オージェ電子分光へのマイクロ・コンピュータの応用

中西 繁光*・福岡 伸夫*・堀口 哲男*

(昭和55年5月12日受理)

Micro-computer Aided Auger Electron Spectroscopy

Shigetsu NAKANISHI, Nobuo FUKOKA and Tetsuo HORIGUCHI

(Department of Physics, College of Integrated Arts and Science,
University of Osaka Prefecture, Sakai, Osaka)

(Received May 12, 1980)

A data acquisition system including a micro-computer was applied to the Auger electron spectroscopy (AES) system with a retarding field analyzer. Improvement of S/N of Auger spectrum was effectively made by averaging methods which could eliminate not only the random noise but also the pulsive noise occurred unexpectedly. The normalization of data by the electron current of incident beam was also made simultaneously on the averaging process and this led to the high reproducibility of experimental results. The method of curve-fitting developed specially for our purposes was useful to determine the Auger peak height precisely.

1. はじめに

最近、マイクロ・コンピュータ (μ -Con) が急速に普及して解説書¹⁾なども豊富になり、一般の研究者にとっても安価に入手し易くなってきた。 μ -Con は、電卓のような計算専用器とは異なり、入出力機能 (I/O) を備えているため、使用法によっては非常に有力なものになりうる。特に、比較的小規模な計測系を用い余り多量でないデータを扱う場合、 μ -Con の使用により計測機器の自動制御やオンラインでのデータの処理が可能になり、その都度大型コンピュータに頼る煩わしさがなくなる。

μ -Con の導入は、単に省力化 (大量生産を目的としない研究実験ではこれは余り重要でない) のためではなく、むしろ従来の方法では煩雑な手続きのために、断念、放棄していた別の測定手段や情報獲得について再考し、これを実現しようところに意義がある。このような試みは、既に各方面で種々な観点から行われているが²⁾、我々も μ -Con システムを AES 計測の高精度化に利用することを試み、一応その有効性を確認したので、その一端を報告する。

2. データ集録システム

計測制御およびオンラインデータ処理に重点をおいた使用目的には、 μ -Con 単体では利用価値がなく種々の周辺機器を備えたものでなければならない。このため市販の16ビット並列処理型のパナファコム Lkit-16を中心とするFig. 1のようなデータ集録システムを構成した。16ビット型を用いたのは、デジタルボルトメータ (DVM) や A/D および D/A 変換器などの外部装置 (精度3~4桁) との整合性がよく、また8ビット型のものに比べてアクセスが早いためである。

周辺装置としては、既設の機器が活用できるように配慮した。このうち、DVM は最も汎用性が高いので、2台以上接続できるようにした。DVM は高精度であるが高速度サンプリングには不適當なので、これを補うため差動入力8回路を備えたA/D変換器を併設した。また、普通のX-Yレコーダやオシロスコープをグラフィックプロッタやグラフィックディスプレイの代用するためにD/A変換4出力回路を、周辺機器に付属するリレー回路などを操作するために独立した16個の出力をもつデジタル出力ポートも設置した。さらに、プログラム編集を容易にするために、テレビ・モニターおよびフルキーボードなども設けてある。なお、それぞれの装置に対する

*大阪府立大学総合科学部 (堺市百鶴梅町)

Fig. 1 A block-diagram of "Data-Acquisition System".

インターフェイスは、必要最小限の簡単なものにした³⁾ (HP-IB, GP-IB などの規格化インターフェイス^{4,5)}は優れているが、既設の機器を用いた我々のシステムなどでは上述の程度のもので十分に使用できる。) プログラム言語は、計測制御や高速データ処理のためにはアセンブリ言語 (あるいは機械語) を主とし、その他のデータ処理などには BASIC を用いた。

3. AES 計測システムへの応用

ここで使用したオージェ電子エネルギー分析器は、4枚グリッド阻止電位型のものである。この型の分析器は、シリンダカル・ミラー型のものより分解能、S-N比においては劣るが、オージェ電子を平均的に捕捉できて角度分布等の影響を受けにくく (2次電子増倍管など、器内の気体成分や処理により感度変化を生ずるものを用いる必要がないため) 動作が安定しているなどの長所をもっている。従ってここでは、この型によるAESデータの信頼性を更に向上させるために、次の2つの事項を特に考慮した。

- (i) 入射電子電流の安定性
- (ii) 測定系の S/N の良否

従来の方法では、これらはそれぞれ単独にその精度及び安定性の向上が図られた。特に後者に関しては (アナログ入力信号の段階で充分 S/N を良くしておいても) ショットノイズや長周期ドリフトなどを完全に除去することは困難であった。しかし、 μ -Con を用いた場合、上記の(i)については電子電流をデータとして読み込み、オージェ信号をその量により規格化すればよい。(ii)については (通常のノイズが統計的分布に従っていることを考慮して) 適当な処理プログラムを通すことにより、かなりの程度それらを除去することができる。

