

論文紹介

本号では「論文紹介」という分類を本誌にもうけていただき、「X線光電子分光法におけるエネルギー軸校正」に関する論文を皆さんにご紹介させていただこうと思います。

表面分析研究会では、データベース委員会によるXPS, AESのスペクトル収集、材料 別分科会各グループにおけるスペクトルを比較しての測定上の問題点の解決、等が進められています。その活動で異なる機関、装置で測定されたスペクトルを共通の土俵で議論する際に常に問題となるのは、横（エネルギー）軸と縦（強度）軸が特定の方法で校正されているか否かということです。現在、3機関が参加して標準金属材料（金、銀、銅）による校正方法の検討を進めていますが、容易には回答を提示できない状況となっています。そのような状況の中で、米国NISTのPowell博士がXPSのエネルギー軸校正方法に関する論文を昨年（1995年）発表しました。私たちは先人の業績を踏まえた上で自分たちの活動を発展させなければならないことは当然で、本論文の内容を私自身が理解しておかなければなりません。そこで興味をもつ会員の方と氏の論文を参考に議論を行いたいと考えております。

原題は"Energy Calibration of X-ray Photoelectron Spectrometers: Results of an Interlaboratory Comparison to Evaluate a Proposed Calibration Procedure"であり、米国NISTのC. J. Powell博士が書かれ、Surface and Interface Analysis, 23, 121-132 (1995)に掲載されたものです。本研究会のできるだけ多くの方のご意見を

参考にするためには、できれば邦訳してJSAに掲載し会員の皆さんに読んでいただき、広く議論を行った方がよさそうだと感じました。そこでPowell氏に邦訳およびJSAへの掲載をお願いしたところ、快諾いただき本掲載にいたったわけです。訳者は、堂前（株）豊田中央研究所と鈴木（NITT境界領域研究所）が担当いたしました。

訳者である我々は電子分光装置のユーザーであり、「装置の設計や構造」さらには「校正におけるこれまでの（世界的な）経緯」等には決して詳しいわけではありません。本論文を邦訳することで我々自身が理解できていない点がクリアにでき、我々の活動にフィードバックすることを目的の一つと考えております。ですので、適切な邦訳が出来ない場合は、原文の単語を併せて示しておくようにさせていただきます。また、英語力の拙い我々自身が、研究会の先輩方の指導やいろいろな教科書で理解できている範囲で邦訳をしていますので、とんでもない誤訳、誤解があるかと思っております。一方、邦訳したためにかえっ

て理解しづらい点もあるかと思っております。まずは、軸校正を分担しているメンバーで本論文の内容をフォローし、我々の活動の不十分な点を見直したいと考えます。装置を専門とされておられる方や測定の経験豊富な会員の方には、本論文を読まれて気付いた点、また邦訳および我々の理解としての誤り等をご指摘いただけるようお願いいたします。

（鈴木、堂前 記）

X線光電子分光法におけるエネルギー軸校正 — 機関間での校正手順の比較結果 —

原題 : Energy Calibration of X-ray Photoelectron Spectrometers: Results of an Interlaboratory Comparison to Evaluate a Proposed Calibration

著者 : C. J. Powell, NIST, USA

掲載誌 : Surface and Interface Analysis, 23, 121 (1995)

訳 堂前和彦 ((株) 豊田中央研究所)

鈴木峰晴 (NTT 境界領域研究所)

要旨

X線光電子分光法の結合エネルギー軸校正に関して、提案された手順を評価するために実施した機関間(interlaboratory)の比較結果を報告する。校正は結合エネルギー上の2点(Au $4f_{7/2}$ とCu $2p_{3/2}$ ピーク)で行われ、他のピークの測定からエネルギー軸の直線性の確認を行った。Cu L_3VV やAg M_4VV オージェスペクトルのピーク位置決定に際して、傾きを持ったバックグラウンドや複数ピークによるフィッティングを用いると僅かなオフセット(最大で約 0.05 eV)の生じることがわかった。装置によってはアナライザパスエネルギーやX線源の種類によって、一次校正式における2個のパラメータが変化することがある。Ag $3d_{5/2}$ 光電子ピークとCu L_3VV およびAg M_4VV オージェピークを用いて校正を確認するための測定を行った。多くの場合、補正したピーク値と参照値のズレは十分に小さかった。しかし、モノクロAl X線源により励起されたオージェピークに関しては、そのズレは大きく、これはモノクロと非モノクロX線の平均エネルギーの違いと解釈された。機関間での比較は、提案された校正手順をテストし、改良すべき点を見つけ出す(providing guidance)ために有用であった。

はじめに

X線光電子分光法の結合エネルギーの値は、それぞれの機関間での測定結果が比較できるように校正されていなければならない。機関間での比較はこれまでに2つ報告されているが、AnthonyやSeahがNational Physical Laboratory (NPL)の参照BE値[3]を用いて校正しなければならないことを示していたにもかかわらず[2]、多くの装置(instruments)で結合エネルギーに関する適切な校正が行われていなかった[1,2]。後にSeahにより、この標準BE値は1990年の電圧に関する国際表示に適合するように調整された[4]。

近年、ASTM表面分析のE-42委員会から‘X線光電子分光法の結合エネルギー軸校正のための標準手続き’という草案(draft)が提出された。draft standardの正式な無記名投票に入る前に、この標準的手続きが有用(convenience)かつ現実的であるかの評価を機関間で比較することが決定された。また、校正におけるピーク

位置決定法の妥当性の評価および米国 National Institute of Standards and Technology (NIST)で開発中の標準参照物質に関する評価の実施も強く望まれた。

このレポートでは提案した標準の手続きといくつかのピーク位置決定法の評価に関する機関間での比較について報告する。さらに、構成手法の原理、比較結果の考察も示す。

校正手順の提案内容

(Proposed Calibration Procedure)

校正方法の原理

最初の仮定として、ほとんどのXPS装置は結合エネルギー軸に関して十分な直線性を有しているものとする。この仮定はAnthonyとSeahの比較結果に基づいたもので、多くの装置では成り立っていると考えられる[2]。しかし、Leeは初期の機関間での比較[1]では結合エネルギーの非直線性が重要な役割を果たしていると強調し

ている[5]。最新の装置ではエレクトロニクスが進歩しているものと期待される。

結合エネルギーが直線的であれば、結合エネルギーの測定値 E_{meas} は真の BE 値である E_{true} と次の関係で表される。

$$E_{\text{meas}} = a + bE_{\text{true}} \quad (1)$$

ここで a (0 次補正項) および b (電圧 scaling 項; 1 次補正項) は装置毎の定数である。理想的な装置では $a=0$ かつ $b=1$ となる。

校正は 2 点の結合エネルギー値を用いて行われ、一方は比較的低結合エネルギー(今回は Au $4f_{7/2}$)を、もう一方は比較的高結合エネルギー(今回は Cu $2p_{3/2}$)を用いる。'真の'結合エネルギーは不明であるので、(1)式は次のように表した方が現実的である。

$$E_{\text{meas}} = a + bE_{\text{ref}} \quad (2)$$

ここで、 E_{ref} は表 1. に示した NPL の結合エネルギー表示による参照値[4]で、Au $4f_{7/2}$ または Cu $2p_{3/2}$ の値を表している。スペクトロメータ校正用の a および b の値は以下の式より算出される。

$$a = \frac{E_{\text{measAu}} E_{\text{refCu}} - E_{\text{measCu}} E_{\text{refAu}}}{E_{\text{refCu}} - E_{\text{refAu}}} \quad (3)$$

$$b = \frac{E_{\text{measCu}} - E_{\text{measAu}}}{E_{\text{refCu}} - E_{\text{refAu}}} \quad (4)$$

添え字はそれぞれ Au $4f_{7/2}$ と Cu $2p_{3/2}$ ピークの測定値(添字 meas)または NPL の参照値(添字 ref)であることを示している。

最初の仮定である結合エネルギーの直線性は、Anthony と Seah の指摘[2]にもあるように、表 1. にある Cu L_3VV , Ag $3d_{5/2}$ または Ag M_4VV の中から一つ以上の測定点を測定することで確認できる。AES 装置のエネルギー軸に関する類似の校正方法は、最近、Fujita と Yoshihara から報告されている[6]。

校正手順

この報告で使用されたほとんどの(全部ではない)試料は、別々のシリコン基板上に Cu, Ag および Au をスパッタしたものである。試料は測定位置に設置され、ス

Table 1. Reference values on the binding energy scale for the designated photoelectron and Auger electron lines as measured by excitation with unmonochromated Al and Mg K α x-rays⁴

Line	Binding energy value* (eV)	
	Al K α	Mg K α
Au $4f_{7/2}$	83.98 \pm 0.02	84.00 \pm 0.01
Ag $3d_{5/2}$	368.26 \pm 0.02	368.27 \pm 0.01
Cu L_3VV	567.96 \pm 0.02	334.94 \pm 0.01
Cu $2p_{3/2}$	932.67 \pm 0.02	932.66 \pm 0.02
Ag M_4VV	1128.78 \pm 0.02	895.75 \pm 0.02

* The indicated uncertainties represent one standard deviation.

