

オージェ電子分光における波形情報の正確さ —特に変調電圧の影響について—

An Accuracy of Waveform informations of AES
—Especially, the effect of modulation amplitude—

田中彰博*・本間禎一*
Akihiro TANAKA and Teichi HOMMA

1. はじめに

本所に表層構造解析装置として、オージェ電子分光装置が昨年設置された。これの概要については、すでに報告されている。¹⁾オージェ電子分光法では、変調をかけて波形情報を測定しているが、信頼できる情報を得るためには種々の制約がある。ここでは装置の特性も含めて、正確な情報を得ることを目的として行った調査結果について報告し、合わせて、これから本装置を用いて実験を行う際の参考に供することとした。

2. オージェ電子の測定について

用いた電子分光系は、分解能0.5%のCMAによって、いる。このCMAの基本的な仕様を表1に示す。

ところで、CMAを通過してくる電子のエネルギー分布を $N_{(1)}^g(E)$ 、試料から発生している電子のエネルギー分布を $N(E)$ とすれば

$$M_{(1)}(E) = \int_{E-\Delta E}^{E+\Delta E} N(\epsilon) f_E(\epsilon) d\epsilon$$

で表される。ここで $f_E(\epsilon)$ は、CMAをエネルギー E の電子が通過するよう設定したときの E 近傍での通過確率である。さらにこれが電子増倍管で増幅されるが、この増幅率が E に依存する²⁾ $G(E)$ であるために、測定にかかる電流のエネルギー分布 $N^g(E)$ は

$$N^g(E) = \int_{E-\Delta E}^{E+\Delta E} N(\epsilon) f_E(\epsilon) G(\epsilon) d\epsilon \quad (1)$$

で表される。平均値の定理から $E-\Delta E \leq E' \leq E+\Delta E$ のある E' に対して

$$N_{(1)}^g(E) = N(E') f_E(E') G(E') (2 \cdot \Delta E)$$

$f_E(\epsilon)$ 、 $G(\epsilon)$ がそれぞれ一定値 f 、 G に近い E の範囲では

$$N_{(1)}^g(E) \approx \frac{fG}{100} EN(E) \quad (2)$$

が成立する。このときに上式を $N(E)$ とする。

表1 本所表層構造解析装置におけるCMA仕様

円筒鏡一段型 エネルギー分析器		
分解能 $\Delta E/E=0.005$		
電子増倍管 チャンネルトロン		
エネルギー掃引範囲 0 ~ -3000 eV		
変調周波数 16.7 kHz		
変調電圧 (1980 4月現在)		試料に対する位置調整 高さを合わせたAgを試料として、これの351eV、356eVの2つのピーク分離が最良になる位置。
表示	測定値	
0.5	0.9	
1	1.7 ₅	
2	3.4	
5	8.7	
10	11.0	
20	19.5	
[V _{P-P}]	[V _{P-P}]	[eV _{P-P}]

* 東京大学生産技術研究所 第1部

実際の測定においては、変調をかけて dN/dE の形でピークの検出を行っている。

3. 変調法によるスペクトルの測定

電子のエネルギー分布を測定するに当たっては、CMAに交流を重畳して変調する。そして、ロックインアンプをこれに同調し、微分することによってピークの形状をきわ立たせ S/N 良くスペクトルを得ることが行われている。このようにして得たスペクトルを $dN_m(E)/dE$ とする。スペクトルの解釈に対しては、 $dN/dE \approx dN_m/dE$ を通常は仮定して行っているが、この点について検討してみる。

変調振幅を m [eV]、変調周波数を ν [Hz] とする。 $m \cos \omega t$ ($\omega = 2\pi\nu$) に対して $N(E)$ をテイラー展開して

$$N(E + m \cos \omega t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{N^{(2n)}(E)}{n!} m^n \cos^n \omega t \quad (3)$$

時間 t の関数 $f(t)$ に対して、 ν Hz に同期した成分の振幅を $F_\nu[f(t)]$ と表すと、ロックインアンプからの出力 dN_m/dE は、ある定数 K に対して次のように表される。

$$\frac{dN_m(E)}{dE} = K \cdot F_\nu[N(E + m \cos \omega t)]$$

一般に

$$\cos^{2n} \theta = \frac{1}{2^{2n-1}} \left[\sum_{r=0}^{n-1} \binom{2n}{r} \cos 2(n-r)\theta + \frac{1}{2} \binom{2n}{n} \right]$$