データ集録システムをAES計測システムに接続したときの系統接続図をFig. 2に示す。前述のように阻止電位型分析器を用いているので、オージェ信号はロックイン・アンプを通し、そのアナログ出力をA/D変換入力に入れている。スイープ・ジェネレータ (Ramp Generator) は Auto モード (自動掃引) およびプログラムモード (Remote 端子入力に比例した電圧を出力) の二種を備えているので、それぞれをデジタル出力ポート (set・reset 操作を行う) およびD/A変換出力に接続した。プログラム・モードでは μ -Con のソフトウェアによって、ピーク・セレクトや掃引速度の連続制御を行うことができる。また、電子銃よりの電子電流の変化は、オージェ信号強度の安定性に大きい影響を与えるので、その電子電流^{*}を抵抗で電圧に変換し、DVMに入力することによりデータの規格化 ($1\mu\text{A}$ あたりに換算) を行えるようにしてある。

オシロスコープおよびX-Yレコーダはそれぞれ、データの状態のモニターおよび最終的なハードコピーに用いている。

4. データの加算平均化処理

ロックイン・アンプを通過して得られたアナログのオージェ信号は、阻止電位 (オージェ電子のエネルギーに相当する) の値を変化させることによりスペクトルを形成するが、コンピュータ処理を行うためには、一定間隔 ($0.1\text{ eV} \sim 1\text{ eV}$) の離散的な阻止電位 (E_i) の値ごとに信号のサンプリングを行わねばならない。これを以下のような手順で行っている。

まず、初期値 E_0 を阻止電位としてグリッドに与え、この電圧のもとでオージェ信号をつぎつぎとサンプリングし、これらの値 ${}^1D_1(E_0), {}^1D_2(E_0), \dots, {}^1D_J(E_0)$ を順次バッファ・メモリーへ格納していく。そして J 回のサンプリング終了後にこれらの値 ${}^1D_1(E_0) \sim {}^1D_J(E_0)$ をバッ

^{*} 電源をフローティング・タイプにしてあるため、この電源の共通電位端子 (いわゆるアースと絶縁されている) とアースとの間に挿入された抵抗 R を流れる電流は電子電流に等しい。これは通常のイオンポンプ電源でイオン電流を計っているのと同様の原理に基づいている

Fig. 4 The feature of noise reduction by means of “noise-filter” programs shown in Fig. 3. This shows only a qualitative relationship between two kinds of results (both with and without “noise-filter” programs). Both of these are plotted in the same units.

10回のサンプリングを行い、図に示すような2通りの方法で処理された結果を1つの測定点として、時間の経過とともに、くり返し行って得たものである。最大値・最小値カットによる方法では殆んどこのノイズの影響を受けていないことが明確である。実際、これほどのノイズが測定系に入ることはない。しかし、普通の研究室における実験が、決して電気的環境の優れた状況に置かれていないことを考えると、この処理方法は非常に有効である。

また、データ処理中に電子電流 I_B で除算する効果は、データの再現性向上に役立っている。さらに、走査回数を1回でなく N 回行う方法は、ランダムノイズを平均化し、スペクトルの S/N を向上させるために有効である。

Fig. 5 は、走査回数 N とオージェ・スペクトルとの関係を示している。これは Fe(110) 面での単原子層程度の酸素吸着ののち得られたのであり、走査回数の増加に伴って明らかにスペクトルの質が向上していることがわかる。

5. オージェ信号の大きさの決定

オージェ・ピークの大きさを決定する正攻法は、いわゆる $N(E)$ 曲線上でのオージェ信号の積分値を求めることであろう。しかし、周知のように、オージェ信号の大きさに比してバックグラウンドの値が大きく、かつ傾斜も一般に大きいことから、その差し引きが（種々の努力がなされているにも拘らず）極めて困難である。誤ったバックグラウンドの差し引きは、かえって大きな誤差の原因となる。このような理由から、よく用いられる方

Fig. 5 Improvement of S/N of Auger signal by averaging methods.

法、すなわち dN/dE 曲線上でのピーク・ピーク値を正確に求めることで代用した。これは、得られた一連のデータ $D(E_i)$ の中の極大値と極小値との差をとっても一応求まるが、一般に誤差が大きい。そこで我々はまず測定データに最も適合するなめらかな曲線を、いわゆる curve fitting の方法によって求め、その曲線のピーク・

$$\delta_i^2 = \{D(E_i) - a \cdot F(E_i) - b\}^2; \quad \frac{\partial [\delta^2]}{\partial a} = 0, \quad \frac{\partial [\delta^2]}{\partial b} = 0$$

$$a = \frac{m[D \cdot F] - [F][D]}{m[F^2] - [F]^2}, \quad b = \frac{[F^2][D] - [F][F \cdot D]}{m[F^2] - [F]^2}$$

where m is the number of data and $[]$ denotes the sum, $\sum_{i=1}^m$.

