

2015/05/25更新

X線光電子分光装置(XPS) 簡易マニュアル 解析編

光電子分光分析研究室

連絡先 坂入正敏 内線7111
鈴木啓太 内線6882

Spec Surf(Analysis)による解析



XPS,EDS解析用PC



XPS装置用PC、解析用PC2台にXPSスペクトルの解析ソフト「Spec Surf(Analysis)」がインストール済みです

データ取得後、解析用PCにデータを移動させて様々な解析を行いましょ。ユーザーの方は解析用PCを無料でご利用頂けます

ここでは解析ソフトの一般的な利用法について紹介します

・主なデータ処理・解析機能

Processメニュー

Smooth:

スペクトルのスムージング

Add or Subtract spectra:

スペクトル同士の加算減算

Charge Correction:

取得したスペクトルのリファレンスピークのエネルギー値を元にチャージシフトの補正

Satellite Removal, Spike Removal:

サテライトピーク、スパイクノイズの消去

Background Subtraction:

バックグラウンドの減算処理

Markers:

Wide scanスペクトルから元素同定を行う

Calculateメニュー

Chemical Profile:

Depth Profileデータに対する波形分離

Curve Fitting:

スペクトルの波形分離

Quantification:

相対定量計算

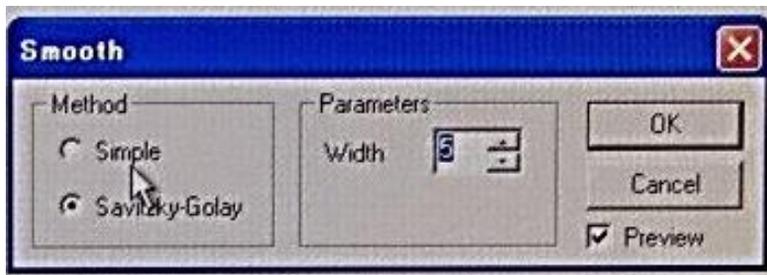
Peak Details:

ピーク強度・位置・半値幅の表示

Overlayer Thickness:

薄膜試料の測定結果に対して膜厚算出

Smooth



表示しているスペクトルのデータセット**全て**に対して平滑化処理を行います

・Method

Simple: 単純移動平均法による平滑化処理

Savitzky-Golay: 多項式適合法による平滑化処理

最小二乗法により多項式に近似出来る点を求めて平滑値とする
こちらの方がピーク形状を残しやすいと思います

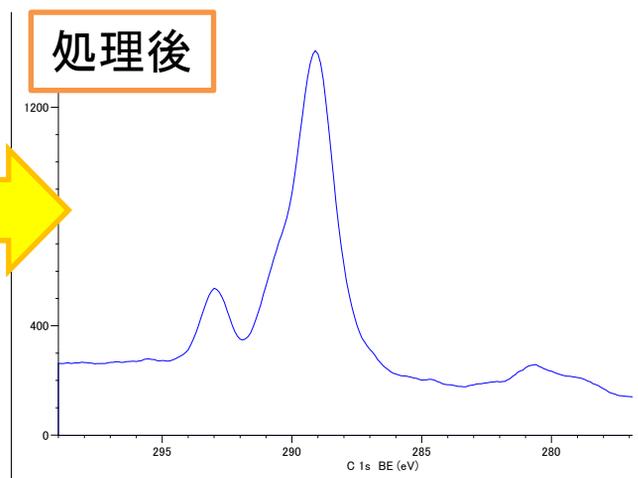
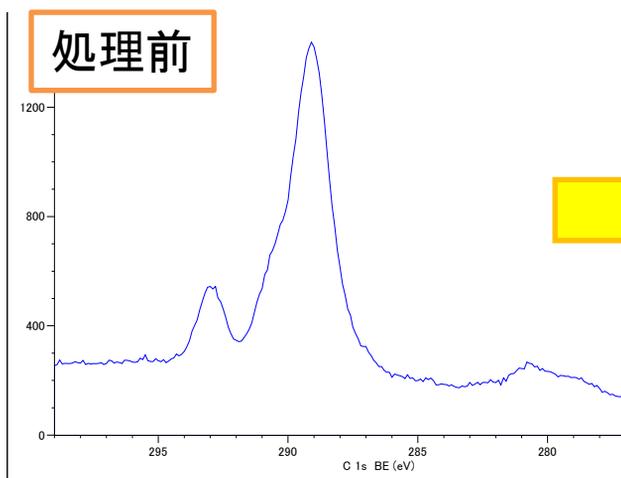
・Parameters

