

市販ソフトを用いた非対称 XPS スペクトルの波形分離

團野 哲也*, 塩沢 一成**

*高知女子大学家政学部, 〒780 高知市永国寺町5番地15号

**株式会社 サン分析センター材料物性研究部, 〒299-02 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32

DOS ベースの市販カーブフィッティングソフトウェア PeakFit™を用いて, XPS スペクトルの波形分離を試みた. ガウス-ローレンツ複合関数に非対称項を導入して, Pt 清浄表面より得られ得た 4f スペクトルについて解析した. Pt4f のような非対称性ピークもこの関数形で良く表される事が分かった. また解析時間に関しても, 実用的なレベルであった. ただしパスエネルギーの大きい分析条件下ではスペクトルがより対称的に変化することがわかった.

1. はじめに

金属の XPS において非対称なスペクトル形状は, 光電子放出後のホールと伝導電子の相互作用の理論から,

$$Y(\varepsilon) = \frac{\Gamma(1-\alpha)}{(\varepsilon^2 + \gamma^2)^{(1-\alpha)/2}} \cos\left\{\frac{\pi\alpha}{2} + \theta(\varepsilon)\right\} \quad (1)$$

$$\theta(\varepsilon) = (1-\alpha) \tan^{-1}(\varepsilon/\gamma) \quad (2)$$

ここに ε はスペクトルのピーク位置から測った相対エネルギー, α はホールが形成するポテンシャルから伝導電子が散乱される際の位相シフト量, Γ () はガンマ関数, γ はホールが電子を捕獲して消滅する際のライフタイムである. Doniac-Sunjic (D-S) 関数 (1), (2) 式により記述される¹⁾. D-S 関数は Pt4f 準位のようなフェルミ面近傍の d-電子の挙動による高結合エネルギー側のテーリングを良く説明する. しかしながら実際の装置から出力されるスペクトルには装置関数がコンボリューションされているなど, D-S 関数を直接適用するには必要なパラメータの最適化には手間がかかる.

一方において日常的分析業務では, 非対称スペクトルを含めて実用的な立場で XPS スペクトルの波形分離を行いたいと云う要求がある.

小島等は Ansell の提案したガウス-ローレンツ複合(G-L)関数(3)に, 1 個の非対称パラメータ ((4)式中の α) を導入して, XPS の非対称ピークの波形分離に成功している²⁾.

$$f(x) = \frac{\text{Peak height}}{\left\{1 + \frac{4M(x-x_0)^2}{\Gamma^2}\right\} \exp\left\{(1-M)4 \frac{[\ln(2)(x-x_0)^2]}{\Gamma^2}\right\}} \quad (3)$$

$$(x-x_0) \longrightarrow (x-x_0) / \{1 + \alpha(x-x_0)/\Gamma\} \quad (4)$$

ここに M はガウス-ローレンツ複合関数中のローレンツの比率, Γ はピークの幅に対応した値, x_0 はピーク位置である. 我々は既に共鳴ラマン散乱の研究において, DOS ベースの市販波形分離ソフトウェア PeakFit™(Jandel Scientific 社製) が G-L 関数の解析に効果的に適用できることを見出している³⁾.

この報告では小島等の取扱い (すなはち (3), (4) 式) をソフトウェアにユーザー定義関数として組み込み, 本ソフトウェア PeakFit™ が XPS 非対称スペクトルの解析に適応できるどうかを検討した.

2. ソフトウェアの概要

PeakFit™ の詳細な機能等はメーカーのカタログ⁴⁾に譲るが, プログラムは PC/AT 上の MS-DOS(PC-DOS)英語モードで動作する. (日本語 Windows3.1 上でも PIF ファイルを編集すれば動作可能). カーブフィットには Marquardt-Levenberg アルゴリズムを採用している. 本報告の検討において重要であったプログラムの機能は以下の 2 点であった:

- (1) ユーザー関数が指定可能.