Fig. 6 Illustration of "curve-fitting" process: (A) reference data, (B) data to be curve-fitted. Arithmetic process of "curve-fitting" is shown in lower part.

ピーク値より決定することにした。

Curve fitting の方法としては、多項式近似の方法があるが、この方法でオージェ信号の形状をよく反映するような次数を決定することは極めて難しい。一方、オージェ信号の形状がその大きさに拘わらず相似的に変化していると考えられる場合、あらかじめそのオージェ・ピークの正確な形を多数回の加算平均測定によって求めておき、それを基準データとして curve fitting する方法が考えられる。この場合、基準データがオージェ・ピークの正確な形状を反映しているので、測定中に化学効果などによる大きなピークシフト、形状の変化がないかぎり、もっともよい近似となる。次に、この方法について述べる。

Fig. 6 に示すように、基準データを $F(E_i)$ と表わしたとき、未知数 a, b を用いて $\{aF(E_i) + b\}$ が測定データに最も適合するように、 a, b を決定すればよい。これは、いわゆる"最小二乗法"の方法であり、図中の式に示すように、直線回帰の場合と同様な式によって求められる。ここに、 $F(E_i)$ は基準データでの E_i に対する値であり、 $D(E_i)$ は同じ電圧 E_i に対応する測定データを表わしている。このようにして a, b を決定すれば、曲線 $\{aF(E_i) + b\}$ のピーク・ピーク値を正確に求めることができる。こうして得られたオージェ・ピークの大きさの再現性を他の方法と比較した結果を **Fig. 7** に示す。測定された値は、650 eV 附近の Fe のオージェ・スペクトルのピーク高である。(a)は時定数0.1秒で、約10V/秒の走査速度で10回のくり返しの後、curve fitting の方法によって求めた値を1つのデータとしてプロットしたものである。(b)は、時定数を1秒(前者の10倍)にし、走

Fig. 7 Comparison of reproducibilities of Auger peak height which were obtained by various methods of data processing. (a), (b), and (c) are plotted in the same units.

Fig. 8 A flow chart of data acquisition and processing.

査速度を1 V/秒(前者の1/10)にして1回だけ走査した結果を示している。(c)は(b)と同じ条件で、(データ処理を行わず)通常の方法でレコーダ紙上に記録したスペクトルから、オージェ・ピークの大きさを求めたものである。(a), (b), (c)のいずれの場合も1つのデータを得るための必要時間は同一にしてある。

以上の3つの方法による測定をそれぞれ時間の経過とともにくり返し行った結果(Fig. 7)から、従来の方法(c)に比べ、今回行った方法(a)による方が約1桁高い再現性を示すことが確認された。

最後に、ここで述べた方法を蒸着実験に適用したときに用いられた測定のフローチャートをFig. 8に示す。

Fig. 9に、その結果の1例を示した。これはFe(001)面上に、Teを蒸着によって付着させたときのオージェ・ピーク(Te: 470~490 eV)高の変化を蒸着時間に対してプロットしたものであり、蒸着量とともに増加するオージェ・ピーク・ピーク値の各プロットの乱れが少ないことがわかる。

Fig. 9 A typical result of up-take curve of tellurium deposition obtained by evaporation onto Fe(001) face.

6. む す び

以上述べたように、 μ -Con システムを導入して行った測定データ処理方法によって測定結果に相当な質的向上が実現されたが、これらの処理方法は1例に過ぎないのであって、さらに、データの質を高めるための種々の試みを行っている。たとえば、ここで述べた curve fitting の方法では、大きなバックグラウンドを伴う低エネルギー領域などでのオージェ・ピークについての適用は困難である。しかし、このような場合、適当なバックグラウンドの関係を仮定し⁹⁾、それを基にして curve fitting を行い、その結果の偏差を考慮して、バックグラウンドを修正していくような方法も検討している。

〔文 献〕

- 1) たとえば、石田晴久：電子科学シリーズ61 “マイクロコンピュータの使い方” (産報出版, 1977)
- 2) たとえば、佐藤勝昭：固体物理 **13** (1978) 590. 平良 豊, 竹内 稔, 平井 章：固体物理 **14** (1979) 85. 大田恵造, 永田勇二郎, 小宮山英一：固体物理 **14** (1979) 151.
- 3) 大川善邦：電子科学シリーズ75 “インターフェイスの作り方” (産報出版, 1977)
- 4) インターフェイス (CQ 出版社) **5** (1979) 45.
- 5) 松田 隆, 八田一郎：固体物理 **14** (1979) 33.
- 6) E. N. Sickafus: Rev. Sci. Instrum. **42** (1971) 933.