



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Ag-Au合金清浄表面の焼鈍およびイオン衝撃にともなう表面偏析過程
Author(s)	藪本, 政男; Yabumoto, Masao; 渡辺, 国昭 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 88, 89-100
Issue Date	1978-08-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41479
Type	departmental bulletin paper
File Information	88_89-100.pdf



Ag-Au 合金清浄表面の焼鈍およびイオン衝撃に ともなう表面偏析過程

籾本政男* 渡辺国昭* 山科俊郎*

(昭和 52 年 12 月 28 日受理)

Surface Segregation of Ag and/or Au on clean Ag-Au Alloys with Ion-bombardment and/or Annealing

Masao YABUMOTO, Kuniaki WATANABE and Toshiro YAMASHINA

(Received December 28, 1977)

Abstract

Surface segregation of Au and/or Ag on clean surfaces of Ag-Au alloys with ion-bombardment and/or annealing was studied by Auger electron spectroscopy (AES). The surface composition of each alloy was determined quantitatively by AES after annealing at 550°C *in vacuo* and following argon ion-bombardment (700 eV) by using polycrystalline foils as specimens. It was found that silver segregated slightly on each alloy surface after the annealing, on the other hand gold segregated following ion-bombardment. In addition, by comparing the Auger electron spectra of different escape depths for each of the alloys, it was found that silver was more enriched in the first layer than in the lower surface layers (i. e., the second and/or the third layers) for each alloy surface either after ion-bombardment or following annealing. The results agreed qualitatively well with the broken-bond model for the equilibrium surface segregation and the kinetic model for the selective sputtering, but not quantitatively. The discrepancy between the experimental results and the theoretical predictions for the surface segregation was discussed.

1. 緒 言

合金の表面偏析は、Gibbs の理論に基づく熱力学的なもの、荷電粒子等の衝撃による選択スパッタリングによるものがある。これらの表面偏析現象に関しては、最近の超高真空装置と各種の表面分析機器の長足の進歩により、精密な定量的測定がようやく可能となり、種々の合金系について数多くの研究がなされている。

Ag-Au 合金系の表面偏析はいくつかの研究グループにより研究されている。しかし Ag と Au の表面エネルギーの差から予想される熱力学的表面偏析と、Ag と Au のスパッタリング収率の差から予想される選択スパッタリングに基づく表面偏析が、実測値と必ずしも良く一致していない。また、研究者間の測定結果にも差異が認められる。これらの不一致は、表面偏析現象が試料表面の清浄度またその試料の前歴に著しく敏感であると同時に、表面分析法の定量化に関する幾分問題があるためと考えられる。

* 原子工学科 高真空工学講座

従来の Auger 電子分光法 (AES) を用いた Ag-Au 合金表面の偏析の研究では、焼鈍表面またはイオン衝撃表面について、定性的なまたは定量的な解析結果が報告されてきている。たとえば、Fain 等¹⁾は同時蒸着した Ag-Au 合金について表面偏析は生じないと報告しているが、その研究においては脱出深さの異なる Auger 電子について Palmberg 等²⁾の方法を用いて算出した表面組成の間に相違がなかったことを根拠にしている。また、Bouwman 等³⁾も焼鈍した Ag-Au 合金表面に偏析は生じないと報告している。彼等は超高真空中で *in situ* に破断した合金表面組成がバルク組成と同一と仮定し、600°C まで焼鈍しても Ag と Au の Auger ピーク強度比が変化しないことを観察した。一方、Overbury 等⁴⁾は Ag-Au 合金板を 400°C で焼鈍し、表面に Ag が偏析すると結論している。彼等は Au と Ag の Auger ピーク強度比を表面に偏析のない場合に予想される値と比較している。

イオン衝撃表面については、Overbury 等⁴⁾は焼鈍表面よりも Ag-rich になると報告している。一方、Ho 等⁵⁾はイオン衝撃により表面に Au が偏析し、15~30 Å の厚さの表面変質層が形成されることを、イオン衝撃に伴う Ag と Au の Auger ピーク強度比の変化から示した。また、Färber 等⁶⁾もイオン衝撃により表面に Au が偏析すると報告している。彼等は超高真空中で scribe した合金表面組成がバルク組成と同一と仮定して表面組成を求めている。Ho 等⁵⁾と Färber 等⁶⁾は各々の結果から Ag-Au 合金中の Ag と Au のスパッタリング収率の比を求め、2.0、1.8~2.7 の値を得ているが、純金属についての値 3.8/3.6⁷⁾よりも大きい。

以上のように、Ag-Au 合金の焼鈍表面またはイオン衝撃表面の偏析について、個々に検討した例はあるが、焼鈍とイオン衝撃両表面について表面組成の定量的な検討を系統的に行なった例はない。また従来の結果では、熱力学的表面偏析に対しては研究者により結論が異なり、選択スパッタリングによる表面偏析では個々の純金属から予想される値よりも著しく大きい。しかし、合金の表面組成は表面の前処理および表面の清浄度に極めて敏感であり、両者の関係を清浄表面について系統的に比較することは現象論的にも理論的にも重要である。本研究では、純 Au・純 Ag および 6 つの異なるバルク組成の Ag-Au 合金板状試料を用い、これらの表面偏析過程を、焼鈍とイオン衝撃両表面について、詳細に測定し、表面偏析に関する熱力学的モデル (broken bond model and/or elastic strain model) および選択スパッタリングモデルの妥当性を検討した。