平滑化演算に使用する参照点数

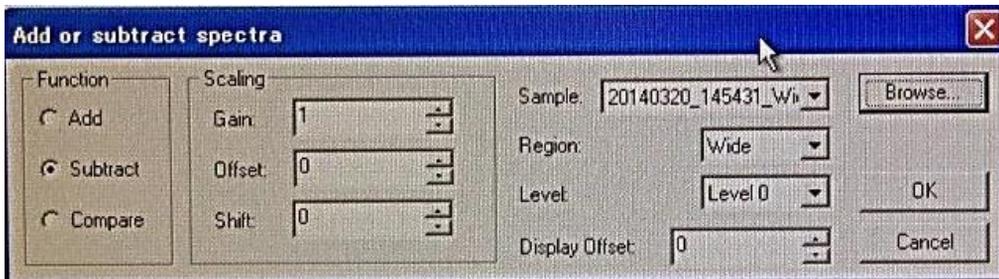
多過ぎると効きが良くなる分、微細な特徴を失います

OKを押すとデータに平滑化処理が行われます

Previewのチェックを切り替えると処理前後のスペクトルに切り替わります



Add or Subtract spectra



▪ Function

Add: スペクトルの和

Subtract: スペクトルの差

Compare: スペクトル形状比較

▪ Scaling

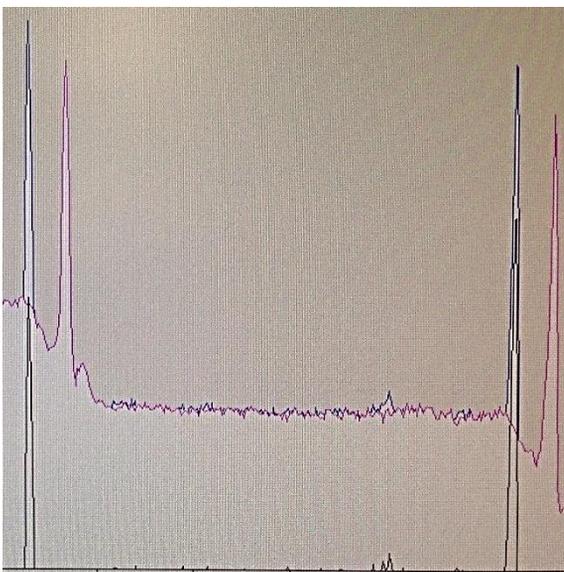
Gain: スペクトルに定数乗算し
強度変更

Offset: スペクトルに定数加算

Shift: スペクトルのエネルギー軸移動

処理したいスペクトルを表示した状態でAdd or subtract spectraを起動。Browseで比較スペクトルを呼び出し、Region, Levelを選択

スケーリングを整えて演算の種類を選び、OKを押すと演算が実行される

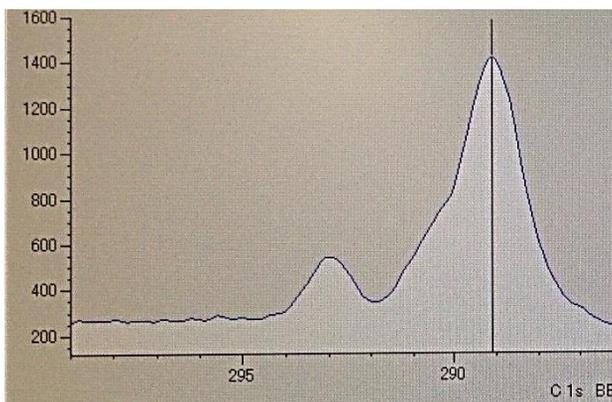


青線が元のスペクトル
赤線が比較スペクトル
黒線が演算処理結果

保存すると演算結果のデータのみが残ります

Charge Correction

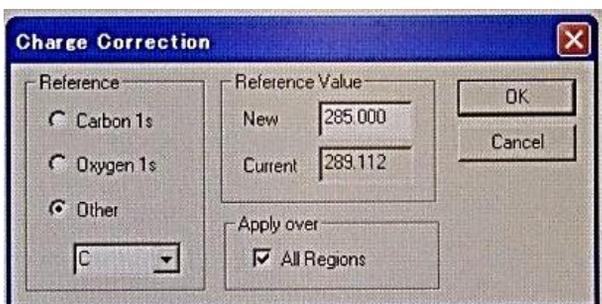
試料の帯電によってピーク位置が正規の値からずれている場合に、リファレンスとなるピーク位置と正規の値との差を読んで全てのRegion, Levelに対してエネルギー軸の補正を行います



例えば左の炭素1sのスペクトルの289eV付近のピークは本来C-C結合由来のものなので285.0eVが正規の値です

参照とするハンドブックや測定条件等によります

Charge Correctionを呼び出した際に表示されるラインをリファレンスピークの位置に合わせ、Reference ValueのNewの項目に正規の値を入力し、OKを押すとNewとCurrentの差だけ全てのRegionのエネルギー軸がずれて値が補正されます



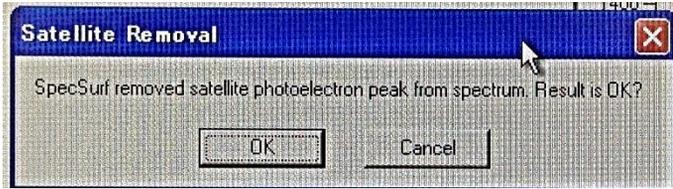
リファレンスピークは何でも構いません。一般的には測定試料に必ず付着するとされるコンタミネーションのC1sのピークをリファレンスと扱います。測定前までの行程はともかく、装置導入後の真空引きでロータリーポンプのオイル由来の成分が試料に付着すると言われていています。オイルの成分はベンゼン環を形成しているのでC-C結合の値をコンタミのピークに対して当てると良いと思います。とは言っても測定前までの処理過程や環境でどんな成分が付着しているかは分かりませんし、C-C結合の値も参考とする文献やデータベースで結構値が違います(284.0~285.0eVぐらい)

他にリファレンスを試料に用意する方法として試料にAuなど化学状態があまり変化しないリファレンス元素を試料表面にコーティングしたり、紛体であれば紛体を混ぜ込んだり、メッシュを重ねて測定するなど色々あると思います

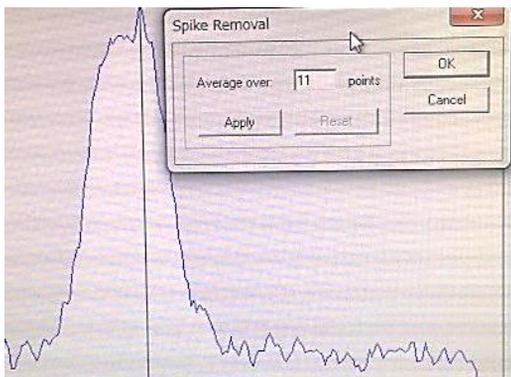
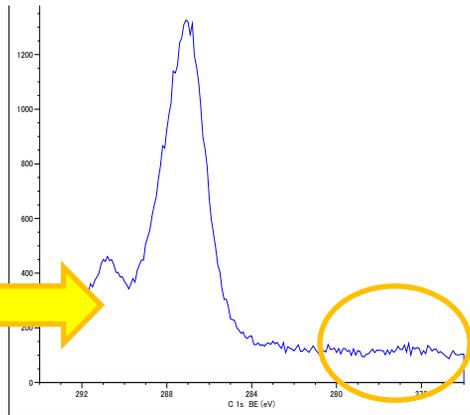
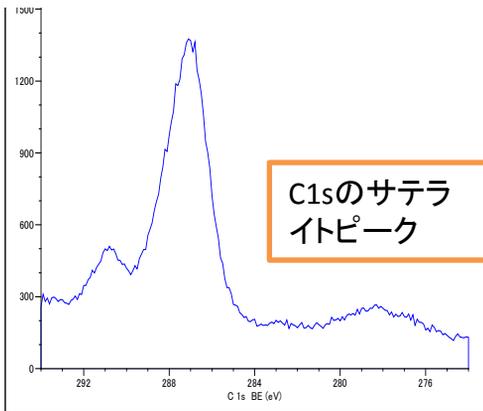
単一のリファレンスのみでシフト量を考察するよりも複数のリファレンスで、測定している試料の化学状態について、全体的に整合性の取れるシフト量を見積もる必要があります

