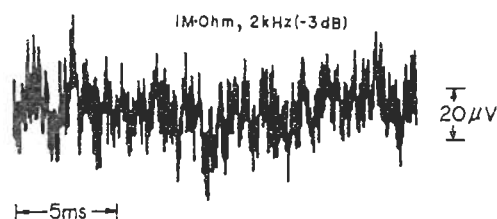
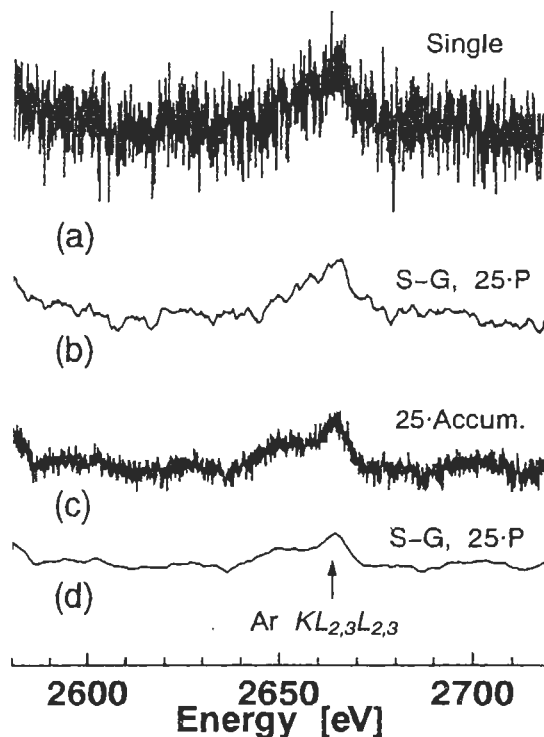
図2 不規則雑音(抵抗器1M Ω の熱雑音)

図3 雑音の平滑化

雑音の平滑化には大きく2つのやり方がある。1つはプログラムによるものであり、もう1つは時間をかけて信号を蓄積するものである。実際にこの両者を試みてみたものを図3に示す。試料はシリコン中に埋め込まれたAr(~0.6%)のKLLオージェスペクトルである。図の(a)は1回の測定でスペクトルは判然としない。これに25点ザヴィツキー・ゴーレイの平滑化処理を施したのが(b)であるが、低周波の雑音は残ったままである。測定を繰り返して25回の蓄積を行い平均化したものが(c)であるが、ここまで労をかけると低周波雑音も平均化されてスペクトルが顕著になる。これに更に25点のザヴィツキー・ゴーレイの平滑化処理を施したのが(d)である。ここでも前回同様高周波雑音は効果的に減少している。なおここに示したAr KLLのスペクトルはAESでは他に報告例がない。

(c) スペクトル上の問題 (バックグラウンド)

表面電子分光法、特にオージェ電子分光法、ではバックグラウンドが常に問題となるが、結論から先に述べると未だ解決されておらず、今後とも難問として残ると思われる。それと言うのもバックグラウンドと呼んでいるものは本来雑音ではなく信号であるが扱い難いために邪魔者扱いを受けているわけである。しかしながらほとんどの場合、分析を評価するには単純なスペクトルの高さのみで事が足りるため、バックグラウンドの除去の努力が重ねられている。図4にシリコンKLLのオージェスペクトルを例にとり現在実行されているバックグラウンドの除去法を説明する。最も簡単で説得力のあるのは、高エネルギー側から延長線をピークの下あたりまで引いて、それをバックグラウンドと仮定し、そこからの高さ(h_1)をピーク強度とするやり方である。図では直線で近似したが、滑らかな曲線で近似することもある。このやり方は滑らかに変わるバックグラウンドから最初に(高エネルギー側より)出会うピークについてしか応用できない。なおモンテカルロによるカスケード計算でも類似の結果が出ている^[2]。次に簡単なのは、ピークの下もピーク自身が発生したバックグラウンドがあるはずとして図のように直線を引いてスペクトル強度(h_2)を求める方法である。これを更に進めてより正しいと思われるメカニズムを考えて確からしい(点線)曲線を描く方法も考えられソフトウェアとして市販されているが、最初のピークに関する限りは簡便な方式と結果に於て大差ない。ピーク強度の h_1 と h_2 はかなりの差と見えるが、観測者が一貫した方法で評価すればいずれでもよいと思われる。

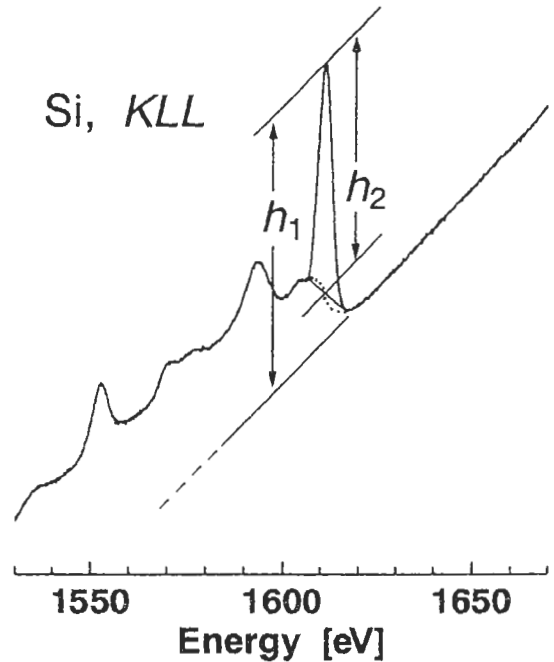


図4 バックグラウンドの評価

バックグラウンドを滑らかな関数で近似して、取得したエネルギー分布から差し引いて、スペクトルを見易くするのは大へん有効な方法である。^[3]しかしこれを実行するにはシステム全体が十分に安定でなければ用を成さない。バックグラウンドを除くためにAESの揺籃期に考えられた交流微分法は、AESの普及はこの方式に負うところが大きい。その名の如くスペクトルの立上りと立下りの急峻さの差(あるいは立上りのみ)を求めて評価する方式だが、結果の意味は少々あいまいであるがバックグラウンドの除去という点では最も簡単で効果的であり、今後とも捨て難い手法である。PCの組込みが常識となった現在では、数値微分によりエネルギー分布のスペクトルから簡単に微分スペクトルが得られる。

- [1] Low Level Measurements, Keithley, Catalog.
- [2] Z.-J. Ding, T. Nagatomi, R. Shimizu, and K. Goto, Surface Sci., 366 (1995) 397.
- [3] 後藤敬典, 竹市嘉紀, 表面科学 (印刷中).

Problems in a practical Auger Electron Spectroscopy
(energy resolution, S/N, background)

K. Goto and Y. Takeichi
Nagoya Institute of Technology

Three practical problems that could occur in Auger electron spectroscopy are demonstrated and discussed. It is proposed that the standard deviation and the root mean square value should be used to assess the energy resolution and noises correspondingly. Improvements of signal to noise ratio with moving- and accumulating-averages are demonstrated. Simple background methods are shown to be practical.