

論文紹介

電子エネルギー分析器の強度軸校正方法

原題：A system for the intensity calibration of electron spectrometers

著者：M. P. Seah National Physical Laboratory, UK

掲載誌：NPL (The National Physical Laboratory) Report DMM(A)139.

訳 鈴木峰晴 (NTTアドバンステクノロジー (株))

堂前和彦 (株) 豊田中央研究所

田中彰博 (アルバックファイ (株))

【訳者から】JSA 前号では、XPS におけるエネルギー (横) 軸の校正に関する Dr. C. J. Powell (米国, NIST) の論文を邦訳して紹介しました。今回はエネルギー分析器の強度 (縦) 軸の校正方法に関する Dr. M. P. Seah (英国, NPL) の論文を邦訳紹介することとしました。前者の論文との関連性から、邦訳を気楽に受けてしまったのですが、自分の基礎知識のなさや英語力のなさに辟易しつつ、前号で Powell 氏の論文の訳を完成させた堂前さんの顔を思い浮かべながら辞書、教科書そして電話を駆使しながら何とかここまで仕上げることができました。小さな誤訳・誤解があることは当然として、非常に大きな間違いをおかしているかも知れないと危惧しながら、本号の締め切りが近づき原稿を提出することとしました。表面分析研究会の皆さんのお役に立てれば幸いです。また、間違いに気づかれた方は訳者までご一方いただければと思います。(鈴木著)

要旨

オージェ電子分光法 (AES: Auger electron spectroscopy), X線光電子分光法 (XPS: x-ray photoelectron spectroscopy) で使用される電子エネルギー分析器に関する強度/エネルギー応答関数 (response function) の校正方法について記述する。どのようにデータが導出され、SI単位系のもとでどのような校正方法が遡及可能 (traceable) かを、完全な系での基本的な物理的な原理の詳細を述べる。校正方法は、現在分析業務で必要とされている装置依存性を示す強度/エネルギー応答関数の正確なエネルギー依存性を与えることができる。本校正方法は AES に関しては 2% 以下、XPS に関しては 4% の再現性を示している。また AES に関しては、絶対的な意味でトレーサブル (追試可能) であり、応答関数は $\text{sr}\cdot\text{eV}$ 単位で与えられ 6% の精度を持っている。XPS では集光 X 線単色分光系では応答関数は AES と同様に $\text{sr}\cdot\text{eV}$ 単位で与えられるが、単色化されていない X 線源系に対しては $\text{m}^2\cdot\text{sr}\cdot\text{eV}$ 単位がより適切である。XPS に関しては X 線の発生効率を除いて全ての項 (term) に対して正確なトレーサビリティ (traceability: 遡及性) がある。絶対的な断面積 (cross-section) を求めるためには十分なトレーサビリティが必要であるが、何らかの正規化の手順を用いる場合にはトレーサビリティはそれほど重要ではない。

(注) 訳文中で spectrometer はエネルギー分析器, monochromator は分光器とし区別することにした。また、適切な日本語の用語が不明な際には原著英用語と併記した。さらに、訳者が理解できておらず、あえて日本語訳した部分には (?) 等を記させていただいた。

1. はじめに

AES, XPSでの定量分析では電子エネルギー分析器の強度校正が必要とされる。何らかの強度校正を行わないと、信号強度の比に2倍以上の差を生じることもある[1-4]。強度校正が必要とされる程度は、使われている定量分析手順に依存する。

最も簡単な校正方法は、2つの似通った試料で強度比を相対的に測定することであるが、関連のある装置強度スケールが分析時間の間安定であることがわかっていれば十分であろう。また簡単な定量分析が必要であり、分析される試料と一緒に参照試料を分析する際には、安定性は少し長い時間にわたり必要である[5]。参照データを分析機関(local)が自分たちで利用するデータバンクに蓄積して利用するならば、装置が長期に渡って安定しているか、あるいはその時々相対的信号強度のエネルギーに関する応答特性(関数)をモニターする方法が確立していることが必要である。また、装置を高分解能エネルギー(高空間分解能)モードと高感度モードと切り替えて使用する際には、(エネルギー分解能を切り替えて測定しているので【訳者注】)他にも適切な変換が必要となる。さらに公開されているデータバンクを使うのであれば必要になるであろう校正は多岐にわたることになる[6]。以上述べてきたことでは、エネルギー分析器の相対的な強度のエネルギーに対する応答関数がわかっていれば十分である。しかし、Tougaardのバックグラウンド除去法[8]を使ったり、理論的に導かれた励起断面積(cross-section)等を使う場合は、絶対的なスケールである必要はないが、強度/エネルギー応答関数の真の形が必要となる。一方、理論を検証するために結果を理論と比較したり、もしくは基礎的な計測を行うには、十分に定量性のある強度軸が必要である。この論文では、どのようにすればこれらの校正が効率的に実行できるかを記述することとする。

これまで報告されている文献中でいくつかの校正方法の例を見つけることができる。これらの多くは電子光学系に関する仮定を信頼したものとなって

いるが、一見するともっともらしく思えるが、実験的に確かめてみると、それほどよい近似にもなっていないことがわかる。通常それらはほどほどの結果を得るための方法への近道を示してはいるが、正確さ(accuracy)が改善される手法を与えている訳ではない。初期の仕事として Seah[8]はスペクトル強度のエネルギー分析器中でのパスエネルギー E_p と電子の運動エネルギー E に対する依存性が $E_p \cdot f(E_p/E)$ という関数で表されることを示した。Hemmingerら[9]によって、異なる操作条件から得られたデータを標準偏差20%程度以内で有理化するために上記の結果は使われたりした。Carazza, Leon[10]は、この簡単な関係式が浮遊磁場や検出器の効率[11]を無視して[2]それほど正確ではないが、Hemmingerらと同様な検討を行っている。AESの分野のLangeron[12]の仕事では、同様な効果が無視されている。それに代わる方法として理論的なAES, XPS強度を取り扱いことも提案されている[2,13]。この分野では他にも多くの報告があるが殆どの方法が難しくトレーサビリティがないためにどれ一つとして汎用的なものとして認められていない。いくらかの有益な情報はWengら[14]の報告にみることができる。ただし、これまでの報告に関して批判的に述べているものではなく、この問題の解決がどんなに難しくまた重要であるかを単に示しているものではあるが。

次の節では、AESとXPSにおける電子エネルギー分析器の強度に影響を及ぼす基本的なパラメータを示し、次に校正手順を記述することとする。

2. エネルギー分析器の透過項(transmission term)

2.1. オージェ電子エネルギー分析器

オージェ電子分光で、ある試料に対して微小な絞り込まれた電子線(電流値 I_0)により測定されるエネルギースペクトル $I_A(E)$ は

$$I_A(E) = I_0 \int_{\phi} \int_{\theta} \int_E T(E' - E, E, \theta, \phi) \times n_A(E', \theta, \phi) D(E') dE' \sin \theta d\theta d\phi \quad (1)$$

のように記述される。なお、添字記号 A は AES であること、E は Fermi 準位を基準とした電子のエネルギー、 $I_A(E)$ は電流測定されているものとする。

ここで、 θ と ϕ は極角、方位角、 $n_A(E, \theta, \phi)$ は θ, ϕ の方向に放出される、単位入射電流、単位立体角、単位エネルギー-eV あたりの、真のエネルギースペクトル電流値を示している。 $T(E' - E, E, \theta, \phi)$ は電子エネルギー分析器の立体角 (elemental solid angle) の関数からなる透過項、 $D(E')$ はエネルギー E' の電子に対する全検出系の効率を示している。 $T(E' - E, E, \theta, \phi)$ と $n_A(E, \theta, \phi)$ の畳込みは、測定されるスペクトルのエネルギー分解能の観点で重要であるが、我々の現状での考察では、この畳込みについては次のように簡略化してもよいと考えられる。

$$\int T(E' - E, E, \theta, \phi) n_A(E', \theta, \phi) D(E') dE' = T(E, \theta, \phi) n_A(E, \theta, \phi) D(E) \Delta E \quad (2)$$

ここで、 ΔE はエネルギー分析器のエネルギー分解能の測定値ではなく、多くの場合アウトプットスリットによって定義されるエネルギー幅である。多くのエネルギー分析器の場合、測定される分解能は、角度分散、機械工作的な公差、アウトプットスリット幅の関係から定義される [15]。角度分散、機械工作的な公差は、スペクトルを掃引する際に全強度を変化させないように、あるエネルギーにおける強度を近傍のエネルギーチャンネルに透過させる効果として表れる。しかし、有限 (non-zero) のアウトプットスリット幅のために、 $n_A(E', \theta, \phi)$ のスペクトルをもつ成分はいくつかのチャンネルにまたがって計数処理されることになり、式(2)の ΔE 依存性に対応することになる。複数の検出器を有するエネルギー分析器 (multi-detector spectrometer) に対しては、式(1)を各々の孤立した検出器に対して評価し、それらを加算すればよい。