導電性がない試料はもちろん、導電性がある試料でも数eV高エネルギー側にシフトしてる事が割とあります

Satellite & Spike Removal

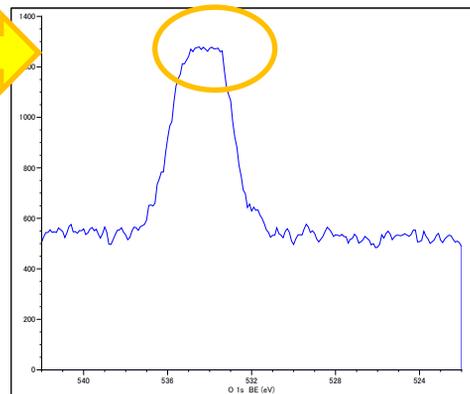
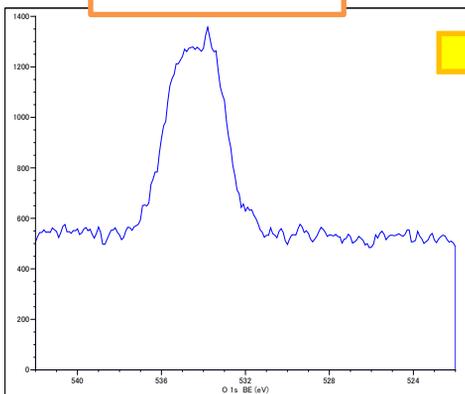


Satellite RemovalをOKすると MgK α /AlK α 線で測定したスペクトルから、サテライトピークを自動で認識して除去処理します

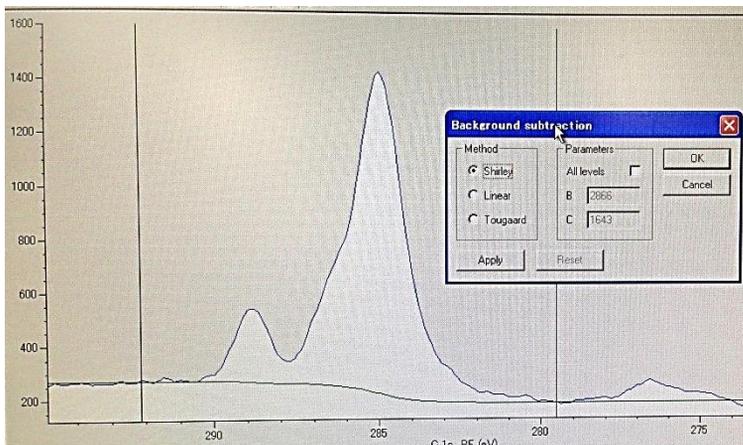


スパイクノイズがある場合、Spike Removalでノイズ位置にラインを当てて平滑化参照点数を入力し、OKを押すと除去出来ます

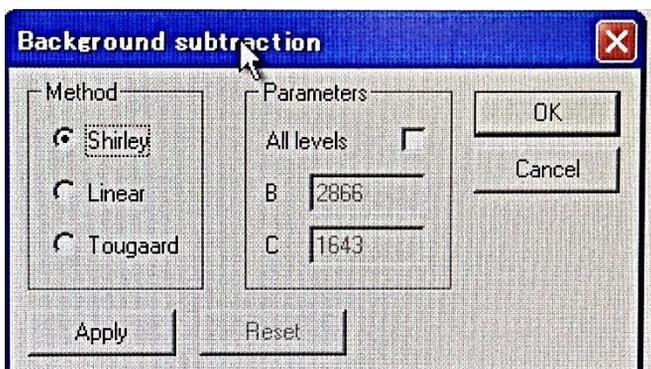
スパイクノイズ



Background Subtraction



Background Subtractionを選択すると二つのラインカーソルが表示されます。ピークの終始点にラインカーソルをドラッグし、Methodを選択、Applyボタンで形成されたバックグラウンドをスペクトルから除去します



