Журнал технической физики, 1997, том 67, № 1

01;07;08;09;11;12

Восстановление формы спектра без изменения аппаратной функции анализатора

© *В.А. Горелик,*[1] *А.В. Яковенко*[2]

[1]Рязанский государственный педагогический университет,
390000 Рязань, Россия
[2]Рязанский центр информатики и математического моделирования РАН,
390000 Рязань, Россия

(Поступило в Редакцию 30 августа 1995 г.)

Рассмотрен метод восстановления формы спектров без измерения аппаратной функции анализатора. Определены условия существования решения для данного метода. Численное испытание метода на оже-спектрах серебра показало его хорошую работоспособность при уровнях шума до 1% от амплитуды линии.

Введение

Регистрируемый на выходе анализатора спектр $u(R)$ в электронной спектроскопии, как известно [1,2], связан с истинным спектром $z(E)$ уравнением свертки

$$u(E) = \int_{-\infty}^{\infty} K(E - E')z(E')dE', \tag{1}$$

где $K(E)$ — аппаратная функция анализатора.

Традиционный метод восстановления истинного спектра состоит в том, чтобы измерить $K(E)$, а затем решить уравнение (1). Для измерения $K(E)$ обычно на вход анализатора в качестве δ-образного по энергии сигнала подают электроны, испущенные монохроматором, либо упругоотраженные электроны [1]. Однако этот подход имеет существенный недостаток. Дело в том, что сигнал на выходе анализатора зависит не только от энергетического распределения электронов на входе анализатора, но и от их углового распределения. Так, линия упруго отраженных электронов соответствует угловому распределению отраженных первичных электронов, а зарегистрированный спектр соответствует угловому распределению эмиттированных из образца электронов. Таким образом, при восстановлении электронного спектра используется не та аппаратная функция, которая имела место при его регистрации. А так как задача решиня уравнения свертки является математически некорректной [3], то указанная причина может привести к значительным ошибкам в восстанавливаемой форме спектра $z(E)$.

Поэтому будет логично поставить задачу восстановления формы спектра так, чтобы обойтись без прямых измерений аппаратной функции анализатора.

Метод восстановления спектра

Идея метода была предложена ранее [4] и состоит в том, чтобы провести две регистрации одного и того же спектра, но с различными аппаратными функциями. При этом необходимо, чтобы вторая аппаратная функция $K_2(E)$ была связана некоторым известным способом с первой аппаратной функцией $K_1(E)$. В результате мы получим систему двух интегральных уравнений с двумя неизвестными функциями: с истинным спектром $z(E)$ и с первой аппаратной функцией $K_1(E)$.

Реализовать данный метод можно с помощью анализатора с предторможением (описанного, например, в [5]) в режиме постоянного абсолютного разрешения. Вид аппаратной функции при этом определяется 1) геометрией анализатора, 2) значением отношения $E/\Delta V$ (E — энергия электрона после торможения, ΔV — разность потенциалов между внутренним и внешним цилиндрами), 3) угловым распределением электронов на входе анализатора. Предполагается, что источник электронов точечный и находится в центре сферических сеток. В этом случае можно пренебречь влиянием тормозящего поля на угловое распределение входящих в анализатор электронов.

Первый спектр $u_1(E)$ регистрируется при некоторой разности потенциалов ΔV_1 между внутренним и внешним цилиндрами. Второй спектр $u_2(E)$ регистрируется при другой разности потенциалов ΔV_2. Остальные параметры регистрации оставляются неизменными. Угловое распределение электронов в обоих случаях остается одинаковым, а разность потенциалов между цилиндрами изменяется в $m = \Delta V_1/\Delta V_2$ раз. Отсюда следует, что

$$K_2(E) = K_1(mE). \tag{2}$$

Система интегральных уравнений, связывающих зарегистрированные спектры, истинный спектр и аппаратные функции, после преобразования Фурье принимает следующий вид:

$$\tilde{u}_1(\omega) = \tilde{K}_1(\omega)\tilde{z}(\omega), \tag{3}$$

$$\tilde{u}_2(\omega) = \tilde{K}_2(\omega)\tilde{z}(\omega), \tag{4}$$

где тильда означает фурье-образ соответствующей функции.