この場合、下記の式で表される。

$$I_A(E) = I_0 \Delta E D(E) \times \int_{\phi} \int_{\theta} T(E, \theta, \phi) n_A(E, \theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \quad (3)$$

以前の報告 [16] から、次の式(4)を用いて $n_A(E, \theta, \phi)$ を合理的に近似できる。

$$n_A(E, \theta, \phi) = n_A(E, 0, 0) \cos \theta \quad (4)$$

これは AES, XPS のいずれの手法に対しても微結晶 (microcrystalline) 材料やアモルファス材料に対して正しいと考えられる。また、AES において前方散乱位置に生じる再散乱 (re-diffused) した高エネルギー入射電子線の効果を除けばバックグラウンドに関しても正しい。そこで、あるエネルギー分析器に含まれる装置関数全てによる全強度/エネルギー応答関数を $Q(E)$ と表すと次の関係が得られる。

$$I_A(E) = I_0 Q_A(E) n_A(E, 0, 0) \quad (5)$$

ここで $Q_A(E)$ は下記の式で表される。

$$Q_A(E) = \Delta E D(E) \int_{\phi} \int_{\theta} T(E, \theta, \phi) \sin \theta \cos \theta d\theta d\phi \quad (6)$$

次のように考えると概念的にはわかりやすい。

$$Q_A(E) = F_A(E) \overline{\cos \theta} \quad \text{sr eV} \quad (7)$$

ここで $F_A(E)$ はエネルギー分析器の強度/エネルギー透過関数、 $\overline{\cos \theta}$ の平均値である。この平均をとる範囲はその装置が置かれている各部品の状況に対して分光器が信号を取り込むことができる領域である。したがって、 $\overline{\cos \theta}$ は次式で定義される。

$$\frac{\overline{\cos\theta}}{\cos\theta} = \frac{\int_{\phi} \int_{\theta} T(E, \theta, \phi) \cos\theta \sin\theta d\theta d\phi}{\int_{\phi} \int_{\theta} T(E, \theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi} \quad (8)$$

また、 $F_A(E)$ については次式のように書いてもよい。

$$F_A(E) = \Delta ED(E)\Omega \quad \text{sr eV} \quad (9)$$

ここで装置の実効的な立体角は次式で与えられる。

$$\Omega = \int_{\phi} \int_{\theta} T(E, \theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi \quad \text{sr} \quad (10)$$

$F_A(E)$ はエネルギー分析器がどこに配置されようとしてその強度/エネルギー応答を示す関数であり、 $Q_A(E)$ は分析装置として取り付けられている状況に対応するエネルギー分析器の強度/エネルギー応答関数を与えることになる。これらに対しては、単純に相対的なエネルギー依存性を必要である場合が多く、エネルギー分析器の応答関数の絶対値が必要な場合は少ない。加えて、 $\overline{\cos\theta}$ がエネルギーEの関数になっていることは希なので、 $F_A(E)$ と $Q_A(E)$ の間にある食い違いについては重要でなくなる。エネルギー分析器は試料法線に対してある角度 θ においてある場合には、あたかも効率が下がったかのようにして傾角0にある場合より弱いスペクトル信号を測定する。つまり、 $\cos\theta$ に関する項は必ず強度式の中に含まれることになる。したがって、簡便に強度を使って解析する場合には、 $Q_A(E)$ という関数で補正することが必要とされる。

ここで、SI単位系では $F_A(E)$ 、 $Q_A(E)$ ともに単位はsr eVとなることに注意が必要である。空間とエネルギー軸全てにわたる積分値が無次元の二次電子放出係数となるためには、当然 $n_A(E)$ の単位は、electrons per unit solid angle per eV per electronとなる。

序論で述べたように、ある実験では $Q_A(E)$ が時間とともに変化しないことを調べる必要があるし、別の実験においては精確な (precise: きざみが細かく精度の高い) 測定単位系でなくても $Q_A(E)$ のエネルギーE依存性を正確に (accurately) 調べなければなら

ない。また、最後の分類の励起断面積の絶対値を求めるような実験に関しては、 $Q_A(E)$ をエネルギーEの関数としてsr eV単位で調べておく必要がある。この3つの例では、各々がその前の段階の誤差を含んでいるため、その正確さ (accuracy: 真値に対する測定の正確さ) は必然的に低下することになる。必要とされる情報を真に与えることができる最も単純な測定が明らかにベストである。

理想的なエネルギー分析器での挙動を考えてみることは価値あることである。AESにおいては一般的には $\Delta E/E$ が一定なモード (constant / fixed retarding ratioとして知られているが) で使われる。もし $\Delta E/E = K$ であれば

$$Q_A(E) = KED(E) \int \int T(E, \theta, \phi) \sin\theta \cos\theta d\theta d\phi \quad (11)$$

となる。中心軸が表面垂直方向から角度 α 、検出範囲 $\pm\Delta\alpha$ がエネルギー分析器の軸から約42度をなす理想的なCMAでは、上記の積分結果は

$$Q_A(E) = K2\pi\Delta\alpha \cos\alpha \sin 84^\circ WED(E) \quad (12)$$

$$Q_A(E) = K2\pi\Delta\alpha \cos\alpha \sin 85^\circ WED(E)$$

(注: 田中)

となる[17]。ここでWは全てのメッシュに対する全透過率 (transmission)、また先に述べたようにKはエネルギー分解能の測定値ではなく ΔE から導出される値である。あるエネルギー分析器に対して、K、 $\Delta\alpha$ 、 $\cos\alpha$ 、Wなどの項は比例定数として表される場合があり、次式に簡略化される。

$$Q_A(E) \propto ED(E) \quad (13)$$

しばしばD(E)項の効果が無視され、 $Q_A(E)$ がEに比例すると考えられることがある。そのような場合、文献によっては強度軸が実際には $Q_A(E)n_A(E)$ を意味しているのに $En_A(E)$ と表現されることになる。

取り込み半角 (conesemi-angle) β のインプットレンズをもつ理想的な半球型エネルギー分析器 (SSA) が, β よりも大きな一般的な光電子放出角 θ で設定されている場合, 同様に $Q_A(E)$ は下記のように表される [17] が, 次式は (13) 式に変形することができる。

$$Q_A(E) = K2\pi \cos\theta(1 - \cos\beta)WED(E) \quad (14)$$

小さい角度 β での角度分解測定では, $Q_A(E)$ ではなく $Q_A(E)/\cos\theta$ もしくは次式で表される $F_A(E)$ を適用すべきである。

$$F_A(E) = Q_A(E)/\cos\theta = K\pi\beta^2 WED(E) \quad (15)$$

2.2. X線光電子エネルギー分析器

AES の場合と同様に, 単色化されていない (unmonochromated) 線源 (u) に対して測定されるスペクトルは次のように記述される。

$$I_x^u(E) = J_0^u \int_y \int_x \int_\phi \int_\theta \int_{E'} T(E' - E, E, \theta, \phi, x, y) \times n_x(E', \theta, \phi) D(E') dE' d\theta d\phi dx dy \quad (16)$$

ここで座標系 x, y は試料表面全体に定義され, その試料表面は均一 (homogeneous) と仮定されている。ある θ, ϕ で定義される方向で単位入射光子, 単位立体角, 単位エネルギー当たりに放射される電子の真のエネルギースペクトル強度を $n_x(E', \theta, \phi)$, であるとしている。 J_0^u は試料表面の単位面積当たりに入射する光子数であり, 光子の面密度 (fluence) と光子の入射角度を α としたときの $\cos\alpha$ との積でなる。もちろん, 実際上は J_0^u が位置 x, y により変化するのが一般的であり, この場合は積分される項の中におかなければならない。前述したように, ぼけ (line broadening: ピーク幅の拡がり) と光子分布の不均一

性を無視すれば, (16) 式は次式に変形できる。

$$I_x^u(E) = J_0^u \Delta ED(E) n(E, 0, 0) \times \int_y \int_x \int_\phi \int_\theta T(E, \theta, \phi, x, y) \sin\theta \times \cos\theta d\theta d\phi dx dy \quad (17)$$