ペクトロメータは特定の X 線アノード、パスイエネギおよび適切なアパーチャサイズまたは X 線のスポットサイズにセットされた後、survey スペクトルにおいて不純物(e.g. C および O)のピークが金属の主ピークの 2% 以下になるまで 2-5keV の不活性ガス(e.g. アルゴン)イオンを用いてスパッタされた。

この後に、以下の測定手順が実施された。

1. 結合エネルギーのランダムエラーの決定. 結合エネルギーのランダムエラーは Cu $2p_{3/2}$ ピークを最低 7 回測定して決定する。各測定では試料をアナライザに対して必ず再設置し、別の場所を測定する。記録された各スペクトルのピーク位置を求めた後(ステップ 3 参照)、Cu $2p_{3/2}$ ピーク値の平均値および標準偏差 σ_r を求める。この σ_r は再現性に関する標準偏差であり、0.1eV 以下であることが望まれる。

2. スペクトルの測定. 次の順でスペクトルを測定する; Au $4f_{7/2}$, Cu $2p_{3/2}$, Cu L_3VV , Ag M_4VV , Ag $3d_{5/2}$, Au $4f_{7/2}$ そして Cu $2p_{3/2}$ 。当初の手順では銀の測定はオプション扱いであったが、後で述べるように Ag $3d_{5/2}$ ピークの測定はモノクロ X 線源を有したスペクトロメータに対して必要である。各スペクトルのエネルギーステップは 0.05eV 以下(古い装置では 0.1eV でもよい)、スペクトルのスキャン領域は 5eV でピークの最大カウント数は最低でも 10^4 とする。

3. ピーク位置の決定. ピーク位置の決定方法には次の 3 種類が提案された。

(1) デジタル手法 A. ピークの特定の部分(e.g. ピークトップ 10%)を 4 次関数を用いて最小自乗法でフィッティングする。ピークの最大値は 4 次関数の係数より求められる(1 次微分の値が 0 のところ)。この手法は Anthony と Seah の初期の校正で用いられた[3]。

(2) デジタル手法 B. ピークの一部(comprising)を装置付属のピーク合成プログラムを用いて(e.g. ローレンツ関数, ガウス関数またはそれらの混合関数)フィッティングする。ピーク位置はフィッティングパラメータから求められる。

(3) アナログ手法. 現在のようにデジタル的な手法が一般的でなかった時代に, ASTM が標準的ピーク位置決定法[8]としたアナログ的手法。この手法は今回の参加者の間では利用されなかった。

後で述べるように, いくつかの参加者では他のピーク位置決定法を用いている。

4. 2回測定によるチェック. Au 4f_{7/2}と Cu 2p_{3/2}の 2 回の測定値のズレが 2σ_r 以下であることを確認する。この条件が満たされたならば, 各ピーク位置の平均値を求め校正手順を進める。満たされない場合は, 両ピークの再測定とチェックを繰り返す。平均値を求める際に, 先に行った Cu 2p_{3/2}ピークの測定値(ステップ1)を含めることで精度向上(refinements)が期待される。

5. 校正の実行. Au 4f_{7/2}と Cu 2p_{3/2}ピークの測定値(ステップ4)と表1.の参照値から(3)式および(4)式を用いて, aとbの値を求める。

6. 校正と結合エネルギーの直線性の確認. Cu L₃VV, Ag 3d_{5/2}および Ag M₄VVピークの結合エネルギー表示での測定値 P_n (ステップ2, 3)から, 次式に従って補正した結合エネルギー値 E_nを求める。

$$E_n = \frac{P_n - a}{b} \quad (5)$$

次に, E_nの値と表1.の対応する参照値 E_{ref,n}を比較し, ΔE_nを次式より計算する。

$$\Delta E_n = E_n - E_{ref,n} \quad (6)$$

機関間での比較にあたり, 参加者は ΔE_nの値を

propagation-of-error formulae に基づいた E_nの標準偏差値 σ_nと比較し, ΔE_n < 2σ_nであれば校正は満足にできており, エネルギー軸の直線性も十分であるとみなした。ΔE_nのより現実的な信頼限界(confidence limits)は後の節で示される。で ΔE_nが 2σ_nより大きい場合も後で議論する。

7. 校正(calibration adjustment)の実行. aおよびbの値(ステップ5)に基づいて装置の調整をハード的もしくはソフト的方法により適切に行う。もしくは, (5)式に従ってすべてのピーク値を補正する。

8. 情報の記録. 装置に何らかの変更がなされる度に上記のaおよびbの値を記録しておく。

結果と考察

参加者(Participation)

この標準手続きを評価するための参加者は ASTM E-42 委員会より懇請(solicited)された。測定データは Acknowledgmentsに示した科学者(scientists)により表2.に示した 11 の装置(instruments: 訳者注;ここでは一般的なXPS装置ではなく, 表2の A-K に対応した各機関のそれぞれの装置を意味している)[9]から得られた。表2.に示した装置はすべての XPS メーカーの機種を網羅していないが, 装置の条件や各種のピーク位置の決

Table 2. Summary of instruments^a used in the inter-laboratory comparison and of methods used for peak location

Instrument	Manufacturer and model	Peak location method ^a
A	Fisons, ESCALAB II	1 (top 10%)
B	Physical Electronics, 5400	2, 3 (~100%)
C	Fisons, SSI S-Probe	2 (~100%)
D	Physical Electronics, 5600	2 (top 50-70%)
E	Physical Electronics, 560	2, 3 (~100%)
F	Fisons, SSI M-Probe	2 (~100%)
G	Fisons, ESCALAB II	1 (top 20%)
H	Physical Electronics, 5600	1 (top 20%)
I	Physical Electronics, 5500	1 (top 20%)
J	Scienta, ESCA 300	1, 3 (top 10%)
K	Kratos, AXIS HS	2 (top 15-50%)

^a1: digital method A (step 3); 2: digital method B (step 3); 3: variation on method A or B (see text). The figures in parentheses indicate the fraction of the peak used in peak location (see text).

定方法に関しての標準手続きを評価するにあたり、今回の参加者で十分であると考えられる。

データ解析

参加者からは測定結果のまとめと手順、コメントと提案、数値結果のまとめ、およびスペクトルを NIST に提出してもらった。いくつかの参加者はディスクでスペクトルのコピーも送付してきた。

NIST では測定スペクトル、データ解析の手法、数値計算および全体として矛盾がないかのチェックを行った。後で述べるいくつかの例を除いて、個々のピーク位置に関する解析は行っていない。

ピーク位置決定

表 2. に各装置でのピーク位置決定の手法を示す。表中の 5 装置はステップ3のデジタル手法 A を用いてピーク位置を求めた(その内の1装置は 4 次関数ではなく 3 次関数を用いている)。装置 A からの報告では、ピークトップの 10% を 4 次関数でフィッティングした場合はピークトップ 20% を用いた場合との間で、系統的な誤差を生じ、さらに、ピークトップ 5% ではより大きな誤差 (standard deviation) を生じる。この 3 種類の場合を比較すると系統的にわずかなズレ (difference) があるが、ズレの平均値は 2meV 以下で標準偏差の値(約 5meV) に比べて小さい。

他の参加者は装置に付属のソフトを用いて、ピーク位置を求めた(ステップ3のデジタル手法 B)。カーブフィッティングに関しては、参加者が適宜フィッティング方法を検討する余地を残すため、特にその方法を指定しなかった。ほとんどの参加者はフィッティングにガウスおよびローレンツ関数の混合を用いたが、その手法には違いがみられた。2 装置(CとF)はスペクトル全体をガウス-ローレンツ関数でフィッティングし、他の装置(D)はピークトップの 50-70% を用いて同様にフィッティングを行い、また別の装置(K)ではピークトップの 15-50% を用いてフィッティングを行った。ある装置(B)は光電子ピークに対してガウス-ローレンツ関数によるフィッティングを用いたが、オージェピークに対してはガウス-ローレンツ関数を用いることに妥当性がないとして、カーソルによってピーク位置を求めた。さらに別の装置(E)は、一回目の試行ではガウス-ローレンツ関数によるフィッテ

