

## Improvement of transmission calibration of PHI spectrometer using background optimization

Masatoshi JO

Electrotechnical Laboratory

Umezono 1-1-4, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

e-mail: jo@etl.go.jp

(Received: January 6 1998, Accepted: January 20 1988)

The transmission calibration of PHI electron spectrometer can be done using peak areas of reference materials. It is shown that Tougaard's formula together with optimized loss function gives better estimation of the peak areas than using Shirley's method, because Tougaard's formula automatically and systematically determines the extent of peak that is to be integrated as an area.

It is known that the transmission of PHI's hemispherical electron analyzer is largely dependent on the retarding ratio only. By using this property, one can calibrate the analyzer's transmission as follows. (1) Measure several peaks by varying analyzer pass energy  $E_{\text{pass}}$ . For our instrument (PHI 1600c),  $E_{\text{pass}} = 187.85, 117.4, 58.7, 29.35, 23.5, 11.75, 5.85, \text{ and } 2.95 \text{ eV}$  are the possible values. (2) Calculate peak area and divide each area by corresponding  $E_{\text{pass}}$ . [1], (3) Normalize the series thus obtained so that the value of largest  $E_{\text{pass}}$  (=187.85 eV) is equal to 1. This procedure is an expedient (discussed later). (4) Plot the points against the retarding ratio,

$E_{\text{kinetic}}/E_{\text{pass}}$ . The points seem to lie on a universal line, which is well approximated by [2]

$$[a^2/(a^2+R^2)]^b \quad (1)$$

where  $R$  is the retarding ratio,  $a$  and  $b$  are analyzer-dependent constants, usually  $a \sim 20, b \sim 0.2$ .

It is noted that in the above plot,  $R$  changes as  $E_{\text{pass}}$  changes. On the other hand, in the real spectrum taken in the constant pass energy mode,  $R$  changes as  $E_{\text{kinetic}}$  changes. However, the existence of a universal line that depends only on  $R$  suggests that expression (1) is interpreted as a transmission function of constant pass energy mode.

In this paper, two methods of

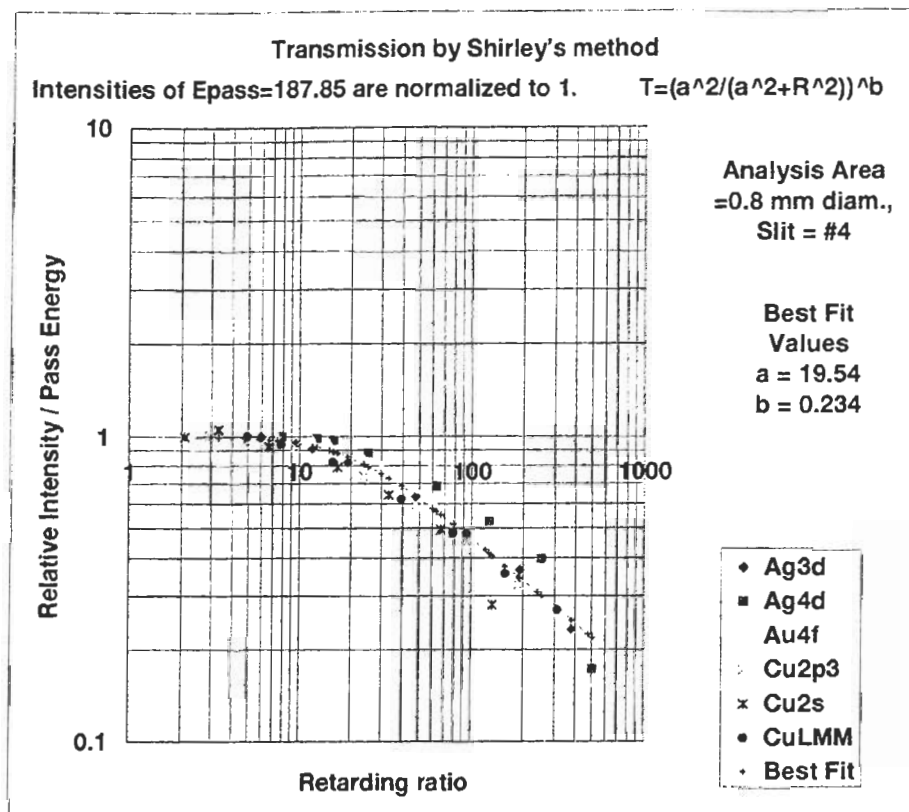


Fig. 1 Transmission using Shirley's method.

calculating peak area, Shirley's method and background optimization, have been compared.