All levelsにチェックをつけるとdepth profileのスペクトル全てにバックグラウンド除去を行います

定量計算を行っていく場合はこの除去処理を事前に行っておきます

Method

Shirley: ピーク強度に比例した曲線を形成

この方法が一番やりやすいです

Linear: 直線形でバックグラウンドを形成

Tougaard: Shirley法に電子の散乱効果を含めた方法

$$\int_E^{\infty} \frac{B(E' - E)}{\{C + (E' - E)^2\}^2} J(E') dE'$$

E: 光電子エネルギー

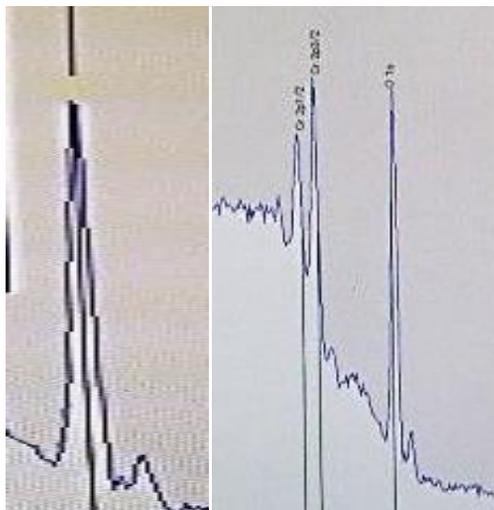
J(E): 観測されるスペクトル

B,C: パラメータ

優れたメソッドですが、パラメータの値を決めるのが難しいです。B~2900、C=1643が標準値で、計算範囲を広く取るようラインの位置を取った方がいいです

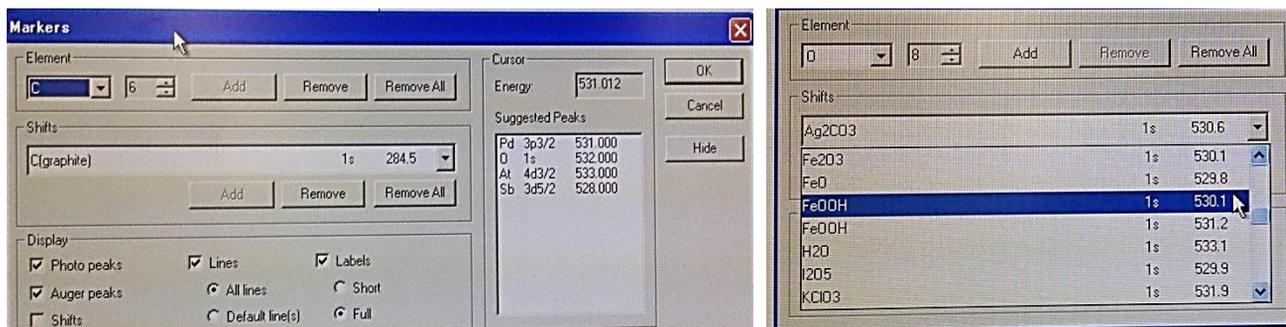
Markers

Wide scanの結果に対してピークの同定をします



Markersを選ぶとスペクトル上にラインカーソルが現れます。ピークにドラッグして当てるとSuggested Peaksに想定される元素一覧が表示されます。Elementから元素を選択してAddを押すと元素名がスタンプされます。元素によってはChemical Shiftの一覧も載っており、これもスタンプ出来ます。最後にOKをクリックするとスタンプが残ります

Displayのチェックボックスで表示を各種変更出来ます



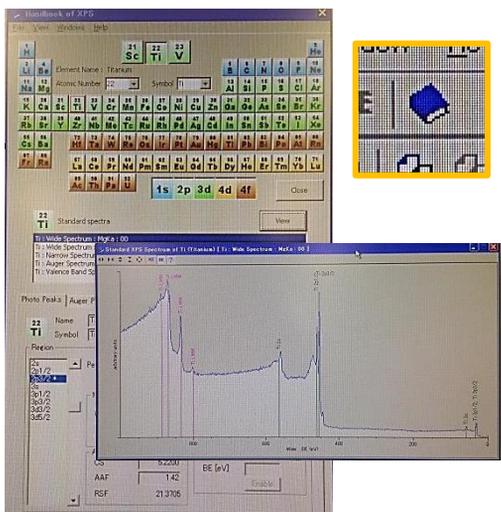
XPSハンドブックアイコンで標準試料のスペクトルを見る事が出来るので参考にして下さい



スペクトルにはピークではないものが良く映り込みます。間違っって同定してしまわないように気をつけて下さい。サテライトピーク、オージェピーク、スピン軌道相互作用による分裂など

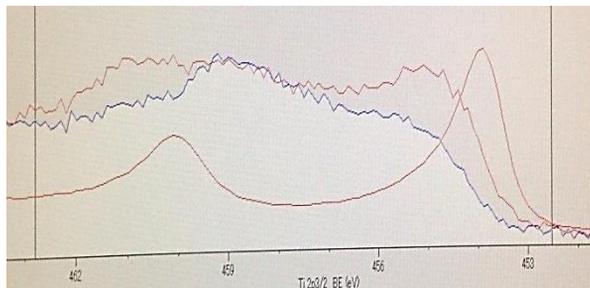
Mg-Kαだと730eV高いところにO-Kα由来のスペクトルが、230eV低いところにAl-Kα由来のスペクトル(ゴーストピーク)が重なる事があります

近くに置いた別試料のピークが映る事もあります



Chemical Profile

主にDepth profileなどの多重スペクトルに対して、目的となる化学状態の標準スペクトルを用いて最小二乗法を用いた波形分離を行います



二つのラインカーソルの間が計算範囲です

遷移金属などは標準スペクトルを使ったこの波形分離の方が合いやすいです

Chemical Profiling

Label	Level	Region	Sample	Shift (eV)	Value (%)
Standard Spectrum [Ti]	0	Narrow	0	0.00	0.0
20140320_162139_Acquiring_Depth_MeKa	1	Ti 2p3/2	0	0.00	0.0

Display: Spectra Result Residual

Fitting: Fit constant term Zero initial values

$\chi^2 = \dots\dots$

Buttons: Open..., Std Spectrum, Save..., Calculate, Profile, Show, Close

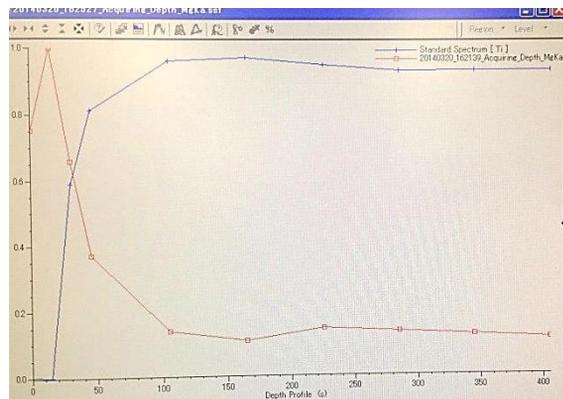
この例ではTi酸化膜が表面に形成されたTi試料のデプスプロファイル結果に対し、標準スペクトルのTi(metal-Ti、バルク成分)と、デプスプロファイルの最初のスペクトル(酸化Ti、最表面成分)を呼び出して波形分離を行っています。この結果として、酸化Tiとmetal-Tiのプロファイルが描かれます

Openで波形分離に用いるスペクトルを呼び出します。Std Spectrumボタンでハンドブックにある標準スペクトルのデータも呼び出せます。Calculateボタンで計算を開始します



