OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	イオン照射誘起表面偏析に関する研究
Author(s)	黒河, 明
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3085228
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

イオン照射誘起表面偏析に関する研究

1990

黒　河　　明

イオン照射誘起表面偏析に関する研究

1990

黒　河　　明

目　次

緒　論　1

第１章　イオン照射による合金表面組成の変化　3
１－１　序　3
１－２　合金表面の組成変化の要因　3
１－２－１　選択スパッタリング　3
１－２－２　イオン照射誘起拡散　8
１－２－３　イオン照射誘起表面偏析　15
１－３　まとめ　20

第２章　イオン照射誘起表面偏析　21
２－１　序　21
２－２　熱力学的モデル　21
２－３　電子論に基づく取扱い　24
２－４　計算機シミュレーションによる取扱い　27
２－４－１　原子埋め込み法　31
２－４－２　分子動力学法　33
２－４－３　モンテカルロシミュレーション　36
２－５　まとめ　38

第３章　ＡＥＳ－ＩＳＳ連続測定法の開発　40
３－１　序　40
３－２　連続スペクトル測定装置の構成　41
３－２－１　オージェＳＥＭ　41
３－２－２　ＣＭＡ　42
３－２－３　イオン銃　43
３－２－４　検出系　45
３－２－５　ＩＳＳ用スリット　47
３－２－６　回転式試料台　50
３－３　ＩＳＳの分解能　52
３－４　混合ビームの特性　54
３－５　連続スペクトル測定結果　55
３－６　まとめ　57

第４章　Ａｕ－Ｃｕ合金へのＡＥＳ－ＩＳＳ連続測定法の応用　60
４－１　序　60
４－２　スパッタ蒸着法　61
４－３　オージェ信号強度　65

４－４　測定上の留意点　67
４－５　Ａｕ－Ｃｕ合金のＡＥＳピーク形状　71
４－６　オージェ定量分析　72
４－７　Ｎ（Ｅ）スペクトルについて　80
４－８　ＩＳＳ分析　84
４－９　Ne^+による電流密度効果　88
４－１０　まとめ　91

第５章　表面偏析の新しい評価信号
－イオン誘起オージェ信号とプラズモン－　93
５－１　序　93
５－２　イオン誘起二次電子　94
５－３　ＡＥＳ分析　100
５－４　ＩＳＳ分析　101
５－５　深さ分布の評価　105
５－６　プラズモンロスと表面組成との相関　108
５－７　まとめ　112

第６章　表面定量分析用標準試料としてのＣｏ－Ｎｉ合金の評価　113
６－１　序　113
６－２　Ｃｏ－Ｎｉ合金の特質　114
６－３　ＡＥＳでのマトリックス効果　115
６－４　表面偏析の予測　118
６－５　ＡＥＳによる評価　119
６－５－１　ＥＮ（Ｅ）スペクトル　120
６－５－２　ｄＮ／ｄＥスペクトル　123
６－６　ＩＳＳによる評価　125

第７章　イオン誘起表面偏析のシミュレーション　130
７－１　序　130
７－２　シミュレーションモデル　132
７－３　結果　138
７－４　まとめ　144

総　括　145

参考文献　148

謝　辞　153

緒　論

イオンビーム照射は工業の分野で表面改質・界面改質法として広く用いられており、半導体への不純物ドーピング、集積回路のマスク形成やその修正、プラズマによる高速工具鋼表面へのＴｉＮコーティングによる耐性の向上、薄膜の基板への密着性の向上といった目的で使われている。特にイオンビームは分析の分野でも重要な地位を占め、ＩＳＳ、ＳＩＭＳ、ＲＢＳなどの表面分析法のプローブとして電子線、光と並んで必須のものである。

一般に表面分析では試料を真空内に導入し、その表面の清浄化を行ってから分析がなされるが、その清浄化手法としてよく用いられるのがイオンビーム照射によるスパッタクリーニングである。また試料をイオンビーム照射でエッチングしながら表面分析を行うことにより３次元的な元素の分布測定が行われるようになり、その分析の広まりにつれて元素の定性分析から定量分析への要求が高まってきた。しかしながら、このイオンビーム照射によるエッチングは表面の原子位置や表面組成の変化を引き起こし、定量分析のためにはこの現象の把握が必要となる。この原因としてはイオンの飛程内での構成原子のミキシングや選択的スパッタリングによるものであるとされ、それに基づいた議論がなされてきた。最近それらの効果の上にさらにイオン照射誘起表面偏析の効果が表面敏感なイオン散乱分光法（ＩＳＳ）などによって確認されており、イオン照射による表面組成の変化についてより深い知見が得られつつある。このような表面近傍の現象を扱うには表面敏感な分析法を用いる必要があり、また深さ方向の情報をとらえるにはいくつかの分析手法を加えて複合分析する必要がある。また定量分析をおしすすめる上では装置のパラメーターを抑える必要があり、分析上の標準となる試料の選定も必要である。

本研究では、ＡＥＳとＩＳＳの２つの分析法を融合させて両者のスペクトルを連続的に測定する手法を開発し、最表面層と表面近傍の平均組成を得るとともに、これをＡＥＳの国際標準試料として提案されたＡｕ－Ｃｕ合金に応用し、その評価を行った。またイオン照射によって表面組成の変わるＭｇ－Ａｌ合金系に対してＩＳＳ，ＡＥＳ以外の信号としてイオン誘起オージェ電子とプラズモンロススペクトルから新たな評価を試み、その有用性を確認した。一方、表面分析用標準試料として最近提案されていて表面組成変化がみられないと報告されているＣｏ－Ｎｉ合金の評価を行い、標準試料としての妥当性を評価した。最後に、表面偏析の現象を新たに組み込んだモンテカルロシミュレーションを開発し、

Ｃｕ－Ｎｉ合金に適用してイオン照射に伴う表面組成変化の動的振舞いについて新たな知見を得た。

本論文は以上の研究成果をまとめたものであり、全体の構成は下記の７章より成り立っている。

第１章では、イオン照射に伴う合金の表面組成変化についてＣｕ－Ｎｉ合金を例に取り上げて、その要因が明らかにされてきた過程について概観した。

第２章では、イオン照射誘起表面偏析について熱力学的、電子論的なモデルについて記述した。

第３章では、ＡＥＳ－ＩＳＳ連続測定法の開発とそれにあたっての装置の構成及び測定の諸特性と連続測定法による一例を示し、表面偏析の研究手法を示した。

第４章では、ＡＥＳ標準試料であるＡｕ－Ｃｕ合金を取り上げ、連続測定法による照射誘起表面偏析の確認、ＡＥＳによる定量分析精度、表面組成の電流密度効果について明らかにした。

第５章では、イオン照射誘起オージェ電子とプラズモンロスの観測されるＭｇ－Ａｌ合金をＡＥＳ－ＩＳＳ測定し、新たな評価信号としての役割について述べた。

第６章では、表面定量分析用標準試料として新たに提案されているＣｏ－Ｎｉ合金の標準試料としての特質とイオン照射下での表面偏析について論じた。

第７章では、二体衝突モデルによるモンテカルロシミュレーションコードに表面偏析と照射誘起拡散を取り入れ、Ｃｕ－Ｎｉ合金の照射に伴う動的な組成変化が得られた。

最後に、上記研究成果をまとめて総括としている。

第１章　イオン照射による合金表面組成の変化

１－１　序

多成分系の物質にイオンを照射した場合、その表面の組成はバルク内の組成とは異なってくる。この現象を最も簡略化して扱うには、多成分系としては最も数の少ない２成分系、それも実験や試料作成の行いやすい合金系が適当である。

合金表面にイオンを照射した場合の組成の変化の研究は古くからなされており、Gillam (1959) の電子顕微鏡による Cu_3Au 合金のＡｕ濃度増加や Patterson ら (1967) のＸＭＡによるＮｉ－Ｃｒ合金のＣｒ濃度増加観測などがあるが、特に 1970年代になってオージェ電子分光法が表面分析法として実用化され始めてからは、これを用いた Tarng and Wehner (1971) や Shimizu ら (1973) のＣｕ－Ｎｉ合金についての実験など、多数の報告がなされるようになった。そして選択スパッタリングモデル、照射誘起拡散といった表面組成を決める要因が提案されていった。

近年になって、その合金の表面組成を決める要因に照射誘起表面偏析が取り上げられ、従来の選択スパッタリング現象による表面組成変化の説明モデルにこの現象を組み込んで考える必要がでてきている。

本章では特にＣｕ－Ｎｉ合金系について取り上げ、その実験の流れとそれに伴って得られてきている知見を列挙しつつ現在までに至っている合金表面組成を決めている要因を挙げていく。

１－２　合金表面の組成変化の要因

１－２－１　選択スパッタリング

イオンビームの照射によって固体の表面から原子がスパッタされるが、その収率はその標的原子の種類、照射イオンのエネルギーや種類、入射角などによって異なる。では、種類の異なる元素で形成された合金にイオン照射を行うとどうなるであろうか。直感的には

スパッタ収率の小さいものがスパッタの進行に伴い表面に多く残りそうである。合金表面組成を定量的に実験で求めたのは Tarng and Wehner (1971) らである。彼らはコンスタンタンとして知られるＣｕ－Ｎｉ合金表面にＡｒ⁺を照射して、その表面の組成をオージェ分析で求めた。その際に、Ｃｕ(920eV) とＮｉ(716eV) のピーク強度比から表面組成を求めている。この実験でＡｒ⁺のエネルギーを変えて組成を分析したところ、いずれの場合もバルクの組成よりも表面ではＮｉ濃度が増大していることが得られた。

表面組成の変化を解析的に説明しようと試みたのは、Shimizu H.ら(1973) である。５００ｅＶのＡｒ⁺を照射しその表面組成の時間変化をＡＥＳで測定した。その結果を説明するために、まずＡｒ⁺照射によって取り除かれる原子は表面第一層にあったものであると仮定した。さらにその取り除かれた部分にはバルクの組成をもった面が新たに現れるというモデルを念頭においてレート方程式をたてた。そして定常状態での（ＡＥＳによる）表面組成を合金を形成したときのＣｕとＮｉのスパッタリング収率の比（Ｙ'$_{Ni}$／Ｙ'$_{Cu}$）で表すことを考えた。彼らの表式による定常での表面濃度比とバルク濃度比の関係は、

$$\frac{C_{Cu}^{bulk}}{C_{Ni}^{bulk}} = \frac{Y'_{Cu}}{Y'_{Ni}} \frac{C_{Cu}^{surface}}{C_{Ni}^{surface}} \qquad (1\text{-}1)$$

である。この表式を用いてバルク濃度比とＡＥＳによる表面組成分析結果とを最もよく説明できる（Ｙ'$_{Ni}$／Ｙ'$_{Cu}$）の値を求め、１．９の時に各種バルク組成の値に対してよく合うと結論している。

純試料のスパッタ収率は実験的に多数の試料に対して調べられており、Sigmund の理論や Matsunami ら(1980)のユニバーサルな関数としての定式化がなされ、スパッタ収率Ｙは、

$$Y(E) = 0.042 \frac{\alpha(M_2/M_1)}{U_s} Sn(E) \left[1 - \left(\frac{E_{th}}{E}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \qquad (1\text{-}2)$$

で表わされる。ここでＥはスパッタリングのしきい値エネルギーでＵ$_s$は表面結合エネルギー、α（Ｍ２／Ｍ１）は入射粒子の質量Ｍ１と標的原子質量Ｍ２の比で与えられる関数であり、α及び　（Ｅth/Ｅ）を（Ｍ２／Ｍ１）の関数として実験データをまとめたものである。これによるとＣｕとＮｉの純試料においてのスパッタ収率比は、

$$\frac{Y_{Cu}^{pure}}{Y_{Ni}^{pure}} = 1.1 \qquad (1\text{-}3)$$

となり、(1-1)式のＡＥＳとの結果とあわせると元素のスパッタ収率比は合金中と純試料とでは異なるのであろうということが導かれる。

このことに対し Pons ら(1975)は試料作成上の問題点を指摘し、表面組成の変化がみられたのはスパッタリングが引き起こした現象ではなく、試料の表面処理（通常の合金試料はその分析の前処理として流水中でエメリー紙による機械研磨を行うが、研磨時の応力残存により研磨粒子の３～４倍の変形層が形成される）が引き起こした表面変質層をイオンエッチングして観測しているだけではないかという疑問をあげた。これを解決するために Shimizu and Saeki(1977)は、試料からスパッタされた粒子を試料に隣接して置いたＴａ基板上に蒸着させ、そしてスパッタ試料面と基板面とを交互にＡＥＳ分析した。

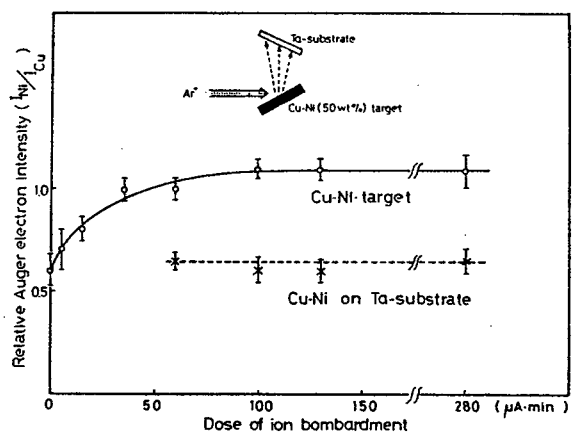


図１－１　試料と蒸着面上のＣｕとＮｉのオージェピーク強度比の変化（Saeki et al. 1978）。

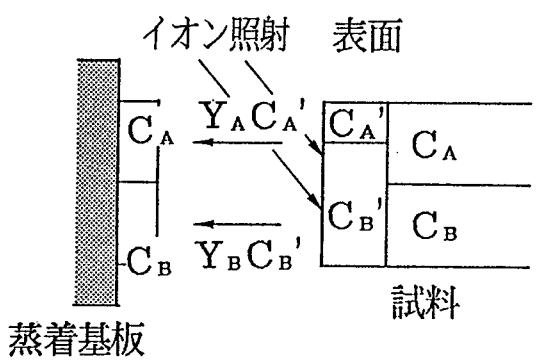


図１－２　スパッタ蒸着法の原理概念図。

スパッタリングで削れられ飛び出した各構成元素の粒子比は試料のバルクの組成比に等しいはずであるから、ＡＥＳ分析値が異なれば照射によって試料表面組成の組成が変わっていることになる（図１－２）。この方法は試料のバルク濃度がわかっていなくてもイオン照射による表面組成の変化の有無のわかる有益な方法である。図１－１よりイオン照射に伴って、試料面は次第にＮｉ－ rich になる。ところが、Ｔａ基板面の組成は一定で変わらずまたこの値はバルク組成値と一致している。このことから、やはり表面組成はバルク組成とは異なっており、元素のスパッタリング収率比の差異による選択スパッタリングが組成の変化を引き起こすという Shimizu モデルを支持した。

以上の表面組成分布のモデルにおいて表面変質層（組成がバルク内と異なる部分）は表面第一層であると仮定しているが、その根拠はなかった。ところで、ＡＥＳの低エネルギーオージェ信号と高エネルギーオージェ信号はその固体中での非弾性散乱距離が異なり、低エネルギーオージェ信号の方が短くより浅い領域の平均組成を与える。 Watanabeら(1976)、Saekiら(1978)は低エネルギーと高エネルギー信号によるオージェ分析値はそれぞれ 0.4nm と 1.5nm の組成平均値を与えるとして解析を行い、濃度プロファイルは表面がＮｉ－ rich でそこから指数関数的に変化しているものという仮定を導入し、その変質層の厚さを数ｎｍと評価した。

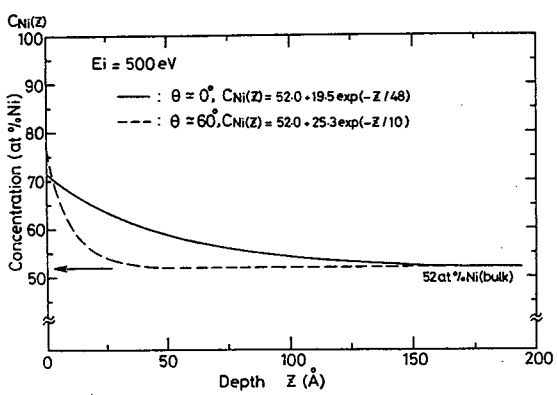


図１－３　５００ｅＶＡｒ⁺ でスパッタしたＣｕ－Ｎｉ（52at%）の推定組成分布。
電子線の入射角は０°と６０°(saeki et al. 1978)。

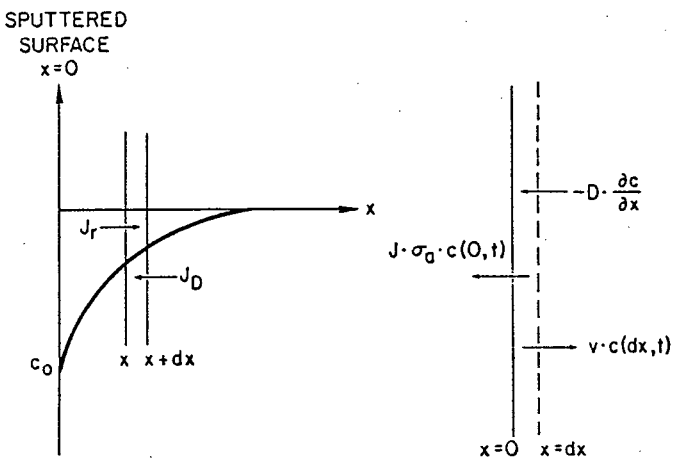
ここで変質層の厚さを解析的なアプローチで説明した例として、Ho（1978）のモデルを取り上げる。 Ho はまずスパッタされた原子が表面最外層からのみ飛び出すこと、また表

面近傍では拡散が起きており、その拡散係数は深さによらず一定であることを仮定した。そして拡散の生じている変質層内と表面最外層とに対する質量平衡方程式をたてた。

変質層内ではｘとｘ＋ｄｘ間の平衡則から、次式が成り立つ。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V\frac{\partial C}{\partial x} \qquad (1\text{-}4)$$

ここでＣはＡ－Ｂ合金中のＡ原子濃度、Ｄは拡散係数、ｖはスパッタリング速度である。右辺第一項は濃度勾配によりこの領域内に流入してくる原子の量、第二項はスパッタリングによって表面が削られるためにこの領域に入ってくる原子の量である。



（ａ）　　（ｂ）

図１－４　スパッタ時の（ａ）変質層内と（ｂ）表面層内での原子数のフローモデル（Ho 1978）.

一方最外層での平衡式は、

$$dx\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial C}{\partial x} + C(dx,t)\,V - J\,C(0,t)\frac{S_a}{N_a} \qquad (1\text{-}5)$$

である。ここで右辺第一項は内部からの拡散による流入、第二項は表面の後退による流入、最後の項はスパッタされて飛び出す量である。Ｊは入射イオンの単位時間の流量で、S_aはＡ原子の合金中でのスパッタ収率、N_aはＡ原子密度である。(1-5)式でｄｘ→０での極値

から導かれる条件から(1-4)式は、

$$D\frac{\partial C}{\partial x} - J\,C[(\sigma_a - \sigma_b)(1-C)] = 0 \qquad (x = t = 0)$$

$$\sigma_a = \frac{S_a}{N_a} \tag{1-6}$$

$$\sigma_b = \frac{S_b}{N_b}$$

となる。(1-6)式は表面層での境界条件を与えるのでこれをもとに(1-4)式を解くと、C（x，t）つまり変質層の濃度分布が、時間と場所に対して得られる。彼らの結果は、選択スパッタリングによって組成の変わった表面に拡散によって原子が内部から移動し、そのために変質層の厚さが増加していき、拡散による試料表面への原子の供給量とスパッタされて飛び出す原子の量がバランスしてはじめて変質層の組成分布が一様になることを示している。このときの変質層の厚さは拡散係数とスパッタ速度の関係で決まることになる。この解析式の結果を、実験での定常に至るまでの表面組成の変化の様子に当てはめることにより変質層の厚さが２～３ｎｍであること、またY_{Ni}/Y_{Cu}は Shimizu らと同様の結果であることが導かれている。

１－２－２　イオン照射誘起拡散

上に述べた Ho のモデルでは、拡散定数Ｄで決まる組成分布を仮定している。このようなＤは温度依存性があるであろうか、またこの組成の変化状態に温度依存性があるのであろうか。室温以下の低温での試料温度で実験を行ったのは Gotoら(1978 a) である。室温にさらした合金はすでに表面偏析しているおそれがある。そこで彼らはまず試料の合金作成から始めた。－１２０℃に冷却したＴａ基板上に電子衝撃加熱によってＣｕ、Ｎｉの純金属を蒸着させていく。合金生成による混合熱を基板に逃すためにnm／10分程度のゆっくりした割合でその合金薄膜を作製する。こうしてできた試料は表面からバルク内まで一様な組成を有している。また個々の蒸着源は独立にコントロールできるため、任意の組成比の合金が形成できる。この各表面濃度に対して得られたオージェスペクトルは合金の標準スペクトルとして活用でき、オージェ信号強度比と表面濃度の関係を示す検量線が得られ

る。この検量線方式は、バックグラウンド上の２つのオージェピークが重なっている場合にもオージェピークの分離といった処理は必要なく、単にスペクトル形状を検量線と比較するだけで正確な組成が得られるため、とくにＡＥＳの低エネルギー領域において効力を発揮する方法である。

この方法を用いて、Gotoら（1978 a）は低温における表面組成をＡＥＳでモニターしつつイオン照射を行ったところ、Ar^+５００ｅＶから２ｋｅＶに対していずれの場合も表面組成はＮｉ－ rich の方向へと変化し、低温でも組成変化が起こることを報告した（図１－５）。さらに Gotoら(1978 b) は先の実験よりも薄い合金薄膜（～４ｎｍ）を作成し、これにイオン照射して下地の基板が現れるまでスパッタしながらＡＥＳ分析を行った（図１－６）。合金が十分に厚いとき、Ｘの点から合金表面組成は定常となる。しかしながら膜厚が薄いとき組成はよりＮｉ－ rich の方向へと変化し、バルク濃度４０％Ｎｉの合金薄膜の場合Ｎｉ濃度は単調に増加し続けて９０％Ｎｉにまで組成が変化している。スパッタしている薄膜合金の表面の組成が「深層」から何の影響も受けていなければ、表面の組成はＸ点から基板が現れるまで変わらないはずである。