2. 実 験

AES スペクトルの測定は、3 keV の co-axial な電子銃を内蔵した Cylindrical Mirror Analyzer (CMA) で行なった。一次電子ビームのエネルギーは 2,000 eV、電流は 5 μ A と 2 μ A であり、変調電圧は 5 V とした。また、真空系の到達圧力は 1×10^{-10} Torr 以下であるが、本研究ではベース圧力を 2×10^{-10} Torr とした。

Ag-Au 合金は、純度 99.999% の Ag と 99.99% の Au をアルゴンプラズマ溶解により作製した。この際合金の原子組成が所定の値となるように、各々秤量した Ag と Au を溶解し、さらに均一化のため、反転溶解を 3 回繰り返した。溶解前後の合金の重量変化は、Au-rich 合金に比べて Ag-rich の合金で比較的大きいが、全重量に対する割合は、0.05~0.27% の減少に過ぎなかった。したがって合金のバルク組成は、溶解した Ag と Au の量から求めた値と等しいと考えられる。このようにしてバルク組成が各々 5.0, 10.0, 30.0, 49.3, 70.1, 90.0 at% Ag の 6 種の合金を作製し、その各々を冷間圧延して厚さ 0.21~0.22 mm の薄板にし、面積 3 mm \times 8 mm に切り出し試料とした。試料表面はパフ研磨した後、アセトン中で超音波流洗浄し、試料ホルダーに取りつけた。

表面に Ta 板を貼ったステンレス製の試料ホルダーの二つの面に一度に 4 枚ずつ計 8 枚を取り付け、Ti または Ta の薄片で固定した。試料表面の不純物を取り除く(清浄化)ため、550°C に加熱しながら同時にアルゴンイオン衝撃(700 eV, $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $P_{Ar}=5 \times 10^{-5}$ Torr) を数時間行った。イオン銃から試料表面に対し 45° の角度で入射するアルゴンイオンビームにより、同一面に取り付けた 4 枚の試料表面は同時にイオン衝撃を受ける。また、試料ホルダーに内蔵されたタングステン・フィラメントを通電加熱することにより、8 枚の試料全部を一度に同温度で加熱できる。試料温度は試料ホルダーの表面に点溶接したアルメルクロメル熱電対によって測定した。

AES スペクトルは、三軸マニピュレーターで試料ホルダーを回転・移動し、試料表面が CMA の軸に対して垂直となるように設定して測定した。CMA の感度、分解能は試料表面の位置に非常に敏感であるため、試料ホルダーをマニピュレーターで CMA の軸に沿って移動し、1,000 eV のエラスティック・ピークの強度が最大となる位置に試料を調整した。この操作により再現性の良い AES スペクトルが得られた。

定量解析には、加熱に伴う試料表面の位置変化による Auger 電子の検出率の変化、CMA の二次電子増倍管の増倍率の変化などの影響をさけるため、可能な限り Au と Ag の Auger ピーク強度の比を用いた。また、AES スペクトルをとる度毎に、前述した方法により試料表面位置を調整し、1,000 eV のエラスティック・ピークを記録して感度変化を監視した。

3. データ解析

マトリックス β 中の元素 α の XYZ Auger 電子電流 $I_{\alpha,XYZ}$ は Palmberg⁸⁾ によれば、下のよう表わすことができる。

$$I_{\alpha,XYZ} = \left(\frac{1}{4\pi}\right) \int_{\Omega} \int_{E_X}^{E_p} \int_0^{\infty} I(E, Z) \sigma_{\alpha, X}(E) \gamma_{\alpha, XYZ} \exp[-Z/\lambda^{\beta}(E_{\alpha, XYZ}) \cos \theta] X_{\alpha}(Z) dZ dE d\Omega \quad (1)$$

ここで E_p , E_X はそれぞれ一次電子ビームのエネルギー、元素 α の X レベルのイオン化エネルギーである。 $I(E, Z)$ は表面から深さ Z のところでのエネルギー E を持った電子の電流; $\sigma_{\alpha, X}(E)$ はエネルギー E の電子による元素 α の X レベルのイオン化断面積; $\gamma_{\alpha, XYZ}$ は励起された α 元素原子が XYZ Auger 遷移を起こす確率; $\lambda^{\beta}(E_{\alpha, XYZ})$ はマトリックス β 中での元素 α の XYZ Auger 電子の平均自由行程; $X_{\alpha}(Z)$ は表面から深さ Z のところでの元素 α の濃度である。このとき、 $\exp[-Z/\lambda^{\beta}(E_{\alpha, XYZ}) \cos \theta]$ は表面から深さ Z で発生した元素 α の XYZ Auger 電子が、表面の垂線と θ の角度をなす径路に沿って、表面から直接飛び出す脱出確率である。