ユーザー関数には最大5個のパラメータまでが導入できる。(3),(4)式が導入可能)

(2) バイナリーファイルの読み込みが可能

本報告の作業当時は Compro2.X(DOSバージョン)であったために、Compro上でバックグラウンドを差し引いたテンポラリーファイルはバイナリーであった。そこで変数の番地と型式を指定することで、バイナリーファイルを読み込める機能が役に立った。

3. 分析・解析手順

3. 1. 分析

試料はPtの清浄表面とした。清浄表面は常法に従いアルゴンスパッタにより得た。XPS装置はISS-X-Probe(単色化AlK_α)を用いた。測定したスペクトルはPt4f(4f5/2, 4f7/2)である。分析条件として、X線直径を0.6,0.3,0.15mmとし、さらにパスエネルギー(以下P.E.)を150,100,50,25eVとして、計12スペクトルを測定した。スペクトル例を図1に示す。

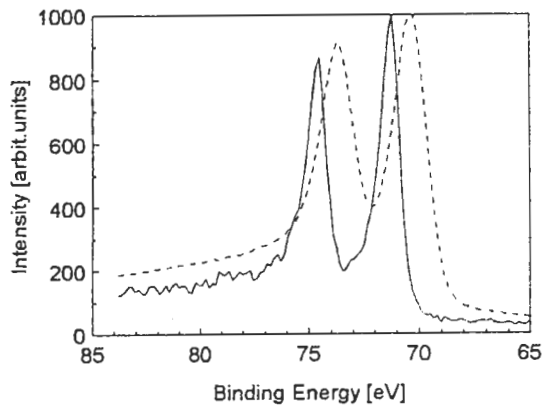


図1 Pt4fのXPSスペクトル。実線：X線径0.15mm, P.E.=25 eV; 破線：同0.6mm, 150eV。強度は0-1000で規格化済み

3. 2. 解析

スペクトルはNPLファイルに変換した後、Compro2.3.上でShirley型のバックグラウンドを差し引いた。この時点でファイルはバイナリーになるので、

PeakFit™の読み込み機能を用いてデータを読み込んだ。波形分離には(3),(4)式を用い、4f7/2,4f5/2それぞれについて何ら制約を加えずに2個のピークとしてフィッティングを行った。データ処理時間は1スペクトル(データ数128点)あたりNPLファイル変換から、フィッティング結果の打ち出しまで約20分、カーブフィッティング正味の計算時間は約1分間であった。PeakFit™によるフィッティング後の出力結果の一例を図2に示す。

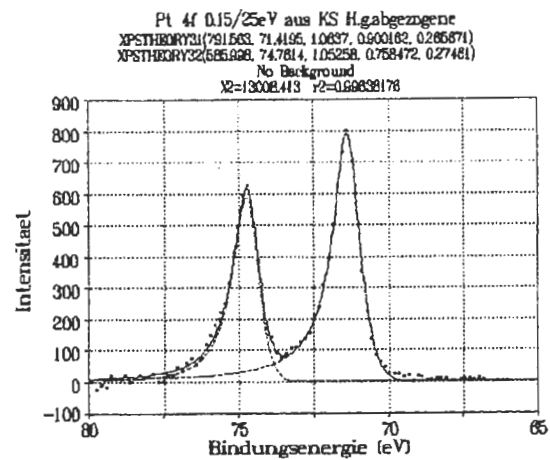


図2 PeakFit™出力例

4. 結果と考察

表Iに各条件で測定したスペクトルの波形分離後のパラメータを示す。また表Iの右2列には、4f5/2と7/2のピーク位置の間隔(Δ 5-7), 4f7/2と4f5/2のピーク高さの比(I7/I5)を示す。以下各パラメータについて検討する。

4. 1. ピーク位置,ピーク間隔

4f5/2, 4f7/2ともピーク位置はP.E.の増加にしたがって低結合エネルギー側にシフトした。そのシフト量は約0.9eV(P.E.25→150eV)であった。一方X線径にはほとんど依存しなかった。