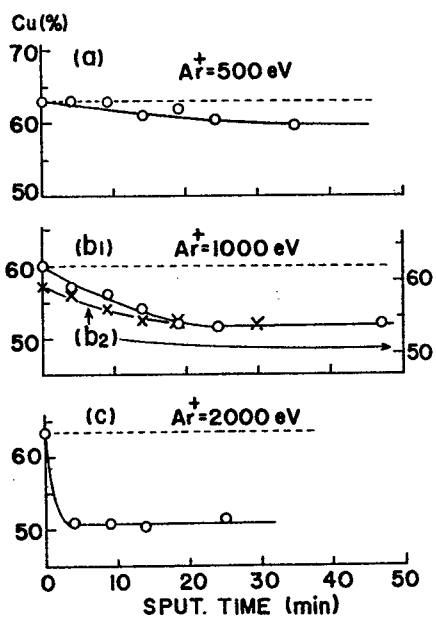


図１－５　Ｃｕ－Ｎｉ合金薄膜のスパッタリング時間と表面組成。
イオン照射を（ａ）（ｂ1）（ｃ）は液体窒素温度で（ｂ２）は室温で行っている (Goto et al. 1978 a)。

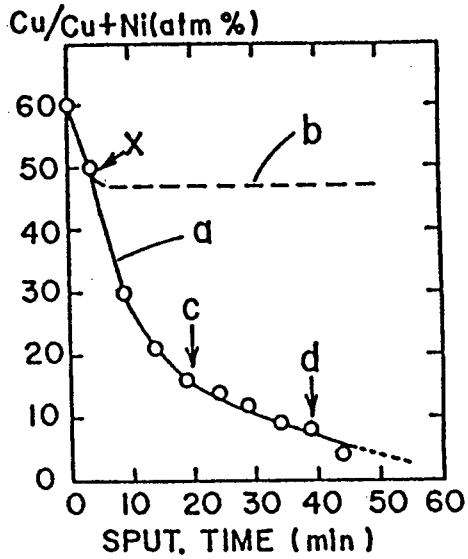


図１－６　スパッタリング時間と表面Ｃｕ濃度（Goto et al. 1978 b）。
ｂは十分に厚い膜に対する場合でａは薄い膜の場合。
ｃ、ｄの時点で基板がそれぞれ数％、５０％現れている。

にもかかわらず、Ｘの点で組成が定常にならず変化していったのはこの時点で「基板の存在」の影響が表面組成に現れ始めたからである。よってスパッタ表面の組成を決める領域の存在と、その大きさがＸ点から基板までの距離にあたることを示している。これはレンジ内におけるミキシング・生成された欠陥の移動や消滅に伴う原子の移動、すなわち照射誘起拡散現象が存在し、Ｃｕ原子を表面へと移動させる働きをしていることを意味する。

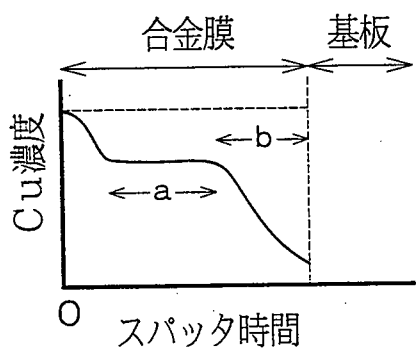


図１－７　スパッタリング時間と表面Ｃｕ濃度。
ａの期間は定常状態であり、
ｂの期間はＣｕ濃度の単調減少となる。

ただもう少し正確を期するためにもっと厚い膜を作成して同様の実験を行えば、図１－７のような結果が得られるはずである。図においてａの領域が変質層内のプロファイルが安定している領域、ｂが拡散によるバルクからのＣｕの供給がなくなったためにプロファイルが崩れている領域で、変質層の厚さの定量評価がより正確に求まるならば、ｂの膜厚が変質層の厚さを与えるはずである。

それでは照射後の表面組成に室温下と低温下とで違いはあるだろうか。 Koshikawa and Goto (1979) は同時蒸着法と検量線法で実験を行った。そして室温と－１５０℃とでイオン照射を行い、オージェ信号強度から表面組成を求めている。それによると、いずれの温度においてもＮｉ－ rich の組成となり温度の依存性はみられていない。また低エネルギーと高エネルギーのオージェ信号を用いて得た表面組成間にあまり差がないことから、表面変質層の深さはオージェ電子の脱出深さよりも大きいであろうとしている。

では室温よりも高温ではどうか。Shikataら(1980) は室温から３００℃までの領域で試料表面の組成を低エネルギー、高エネルギーのオージェ信号から求めた。またスパッタされた粒子を基板に蒸着させ、粒子の濃度比もＡＥＳで測定した。低エネルギーから得た表面濃度の絶対値はスペクトル解析の誤差もあって特に定量的な意味はないが、温度を変えても一定となることを示している。一方、高エネルギーの方からは温度の上昇とともに表面組成はますますＮｉ－ rich になっている。このことから、表面数層の平均濃度は温度によって変化はしないが、より深い領域のＣｕ欠乏層は温度上昇とともに広がりつつあることを示している。注目すべきは基板面の組成比であり、温度が上昇するとＮｉ濃度が減少している。このことは、スパッタリングによって表面が順次削られるからスパッタ粒子

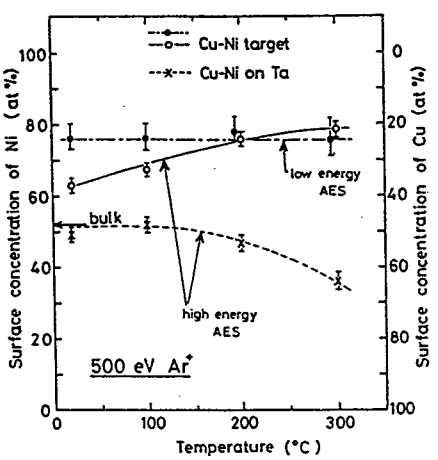


図１－８　試料面とスパッタ粒子のＮｉ濃度比と温度の関係。(Shikata et al. 1980)。

比は試料のバルク組成比と同じはずであるとする質量平衡則が、高温では成立しにくくなっていて、高温になるほどバルクからの拡散によるＣｕ供給量が増えてＣｕのスパッタ量が増加し、そのためＣｕ欠乏領域が広がることを意味している。つまり拡散の力がスパッタリングの力を上回りつつあるということを示している。

では、同一温度においてスパッタリングの力を増減してやればどうなるであろうか。それには電流密度を変えてやればよい。Shimizu H.ら(1980､1982）は室温から６００℃までにおいて組成に対する電流密度効果の有無を測定した。図１－９は温度に対するＮｉ濃度であるが、温度の上昇とともに組成の電流密度依存性が顕著になっている。これは高温では照射によって誘起された拡散がさらに温度によって促進されてＣｕの表面への移動が速くなり、ついに原子のスパッタ速度が原子の拡散による移動速度を下回るようになると、表面付近はＣｕ－ rich となることを意味している。電流密度を大きくすると拡散の力と競合するようになり、室温の場合の状況に近くなる。ただし室温の場合と違ってミキシング領域内で生成された欠陥が深部へと移動をするようになっているので、Ｃｕの表面への拡散はより深いところから行われるようになり変質層領域は飛躍的に大きくなってくる（図１－１０）。このように照射誘起拡散は、その範囲がミキシングレンジ内にとどまるか（低温）、より深部にまで及ぶか（高温）で二つの部分に分けられる。

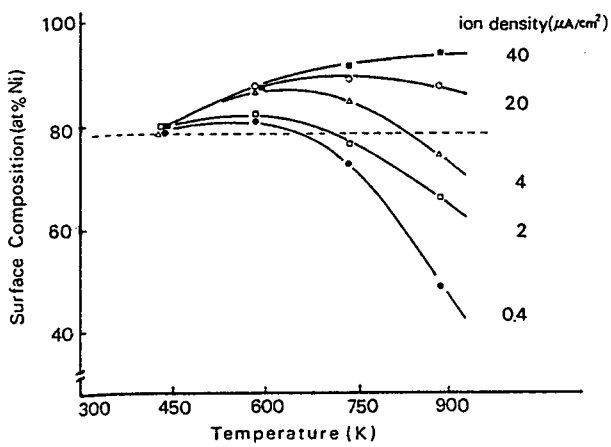


図１－９　Ｃｕ－Ｎｉ（60at%）を各種Ａｒ⁺イオン電流密度でスパッタしたときの表面Ｎｉ濃度の温度依存性（Shimizu H. et al. 1980）。波線は室温での濃度。

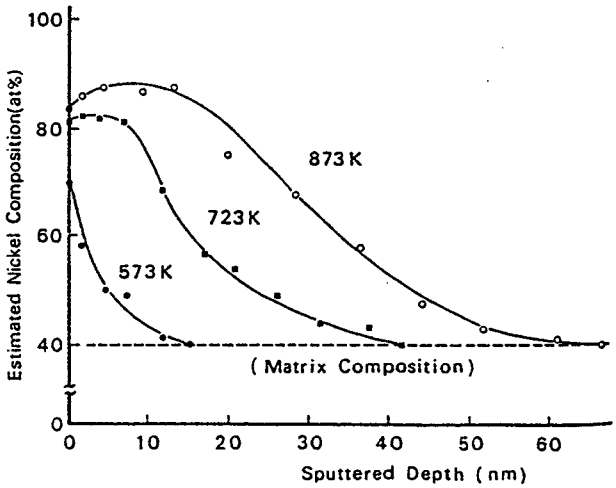


図１－１０　高温下で４０μＡ／ｃｍ^2 ３ｋｅＶＡｒ$^+$ で１時間照射したＣｕ－Ｎｉ（40at%）の深さ方向の組成分布（Shimizu H. et al. 1982）。

電流密度効果はそのスパッタ粒子比やＣｕ欠乏領域の広がりにも現れている。図１－１１は８７３Ｋのときの電流密度に対する試料面の濃度及びスパッタ粒子の濃度をＸＭＡで測定したものである。電流密度の低いときほどスパッタ粒子の濃度比はバルク組成からはずれて質量平衡則を満たさなくなり、Ｃｕ原子比が増えている。一方、試料側をみると反対にＮｉ濃度が増えており、この結果からはＣｕの選択スパッタリングが存在して、またスパッタ速度が遅いほど試料上にＣｕ欠乏領域が広がるということになる。

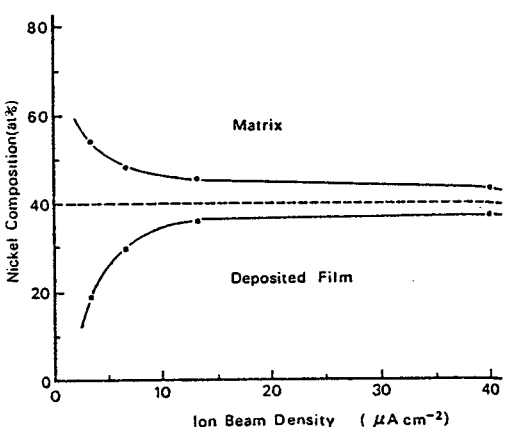


図１－１１　試料面とスパッタ粒子蒸着面のＮｉ濃度分析値の照射電流密度依存性（Shimizu H. et al. 1982）。全イオン照射量８０μＡ／ｃｍ^2、温度８７３Ｋ。

以上の温度依存性に対する拡散の影響をまとめると、図１－１２のようになる(Wiedersich et al. 1985、Rehn et al. 1985)。 室温以下の温度領域では照射によって生じた欠陥分布の広がりは入射イオンによる飛程の程度であり、主に衝突カスケードによって生成されるため温度依存性はない。むしろ入射イオンのエネルギーや入射イオン種と標的原子種の組み合わせといった運動量の伝達特性に依存し、これらの条件が等しければ拡散力は一定となる。しかし温度を上げていくとミキシング領域内で生成された欠陥が深部へと流出を始め、それに伴う原子の拡散が始まる。そしてバルク内から表面への原子の供給増大による変質層の拡大が起こり、その拡散力の大きさは照射電流密度によってはスパッタリングによる力を上回るようにもなり得る。この温度領域では欠陥の移動量が温度によって増強されることから拡散力の温度依存性がより顕著になる。さらに温度が上がると、照射によって生じた欠陥の量よりも熱的に生じた量の方が多くなるため、照射による誘起拡散効果よりも熱的平衡への組成分布形成の働きの方が大きくなってくるのである。

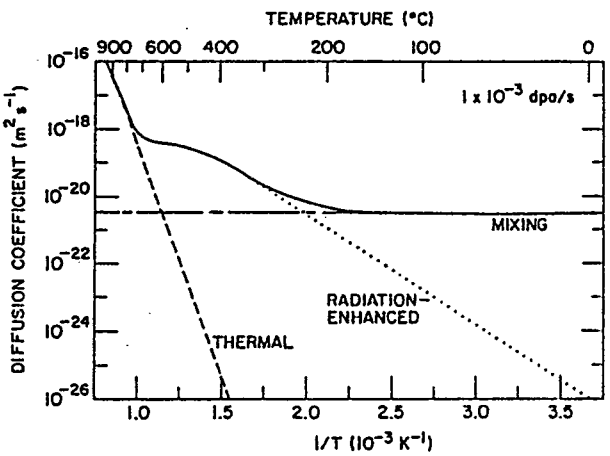


図１－１２　Ｎｉ合金の拡散係数。低温ではミキシングが寄与し、温度が上がるにつれ照射誘起拡散が現れてくる(Wiedersich et al. 1985)。

１－２－３　イオン照射誘起表面偏析

ＡＥＳは表面敏感な分光法であるが、その与える情報は表面数層の平均としてのものである。したがって表面近傍の組成分布は、プロファイルを仮定した上でその妥当な形状を求める方法しかない。とくに変質層が数ｎｍと浅い場合は不確定さが残る。そこでより表面敏感な分光法、できれば最表面層のみに敏感な分光法が現象の理解には必要である。イオン散乱分光法（ＩＳＳ）はこの目的に最適である。ＩＳＳは、あるエネルギーをもった低速（数ｋｅＶ）の正イオンを固体表面に当てて、散乱された粒子のうちのイオンをある特定の散乱角でエネルギー測定するもので、固体内に入射してしまったイオンは中性化されて検出されず、表面で散乱されたものの中にのみイオンとして残存するものがあることを利用した本質的に表面敏感な分析法である。

このＩＳＳを用いて、Okutaniら(1980) はＣｕ－Ｎｉ合金表面をＡｒ⁺３ｋｅＶで室温でスパッタしつつ表面層の組成分析を行っている。従来のＡＥＳの結果からすれば、Ｃｕ欠乏層が表面下には広がり表面に近づくにつれてますますＣｕ欠乏となっているという推定から、表面層はＮｉ－ rich であろうとされていた(Saeki 1978)。しかし、ＩＳＳの結果はこれと一致せず、表面はバルク濃度に近いという値を与え、これから濃度プロファイルは単調に変化するのではなく表面付近で反転する形であろうという結論が得られた（図１－１３）。 Schwartzfagerら(1981) はＮｅ⁺２ｋｅＶによって各種組成のＣｕ－Ｎｉ合金表面をスパッタしながらＩＳＳを行い、５０％合金については Okutaniらと同程度の結果を得て、また他のバルク濃度合金もその表面組成はほぼバルク濃度となっていることを示した（図１－１４）。

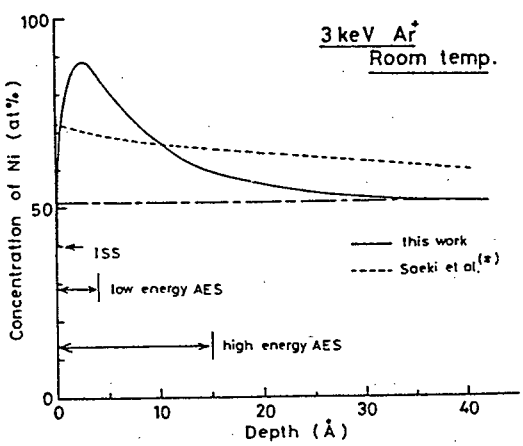


図１－１３　ＩＳＳとＡＥＳから推定したＣｕ－Ｎｉ(52at%)合金の濃度分布 (Okutani et al. 1980)。
ＡＥＳのみから推定した分布は点線で示してある(Saeki et al. 1978)。

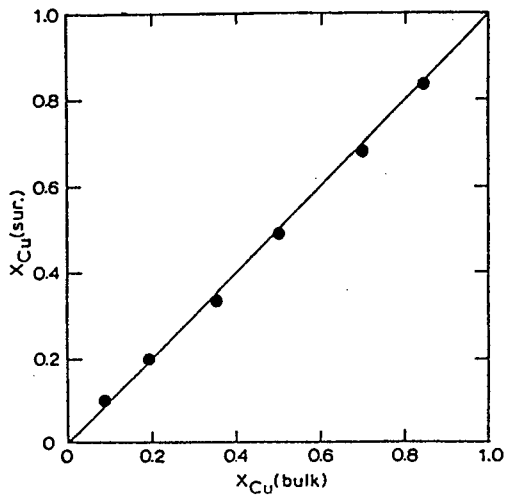


図１－１４　室温でのNe^+ ２ｋｅＶ照射による各種バルク濃度Ｃｕ－Ｎｉ合金の表面組成値(Schwartzfager et al. 1981)。

このことは選択スパッタリングの存在に疑問を投げかける。スパッタ粒子の起源は表面１、２層のものがほとんどであり、数ｎｍもの深さから出てくるものはまずない。したがってスパッタ粒子比を決めているのはこの表面１、２層の組成分布である。ＡＥＳの分析値による表面濃度とスパッタ粒子比とから、まず合金中でのスパッタ収率比を求めて、その収率比と単体におけるスパッタ収率比との比較から選択スパッタリングの存在を導いてきた従来の方法は、あくまでもＡＥＳの分析深さ平均内で組成が一様であるか、あるいは図１－１３の点線で示されるように組成分布が単調でかつ緩やかに変化している場合には有効である。しかしＩＳＳの結果は表面数層内で組成が決して単調に変化しているのではないことを示唆しており、選択スパッタリングの有無を判定するには単にＡＥＳのみでは深さ分布について情報が不足している。表面層の組成がほぼバルクと等しいこと、及び単体のスパッタ収率比が$Y_{Cu}/Y_{Ni}\sim=1.1$であること、スパッタ粒子の大半が表面層からのものであることを考えると選択スパッタリングの存在の可能性は小さい。むしろスパッタ粒子の濃度比がバルク組成と異なるのは、表面から４～５層までの濃度分布が非一様のためであると考えた方が妥当である。したがって、選択スパッタリングによって一方の原子が表面から失われていくために合金表面組成が変わっていくという考え方に対し、イオ

ン照射によって表面近傍の組成（とくに1、2層）が再分布し、その組成分布に応じたスパッタリング比となるのであって、必ずしも選択スパッタリングがなくても表面組成の変化は生じ得るという考え方も成り立つ。

Lam ら(1985) は分析法の分解能の重要性を認識し、Ne^+ イオンによるＩＳＳを行って室温から７００℃までの温度下で表面組成が定常状態になるまでスパッタした試料を冷却しイオンエッチングによる深さ方向のプロファイルを得ている。その結果、高温になるほど表面層はＣｕ濃度が増大していること、第２層以下のＣｕ濃度は減少していること、またこのＣｕ欠乏領域はバルク内部にまで広がることを示している。

これにより前述の Shikataら (1980) の結果を説明できる。すなわち高温になるほどその表面からスパッタされる粒子比がＣｕ－ rich になるという結果は、表面層が高温ほどＣｕ－ rich になるからである。ＡＥＳではこれが観測されなかったのは、表面層のＣｕ－ rich と表面より下の層に広がるＣｕ欠乏層の平均組成をみていたからであり、高温になるほど高エネルギーＡＥＳの結果がＮｉ－ rich になったのは、表面のＣｕ－ rich 増加よりもそれ以下のＣｕ欠乏層の成長度合いがはるかに進んだためである。

表面層がＣｕ－ rich となるには、イオン照射を行わなくとも加熱するだけで観測され熱平衡表面偏析として知られており、Brongersmaら(1986) のＩＳＳや Tsong (1979)や Sakuraiら(1985) のアトムプローブＦＩＭによって調べられている。この表面偏析によって表面層下から表面層へとＣｕの供給が行われるが、その駆動力は熱による拡散であり、高温でないとその力は小さく、常温では原子の移動に非常に時間を要する。然るに照射によって誘起された表面偏析は、Gotoらの結果の示すように－１２０℃の低温でも発生して、表面層下から表面へのＣｕ供給の結果ＡＥＳではＮｉ濃度の増大となって観測される。この場合偏析は熱的な駆動力によるものでなく、衝突カスケードによって動きが活性化された原子がその位置エネルギー、結合エネルギー最小の位置を求めて動き回り、とりわけ表面付近では原子の再配置が起こりやすくなった結果、観測される現象とみなせる。よって原子の拡散速度は常温ではイオン照射によって桁違いに大きくなっていると考えるのが妥当であろう。

温度を上げていった場合、この表面偏析は照射誘起によるものだけでなく熱的な駆動力がさらに重畳して表面層へのＣｕ原子の拡散力は増強される。一方、表面偏析による２層目のＣｕ原子の欠乏を補うためのバルクからの体拡散も温度上昇とともに増強されるが、表面への拡散現象である表面偏析よりも弱い。そのため２層目のＣｕ濃度は減少し、また

体拡散によって変質層は深部へと徐々に広がっていく。２層目のＮｉ－ rich が進行するにしたがって表面へのＣｕの偏析が抑えられるようになり、スパッタリングによって表面から失われるＣｕの量とバルク内から表面までの拡散量が均衡を保つ状態になったとき平衡状態となる。