Fig.1 shows this plot of our instrument (PHI 1600c) for Cu  $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ , Cu2p3/2, Cu2s, Au4f, Ag3d, and Ag4d where the peak areas are evaluated after Shirley's background subtraction. For peaks of Au and Ag, not a one of the doublet, e.g. Ag3d5/2, but the whole peaks, e.g. Ag3d(3/2 + 5/2), was used because proper separation was not possible especially when  $E_{pass}$  is large. The least-squares fit (solid curve) gives  $a = 19.54$ ,  $b=0.234$ . Sum of deviation of all points from the best-fit curve is 0.1399. The extents of the peaks to be integrated were determined by eye, because there was no systematic and consistent way in

the Shirley's method. Data scatter is visible around CuLMM and Cu2s and Ag4d. For Ag4d, another reason of deviation is considered (discussed later). In addition, it is noted that the slope of Ag 4d is different from that of best-fit curve.

In order to make this process systematic and consistent, I used Tougaard's formula with optimized loss function for each material obtained from another spectrum of each material measured by the same spectrometer. The optimization procedure is described elsewhere [3]. At present, the term "optimized" does not always mean that the function is the true one that every peak in the function corresponds to the real excitation of the solid, because the

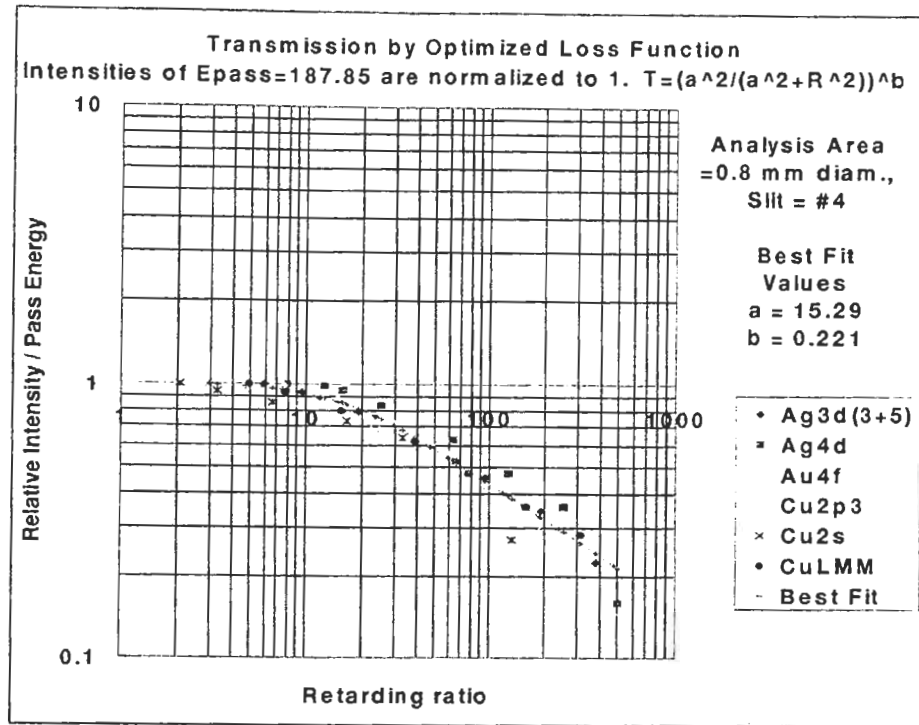


Fig.2 Transmission by optimized loss function.

extents of peaks and tails used in optimization still have arbitrariness. This will be discussed elsewhere. However, used "optimized" loss functions always give reasonable peak ratio not only for a pair of peaks used for optimization, but also for all peaks of the same material [3]. And, moreover, the loss function is applicable to spectra measured in any resolution, as shown below. Therefore the method is the more consistent approach than the Shirley's method.

For all the materials, spectra taken with  $E_{pass}$  of 11.75 eV were used for calculating the loss function. Once a loss function is obtained, background is automatically calculated. The peak area of background-removed spectrum to be integrated is easily defined as a non-zero portion of the spectrum within the

neighborhood of the peak, hence there is no room for uncertainty how to set the extent of the peak, which the Shirley's method always has. The Tougaard's universal function [4] might essentially have worked as well, however, it is not tried here because the universal function gives much broader peaks that are difficult to define appropriate areas.