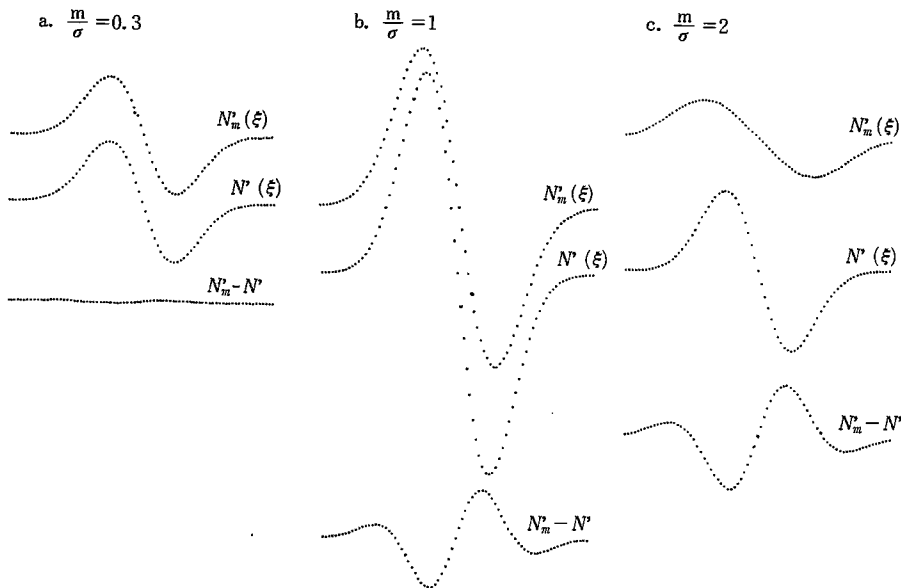


図2 $N(\xi) = \exp(-\xi^2/2)$ を仮定したときの変調に基づく波形変化

$$\cos^{2n+1} \theta = \frac{1}{2^{2n}} \sum_{r=0}^n \binom{2n+1}{r} \cos(2n-2r+1)\theta$$

したがって $F_\nu[N(E + m \cos \omega t)]$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^{2n}} \cdot \frac{m^{2n+1}}{n!(n+1)!} N^{(2n+1)}(E) \quad (4)$$

図1に定める $\Delta E_{p-p} = 2\sigma$ とし、 $E/\sigma = \xi$ とすれば $F_\nu[N(E + m \cos \omega t)]$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^{2n}} \cdot \frac{1}{n!(n+1)!} \left(\frac{m}{\sigma}\right)^{2n+1} N^{(2n+1)}(\xi) \quad (4)'$$

したがって、 m が十分に小さければ

$$F_\nu[N(E + m \cos \omega t)] \approx \left(\frac{m}{\sigma}\right) N'(\xi) \quad (5)$$

が成立する。しかし、 m が大きくなるに従って無限級数の第2項以下の寄与が大きくなってくる。この様子をガウス分布を仮定し $N(\xi) = \exp(-\xi^2/2)$ に対し検討する。

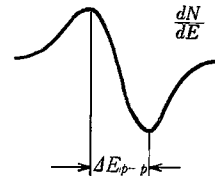


図1 ΔE_{p-p} の定義
特に $m/\sigma = 0.3$ のとき $\Delta E_{p-p} = \Delta E_1$

研究速報

このときには $\sigma=1$ であり、これに対して変調振幅 m を変えたときの波形への影響を図2に示す。

図2から、 $m/\sigma=0.3$ では、ほぼ N_m' が N' を再現しているのに対して $m/\sigma=1$ では誤差の項 ($N_m' - N'$) がかなり大きくなり、 $m/\sigma=2$ となると、誤差の項は N_m' と同程度になっていることが判る。

4. 計算と実測スペクトルとの対応

図3に、パラメーター m/σ を計算と対応させた実際のピーク (OK_{L2L2} 510 eV) を示す。この結果から表2を得る。表中の ΔE_{p-p} はスペクトルの山と谷のエネルギー差である(図1参照)。ガウス分布を仮定した際の計算による結果を表3に示した。 $m/\sigma=2.7$ の場合は、(4)' の級数の収束が遅いために、 $m/\sigma=2$ として計算を行った。 $m/\sigma=1.1$ では良い一致を示し、 $m/\sigma=2, 2.7$ では傾向として一致を示している。