スパッタ速度が拡散に比べて大きい場合には、バルク内からのＣｕ供給は相対的に寄与が小さくなって変質層の厚さは浅くなる。両者の力が同程度のときには、表面においてスパッタリングによるＮｉ－ rich の方向と拡散によるＣｕ－ rich の方向がせめぎあいながら変質層の形成が進む。この場合には変質層は非常に厚くなり、体拡散によって作られる変質層の定常状態になるまでの時間も要する。さらに拡散の力が増すとスパッタリングされる粒子数より拡散による表面への供給粒子量が増え、拡散が濃度分布を支配するようになるが定常に達するのに要する時間は長くなり、質量平衡則が成立するまでに要する時間も増大する。高温度においての電流密度効果が現れたのは、スパッタ速度と拡散速度とが同程度付近であったため変質層の広がり方が差となって現れたと理解される。

表面偏析によって表面層とそれ以下の層の組成比とが異なる場合、スパッタ粒子の組成比には角度依存性が現れてくる。これは表面層からスパッタされる粒子に比べて、２層目から出る粒子は表面垂直な方向の運動エネルギーをもったものが出やすい傾向があり、角度分布は狭くなるためである。特に質量が近いＣｕ－Ｎｉの場合角度分布依存性の主たる原因はこの表面偏析による組成の再分布である。Olsonら(1977) はＣｕ－Ｎｉ合金のスパッタ粒子比の角度依存性を調べた結果、垂直方向にはＮｉ原子が多く出ていることを見出しており、表面層に比べてそれ以下の層が Ｎｉ－ rich であることを示唆している。Kelly (1986) は Ichimuraら (1984) のＣｏ－Ｎｉ合金の温度による角度分布の差異から高温にした場合でのＮｉ偏析の度合いを推定している。

以上のような表面偏析現象を記述するために Kelly (1986、1989) は表面偏析の起こっている表面付近のみに着目した。熱的な平衡状態の場合、バルク層と表面層という２層モデルを用いると表面層のＡ、Ｂ原子の組成比とバルク層の組成比の間には、

$$\frac{C_B(1)}{C_A(1)} = \frac{C_B(2)}{C_A(2)} \exp\left\{-\frac{\Delta G}{kT}\right\} \qquad (1\text{-}7)$$

の関係が成り立つ。ここでΔＧは自由エネルギー、ｋはボルツマン定数、Ｔは温度である。照射誘起表面偏析を表すためにこの表現を用いて、

$$\frac{C_B(1)}{C_A(1)} = \frac{C_B(2)}{C_A(2)} K_b \qquad (1\text{-}8)$$

として K_b を求めて、この K_b が照射誘起表面偏析を表す因子であるとする。 実際に K_b を求めるときには表面層と第二層の組成を与える必要がある。表面層の組成はＩＳＳで求まるが、その下の組成比を直接に求める方法はなく、ある温度下で定常になるまでイオン照射した試料を冷却しゆっくりとイオンエッチングして得た深さ方向のプロファイルからの値を用いて代用する。こうしてまとめられたのが図１－１５である。

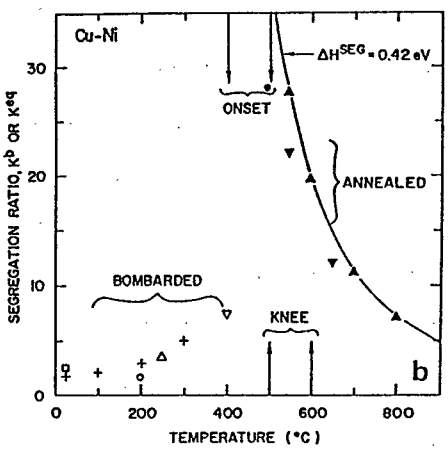


図１－１５　熱平衡状態での偏析定数K_{eq}と照射誘起表面偏析時の偏析定数 K_b の温度に対する関係(Kelly 1989)。常温では $K_b << K_{eq}$ である。

高温部分はイオン照射をせずに熱平衡状態のプロファイルから得たもので、低温部分はイオン照射下のプロファイルから得たものである。熱平衡表面偏析定数は指数関数型に変化し、低温ほど表面にＣｕ原子が偏析することを示している。一方、照射誘起表面偏析定数は熱平衡表面偏析定数に比べてはるかに小さい。ただしＣｕを偏析させるという方向は同じである。これは照射による表面偏析が衝突カスケードの一環から引き起こされたものであり、自由エネルギーを最小にするというよりも内部エネルギーを最小にする方向に主に働き、高温における平衡状態に近くなっていることを示している。ただし試料の温度が上がると熱的な拡散が照射誘起拡散を上回るようになるため、熱平衡な傾向の方が強く現れるようになる。

１－３　まとめ

イオン照射下の合金表面組成の研究は、表面分析法の進展とともに機構が明らかにされつつある。そしてそれに伴って深さ方向の組成分布のモデルも「一層モデル」から「指数関数型モデル」を経て現在の「dip 型モデル」へと至っている。そしてそれぞれの時点においての意味付けがなされてきた。ただし現在のモデルが正確かどうかはまだ保証されていない。それはイオン照射下の合金を深さ方向に層ごとにに分析できる手法が確立していないからである。Lingら(1978) は紫外線分光法（ＵＰＳ）を用いてその波長を変えることによって異なる深さまでの平均組成比を求めることを試み、Ｃｕ－Ｎｉ合金の深さ方向の濃度変化には振動がみられると報告した。しかしながら、 Durhamら(1984) はそれは光による励起確率が波長に対して振動しているのであって組成によるものではないと述べている。Sakuraiら (1985) は電界によって針状試料先端を一層ごとにはぎ取るアトムプローブＦＩＭで各種組成のＣｕ－Ｎｉ合金に対し、表面偏析を調べたところ希薄合金組成のときにはいずれの場合にも表面に希薄な方の元素が偏析し、特にＣｕが希薄のときには組成の分布が深さ方向に振動するとしている。しかしながら Brongersmaら(1986) はＩＳＳを用いてバルク組成がＣｕ－ rich の合金表面をみたところ表面はやはりＣｕ－ richとなってＡＰ－ＦＩＭの結果に疑問を投げかけており、またこの分析法自体についても選択電界蒸発やサイズ効果の影響が指摘されていることもあって、組成分布の深さ方向の振動の有無ははっきりしない。

このように現時点においてはこれといった決定的分析手法はない。また表面偏析の存在によって表面付近の組成は均一ではないことがわかり、選択スパッタリングの存在そのものを判定することが難しくなってきた。これを判定するにはまず試料として均一な合金を作成することからはじめて、これにイオンを照射した場合のきわめて初期のスパッタ粒子比の観測などを行う必要があり、今後の進展が待たれる。

第２章　イオン照射誘起表面偏析

２－１　序

イオン照射下での合金表面の組成はスパッタリング、照射誘起拡散、及び照射誘起表面偏析で決まるものとされている。とりわけ表面層付近の組成分布は表面偏析によって大きく変化する。この表面偏析の現象そのものは古くから知られており、合金を加熱することで表面の組成が漸次変化していくことがさまざまな表面分析法によって確認されている。この熱平衡表面偏析は Gibbs の熱力学的なモデルに基づく取り扱いによって、二元合金の場合においていずれの構成元素が偏析するかについての予測が数多くなされてきた。近年、電算機の発展に伴って表面偏析の熱平衡時の現象のシミュレーションがなされ、イオン照射においての動的ふるまいや、照射に伴う組成変化の現象を説明する試みが行われている。以下では、これらのアプローチについて概説し、本研究で行ったモンテカルロシミュレーションの背景についてふれる。

２－２　熱力学的モデル

表面偏析を熱力学の立場から定式化したのは Gibbs である。彼は溶媒中の溶質が表面に偏析するための駆動力は、その溶質原子が表面に偏析することによって減少する表面自由エンタルピーであることを示した。固体の場合圧力の変化は無視でき、また体積変化も小さいと考えて自由エネルギーを考えてもよい。この自由エネルギーが表面の溶質濃度や温度、面方位などによってどう依存するかがわかれば、系の自由エネルギーを最小にするときが平衡状態でありそれらの値がわかるはずであるが、その依存性は一般的にあまり知られていない。そこでさまざまな近似によって表面偏析を扱うモデルが考え出されている。

二元合金を考える場合一番扱いやすいのは合金生成時の混合熱がゼロでランダムに混合する理想溶液モデルである。しかし実際にはこれに近い合金はほとんどない。次に扱いやすいのは混合熱はゼロではないがランダムに混合すると定義される正則溶液モデルである。これに属する合金系も数少ないが、これをもとにして実際の合金系へのアプローチをする

ことが多い。また表面偏析を扱う場合には表面相とバルク相の二相モデルによる現象の記述がほとんどであり、これらから表面とバルクの各自由エネルギーを濃度の関数として表し、全系の自由エネルギーを最小にする条件を求める Langmuir-McLean の式が希薄合金の表面偏析の表式としてよく用いられている。

$$\frac{x_2^s}{x_1^s} = \left(\frac{x_2^b}{x_1^b}\right) \exp\left\{-\frac{H_{seg}}{kT}\right\} \qquad (2\text{-}1)$$

ここで$X_i{}^s$は第i元素の表面相濃度、$X_i{}^b$は第i元素のバルク相濃度、H_{seg}はバルク相の第2原子が表面相の第1原子と交換したときのエンタルピー変化量で、この値が負のとき第2原子の表面偏析が起こる。正則溶液モデルを仮定しているのでエントロピーは混合エントロピーから求められ、内部エネルギーを与えればその表面組成は求まる。通常T＝0Kとしてエントロピー項を消して内部エネルギーだけを考え、この値の正負から表面偏析の有無を占うことが多く、表面偏析熱としてこのエネルギーを求めていくいくつかの理論がある。

一つは Defay(1966) によって提案された結合ボンド切断モデルである。これは正則溶液近似を用いて最近接原子間の相互作用を結合エネルギーで表し、表面相にある原子1とバルク相にある原子2を交換したときのエネルギー利得を表面偏析熱とするモデルであり、結合エネルギーの小さい原子が表面に出た方が系は安定になる。表面での結合エネルギーを表面エネルギー（表面張力）に置き換え、さらに実際の物理量である昇華熱に置き換えると、昇華熱の小さい原子が表面に富化すれば表面エネルギーが減少することになるので、昇華熱の小さい原子が表面に偏析するという予測が得られる。正則溶液近似を用いると、混合熱によって結合エネルギーの差が表現できる。正則溶液パラメータωを、

$$\omega = \epsilon_{12} - \frac{1}{2}(\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) \qquad (2\text{-}2)$$

で導入すると混合熱は、

$$H_m = Z x_1^b x_2^b \omega \qquad (2\text{-}3)$$

で表される。

ここで、 $\omega > 0$ のときには合金の形成により正の混合熱が発生する。このとき同種原子同士が結合しやすくなってクラスター形成の方向に動く。そして表面に溶質原子を追い出してエネルギーを下げる。$\omega < 0$ のときには吸熱反応であり、異種原子が結合しやすくなって秩序的配列促進の方向に動き、また表面よりもバルク内で秩序化した方がエネルギー的に得であるから、表面の溶質原子はバルク内へと取り込まれる傾向にあり、溶媒の偏析が見られることになる。

McLean (1957) は原子の大きさに由来する歪が偏析の駆動力であると考えた。構成原子の原子半径が異なる場合、溶質のまわりには歪場が生じ、その歪場を緩和するために表面に溶質が出てエネルギーを下げるとするもので、この大きさを弾性エネルギーの変化量として表式している。この値は常に負の値を与え、原子半径の大きさが異なる場合には溶質原子が常に偏析を起こしてしまうという結果を与えるが、希薄合金で原子半径の大きさが大きく異なる場合での説明モデルとして提案された。

以上の表面偏析を起こす要因をまとめて、Wynblatt and Ku (1977) は統一モデルを提案した。

$$H_{seg} = (\sigma_2 - \sigma_1)a + \frac{2H_m}{Zx_1^b x_2^b}\{Z_l(x_2^b - x_2^s) + Z_v(x_2^b - \frac{1}{2})\} - \frac{24\pi GK\, r_1 r_2 (r_2 - r_1)^2}{3K\, r_2 + 4G\, r_1} \qquad (2\text{-}4)$$

ここで、σは原子の表面張力、aは原子1個あたりの表面積、ΔHは混合熱、Zは最近接原子数、Zl・Zvは層内・層間の結合の数、Kは溶質原子Aの弾性係数、Gは溶質原子Bのせん断弾性係数、r_A・r_Bは溶媒・溶質の原子半径である。この表式において表面エネルギー、結合エネルギー、歪エネルギーが右辺の各項に対応している。

正則溶液モデルでは二相系に限らず多相系も扱えるので、表面偏析相を表面第一層に限定せずともモデルは組み立てられる。Williams と Nason (1974) は4層の表面層とバルク相を仮定したモデルを用いた。系の自由エネルギーは、最近接原子間の結合エネルギーを用いて各原子層内及び隣接原子間のボンドに対してそのエネルギーの総和をとり、エントロピーは混合エントロピーを仮定して各層に対して求めたものの和をとることによって求める。この自由エネルギーを最小にするような各層の溶質濃度を計算で得られることを示した。

Miedema (1978a,b,c) は Wynblatt and Ku (1977) による統一モデルの式に対して半経験的な緩和パラメータを取り入れたものにあたる式を示した。彼は結合エネルギーの表面での緩和量、表面エネルギーの結晶表面での緩和量、表面での歪エネルギー緩和の制限量といったパラメータを導入し、それらを経験的に与えている。この半経験的な方式は実験との一致がよいとされており、Chelikowsky (1984) はこの方式を用いて遷移金属７００合金系について表面偏析の有無を予測し、４０の実験例を参照した上で９０％以上一致するとしている。ただ、Miedema の半経験式は的中率がよいものの、用いているパラメータが仕事関数と Wigner-Seitz セルの電子密度であり、その物理的意味があいまいで議論されてきたが、彼は Miedema の与える式の値は構成元素の表面エンタルピーの差を表しているということを示し、表面エンタルピーの小さい元素が表面偏析をする傾向にあると結論した。そして遷移金属合金の表面偏析の傾向として、遷移金属列においては列の初めと終わりが中程のものよりも偏析しやすいということ、３ｄ元素は４ｄ元素の上に、４ｄ元素は５ｄ元素の上に偏析しやすいということを挙げている。

以上のように、正則溶液に対しては各種モデルが提案され、表面偏析熱が定式化されている。しかし現実の合金を、正則溶液でエントロピーとして定義される混合エントロピーの表現で取り扱うことはできず、温度の逆数と表面濃度の対数をプロットした場合、(2-1)式から期待される量とずれることが多い。そこで、このずれを余剰エントロピーとして補正付加することによって現象に対応させることができる。このような正則溶液モデルの補正法は Wynblatt and Ku (1977) によって Ａｕ－Ｎｉ系に対してなされ、実験の結果をうまく説明している。この手法はまた他の合金系に対してもなされ、正則溶液モデルの補正法の一つとして取り上げられている。

２－３　電子論に基づく取扱い

表面偏析のエネルギーは本来電子論的に求められるべきものであり、その点から固体中の電子とイオン核の分布から自由エネルギーを電子論的に求めるアプローチは有用である。Yamauchi (1985) は電子密度汎関数法をジュリウムモデルに応用して表面偏析現象を扱った。まず、表面偏析層の存在する表面の場合は、正電荷の分布は二段階ステップ状に変化し電子密度は指数関数型の分布をしているとして系のエネルギーが最小になるような電子

の分布を求める。また、表面偏析層のない場合についても、ステップ状の正電荷分布と指数関数型電子分布を仮定して、やはり系の最小エネルギーを求める。この両エネルギーの差が表面偏析のエネルギーであるとし、負ならば偏析があるとするのである。このエネルギーは表面濃度、表面偏析層の厚さの関数であり、適当なパラメータでエネルギーを表現できればその両者の関係も決まる。パラメータとして Wigner-Seitz セル半径を用いてエネルギーを表現し、表面偏析の規則としてWigner-Seitz セル半径が大きい方の構成原子が表面に偏析するということを導き出した。表２－１にその予測例を引用する。この結果は簡単な規則にもかかわらず、多くの実験例を良く記述しているというのは注目すべきことであろう。

その他にも電子論の扱いとして束縛電子近似を用いて、Ｎｉ－Ｃｕ合金の各結晶面における表面濃度を計算したり、束縛電子ハミルトニアンを用いて Ａｕ－Ａｇ、 Ａｕ－Ｃｕ、Ａｇ－Ｃｕ合金に電子論を用いて表面偏析の計算を行ない、実験と一致する結果が得られたりしている。

Mukerjeeら(1987) は、遷移金属系の二元合金に対し、バンド幅、バンド中心エネルギー、純金属のｄバンド充填率をパラメータとし、ｄバンドの電子密度を矩形近似して電子エネルギーを計算し、これを偏析熱として合金系７０２例の予測を行っている。そして３６例の実験例を取り上げて９０％の一致を報告している。彼らが注意を促している点は、不一致な系の中には強磁性元素を含む合金系があり、この場合表面偏析にはこの磁性も考慮すべきであろうとしているが定量的な評価はなされていない。そのため、例えばＣｏ－Ｎｉ金属の場合、彼らのＣｏの偏析予測に対し、実験では後述するように現在のところＣｏの偏析は確認されていない。

表２－１　二元合金の表面偏析の予測結果（Yamauchi 1985 ）。

測定結果は Abraham et al.(1981) のものである。

Solvent (solute)	Segregating component		Comment[a]
	Experimental	Theoretical	
Ag(Au)	Ag	Ag or None	Δ=0.3%
Ag(Cu)	Ag	Ag	
Ag(Pb)	Pb	Ag	ESO
Au(Ag)	Ag	Ag or None	Δ=0.3%
Au(Ca)	Ca	Ca	
Au(Cu)	Au	Au	
Au(In)	In	Au	D
Au(Ni)	None	Au	ENC
Au(Pd)	Au	Au	
Au(Sn)	Sn	Au	D
Cu(Ag)	Ag	Ag	
Cu(Al)	Al	Cu	ENC
Cu(Au)	Au	Au	
Cu(Ni)	Cu	Cu	
Cu(Sn)	Sn	Cu	D
Fe(Al)	Al	Al	
Fe(Cr)	Cr	Cr	
Fe(Cu)	Cu	Cu	
Fe(Ni)	Ni	Ni	None (Δ=0.5%) if z(Fe)=2
Fe(Sn)	Sn	Sn	
Fe(Zr)	Zr	Zr	None (Δ=1.4%) if z(Fe)=2
In(Pb)	Pb	Pb	
Ir(Pt)	Pt	Pt	
Li(Na)	Na	Na	
Ni(Au)	Au	Au	
Ni(Cu)	Cu	Cu	
Ni(Fe)	Fe	Ni	None (Δ=0.5%) if z(Fe)=2
Ni(Pd)	Pd	Pd	
Os(Pt)	Pt	Pt	
Pb(In)	Pb	Pb	
Pd(Ag)	Ag	Ag	
Pd(Au)	Au	Au	
Pd(Ni)	Pd	Pd	
Pd(V)	None	Pd	ENC
Pt(Au)	Au	Au	
Pt(Cu)	Cu	Cu	
Pt(Cr)	None	Pt or None	Δ=0.5%
Pt(Fe)	None	Pt or None	Δ=1.1%
Pt(Ir)	Pt	Pt	
Pt(Ni)	None	Ni	Pt if z(Pt)=2
Pt(Rh)	Pt	Rh	Pt if z(Pt)=2, ENC
Pt(Sn)	Sn	Sn	
Rh(Ag)	Ag	Ag	
Rh(Pt)	Pt	Rh	Pt if z(Pt)=2, ENC
Zr(Fe)	Fe	Zr	None (Δ=1.4%) if z(Fe)=2

[a]ESO: Experimental result is "speculation only."
ENC: Experimental result "needs confirmation."
D: Experimental and theoretical results disagree.
$\Delta \equiv |\Delta r_s / r_s|$.