Из соотношения (2) следует [6]

$$\tilde{K}_2(\omega) = \frac{1}{m}\tilde{K}_1(\omega/m). \qquad (5)$$

Подставим аргумент ω/m в уравнение (3), а соотношение (5) — в (4). В результате получим следующую систему:

$$\tilde{u}_1(\omega/m) = \tilde{K}_1(\omega/m)\tilde{z}(\omega/m), \qquad (6)$$

$$\tilde{u}_2(\omega/m) = \frac{1}{m}\tilde{K}_1(\omega/m)\tilde{z}(\omega/m). \qquad (7)$$

Из (6) следует $\tilde{K}_1(\omega/m) = \tilde{u}_1(\omega/m)\tilde{z}(\omega/m)$. Подставляя это равенство в (7), получим

$$\tilde{z}(\omega) = \frac{m\tilde{u}_2(\omega)}{\tilde{u}_1(\omega/m)}\tilde{z}(\omega/m). \qquad (8)$$

Воспользовавшись этим соотношением еще раз, но с аргументом не ω, а ω/m, можно выразить $\tilde{z}(\omega/m)$ через $\tilde{z}(\omega/m^2)$. Продолжая этот процесс дальше, придем к следующему решению для фурье-образа истинного спектра:

$$\tilde{z}(\omega) = m\tilde{u}_2(\omega)\prod_{i=1}^{\infty}\frac{m\tilde{u}_2(\omega/m^i)}{\tilde{u}_1(\omega/m^i)}. \qquad (9)$$

Из (3) с помощью (9) получим выражение для фурье-образа аппаратной функции

$$\tilde{K}_1(\omega) = \prod_{i=0}^{\infty}\frac{\tilde{u}_1(\omega/m^i)}{m\tilde{u}_2(\omega/m^i)}. \qquad (10)$$

Формулы (9), (10) приведены в [4], но получены другим способом. Там же доказано, что это решение является единственным с точностью до постоянных взаимно обратных множителей перед $\tilde{z}(\omega)$ и $\tilde{K}_1(\omega)$, что, конечно же, не скажется на форме спектра и аппаратной функции. Рассмотрим условия, при которых решение имеет смысл. Чтобы аргумент в сомножителях формул (9), (10) оставался конечным, необходимо, чтобы было $m > 1$ (или $\Delta V_1 > \Delta V_2$). Тогда аргумент в сомножителях при $i \to \infty$ будет стремиться к нулю.

Исследуем необходимость бесконечных произведений в (9), (10). При этом $\tilde{u}_2(\omega)$ считаем конечной величиной. Как известно [6], бесконечное произведение $\prod_{i=1}^{\infty} a_i$ сходятся тогда, когда сходится ряд $\sum_{i=1}^{\infty}\ln a_i$. Это означает, что для сходимости (9) должен сходиться ряд $\sum_{i=1}^{\infty} g(\omega/m^i)$, где $g(\omega) = \ln[m\tilde{u}_2(\omega)/\tilde{u}_1(\omega)]$. Ясно, что функция $g(\omega)$ должна быть ограниченной, а ее предел при $\omega \to 0$ должен быть равен нулю

$$\lim_{\omega\to 0} g(\omega) = 0 \qquad (11)$$

Из(8) при $\tilde{z}(0) \neq 0$, т. е. при ненулевой площади под спектральной линией, получим

$$m\tilde{u}_2(0)/\tilde{u}_1(0) = 1 \quad \text{или} \quad g(0) = 0. \qquad (12)$$

Из (11), (12) следует, что предел функции $g(\omega)$ в нулевой точке должен быть равен ее значению в этой точке. Это означает [6], что функция $g(\omega)$ должна быть непрерывной в нулевой точке. Это условие является необходимым, но его недостаточно для достижения сходимости ряда $\sum_{i=1}^{\infty} g(\omega/m^i)$. Нужно, чтобы выполнялся один из достаточных признаков сходимости рядов [6]. Например, известно, что ряд $\sum_{i=1}^{\infty} a_i$ сходится, если при $i \to \infty$ a_i становится бесконечно малой величиной более высокого порядка, чем $(b + ci)^{-1}$ (здесь b и c — константы). В нашем случае это означает, что если при $\omega \to 0$ функция $g(\omega)$ является бесконечно малой величиной более высокого порядка, чем $(\ln\omega)^{-1}$, то ряд $\sum_{i=1}^{\infty} g(\omega/m^i)$ сходится.