ガウス分布およびローレンツ分布について、変調に対するピーク幅、ピーク高さの関係は以下の如くである。ピーク幅は、 m に対して $m/\sigma < 2$ ではゆっくりと、 $m/\sigma > 2$ では直線的に増加する。またピーク高さは、 m の増加に対して飽和する傾向を見せる。³⁾

5. 測定についての検討

通常CMA変調電圧 m は「10 V_{p-p} までは、ほぼピーク高に比例する⁴⁾」関係にあるので、ピーク高が増す³⁾よ

表2 変調電圧を変えたときの酸素 KL_2L_2 オージェピークの幅 ($\Delta E_{p-p}=2\sigma$) の変化

m/σ	ΔE_{p-p}	$\Delta E_{p-p}/\Delta E_1$
0.3	4.6[eV]	1.00
1.1	5.1	1.1 ₁
2.7	8.3	1.8 ₀

表3 ピークの形としてガウス分布を仮定したときの 変調電圧による ΔE_{p-p} の変化

m/σ	ΔE_{p-p}	$\Delta E_{p-p}/\Delta E_1$
0.3	2.02 σ	1.00
1.1	2.28 σ	1.1 ₁
2.0	3.30 σ	1.6 ₃

うに相対的に大きな変調電圧を用いることがある。しかし、大きな変調電圧は、図2や図3に示されるような幅の広がりをもたらす。そこで、測定にあたりこのような影響の少ない範囲について検討する。

図4は Ar イオンでエッチングされた後、真空中に放置され、酸素が吸着した Fe-18Cr 合金表面からのスペクトルである。変調電圧が変えてあり、順に 5.3 eV $_{p-p}$,

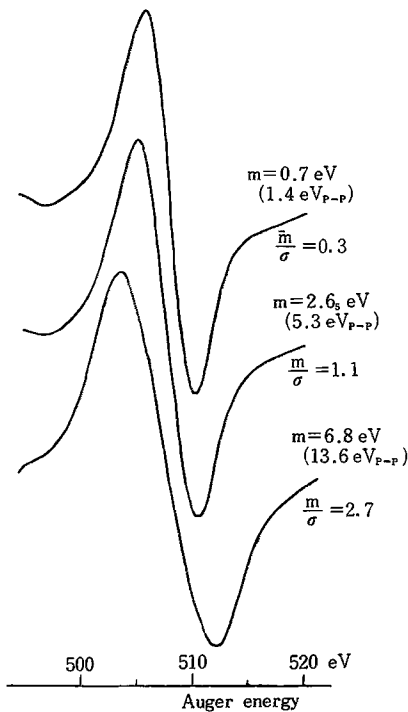


図3 変調電圧の変化による酸素 KL_2L_2 オージェピークの形態変化

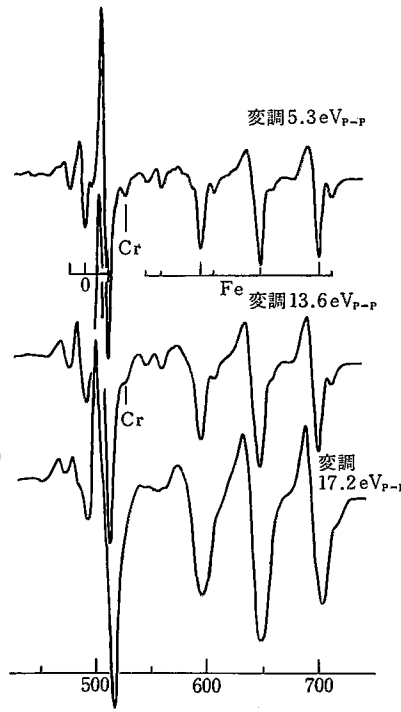


図4 Fe-18Cr を Ar エッチングした後に、一晚放置したオージェスペクトル

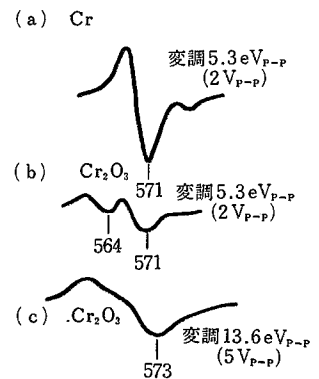


図5 Cr および Cr_2O_3 からの $N_m'(E)$

13.6 eV_{p-p}, 17.2 eV_{p-p} である。この図では、5.3 eV_{p-p} の変調ならば O, Cr, Fe の3成分とも検出できているが、13.6 eV_{p-p}, 17.2 eV_{p-p} では Cr の定量,さらには検出さえ困難の伴うことが見てとれる。