2－4　計算機シミュレーションによる取扱い

表面偏析現象をシミュレーションで扱うのにいくつかの方法が使われている。それらはいずれも熱力学的に平衡となった状態の系を求めようとするものであるが、エネルギーの求め方で区別され、ボンド切断モデル（or 格子ガスモデル）、二体ポテンシャルによる原子間相互力に基づくモデル、二体間関数によるエネルギー表現をするモデルなどがある。そして熱平衡状態はモンテカルロシミュレーションにより再現していこうとする。粒子の個々の動きを追っていく方法には、分子動力学法があり、結晶中に入射したイオンの軌跡や欠陥の生成・消滅の様子が再現される。また、最近ではイオン照射によって合金表面の組成が動的に組成が変化していく過程をモンテカルロシミュレーションによって追跡した例も報告されるようになってきている。

表面偏析現象のシミュレートは、熱力学モデルに従って系の自由エネルギーを最小にする配置を求めることである。それにはまず、系全体の内部エネルギーと原子の配置に対するエントロピーを求める。また体積・圧力が変化する場合にはそれらも考慮に入れて自由エネルギーを求める。固体の場合圧力はだいたい一定であり、また体積も変化しないとみなすと、その平衡状態は表面が無秩序な状態になろうとする傾向と力学的に安定な秩序状態になろうとする傾向とのバランスできまる状態となる。このような状態を探していくためにシミュレーションでは表面近傍で原子の入れ替えを行って、そのたびに自由エネルギーを計算していく。定性的には表面にある原子はボンドの手が切れているから、ボンドの結合エネルギーの小さいものが表面に出た方が内部エネルギーは小さくなるが、集まりすぎるとエントロピーが増大し、結局あるところで定常となる。このときの粒子の交換及び対象とする粒子の選択を計算機内で行うのである。

Vurensら(1987) は内部エネルギーの計算法としてボンド切断のエネルギーを用いた。つまり、

$$\epsilon_{AA} = -\frac{2}{Z}\Delta H_A$$

$$\epsilon_{BB} = -\frac{2}{Z}\Delta H_B \qquad (2\text{-}5)$$

Zはバルク中での結合ボンド数でｆｃｃの場合は 12 であり、△Hは純金属の昇華熱である。このように結合エネルギーをおき、系のエネルギーは単にこの結合エネルギーの和であると表記しておく。そしてモンテカルロ法で１個の原子を選び、その周りの原子１個を

選んで配置を交換してみて、エネルギー差ΔＥを求める。ΔＥが負である場合、すなわち入れ替えによってエネルギーが小さくなった場合には、その配置を新たな配置として設定する。もし正の場合には、ｅｘｐ（－ΔＥ／ｋＴ）＞（０から１の間の乱数）であればその配置を受け入れ、そうでない場合には元に戻しておく。このような過程を数多く繰り返すことで、熱力学的な平衡状態に近づけていく。彼の用いた結晶の単位胞は 16 × 16 の 8層のユニットであり、二次元周期境界を設置している。また 8 層目は組成が常に一定なバルク相とし、それより浅い層の組成は原子の交換によって順次変化を繰り返すことが許されている。

彼らはミキシングによるエンタルピーの符号によって、その表面の構成がどう変化するかを示している。合金形成によるエンタルピーの変化を、

$$\Delta H = x(1-x)\left\{\epsilon_{AB} - \frac{\epsilon_{AA}+\epsilon_{BB}}{2}\right\} \qquad (2\text{-}6)$$

とおいて、ΔＨが負のときには異種原子同士の結合が強まってバルク内での秩序配向が強まり、バルク中の濃度の大きいものが表面に出る（図２－１－Ｂ）。ΔＨが正のとき同種原子同士が集まりやすくなり、バルク内で濃度の低い原子が表面に出て clustering が起こる（図２－１－Ａ）。Ｃｕ－Ｎｉ合金についてシミュレーションを行ったところ、Ｃｕの昇華エネルギーがＮｉよりもかなり小さいため、Ｃｕの表面偏析が起こり、また深さ分布を見ると表面はＮｉ－ rich であり、深さ方向にＣｕ濃度が単調に増加している（図２－２）。

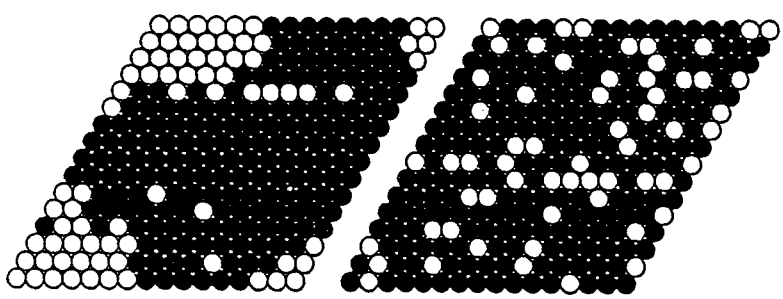


図２－１　800Kにおける（１１１）面の原子配列（ Vurens et al.1987 ）。
Ａ：ミキシングエンタルピーΔＨ＝＋８．４ｋＪ／mol
Ｂ：ΔＨ＝－８．４ｋＪ／mol

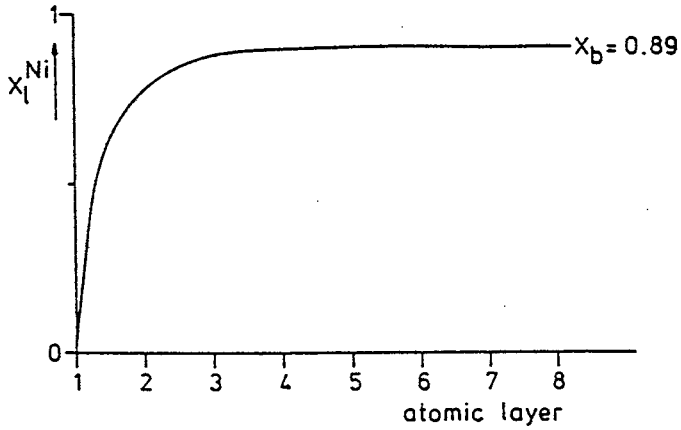


図２－２　Ｎｉ－Ｃｕ（11at%）（１１１）合金の
Ｎｉ濃度の深さ分布（ Vurens et al.1987 ）.

ここで注意しなければならないのは、彼らのモデルは最近接原子間のみの結合力を考慮したものであり、また原子の位置は決められた格子の上に置かれていて異原子間のサイズの違いによる歪エネルギーの効果が現れないこと、また表面付近では格子間距離がバルク内よりも短くなっているはずであるが、その寄与も考慮はされていないことである。

Abrahamら(1979、1981 a、b) は、原子間の相互作用を二体ポテンシャルで与え、Lennard-Jones 12-6 ポテンシャルを仮定した。この二体ポテンシャルによる記述によって結合エネルギーを格子が歪んだ場合においても求めることができ、最近接原子間のみならず長距離の相互作用も取り入れられる。計算ではモンテカルロ法を用いて、256個の原子からなる面心立方結晶を想定し、原子の位置の格子からの緩和を行うことで、この結晶の最小自由エネルギーを求める。このエネルギーを、溶質がバルクにあるときと表面にあるときについて求めて、その差を表面偏析熱とした。これを従来の結合エネルギーや歪エネルギーを用いたモデルと比較するために結合エネルギーの比 ε^*（$= \varepsilon_A / \varepsilon_B$）と原子半径比 σ^* で表面偏析熱ΔＱを求めた。図２－３で σ^*-ε^* 曲線に対してΔＱが負のとき溶質の偏析を示す。

さらに、よりユニバーサルな曲線として表すために、ΔＱ＝０となる（ε^*, σ^*）を曲線として表した。（ε^*, σ^*）平面でこの曲線より上に位置する合金は溶質の表面偏析が起こるとするわけである。

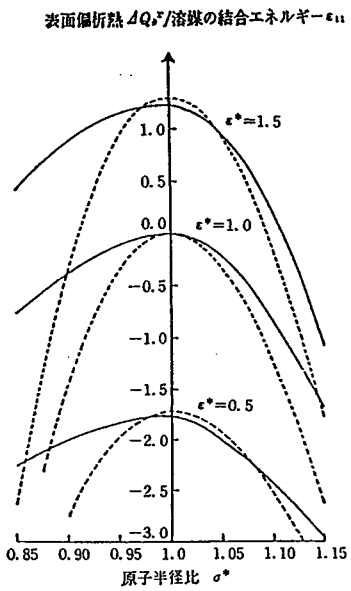


図２－３　原子間相互作用ポテンシャルを用いて計算された表面偏析熱ΔＱの原子半径比σ*及び結合エネルギー比ε*依存性（Abraham et al. 1979 ）。破線は（結合ボンド切断エネルギー＋歪エネルギー）モデルである。

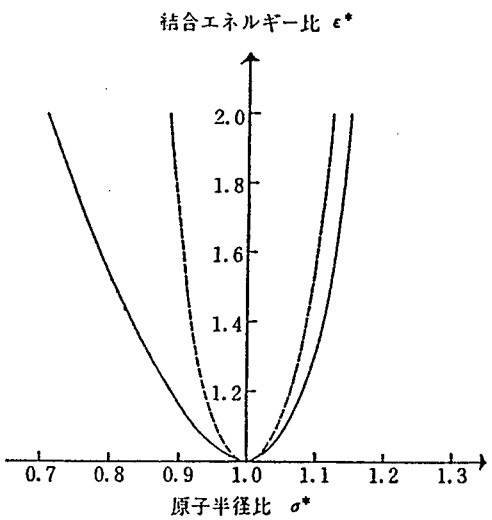


図２－４　（結合エネルギー比ε*対原子半径比σ*）平面で表面偏析熱ΔＱ＝０となる曲線。実線は原子間相互作用ポテンシャルを用いた計算結果。破線は合併モデルによる結果。各曲線より上に位置する合金は溶質の表面偏析が起こる（Abraham et al. 1979 ）。

Abraham の用いた二体ポテンシャルに基づく記述は定性的にはよい結果を与える。しかしながら、二体ポテンシャルはそれを用いて表現した全エネルギーからは、バルクの性質の一つであるコーシー不一致条件（Cauchy discrepancy: $C_{12}-C_{44}\neq 0$）が表現できない。これを避けるには、二体ポテンシャルに付加する形での補正項が必要となる。その一つの方法が pair function 法のうちの原子埋め込み法（Atom Embedded Method）である。

２－４－１　原子埋め込み法

まず、ある原子のところの電子の密度は、それ自身の電子密度と周りの原子からの電子密度の和であると考える。そして周りの原子からの電子密度はそれぞれの原子による電子密度の和で表されるとし、位置に対してゆっくりと変化する量であるので定数とおく。こうして系全体のエネルギーを以下のように表現できるとする(Daw et al. 1984)。

$$E_{tot}=\sum_{i}F_i(\rho_{h,i})+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\phi_{ij}(R_{ij}) \qquad (2\text{-}7)$$

ここで$\rho_{h,i}$は i原子の位置での周りの原子からの電子密度であり、$F_i(\rho)$はi原子を電子密度ρに埋め込むときのエネルギーであり、$\phi_{ij}(R_{ij})$はｉ原子とｊ原子がR_{ij}離れているときに作用する核間の反発力である。ｉ原子の位置での電子密度$\rho_{h,i}$は、ｊ原子からＲの距離の電子密度を$\rho_j^a(R)$とすると、

$$\rho_{h,i}=\sum_{j(\neq i)}\rho_j^a(R_{ij}) \qquad (2\text{-}8)$$

とおけるとする。(2-7)式において関数$F_i(\rho)$は電子密度ρのみの関数であって、そのρの源である原子の種類には依存しないとする。よって、合金のような系を考える場合においては埋め込む場所の電子密度のみを考慮すればよく、純金属の場合と同じ電子密度の関数形が使える。Foiles (1986 b) はこの関数$F(\rho)$の決め方として、純金属での昇華エネルギーが合うようにして$F(\rho)$を求めた。(2-7)式のように系が記述できた場合その昇華エネルギーは、

$$E_s=-\{F(\bar{\rho})+\frac{1}{2}\phi\} \qquad (2\text{-}9)$$

で表現される。昇華エネルギーは、 Rose ら(1984) がさまざまな金属に対していろいろな格子定数における値を求めてユニバーサルな関数として表記したものを用いている.(2-7)式から空孔の生成エネルギーや３種の弾性率や格子定数もそれぞれ定義でき、これらの計算値と実験値との比較を Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕ、Ｎｉ、Ｐｄ、 Ｐｔに対して行うとその一致はよく、純金属としての性質をよく再現できている。

Foilesら(1985、1986) はこの埋め込み関数を使って、まずＣｕ－Ｎｉ合金の格子定数や合金形成の生成熱を求めて実測値と良く一致した結果を確認した後、表面の存在する系を設定して表面偏析現象を再現した。Ｔ＝0Ｋにおいての表面偏析熱から、希薄合金ではＣｕが第一層に出てＮｉは第二、三層に集まりやすくなり、組成の振動があることを示した。ついで有限温度での（１１１）、（１００）、（１１０）表面に対する組成の深さ分布を求めている。図２－５はそのうちの一つで、Ｔ＝800Ｋのときの（１１１）面Ｃｕ－Ｎｉ合金のＣｕ濃度を各層ごとにプロットしたもので表面層についてはバルク濃度全域にわたりＣｕ－ rich となっていることを示している。この表面層の組成は、表面に敏感な分光法で得られた実験データともよく一致する。先のボンド切断モデルではＣｕ濃度は単調に深さ方向に減少していたが、ここでは２、３層目のＣｕ欠乏が見られ、組成分布は深さ方向に振動していることが見て取れる。

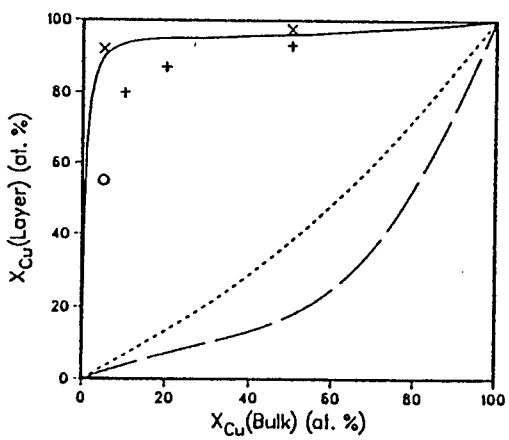


図２－５　800ＫでのＣｕ－Ｎｉ合金（１１１）面の各層のＣｕ濃度とバルクＣｕ濃度。
実線が第一層、破線が第二層、短破線が第三層である（Foiles et al. 1985 ）。
実験結果は Brongersma(1978) 及び Ng(1979) である。

２－４－２　分子動力学法

イオンの照射に伴う欠陥の分布やスパッタ粒子・標的原子個々の動きをみるためには、分子動力学法によるシミュレーションがよく用いられている。分子動力学法はニュートン方程式を個々の粒子に対して立ててそれを十分小さい時間ステップ（～fts）ごとに解くので、入射粒子のエネルギーが大きい場合や長時間にわたる拡散現象を扱うには、計算時間上の制約があるため今のところ例は少ない。しかし、スパッタリングによってどのように合金組成が変化していくかを知るには、時々刻々の挙動をとらえ得るこの方法が将来的には有望である。

Guinanら(1981) は、入射したイオンとの衝突によって格子位置から変位した原子数を求めた。それによると、変位原子数はまず0.1ps 程度（Ⅰ）まで飛躍的に増大するが、0.5 ps 程度（Ⅱ）の間に急激に減少する。そして10ps 程度（Ⅲ）たって定常になる。期間Ⅰは入射粒子による衝突カスケード進行の期間であって、格子の位置からたたき出された原子数が増大していき、Ⅱの期間は衝突カスケードが終了して大半の原子が元の格子位置へと戻っていく期間である。

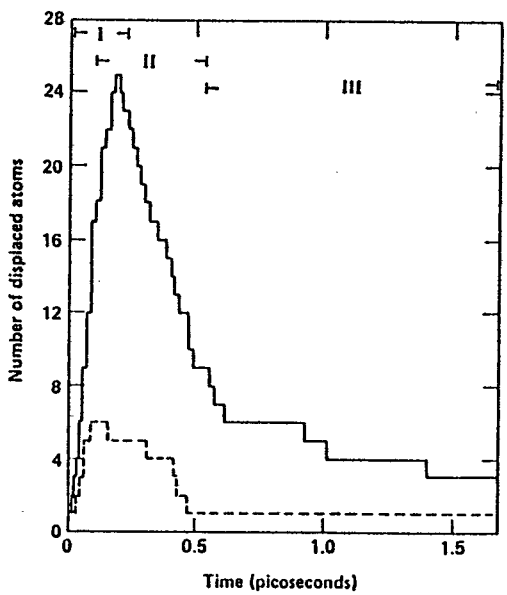


図２－６　Ｗの二体衝突カスケードによる変位原子数の時間変化。
実線は２．５ｋｅＶ、破線は６００ｅＶである（Guinan et al.1981）。

Ⅲの期間ではⅡの過程で取り残された欠陥が、カスケード領域内で次第に局所的熱平衡となるにつれて減少していく。欠陥の減少は空孔や格子間原子が消滅することによるもので、その結果として原子の移動すなわち拡散が起こる。Rubiaら(1984)は、５ｋｅＶ　Ａｒ粒子をＣｕ結晶に打ち込んだとき、原子の元の位置からの変化量を拡散係数として求めた。その結果、Ⅱの期間よりもⅢの期間において粒子の拡散が促進され、また入射中心から半径数nm 以内でこの拡散は発生し 10ps 程度で収束することがわかった。

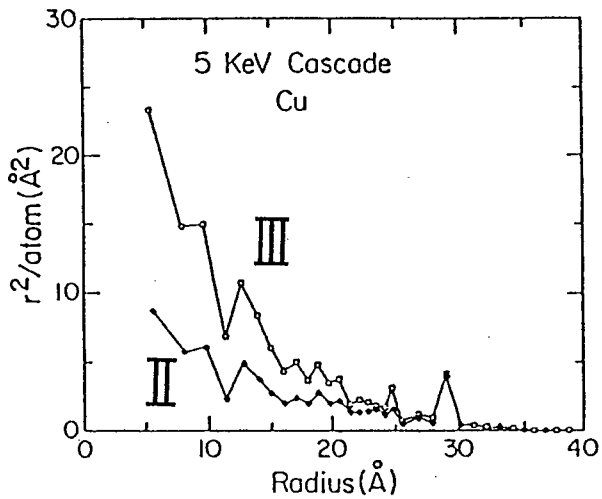


図２－７　Ａｒ照射から１.２ｐｓ後（●）及び１０.０ｐｓ後（○）の入射中心からの距離に対する拡散係数（Rubia et al.1984）。

これらのことから合金においての機構が推測できる。まず、イオンが入射して標的原子との間で衝突し、カスケードを引き起こす。その時スパッタリングにより表面付近の原子が脱離する。スパッタ粒子の原子濃度比は表面付近の組成で決まる表面バリアと組成プロファイルとで決まり、スパッタプロセスは 0.5ps 以内で終了する。次にⅡの緩和期間が終わりⅢの冷却期間に入ると、欠陥の移動が原子の拡散の主要因となり、ミキシング領域内では局所的な熱平衡の方向へ原子の移動や異種原子の位置交換が起こる。このような移動は欠陥の分布にも大きく依存するはずである。Mâkinenら(1986)はＡｒ$^{+}$ 200eV を Ａｌ（１１０）に入射させた際に生じる欠陥の分布について、シミュレーションで求めている。その欠陥を空孔と格子間原子に区別してそれぞれについての分布を示す（図２－８）。

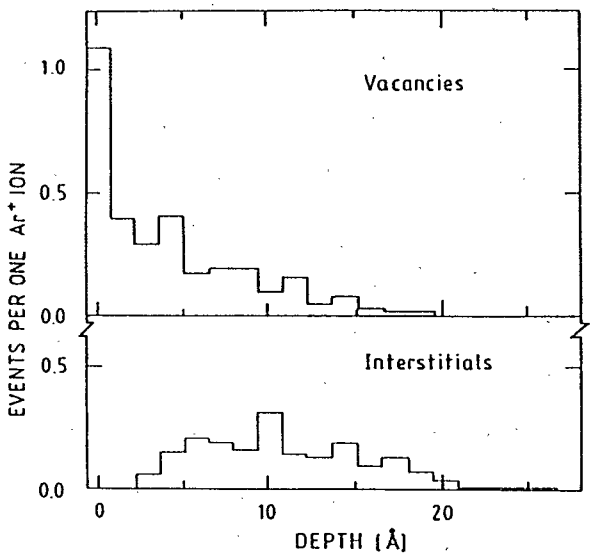


図２－８　Ａｒ$^{+}$２００ｅＶのイオンをθ＝２５°で入射した場合のＡｌ（１１０）における欠陥のプロファイル。各ステップが一層に対応する（Makinen et al.1986）。

空孔欠陥は表面において最も多く、深くでは順次減少する。格子間原子は入射粒子のレンジよりも幾分浅いところが最もその密度が大きい。欠陥全体の量としては、空孔よりも格子間原子の方が数は少ない。欠陥の深さ分布は両者の和として考えると、表面で欠陥密度が最も大きくついでレンジ内での密度が大きい。これより表面付近の拡散は大きくて原子の再配列は、構成元素のうちの一方が表面に出て表面付近の自由エネルギーを小さくする方向に大勢は働くと考えられる。そして、この表面偏析現象が照射によって誘起された欠陥によって駆動されるので、熱平衡の表面偏析よりも原子の再配列速度は大きいことが予想される。

それではイオンの照射によって表面層からスパッタリングで選択的にはぎ取っていく力と、表面偏析によって再構成する力とどちらの力が勝っているのであろうか。スパッタリングの力の方が強いならば表面偏析で再構成された表面領域はたちまち削り取られてしまい、その濃度プロファイルは単に選択スパッタリングによるプロセスで決められる。一方再構成の力の方が強ければ、衝突カスケードによるスッパタ終了後、表面組成は再配列によって kinetic なプロセスとは無関係に定まるはずである。

イオンを一個入射させた場合、衝突カスケードによって表面から数個スパッタされるとする。その時表面付近にはその何倍もの空孔が形成されることは図２－８からも見て取れる。この空孔分布は定常での分布であって衝突カスケード終了直後はもっと数も多く、このような分布に到るまでには空孔の消滅による原子の移動が起きていると考えられ、その量はスパッタで飛ばされる粒子数よりはるかに多い。よって一個イオンを入射させるたびに表面から数個の原子がスパッタされるが、その何倍かの数の空孔を埋めるように原子の移動が起きる。表面偏析の力は、空孔を埋めるときにいかに一方の原子移動の確率が他の原子移動の確率に比べて大きいかにかかっており、移動の確率比が等しくなったときには偏析はそれ以上起こらず停止することになる。

分子動力学法によって欠陥の分布やそれの消滅・移動の知見を得る試みは以上のように行われているが、今のところ純物質の単結晶に限られており、合金のような多元素物質でかつイオン照射による拡散あるいは表面偏析を扱ったものはないようである。それは、例えば格子ガスモデルのような原子の位置や種類が定まっていればエントロピーが求められるが、分子動力学法では時々刻々と原子の場所が変わってエントロピーが求められないようなためでもあり、今のところＴ＝0Ｋにおけるエネルギー最小の配列は求まっても、イオン照射下での表面近傍の準平衡的な状態を求めるには到っていない。

２－４－３　モンテカルロシミュレーション

Kangら(1990) は表面偏析の効果を二体衝突モデルに基づくモンテカルロシミュレーションコードに組み込むことで、Ａｕ－Ｃｕ合金組成のイオン照射による動的変化のコンピュータシミュレーションを行った。そのプロセスについて述べると、まずスパッタリングによって表面数層に空孔が形成される。その空孔を埋めるように原子の移動が起きる。特に表面第二層から表面層への原子の移動は、欠陥の量や表面という境界からいって他の層間の原子の移動量より多いはずであり、この領域で起こる拡散を表面偏析として別に扱う。空孔を埋める原子の比は、第二層の組成比と等しくおくよりも (2-1)式で与えられるような割合とおて表面エネルギーを下げる効果を導入する。それによって表面層はスパッタリングで失った空孔を因子に応じた割合で原子を補う形となり、次第に偏析原子濃度が増大していく。しかし、スパッタリングが進行するにつれ、補給元である二層目は偏析原子濃