先に述べたように, (17) 式は次の 2 つの式に分割できる。すなわち,

$$I_x^u(E) = J_0^u Q_x^u(E) n_x(E, 0, 0) \quad (18)$$

および

$$Q_x^u(E) = \Delta ED(E) \int_y \int_x \int_\phi \int_\theta T(E, \theta, \phi, x, y) \times \sin\theta \cos\theta d\theta d\phi dx dy \quad (19)$$

の 2 つの式に分けて考えられる。 Q_x^u の単位は表面垂直方向には $m^2 \text{ sr eV}$ となる。

エネルギー分析器が, エネルギー分析器の軸に垂直に明確に定義されている面積 C からの電子を検出する場合には次式のように書け,

$$Q_x^u(E) = C Q_A(E) \quad (20)$$

ここでは再度式 (7) から (10) が使える。

我々が使用している半球型エネルギー分析器を FRR ($\Delta E/E = \text{一定}$) モードで動作させる場合, 入射レンズに垂直に明確に定義された面積 C からの電子を受光したとすると, 下記のように書き直される。

$$Q_x^u(E) = KC2\pi(1 - \cos\beta)WED(E) \quad (21)$$

ここで式 (14) と (19) に含まれる $\cos\theta$ は試料上の分析面積を定義するための $\cos\theta$ によりキャンセルされる (ただし, 試料面積が, 光子で均一に照射される面積 $C \sec\theta$ よりも広いと仮定すれば)。さらに投射レンズを通過してきた電子が形成する内錐の全開き角

(full cone angle) の分が分散半球を通過するものと仮定する。この場合、 $Q_X^u(E)$ はエネルギー分析器の Etendue[18]によって決まるだろうし、再度近似式(13)を導くことができる。角度分解 XPS では、 $Q_X^u(E)$ は $Q_A(E)$ の場合のように $\cos\theta$ に依存しないため $Q_X^u(E)$ が直接用いられることは記憶されるべきことである。

集光された単色化線源に対しては、 J_0^* は、単位時間 (sec) あたりに (単位面積というより) 照射部に入射する全光子数 J_0^m で置き換えられる。したがって、式(16)は式(1)に類似の形となり、 $Q_X^u(E)$ の次元は sr eV で与えられることになる。

3. 強度校正方法 (The intensity calibration system)

3.1. 背景

ここで述べる校正方法の基本的な考え方は、式(5)および(18)を使うものである。そして、分光器を用いた XPS の場合であれば右辺の J_0^* を J_0^m に置換すればよい。AES 装置、XPS 装置は強度軸についても校正を施すことができるであろう。したがって、ある装置はある一組のパラメータで動作させた測定は、デザインの異なった他の装置が全く異なった操作パラメータで動作していたとしても、正しく関連付けることができる。

AES および XPS では、装置 1 で測定した元素 A に対する感度係数 I_{A1}^* があれば、同じ装置を用い同じ条件で測定されたスペクトルを定量化しようとするなら、次のような式を通常用いればよい[19]。

$$X_A = \frac{I_{A1} / I_{A1}^*}{\sum_i I_{i1} / I_{i1}^*} \quad (22)$$

【原著では $X_A \frac{I_{A1} / I_{A1}^*}{\sum_i I_{i1} / I_{i1}^*}$ (22)】

ここで X_A は元素 A の必要とされている (sought-

after) 原子分率である。いくつかの式にはマトリックス効果 (matrix factor) が含まれているが、式(22)には重要な 2 つの点がある。(i) 比の関係をを用いることは、ビーム電流や光子フラックスを定数として考え、あまり重要でないということを意味している。

(ii) I_{A1}^* などの絶対値は全てが同じ条件で測定されても (?) あまり重要でない。また、 I_{A1}^* が別の参照装置 (添字 R で示す) で測定された値なら、下記の式で書くことができる。

$$X_A = \frac{I_A^S Q_A^R / I_A^{R^*} Q_A^S}{\sum_i I_i^S Q_i^R / I_i^{R^*} Q_i^S} \quad (23)$$

ここで添字 S は分析装置を表している。再度いうが、比の関係はどの項に対しても絶対スケールでの必要をなくすことになっている。重要なことは、 Q_A^R と Q_A^S または Q_X^R と Q_X^S のエネルギー依存性を正確に定義することになるだろう。Tougaard のバックグラウンド除去方法[7]を用いたり、断面積の理論的な予測をしようとするなら、スペクトルを正しい (correct) 依存性を有するものに交換できることが必要となり、また $Q_A^S(E)$ または $Q_X^S(E)$ に対してのみ正確な (accurate) エネルギー依存性が必要となる。絶対値はまだこの段階では必要とならない。しかし、正規化の手順をふまない絶対的な手法を開発したり、理論的な予測との相関をとろうとするなら、絶対値が必要となろう。ただそれはそれほど難しいことではないので後述するように絶対値を用いて作業を進めることができるであろう。

現状での校正方法はここで述べたように行われることになり、 $Q(E)$ の正確なエネルギー依存性を与えることになる。3 個の別々の試料を用いることにより、内部的な一貫性試験 (internal consistency test) で AES では 2% 以下のばらつき[1]を XPS では 4% 以下のばらつき[2]を得ている。4 節で述べるが $Q(E)$ の絶対値はそれほど正確にはわからないが、この絶対値は理論的なパラメータを評価する際には実際に非常に役立つ。

3.2. AESにおける構造 (structure)

AES に対する校正方法の構造から始めるのがもっともわかりやすい。分析する者はまず入射角 30 度で 5 keV の電子線を用いてよい品質のスペクトル (詳細は文献[21]参照) を測定する。この場合、希ガスイオンのスパッタリングで表面を清浄にした参照材料 SCAA87 の銅, 銀, 金[1]を電流値が I_0 (nA) であることを測定して確認した上で定ビーム電流で測定する。これらのスペクトルが (もしわかっているならば) dead time $I_{Ai}^S(E)$ [22]に関して補正 (corrected) されると式(5)から $Q_A^S(E)$ が求まる。まず,

$$Q_{Ai}^S(E) = \frac{I_{Ai}^S(E)}{I_0 n_{Ai}^R(E, 0, 0)} \quad i = \text{Cu, Ag, Au} \quad (24)$$

が与えられ, 次式が求まる。

$$Q_{Ai}^S(E) = \frac{1}{3} \sum_i Q_{Ai}^S(E) \quad (25)$$

参照スペクトル $n_{Ai}^R(E, 0, 0)$ が導出され, NPLでの長期間にわたる検討で調べられ, 次元が単位電子あたり electrons $\text{sr}^{-1} \text{eV}^{-1}$ である相対的な単位 (relative unit) i_A を用いて非常に正確にわかっている。4節で i_A の値を示すことにする。式(25)では, $Q_A^S(E)$ が単位 nA, 単位 i_A あたり counts/second の単位で正確に導かれる。すなわち A_0 として知られているように単位は $\text{counts s}^{-1} \text{nA}^{-1} i_A^{-1}$ となる。また若干不正確だが sr eV 単位であることがわかるであろう。次に相対的な単位の値を SI 単位系を用いて導くことにする。導出過程がよくわかるように, 今後の式の中では単位を括弧中に示すこととする。

式(5)を次のように書き換える。

$$Q_{Ai}^S(E) = \frac{I_{Ai}^S(E)[\text{counts} \cdot \text{s}^{-1}]}{I_0[\text{counts} \cdot \text{s}^{-1}]n_{Ai}^R(E, 0, 0)[\text{sr} \cdot \text{eV}]} \quad \text{sr eV} \quad (26)$$

$$= \frac{I_{Ai}^S(E)[\text{counts} \cdot \text{s}^{-1}] \cdot 10^9 e}{I_0[nA]n_{Ai}^R(E, 0, 0)[i_A \text{units}]i_A} \quad \text{sr eV} \quad (27)$$

$$= \frac{I_{Ai}^S(E)[\text{counts} \cdot \text{s}^{-1}]}{I_0[nA]n_{Ai}^R(E, 0, 0)[i_A \text{units}]} \quad A_0 \text{ units} \quad (28)$$

ここで

$$1 A_0 = 10^9 e/i_A \quad \text{sr eV} \quad (29)$$

である。

AES での銅の参照スペクトルを Fig.1 に i_A 単位と $\text{sr}^{-1} \text{eV}^{-1}$ 単位の両方で示す。銅, 銀, 金のスペクトルは文献[23]中の Fig.12 に示したスペクトルと非常に類似している。Fig.2 には 5CEM210 を有する VG ESCALAB に対して, AES のデータバンクを構築するために, これらのスペクトルを使って求めた校正曲線を示す。上の図は A_0 単位での $Q_A^S(E)$ であり, 下の図は 4 節で述べる変換係数を用いた sr eV 単位でのものである。