Fig.2 shows the same plot of the same data as Fig.1 using thus obtained loss function together with IMFP by Tanuma et al. [5] for background subtraction before peak area calculation. The least-squares fit gives  $a = 15.29$  and  $b = 0.221$ . The decrease of  $a$  is mainly ascribed to the decrease of deviation of Ag4d peak. The points seem to lie closer to the best-fit curve than in Fig.1. Especially the slope of Ag 4d is close to that of the best-fit curve. Sum of

deviation of all points from the best-fit curve is 0.1302. These results suggest the validity of using loss function for maintaining quantitative consistency in the case that the material is considered to be uniform.

In both cases, the expression (1) describes the tendency up to  $R \sim 300$ , beyond which another formula that falls more rapidly is necessary.

Fig.3 shows Ag 3d peaks for largest (187.85 eV) and smallest (2.95 eV) pass energies measured. It is clear that the background is properly removed irrespective of the actual pass energy, i.e. the particular spectrum resolution. This justifies the use of single loss function for all spectra. The loss function's independence from the resolution was already suggested in the earlier paper (Fig.7 of Ref.3).

Fig.4 shows comparison of two kinds of backgrounds for Ag 3d,  $E_{\text{pass}}=187.85$  eV in this report. The extent of Shirley background was set within a narrower region than that by loss function. The background by loss function shows that all the intensity including slight increase at the lower binding energy side of the peak should be evaluated.

It is noted, in the present plot, the

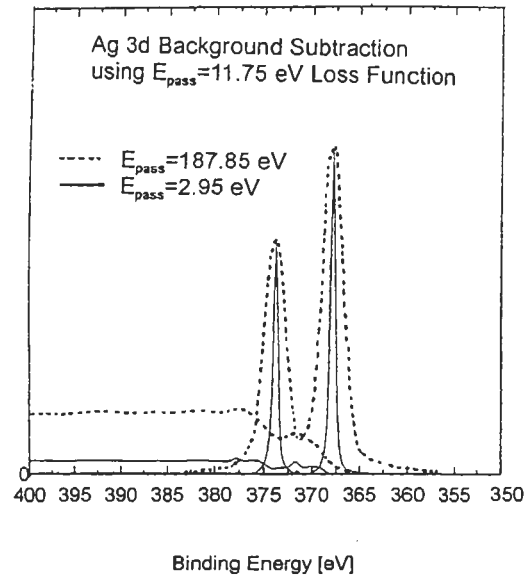


Fig.3 Ag3d peaks analyzed by single loss function.

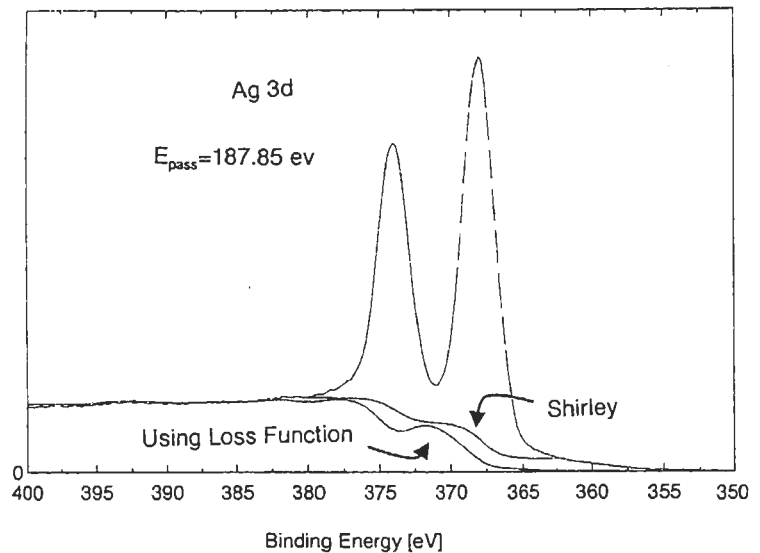


Fig.4 Shirley and loss function backgrounds.

points recorded at the largest pass energy (187.85 eV) are normalized to be 1 for convenience, leading to artifact data scatter that is mostly apparent in Ag4d. As mentioned before the slope of Ag4d is now close to that of best-fit curve. Ideally, all points should be normalized with respect to the (extrapolated) values at sufficiently small  $R$ , e.g.  $R = 1$ . This might shift the points downwards,

especially Ag4d, leading to further improvement.