2ピーク間の距離 Δ 5-7は3.33~3.37eVでパラメ

表 IPt4f 非対称 XPS スペクトルの波形分離結果

X-ray Dia. [mm]	P.E.[eV]	4f 7/2					4f 5/2					$\Delta 5-7$ [eV]	I7/I5
		Peak[eV]	Height	FWHM[eV]	Lorentz	Asymm.	Peak[eV]	Height	FWHM[eV]	Lorentz	Asymm.		
0.60	150	70.51	112167	1.77	0.59	0.13	73.84	89966	1.77	0.85	0.18	3.33	1.25
	100	70.88	67272	1.51	0.84	0.23	74.23	49332	1.50	0.73	0.25	3.35	1.36
	50	71.21	23753	1.26	0.88	0.25	74.57	17458	1.28	0.76	0.26	3.36	1.36
	25	71.42	4885	1.20	0.86	0.26	74.78	3586	1.21	0.79	0.26	3.36	1.36
0.30	150	70.53	81807	1.68	0.60	0.08	73.86	66637	1.80	0.92	0.12	3.33	1.23
	100	70.88	49543	1.43	0.87	0.22	74.22	36601	1.43	0.77	0.25	3.34	1.35
	50	71.22	18065	1.16	0.90	0.26	74.58	13330	1.16	0.82	0.25	3.36	1.36
	25	71.43	3557	1.11	0.89	0.27	74.79	2636	1.11	0.78	0.25	3.37	1.35
0.15	150	70.47	17754	1.60	0.40	0.05	73.84	15266	1.77	0.99	0.00	3.36	1.16
	100	70.83	11329	1.37	0.92	0.23	74.18	8237	1.37	0.76	0.24	3.35	1.38
	50	71.19	4108	1.12	0.91	0.25	74.55	3074	1.11	0.81	0.22	3.36	1.34
	25	71.42	792	1.06	0.90	0.27	74.76	586	1.04	0.76	0.27	3.34	1.35

一タ依存性は特に見られなかった。

4. 2. 4f7/2 と 4f5/2 のピーク強度比 (I7/I5)

I7/I5 はいずれの X 線径においても P.E.=150eV の場合のみ 1.25 と低い値を示すが、P.E.=100 以下では 1.34~1.38 を示した。この値はスピン軌道分離による終状態の縮重度からから予想される理論値 4/3 と 4% 程度の範囲で一致していた。

P.E.=150eV の場合に I7/I5 が小さくなるのは：

- (1) 図 1 に示すように P.E. が 150 では他に比べて高結合エネルギー側のテーリングが顕著である。
- (2) このため Shirley 型のバックグラウンドを差し引く際の、高結合エネルギー側の終端の決定により、バックグラウンド成分がピークに残ってしまう。

等の理由により 4f5/2 ピークが過大に見積もられてしまうためではないかと考えられる。

4. 3. ピーク幅 (FWHM)

ピーク幅は X 線径、P.E. の両方に依存し、X 線径、P.E. の増加に伴って広がった。

4. 4. ローレンツ分率

G-L 複合関数では、P.E.=150eV とその他で結果が大きく異なった。

先ず P.E.=100eV 以下では 4f7/2 において特に、X 線径の増加に伴ってローレンツ分率は小さくなる傾

向があった。また 4f7/2 の方が 4f5/2 に比べてローレンツ分率が高かった。この結果は小島等が行った制約のないフィッティングの結果と一致している²⁾。

一方 P.E.=150eV においては 4f7/2 ではローレンツ分率が極端に減少し、逆に 4f5/2 ではローレンツ分率が増加している。このうち 4f5/2 のローレンツ率の増加については上記 4. 2. で考察したバックグラウンド成分のピークへの混入により裾野が広がることと対応している。

4. 5. 非対称パラメータ (Assym.)

Assym. は P.E.=150eV とそれ以下で結果が大きく異なっていた。P.E.=150eV では非対称性は小さい。P.E.=100eV 以下では Assym. は 0.22~0.27 の範囲で、この結果も小島等の結果に良く一致していた。²⁾

P.E.=150eV でスペクトルが対称に近くなるのは、この領域で装置関数などの影響が強くなるためと考えられる。

5. まとめ

以上の結果から、PeakFit™ を用いた XPS の非対称スペクトルの波形分離は、分析時の P.E. があまり大きくない領域では、過去の文献の結果とも良く一致した結果が得られた。また実用的な見地から処理スピードも充分と考えられる。従って与えられたデータを解析するという見地からは、小島等の取扱い、

すなはち(3), (4)式を, 市販のソフトウェアに組み込んで波形分離することが可能であると思われる。しかしながら, 分析条件によっては(例えば本報告におけるP.E.の大きいところでの分析)スペクトル形状は非対称形から外れてしまうことがある。この事は未知試料でスペクトルが対称か非対称か不明な場合には, 分析条件で結論が変わってしまうという危険性を示唆している。従って未知試料においてスペクトル形状の対称性を論じる場合には, 幾つかの分析パラメータに着目して, 同一試料についてのパラメータ依存性を検討した上で判断するべきだろう。

謝辞

本稿をまとめるに当たり御助言いただいた, 金属材料研究所福島 整氏はじめ, 第3回表面研究会(1995年11月16,17日於桐生市)参加の皆様には感謝いたします。

[文献]