ここまでは, 校正方法の概要[24]を示してきた。NAMAS[25]で認定された研究機関で必要とされたり ISO ガイド 25[26]を用いるのと同様のシステムに要求されるようなしっかりした (certificated) 校正を行うために, 校正を行うソフトウェアは簡単には書き換えられない (tamper-proof) ものでなければならないし, システムはエネルギー分析器の内部散乱, 相互汚染 (cross-contamination) の問題もしくは試料清浄化, エネルギー校正等がしっかりしていないという失敗を生じないようにできあがっていなければならない。このような理由で, エネルギー分析器の校正のための licensed ソフトウェアパッケージ[24]の中で参照スペクトルは公的に解放 (公開) されている。

ソフトウェアパッケージは $Q_A^S(E)$ を 1 eV きざみで A_0 単位で提供しており, ある校正と別の校正との一貫性をチェックするために, $Q_A^S(1000)$ の値での出力 (hardcopy) した証明とともにデータは Fermi

準位基準の 20 eV から 2500 eV の範囲で VAMAS フォーマット [27] のファイルで書かれている。また 879 eV での銅のスペクトルと 329 eV での銀のスペクトル [28,29] にはバックグラウンドの一部として内部散乱の値も含まれている。

行った校正に矛盾がないことを調べるためには 3 つの値を評価すればよい [1,2]。

$$\bar{R}_i = \frac{\sum_{E_{\min}}^{E_{\max}} Q_{Ai}^S(E) / Q_A^S(E)}{E_{\max} - E_{\min} + 1} \quad i = \text{Cu, Ag, Au} \quad (30)$$

ここで E_{\max} および E_{\min} は校正したエネルギー領域の上限と下限を表している。ここで求まる \bar{R}_i 値は試料を替えても測定スペクトルの絶対強度が正しく測定されている範囲を示している。これらは、ユーザーのセットアップ手順の正しさや装置の正常さを調べることになる。当然、 \bar{R}_i 値は 1 になるべきであるが、最近の機関相互の研究では 1 に対して約 5 % の分散をもっていることがわかった。応答関数の形の consistency は r [1,2] と書かれ、 r は次式で与えられる。

$$r^2 = \sum_i \sum_E \left\{ \frac{Q_{Ai}^S(E)}{R_i Q_A^S(E)} - 1 \right\}^2 / 3(E_{\max} - E_{\min} + 1) \quad (31)$$

パラメータ r は平均値に対する個々の校正でのずれの分散を特徴づけるものである。

銅、銀、金を全て用いるなら 3 は正しい値である。また銅と銀を使うことでも校正を行うことは可能であり、その際には式(31)と式(2?)で係数 3 は 2 に変更しなければならない。理想的には r は 0 でなければならない。最近の機関相互の研究 [1] では r の平均値はエネルギー領域 10-2500 eV で 3 % であることがわかった。この値には内部散乱を示すことがわかっているエネルギー分析器で測定された値も含まれている [28]。散乱の効果は r の値を増加させる。したがって、散乱の少ないエネルギー分析器だけを対象とするなら r の平均値は約 2 % となる。

しっかりした $Q_A^S(E)$ がわかっている際には、分析担当者はどのようにすればいいのか？ $Q_A^S(E)$ を測定したときと同じ装置操作パラメータで測定されたスペクトル $I_{Aj}^S(E)$ counts/sec があれば次の計算をすることができる。

$$n_{Ai}^S(E) = \frac{I_{Aj}^S(E)}{I_0 Q_A^S(E)} \quad (32)$$

ここで I_0 が nA 単位であれば、参照スペクトルとして $n_{Aj}(E)$ を本来の i_A 単位にもどすことができる。4 節で与えられる i_A の値を用いて、補正されたスペクトルは単位入射電子、単位立体角、単位 eV 当たり放射される電子の数で表される。この時点で分析担当者は絶対スペクトルを持ったことになる！

ビーム電流、各チャンネル測定 (dwell) 時間、使用したスリット、定 ΔE または定 $\Delta E/E$ モードか、パスエネルギーまたは減速 (retardation) 比等々、それらが全て要因になるが、それらにかかわりなく、スペクトルは常に正確な同じ強度単位で与えられることになる。ただ、スペクトル分解能と雑音 (noise) は変化することに注意しなければならない。実際には表面凹凸は測定強度を変化させるが、今では装置は表面荒れの影響が測定されるように校正されている。 $Q_A^S(E)$ を校正するための $I_{Ai}^S(E)$ スペクトルは、 $i = \text{Cu, Ag, Au}$ に対して 5 keV の電子線を試料垂線から 30 度に入射して測定したものであるが、式(32)の $I_{Aj}^S(E)$ はどんな材料をどんなエネルギーで測定したものでもよい。Fig.3 には $Q_A^S(E)$ の補正後 10 keV の電子線で測定された Se のスペクトルを絶対軸で示す。エネルギー分析器と試料表面との相対的な位置は変えられるかもしれないが、絶対強度が維持されているならば、式(8)を用いて $\cos \theta$ に対する補正をしなければならない。

3.3. XPS における構造 (structure)

3.3.1. 直接的なアプローチ

希ガスイオンのスパッタリングで表面を清浄にした参照材料 SCAA90 の銅, 銀, 金[2]を用いて, XPS では次のように行う。我々は光子フラックスを測定することはできない。X線源 I_0^X (mA)からの放射出力を測定できるだけだろう。単色化されていない Al または Mg 線源の印加電圧は 12 kV で設定され, 単色化線源では通常の動作電圧が使われる。X線の入射角度は 0 から 50 度, エネルギー分析器への電子の入射角度も 0 から 50 度にとられている。詳細は文献 [2], [21], [23]を参照のこと。これらの限界は, この範囲内でスペクトルの形の変化が 2 %以下であるという条件で決まっている [23,30]。dead-time がわかっていて補正されたスペクトル $I_i^S(E)$ が, 式(18)によれば, 次のように $Q_X^S(E)$ を与えることになる。

$$Q_{Xi}^{jS}(E) = \frac{I_{Xi}^{jS}(E)}{J_0^{jS} n_X^{jR}(E, 0, 0)} \quad \begin{array}{l} i = \text{Cu, Ag, Au} \\ j = \text{u, m} \end{array} \quad (33)$$

しかしながら我々には単位時間単位面積 ($\text{s}^{-1} \text{m}^2$) 当たりの光子数 J_0^u および counterpart であるがわからない; ただ J_0^u と J_0^m は X 線源のエミッション電流 I_0^j [mA] に比例するということがわかっている。したがって,

$$J_0^j = J_1^j J_0^i \quad j = \text{u, m} \quad (34)$$

と書け, ここで J_1^i は単位 mA 当たりのエミッション電流に対する試料表面における単色化されていない X 線源の強さ ($\text{photons s}^{-1} \text{m}^{-2}$) の発生効率 (production rate), J_1^m はエネルギー分析器での counterpart である。 J_1^j は絶対的なパラメータではなく, 線源によって変化するし, 装置間でも異なるし, 線源 (anode) をどのくらいの時間使用しているかによっても異なる。とはいえ, あるスペクトル中では一定であり, E に依存して変化することもない。したがって, 次の式を使うことができる。

$$Q_{Xi}^{jS}(E) = \frac{I_{Xi}^{jS}(E)}{I_0^{jS} n_X^{jR}(E, 0, 0)} \quad \begin{array}{l} i = \text{Cu, Ag, Au} \\ j = \text{u, m} \end{array} \quad (35)$$

式(33)では, $Q_{Xi}^{jS}(E)$ の単位は $j = \text{u}$ に対しては $\text{m}^2 \text{sr eV}$ であり, $j = \text{m}$ に対しては sr eV である。一方式(35)では下記に示すように単位は X_0 単位となる。先に述べたように強度/エネルギー応答関数を決定するために平均化を行う。

$$Q_X^{jS}(E) = \frac{1}{3} \sum_i Q_{Xi}^{jS}(E) \quad i = \text{Cu, Ag, Au} \quad (36)$$