Отметим, что к таким функциям относятся функции, удовлетворяющие условию (12) и имеющие ограниченную производную в нулевой точке, так как при $\omega \to 0$ они будут вести себя как бесконечно малая величина порядка не ниже, чем ω. Этот результат соответствует результату работы [4], где сходимость ряда $\sum_{i=1}^{\infty} g(\omega/m^i)$ для функции с ограниченной производной в нулевой точке доказывается непосредственно.

Если же функция $g(\omega)$ недифференцируема в нулевой точке, то это не означает, что ряд $\sum_{i=1}^{\infty} g(\omega/m^i)$ не будет сходиться (в этом случае для определения сходимости потребуется более полная информация о $g(\omega)$). Так, для функции ω^λ при $0 < \lambda < 1$ сходимость будет достигаться, а для функции $(\ln\omega)^{-1}$ не будет, хотя обе они не имеют ограниченной производной в нулевой точке.

Сходимость (10) будет определяться теми же условиями, что и для (9), так как

$$\ln\left[\tilde{u}_1(\omega)/\left(m\tilde{u}_2(\omega)\right)\right] = -g(\omega).$$

В тех ситуациях, когда в каких-то точках $\tilde{u}_1(\omega)$ и/или $\tilde{u}_2(\omega)$ равны нулю, нарушится условие ограниченности $g(\omega)$. Тогда некоторые значения $\tilde{z}(\omega)$ и/или $\tilde{K}_1(\omega)$ могут быть либо равными нулю, либо бесконечными, либо неопределенными. В этом случае, следовательно, нужны другие методы поиска решения.

Отметим, что если функция $g(\omega)$ допускает разложение в степенной ряд

$$g(\omega) = \sum_{j=1}^{\infty} a_j\omega^j, \qquad (13)$$

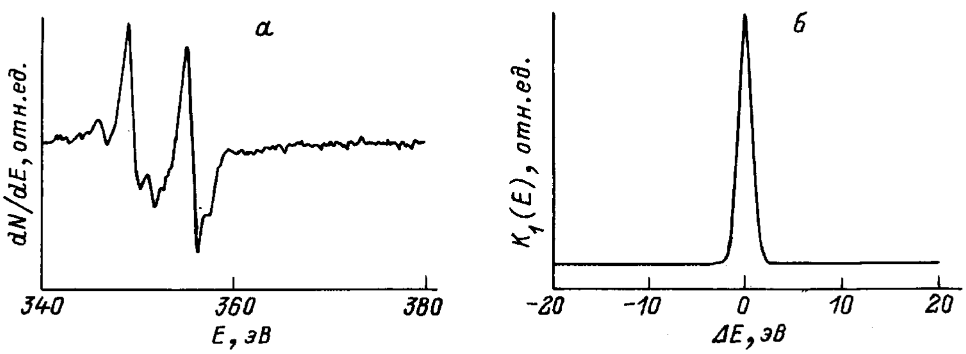

Рис. 1. Исходный $M_{45}NN$ оже-спектр серебра (*а*) и исходная первая аппаратная функция $K_1(E)$ (*б*).

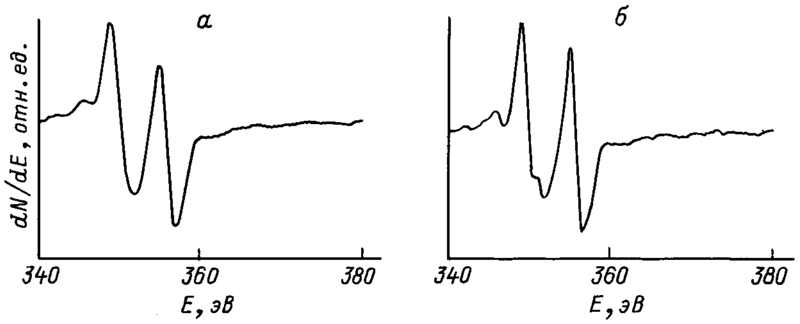

Рис. 2. Взятый в качестве $u_1(E)$ спектр (*а*) и взятый в качестве $u_2(E)$ спектр (*б*).