この系での Fe については、653 eV, 705 eV の2つのピークの強度比⁵⁾やバックグラウンドに対する上下比⁶⁾により酸化物か金属状態かの判別が可能である。この系の場合には困難であるが, Cr の 571 eV のピークが観察可能ならば, 図 5 a, b に見るように Cr のピークの形状にも特徴がある。しかし酸化物からのピークを変調 13.6 eV_{p-p} (表示 5 V_{p-p}) で測定すると, 図 5 c となった図 5 b と比較して幅が広がり, これに伴いピーク位置も 2 eV シフトする。さらに, 564 eV, 571 eV の2つのピークが重なり, ほとんど1つのピークになったように見える。

したがって, ピークの形状変化の情報を得る際には, 変調は大き過ぎてはならないことがわかる。

6. 考 察

ここで方程式 (4)' に立ちかえり, 変調に応じてどの程度歪みが入るかを検討してみる。

ピーク幅を広げてゆく $N^{(2n+1)}$ 項の寄与を各項の最大の絶対値で評価すると図 6 が得られる。ここでは $m/\sigma = 0.3, 0.5, 1.0, 2.0, 2.7, 3.0$ に対して示した。図 6 から $m/\sigma \geq 2$ では, 真の微分の項である D^1 の項よりも, 歪みの項である D^3 以後の項による寄与の大きいことが判る。 $m/\sigma = 3$ に至っては D^1 から D^{15} までの8項中で D^1 が最小になっている。

以上のことから, 目的によっても異なるが, $m/\sigma > 2$ とするのは適当でないことが多く, 形状を再現するためには, 観測する範囲のすべてのピークに対して $m/\sigma \leq 1$ とすることが望ましい。詳細な波形情報が必要な場合にはその程度に応じてさらに小さな m/σ が必要になる。

7. 結 び

以上のことから, オージェ電子分光法を用いて正確で定量的な情報を得るためには, 基本的な問題として次のような事柄が挙げられる。

- i) 特に微量分析に際しては, 小さなピークを検出せねばならない。このため, 分解能を保証しつつ感度を上げるよう工夫せねばならない。この意味で被測定物のスペクトルを, ある程度あらかじめ知っておく必要がある。
- ii) 電子増倍管の利得 $G(E)$ は, E に関してできる

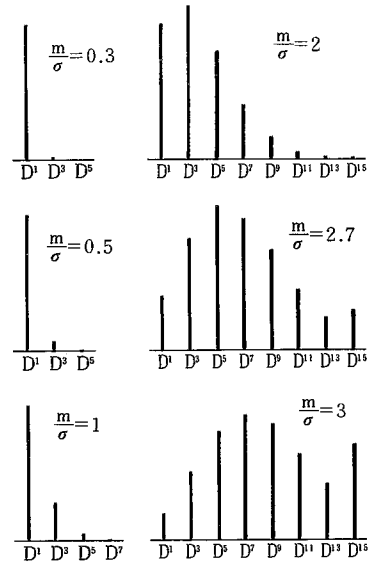


図6 微分階数に対する歪み項の寄与 $N^{(n)}$ に対して D^n が対応している。

限り平坦になっていることが望ましい。測定に当たっては $G(E)$ の平坦な所ほど適切である。

- iii) 変調については, $m/\sigma < 1$ が1つの目安になると考えられる。これは酸素を含んだ系では, およそ 5 eV 程度であることが多い。 σ の値については, 標準スペクトル集^{3),4)}等を参照すればよいであろう。

謝 辞

本報告を書くにあたり資料をお送りいただいた小野雅敏氏, 快く試料を提供して下さった石黒勝彦氏, さらに原稿の表現に対してご助言をいただいた辻 泰教授に心からお礼を申し上げます。

(1980年6月30日受理)

参 考 文 献

- 1) 松永正久: 生産研究, 31 (1979) 643
- 2) PHI 社: Handbook of Auger Electron Spectroscopy
- 3) 小野雅敏: 電子技術総合研究所報告第 759 号 (1976) pp30-34
- 4) 日電パリアン株式会社: Auger Electron Spectra Catalogue
- 5) 石黒勝彦: 昭和 54 年金属学会秋期大会予稿 p. 116
- 6) 石黒勝彦: 昭和 54 年金属学会春期大会予稿 p. 154