$I(E, Z)$ は通常、入射一次電子電流 I_p とマトリックス β から表面へ後方散乱された一次電子電流の寄与 $I_B^{\beta}(E, Z)$ に分けられる。表面付近の Auger 電子が脱出する深さの領域で、後方散乱電子電流が変わないと仮定すると、次の関係式が成り立つ。

$$I(E, Z) = I_p + I_B^{\beta}(Z) \quad (2)$$

CMA 分光器を用いた場合、(1) 式は (2) 式を用いて、次式のように簡略化できる。

$$I_{\alpha, XYZ} = T I_p \sigma_{\alpha, X}(E_p) \gamma_{\alpha, XYZ} r_{\alpha}^{\beta} \int_0^{\infty} \exp[-Z/\lambda^{\beta}(E_{\alpha, XYZ}) \cos \theta_0] X_{\alpha}(Z) dZ \quad (3)$$

$$r_{\alpha}^{\beta} = 1 + [1/I_p \sigma_{\alpha, X}(E_p)] \int_{E_X}^{E_p} I_B^{\beta}(E) \sigma_{\alpha, X}(E) dE \quad (4)$$

ここで T は CMA 分光器の伝達係数であり、 θ_0 は CMA 分光器では定数で 42.3° である。 r_{α}^{β} は後方散乱係数に相当する。

ここで次の関係式で定義される量 C_α を導入する。

$$C_\alpha = \frac{\int_0^\infty \exp[-Z/\lambda^\beta(E_{\alpha,XYZ})\cos\theta_0] X_\alpha(Z) dZ}{\int_0^\infty \exp[-Z/\lambda^\beta(E_{\alpha,XYZ})\cos\theta_0] dZ} \quad (5)$$

いま、試料を構成している元素について、エネルギー E_A にごく近い Auger 電子を選ぶと、(5) 式より、

$$\sum_i C_i = \frac{\int_0^\infty \exp[-Z/\lambda^\beta(E_A)\cos\theta_0] \sum_i X_i(Z) dZ}{\lambda^\beta(E_A)\cos\theta_0}$$

ここで、 $\sum_i X_i = 1$ であるから、

$$\sum_i C_i = 1 \quad (6)$$

となり、導入量 C_α は組成と同等の量であることがわかる。ゆえに C_α は、Auger 電子を選択することにより、元素 α の合金の表面から深さ方向への組成分布 $X_\alpha(Z)$ を、Auger 電子の脱出確率 $\exp[-Z/\lambda^\beta(E_A)\cos\theta_0]$ の重み関数を掛けて平均した、平均組成となる。

$dN(E)/dE$ スペクトルでの元素 α の XYZ Auger 電子ピークの形が合金組成によって変化せず、そのピーク強度 $H_{\alpha,XYZ}$ (peak-to-peak height) が Auger 電子電流 $I_{\alpha,XYZ}$ に比例すると仮定できるとき、比例定数を h として次式が得られる。

$$H_{\alpha,XYZ} = h I_{\alpha,XYZ} = k_\alpha^\beta C_\alpha \quad (7)$$

$$k_\alpha^\beta = h T I_p \sigma_{\alpha,x}(E_p) \gamma_{\alpha,XYZ} r_\alpha^\beta \lambda^\beta(E_A) \cos\theta_0 \quad (8)$$

ここで、 k_α^β はマトリックス β 中の元素 α についての関数である。

(6) 式と (7) 式を C_α について解くと、

$$C_\alpha = [\sum_i \delta_i^\alpha (H_i/H_\alpha)]^{-1} \quad (9)$$

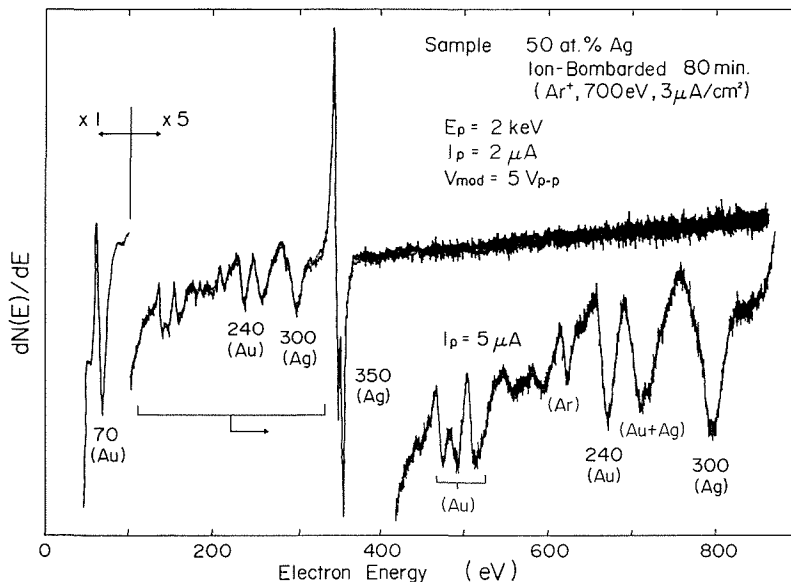


Fig. 1 An example of Auger electron spectrum for clean alloy (50 at.% Ag, bulk) surface

$$\delta_i^\beta = \frac{k_\alpha^\beta}{k_i^\beta} = \frac{\sigma_{\alpha, X}(E_\beta) r_{\alpha, XYZ} r_\alpha^\beta}{\sigma_{i, X'}(E_\beta) r_{i, X'Y'Z'} r_i^\beta} \quad (10)$$

を得る。(9) 式を用いて, Pons 等⁹⁾の方法と同様にして, 合金の成分の数だけの連立方程式を立てることにより, k_i^β および δ_i^β の値を求めることができる。