ングにより 0.01eV の精度でピーク位置を決め、次に測定データと計算値のズレの対称性から 0.005eV の精度でピーク位置を推定した。

上記の装置では、オペレータはデータ解析の際に一定値(装置 B と K)または Shirley (装置 C, D, E および F) によるバックグラウンドを引いている。このバックグラウンド形状の違いはピーク位置に影響してくると思われる。以下に図を用いてこの影響を考察する。

図 1(a)に装置 F による Cu 2p_{3/2} スペクトルを示す。Shirley バックグラウンドを破線で、測定値全体に対するフィッティング結果を実線で示す。図 1(b)の黒丸はこのピークのトップ 10% の測定データを示している。デジタル手法 A を用いて 4 次関数(図中の実線)によりこのピーク位置を求めると 932.556eV となる。一方、白丸はフ

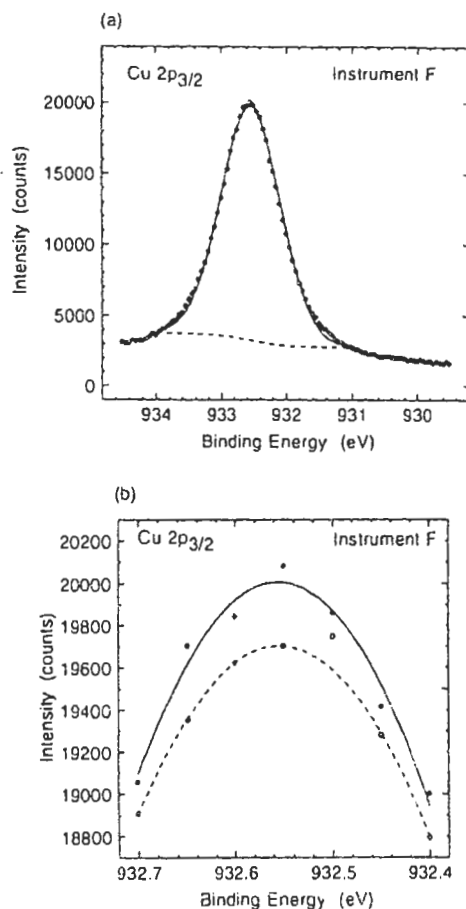


Figure 1. (a) Experimental Cu 2p_{3/2} photoelectron spectrum (solid circles) measured with instrument F. The short-dashed line indicates an assumed Shirley background and the solid line indicates the overall fit based on the use of a mixed Gaussian-Lorentzian function to represent the photoelectron lineshape. (b) Experimental data from (a) comprising the top 10% of the peak (solid circles) and a quadratic fit (solid line) to these points. The open circles show points for the top 10% of the peak in the fitted spectrum shown in (a) and the dashed line is a quadratic fit to these points with the exception of the outlier point at 567.95 eV, as discussed in the text.

フィッティングデータの最大値付近を表しており、図 1(a)では十分に合っているように見えるが、図 1(b)では 932.5eV で外側にずれが生じている。この外側へのズレの原因は不明であるが、同様のズレが図 2(b),3(b)および 4(b)にも認められることより、装置のソフトウェアに原因があると考えられる。図 1(b)の点線は白丸を 4 次関数で(外側にずれた点を除いて)フィッティングした結果で、ピーク最大位置は 932.555eV となり、測定データから求めた値とよい一致を示している。ここで、ガウス-ローレンツ関数だけ(つまり図 1(a)の実線と破線の差)を取り出して、ピーク位置を同様に求めると 932.544eV となる(このときもずれた点は除いてある)。この約 0.01eV の違いは小さな値ではあるが、図 1(a)に示した Shirley バックグラウンドの傾きによるものである。

図 2 に装置 F による Cu L₃VV ピークを同様に示す。図 2(a)の破線は Shirley バックグラウンド、実線はピーク近傍をフィッティングした結果である。図 2(b)の実線はピークトップ 10%を 4 次関数でフィッティングした結果で、ピーク位置は 568.007eV であった。破線は白丸を同様に(567.95eV のずれた点を除いて)フィッティングした結果で、ピーク位置は 568.019eV となった。バックグラウンドを除いたガウス-ローレンツ関数の最大位置は 567.973eV であった。この 0.046eV の違いは図 1 に認められた値よりも大きい。これは図 2(a)と図 1(b)の比較からわかるように Shirley バックグラウンドの傾きが大きいことによる。

Shirley バックグラウンドはシンプルで使いやすい反面、適用に関して任意性があるという欠点を有している。例えば、図 1(a)や 2(a)においてバックグラウンドの終点は任意に選べ、これらの場合ではバックグラウンドはデータに対して不連続になる。バックグラウンドの両端の位置はピーク位置を決めるに際してそれほど関係しないはずであるが、それにもかかわらず、Shirley バックグラウンドの選び方はフィッティングピークそのものやその最大位置に影響する。このことはすべてのピークに関してバックグラウンドの(ピーク最大値近傍での)傾きが同じであれば、同じオフセットがかかるだけで問題ではない。しかし、図 1 と 2 の例より明らかなように、装置付属のソフトウェアによるバックグラウンドの傾きの違いはピーク位置の違いにつながってくる。このピーク位置の違いは、多くの場合においては小さな値で問題にはならないが、0.05eV 以上の精度で校正を実施する場合

には考慮すべきことである。それぞれのピークに関する実際のオフセットの値はピーク最大値近傍のバックグラウンドの傾きによる。

ピークの位置決定に際してもう一つ気にすべきことは校正される波形の非対称性である。校正に貴金属が用いられる一つの理由は、内殻の光電子ピークの非対称性が他の多くの金属のものより小さいからである[10]。光電子ピークの非対称性の影響として、図 1(a)に示したように、ピーク位置を求めるアルゴリズムによってその結果が有意に違ってくることがあげられる。モノクロ X 線源を有しない装置による測定では、Mg や Al アノードからの X 線の非対称性により光電子ピークは非対称になると考えられる。しかし、この影響はピークの最大値近傍では小さく、校正に用いた物質の光電子ピークに対しては(モノクロ X 線源で測定した場合に対して)一様のオフセットとして現れるものと考えられる。オージェピークの非対称性に関する問題はより複雑である。というのは、一般にオージェピークの形は、物質によってバレンスバンドの密度または原子の最終状態に関係してくる

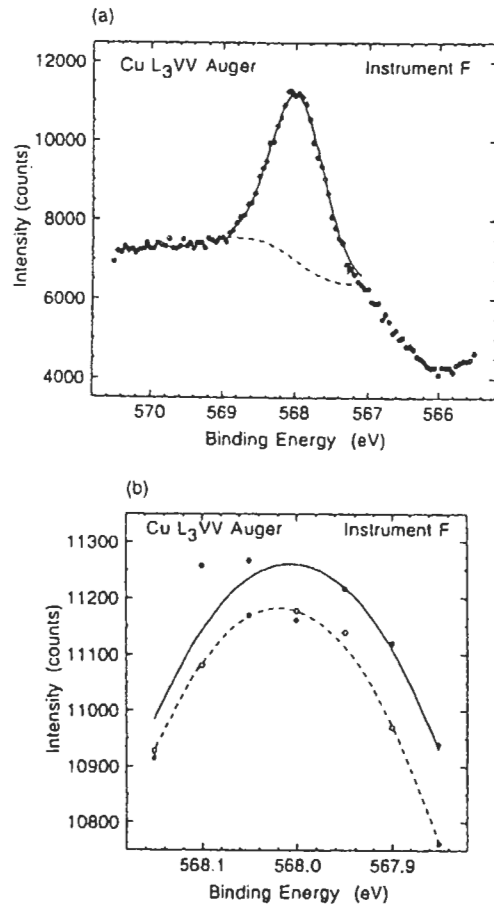


Figure 2. Experimental Cu L₃VV Auger spectrum recorded with instrument F; see caption to Fig. 1.