то функции $\ln\tilde{z}(\omega)$ и $\ln\tilde{K}_1(\omega)$ на основании (9), (10) будут представляться в следующем виде:

$$\ln\tilde{z}(\omega) = \ln[m\tilde{u}_2(\omega)] + \sum_{j=1}^{\infty} a_j\omega^j/(m^j - 1), \qquad (14)$$

$$\ln\tilde{K}_1(\omega) = -\sum_{j=1}^{\infty} a_j\omega^j/(1 - 1/m^j). \qquad (15)$$

Следовательно, в этом случае решение находится непосредственно.

Нужно также сказать, что так как в процессе решения нигде не использовалась информация о виде спектра, то рассматриваемый метод справедлив не только для спектров в интегральном представлении, но и для спектров в дифференциальном представлении, если их среднее значения неравны нулю (т. е. $\tilde{u}_1(0) \neq 0$, $\tilde{u}_2(0) \neq 0$). В этом случае $\tilde{z}(\omega)$ получится для дифференциального вида истинного спектра, а $\tilde{K}_1(\omega)$ будет соответствовать интегральному виду аппаратной функции.

Реализация метода

Сначала отметим, что из формул (9), (10) можно убрать m в качестве сомножителей. Для этого надо разделить $\tilde{u}_2(\omega)$ на $\tilde{u}_1(\omega)$ и $\tilde{u}_1(\omega)$ на $\tilde{u}_2(\omega)$, а затем полученные функции отнормировать на их значения в нулевой точке. Тогда все условия сходимости решений по-прежнему будут выполнены.

Реальные спектры $u_1(E)$ и $u_2(E)$ будут содержать в себе шумы. В результате при делении $\tilde{u}_2(\omega)$ на $\tilde{u}_1(\omega)$ и $\tilde{u}_1(\omega)$ на $\tilde{u}_2(\omega)$ могут возникать математические некорректности, которые приводят к численной неустойчивости. Поэтому необходимо воспользоваться методами решения некорректных задач [3]. Часто может помочь предварительное сглаживание спектров по одному из известных методов [2,7–9].

Спектры представляются в ЭВМ в дискретном виде. Поэтому значение аргумента ω/m^i может попадать между отсчетами фурье-образов $\tilde{u}_1(\omega)$ и $\tilde{u}_2(\omega)$. Для нахождения значений фурье-образов в таких случаях приходится использовать интерполяцию.

Процесс умножения по формулам (9), (10) прерывается тогда, когда величина ω/m^i с достаточной точностью близка к нулю, а сомножители с заданной точностью близки к единице.

Испытание предлагаемого метода проводилось следующим образом. Был взят $M_{45}NN$ оже-спектр серебра, зарегистрированный с разрешением 0.15%. Дискретность спектра составляла 0.2 эВ. Для того чтобы лучше была видна его тонкая структура, спектр был взят в дифференциальном виде. Затем он был дважды численно свернут с гауссовскими аппаратными функциями $\exp(-0.5E^2/\sigma^2)$. В первом случае ширина 2σ составляла 1.4 эВ (разрешение 0.4%), во втором —