ここで用いられている参照スペクトル $n_{Xi}^i(E, 0, 0)$ は AES 参照スペクトルと同様に NPL では長期にわたり使用され, 次元が単位光子当たり $\text{electrons sr}^{-1} \text{eV}^{-1}$ である相対単位 i_X を用いて正確にわかっている。(これは実際には単位電子当たりの $\text{electrons sr}^{-1} \text{eV}^{-1}$ の counterpart となる。) AES の場合とは異なり, 現在のところ i_X に対する変換因子を正確に測定することはできない。したがって, $Q_X^{jS}(E)$ は i_X 当たり, エミッション mA 当たり counts/second 単位で求められる。それは X_0 単位として知られている $\text{counts s}^{-1} \text{mA}^{-1} i_X^{-1}$ に相当する。 X_0 単位の値は放射 (radiation) に依存するし, 厳密には X_0^j と書かれるべきであるが, 簡潔にするために添字 j は省略することにする。

XPS での参照スペクトルは文献[23]の Fig.15 に示されたものと非常に類似している。Fig.4 に Al K α を使った時の銅の例を示す。Fig.5 には Fig.2 で使用したのと同じ装置を使って XPS ではあるが同じ操作条件で求めた校正曲線を示す。NPL ソフトウェアシステム [31] では, X_0 単位で $Q_X^{jS}(E)$ を 1 eV ステップで Fermi 準位基準での運動エネルギーに対して提供している。AES の場合と同様に $Q_X^{jS}(1000)$ の値を証明としてハードコピー出力を添付して VAMAS フォーマット [27] で 130-1600 eV の範囲のスペクトルからなっている。AES の場合と同様に, Al K α 線源の場合は銅での 879 eV, 銀での 329 eV, また銀での 1075 eV のバックグラウンドとして内部散乱は評価

される。Mg K α の場合では銀での 842 eV の値が使われる。 \bar{R}_i および ρ の値は式(30)および(31)の類似形を使って与えられる。

\bar{R}_i の典型的な値は 1 に対して 6% のばらつきをもち、 r に対しては 3% のばらつきを示す[2]。ここで、エネルギー校正をチェックするとともに、スペクトルにアノードのクロストークや酸素 Ka のゴーストなど[2]がないことを確認することが重要である。これらはソフトウェアの中で全てチェックできるようになっている。

AES の場合のように、ユーザーが正しく $Q_x^s(E)$ の校正値を測定されたスペクトル $I_{Ai}^s(E)$ に適用すれば、4.4 節で述べるように真のスペクトル $n_{Ai}(E)$ を i_x 単位で得ることができる。

3.3.2. 間接的な (indirect) アプローチ

これまで AES と XPS について述べてきた校正方法では、通常の方法での装置を A_0 , X_0 単位で考えてきた。XPS でそれに代わる方法として、もし電子銃が装備されていれば、XPS の校正として 5 keV の電子線を試料表面垂直から 30 度で入射して AES の方法を代用できる。電子線を X 線源に代用することで注意を払わなければならない。単色化されていない線源では、最もよい近似の手法は、エネルギー分析器の検出面積より広い領域を電子線を掃引 (raster) するか若しくはフォーカスをぼかす (defocus) ことである。rastering を使用する場合に見落とされがちな問題は、瞬間的にカウントレートが変化するため dead-time correction を各掃引の瞬間にしなければならない[35]ということである。ある場合には平均値より高く、ある場合には低くなっている。測定された強度を補正 (correct) するには、掃引面積 C_r と検出面積 C_d との比で強度をまず scale up する必要があり、次には dead-time correction[22]を行い、 $I_{Ai}^s(E)$ を与えるように強度をもとにもどすようにする。その結果、

$$Q_{Xi}^{ws}(E) = \frac{I_{Ai}^s(E)C_r}{I_0^n n_{Ai}^R(E,0,0)} \quad i = \text{Cu, Ag, Au} \quad (37)$$

を得ることができる。ここで、 $Q_{Xi}^{ws}(E)$ は nA および i_A 当たりの量であり単位は $\text{m}^2 \text{ counts/second}$ 、この単位は $\text{m}^2 A_0$ としてわかっているが、 $\text{m}^2 \text{ sr eV}$ と変換することもできる。したがって、X 線源の効率に関わらずエネルギー分析器を特徴づける (characterise) ことができるし、直接的なアプローチでの比較により A_0 単位と X_0 単位との部分的な変換を行うことができる。しかし、 X_0 単位は装置固有の値であり、後述するように X 線源の仕様 (design) により異なることに注意しなければならない。

X 線源が広い (broad) なものではなく、エネルギー分析器で集光されている場合は、これまでの手順で決められた $Q_{Xi}^{ms}(E)$ の測定されるエネルギー依存性は正しくはないだろう。あるエネルギー分析器は特定のエネルギーで高い (higher?) 分析面積を有している。分析面積が分光された光源よりも大きい場合は、単色化された線源に対する単色化されていないものの相対的な強度/エネルギー応答関数は、おおまかにはエネルギー分析器の分析面積の変化に従う。参考文献[2]の Fig.14 に示されたように、分析エネルギー領域全体ではファクター 3 までの違いを生じている。分光器に対しては、X 線スポットや線 (line) パターンにできるだけ近くなるように電子線を調整 (mimic) しなければならない。これらの系で、与えられる分析面積が常に X 線スポットや線 (line) パターンより大きいときには、

$$Q_{Xi}^{ms}(E) = \frac{I_{Ai}^s(E)}{I_0^n n_{Ai}^R(E,0,0)} \quad i = \text{Cu, Ag, Au} \quad (38)$$

を使用することになる。なお単位は nA i_A 当たり counts/second もしくは A_0 単位などである。

この補正 (correct) 手法を使う際には、先に述べたようにファクター 3 の誤差を導いてしまうという失敗が起こるかも知れない。実際には X 線源の代わりに電子線を用いることは大変むずかしく、実際の分析業務ではこの間接的なアプローチを常に推奨できるものではない。

これらいずれの場合でも、測定スペクトル $I_{Aj}^s(E)$ から直接的手法の i_x 単位に関連する単位で真のスペクトル $n_{Aj}^s(E)$ を求められるべきである。

4. dimensioned (?) 単位の値

4.1. i_A 単位

我々が i_A の近似値を得ている文献[17]にはいくつかのデータを示している。また同じく文献[17]の付録では、検出項 (detector term) が 1 である Varian 社の 10 keV CMA および VG 社の Microlab SSA に関して議論している。

4.1.1 Varian 社の 10 keV CMA

5 keV の電子線を入射角 30 度で照射したときの銅 950 eV でのバックグラウンド強度は $19.26 i_A$ である。エネルギー分析器に対して 45 度入射の場合は文献[17]ではバックグラウンドは $4.26 \text{ pA}/\mu\text{A}$ となっている。

$$\int_{\Omega} T(E, \theta, \phi) \cos \theta d\Omega = 2\pi \Delta \alpha \cos \alpha \sin 84 W \quad (39)$$

受光角度 (semi-angular acceptance) $\Delta \alpha$ は 0.077 radians, メッシュ面積のうちの 5% を占める 3 本の solid support bar 上の 90% の透過率の 2 つある薄い電氣的 (electroformed) メッシュの透過率は 0.6885 である。そうすると $Q_A(E)$ を 2 通りの方法で計算できる。式(6)から入射角 α が 30 度では

$$Q_A(E) = \Delta E 2\pi \Delta \alpha \cos 30 \sin 84 W \quad (40)$$

となり、式(5)と Varian 製 CMA で 5 keV の電子線を使う場合の銅 950 eV におけるバックグラウンドが $\cos^{0.525} \alpha$ という関数として変化する[32]ことから、

$$Q_A(E) = \frac{4.26 \times 10^{-6}}{19.26 i_A} \left(\frac{\cos 30}{\cos 45} \right)^{0.535} \quad (41)$$

を得る。したがって、次式を求めることができる。

$$i_A = \frac{4.26 \times 10^{-6}}{19.26} \times \frac{1}{\Delta E 2\pi \Delta \alpha \cos 30 \sin 84 W} \left(\frac{\cos 30}{\cos 45} \right)^{0.525} \quad (42)$$

我々は ΔE を正確に (accurately) 知ることはできないが、 $\Delta \alpha$ と正方形 (quadrature) アウトプットスリットが 0.25% の設計分解能に等分に寄与するように設計してあると仮定すれば、 ΔE は 1.679 eV となり、次の値を与える。

$$i_A = 5.12 \times 10^{-7} \text{ electrons sr}^{-1} \text{ eV}^{-1} \text{ per electron} \quad (43)$$

この場合の不確定さは $\Delta \alpha$ および ΔE の誤差 (uncertainty) に大きく依存し、各々を 15% と見積もると全体の不確定さは 20% となる。