からである[11]。そのため、オージェピークのフィッティングにガウス-ローレンツ関数を用いるのは適切ではなく、ピークの最大値の位置を用いる方が有用である。

図 3(a) に装置Cで測定した Cu L₃VV オージェスペクトルを示す。このオージェピークは約 568.2eV の主ピーク、約 567.3eV の弱いピークおよび図 3(a) の表示領域より高結合エネルギー側の二つの弱いピークからなることが知られている[12]。装置Cのオペレータは図 3(a) のデータを Shirley バックグラウンド(短い破線)と二つのガウス-ローレンツピーク(長い破線)でフィッティングした。二つのピークによるフィッティング(実線)は十分に合っているが、フィッティングの主ピークの位置と測定データの最大値は一致していないことが見てとれる。図 3(b) に図 3(a) のピークトップ 10%のデータ点(黒丸)と 4 次関数によるフィッティングの結果(実線)を示す。この結果からはピーク最大の位置は 568.231eV となっ

た。図 3(b) の白丸は図 3(a) のフィッティングデータで、破線はその(568.3eV の外側にズレた点を除いた)4 次関数フィッティング結果を示しており、このピーク最大位置は 568.251eV となった。図 3(a) の大きい方のガウス-ローレンツ関数を用いた同様の解析結果では(図には示していない)、ピークは 568.234eV となった。この場合はガウス-ローレンツ関数と測定値の位置はよく合ったが、Shirley バックグラウンドを変更すると多分一致しないであろう。

装置Cで測定した Ag M₄VV スペクトルを図 4(a)に示す。この解析では Shirley バックグラウンドが用いられていたが、図 4(a) には直線のバックグラウンド(短い破線)と、約 1129eV の'主'ピークと低結合エネルギー側の二つのガウス-ローレンツピーク(長い破線)でフィッティングした結果を示す[12]。図 4(a) の実線はデータ全体に

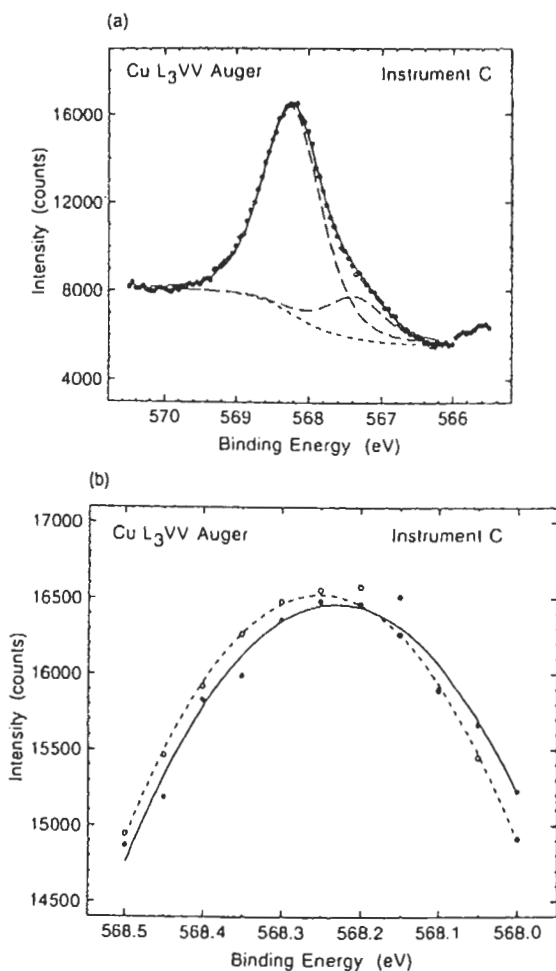


Figure 3. Experimental Cu L₃VV Auger spectrum measured with instrument C; see caption to Fig. 1. For this spectrum, a fit has been made in (a) with two mixed Gaussian-Lorentzian functions (long-dashed lines).

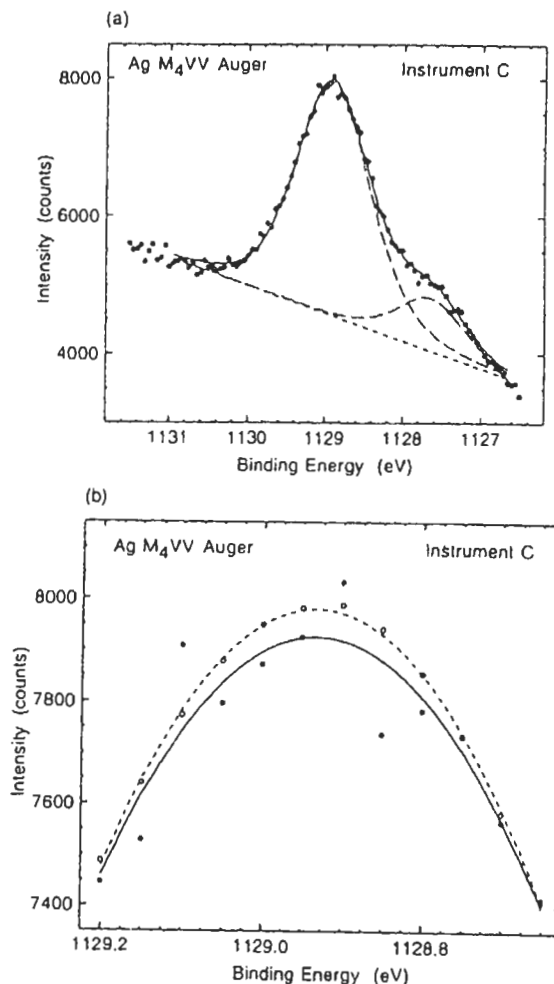


Figure 4. Experimental Ag M₄VV Auger spectrum recorded with instrument C; see captions to Figs 1 and 3. In the fit to this spectrum, a linear background (short-dashed line) has been assumed.

対してよく合っている。図 4(b) に示したのは図 4(a) のピークトップ 20%のデータ点(黒丸)とその 4 次関数フィッティング結果(実線)で、ピーク最大の位置は 1128.933eV となった。ピークトップ 10%(図には示していない)による 4 次関数フィッティングは、データのバラツキのため不適切であった。図 4(b) の白丸は図 4(a) のフィッティングデータを、破線はその 4 次関数フィッティング結果(1128.9eV の外側にずれた点は除いた)を示しており、ピーク最大位置は 1128.934eV となった。図 4(a) の大きい方のガウス-ローレンツ関数を用いた同様の解析結果では(図には示していない)、ピーク位置は 1128.912eV となった。この例では、フィッティングしたガウス-ローレンツピークの位置はスペクトルの最大位置より約 0.02eV 低結合エネルギーとなった。

この節をまとめると、装置付属のソフトウェアを用いて、見た目にスペクトルをフィッティングすることは可能である。直線または Shirley バックグラウンドは非弾性散乱の効果[7]を近似して表してはいるが、ゼロでない傾きを持ったバックグラウンドのために、ソフトウェア(ピークフィッティング)により求めたピーク位置と 4 次関数フィッティングにより求めたピーク最大位置にズレを生じる。表 1 に示した NPL の参照値は 4 次関数により求めた値なので、装置のソフトウェアと傾いたバックグラウンドからピーク位置を求めると系統的なオフセットを生ずる。系統的なオフセットは Cu $L_{3/2}$ や Ag $M_{4/2}$ オージェスペクトルを表現するために二つのガウス-ローレンツ関数を用いることでも生じる。オフセットの大きさはバックグラウンドの傾きや測定のエネルギ分解能に依存しており、もし、このオフセットが校正に際して有意のものであるならば適切な補正を行う必要がある。しかし、傾きのないバックグラウンドを用い、装置のソフトウェアを図 3,4 のように広い領域でなくピークの中心部のデータだけ(e.g. ピークのトップ 20-50%)に適用すれば、校正はより単純にできるであろう。フィッティングに用いるピーク領域の選択は、誤差がデータ点の標準偏差(ショットノイズでは $N^{1/2}$ と予想される)の 2 倍以内に納まるように選ぶ必要がある。現実には、もう少し狭い範囲(e.g. トップ 20%)を選べばよい。もちろん、もっと広い範囲でもかまわない。このようにすることで、実測スペクトルと(非弾性散乱電子, シェイクアップ, またはオージェピークにおける他の成分の重なりやピークの非対称性等の影響を受けやすい)フィッティング関数の違いから