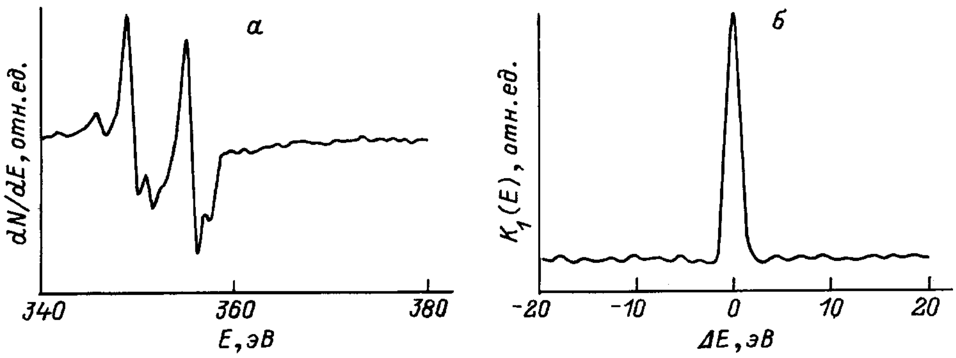

Рис. 3. Восстановленный по формуле (9) спектр серебра (*а*) и восстановленная по формуле (10) аппаратная функция $K_1(E)$ (*б*).

0.7 эВ (разрешение 0.2%), т.е. значение $m = 2$. Исходный спектр и первая аппаратная функция приведены на рис. 1. Полученные спектры были смешаны со случайным шумом уровня порядка 1% от пик–пик амплитуды спектра. Эти зашумленные спектры были взяты в качестве $u_1(E)$ и $u_2(E)$. Они показаны на рис. 2.

Для нахождения значений фурье-образов спектров при значении аргумента ω/m^i использовалась линейная интерполяция. Прямое и обратное фурье-преобразования проводились с помощью методов и подпрограммы FFT из справочника [10]. Время работы программы восстановления составляло порядка нескольких секунд на ЭВМ IBM PC/AT.

Применение при восстановлении упомянутых выше методов сглаживания и методов решения некорректных задач помогло получить хорошие результаты. Восстановленные по формулам (9), (10) спектр и аппаратная функция представлены на рис. 3. При наложении восстановленного спектра на исходный различия между ними проявляются на уровне шума. Если же сглаживание и методы решения некорректных задач не применялись, то результаты были существенно хуже. При возрастании шума до уровня 2% от пик–пик амплитуды результаты восстановления также существенно ухудшались даже при предварительном сглаживании и применении методов решения некорректных задач.

Заключение

В общепринятых процедурах восстановления формы спектров не учитывается тот факт, что угловое распределение регистрируемых электронов отличается от углового распределения электронов, моделирующих δ-образное по энергии воздействие на анализатор. Это приводит к принципиально неустранимым ошибкам в определении аппаратной функции анализатора, а в силу математической некорректности решаемой задачи — к непредсказуемым ошибкам в восстановленном спектре.

В настоящей работе рассмотрен метод восстановления формы спектров, свободный от указанного недостатка. Метод состоит в том, чтобы дважды зарегистрировать один и тот же спектр, но с разными аппаратными функциями. Аппаратная функция во втором случае имеет тот же (неизвестный нам) вид, что и в первом, но сжата по оси обсцисс в m раз. Доказано, что при определенных условиях решение в таком случае существует и с точностью до постоянного множителя является единственным.

Предложенный метод может работать не только с интегральными спектрами, но и с дифференциальными, если их средние значения неравны нулю.

Практически реализовать этот метод можно с помощью анализатора с предторможением в режиме постоянного абсолютного разрешения.

Численное испытание данного метода на оже-спектрах серебра показало его хорошую работоспособность при уровнях шума до 1% от амплитуды линии.

Список литературы

[1] *Mularic W.M., Peria W.T.* // Surf. Sci. 1971. Vol. 26. N 1. P. 125.
[2] Анализ поверхности методами оже- и рентгено-электронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. М.: Мир, 1987.
[3] *Тихонов А.Н., Арсенин В.Я.* Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986.
[4] *Горелик В.А.* // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 4. С. 174.
[5] *Palmberg P.W.* // J. Vac. Sci. Technol. A. Vol. 12. N 1. P. 397.
[6] *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1977.
[7] *Kosarev E.L., Pantos E.*// J. Phys. E. 1983. Vol. 16. P. 537.
[8] *Яковенко А.В.* // ПТЭ. 1991. № 5. С. 91.
[9] *Seah M.P., Dench W.A., Gale B., Groves T.E.* // J. Phys. E. 1988. Vol. 21. P. 351.
[10] Статистические методы для ЭВМ / Под ред. К. Энслейна, Э. Рэлстона, Г.С. Уилфа. М.: Наука, 1986.