Ag-Au 二元合金の場合, 表面層の Ag の組成 C_{Ag} は次式で表わされる。

$$C_{Ag} = [1 + \delta^X(H_{Au}/H_{Ag})]^{-1} \quad (11)$$

ここで, 相対感度 δ^X は組成の関数である。Auger 電子の平均自由行程を同じくする必要から, Au (240 eV) と Ag (300 eV) の Auger ピーク強度, H_{Au}^{240} と H_{Ag}^{300} を用いる。また, C_{Ag} は (5) 式で定義された表面層の組成分布の重み平均であり, 上述した Auger 電子の平均自由行程 7~8 Å 程度の深さの範囲の組成分布によって定まる量である。

真の表面組成および in-depth profile は, 表面から深さ方向への組成分布関数を仮定することにより, C_α の値から (5) 式を用いて算出することができる。

4. 結果と考察

表面清浄化操作を繰り返し, Fig. 1 の AES スペクトルで示されるような清浄表面を得ることができた。この表面では, 通常よくみられる S, Cl, N, C, O などの不純物ピークは全く認められない。

Ag-Au 合金の AES スペクトルには, Ag, Au の各々の Auger 遷移に対応した, いくつかの Auger ピークが出現する。これらのピークの中で互いに重複せず, ピークの形が合金組成によってほとんど変化しないピークに注目する。すなわち, 70 eV の Au ($N_{6.7}O_{4.5}O_{4.5}$), 240 eV の Au ($N_5N_{6.7}O_{4.5}$), 300 eV の Ag ($M_4N_{2.3}N_{2.3}$), 350 eV の Ag ($M_{4.5}N_{4.5}N_{4.5}$) などの Auger ピークの peak-to-peak 高さを Auger ピーク強度として測定記録する。これらの Auger 電子の表面への脱出深さは, 各々 4 Å, 7 Å, 8 Å, 8.5 Å であると推察される¹⁰⁾。しかし, 定量解析に際してはほぼ等しい脱出深さをもつ Auger 電子を比較する必要があるから, Au (240 eV) と Ag (300 eV) の Auger ピークを対象することにした。

4.1 表面の平衡組成

さきの条件下で表面を清浄化した Ag-Au 合金を高真空 (10^{-9} Torr 以下) 中で 550°C に加熱すると, AES スペクトルは時間とともに変化し, 加熱後約 20 分で一定のスペクトルを与えるようになった。本研究では, 完全に平衡状態をうるために少なくとも 1 時間の焼鈍を行なった。

加熱後, 試料を室温にもどし, 室温で 700 eV, $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のアルゴンイオン衝撃を加えて表面偏析過程を追跡した。この際, 試料を放冷したが, 試料温度は 2 分間で 400°C まで降下した。この放冷中には, 表面組成の変化は全く認められなかった。イオン衝撃を一定時間加えたのち AES スペクトル測定を行い, 再度イオン衝撃を加えるという操作を繰り返した。このときの累計したイオン衝撃時間に対して, Ag, Au それぞれの Auger ピーク強度 H_{Au} , H_{Ag} をプロットすると, Fig. 2 のように Au の Auger ピーク強度 H_{Au}^{240} , H_{Au}^{240} は衝撃時間とともに増加し, Ag の Auger ピーク強度 H_{Ag}^{300} , H_{Ag}^{300} は逆に減少した。さらにイオン衝撃を加えると, 各々のピーク強度は定常値となった。また, 定常値に達するのに要する時間は, Fig. 3 に見られるように合金のバルク組成によって異なり, Au-rich 合金の場合には 5~6 分程度, Ag-rich 合金では 10 数分となり, Ag 組成の増加とともに長時間を要するようになる。イオン衝撃にともない, 試料表面に埋め込まれたアルゴンの Auger ピークが観察された。アルゴンの Auger ピーク強度は衝撃時間とともに増加したが, およそ 2~3 分で一定の大きさとなり, それ以後の増加は見

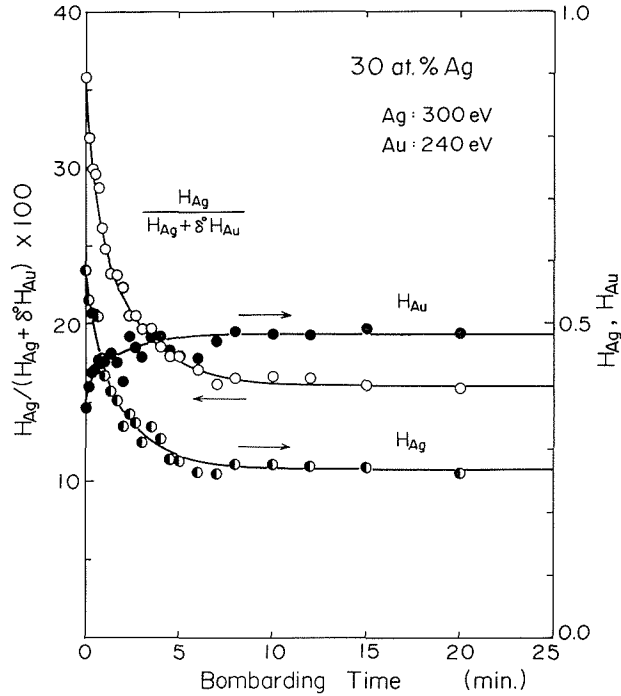


Fig. 2 Changes in the peak-to-peak height of Ag (300 eV) and Au (240 eV) and the surface composition with the ion-bombardment for 30 at.% Ag alloy