青: metal-Ti
赤: 酸化Ti

結果はProfileボタン、Show/Hideボタンでグラフや表で見れます



Chemical Profiling : Calculating Profile

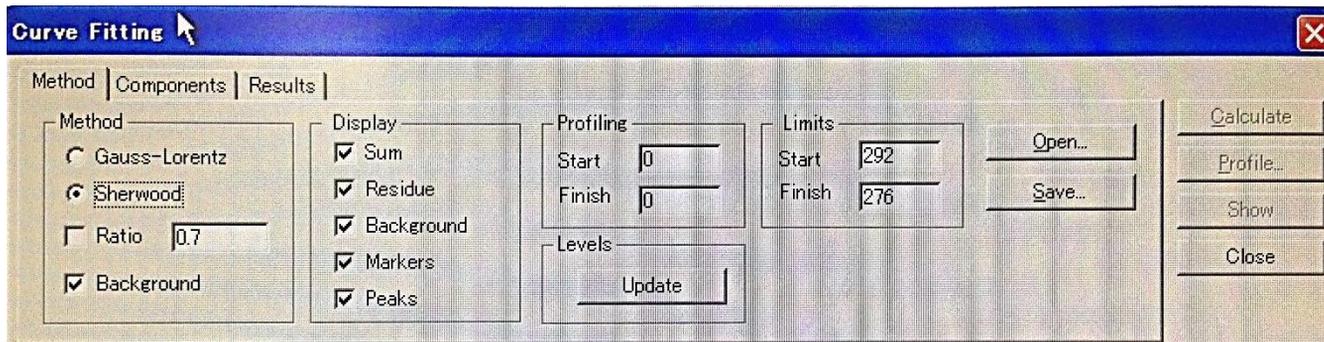
	Standard Spectrum [Ti]		20140320_162139_Acquiring_Depth_MeKa	
	Value (%)	Shift (eV)	Value (%)	Shift (eV)
0	0.0	-4.00	100.0	0.71
1	0.0	4.00	100.0	-0.00
2	47.3	0.24	52.7	0.05
3	68.7	0.17	31.3	0.03
4	87.5	-0.01	12.5	-0.06
5	90.2	-0.05	9.8	-0.08
6	87.0	-0.06	13.0	-0.96
7	87.6	-0.07	12.4	-1.06
8	88.6	-0.09	11.4	-1.03
9	89.4	-0.11	10.6	-1.01

Buttons: Stop, Save As..., Close

Save Asで計算結果を保存出来ます

Curve Fitting

Curve Fittingでは得られたスペクトルに対し、最小二乗法で合成関数のフィッティングを行います



・Method

Gauss-Lorentz: ガウス関数とローレンツ関数の混合関数

Sherwood: Gauss-Lorentz混合関数の低エネルギー側にテーリングを付加した非対称関数

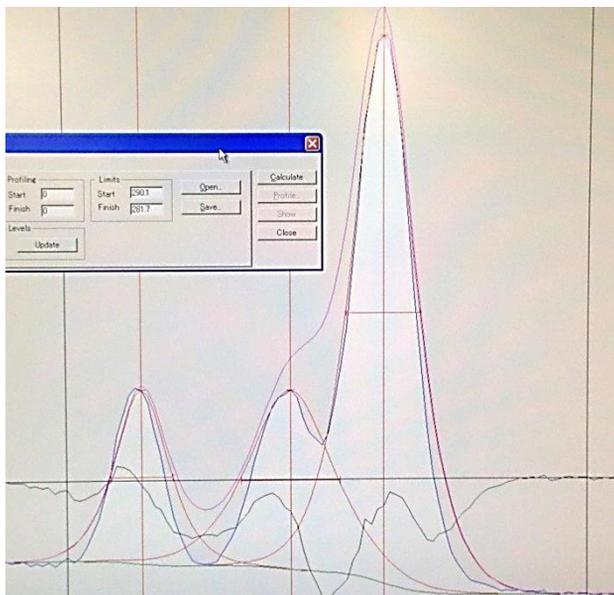
Gauss-Lorentz型は軽元素に合います
Sherwood型は表面薄膜層の下地から出てきているピークや遷移金属類に対して選択すると良いと思います

合成関数の成分ピーク形状をGauss-Lorentz型かSherwood型か選択します

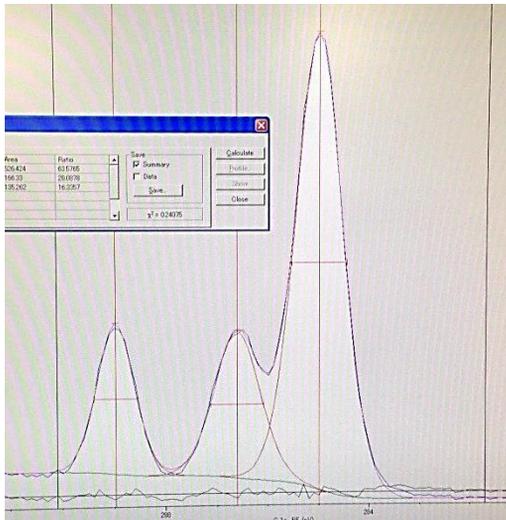
Ratioにチェックを付けるとGauss-Lorentzの混合比をボックスに入力された値で固定します

Backgroundにチェックを付けると、Shirley型のバックグラウンド曲線を形成し、合成関数に合成します

スペクトル上で左クリックすると赤色のラインでフィットさせる関数が現れます。分離したい数だけ関数を呼び出し、実測スペクトルに近づくようエネルギー値、半値幅、強度をドラッグで修正します



Curve Fitting



Calculateボタンでフィッティング計算を行います

赤ライン: フィッティング関数の各成分

青ライン: 実測スペクトル

黒ライン: 実測データと合成関数の残差

緑ライン: バックグラウンド曲線

ピンクライン: 合成関数

Energy	Intensity (cps)	Width/2	Area	Ratio
284.998	4407.1	0.539643	526.424	63.5765
286.606	1435.25	0.523562	166.33	20.0878
288.973	1460.99	0.418761	135.262	16.3357

Save
 Summary
 Data

 $\chi^2 = 0.24075$

計算結果はResultsタブで確認出来ます
 最小二乗法の残差平方和の値も表示されます。0に近づくと当てはまりの良いフィッティングと言えます

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum \frac{(I_0 - I_f)^2}{I_f}$$