度が減少するので、供給比も偏析原子濃度が低くなり、ついには表面一、二層の濃度分布は定常となる。さらに照射が進行すると供給による二層目の偏析原子濃度の不足を補う方向に照射誘起拡散が起こると考えて、拡散微分方程式を二層目より深い層に対して適用する。このシミュレーションの優れている点は、いわゆる「選択スパッタリング」過程を時間発展的に追跡することができる点にあり、kinetic process と表面偏析や照射誘起拡散の相互関係を容易に見ることができる点にある。

Kangら(1990)のＡｕ－Ｃｕ系に対する結果を図２－９に示す。図２－９は二体衝突モデルによるスパッタリングのみを考慮したもので、表面偏析の効果は入っていない。この場合イオン照射に伴い、Ｃｕがスパッタされて表面からバルク内にかけてＡｕ濃度の一様な増大がみられる。もしこの様なプロファイルをした合金表面をオージェ分析したとすると、明らかなＡｕ増大の傾向がみられるはずで、オージェ分析ではイオン照射による組成変化はみられないという実験結果に反する。

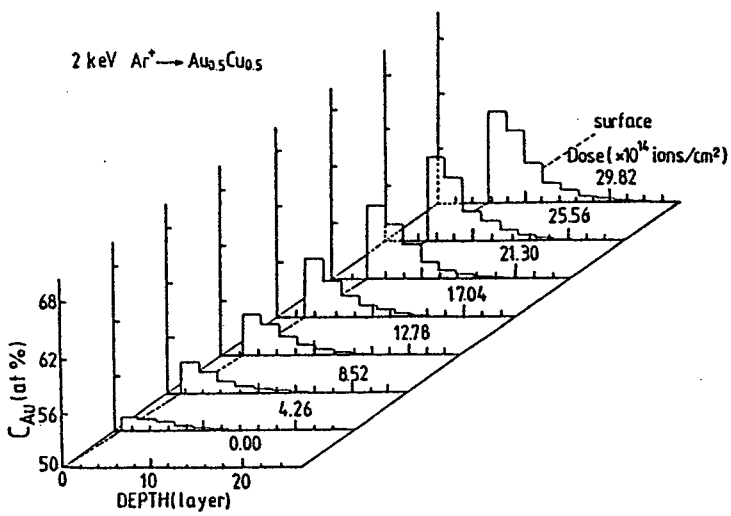


図２－９　スパッタリングのみを考慮した場合の２ｋｅＶＡｒ⁺イオン照射による
Ａｕ－Ｃｕ合金の組成分布変化（Kang et al. 1990）。

そこでこの系に表面偏析及び照射誘起拡散の効果を加えたものが図２－１０である。表面下層領域にはＡｕの欠乏領域が広がっている。この定常状態におけるプロファイルに対するオージェ分析強度は実験結果をよく説明できている。

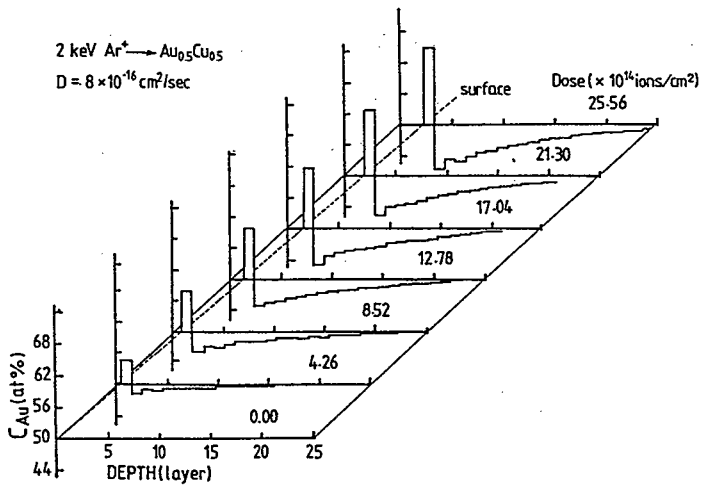


図２－１０　スパッタリングに表面偏析と拡散を取り入れた場合の、２ｋｅＶＡｒ⁺イオン照射によるＡｕ－Ｃｕ合金の組成分布変化（Kang et at. 1990）。

このＡｕ－Ｃｕ合金系は、比較すべき実験結果例が常温に対してのものしかなく、またＣｕ－Ｎｉ系に比べてシミュレーションモデルに組み込む物理量が明確になっておらず、また構成元素の質量が大きく異なっていて、kinetic process であるスパッタリングの効果が主に効いていて、他の効果についての知見が得にくい。このような観点から、本研究ではＣｕ－Ｎｉ系について、常温状態下での組成分布の移動変化のシミュレーションを試み、評価・検討を行った。これについては７章で述べる。

２－５　　まとめ

イオン照射下における表面偏析を扱う上で表面偏析現象の研究から得られている知見を概観した。表面偏析の理論的考察は熱力学的平衡論に基づいた古典的な取り扱いが未だにその直観的な理解のしやすさ、扱いよさからいってよく用いられており、表面偏析の予測の大半はこの方法によっている。現在までの方法を各種比較してまとめた Ossiら（1988）によると、広い範囲にわたっての統一的な予測はまだないとされている。このような表面偏析を含むイオン照射下の表面の現象を扱うには、計算機シミュレーションによるアプロ

ーチが、欠陥の生成や移動、結晶面による違いや組成分布変化等を微視的に追える点で極めて有望である。特に分子動力学法は kinetic process については多体的に個々の粒子の動きを追えるので期待できる方法であるが、表面偏析現象をどのように扱うかが問題となるであろう。

第３章　ＡＥＳ－ＩＳＳ連続測定法の開発

３－１　序

イオン照射直下の合金表面組成の研究においてその表面の分析手法の選択は重要である。例えばＣｕ－Ｎｉ合金の場合、イオンによるスパッタリングの進行に伴いその表面がＮｉ富化の方向に増加するということがオージェ電子分光（ＡＥＳ）で確認され、その結果に基づいた議論がなされてきた。しかしイオン散乱分光法を用いた場合ＡＥＳの結果とは一致せず、むしろＣｕ富化であるという結果が得られ、表面偏析現象の提案につながったのである。したがって深さ分解能の異なる分析法を用いることは表面現象の理解を深める上で肝要である。またその分析法もある程度定量的手法の確立したものであることも必須である。深さ分解能の点から言えば、表面層のみに敏感という点で希ガスによる低エネルギーイオン散乱分光法（ＩＳＳ）やアトムプローブ飛行時間測定法（ＡＴＰ－ＴＯＦ）は最も有用な研究手段である。しかし後者は試料形状の制約や電界蒸発の選択性、不純物の表面への析出による影響等があり、しかも、イオン照射直下での表面組成を見るという本研究目的には不適当である。前者のＩＳＳは中性化確率の評価が困難ではあるが試料の扱い易さや実験の容易さからいって表面偏析の研究によく用いられている。

一方、表面分析として最も広く用いられているのは電子線をプローブとするオージェ電子分光法（ＡＥＳ）である。オージェ電子は原子の内殻電子励起に伴う遷移過程により生じるので、水素とヘリウムを除く元素全般にわたって分析が可能である。また重元素ではオージェ遷移が二種以上あり、オージェ電子の低エネルギー、高エネルギーの差異からくるオージェ電子の脱出深さの違いにより、組成の深さ方向の知見が得られる。

本章においては、本研究で開発したＡＥＳとＩＳＳを組み合わせたＡＥＳ－ＩＳＳ連続測定法について述べる。この手法により従来全く別の装置で行われてきた実験が同条件下で連続的にできるようになった。さらに本方式によるＡｕ－Ｃｕ合金のイオン照射下における表面偏析現象の観測例について述べる。

３－２　連続スペクトル測定装置の構成

３－２－１　オージェＳＥＭ

一連の実験には日本電子製オージェ走査型電子顕微鏡ＪＡＭＰ－３を用いた。本装置は第１、２予備排気室があり試料の交換が容易に行える。試料室は２００ｌ／ｓのイオンポンプと１６００ｌ／ｓのチタンゲッターポンプで排気され到達真空度は2×10^{-9} torrである。第１予備排気室は油拡散ポンプ、第２予備排気室は３０ｌ／ｓで排気している。電子銃部はタングステンフィラメントによる熱陰極タイプのものである。加速電圧は０～４０ｋＶまで可変である。通常オージェスペクトルの測定においては５～１０ｋＶを用い、ＣＭＡの光軸調整時には１～２ｋＶ、ＳＥＭとしては１０～２０ｋＶで使用している。

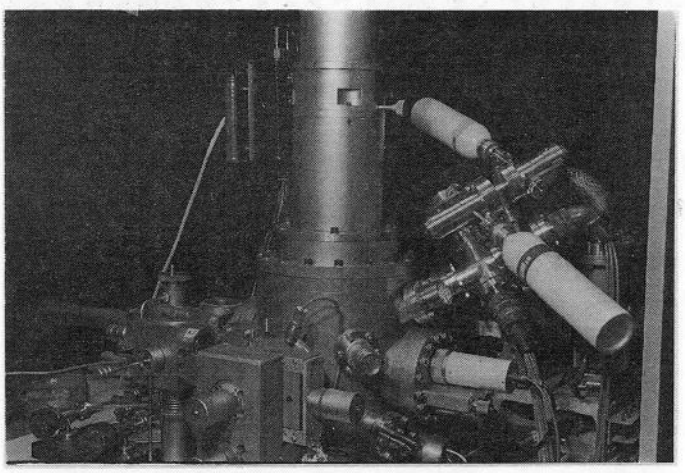


図３－１　走査型オージェ電子顕微鏡ＪＡＭＰ－３の外観。右側にイオン銃及びＡｒ、Ｈｅのボンベが備えられている。

３－２－２　ＣＭＡ

この装置には元来電子分光用として静電偏向型の円筒鏡型分析器（ＣＭＡ）が装わっている。この分析器は、内円筒と外円筒の間に電位をかけその電界によって同軸上の一点から出ている電子を偏向させて分光するもので Palmbergら(1969) によって発案された。通常後部のスリットを内円筒とともに接地し、外円筒電位を掃引する。この分析器の優れたところはその明るさにある。電子の発散点と分析器の後焦点の距離は発散角度とエネルギーの関数であるが、 内円筒半径と集束距離の比、中心軸に対する取り込み角度をそれぞれ６.１と４２° １８′ に選ぶことにより、集束距離は中心開き角度 α からのずれ $\Delta\alpha$ に対して二次の項まで消去できる。そのため、エネルギー分解能を落とすことなく取り込み角をある程度（～６°）拡げることができる。このＣＭＡは、バンドパス型なのでハイパスフィルターの阻止電場型分析器に比べショットノイズが少なく、またセクタータイプのものよりもはるかに明るい。そのため、大きなバックグラウンド上に乗ったオージェ信号をＳ／Ｎよく検出する上で有利であり、オージェ電子分光法には必須のもので、商用の装置にも広く採用されている。

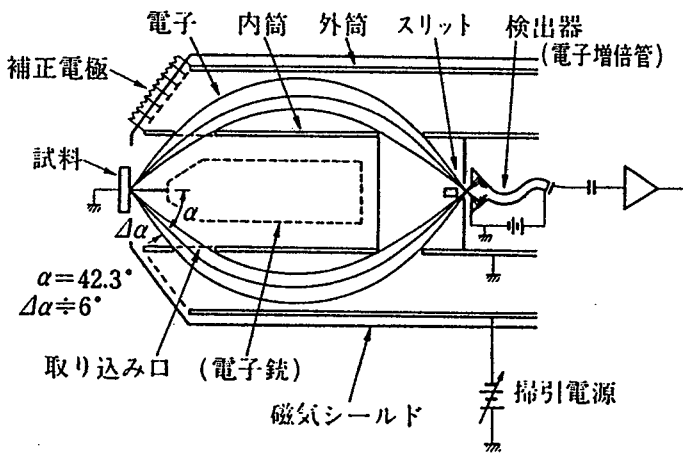


図３－２　円筒鏡型分析器（ＣＭＡ）の概略図（志水、吉原 1990）。

このＣＭＡの偏向電極の極性を反転させて、外円筒に正のポテンシャルをかけて電圧を掃引すれば、正電荷粒子のエネルギー分光ができる。また外円筒電位を正から負の領域まで連続的に可変できれば、散乱イオンから２次電子までを連続的に分光できる。本装置の

ＣＭＡのエネルギー倍率（外円筒にかける電圧と、ＣＭＡ内を通過する粒子の運動エネルギー比）は１.６５程度であるのでＩＳＳとオージェ分光で用いられるスペクトルのエネルギー領域（－３ｋｅＶから＋３ｋｅＶ）を確保するには、－２ｋＶから＋２ｋＶを掃引できればよい。その間を一連に出力できるオペレーショナルアンプが入手できなかったので、０～－２ｋＶ出力できるオペレーショナルアンプに直列に絶縁型電源（Hewlett Packard 6516A、０～３ｋＶ可変）を接続して、この ｏｎ、ｏｆｆ により掃引範囲をカバーすることにした。

３－２－３　イオン銃

サンプルのクリーニング、及びイオン散乱分光用として新しくイオン銃を開発した。このイオン銃は、イオンビーム生成中においても分析室内を超高真空に保つために差動排気型となっており、イオン化室（10^{-4}～10^{-5}torr）と分析室（10^{-9}torr）の間を10^{-7}torr 台になるようにターボ分子ポンプで排気する。ガス導入型のイオン銃と比べて分析室内に希ガスを導入する必要がないため、エネルギー分析器内の検出器に高圧印加して常に差動状態にでき、また、希ガス中に含まれる不純ガス成分の分圧を大幅に下げられる。イオン化室は電子衝撃タイプで、円筒状永久磁石によるフラックスで電子の飛程を増大させイオン化を行う。イオンは引出し電極で加速されてコンデンサー１段とオブジェクト１段のレンズで絞られる。対物レンズから試料面までの距離は４０ｍｍである。最小ビーム径は加速電圧３ｋＶのとき２５μｍが得られている。また最大イオン電流密度はビーム径ϕ１９０μｍのときに４２３μＡ／cm^2 が得られている。

ガスはＡｒ、Ｈｅ、Ｎｅの希ガスをリークバルブにてイオン化室内に導入していく。ガスは数気圧封入された純度９９．９９％以上のもの（Air liquid 製）で、アダプターを介してリークバルブに直結しているのでボンベ取り付けの際のガス出しの効率がよく、Ｈｅを用いたＩＳＳを実行している際の不純物ガスの打ち込みといったことは観測されない。またリークバルブは二基備えてあり、それぞれ独立にガスを導入し、混合ビームによる照射を目的としている。ガスの導入量は、リペラーに流れ込むイオン電流によってモニターできる。ビームの安定性はこのガス圧の変動すなわちリークバルブの開口量のドリフトによるものが支配的であり、よく調整された状態では長時間安定性は～５％／時 程度に収ま

る。電子源の陰極はW線加熱による LaB_6 で、通常の使用条件で１０００時間程度である。その寿命は、W線の断線によるものよりも LaB_6 チップの蒸発もしくはW線に固定しているバインダーの剥離によって熱伝導が低下し電子のエミッションの停止が起こるものの方が多い。LaB_6 チップの加熱ワイヤーを WからＲｅ に換えることにより、酸素や窒素のビームも生成できる。しかしＲｅ線 LaB_6 をＡｒ雰囲気中で点灯試験したところ５００時間程度でしばしば使用不能となった。原因はＲｅ線の断線が多かった。今後のＲｅ線の加工行程での進展に期待するところである。

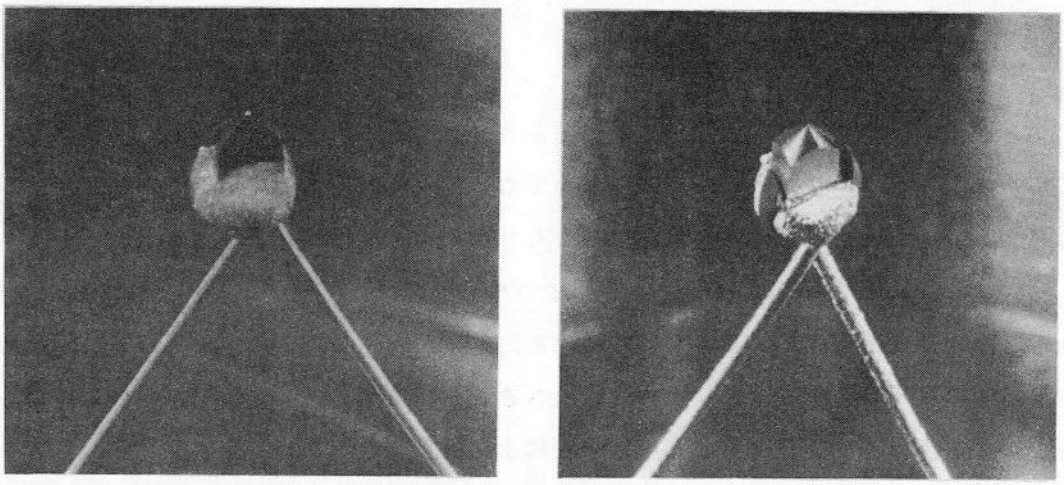


図３－３　LaB_6熱陰極の外観写真。左は点灯前で右は１０００時間点灯後
バインダーとLaB_6間のすきまの発生により加熱不良となったもの。

対物レンズのコントロールによりビーム径を絞れるが、レンズで絞れない中性粒子がビーム中には存在する。その割合は明確ではないが、イオンビームは数百μｍ程度に絞れるのに対し、中性原子はサンプル上で５ｍｍφ程度に広がっており、ＩＳＳあるいはスパッタリング時における電流密度評価にはあまり影響はないと思われる。

ＩＳＳでイオン銃に要求される性能はイオンビームが平行であること、試料室内を超高真空に維持できること、エネルギー広がりの小さいことである。さらに今回は分析器にＣＭＡを用いているのでビーム径が十分絞れることも必要となる。

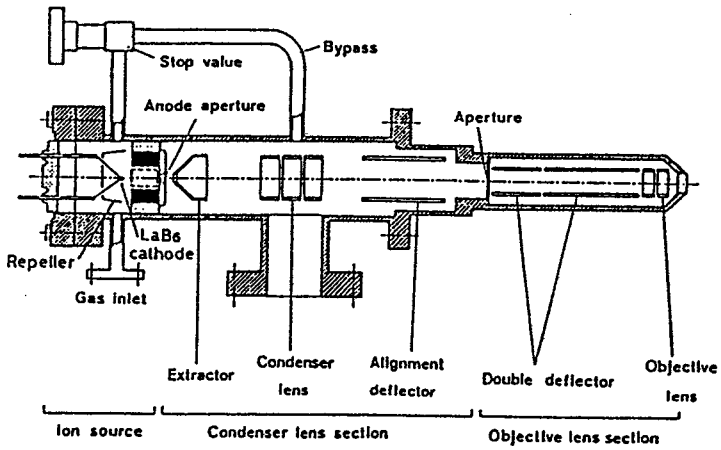


図３－４　サンプルクリーニング及びＩＳＳ用の永久磁石型差動排気イオン銃の断面図。

３－２－４　検出系

ＣＭＡ内を通り抜けた荷電粒子は検出器でその量を検知する。この検出器としてチャンネルトロンなどと呼ばれるダイノード連続型の電子増倍管が用いられる。この増倍管はその内壁がＭｇＯ、Al_2O_3 といった高二次電子放出膜で覆われており、電子はこの内壁と順次衝突を繰り返すことにより増倍される。ＡＥＳ－ＩＳＳ測定の場合にはこの増倍管の入力部に電子のみならずイオンも衝突する。そのため、増倍管入口内壁部の皮膜が次第に損傷し、ゲインの変動がみられた。増倍管をパルスモードで使用する場合、ゲインを10^7～10^8 程度にして出力パルスを計数するため、増倍管の多少の変動は計数ミスにはつながらない。しかし、ＡＥＳの測定時のように増倍管をアナログモードで使用する場合、出力を電流として取り出すのでゲインの変動は即測定の誤差となって現れる。そこでイオンの当たる初段部分だけはイオン照射耐性の強いものにする必要がある。Ｃｕ－Ｂｅは質量分析器の検出器のダイノードとして用いられてきた経緯があり、イオン－電子変換器としての性能が期待できる。Ｃｕ－Ｂｅは真空中で５００℃まで加熱し、酸素を10^{-2}torr導入してＢｅＯの酸化層を形成させる表面処理で、二次電子増倍特性をもつ。このＣｕ－ＢｅＯの２次電子放出特性を図３－５に示す。

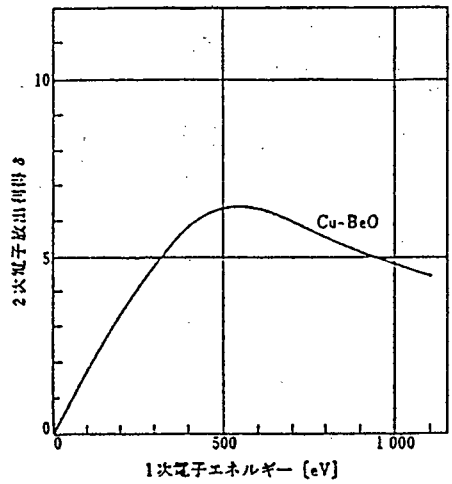
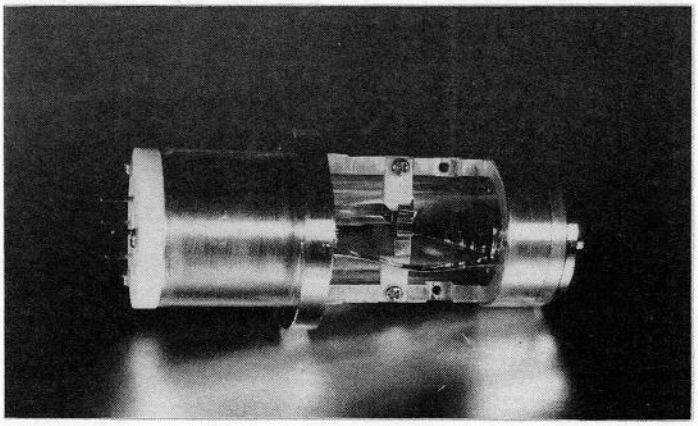