生じる系統的な影響を避けて、ピーク位置の正度向上ができる(maximum precision)と考えられる。

図 1-4 の例から、バックグラウンドの傾きの違いや複数のピークを用いたフィッティングにより、小さな値ではあるが系統的なオフセットの生じることを示した。デジタル手法 B を用いた参加者からのすべてのデータを、図 1-4 に示したように詳細に解析することは現実的ではない。ここでは、ピーク位置の(デジタル手法 A からの)オフセットは、装置 B, C, D, E, F それに K からのそれぞれ異なったピーク位置決定手法によって求められたピーク位置に対しても最大で約 0.05eV でしかなかったことを記するに留める。このオフセット値は多くの現実的なアプリケーションには十分小さな値であると考えられるが、表 4 に示した σ_p に比べて大きな値であり、無視できないものである。

校正データ

前記の校正手順に基づいて得られた校正データを表 3 にまとめる。いくつかの参加者は、アナライザのパスエネルギーや試料上の X 線スポットサイズ, アナライザのアーチャサイズまたは分析領域を変えて測定したデータを送付しており、各測定条件毎の校正データも示してある。表 3 には XPS 測定に用いた X 線アノードの種類およびモノクロメータの有無も示してある。

表 3 から、同一装置でもアナライザのパスエネルギーの選択により 0 次補正項 a の値は変化すること、また、装置によっては X 線アノードの種類によっても変化することがわかる。X 線のスポットサイズ, アナライザのアーチャサイズまたは分析領域の違いは、今回の調査では a に対してほとんど影響を及ぼさなかった。

b の値はほとんどの装置で測定条件による有意の違いを示さなかった。例えば、 b の 10 ppm の変化は Au $4f_{7/2}$ と Cu $2p_{3/2}$ の BE 値の違いにおいて 8 meV の変化に対応する[式(4)]。しかし、装置 B と G では異なる測定条件に対し、ピーク位置の精度から見積もられるよりも大きな b 値の変化を示した(それぞれ最大の違いは 153 および 212 ppm)。

表 3 の 0 次補正項の平均値は 0.007eV、標準偏差は 0.14eV であった。これらの値は Anthony と Seah の行った機関間での比較結果の値 $0.033 \pm 0.41\text{eV}$ [2] に比べて小さく、全体的な装置の性能向上および装置維持のレベル向上を示している。一次補正項 b の値を考察

Table 3. Values of the zero correction term a [Eqn (3)] and the voltage scaling term b [Eqn (4)] for each instrument and set of operating conditions

Instrument	Operating condition set	X-ray anode	X-ray monochromator	Pass energy (eV)	a (eV)	b
A	1	Mg	No	50	-0.003	1.000 029
B	1	Mg	No	8.95	-0.17	1.000 012
	2	Mg	No	35.75	-0.18	1.000 000
	3	Al	Yes	8.95	-0.38	1.000 153
	4	Al	Yes	35.75	-0.37	1.000 106
C	1	Al	Yes	25 ^a	0.04	0.999 982
	2	Al	Yes	25 ^b	0.04	0.999 982
	3	Al	Yes	25 ^c	0.02	0.999 982
	4	Al	Yes	25 ^d	0.01	0.999 971
	5	Al	Yes	50 ^a	0.08	0.999 994
	6	Al	Yes	50 ^b	0.10	0.999 978
	7	Al	Yes	50 ^c	0.09	0.999 953
	8	Al	Yes	50 ^d	0.09	0.999 941
D	1	Al	Yes	11.75	0.08	0.999 988
E	1	Mg	No	25	0.02	1.000 012
	2	Al	No	25	-0.07	1.000 024
F	1	Al	Yes	50	0.20	0.999 700
G	1	Mg	No	20	0.04	0.999 953
	2	Mg	No	50	0.13	1.000 000
	3	Al	No	20	0.19	0.999 788
	4	Al	No	50	0.28	0.999 823
	5	Al	Yes	20	0.07	0.999 918
	6	Al	Yes	50	0.21	0.999 906
H	1	Mg	No	23.5	0.01	1.000 071
I	1	Mg	No	23.5	-0.26	0.999 281
J	1	Al	Yes	40 ^e	0.01	0.999 965
	2	Al	Yes	40 ^f	0.00	0.999 976
	3	Al	Yes	75 ^e	-0.01	0.999 976
	4	Al	Yes	75 ^f	-0.03	0.999 976
	5	Al	Yes	150 ^e	-0.01	0.999 971
	6	Al	Yes	150 ^f	-0.05	0.999 976
K	1	Mg	No	10 ^g	0.08	0.999 882
	2	Mg	No	40 ^g	0.04	0.999 864
	3	Mg	No	40 ^h	0.04	0.999 859
	4	Al	Yes	40 ^h	-0.09	0.999 859

^a Spot size = 0.25 mm × 1.2 mm.

^b Spot size = 0.125 mm × 0.8 mm.

^c Spot size = 0.08 mm × 0.35 mm.

^d Spot size = 0.04 mm × 0.25 mm.

^e Aperture size = 0.5 mm.

^f Aperture size = 1.1 mm.

^g Diameter of analyzed area = 2 mm.

^h Diameter of analyzed area = 0.1 mm.

するには、理想値からのズレ Δb (i.e. $\Delta b = b - 1$) を用いると都合が良い。表3のデータでは、 Δb の平均値は -61 ppm、標準偏差は 143 ppm であった。前回の機関間での比較結果では、この値は 9 ± 261 ppm であった。以上より、今回のグループにおける装置は前回[2]に比較して、理想値 ($a = 0, b = 1$) に近い条件で使用されている。

ここで注意すべきことは、表1の参照値を測定した装置にはモノクロ X 線源が付いていなかったことである。モノクロ X 線源の付いた装置の校正にも Al X 線の参照値を適用しているが、(前で議論したように) 小さな系統的なズレが生じているものと考えられる。

校正の正確度 (accuracy) に影響するもう一つの要因として、取り出し角度による光電子ピーク最大位置のシ

フトがあげられる。このようなシフトは Au 4f_{7/2} と Ag 3d_{5/2} ピークにおいて観測されており、表面原子の強度の割合が変化するためと解釈されている[13]。Au 4f_{7/2} や他のピークの位置はスパッタリングによりシフトすることが観測されている[14,15]。しかし、Anthony と Seah は Cu 2p_{3/2} ピークに関して(30-60° の範囲で)、取り出し角度を変えたときおよび各種のスパッタとアニールを繰り返したときのピーク位置のバラツキの平均自乗根(root-mean-square)は、それぞれ 4 および 5 meV であったと報告している[3]。

再現性の標準偏差 (Repeatability standard deviation)

各装置でのそれぞれの測定条件における(表 3)再現性の標準偏差 σ_r を表 4 に示す。参加者の多くは σ_r を求めるのに、試料を表面に平行に動かして継続的に Cu 2p_{3/2} ピークを測定した(ステップ 1)。表 4 の σ_r の平均値は 0.007eV で標準偏差は 0.005eV である。

σ_r の決定に際して、試料ホルダへの取付けから始めて装置への試料導入およびイオンスパッタ、試料の位置合わせ、そして XPS 測定という一連の手順からなる Cu 2p_{3/2} の測定を繰り返して行う必要があると、ある参加者(装置 G)は指摘してきた。上記の一連の手順による測定は、試料を動かすだけの測定に比べ多大の時間を要しはするが、この長い手順の方が結合エネルギー測定全体の再現性を求めるには明らかに適切な手順で、特に異なる物質の ΔE_n の値をその estimated uncertainties(ステップ 6)と比較する場合に関して有効である。装置 G での長い手順による σ_r の値は 0.027eV であり、これは同装置の短い手順による値 0.018eV の 5 割増である。

試料位置による結合エネルギーの変化量は、装置の電子光学系のデザインに依存することを付記しておく。

ΔE_n の値

表 4 には式(5)と(6)より求めた Ag 3d_{5/2}, Cu L₃VV および Ag M₄VV に関する ΔE_n の値も示してある。ここで、校正および異なる結合エネルギーにおけるチェックのための測定に関する信頼限界を見積もっておく必要がある。

以下では、Cu 2p_{3/2} ピークに対する 9 個の独立した測定と Au 4f_{7/2} に対する 2 個の独立した測定の最小値に基づいた校正に関して考察する(?)。一般的に、全部で m 個の Cu 2p_{3/2} と Au 4f_{7/2} ピークに関するピーク位置の測定値 y_i およびその参照値 x_i (表 1)があったとする

Table 4. Values of the repeatability standard deviation σ_r , and of ΔE_n for the designated lines.