- 1)S.Doniach, M. _unjic', *J.Physics C Solid State Physics*, 3(2), 285(1970).
- 2)小島, 福本, 倉橋, 分析, 35, T-96(1986).
- 3)T.Danno, J.Kastner, H.Kuzmany, *Synthetic Metals*, 58, 257(1983).
- 4)PeakFit™, Peak analysis software, Jandel Scientific Software, Schimmelbruchstraße 25, D-40699 Erkrath, BRD

Characterization of Asymmetrical XPS spectrum by means of peak analysis software "PeakFit™"

T. Danno* and K. Shiozawa**

* Department of Home Economics, Kochi Women's University, 5/15 Eikokuji-cho, Kochi 780, JAPAN

** SAN Analysis & Consulting Service Co. Ltd., 580/32 Nagaura, Sodegaura, Chiba 299-02, JAPAN

Abstract

XPS spectra were characterised using a peak analysis software "PeakFit™" produced by JandelScientific Software. An Asymmetrical parameter was introduced into the Gauß-Lorenz(G-L) complexd function. Pt4f spectra measured under various conditions were analysed with this modified G-L function. The asymmetrical Pt4f spectra were well expressed with this function, except the spectrum measured under a large pass energy condition, which showed the more symmetrical line shape.

質疑応答

査読者 : 吉武 (金材研)

質問: 1. XPSのスペクトル形状は光電子放出の理論からD-S関数形になるのですか? AESは内殻ホール状態の緩和に関与するレベルの様々な振動モードが、放出される電子のエネルギー分布に影響を与え、理論からD-S関数形になると教科書で読んだことはありますが、それとも非弾性散乱の形を取り込むとD-S関数形になるということでしょうか?

回答: 文献[1]の要旨には、非対称なスペクトル形状は、光電子放出によって生成したホールと、金属の伝導電子との多電子相互作用の結果であるとのべられています。また教科書(表面分析上巻,ブリッグス,シーア編,合志,志水監訳,アグネ承風社,(1990),134頁)にも、金属のフェルミエネルギーの上に連続的に空いた1電子準位が内核電子放出後、シャイクアップ型の遷移を起こし、サテライトの代わりに低運動エネルギー側に裾を引く。と説明されています。これらの説明はご指摘いただいた、内核ホールの緩和が電子のエネルギー分布に与える影響と同じであると伺います。

D-Sの関数形の導出に当って、非弾性散乱の形は取り込まれていないと理解しています。

以上のように考えておりますが、D-S式が光電子放出そのものから導出される訳ではないので、初稿の表現は正確さを欠いています。従って、改訂稿では該当部分を修正致します。

質問: 2. 1. と関連しますが、用いられている数式には各変数の意味を加えていただければと思います。そうすると、どのような影響を考慮しているのか、数式からだいたい推測できるのですが。(原稿に字数制限があるのならば致し方ないかもしれませんが)

回答: 御指摘の通りに(1)~(4)式の各変数の意味を本文に付記致します。

質問: 3. 'PeakFit'はガウス-ローレンツ複合関数フィットする場合に(3)式をユーザー関数として設定するのですか? それで今回、(4)式を含めた形でユーザー関数として設定して解析したという事ですか? 話題の主眼が、「小島氏らの解析方法は市販の'PeakFit'を用いて簡単に解析できますよ」という情報提供なのでしょうか、それとも「非対称G-L波形分離を用いる際の問題点とその適用範囲の検討」なのでしょうか?

回答: 御指摘の通りに今回は(4)式を含めてユーザー関数として設定致しました。

本稿では"非対称項を含めたG-L関数(小島氏等の取扱い)による波形分離がPeakFitを用いて、実用的な手間と計算時間で出来ること"を主眼としています。今回得られた12種類のスペクトルはいずれも分離可能でしたので、その意味では波形分離を行う際の適応範囲には制約はつきませんでした。ただし解析より以前の分析(スペクトル測定)において、分析条件によっては非対称スペクトルが対称スペクトルに"化けて"しまう事がわかりました(パスエネルギーの大きい所での分析結果)。この結果はバックグラウンドの除去法など、波形分離の手順に問題が全くない訳ではありませんが、本文の図1にも見られるように、元のスペクトルがかなり形を変えているので、分析時の問題として重要だろうと考えています。

今回はPr4fという、一応理論からは非対称であると考えられている既知の試料を測定、解析したので、対称スペクトルは"おかしい"と思う訳です。一方未知試料でスペクトルが対称か非対称か不明な場合には、今回のように分析条件で結論が変わってしまうことも有り得るので、分析する際の条件設定が重要になってくるのだと考えています。