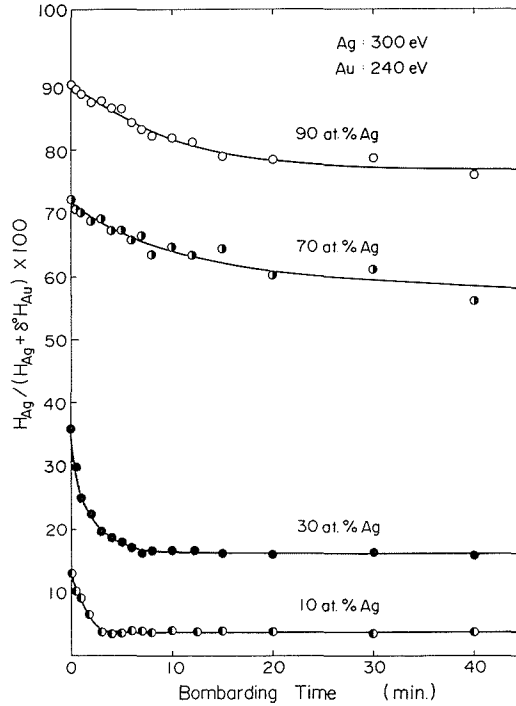


Fig. 3 Changes in the surface composition with the ion-bombardment for the several Ag-Au alloys

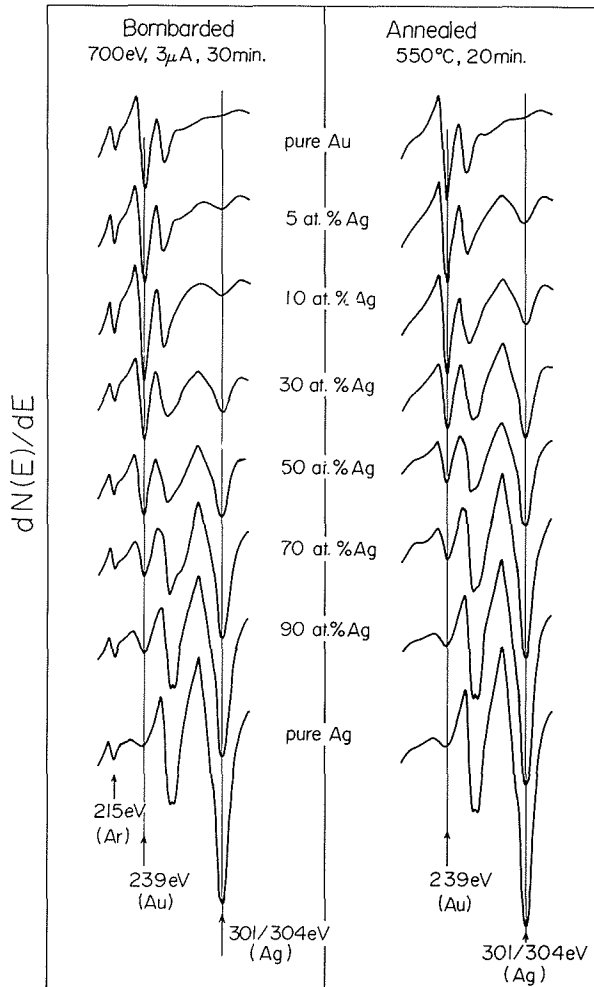


Fig. 4 Variations of AES spectra for the ion-bombarded and the annealed surfaces with the bulk composition of the Ag-Au alloys

られなかった。Fig. 4 に各組成の Ag-Au 合金の焼鈍表面とイオン衝撃表面の AES スペクトルを対比して示す。

イオン衝撃を加えた合金表面を 550°C に加熱すると 20 分以内にアルゴンの Auger ピークは消失し、Au および Ag のピーク強度および強度比はイオン衝撃前の値にもどり、合金表面のイオン衝撃による damage は回復したものと考えられる。550°C の焼鈍とイオン衝撃のサイクルを繰り返しても Auger ピーク強度比はそれぞれの定常値を与え、良好な再現性を示した。

4.2 Auger ピーク強度

合金表面に存在する S, C, O など不純物は、合金からの Auger 電子放出の際の遮蔽効果やチャージ・アップなどにより、Auger 電子スペクトル測定の妨げとなるのみならず、不純物の吸着にともない、新たな表面偏析が生じる可能性がある。また、不純物の Auger ピークの存在により、隣接する合金構成元素のピークの形を変形させることがある。Ag-Au 合金の場合には、C (270 eV) のピークの存在により、Au (240 eV) と Ag (300 eV) のピークがこの影響を受

ける。従って、不純物のピークが観察されなくなるまで表面を清浄化する必要があった。

Auger 電子の $dN(E)/dE$ スペクトル上のピーク強度と Auger 電子電流との間に比例関係が成立することが知られている。しかし、前提条件として、ピークは重なり合わず、ピーク強度の大小によってピークの形が変形しないことが必要である。従って、定量解析を容易にするためには、重なり合いのない単独の Auger ピークを選ぶことが必要であった。