Instrument	Operating condition set	σ_r (eV) ^a	ΔE_n (eV) ^b		
			Ag 3d _{5/2}	Cu L ₃ VV	Ag M ₄ VV
A	1	0.005		0.01	
B	1		-0.01	0.05	0.06
	2	0.008	-0.01	0.04	0.08
	3 ^c		0.12	0.15	0.13
	4 ^c		0.06	0.15	
C	1 ^c	0.005	0.01	0.21	0.08
	2 ^c		0.01	0.18	0.08
	3 ^c	0.008	0.02	0.20	0.14
	4 ^c		0.01	0.22	0.18
	5 ^c		0.01	0.22	0.09
	6 ^c		0.02	0.17	0.05
	7 ^c	0.011	0.00	0.19	0.08
	8 ^c		-0.01	0.20	0.06
D	1 ^c	0.01	0.00	0.32	0.20
E	1	0.004		0.00	
	2	0.004		0.03	
F	1 ^c	0.01	-0.03	0.01	
G	1		0.11	0.07	0.09
	2		0.12	0.09	0.12
	3	0.015 (0.028 ^d)	0.05	0.02	0.23
	4	0.021 (0.026 ^d)	0.06	0.03	0.22
	5 ^c		0.02	0.04	0.01
	6 ^c		0.03	0.03	-0.05
H	1	0.001	0.00	0.02	-0.01
I	1	0.001	0.01	0.02	0.02
J	1 ^c		-0.03		
	2 ^c	0.003	-0.02		
	3 ^c		-0.02		
	4 ^c		-0.01		
	5 ^c		-0.02		
	6 ^c		-0.01		
K	1	0.004	-0.02	0.00	-0.01
	2	0.002	-0.03	0.01	0.02
	3	0.01	-0.02	0.01	0.02
	4 ^c	0.004	-0.01	0.15	0.15

^a Determined as described in the text.

^b Systematic offsets in peak location by digital method B on the ΔE_n values reported here are discussed in the section on peak location in the text.

^c X-ray monochromator used.

^d Determined from multiple sequences of operations, each starting from mounting the specimen on the manipulator, then aligning the specimen and measuring the Cu 2p_{3/2} peak, and ending with removal of the specimen from the manipulator.

と、その分散(variance)は次式で与えられる[16,17]。

$$s^2 = \frac{\sum y_i^2 - [(\sum y_i)^2 / m] - b[\sum x_i y_i - (\sum x_i)(\sum y_i) / m]}{m-2} \quad (7)$$

結合エネルギー表示における特定の検査点(check position) $E_{ref\ n}$ に関して、校正直線から決定される値 E_n の信頼限界 $\pm U_{n1}$ は次式より求められる[16,17]。

$$U_{n1} = \pm t_{m-2} [(m^{-1} + V)s^2]^{1/2} \quad (8)$$

ここで

$$V = \frac{(E_{ref\ n} - \bar{E})^2}{\sum_i (x_i - \bar{E})^2}$$

であり、 $\bar{E} = 508.325$ eV は Au $4f_{7/2}$ と Cu $2p_{3/2}$ の参照値の平均で、 t_{m-2} は与えられた信頼水準(e.g. 95%)の Student の t 分散(両側)のテーブルから与えられる。

我々の目的に対して、より適切な不確かさの測定は $E_{ref\ n}$ に対する一回の追加測定に関する信頼限界 $\pm U_{n2}$ であり、これは次式で与えられる[16,17]

$$U_{n2} = \pm t_{m-2} [(1 + m^{-1} + V)s^2]^{1/2} \quad (9)$$

結合エネルギーに対する $\pm U_{n1}$ と $\pm U_{n2}$ のプロットは \bar{E} の最小値に関する双曲線となる。

表 5 に U_{n1} と U_{n2} の一例を示す。この値は式(8)と(9)から求めたもので、装置 G の測定条件 set 4 で実施された 3 点の結合エネルギーでの検査測定 (check measurements) と校正に関するものである。ここでの校正計算および信頼限界は Cu $2p_{3/2}$ の 9 回の測定と Au $4f_{7/2}$ の 2 回の測定結果に基づいたもので、 $m = 11$ 、 $t_{m-2} = 2.26$ である。Cu $2p_{3/2}$ データの内の 7 点は前節で述べた再現性に関する長い手順により測定されたものである。式(7)より求めた全体の分散は 0.00141 eV²

Table 5. Values of U_{n1} and U_{n2} calculated from Eqns (8) and (9) for the indicated lines and positions on the BE scale based on the calibration made on instrument G operated in condition set 4

Line	BE (eV)	U_{n1} (eV)	U_{n2} (eV)
Ag $3d_{5/2}$	368.26	0.027	0.089
Cu L_3VV	567.96	0.026	0.089
Ag M_4VV	1128.78	0.045	0.096

であった(このとき $s = 0.038$ eV で、この値は表 4 に示した標準偏差 σ_r の値 0.026 eV よりわずかに大きい)。この一連のデータに対しては、信頼限界 U_{n2} は s の約 2.5 倍、 σ_r の約 3.5 倍であった。このような計算は構成に対して適切な信頼限界を与えるが、以下の議論を単純にするため、ここでは再現性に関する標準偏差の 3 倍を信頼限界とする。さらに現実的な(試料再装着による繰返し測定に対応する) σ_r の推定値として、試料移動して繰返し測定した Cu $2p_{3/2}$ の結果から求めた σ_r 値(表 4)の 50%増しを採用する。この結果、一回の検査測定と表 4 の ΔE_n に対応した信頼限界の値はその σ_r の値(表 3)の約 4.5 倍と見積られる。表 4 の σ_r の平均値は 0.007 eV なので、信頼限界は約 0.032 eV となる。

表 4 の ΔE_n を評価するにあたり、装置により生じる系統的なオフセット(最大でも約 0.05 eV; ピークの位置決定の項を参照)の影響を考慮する必要がある。しかし、多くの ΔE_n の値は信頼限界の見積りの平均値である 0.032 eV や起こりうるピークオフセットよりもかなり大きいことがわかっている。実際には、ほとんどの(すべてではない)大きな ΔE_n の値はモノクロ X 線源を装着した装置のオージェピークから生じている。

ここで、表 4 の ΔE_n を各ピーク毎にわけて考察する。まず、Ag $3d_{5/2}$ ピークに対する ΔE_n の値からみると、平均値は 0.013 eV、標準偏差は 0.041 eV である。この値から、この領域でのエネルギー軸の直線性は十分にあると見なされる。この結果は、前回の機関間での結果(Ag $3d_{5/2}$ ピークの平均的なズレは -0.038 ± 0.048 eV[2])とはほぼ同等である。

次に Mg X 線源と非モノクロ Al X 線源により測定された Cu と Ag のオージェピークに対する ΔE_n の値について考察する。Cu L_3VV (Mg), Cu L_3VV (Al), Ag M_4VV (Mg) および Ag M_4VV (Al) の各ピークに対する ΔE_n の平均値および標準偏差は、それぞれ 0.031 ± 0.029 , 0.027 ± 0.006 , 0.052 ± 0.051 そして 0.225 ± 0.007 eV である。先の 3 ピークの ΔE_n 値に関しては信頼限界の推定値やピーク位置決定の誤差から考えて許容できる範囲の大きさである。Ag M_4VV (Al) ピークに関しては、データが 2 点しかないが、非常に大きな ΔE_n 値が得られている。前回の対応する比較結果[2]は、Cu L_3VV と Ag M_4VV に対してそれぞれ 0.000 ± 0.031 および 0.004 ± 0.032 eV であった(Mg, および Al X 線源の平均値)。

いよいよ、Al-モノクロ X 線源による Cu と Ag オージェピークに対する ΔE_n の値についてみる。Cu L_3VV と Ag M_4VV ピークに対する ΔE_n の平均値および標準偏差は、それぞれ 0.162 ± 0.082 , 0.089 ± 0.071 eV である。これらの ΔE_n 値は当初予想された値よりもかなり大きい。モノクロ X 線源と非モノクロ X 線源の平均エネルギーの違いということで説明できる。