4.1.2. VG Microlab SSA の場合

VG Microlab SSA の場合文献[17]では、5 keV の電子線を入射角度 45 度の場合の銅 950 eV におけるバックグラウンドが、6 mm のスリット、3 の倍率 (magnification)、減速比 (retard ratio) 4 の場合で、 $2.87 \text{ pA}/\mu\text{A}$ となる。

$$\int \int T(E, \theta, \phi) \sin \theta \cos \theta d\theta d\phi = 2\pi \cos 15 \cdot (1 - \cos \beta) W \quad (44)$$

$$\begin{aligned} \text{【原著では} & \int \int T(E, \theta, \phi) \sin \cos \theta d\theta d\phi \\ & = 2\pi \cos 15 \cdot (1 - \cos \beta) W \quad (44) \text{】} \end{aligned}$$

ここで β はレンズの入射円錐角 (input cone semi-angle) で 15 度は試料表面垂直からの放出角度である。

文献[17]では、 β は12度と評価されている。SIMON PROGRAM [33]を用いてレンズを通過する軌跡 (trajectory) を解析すると、レンズにより12度分取り込まれる一方、半球型セクター (spherical sector) によりその分散方向中8度のみが、分散していない方向では9度取り込まれる。各々のwire-woundメッシュの透過率が0.98[34]であるので、Microlabでは2つのメッシュの結合透過率 W は約 0.98^2 となる。式(6)から、上記に述べたように

$$Q_A(E) = \Delta E 2\pi \cos 15 (1 - \cos 8.5) W \quad (45)$$

となる。式(5)とVG製SSAで5 keVの電子線を使う場合の銅950 eVにおけるバックグランドが $\cos^{0.465} \alpha$ という関数として変化する[32]ことから、

$$Q_A(E) = \frac{2.87 \times 10^{-6}}{19.26 i_A} \left(\frac{\sec 30}{\sec 45} \right)^{0.465} \quad (46)$$

が与えられる。したがって、次式を求めることができる。

$$i_A = \frac{2.87 \times 10^{-6}}{19.26} \times \frac{1}{\Delta E 2\pi \cos 15 (1 - \cos 8.5) W} \left(\frac{\cos 45}{\cos 30} \right)^{0.465} \quad (47)$$

このエネルギー分析器では、 ΔE は150 mm半径の半球で10 mmのギャップで離れておかれた1組の6 mmスリットによって定義される。950 eVの電子を減速比 (retarding ratio) 4で測定すると ΔE は約4.354 eVとなる。

したがって、

$$i_A = 4.86 \times 10^{-7} \text{ electrons sr}^{-1} \text{ eV}^{-1} \text{ per electron} \quad (48)$$

となる。 i_A の値はVarianのエネルギー分析器より正確である。というのは ΔE も立体角成分もよく分かっているからである。SIMONによる計算では立体角

の項はおそらく15%正確である(?)が、測定では浮遊磁場 (stray field) がよく分からない誤差を生じることもある。このエネルギー分析器がMetrology Spectrometer IおよびIIと同じように注意深く調べられて (characterised) されておらず、そのような証拠も持ち合わせていない。そこで、Metrology Spectrometer Iと同様に (エネルギー分析器はVG Scientificの5CEM210に交換されているが) Metrology Spectrometer IIの測定を継続することとした。

4.1.3. Metrology Spectrometer II

立体角を正確に決めるために、このエネルギー分析器のレンズのスイッチを切った状態で使用した。入射立体角は試料から584 mmと594 mmの距離での1組のスリットで定義される。減速比1ではメッシュは場のない (field free) 領域中にあり、場のない領域に影響することなくエレクトロメータを出力段で使用できるだろう。5 keV, 28.32 mA, 30度入射の電子線で励起された銅からのスペクトル強度を16度の検出角度で100 eV間隔で測定することで、放出される電流の参照スペクトル中の電流に対する比は次式で与えられることがわかる。

$$\frac{I_A(E)}{I_0 E n_A(E, 0, 0)} = \frac{(3.224 \pm 0.032)}{28.32 i_A} \times 10^{-10} \quad (49)$$

ここで不確定さは平均値の標準偏差を用いている。式(6)から、5個の出力チャンネルがあるので

$$Q_A(E) = 5 \times \Delta E \times \frac{6 \times 15}{594^2} \cos 16^\circ W \text{ sr eV} \quad (50)$$

となる。 W はメッシュの透過率 $(0.98)^2$ と4個のスリットに対する小さな光学項0.946を含んでいる。したがって、式(5)から次式を得ることができる。

$$i_A = \frac{3.224 \times 10^{-10} \times 594^2}{28.32 \times 0.1 \times 6 \times 15 \times \cos 16^\circ \times 0.98^2 \times 0.946} \text{ sr}^{-1} \text{ eV}^{-1}$$

$$i_A = 5.11 \times 10^{-7} \text{ electrons sr}^{-1} \text{ eV}^{-1} \text{ per electron} \quad (51)$$

この最終的な値は従来の値と矛盾することなく、約6%の精度 (accuracy) を有していると評価できる。したがって本報告では今後次の値を用いることとする。

$$i_A = (5.1 \pm 0.3) \times 10^{-7} \text{ electrons sr}^{-1} \text{ eV}^{-1} \text{ per electron} \quad (52)$$

4.2. A₀単位

3.2節で述べたように $Q_A^S(E)$ を A₀単位で正確に求められる。先に述べたことから次の値を導くことができる。

$$\begin{aligned} 1 \text{ A}_0 \text{ unit} &= 10^9 e/i_A && \text{sr eV} \\ &= 3.14 \times 10^4 && \text{sr eV} \end{aligned} \quad (53)$$

したがって、A₀の変換では約6%の正確さがある。より高い相対的な精度を保つために A₀単位系を用いることとする。

4.3. X₀単位

エネルギー分析器を校正するために式(33)の代わりに式(35)を使って X₀単位を導く。式(33)では $Q_X^{jS}(E)$ は単色化されていない線源に対しては m² sr eV 単位、集光単色化線源に対しては sr eV 単位である。式(35)では、 $Q_X^{jS}(E)$ の X₀単位は counts s⁻¹ mA⁻¹ i_X⁻¹ である。

NPLでの間接的なアプローチを使って、分析面積内での分光器線状線源を想定した収斂電子線によるものであるが $Q_A(E)$ と同様な手法で Metrology Spectrometer II の $Q_X^m(E)$ 値が決定されている。このエネルギー分析器では分析面積Cは分析されているエネルギー-Eとは関連していない。そこで、

$$Q_X^m(E) = Q_A(E) \quad (54)$$

となり、A₀単位で正確に使われ、近似的には sr eV

単位となる。同様に、分析面積全体にわたって電子線を掃引することで $Q_X^u(E)$ を m² A₀ もしくは m² sr eV 単位で決めることができる。

真の XPS スペクトル $n_X^{jR}(E, 0, 0)$ は光子あたり electrons sr⁻¹ eV⁻¹ 単位である。我々が導出した参照スペクトル $n_X^{jR}(E, 0, 0)$ は i_X 単位である。式(18)と(35)を使って、reference work に R の添字を使用することにして、次のように記述できるであろう。

$$\begin{aligned} n_{X_i}^{jR}(E, 0, 0) &= \frac{I_X^{jR}}{J_1^{jR} I_0^{jR} Q_X^{jR}} \\ &\text{electrons sr}^{-1} \text{ eV}^{-1} \text{ per photon} \\ &= \frac{I_X^{jR}}{I_0^{jR} Q_X^{jR} [(m^2) A_0 \text{ units}]} \\ &\text{i}_X^j \text{ units} \end{aligned} \quad (55)$$

ここで単位 m² は j=u (非単色化線源) についてのみ含まれる項であることを明示するために括弧中に記されている。参照スペクトルは次のように書ける。

$$\begin{aligned} 1 \text{ i}_X^j \text{ unit} &= \frac{1}{A_0 J_1^{jR}} \\ &\text{electrons sr}^{-1} \text{ eV}^{-1} \text{ per photon} \end{aligned} \quad (56)$$

単色化光を試料に照射したときのエミッション電流 mA あたりの X 線光子と m² あたりの非単色化光のよく分からない発生効率間の比を表している。

Metrology Spectrometer II では単色化光と非単色化光の信号が同じ大きさであれば、i_X^u の i_X^m に対する比は Ca または約 10⁻⁵ m² となる。したがって n_X^{uR} の数値は n_X^{mR} の約 10⁵ 倍となる。