本研究では、Auger 電子の平均自由行程がほぼ等しく、かつ互いに独立なピークを与える Au (240 eV) と Ag (300 eV) に注目した。しかし、詳細な測定の結果、Au (240 eV) のピークと同じ位置に Ag からの小さなピークが認められた。このピークは純 Ag の焼鈍表面とイオン衝撃表面において、Ag-Au 合金の Au (240 eV) のピーク強度の変化の動きと異なり、同じピーク強度、すなわち Ag (300 eV) のピーク強度の 0.029 倍であった。また、Au (70 eV) のピークが現れなかったことから、この 240 eV に現れた小さなピークは、純 Ag 表面に不純物として Au が存在していたためではなく、Ag に起因する Auger ピークであると判断した。従って、Ag-Au 合金の Au (240 eV) のピーク強度 H_{Au}^{240} は、実測値から Ag (300 eV) のピーク強度 H_{Ag}^{300} の 0.029 倍を差し引いて補正した。同様の補正は、Overbury 等⁹⁾が Ag (350 eV) のピーク強度に対して行なっている。この補正は小さいように思われるが、純 Au のピーク強度 (H_{Au}^{240}) と純 Ag のピーク強度 (H_{Ag}^{300}) との比が 0.35 と小さいために無視できず、特に Ag-rich 合金では、この補正が重要になってくる。

4.3 表面組成

Pons 等⁹⁾の方法を用いて相対感度 δ^x を求める試みを行なった。合金組成によって異なるマト

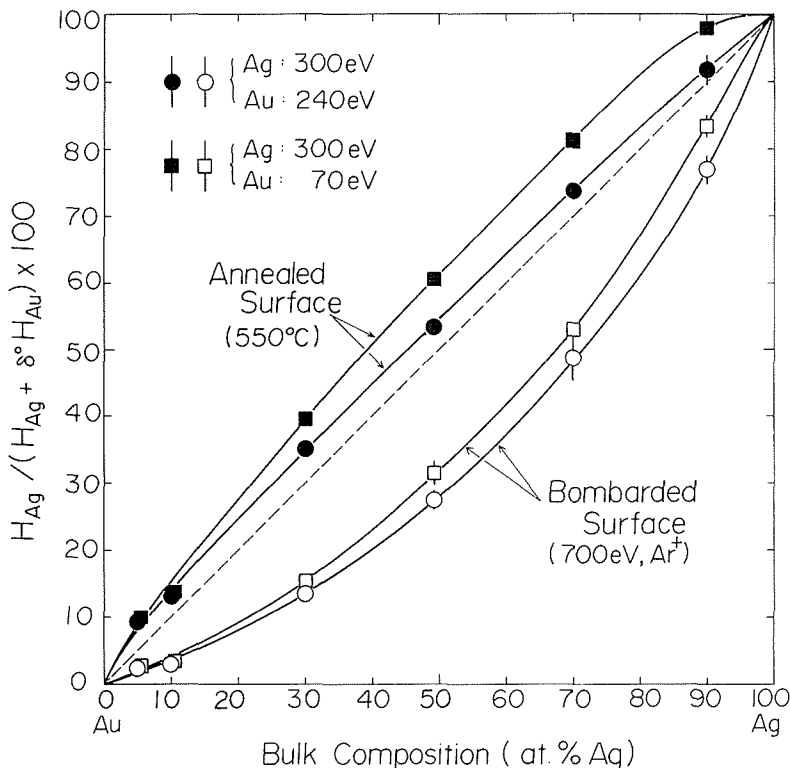


Fig. 5 Surface composition of the ion-bombarded and the annealed Ag-Au alloys vs. the bulk composition

リックス効果を考慮して、同一合金の焼鈍表面とイオン衝撃表面の H_{Au}^{240} および H_{Au}^{300} の値から連立方程式を立て、これを用いて合金中での Ag ($M_4N_{2.3}N_{2.3}$) と Au ($N_6N_{6.7}O_{4.5}$) の相対感度 δ^x および誤差の計算を行なった。この結果、 δ^x の値として2から6を得たが、誤差が著しく大きく、有意な δ^x を決定することはできなかった。組成の近い合金の AES スペクトルの組み合わせについて、同様に連立方程式を立て δ^x を求める試みを行なったが、同様に有意な結果は得られなかった。これは一組のスペクトルを組み合わせる場合、各々のピーク強度の差に比べて、ピーク強度そのものの誤差が比較的大きいため、この方法で Ag と Au の相対感度を求めるためには、さらに測定精度を上げる必要がある。

上述のように、 δ^x を決定することができなかつたが、Au と Ag の後方散乱係数の差が、せいぜい30%¹¹⁾であることを考慮し、純 Au および純 Ag のピーク強度から相対感度 δ^0 を求め、これを以下の定量計算に用いた。これは、合金の組成に依存するマトリックス効果を考慮しない場合は相当する。

この相対感度 δ^0 を用いて (11) 式から計算した表面組成 C_{Ag} を、Ag-Au 合金のバルク組成に対してプロットしたのが Fig. 5 である。Fig. 5 から明らかなように、焼鈍表面については C_{Ag} は対角線に対して上に凸であり、イオン衝撃表面については下に凸である。