最近、非モノクロ Al X 線源の平均(中心)エネルギーは 1486.568 ± 0.010 eV と決定され、その(一般的にモノクロで使用される) $K\alpha_1$ 成分の平均エネルギーは 1486.706 ± 0.010 eV であるとされている[18]。この僅かな X 線の平均エネルギーの違いは、光電子ピークの結合エネルギーを決める際に問題とならない。なぜなら、X 線の平均エネルギー値に合わせて結合エネルギー軸が一致するようにゼロ点調整がなされているため、つまり、X 線のエネルギーによってある光電子ピークの運動エネルギーが変化しても結合エネルギーは同じ値を示すためである。しかし、BE 表示によるオージェピーク的位置は平均 X 線エネルギーにより変化してしまう。

以上より、Al $K\alpha_1$ の平均エネルギーは Al $K\alpha_{1,2}$ の中心エネルギーより 0.138 eV 高く、このためにモノクロ X 線で測定した Cu L_3VV と Ag M_4VV の ΔE_n は一般的に大きな値となることが理解できる。(モノクロ X 線で測定した)両ピークの ΔE_n の平均値は 0.130 ± 0.084 eV であり、こ

れはモノクロ X 線と非モノクロ X 線のエネルギー差に一致している。

モノクロ X 線で測定した Cu L_3VV と Ag M_4VV の平均 ΔE_n の標準偏差は、他のピークに比べ大きい。このピーク位置の不確かさに関して付け加えるならば、この原因として XPS 装置のモノクロ X 線源が最適条件でないために(e.g. 機械的な調整不足または熱ドリフトによる)実際の平均 X 線エネルギーが $K\alpha_1$ の平均エネルギーからズレていることが挙げられる[19]。もし、Ag $3d_{5/2}$ ピークの ΔE_n 値が(信頼限界の推定値に比べて)十分に小さいならば、すぐ近くの Cu L_3VV ピークの ΔE_n 値はモノクロ化された X 線の平均エネルギーの測定手法となるであろう。

図 5 に各ピークの結合エネルギー値に対する ΔE_n の平均値(表 4)をまとめてプロットした。黒丸はモノクロ X 線源の付いていない装置からの平均 ΔE_n 値、黒四角はモノクロ X 線源の付いた装置からの値を示す。Al X 線源とモノクロ X 線源(装置 G, 測定条件 3 と 4)による Ag M_4VV ピークの平均値は予想より大きなものであった(0.225 eV)。以下でこの結果について議論する。

前のピーク位置決定の項で議論したようにデジタル手法 B によるピークの位置決定法はわずかではあるが系統的なオフセットを生じる。この影響を除くため、図 6 に結合エネルギー値に対するデジタル手法 A で求めた ΔE_n の平均値を示す。図 6 中の 4 点(Al X 線源による

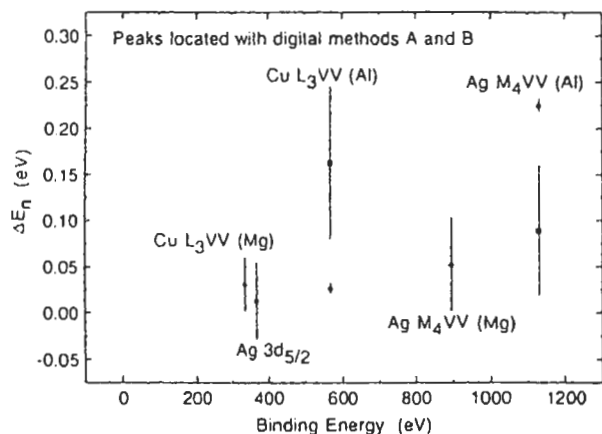


Figure 5. Plot of average values of ΔE_n in Table 4 vs. binding energy for the indicated lines. The solid circles indicate average ΔE_n values from data taken with instruments without an x-ray monochromator and the solid squares indicate corresponding values from instruments with an x-ray monochromator. The error bars denote one standard deviation. The error bars are unrealistic for the two Auger points corresponding to Al x-rays and no monochromator; each point is the average of only two ΔE_n values. Digital methods A and B (Table 2) were used to locate peak positions.

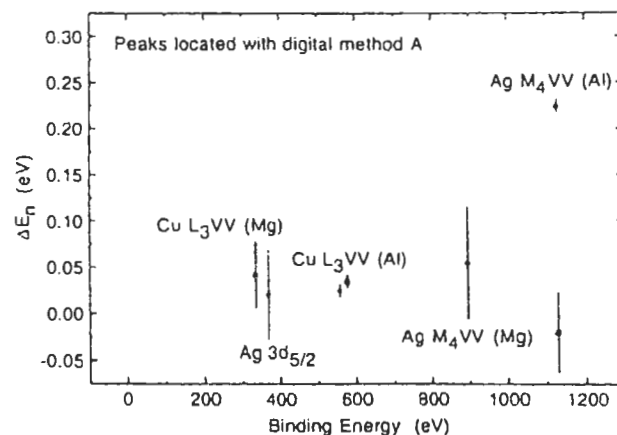


Figure 6. Plot of average values of ΔE_n in Table 4 vs. binding energy for the indicated lines and for peaks located only using digital method A. The error bars are unrealistic for the four points corresponding to the Cu L_3VV and Ag M_4VV Auger lines measured with Al x-rays [both with (solid squares) and without (solid circles) an x-ray monochromator]. The two points for the Cu L_3VV Auger line (Al x-rays) have been displaced horizontally for clarity. See caption to Fig. 5.

Cu L₃VV と Ag M₄VV ピークそれぞれモノクロあり無し、これらは装置 G で測定された)は、二つの ΔE_n 値から求めた結果なので、エラーバーの大きさは現実的なものではない。図 5 と 6 を比較すると、Ag 3d_{5/2} ピークと Mg X 線源で測定した Cu L₃VV および Ag M₄VV ピークの平均 ΔE_n 値では本質的な違いは認められないが、Al X 線源で測定されたオージェピークの平均 ΔE_n には重大な変化がみられる。ここでは、後者の値について解説する。これらのデータはすべて装置 G で測定されたものである。

装置 G のデータは Mg X 線源、非モノクロ Al X 線源およびモノクロ Al X 線源での校正が行われている点で興味深い。各 X 線源に関して 2 点のアナライザパスエネルギー(表 3)で校正は行われた。 ΔE_n の値はパスエネルギーに依らなかった(表 4)、結合エネルギーに対する各 X 線源毎の平均 ΔE_n 値を図 7 に示す。図 7 の各点は(パスエネルギーの異なった測定による)2 回の測定の平均値であるが、残念なことにミスによりデータ点が散らばっている(e.g. Ag M₄VV)。また、これらのピーク位置はすべてデジタル手法 A によって求められた。

まず、Ag 3d_{5/2} ピークの ΔE_n 値について解説する。表 4 に対応する ΔE_n の値は 0.02 eV から 0.12 eV にまで広がっている。測定条件 4(表 5)の校正に対する信頼限界 U_{n2} は 0.09 eV と見積もられ、6 点の内 4 点までがこの限界に入っているが、2 点は若干外に出ている。

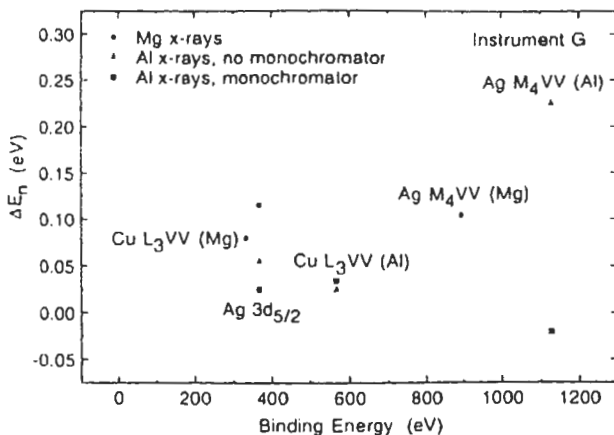


Figure 7. Plot of average values of ΔE_n (in Table 4) determined for instrument G vs. binding energy for the indicated lines. The solid circles show results of measurements with Mg x-rays, the solid triangles show results with Al x-rays and no x-ray monochromator, and the solid squares show results for Al x-rays and an x-ray monochromator.