図３－５　酸化表面処理したＣｕ－Ｂｅからの二次電子放出比依存性。

このイオン－電子変換器を組み込んだ検出系を試作した。図３－６にその概略図を示す。Ｃｕ－Ｂｅ部はポテンシャルがかけられるように絶縁されている。また使用している増倍管はガリレオ社ＣＥＭ４２１９でアナログモードからパルスモードまで幅広くゲインを変えられる。こうして作成した検出系は、Ｃｕ－Ｂｅの表面活性化処理をして保持すれば安定に作動する。しかし、大気にさらすことを繰り返すうちにゲインの安定性が次第に劣化するので、また表面処理をすれば復帰する。得られるスペクトルはＣｕ－Ｂｅの２次電子放出特性が多分に影響し、全体に低エネルギー部の強度が低下したものとなっているが、引き込み電圧印加などにより技術的に補正できる。

以上より、本研究で開発したＣｕ－Ｂｅイオン－電子変換器により、ＩＳＳ－ＡＥＳのスペクトルの連続測定が可能となった。



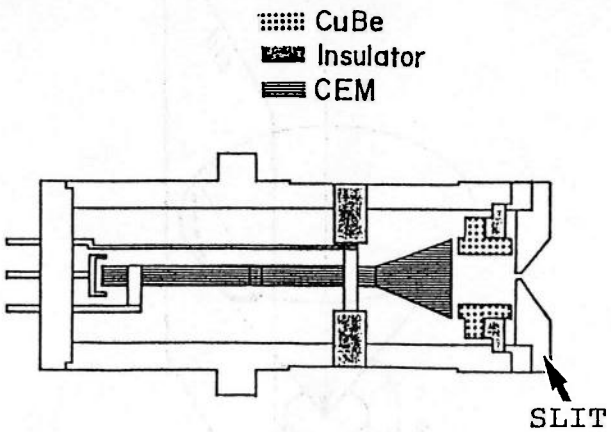


図３－６　検出系（Ｃｕ-Ｂｅイオン－電子変換器及び電子増倍管）の外観（ａ）と断面図（ｂ）。

３－２－５　ＩＳＳ用スリット

ＣＭＡを用いるＩＳＳは Brongersmaら(1975)、Buchら(1983)、Katayamaら(1988) によってなされている。彼らはＣＭＡの同心軸上にイオンビームを入射させ、散乱するイオンをＣＭＡにて検出している。このためのＣＭＡはそれ専用に設計し、検出器をリング状にしたり、ＣＭＡ内にイオン銃を組み込んだりしている。しかし、そのためにＣＭＡ本来の目的である電子分光器としては性能の劣化が若干みられる。そこで、イオンスパッタ用の

イオン銃と電子分光用に設置されているＣＭＡを用いてＩＳＳを行うこととし、そのためにＣＭＡに特定の散乱角で散乱されたイオンのみ透過させるスリットを設けた。角度θで散乱されたイオンが作る軌道は入射ビームを対称軸とした円錐状であり（図３－７）、その円錐とスリット板との交線に沿ってスリットを切り欠けば、散乱角がθのイオンが通過する（図３－８（ａ））。図３－８（ｂ）は各散乱角に対するスリットと散乱角一定の交線である。ハッチングはＣＭＡの巾、傾きをあわせて示してある。このような斜めスリットを作成することにより、ＣＭＡの開き角を有効に生かせて検出感度の向上が目指せる。

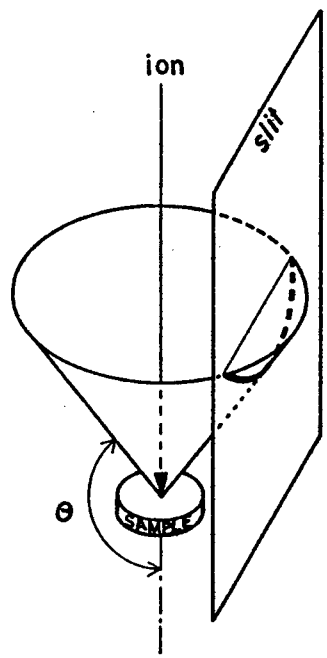
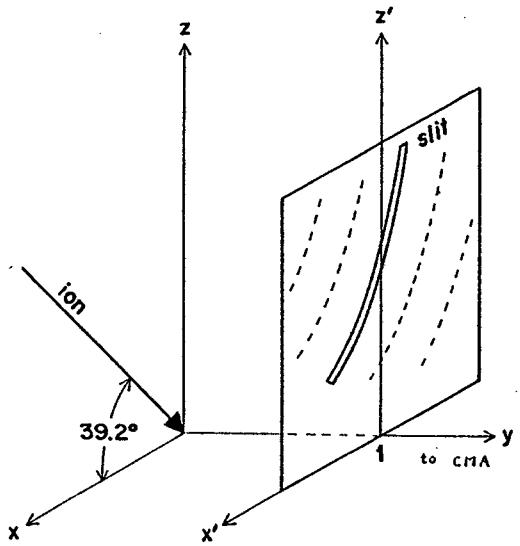
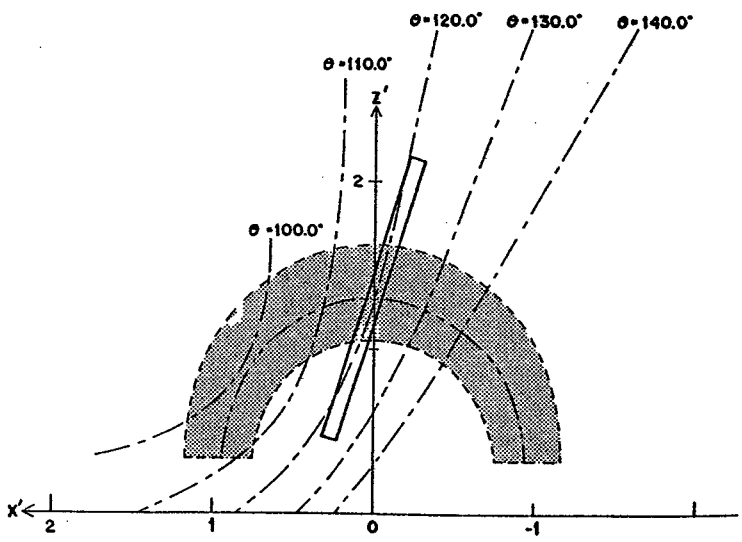


図３－７　入射したイオンビームが散乱各θで散乱されるときの軌道とスリットの関係。



（ａ）



（ｂ）

図３－８　ビーム照射点とＣＭＡの間におかれたスリット上に角θで散乱されたビームが作る交線。　（ａ）入射ビームとスリットの位置関係及び（ｂ）スリット上に描かれる散乱角θの軌跡。

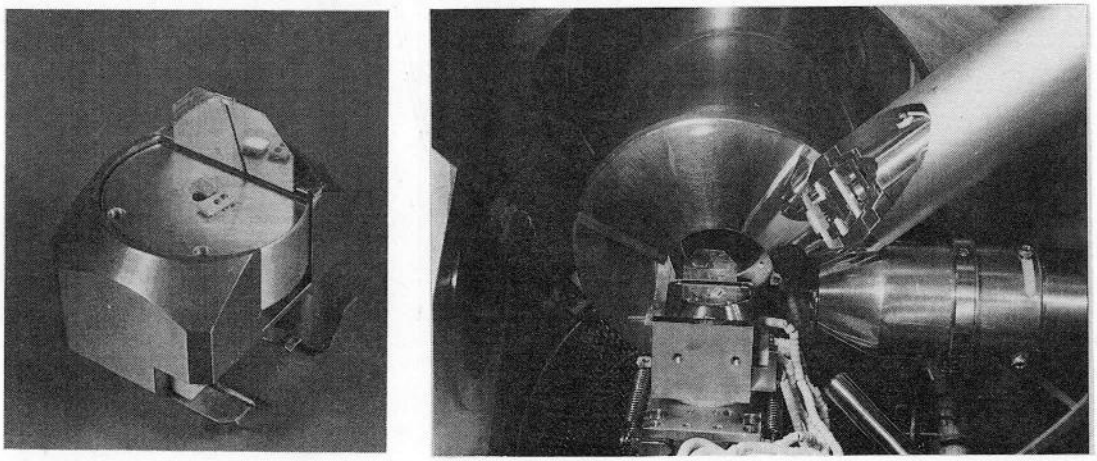


図３－９　（ａ）サンプルホルダーの外観及び、（ｂ）試料室内のレイアウト。
右斜めにあるのがイオン銃、向こう側はＣＭＡである。

３－２－６　回転式試料台

本装置のマニピュレータはｘ、ｙ、ｚの三軸の自由度を有するが、θ、ψの回転軸に対する自由度がない。そこで試料の回転には回転試料ホルダーを使用した。これは図３－１０のようにサンプルホルダー内のディスクをレバーを押すことにより回転させるもので、レバーは第２予備排気室からの導入棒により操作する。このため操作時には真空度は３×１０$^{-8}$ torr 程度になる。このホルダーによる回転の再現性は円周部で０．１ｍｍ程度であり、位置設定の再現性の必要な実験時は問題となるが、Ａｕ－Ｃｕ合金の分析時にはさほど問題とはならなかった。回転ホルダーを使うことにより合金とその構成元素の標準試料を並べてホルダー上に配置できる。また、ＩＳＳ－ＡＥＳの連続測定時には概略図のようにイオンビーム照射点に電子ビームを照射する。ＩＳＳ用のスリットは散乱角の広がりが１～２°以内で検出広がりは１２°になるように配置してある。このスリットは写真のようにホルダー上にマウントされており、位置を変えることで散乱角もある程度可変である。

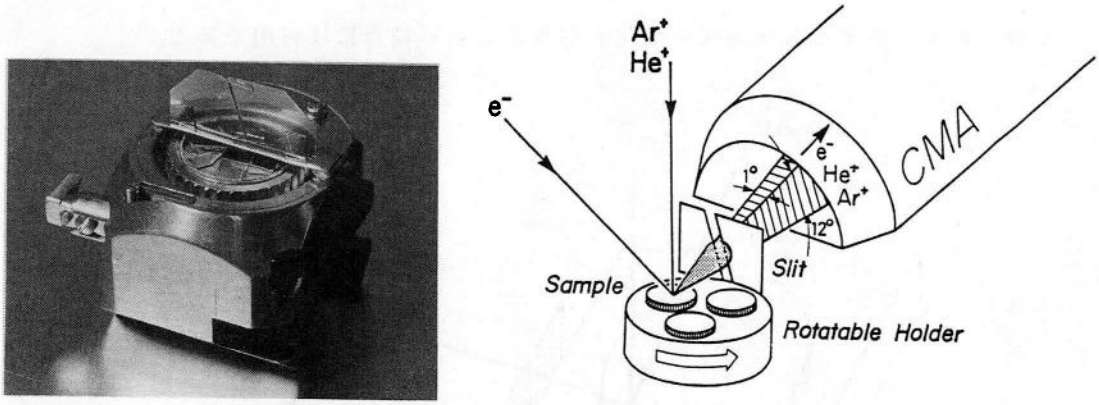


図３－１０　連続測定時の概略図と回転試料台の外観。
レバーの挿入により５°づつ回転する。

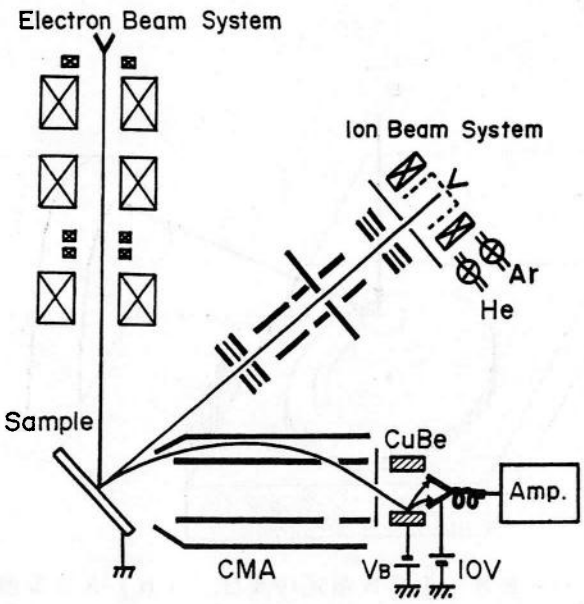


図３－１１　連続測定時の配置概略図。

オージェ電子分光のみを行うときには信号量が多い方がＳ／Ｎがよく、特に微分モードでのスペクトルを得るときには、スリットはできればない方がよい。Ｓ／Ｎ比はこのスリットによって制限される量は、例えば、スリットの開き角が巾２°である時ＣＭＡの有効検出立体角の１／８０程度になる。そこで図３－１２のような配置では、（ａ）のような

ＡＥＳ－ＩＳＳを行う場合から、（ｂ）のようにスリットをはずすことによってＡＥＳを行うことが可能である。この場合ＡＥＳとＩＳＳの連続測定はできないが、ＡＥＳのスペクトルからわずかの量の表面組成の変化を引きだしたい場合には有用である。

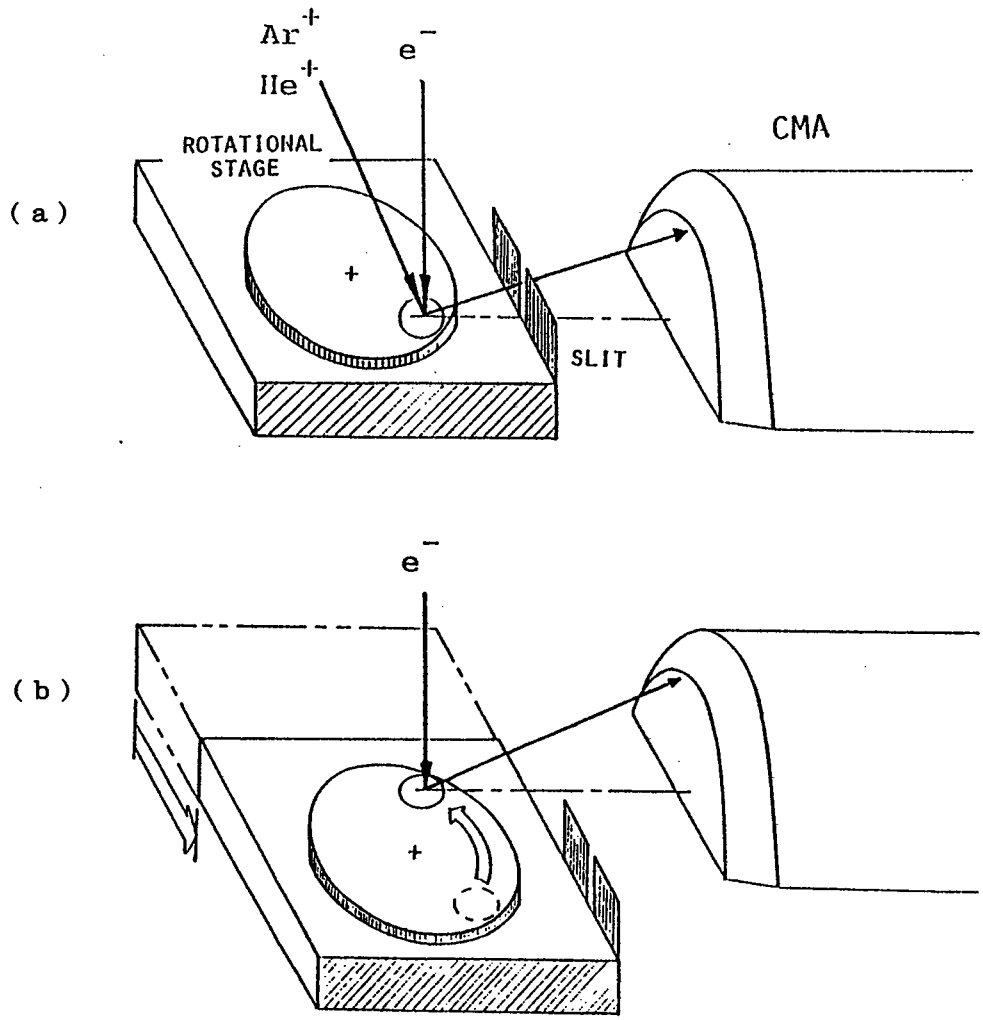


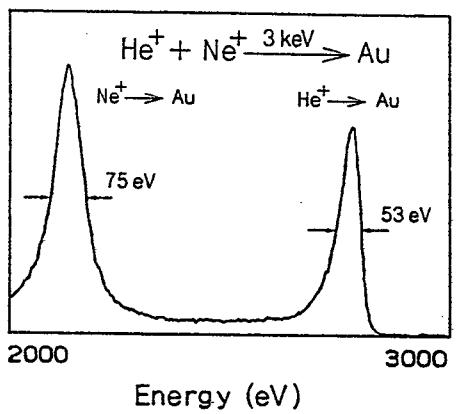
図３－１２　（ａ）ＡＥＳ－ＩＳＳ測定時及び、（ｂ）ＡＥＳ測定時の配置概略図。

３－３　ＩＳＳの分解能

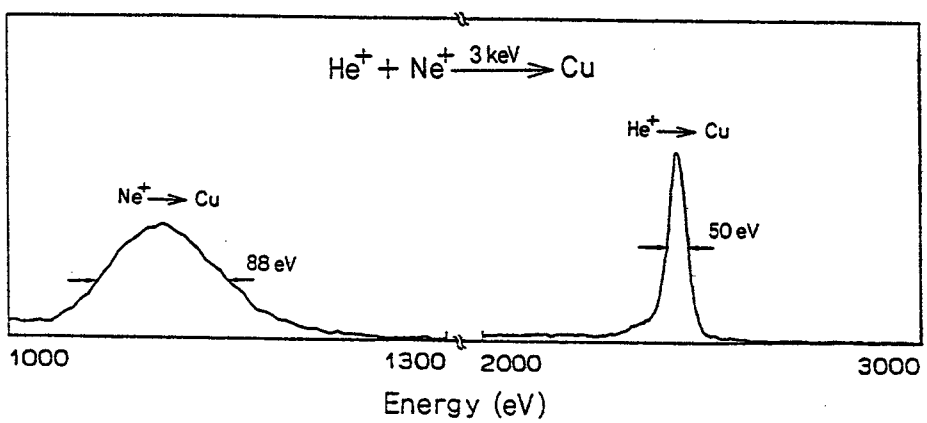
ＩＳＳスペクトル領域を図３－１３（ａ）、（ｂ）、（ｃ）に示す。（ａ）、（ｂ）は３ｋｅＶ（Ne^{+}＋He^{+}）イオンをＡｕとＣｕとに照射した場合のスペクトルでビーム入

射角３９.６° 散乱角１２０° である。ここではＡｕとＣｕとのピークが分離できればよく、スリット巾は比較的広くとってある。スリット巾を絞ればエネルギー分離度はある程度まで向上させることができるが（図（ｃ））、最終的なピーク広がりはＣＭＡのエネルギー分解能０.６％とイオン散乱の非弾性散乱による広がり、イオンビームのエネルギー広がり、イオンビーム径によって決まる。

（ａ）



（ｂ）



（ｃ）

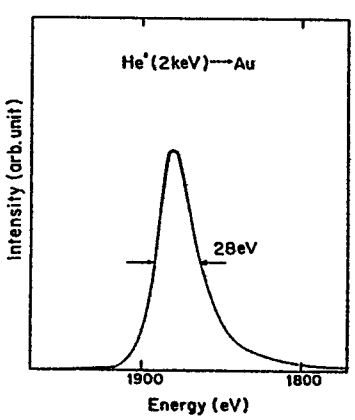


図３－１３　（ａ）Ｈｅ、Ｎｅ混合ビームによるＡｕのＩＳＳ散乱ピーク。（ｂ）Ｈｅ、Ｎｅ混合ビームによるＣｕのＩＳＳ散乱ピーク。（ｃ）スリット幅を狭くしたときのＡｕ散乱ピーク。

３－４　混合ビームの特性

イオン銃にＨｅ、Ｎｅ、Ａｒのうちの二種のガスを独立にイオン化室に導入し、スパッタリングとＩＳＳとを同時に行うために混合ビームを使用する際には、導入した混合ガスの比とビーム中のイオンの比の関係を知っておく必要がある。

図３－１４は、まずＨｅガスをイオン化室に導入し、ついでＮｅを追加導入していった場合の、Ａｕからの散乱Ｈｅピーク強度を示したものである。Ｈｅのイオン化効率がＮｅ分圧に関係なければ散乱強度はイオンビーム電流に無関係となるはずであるが、Ｎｅ分圧とともに増大傾向にあることがわかる。逆に Ne^+ はＨｅ分圧の増加とともに減少する。したがって実験にあたってはまずＨｅビーム電流が規定量になるようにＨｅガスを導入し、ついでＮｅガスをビーム電流をモニターしながら導入するといった手順を毎回実行する必要があり、ビーム電流が変動した場合にはまた初めの手順に戻る必要がある。