N: フィッティング点数

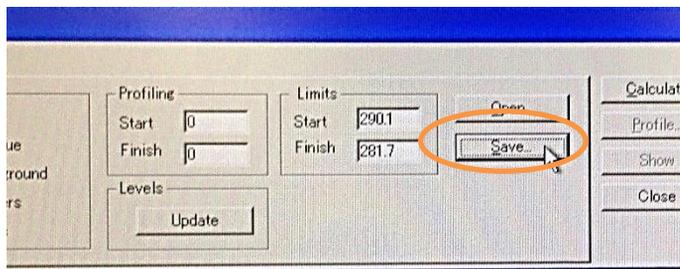
I_0 : 実測スペクトル強度

I_f : フィッティング計算結果の強度

Saveボタンで左表のデータと各フィッティング関数成分のグラフデータを保存出来ます

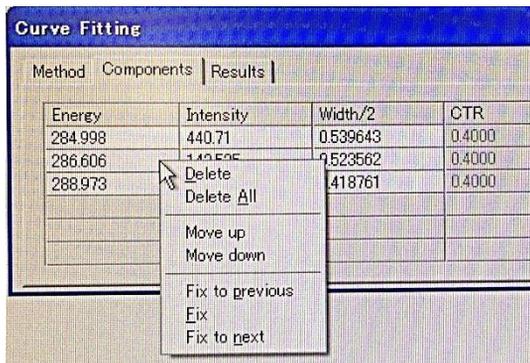
デプスプロファイルなど多重スペクトルにCurve Fittingを行うと、各レベルの波形分離計算のプロファイルを得られます

Curve Fitting



保存形式は「.ssc」です

Methodタブの方でSaveすると成分関数の設定値を保存する事が出来、また呼び出す事や、他の解析(Quantificationなど)にこの波形分離計算結果を利用する事が出来ます



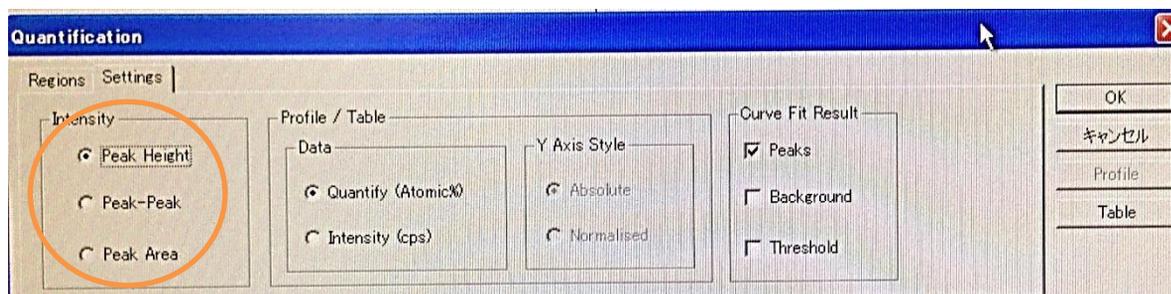
Componentsタブではフィッティング関数の各成分の各パラメータが表示されます。値を直接入力出来ます

セル上で右クリックする事で関数の消去(Delete)、各パラメータの固定(Fix)、各パラメータの上下の行との相対値の固定(Fix to previous, next)が可能です

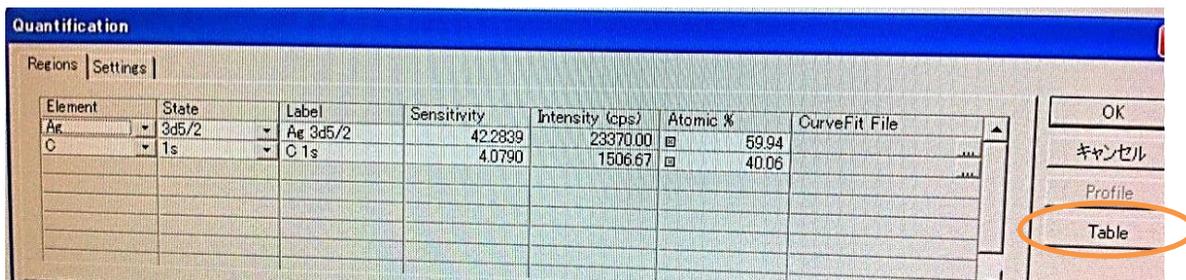
波形分離による化学状態同定のポイント

- まず分析したい元素のスペクトルを出来るだけS/N良く、分解能良く、正確に取得する。ダメなスペクトルを前に波形分離を試行錯誤してもまともな答えは出ません。試料の前処理やホルダーへの固定法も条件を整える事が重要です
- 他の分析結果、実験条件、標準試料からの類推で、ある程度現れるべき化学状態について絞られている必要があります。無策な波形分離の計算結果からのみでは化学状態は同定出来ません
- フィッティング計算を行う際、出来るだけフィッティング関数成分のパラメータ(変数)を固定出来ている方が良いです。そのためには上記の通り、ある程度化学状態について予測がついていなければなりません。予測がついていればハンドブックや参照してる論文の値を持ち込んでパラメータ(特にエネルギー値)をFixして計算させましょう。相対値の固定(Fix to previous, next)はチャージシフトの補正の誤差や測定環境の違いにも対応出来るので、各化学状態のピーク位置の相対値固定をお勧めします
- スペクトル形状から視認出来るピークの数だけフィッティング関数の成分を用意しましょう。視認出来ないのに関数成分を無暗に増やすと訳が分からなくなります。フィッティング結果の残差成分を見て、ノイズレベルを超えたピーク形状が見られたら関数成分を追加した方が良いでしょう
- X二乗の値を出来るだけ小さくなるようにしましょう。ただ関数成分を増やすと嫌でも小さくなりますので注意です

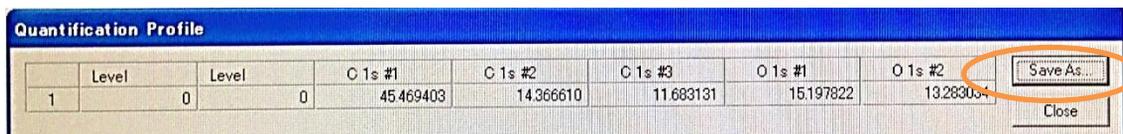
Quantification



Narrow scan等のスペクトルに対してQuantificationを選択すると相対感度因子法による定量計算が行えます
予めバックグラウンドは除去して下さい
始めにSettingsタブでIntensityの種類を選びます
Peak Height(計算範囲内の最大強度をピーク強度とする)
Peak Area(計算範囲内のスペクトル強度面積をピーク強度とする)
計算範囲はスペクトル上の緑と赤のラインカーソルの間です

