

動的 Shirley 法による XPS スペクトル解析範囲の自動最適化

Automatic Optimization for analyzing range of XPS spectra using active Shirley method

米子高専¹, 物材機構², 筑波大³, シエンタオミクロン⁴ °(B)村上諒¹, 陰山弘典¹
仲村和貴¹, 片岡範行¹, 田中博美¹, 松本凌^{2,3}, 篠塚寛志², 吉川英樹², 田沼繁夫², 吉原一紘⁴
NIT, Yonago college¹, NIMS², Univ. of Tsukuba³, Scienta Omicron, Inc.⁴

°Ryo Murakami¹, Hironori Kageyama¹, Kazuki Nakamura¹, Noriyuki Kataoka¹, Hiromi Tanaka¹,
Ryo Matsumoto^{2,3}, Hiroshi Shinozuka², Hideki Yoshikawa², Shigeo Tanuma², Kazuhiro Yoshihara⁴

E-mail: kousen_ryo9916@yahoo.co.jp

1. 緒言

X 線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) は、試料の化学結合状態を同定できるため産業界への導入が進められている。しかしながら、XPS スペクトルの解析において、バックグラウンド(BG)推定法として Shirley 法を用いた場合、解析者により推定結果が異なるという問題がある。これは、Shirley 法の BG 推定パラメータとして、解析者が任意で定める解析範囲の両端点の強度が使用されているためである。そこで我々は、BG 推定の際に解析者による解析範囲の指定を必要とせず、自動的に解が得られる動的 Shirley 法^[1]に着目し、ケーススタディを進めてきた。しかしながら、現状の動的 Shirley 法では、Shirley 法の原理に従っているため解析するスペクトルの形状によっては物理的に不合理な解となることが分かってきた。例えば、図 1(a)のスペクトルでは、隣接ピークが一部重畳される(970~976eV)ことで、BG とスペクトルが交差する。これは、XPS スペクトルの一部の強度が“負”になるという物理的に正しくない解を与える。

そこで本研究では、極小点の束縛エネルギー(E_b)値と強度を用いて解析範囲を自動決定するアルゴリズムを導入した。この新しいアルゴリズムを用いて BG とスペクトルの交差現象の改善に成功した。

2. スペクトル処理方法

動的 Shirley 法による BG の自動推定では、その初期値、即ち BG 両端の端点強度が重要である。端点強度は通常、解析するエネルギー範囲を変えることで調整する。本研究では、生データの端点強度が BG 自動推定に適さない場合に、適切な値に調節する以下のアルゴリズムを考案した。

- (1) 極小点 t_n を検出する。
- (2) 最も強度の低い極小点を低 E_b 側の端点 (図 1(b): a' 点) とする。
- (3) その他の極小点 $t_n(n=1,2,\dots)$ をもう一方の端点として BG 推定を行う。この推定作業を a' より高 E_b 側の全ての極小点 t_n に対し行い、推定した BG のパラメータを配列に記録する。
- (4) 手順(3)において BG 推定を行った中で、スペクトルと BG の交差が小さい BG を初期 BG として採用する。そして、採用された BG の高 E_b 側の端点 t_n を b' とする。BG を初期 BG として採用する。

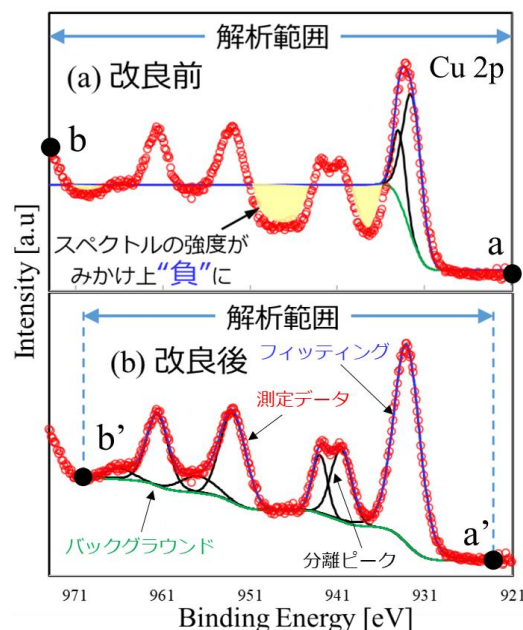


図 1 隣接ピークが一部重畳した Cu 2p XPS スペクトルの分析結果。(a)動的 Shirley 法、(b)改良型動的 Shirley 法

そして、採用された BG の高 E_b 側の端点 t_n を b' とする。

- (5) 解析範囲を a' - b' 間として動的 Shirley 法を適用する。

以上のアルゴリズムを組み込んだ改良型動的 Shirley 法を用いて、図 1 のスペクトルを再分析した。

3. 結果と検討

図 1 (b)に改良型動的 Shirley 法で解析を行った結果を示す。図 1 (a)に示すようにアルゴリズム導入前では、解析範囲の両端点(a, b)の強度を初期値に用いて BG 推定を行っている。その結果、推定した BG の最終結果と XPS スペクトルが交差し、XPS スペクトルの一部の強度が“負の値”になってしまっている。一方で、図 1(b)に示すように提案したアルゴリズムの導入後では、推定した BG と XPS スペクトルが交差する現象が改善された。なお、この時の解析範囲としては a' - b' 間が自動で検出された。また、解析に要した時間は 0.33 [sec]であった。

参考文献

- [1] R. Matsumoto et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **207**, 55 (2016).