#### Acknowledgment

I am grateful to Dr. A. Tanaka (ULVAC-PHI) for the detailed information of calibration procedure. I thank Dr. S. Ichimura and Dr. A. Kurokawa for stimulating and inspiring discussions. Also continuous encouragement by Dr. K. Arai and Dr. H. Okushi is gratefully acknowledged.

#### References

- [1] K. Berresheim, M. Mattern-Klosson and M. Wilmers, Fresenius J. Anal. Chem. 341(1/2), 121 (1991).
- [2] A. Tanaka, J. Surf. Analysis, 1, 189(1995)
- [3] M. Jo, Surf. Sci. 320, 191 (1994).
- [4] S. Tougaard, Surf. Interface Anal., 25, 137 (1997).
- [5] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, Surf. Interface Anal. 11, 577 (1988).

#### 査読者

田中彰博 (アルバックファイ)  
堂前和彦 (豊田中研)

#### 堂前

1. Shirleyバックグラウンド除去の手順を具体的に教えてください。(両端の設定方法、iterationの有無等)

著者：両端は目で見て直線からピークが立ち上がっているところを適当に決めました。変化量がバックグラウンドを引いて求めたピーク面積の1%以下になったとき収束したと判定しました。繰り返しは最大100回でストップするよ

うにしていますが、そこまで達したことはありませんでした。ルーチンは自家製です。

2. Tougaard形式によるバックグラウンド除去をする際には、事前に透過関数による補正をす  
るはずですが、今回の場合はどのようにして透  
過関数補正を行っているのでしょうか。

著者：損失関数はShirley法で求めた透過関数を用いてスペクトルを補正してから計算しました。Fig. 2はその損失関数を透過関数補正をしていないスペクトルに適用して、ピーク面積を求めています。計算する範囲はピーク近傍なので、透過関数は見かけ上一定とみなせ、補正をしたのと代わらない解析ができます。その結果として、求めた面積にはまだ透過関数の効果が含まれたままになっているので、あのようなプロットになる訳です。

3. 城さんの方法を用いても透過関数補正関数に対するプロットにばらつきがみられます(例えばRが10付近のCu2sやCu2p3)。このようなずれはピーク強度の求め方にまだ問題が残っているのか、それ以外に原因があるのか、いずれと考えられるのでしょうか。

著者：ばらつきのいくらかの部分は最後の方に書きましたが、1に規格化するところが、減速比の軸上ではピークによってバラバラであることによると思います。ただ、ご指摘のピークの振る舞い、特にCu2p3は明らかに平行移動しただけでは重なりませんから、正直言って、よく分かりません。まだ、まとまって話したことが無いのですが、損失関数が多少変わってもTougaardの式を使う限り、ピーク比はあまり変動しないような印象があります。減速比以外の効果も実際にはあるのではないかと感じます。

4. 同一ピークに対してのShirley法と城さんの方法で求めたバックグラウンドを示してもらえると、その違いが明確になっていいと思います。

著者：Fig.4 を加えました。一般に、本方法（Tougaard 法でも）ではバックグラウンドはShirley 法よりも立ち上がりが遅く、したがって、Shirley 法で決めた線よりも下に来ます。しかし、このことよりも、ピークの積分範囲を与える系統的な指針がShirley 法では無いことの方がばらつきには効いていると思われる。

田中

内容は、JSAに掲載する内容として、適切であると思います。

全体的な感想ですが、Shirleyの方法が推定するbackgroundがピーク付近を強調しすぎているのが発現したのか、それともエネルギー範囲を狭くとりすぎているのか、定量的には後者の影響の方が大きいと思いますが、論理的には両方効いていると考えています。

著者：損失関数を用いた結果を見ますと、ピークの高運動エネルギー側の始まりは、水平なバックグラウンドがわずかに立ち上がったところと認識され、この位置は分解能が低い場合にはピーク位置からかなり遠いところになります。そのため、本方法に比べ、Shirley 法ではエネルギー範囲をかなり狭く取る傾向にあると思われます。狭いなら狭いなりに、その範囲を各スペクトルについて系統的に決められればよいのですが、それが難しいことがばらつきの大きな原因となっていると思われます。