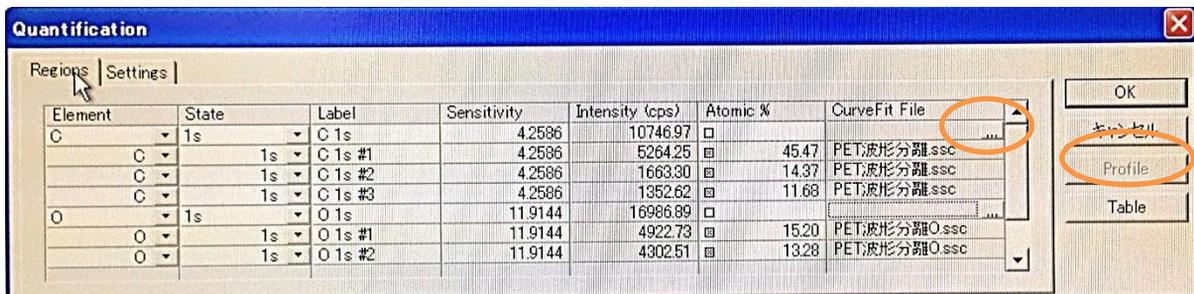


Regionsタブでは測定したElement, Stateが自動で選ばれ、それぞれのSensitivityが呼び出されており、定量結果も出ています。Atomic%のチェックを外すと定量計算から外れます



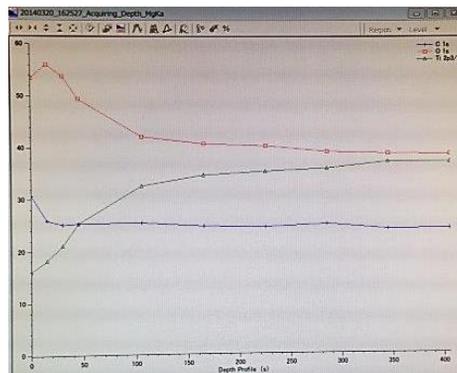
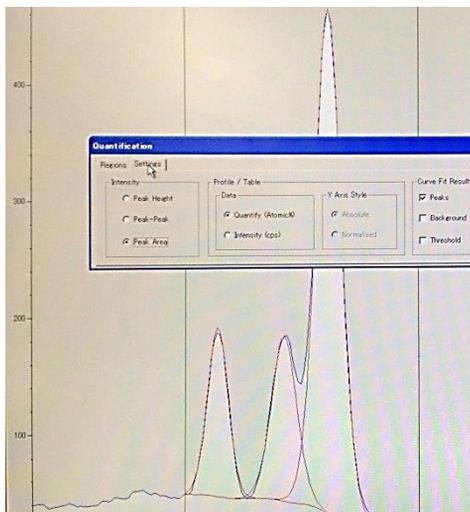
Tableをクリックすると定量のプロファイルが現れます。Save Asで結果の保存が出来ます

Quantification



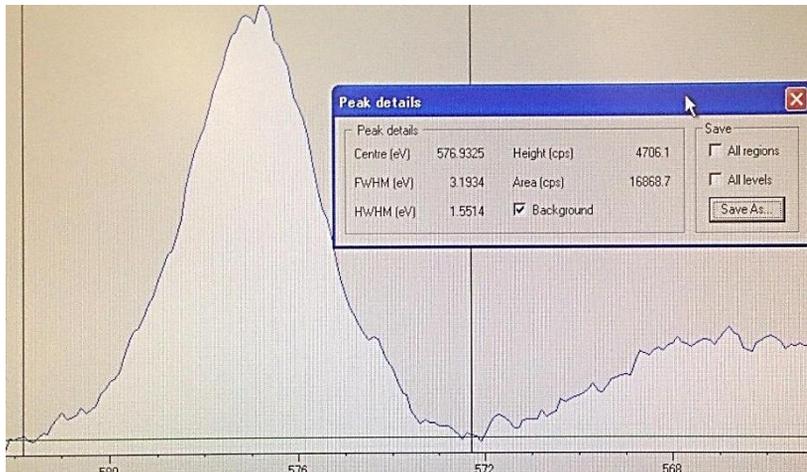
Element	State	Label	Sensitivity	Intensity (cps)	Atomic %	CurveFit File
C	1s	C 1s	4.2586	10746.97		
C	1s	C 1s #1	4.2586	5264.25	45.47	PET:波形分離.ssc
C	1s	C 1s #2	4.2586	1663.30	14.37	PET:波形分離.ssc
C	1s	C 1s #3	4.2586	1352.62	11.68	PET:波形分離.ssc
O	1s	O 1s	11.9144	16986.89		
O	1s	O 1s #1	11.9144	4922.73	15.20	PET:波形分離O.ssc
O	1s	O 1s #2	11.9144	4302.51	13.28	PET:波形分離O.ssc

Regionsタブで、Curve Fittingの結果を呼び出す事が出来、各関数成分ごとの定量値を計算する事が出来ます



Depth Profileに対してはProfileボタンで左画のような定量結果のグラフを得る事が出来ます

Peak Details Overlayer Thickness



二つのラインマーカーで
選択した範囲のピークに
ついて情報を算出します
情報をSave Asで保存出
来ます
Backgroundにチェックす
るとShirley型のバックグラ
ウンドを除去します

	Substrate	Overlayer
Element	Cu	Au
Region	2p3/2	4f7/2
Energy	932.0755	85.5346
Intensity	880.029	792.114
Density	8.92	19.3
Cross-section	16.73	9.58
Mean free path	1.05009	1.9978
Atomic mass	63.546	196.967

Tilting Angle (deg.)