(5) 式において、表面からの深さ Z における元素 α の組成 $X_\alpha(Z)$ を、バルク組成 X_α^B と表面偏析層における偏析の寄与 $X_\alpha^S(Z)$ とに分離すると、次の関係式が得られる。

$$X_\alpha(Z) = X_\alpha^B + X_\alpha^S(Z)$$

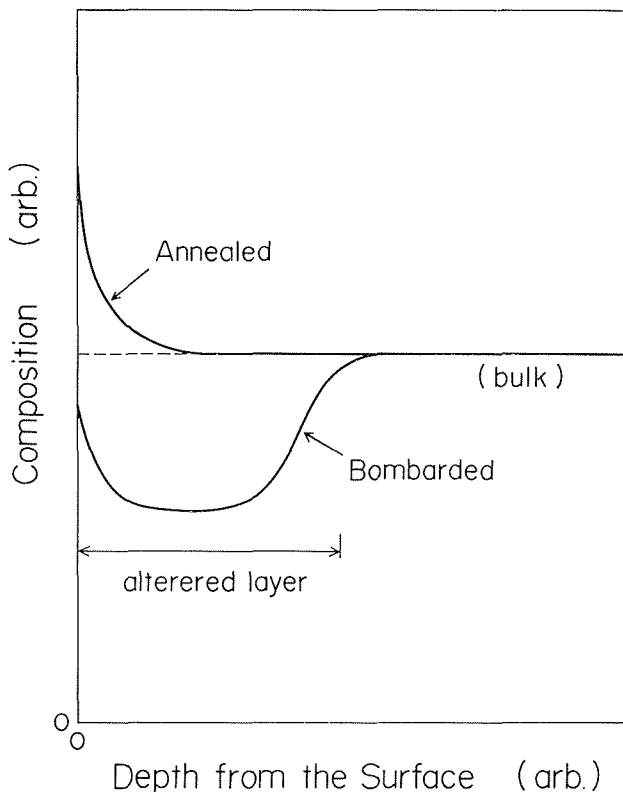


Fig. 6 Proposed in-depth profiles for the ion-bombarded and the annealed surfaces

$$C_{\alpha} = X_{\alpha}^B + \frac{\int_0^{\infty} \exp[-Z/\lambda^B(E_A)\cos\theta_0] X_{\alpha}^S(Z) dZ}{\lambda^B(E_A)\cos\theta_0} \quad (12)$$

Fig. 5 での対角線は $C_{Ag} = X_{Ag}^B$ に相当し、対角線からの偏移は表面偏析の寄与であり、(12) 式の右辺第二項で表わされる。ゆえに、Ag-Au 合金の焼鈍表面には Ag がわずかに偏析しており、イオン衝撃表面には Au が大きく偏析していることがわかる。

しかし、これらの偏析の度合いは、焼鈍表面においては、熱力学的に予想される値よりも小さく、イオン衝撃表面においては、Au と Ag のスパッタリング収率から選択スパッタリングの kinetic model¹²⁾ で計算される値より大きいことがわかる。イオン衝撃表面の組成から、合金中の Ag と Au のスパッタリング収率の比を求めると、2.1~2.9 となり、Färber 等⁶⁾の値 (1.8~2.7) とほぼ等しいが、純 Ag と純 Au についての値 (3.8/3.6) より大きい。

Fig. 5 には Au (70 eV) と Ag (300 eV) のピーク強度を用いて計算した表面組成 C_{Ag} も同時にプロットしてある。ただし、これらの2つの Auger 電子の平均自由行程は大きく異なっており、Au (240 eV) と Ag (300 eV) のピーク強度から計算した表面組成 C_{Ag} とは必ずしも同列には比較できない。しかし、前者の値が後者の値よりも焼鈍表面とイオン衝撃表面の両方において常に大きな値を示している。これは、Au (70 eV) の Auger 電子の平均自由行程が、Au (240 eV) のそれよりも短いことを考慮すると、焼鈍表面においても、イオン衝撃表面においても、表面第一層は第二、第三層と比較して、より Ag-rich となっていることが推定できる。すなわち、表面偏析は単に表面の第一層のみではなく、ある厚さに及んでいて、この偏析層内の深さ方向の

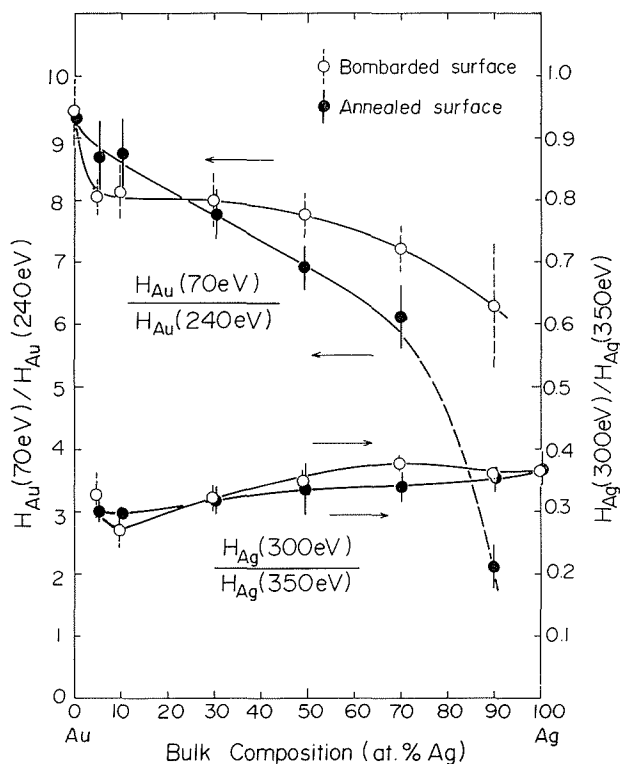


Fig. 7 Variation of the peak-to-peak height ratios for various alloys with different Auger electrons having different escape depths