以下、細かい点ですが、述べさせていただこうと思います。

(1) abstractの第一文

needsですと、必須に近い意味になってはしまいませんか？ 「他の方法でも出来るのですが、Berresheimの方法のように自己完結的な方法を用いてもできる」という位置づけだと思います。自己完結的な方法でtransmission function correctionが可能ですから、correctionを施した後のスペクトルは、適切な励起X線と分光器の方位関係に対してtransmission=constに相当するスペクトル（標準スペクトル）を測定することが可能であることを意味しています。自己完結だけであれば、ピーク面積の比率が正しく保たれていることを保証します。更にいわゆるゴミ信号が十分に少なれば、補正誤差が較正関数を求める際のstandard deviationで表される相対誤差の範囲での標準スペクトルを与えることになると思います。

著者：ご指摘に従い修正しました。

第一ページ本文左カラム

(2) For PHI instrument,  $E_{pass} = \dots \rightarrow$  最近の装置に共通の値ではありますが、以前の装置では異なった値を用いておりましたので、ここではお使いになったModelを記述しておいていただきたく思います。城さんがユーザーであることから、すべての機種を記入する必要はなく、お使いの装置についてだけ記述すれば十分であるとおもいます。ちなみにこのPass Energyを使っている装置は、5600, 5700, 5800, 1600, Quantum 2000などです。これらの中で、1600が前三つとどう違うかと申しますと、投射レンズに若干の違いがあり機能を限定しています。

著者：ご指摘に従い修正しました。

(3) 番号を着けた手順の内、(1)～(2)が

K.Berresheim, M.Mattern-Klosson, and

M.Wilmers, Fresenius J. Anal. Chem. 341(1/2), 121-124 (1991): "A Standard Form of Spectra for Quantitative ESCA-Analysis"による手続きです。このRetard RatioとTransmissionに基づく関数を作成する部分が彼らの主張したところで、本質的な意義は、規格化されたPeak\_Area/Pass\_Energyという関数がtransmissionそのものだということを主張してはいませんが、この値を使ったということだと思います。

(4) Normalize the series thus obtainedという(3)の文

この内容は、第3ページで断ってはありますが、ここでは「簡便のために」というような意味の言葉を入れておくと、最後に断つてある意味が分かりやすくなると思います。

著者：ご指摘に従い修正しました。

(5) sum of squared deviation

確かに総和でも良いのですが、統計的な意味のある分散を用いて表現するのはいかがでしょうか？ そうすれば、variance(mean square deviation) が使えます。それだけでなく、コメントの(1)で述べた相対誤差と関係しますので、その意味でも具合が良いと思います。第一ページ右カラムの終わり付近から第二ページの右カラム終わり付近まで最初に求めたsum of squared deviationが0.154であり、次に求めた同じ関数は0.130でした。このvarianceの変化には重要な意味があると思います。この系の場合には、統計的変動の他に系統的な誤差が混じっており、系統的な誤差の分の原因の一つだけが減ったことによってこの減少が発現したわけですから、見かけではわずか16%ほどしか減少していませんが、その見かけよりも効果的であるように感じます。 $0.130^{0.5}=0.36$ ,  $0.024^{0.5}=0.15$

ですから、この系統誤差の大きさはそれ以外の分の43%に登っています。

著者：Shirley法によるCu2s peak( $E_{pass}=117.5$  eV)の強度ですが、さらに検討したところ、当初の見積もりのずれは大きすぎることが分かりました。あらためて求めたsum of squared deviationは0.1399でした。best-fitカーブからの偏差の分散を求めてみましたが、Rが大きいところでは値自身が小さいため、Fig.1 &2で分かるような差は出ませんでした。そこで、もとのままの記述とさせていただきます。

(6) 第三ページ左カラム

This justifies the use of single loss function for all spectra.という文は、規定範囲が広すぎると思います。single loss functionで説明が出来るのは、uniform materialだけではないでしょうか。表面に汚染が乗っているように層構造が出来ている場合には、下地側で使われるべきloss functionと表面層で使われるべきloss functionは別のものであるべきと考えます。この点からは文の最後に、of uniform material(s)を着けるべきと思います。単数がよいのか複数がよいのかは、下の基準に従って推敲願いたく思います。

著者：おっしゃるとおりですのでその旨の記述を加えました。