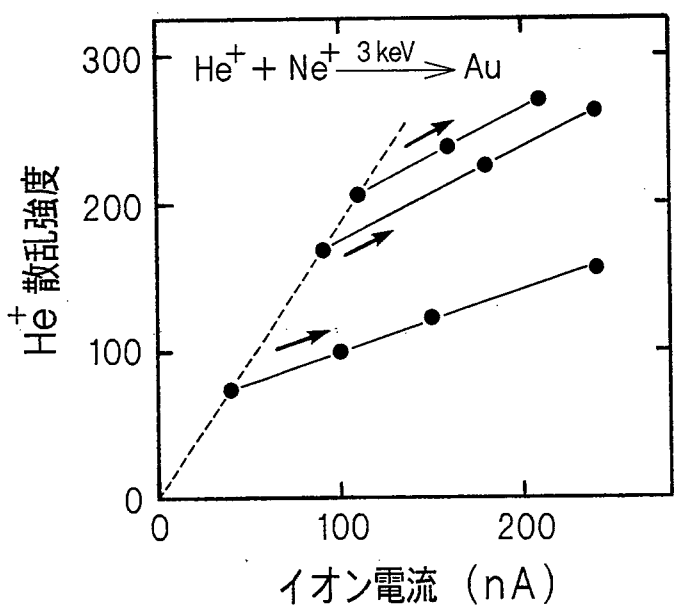


図３－１４　Ｈｅ・Ｎｅ混合ビームにおいてＮｅガス導入量を増加した場合のＨｅ散乱イオン量の変化。

イオン化室においての電子衝撃電圧を増大させると、イオン化効率の上昇によりイオンビーム電流も増大するが、２価イオンの比が次第に増加する。図３－１５は３ｋｅＶのNe^{+}イオンビームをＡｕに照射したときのNe^{+}、Ne^{2+}のピーク強度比をプロットしたものである。Ne^{2+}は高エネルギーの位置に現れるので検出感度も高く、中性化確率も低いので強度比は直接イオン比を与えるものではないが、１００Ｖ近辺に衝撃電圧をおさえておけば、例えばHe^{+}→Ｃｕのピークとの重なりも無視できるほど小さくなる。

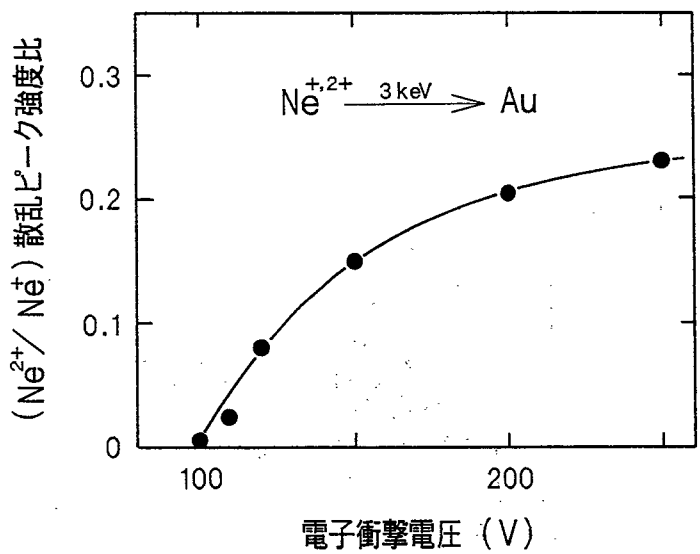


図３－１５　イオン化の電子衝撃電圧とＮｅ二価イオンの割合の関係。

３－５　連続スペクトル測定結果

連続測定スペクトルの一例を示す。合金はＡｕ－Ｃｕ（43at%）であり、図３－１６（ａ）のように標準試料とともに同一試料台上にセットしてある。３ｋｅＶAr^{+}イオンで十分にクリーニングした後に得たスペクトルを図３－１７に示す。これは１０ｋｅＶ電子ビームと３ｋｅＶAr^{+}イオンビームを図３－１６のように同一点に照射して得たものである。スペクトルはアナライザーの透過エネルギーを＋３ｋｅＶから－３ｋｅＶまで連続的に変化させることで一本のスペクトルとなり、約３分程度で測定が終了する。電子のエネルギー

スペクトルは右側、イオンのにエネルギースペクトルは左側に現れる。右側のＥＮ（Ｅ）スペクトルにはオージェピークが認められ、ＡＥＳ分析からＡｕ－Ｃｕ合金表面において組成の変化はみられないことがわかった。然るに左側のイオン散乱ピークについて合金のＩＳＳの散乱ピーク高を標準試料と比較すると、サンプル Ａｕ－Ｃｕ （43at%）のバルク濃度に比べて表面層はＡｕ７０％とおり、明らかに Ａｕ- rich であることがわかった。

本方式では、イオンビーム照射点と電子ビームの照射点が一致していることが確認でき、従来異なる装置を用いて、一度サンプルを大気露出させて行っていたＩＳＳとＡＥＳが単一分析器を用いて同一条件で複合分析ができるようになったわけで、実験遂行上からも大きな進歩である。

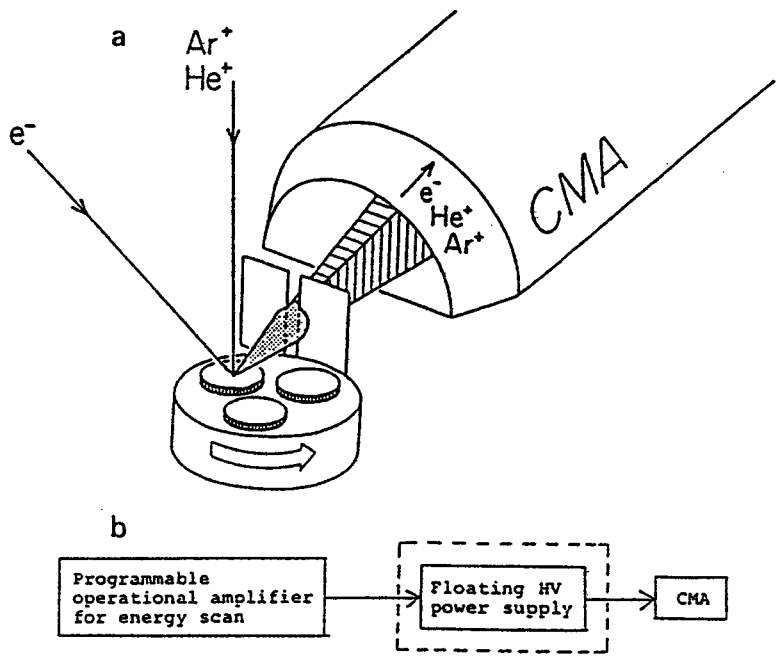


図３－１６　Ａｕ－Ｃｕ合金分析実験におけるＡＥＳ－ＩＳＳの概略図（ａ）及び掃引系ブロック図（ｂ）(Shimizu R. and Kurokawa 1986)。

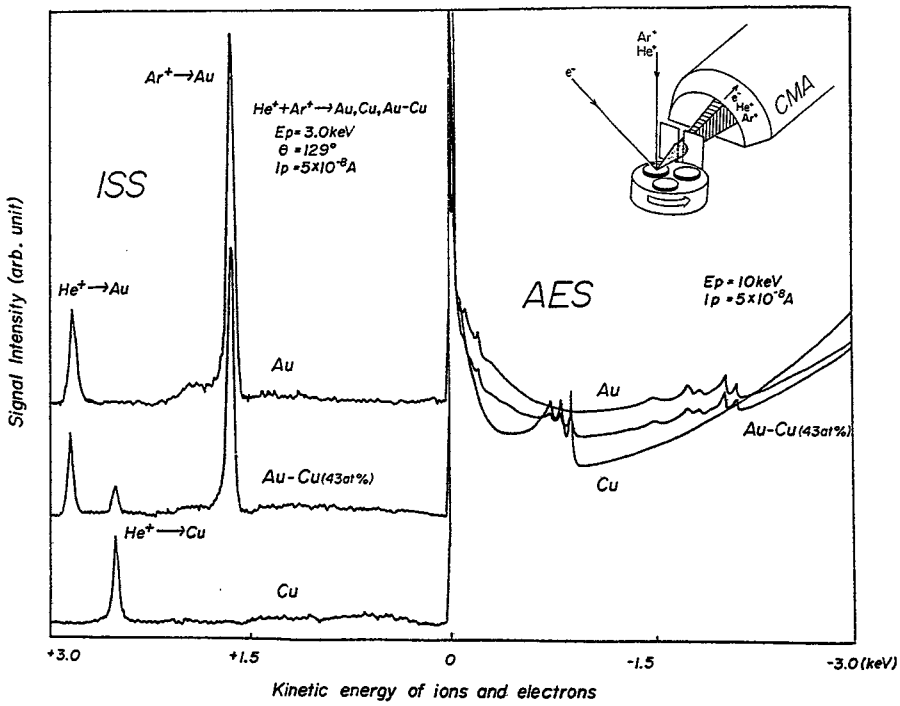
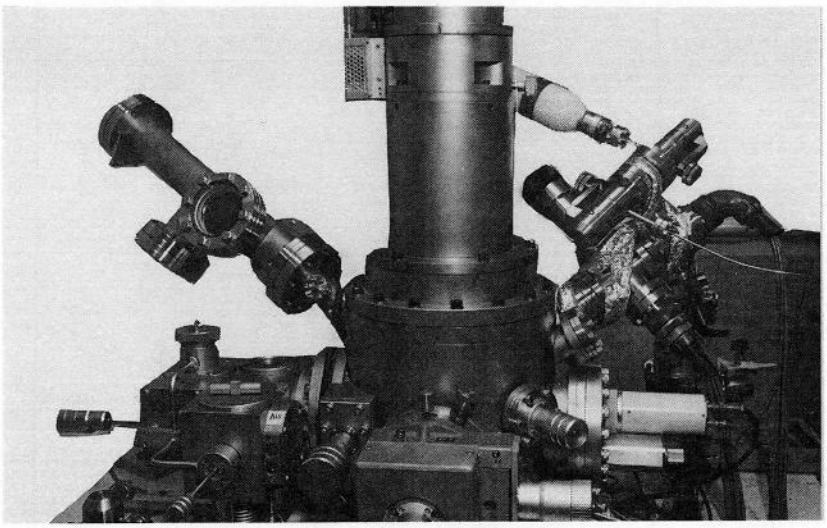


図３－１７　Ａｕ、Ｃｕ、Ａｕ－Ｃｕ（43at%）から得られた
ＩＳＳ－ＡＥＳ連続スペクトル（Shimizu and Kurokawa 1986）。

３－６　まとめ

オージェ分析装置内でさらにイオン散乱分光法を行うことが、差動排気型イオン銃と検出系の設置、そしてＩＳＳ用のスリットをＣＭＡ前面に挿入することで実現できた。この方式によってイオン照射直下の試料表面をＡＥＳ、ＩＳＳといった深さ分解能の異なる手法で連続に行えるようになり、複合分析は「同一試料上の同一点に対して同条件で行われるべきである」という実験の根幹が保証されるようになった。また、混合イオンビームの比は任意に設定でき、Ne^+、Ar^+といった重イオン照射によるスパッタ直下の測定からHe^+のみによる表面破壊の小さな「静的な」測定まで行うことができる。今後の方向としては飛行時間測定を用いたＩＳＳによる高分解能化、高感度化が望まれる。

ＩＳＳ－ＴＯＦはイオンビームをパルス状にして試料を照射し、そこから散乱してくる粒子の飛行時間を測定する方法である。そのため、ＣＭＡのようなエネルギー分散型のア



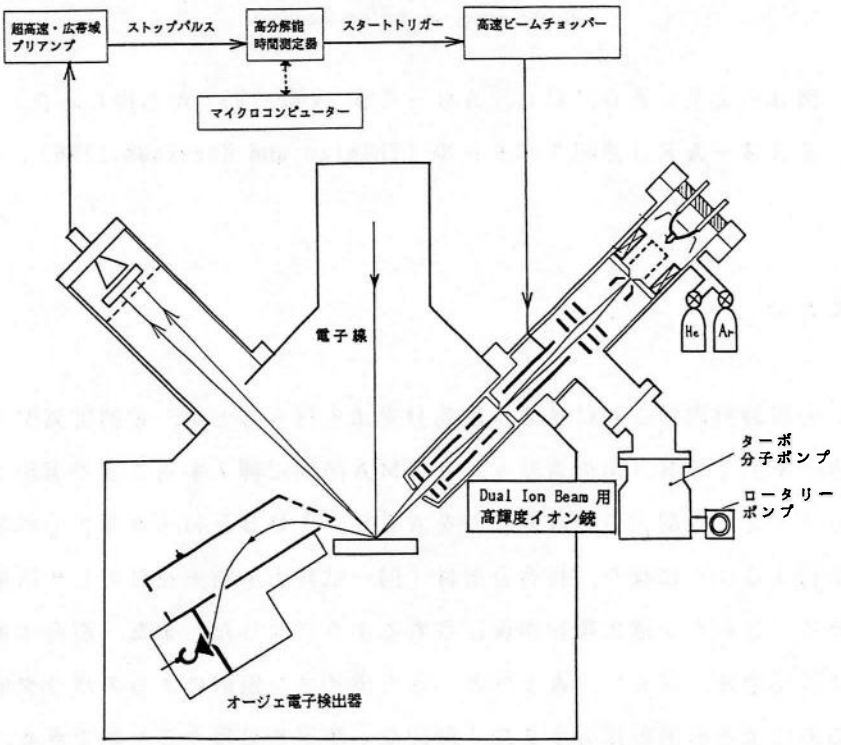


図３－１８　オージェ分析器内へ導入するＩＳＳ－ＴＯＦシステムの概略図と外観。

ナライザーがエネルギー窓内の粒子しか検出しなかったのに比べて、飛来する全ての粒子を検出するため検出系として明るい。また、照射ビームの duty比を大きくして平均電流を非常に小さくすることができる。さらにイオンのみならず中性粒子も検出でき、両者の区別も可能である。現時点において一様な表面組成をもつ合金のイオン照射の極めて初期における組成変化の様子は知られていない。このＩＳＳ－ＴＯＦを組み込むことでより詳しい表面偏析の知見が得られるであろう。

また、最近次第に実用の域に達しているレーザーによる光イオン化ＳＮＭＳと併用すれば、スパッタの初期においてスパッタされた粒子の濃度比が２次イオンスペクトルから、またその表面組成がＩＳＳからわかり、強力な分析手法として期待される。

第４章　Ａｕ－Ｃｕ合金へのＡＥＳ－ＩＳＳ連続測定法の応用

４－１　序

多元素合金ではイオンビーム照射によってスパッタリング収率の差異及び表面へのバルクからの原子の供給速度の差異といった効果により、表面組成はバルクの組成とは異なることが多くの例について報告されている。しかしその中でＡｕ－Ｃｕ合金は特異なものとして Fabersら(1976) によって報告されており、イオン照射した表面組成のＡＥＳ分析結果は、試料へき開法や表面の引っかき法によって表面処理されたものに対する結果と一致し、イオン照射を行っても表面の組成は変化しないと結論され、しかも広域の組成範囲にわたって差異が確認されない系とされた。

また Koshikawaら(1985) は超高真空中にてＡｕとＣｕを一定比率で基板に蒸着して表面まで一様な組成の合金薄膜試料をまず作成し、ついでイオンビーム照射を行った。ＡＥＳでイオンビーム照射前後の組成を比較したところ低温下では両者に明瞭な差は確認できなかったと報告している。

超高真空内で試料表層の汚染物を除去するためによく用いられているイオンビームエッチングを行っても、表面組成がバルク組成と一致するということから、Ａｕ－Ｃｕ合金はＡＥＳでの標準試料として取り上げられ、定量分析のラウンドロビンテストが行れた。この合金は構成元素の原子番号が大きく離れており、定量分析補正という観点からみて背面散乱因子や脱出深さといった量を検討する上で有用である。また相図（図４－１）に示すように各種の組成比のものが容易に作成できる。もっとも秩序－無秩序転移をする温度が存在するからこの点には留意して試料を作成する必要がある。

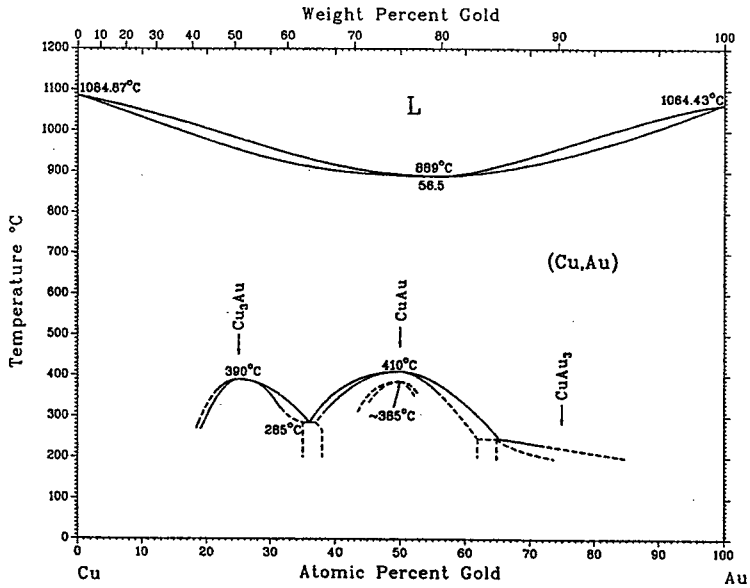


図４－１　Ａｕ－Ｃｕ合金の状態図　(Hansen 1958)。

４－２　スパッタ蒸着法

合金へのイオン照射後表面偏析の有無をみるには、引っかき法によって出した表面と分析スペクトルを見比べたり、同時蒸着法によって作成した較正曲線から濃度を求める他に、スパッタされた粒子を基板に蒸着させてスパッタ面と基板面との間でスペクトルに差異があるかを調べることでも知り得る。これはスパッタの進行が定常に達して組成成分が一定となったときには、表面から飛び出す構成元素の粒子比がバルクの組成比に等しいであろうという原理の上に成り立つもので、高温の場合にはバルクからの拡散が表面を削る速度よりも増大しこの規範は成り立たないが、常温においては十分に成り立つ。このスパッタ蒸着方式による比較法は、現在の表面組成定量分析法に従って組成を決定し、バルク組成とのずれを求めて、照射効果の有無を決定するよりも直接的で明確な結果が得られる。

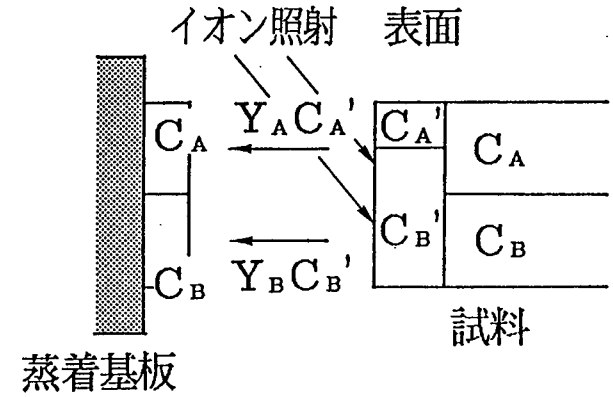
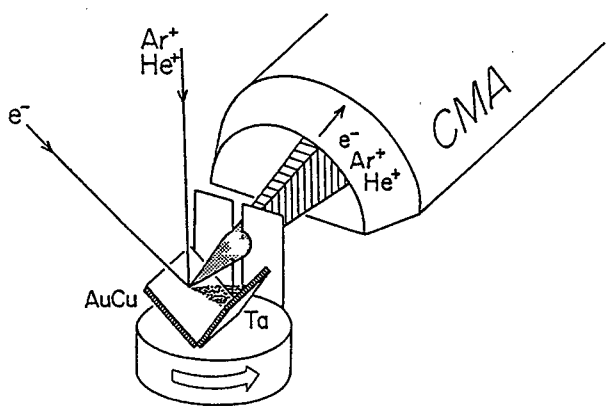


図４－２　スパッタ蒸着法の原理。バルク濃度C_A、C_Bの表面組成が変化してC_A'、C_B'になってもスパッタ粒子を蒸着した基板の薄膜はC_A、C_Bとなる。

実験の概要を図４－３に示す。イオンビームの試料に対する入射角は９０°で、それに隣接して基板が設置されている。試料・基板は回転試料台に設置され回転できるようになっている。まず、基板を十分にスパッタリングして不純物を飛ばす。ついで試料のスパッタリングを開始する。イオンビームは試料上で５×５ｍｍ²を走査して基板上の分析点においてスパッタ粒子比の角度依存性ができる限り現れないようにしている。試料・基板上の分析点はあらかじめその位置を分析器の焦点と一致するところに決定しておき測定スペクトルの強度の低下やエネルギー位置のずれを防ぐ。このために弾性散乱ピーク形状やそのエネルギー位置あるいは二次電子像のフォーカス位置を利用して設定する。いずれの方法でも同様の精度（～２０μｍ）で合わせられる。



In-situ ISS-AES measurement
of Sputtered and Sputter deposited Surfaces

図４－３　スパッタ蒸着法実験の概略図。蒸着面と試料面の分析は試料台の移動で行える。

さて基板上にスパッタ粒子が堆積するレートを見積ってみる。Ａｕ－Ｃｕのスパッタリング収率を０．３ atoms/ion·Sr、堆積膜までの距離を５㎜、基板上での分析領域を５０×５０μm^2とすると基板上に１層形成されるには２×１０^{16}個のイオンドーズが必要で、このとき試料はその５×５mm^2の領域を４０層スパッタされる。 イオンビーム電流を０．３μＡとするとこのドーズは４時間程度の照射にあたり実験においての真空度が要求される。アナライザーにはＣＭＡを用いているので、阻止電位型のものよりも低イオンドーズで表面破壊の少ないときからの分析が行える。

オージェスペクトルを試料と基板上薄膜と比較する上で考慮すべき点としては、背面散乱の差のＡｕとＣｕのオージェピーク強度に及ぼす影響である。 表４－１に Dingら(1987)のモンテカルロシミュレーションによる背面散乱係数の値を示す。合金は組成比によって背面散乱因子の大きさが１０％程度変化するが、ＡｕとＣｕの背面散乱因子の比自体は１％以下しか変わらない。つまり基板の種類は、薄膜のオージェピーク強度の比に対して大きな影響をもたらしてはいない。