この段階で式(35)を使って装置を校正できる。

$$\begin{aligned} Q_X^{jS}(E) &= \frac{I_X^{jS}(E)}{J_0^{jS} n_X^{jR}(E, 0, 0)} \text{ m}^2 \text{ sr eV} \quad (57) \\ &= \frac{I_X^{jS}(E) [\text{counts} \cdot \text{s}^{-1}]}{J_1^{jS} I_0^{jS} [\text{mA}] n_X^{jR}(E, 0, 0) [i_X^j \text{ units}] i_X^j} \\ &\text{m}^2 \text{ sr eV} \\ &= \frac{I_X^{jS}(E) [\text{counts} \cdot \text{s}^{-1}]}{I_0^{jS} [\text{mA}] n_X^{jR}(E, 0, 0) [i_X^j \text{ units}]} \end{aligned}$$

$$X_0 \text{ units} \quad (58)$$

$$1 \quad X_0^j \text{unit} = \frac{J_1^{jR}}{J_1^{jS}} A_0 \quad \text{m}^2 \text{ sr eV} \quad (59)$$

したがって、参照装置および分析装置のX線源の効率の比から求められた A_0 を基本として X_0 単位を求めることができる。高効率線源では X_0^j 単位 (X_0^j は1より小さくしなければならない) の $Q_X^{jS}(E)$ の高い値となってしまうことに注意しなければならない。また、 J_1^{jS} が校正時の値にもかかわらず参照データが求められる際に J_1^{jR} が固定されることに注意しなければならない。 J_1^{jS} の値が(分析装置のパフォーマンスの低さを反映して)時間とともにゆっくり減少するので $Q_X^{jS}(E)$ の値が時間とともに X_0^j 単位で低下する。 $Q_X^{jS}(E)$ はもちろん $(\text{m}^2 \text{ sr eV})$ 単位で定数であり、(becoming inflated) X_0^j 単位の値となる。

先に述べた i_x^m の i_x^m に対する比は、 C_s となるが、同じく C_s となる $Q_X^{mS}(E)$ の $Q_X^{mS}(E)$ に対する比に変換されることに注意してもらいたい。したがって、式(20)と(54)からわかるように $Q_X^{mS}(E)$ は $Q_X^{mS}(E)$ の10-5程度となる。

4.4. i_x^j 単位

分析担当者の補正されたスペクトル $n_X^{jS}(E, 0, 0)$ は次式で与えられる。

$$n_X^{jS}(E, 0, 0) = \frac{I_X^{jS}(E)}{I_0^{jS} Q_X^{jS}(E)} = n_X^{jR}(E, 0, 0) \quad (60)$$

したがって、分析担当者がつまみスペクトルは参照スペクトルと同じ単位(ここでは i_x 単位)と次元となる。

5. まとめ

AES と XPS でのエネルギー分析器の強度/エネルギー応答関数のエネルギー依存性を短時間で決定する校正方法を確立した。校正方法の概念が確立され、AES[1]に関しては2%以下のXPS[2]に関しては4%以下の再現性を与える適当な期間(reasonable period)にわたり調べられた。校正手順は1 eV 間隔のVAMASフォーマットファイルとして信頼できるエネルギー範囲にわたって行われるように提供され、同時に起こりうるエネルギー分析器の問題を診断したり、校正手順を統計的に診断したりすることもできるようになっている。

1つのシステムでは絶対校正と分析担当者がとったAESデータを絶対軸スペクトルに変換することができる。XPSにおいては同様のシステムが提供されているが、X線源の発生効率というよく分からない定数で定義されるものとして提供されている。

AESにおける校正では、式(24)と(25)とから1 eV 間隔の $Q_X^S(E)$ を A_0 単位で与えられる。また A_0 単位は式(53)でトレーサブルなものとして sr eV 単位となっている。XPSにおける校正では、式(58)と(36)とから1 eV 間隔の $Q_X^S(E)$ を X_0 単位で与えられる。 X_0 単位は非単色化線源に対しては $\text{m}^2 \text{ sr eV}$ 単位、単色化線源に関しては式(59)から sr eV となっている。

Acknowledgments

The author thanks D. C. P. Hunt for the data for Figs. 2 and 3, P. J. Cumpson for helpful comments, and S. J. Spencer for the data for Fig. 5 and the values for Eq. (49). This work forms part of the programme of the National Measurement System Policy Unit of the Department of Trade and Industry.

References

- [1] M. P. Seah and G. C. Smith, Surf. Interface Anal., 17 (1991) 855.
- [2] M. P. Seah, Surf. Interface Anal., 20 (1993) 243.

- [3] C. P. Hunt and M. P. Seah, *Mater. Sci. Technol.*, 8 (1992) 1023
- [4] M. P. Seah, C. P. Hunt, D. Sykes, S. Valeri, R. Mullaer and B. Lamb, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 61 (1993) 173.
- [5] M. P. Seah, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 58 (1992) 345.
- [6] M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.*, 9 (1986) 85.
- [7] S. Tougaard, *Surf. Interface Anal.*, 11 (1988) 453.
- [8] M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.*, 2 (1980) 222.
- [9] C. S. Hemminger, T. A. Land, A. Christie and J. C. Hemminger, *Surf. Interface Anal.*, 15 (1990) 323.
- [10] J. Carazza and V. Leon, *Surf. Interface Anal.* 17 (1991) 225.
- [11] M. P. Seah, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 50 (1990) 137.
- [12] J. P. Langeron, *Surf. Interface Anal.* 14 (1989) 381.
- [13] M. Repoux, E. Darque-Ceretti, M. Cassamassima and J. P. Contour, *Surf. Interface Anal.*, 16 (1990) 209.
- [14] L. T. Weng, G. Verecki, M. J. Genet, P. Bertrand and W. E. E. Stone, *Surf. Interface Anal.* 20 (1993) 179.
- [15] M. P. Seah, in J. M. Walls (Ed.), *Methods of surface Analysis*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989 p. 57.
- [16] M. P. Seah and G. C. Smith, *Surf. Interface Anal.*, 14 (1989) 823.
- [17] M. P. Seah and C. P. Hunt, *Rev. Sci. Instrum.*, 59 (1988) 217.
- [18] D. W. O. Heddle, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 4 (1971) 589.
- [19] L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach and R. E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, 2nd edn., Physical Electronics Ind. Inc., Minnesota, 1976.
- [20] M. P. Seah, to be published.
- [21] M. P. Seah, NPL Report DMM(D)153, Manual for the Recording of AES and XPS Calibration Spectra for Use with the "NPL Systems for the Intensity Calibration of Auger and X-ray Photoelectron Spectrometers, Versions A1 and X1".
- [22] M. P. Seah and M. Tosa, *Surf. Interface Anal.*, 18 (1992) 240.
- [23] M. P. Seah and G. C. Smith, *Surf. Interface Anal.*, 15 (1990) 751.
- [24] NPL System for the Intensity Calibration of Auger Electron Spectrometers - Version A. 1, NPL, Teddington, Middlesex, TW11 0LW, UK becoming available 1995.
- [25] National Measurement Accreditation Service (NAMAS), NPL, Teddington, Middlesex, TW11 0LW, UK.
- [26] General Requirements for the Competence of calibration and testing Laboratories, ISO Guide 25 (1990), ISO, Geneva.
- [27] W. A. Dench, L. B. Hazell and M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.*, 13 (1988) 63.
- [28] M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.*, 20 (1983) 865.
- [29] M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.*, 2 (1980) 876.
- [30] G. C. Smith and M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.*, 16 (1990) 144.
- [31] NPL System for the Intensity Calibration of X-Ray Photoelectron Spectrometers - Version X. 1, NPL, Teddington, Middlesex, TW11 0LW, UK becoming available 1996.
- [32] M. P. Seah and C. P. Hunt, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 67 (1994) 151.
- [33] I. S. Gilmore, private commun., 1994.
- [34] P. Coxon, private commun., 1994.
- [35] M. P. Seah, to be published.