Result
Thickness (nm)

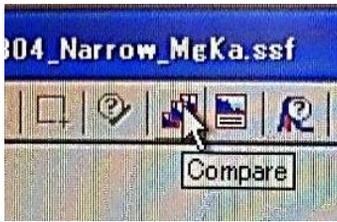
選択された薄膜と下地層からの光電子ピークのIntensityから薄膜の膜厚を算出します

※対象となるピークが同一領域に含まれている必要があります。Wide scanスペクトルでやるか、薄膜成分、下地成分両方抑えるようNarrow scanを実行して下さい。またバックグラウンドは除去しておきます

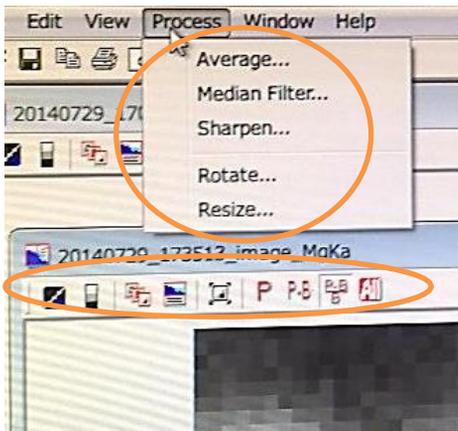
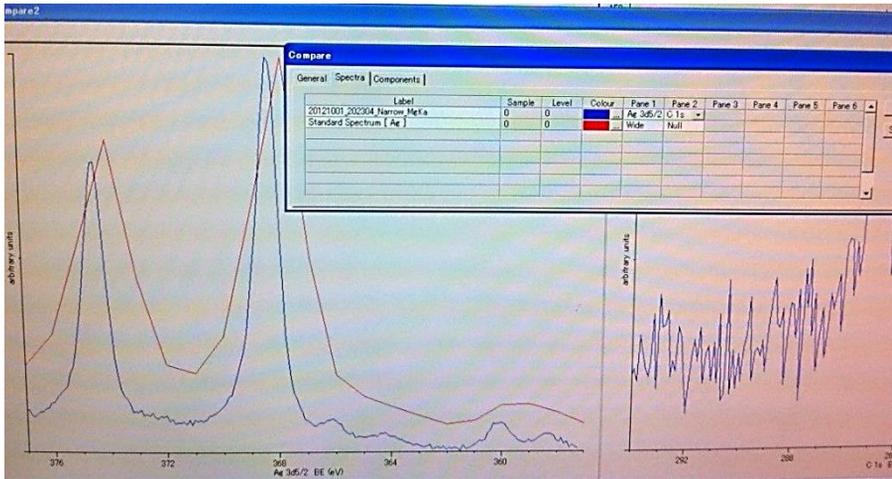
Element・Regionを薄膜と下地それぞれ設定します。DensityやCross-sectionなどのパラメータが用意されます。スペクトル上のラインカーソルを薄膜成分と下地成分の各ピークに当て、ホルダーを傾けている場合はTiltを入力します

Resultに計算結果が出ます

その他



CompareアイコンでCompare機能呼び出せます。複数のスペクトルを重ねて表示したり、波形分離結果を載せる事が出来ます。スペクトルの比較に便利です



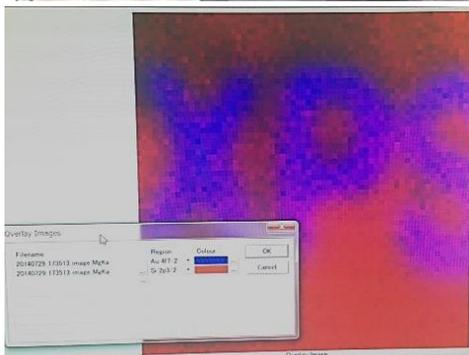
Imageデータを開くと画像の編集が行えます

各種アイコンでは

- ・コントラスト・ブライトネスの調整
- ・マッピングの重ね表示
- ・像のリサイズ
- ・強度の定義の変更

Processメニューでは

- ・Average処理(平滑化)
- ・Median Filter処理(ノイズ除去)
- ・Sharpen処理(エッジ強調)
- ・像の回転、リサイズ



おまけ

- NIST XPS databases←XPSのデータベースが豊富に載ってます
<http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>
- 遷移金属類の化学状態分析では一緒に出てくるオージェピークを取っておくと役立ちます。光電子のケミカルシフトはないけどオージェピークが結構ずれてて違いがあったりします。もしくは初めからオージェ分光装置を使って下さい
- 化学状態分析ではcurve fittingの手法の他、chemical profileでの主成分分析という手やオージェパラメータ測定など色々あります。軽元素類はcurve fittingでgauss-lorentz型を使う。遷移金属などピーク形状が歪なものはSherwood型を使うor主成分分析を行うorオージェパラメータを見ます。主成分分析は化学状態の成分の可能性のあるものを用意して各々スペクトルを取得し、そのスペクトルを利用して波形分離をするというものです。全て測定サンプルと同一条件でスペクトルを取る必要があります。オージェパラメータは光電子ピークとオージェピークの相対値を読むものです
- ピークの強度が足りないという場合、①サンプル量を増やす(紛体など) ②ステージ軸をしっかり調整 ③測定エネルギー範囲をギリギリまで絞って時間を稼ぐ ④必要十分なエネルギー分解能までパスエネルギーを上げるandステップ間隔を広げる ⑤X線強度を上げる(max 12kV25mA) ⑥高傾度に傾ける(最大80度、注意) などを試して下さい。また試料前処理としてコンタミネーションがたくさん載ってしまう事のないような手続きを取って下さい。載ってしまったのならAr+イオンガンでエッチングをしましょう(ただし、エッチングによるサンプル影響を考える)
- 試料の準備に気をかけて下さい。サンプル表面を少しでも触ったりいじったりしたらもうコンタミネーションしか成分として出てきません。長い事空気中に置きっぱなしにしてるサンプルもコンタミまみれです。サンプルの保管方法も大事です。表面に何か触れてしまうような事がないようにしましょう。カーボンテープなど揮発物を周囲に置きすぎるのも注意(ちょっとならいいけど)
- 試料の履歴を良く把握しておきましょう。履歴が不明瞭なものを測っても出てきたものの正体がつかめません
- チャージが起きやすい試料で、ピーク半値幅がブロード気味なサンプルの定量評価では強度をピーク面積にしましょう。チャージが原因でピークがブロードになってしまってもピーク面積に変化はないので定量評価に問題はありませぬ