次に、Ag 3d_{5/2} ピークと Mg X 線源および非モノクロ Al X 線源で励起されたオージェピークに対する ΔE_n の絶対値について調べる。ほとんどの点は測定条件 4(表 5)に対する信頼限界に入っていることから、この結果は他の測定条件を代表している(representative)とみなせられる。2 点は若干信頼限界の見積もり値よりも外れているが、校正はほとんどの結合エネルギーに対して十分満足できていると考えられる。しかし、Al X 線源で励起された Ag M₄VV オージェピークの点は信頼限界の見積もり値よりかなり外れており、この装置のエネルギー軸は(Cu 2p_{3/2} ピークより)高結合エネルギー領域において直線から少しずれている可能性がある。

最後に、モノクロ Al X 線源により励起された Cu L₃VV および Ag M₄VV オージェピークの ΔE_n 値について考察する。前の議論からは、これらの二つの ΔE_n 値は(モノクロメータが Al K α_1 に調整されているならば)0.138 eV であることが予期される。しかし、Cu L₃VV ピークの平均 ΔE_n は 0.035 eV で、Ag M₄VV ピークのそれは -0.02 eV であった。これまで前提としてきた様にエネルギー軸の直線性が成り立っているならば、この二つの ΔE_n の平均値が約 0.01 eV であるということは、モノクロメータの調整が少しずれていることになる。つまり、モノクロ化された X 線の平均エネルギーは K α_1 の平均エネルギーより約 0.13 eV 低いことになる。このために生じるオフセットは表 5 に示した信頼限界よりも約 35% 大きい。モノクロメータの調整不足(possible detuning)とエネルギー軸の非直線性に関してのこれ以上の議論には、追加の測定を必要とする。

表 4 に示した他の装置に対しても、 ΔE_n に関する同様の解析が可能である。デジタル手法 B によって求めたピーク位置に基づく ΔE_n の適正な補正を行うためには、ピーク位置に関してこれまで議論したような体系的な影響を説明する(account for)必要がある。

追記

ほとんどの参加者がこの草案を Standard Practice として満足でき実用的である(convenient to use)とみなしたが、多くの改良意見が提出された。これらの意見は Standard Practice の改訂版に取り入れられるであろう。この改訂版は今回の評価結果に基づく手順の改良(procedural improvements)も取り入れられる予定である。

結論

X線光電子分光法の結合エネルギー軸校正方法に関して提案された手順について解説した。ASTM の E-42 委員会での正式な検討に入る前に、この手順を評価するため 11 機関の参加による機関間での比較を実施した。

校正は Au $4f_{7/2}$ と Cu $2p_{3/2}$ ピークを測定し、英国 National Physical Laboratory の BE データを参照することにより行う。結合エネルギー値に関して直線性が成り立っていることを仮定するが、Ag $3d_5$ 光電子ピークまたは Cu L_3VV 、Ag M_4VV オージェピークの内の 1 点以上を用いてこれをチェックする。

NPL の参照 BE 値は測定スペクトルの最大の位置を用いる(pertain)。何人かの参加者は、装置付属のソフトウェアを用いてガウス-ローレンツの混合で表される関数でピークをフィッティングし、さらに、適当な(e.g. 直線または Shirley)バックグラウンドの引き算も行った。Cu L_3VV や Ag M_4VV オージェピークに対して傾きのあるバックグラウンドを使用したり複数のピークでフィッティングしたりすると系統的なオフセットを生じ、その値は最大で約 0.05 eV となることが判明した。

校正データは装置毎に提出してもらった。いくつかの装置は異なる測定条件の結果を提出してもらった。その結果、一次の校正のための 2 個のパラメータは、アナライザパスエネルギーや装置によっては X 線源の種類により影響を受けることがわかった。

Ag $3d_{5/2}$ 光電子ピークと Cu L_3VV 、Ag M_4VV オージェピークの補正した BE 値と NPL の参照値とのエネルギーのズレ ΔE_n を装置毎および測定条件毎に示した。これらのズレをデータセットより導かれた信頼限界と比較した。この信頼限界は他の測定を代表しているとみなせられるものである。Ag $3d_{5/2}$ ピークおよび Mg X 線源で励起されたオージェピークおよび非モノクロ Al X 線源で励起された Cu L_3VV オージェピークに関しては、 ΔE_n の値は十分に小さかった。今回の校正が行われた装置では、エネルギー軸に関して直線性が認められた。

モノクロ化された Al X 線源で励起されたオージェピークの ΔE_n 値は当初予想された値よりかなり大きく、その平均値は 0.130 ± 0.084 eV であった。この系統的なズレはモノクロ化された X 線の平均エネルギーがモノクロ

化されていない Al X 線の平均エネルギーより大きいことによる。X 線の平均エネルギーが変化しても、光電子ピークは結合エネルギー表示で正しい位置に出現するが、オージェピークはシフトする。すなわち、結合エネルギー表示でのオージェピーク位置の測定は、モノクロメータからの平均 X 線エネルギーのモニタやモノクロメータの調整ミス(misalignment)の検出に利用できる。非モノクロ Al X 線源で励起された Ag M_4VV オージェピークによる二つの ΔE_n 値は予期せぬほど大きな値であった。これらの値は同一の装置から得られたもので(平均値は 0.225 eV)、エネルギー軸の非直線性によるものである。

提案された校正手順の改良点を認識する(identify)のに、機関間の比較は有効であった。この手順の改訂版は実用上便利で満足のいくものになるであろう。

Acknowledgment

The author is grateful to the following scientists who provided data and helpful suggestions for this interlaboratory comparison: D. R. Baer (Battelle Pacific Northwest Laboratories), B. C. Beard (Naval Surface Warfare Center; now at Akzo Chemicals), B. V. Crist (Hakuto; now at Fisons Instruments), S. Fenstermaker and J. T. Grant (University of Dayton Research Institute), C. P. Hunt (National Physical Laboratory), R. J. Kvitek (IBM Analytical Services), A. C. Miller (Lehigh University), R. L. Opila (AT&T Bell Laboratories), M. P. Seah (National Physical Laboratory) and R. M. Wallace (Texas Instruments). The author is also indebted to K. D. Bomben (Physical Electronics), C. E. Bryson (Surface/Interface), J. Conny (NIST), and U. Gelius (University of Uppsala) for useful comments and suggestions.

REFERENCES

- [1] C. J. Powell, N. E. Erickson and T. E. Madey, *J. Electron Spectrosc.* **17**, 361 (1979).
- [2] M. T. Anthony and M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.* **6**, 107 (1984).
- [3] M. T. Anthony and M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.* **6**, 95 (1984); M. P. Seah, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**, 1330 (1985).
- [4] M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.* **14**, 488 (1989).
- [5] R. N. Lee, *J. Electron Spectrosc.* **28**, 195 (1982).
- [6] D. Fujita and K. Yoshihara, *Surf. Interface Anal.* **21**, 226 (1994).

- [7] C. J. Powell and M. P. Seah, *J. Vac. Sci. Technol.* **A8**, 735 (1990).
- [8] ASTM Standard E 902-88, 'Standard Practice for Checking the Operating Characteristics of X-Ray Photoelectron Spectrometers', *1993 Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 3.06 p. 534. (ASTM, Philadelphia (1993); *Surf. Interface Anal.* **17**, 889 (1991). The analog method of peak location is not included in the current version of E 902 [ASTM standard E 902-93, *1994 Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 3.06, p. 754. (ASTM, Philadelphia (1994)].
- [9] Certain commercial instruments are identified in this paper to specify the experimental conditions. Such identification is not intended to imply recommendation or endorsement by the National Institute of Standards and Technology, nor is it intended to imply that the equipment identified is necessarily the best available for the purpose.
- [10] G. K. Wertheim and P. H. Citrin, in *Photoemission in Solids I*, ed. by M. Cardona and L. Ley, p. 197. Springer-Verlag, New York (1978).
- [11] D. E. Ramaker, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **17**, 211 (1991).
- [12] C. J. Powell, *Solid State Commun.* **26**, 557 (1978) and references therein.
- [13] P. H. Citrin, G. K. Wertheim and Y. Baer, *Phys. Rev. B* **27**, 3160 (1983).
- [14] B. V. Crist, private communication.
- [15] U. Gelius, private communication.
- [16] F. S. Acton, *Analysis of Straight-line Data*, p. 19. Dover Publications, New York (1966).
- [17] D. L. Massart, B. G. M. Vandegineste, S. N. Deming, Y. Michotee and L. Kaufman, *Chemometrics: a Textbook*, p. 86. Elsevier, Amsterdam (1988).
- [18] J. Schweppe, R. D. Deslattes, T. Mooney and C. J. Powell, *J. Electron Spectrosc.* **67**, 463 (1994).
- [19] Discussion at meeting of ASTM Committee E-42 on Surface Analysis, Cleveland, Ohio, June 1993.