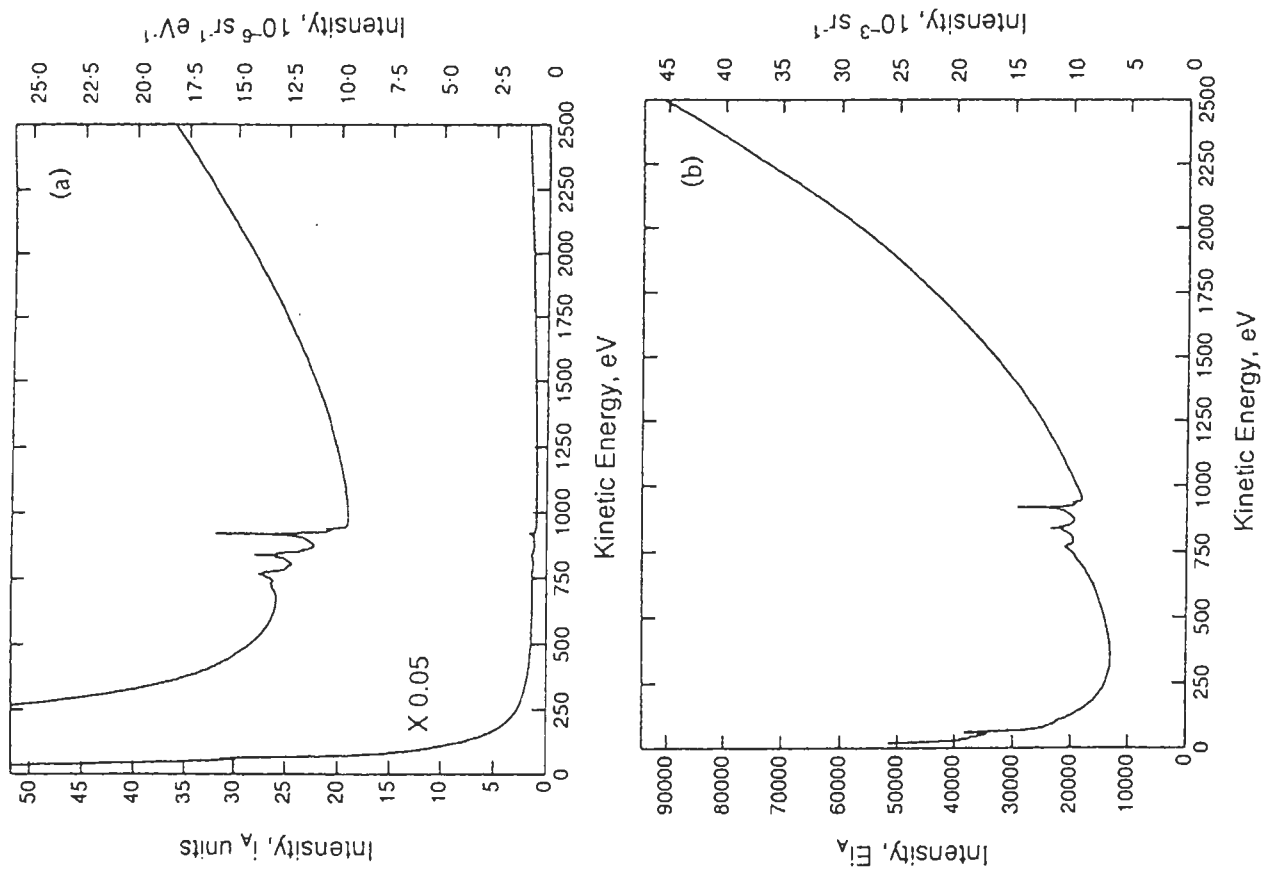


Fig. 1. The reference AES spectrum (a) $I_A(E, 0, 0)$, for Cu in I_A and $\text{sr}^{-1} \text{eV}^{-1}$ units; (b) shown in $E n_A(E, 0, 0)$ format in $E I_A$ or sr^{-1} units.

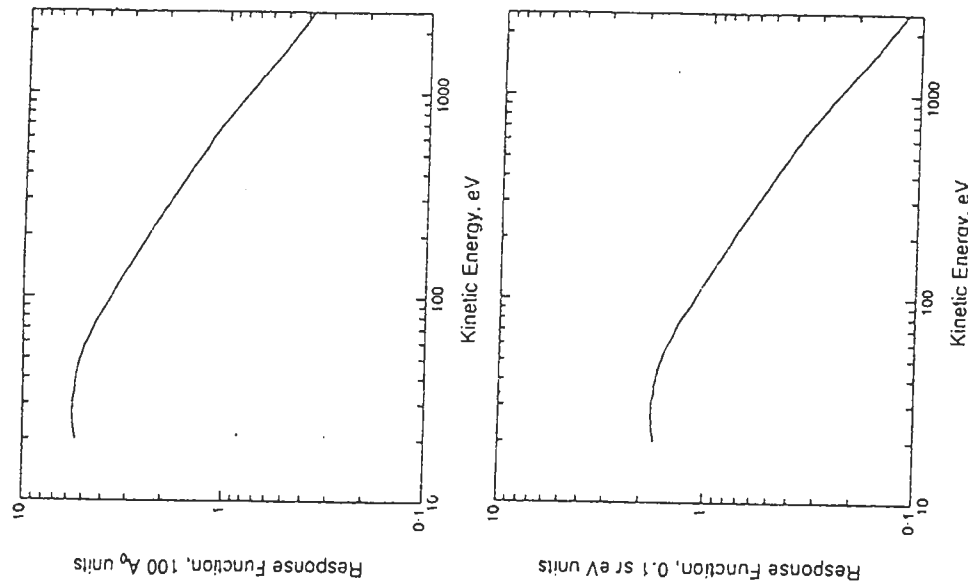


Fig. 2. Intensity/energy response function, $Q_A^\lambda(E)$, for a VG ESCALAB with a 5 CEM 210 analyser, known as Metrology Spectrometer II, operated with the input lens at unity magnification, 6 mm slits and a pass energy of 50 eV to give 1 eV resolution in the constant ΔE mode.

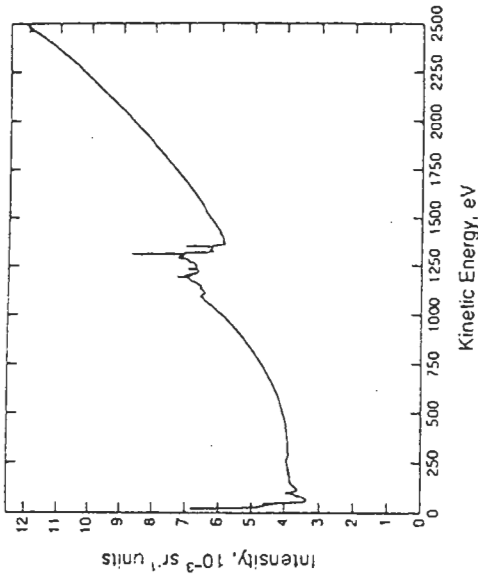


Fig. 3. True spectrum of selenium using a 10 keV electron beam at 30% to the normal and the calibration from Fig. 2, in the $E_{TK}(E, 0, 0)$ format of Fig. 1(b).

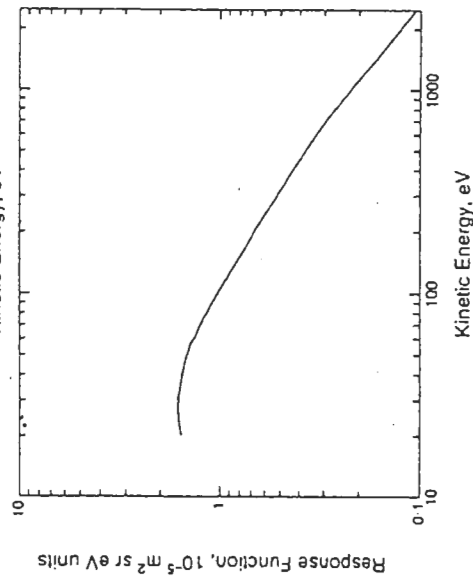
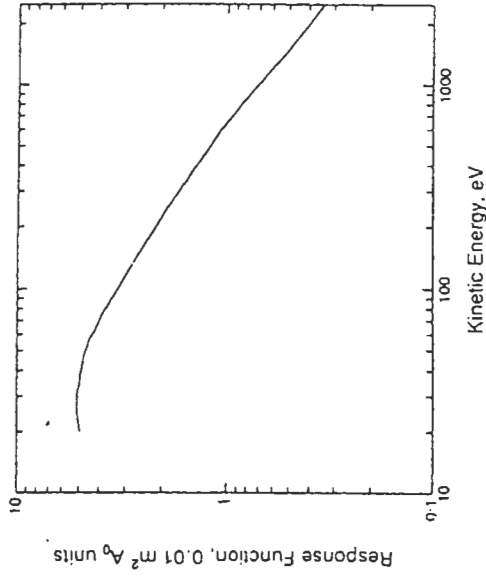


Fig. 4. The reference XPS spectrum for Cu using 12 kV AlK α unmonochromated X-rays, in I_x units.

Fig. 5. Intensity/energy response function, $Q_X^{IS}(E)$, for the Metrology Spectrometer II in the condition of Fig. 2 with an analytical area of 6 mm by 15 mm at the sample.