Ag の濃度分布は模式的に Fig. 6 のように画くことができよう。

偏析層内の濃度分布を調べるため、Au と Ag の各々について、表面への脱出深さの異なる 2 つの Auger 電子のピーク強度比を合金のバルク組成に対しプロットし、Fig. 7 を得た。この図から明らかなように、焼鈍表面においても、イオン衝撃表面においても、合金のバルク組成が Au-rich から Ag-rich になるのに従い、 H_{Au}^{70}/H_{Au}^{240} は小さくなり、逆に $H_{Ag}^{300}/H_{Ag}^{350}$ は大きくなっている。また、合金における H_{Au}^{70}/H_{Au}^{240} の値は常に純 Au での値を下まわっており、Au (70 eV) と Au (240 eV) の Auger 電子の脱出深さが、各々 4 Å, 7 Å であることを考慮すると、Ag-Au 合金表面は焼鈍表面、イオン衝撃表面を問わず、表面第一層は第二、第三層に比べて Ag が偏析しており、バルク中の Ag 濃度が大きい程、偏析の度合いが大きいと考えられる。

イオン衝撃表面においては、表面変質層が形成され Au が偏析しているにもかかわらず、表面第一層が第二、第三層より Ag-rich である事実は、表面変質層内においても、表面自由エネルギーを減少させる方向に、熱力学的な表面偏析が進行するためであると推察される。すなわち、イオン衝撃中の拡散速度は非常に速いと考えられるため、イオン衝撃表面の第一層の偏析の度合いは、Fig. 5 に示されたものより小さく、kinetic model から予想される表面偏析により近いと考えられる。

また、焼鈍表面においても、第一層は Fig. 5 で示されたものよりも Ag がさらに大きく偏析しており、熱力学的な予想される偏析により近いものと考えられる。

焼鈍表面で得られた結果は、Ag の表面偏析が起きるという点で、elastic strain model よりも、broken bond model によく合い、また、表面から深さ方向への濃度分布も後者と定性的に一致する。(しかし、実測した表面偏析の度合いは broken bond model による計算値よりもかなり少ない。) 他方、broken bond model に合わず、elastic strain model によく合う系も見出されており、両理論の正否を一概に論ずることはできない。しかし、前者は elastic strain を全く考慮しておらず、また後者は surface free energy を全く考慮していないので、両者を調和させることにより、さらに一般的な予測ができるものと考えられる。

他方、選択スパッタリングによる表面偏析の測定結果は、kinetic model による予測と定性的には一致するが、定量的には一致しない。この理由は、合金中でのスパッタリング収率の比が、純物質同志の収率の比と異なるためか、あるいは kinetic model の欠陥によるかのいずれかであろう。後者の場合には、本研究で見出されたような、イオン衝撃中での速い拡散を考慮する必要があることを示唆している。

参 考 文 献

- 1) Fain, S. C. and McDavid, J. M.: Phys. Rev., B9 (1974), p. 5099.
- 2) Palmberg, P. W., Riach, G. E., Weber, R. E. and MacDonald, N. C.: Handbook of Auger Electron Spectroscopy, (1972), p. 5, Physical Electronics Ind. Inc.
- 3) Bownman, R., Toneman, L. H., Boerma, M. A. M. and Santen, R. A. V.: Surface Sci., 59 (1976), p. 72.
- 4) Overbury, S. H. and Somorjai, G. A.: Surface Sci., 55 (1976), p. 209.
- 5) Ho, P. S., Lewis, J. E. and Howard, J. K.: J. Vac. Sci. Technol., 14 (1977), p. 322.
- 6) Färber, W. and Broun, P.: Vakuuum-Technik, 23 (1974), p. 239., Färber, W., Betz, G. and Broun, P.: Nucl. Instrum. Methods, 132 (1976), p. 351., Betz, G., Broun, P. and Färber, W.: J. Appl. Phys., 48 (1977), p. 1404.
- 7) Wehner, G. K.: Methods of Surface Analysis, (1975), p. 5, Elsevier.
- 8) Palmberg, P. W.: Anal. Chem., 45 (1973), p. 549 A., Palmberg, P. W.: J. Vac. Sci. Technol., 13 (1976), p. 214.
- 9) Pons, F., Héricy, J. L. and Laugeron, J. P.: Surface Sci., 51 (1975), p. 336.

- 10) Chang, C. C.: *Characterization of Solid Surface*, (1974), p. 509, Plenum.
- 11) Smith, D. M and Gallon, T. E.: *J. Phys.*, D7 (1974), p. 151.
- 12) Shimizu, H., Ono, M. and Nakayama, K.: *Surface Sci.*, 36 (1973), p. 817.