表４－１　Au_xCu_{1-x}合金及びＴａ基板上の合金薄膜のＣｕ、Ａｕオージェ電子エネルギーでの背面散乱係数。

	RCu（L_3MM）E_B＝0.93KｅＶ	RAu（M_5NN）E_B＝2.20KｅＶ	R_{Cu}／R_{Au}
Ａｕ-Ｃｕ(50at%)	１．８１６	１．６８１	１．０８０
Ａｕ-Ｃｕ(75at%)	１．７６５	１．６３３	１．０８１
Ｔａ	１．８３５	１．７１４	１．０７１

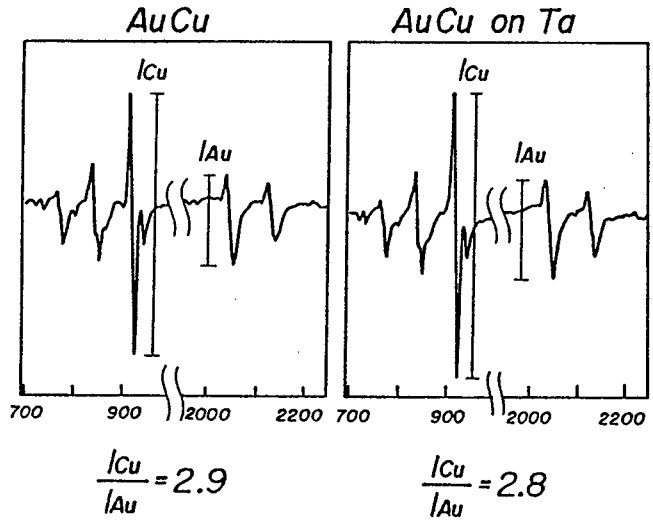


図４－４　Ａｕ－Ｃｕ（43at%）合金表面とＴａ蒸着基板面のＡＥＳスペクトラム。

図４－４にＡＥＳの結果を示す。これはイオン照射電流１μＡ、エネルギー３ｋｅＶで４時間スパッタ蒸着した後に得たＣｕ（９２０ｅＶ），Ａｕ（２０２４ｅＶ）の微分モードスペクトルである。ＣｕとＡｕのピーク強度比をみるとほぼ等しい値となっていて、ＡＥＳで分析した場合照射表面の組成変化は見られない。

それではＩＳＳで表面を見た場合はどうであろうか。図４－５（ａ）のようにスリットを設定してＩＳＳモードにし、回転ホルダーによってＡｕ－Ｃｕ合金表面及び基板上薄膜表面を分析したのが図４－５（ｂ）のスペクトルである。まず試料のスペクトルを見るとＡｕのピークの方がＣｕのピークよりも大きい。表面組成値は標準試料との比較を行わないと求められないが、ＡｕとＣｕのピーク強度比の傾向は入射角を変えた場合でも同じである。

一方基板側では２つのピーク強度（ピーク高及びピーク面積）はほぼ等しくなっている。つまり試料と基板とではその表面層の組成が異なり、試料の方が組成的にＡｕ富化となっている。ＡＥＳではこの傾向は見られないことから、イオン照射下の表面組成は表面以下の層の組成とは異なるが、表面数層の平均をとるとバルクと同じであるということになる。

このようにスパッタ蒸着法を用いると試料と基板との分析スペクトルの比較から照射効果の有無を特定できる。ただし、基板上での蒸着物のアイランド合金形成や室温における熱表面偏析や、スパッタ粒子の角度分布依存性に注意する必要がある。

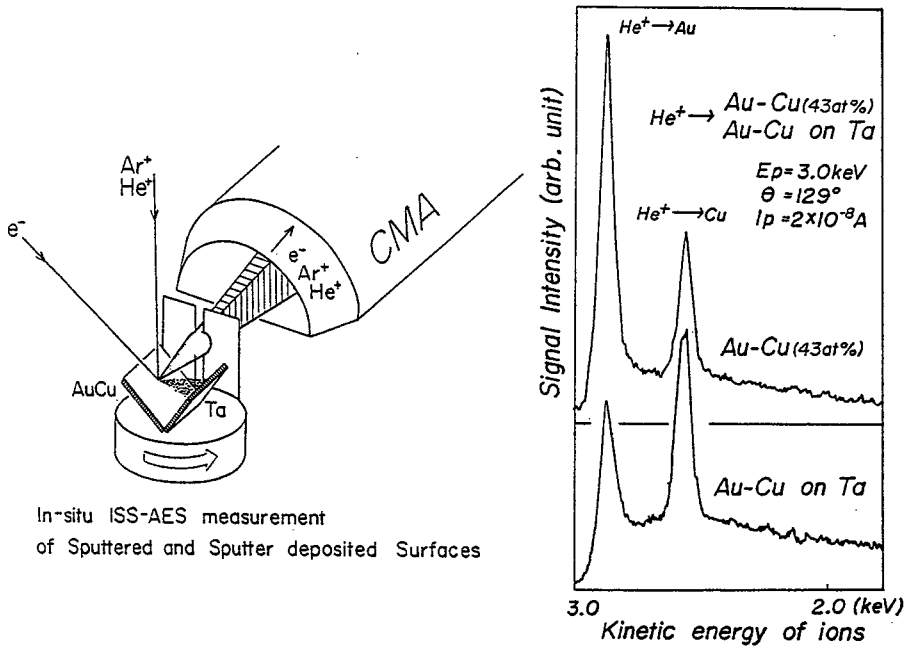


図４－５　ＩＳＳによる試料面と蒸着面の分析レイアウト（ａ）とその測定スペクトル（ｂ）（Shimizu and kurokawa 1976）。

４－３　オージェ信号強度

オージェ電子分光法を用いて定量分析を行うにはまずそのオージェ電子強度がどのような要因で決まるのかを挙げておく必要がある。まず一様だが未知の組成の試料を想定し、これに電子線を照射した場合を考える。この試料中の元素ｉによるエネルギーＥｉのオージェ電子が試料の表面から生成、放出、検出されたときの信号強度を表現すると、

$$I_i(E_i) = C_i n\, \sigma_i(E_p, E_b)\, \omega\, R_i(E_p, E_b, \theta) \Lambda_i(E_i)\, T(E_i)\, D(E_i)\, I_p \qquad (4\text{-}1)$$

ここでＣｉは元素ｉの濃度、ｎは試料の原子密度である。

$\sigma_i(E_p, E_b)$ は束縛エネルギーＥｂの内殻電子がエネルギーＥｐの入射一次電子によりイオン化される確率である。この内殻励起を記述するイオン化断面積は Gryzinski(1965) の与えた式が良く用いられており実験との一致もよい。

$$\sigma(E, E_c) = \pi e^4 \frac{Z_n}{E_c^2} \frac{1}{U} \left(\frac{U-1}{U+1}\right)^{\frac{3}{2}} \left\{1 + \frac{2}{3}\left(1 - \frac{1}{2U}\right) \ln[2.7 + (U-1)^{\frac{1}{2}}]\right\} \qquad (4\text{-}2)$$

ここでZ_n、E_cはn軌道の電子の数及び、束縛エネルギーである。UはE／E_cで与えられるような束縛エネルギーに対する入射エネルギーの比である。σをUの関数としてみた場合にσが最大になるのはUが３～４程度のときであり、このあたりのエネルギーをもつ入射電子線がオージェ電子生成の点からいって効率がよい。これよりもEが大きい場合にはσは小さくなるが、N（E）スペクトルのバックグラウンドの傾きが緩やかになってオージェ電子のピークが相対的に見やすくなるなどのメリットがある。

ωはイオン化された原子の緩和過程でオージェ遷移を起こす確率を表す。このオージェ遷移確率は、同じ殻のオージェ遷移では重元素ほど小さくなる。しかし重元素では、よりエネルギーの大きい他の殻からのオージェ遷移確率が大きくなるので、オージェ電子分光を数ｋｅＶ程度まで行えば幅広い元素に対してオージェ遷移確率$\omega > 0.9$となり、Ｘ線を検出するＥＳＣＡよりも感度的に有効になる(Burhop 1955)。

Ｒｉ（Ｅｐ，Ｅｃ，θ）は背面散乱係数である。１次電子線を入射させたときのイオン化は入射１次電子線だけによるのではなく、１次電子線が固体内で後方散乱されたり励起したりした二次電子によってもなされる。また１次電子線を試料に斜めに試料法線方位からθで入射させた場合は、電子の散乱中心が表面に近くなり表面付近での励起確率が大きくなる。このような背面散乱の効果を背面散乱補正係数として表し、入射１次電子線のみによるオージェ電子生成量からの増加量を表現する。

$$R = 1 + \frac{I_{back}}{I_{prim}} \qquad (4\text{-}3)$$

このような背面散乱因子は Ichimuraら(1981) がモンテカルロ法による計算で求めており、入射電子線のエネルギー・入射角・試料の原子番号といったパラメータで、因子を関数として表している。とくにＡｕ－Ｃｕ合金に関してはより精度良く求められており統計変動１％以内でRの値が得られている(Ding et al. 1987)。

Λ（Ｅ）は検出深さでオージェ電子が比弾性散乱を受けずに脱出できる深さを表す。この検出深さを表す量としてよく用いられてきたのが非弾性散乱平均自由行程（ＩＭＦＰ）である。このＩＭＦＰの定義は ASTM-E42(1987) によればあるエネルギーを持った電子が

２つの非弾性散乱間に進む距離である。しかし本来用いられるべき量は脱出深さ（ＥＤ）で、固体内のある深さにある電子が非弾性散乱によるエネルギーロスを受けることなく固体表面から脱出する割合が１／ｅとなるときの表面からの垂直距離と定義される。ＩＭＦＰとＥＤの異なる点は弾性散乱の影響の有無と脱出した電子の検出立体角の有無である。まず、電子が固体中を走行してエネルギーをロスする確率が１／ｅになる距離は、単にＩＭＦＰによって決まるものでなく、弾性散乱の平均自由行程（ＥＭＦＰ）にも左右される。この距離はＥＭＦＰ＞＞ＩＭＦＰの場合にはほぼＩＭＦＰになる。ところがＥＭＦＰがＩＭＦＰと同じオーダーになってくると、電子がＩＭＦＰ程度走行する間に弾性散乱を受けて軌道が変わってしまい、ＩＭＦＰよりも短くなる。もう一つは、ＥＤが検出器の種類や幾何学的配置に依存してしまう点にあり、検出器の取り込み角が試料面すれすれの場合と垂直方向とでは前者の方がＥＤは小さくなる。以上の事柄のため、ＥＤはＩＭＦＰよりも２０から５０％程度小さくなる。 Dingら(1990) は、以上の効果をシミュレートし、Ａｕ－Ｃｕ合金系の場合弾性散乱の影響を組み込む場合にはＥＤとしてＩＭＦＰの５／６程度を用いればよいことや、ＣＭＡを用いたときのＥＤを求めている。ＩＭＦＰについては光学データからエネルギー損失関数を誘電関数で記述し求められており（Tanuma 1988）信頼性も増している。

４－４　測定上の留意点

ＡＥＳ定量分析の再現性や信頼性の程度、及び測定精度を決定する実験上の要因をいくつか挙げる。現状にて精度を決めているものとしては　１.装置　２.試料　３.スペクトル解析　に大別される。１について順次挙げると、まず１次電子ビームの電流の安定性である。電子源としてW線熱陰極LaB_6熱陰極を用いると、点灯直後は熱によるドリフトのため使用できないが十分にエージングを行って電子銃部が熱的に平衡になれば、特にフィードバック等を有せずとも、０.１％程度の安定性になる。さらに電流を随時測定して強度を規格化すれば問題はないようである。次には試料回りの残留磁場である。１次電子線を絞るレンズ系が磁場型の場合、試料に最も近い対物レンズからの洩れが無視できない。このことはコイルに流す電流を反転させることで容易に判別できる。電流反転前後でオージェ信号強度は１００％以上変化することもありうることが報告されている。コイルの鉄心は

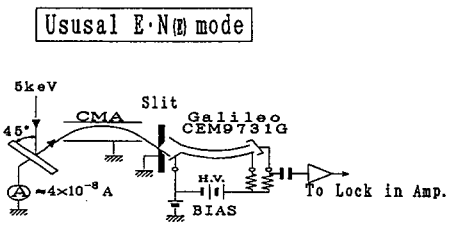
通常ヒステリシスを有する。そのためにコイル電流を変えてまたもとの値に戻しても洩れ磁場の量は変化し、定量分析時において標準試料を用いるときに同一条件下で測定を行うという原則が守られなくなる。したがって一度設定した対物レンズ電流は一連の測定の終了まで変えることはできない。また試料が強磁性体の場合分析時において、他の試料の配置によっては分析点の周りの磁場分布が変わり、個々の試料の本来のスペクトルがわい曲される可能性もある。残留磁場の影響は個々の装置特性や装置のおかれている環境などにも依存して一般的な対抗手段はないため、スペクトルを何回かとって再現性をチェックするとか試料のレイアウトを変えてチェックするとかしか今のところ方法はなく、試料周りの磁気シールドや静電型レンズの導入が望ましい。

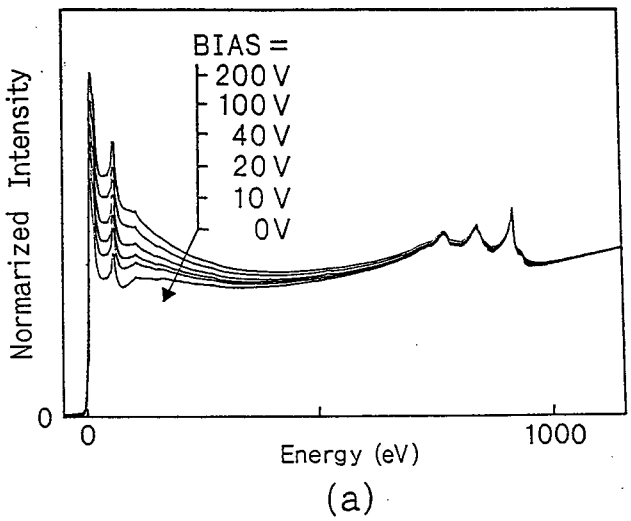
スペクトル収集での時間スパンで、安定性や再現性を決めているのは分析器内における電子検出器である。通常この部分はS／Nの点からいって増倍作用を持たせるためとスペース的な制約のためチャンネル型二次電子増倍管が用いられている。これは二次電子放出比の大きな酸化物膜でおおわれたチャンネル内を、電子が走行・衝突を繰り返しながら次々と増幅されるもので、10^3～10^7程度のゲインがあり印加電圧のほぼ対数でゲインが増減する。ゲイン一定で出力が取り出せる範囲は、壁面を流れるブリーダー電流の１０％までである。光電子増倍管のように各ダイノード間のブリーダー抵抗を選ぶことはできないので、必要以上のゲインを持つ増幅管を用いると、最大出力電流をこえぬようにかえってゲインを下げて使用しなければならない。そのため使用条件に応じたゲイン・ブリーダー電流のものを使用すべきであり、出力をパルスとして取り出すときは高ゲイン（～10^7）の増倍管を、出力を電流として取り出すときには低ゲイン・高ブリーダーカレントの増倍管を使い分けるのがよい。増幅管によっては前部後部にチャンネルを分離し、前部で高ゲインを得て後部で電流をとるといった役割を負わせて、カレントモードからパルスモードまでゲインを幅広く変化させられる。ＡＥＳ－ＩＳＳの測定の検出系にはこれを用いている。チャンネル型二次電子増倍管は現在数社から供給されていて、いずれも真空と大気とを雰囲気として変えても性能は変わらないとしているが、大気にさらしたものを真空中に入れた直後はゲインが不安定であり、十分安定になるまで電子を入射させてから動作させることが必要である。またスペクトルを得るときには同一測定時間なら単一掃引ではなく複数の掃引にわけて各スペクトルが一致していることを確認して加算平均をとるのが望ましい。劣化の始まった増倍管は低エネルギー領域から次第に再現性がなくなる。エネルギーに対する増倍率特性は個々の増幅管で異なり、また同一の増倍管でも経時変化によって

異なってくる。よってスペクトル間の比較を直接行うことはできない。

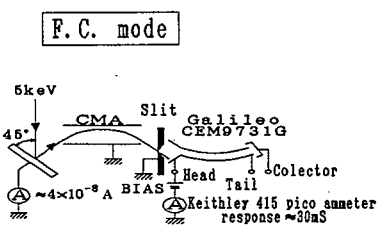
図４－６（ａ）は増倍管を通常の使用状態にセットして得たスペクトルとその結線状況である。増倍管の入り口部のバイアスを増加させると相対的に低エネルギーの感度が増大する。また図ではスペクトル強度を規格化して示してあるが全体的に強度も大幅に増大する。どのスペクトルが最適であるかはこれからは特定できない。そこで図４－６（ｂ）のように増倍管の入り口部に電流計を接続し、増倍管への入力電流を測定した。増倍管は高二次電子生成率の素材でできているので入射表面から出た二次電子が逃げないようにバイアスをかけてある。図（ｂ）のようにいずれのバイアス電圧に対してもスペクトルの強度・形状ともに一致する。このように増倍管をファラデーカップとして用いて得たスペクトルは増倍管の特性の無い標準スペクトルとして用いることができる。これから増倍管の動作時のスペクトルとの強度比をとれば増倍管の利得特性が得られるばかりでなく、経時変化やひいては劣化の有無の判断まで行えるであろう。

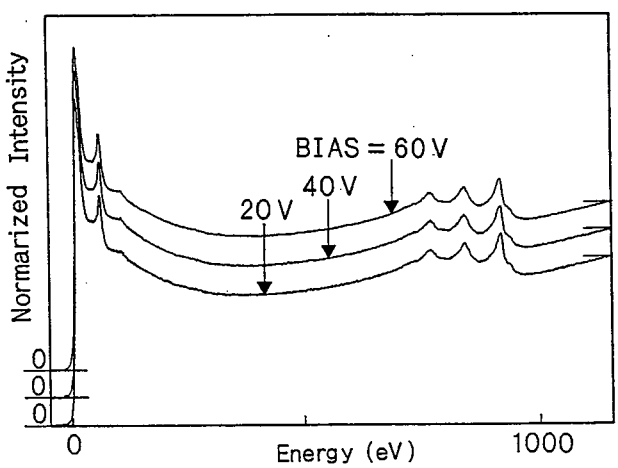
ＡＥＳ測定の分野においてスペクトルの標準化が重視され始めている。ＡＥＳスペクトルの絶対測定やスペクトル自身のデータベース化、及び定量分析用スペクトルの取得などに伴い、ファラデーカップとしての機能をチャンネルトロンに持たせる方法も本格的な設計・試作の段階まできている。ただこの方式では測定電流がピコアンペアのオーダーであるため、ケーブルの浮遊容量・振動からくる雑音や洩れ電流のまわりこみに対する十分な絶縁などに留意する必要があり、また試料の照射電流も十分に大きくかつ測定に時間を要するため電子線照射に強い試料に限られるが、注目すべき方法である。





(a)





(b)

図４－６　（ａ）チャンネルトロン作動時の入口部バイアス電位変化によるスペクトル形状の変化。強度はスペクトルの右端で規格化している。

（ｂ）増倍管に流れ込む電流をピコアンメータで計測して得たスペクトル。二次電子を抑え込むためのバイアス電位をかけてある。

４－５　Ａｕ－Ｃｕ合金のピーク形状

オージェスペクトルから定量分析を行う場合、多数の非弾性散乱電子や二次電子からなるバックグラウンド上のオージェ電子信号をいかに取り出すかということが重要となる。電子のエネルギースペクトルを微分してオージェピークに比べて比較的緩やかなバックグラウンドを除去する微分法は簡便であり、またオージェ強度の定義として微分ピークの最大最小の差を定義するので任意性がなくよく用いられる。ただしこの方法には前提があり、オージェ信号強度と微分ピークの振幅とが比例関係にあって化学的効果などの影響によってピーク形状が変化しないことが必要である。

図４－７はＣｕ－ＭＶＶ、Ａｕ－ＮＮＶ遷移に対する微分モードのスペクトルをＡｕ濃度０、２５、５０、７５、１００ａｔ％のＡｕ-Ｃｕ合金から得たものである。

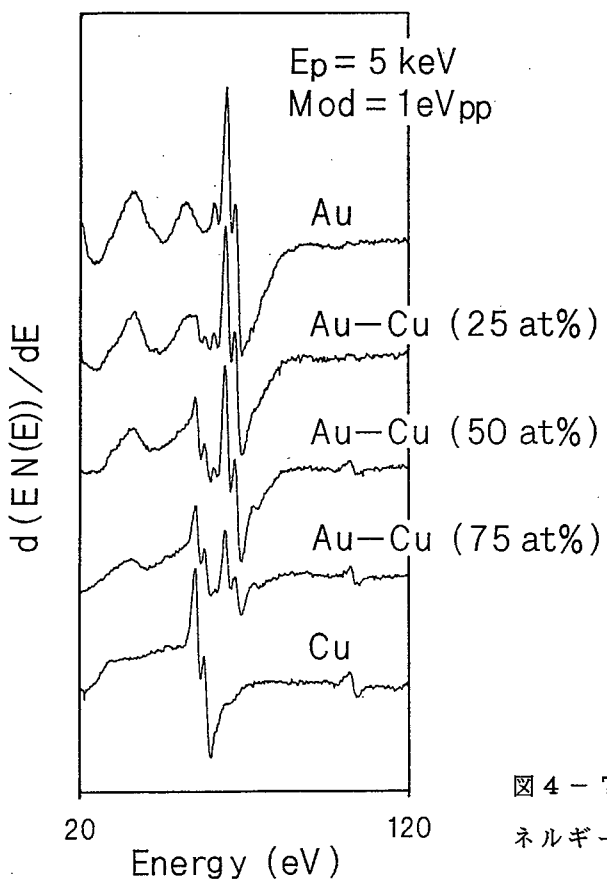


図４－７　各種組成のＡｕ－Ｃｕ合金の低エネルギーオージェ微分スペクトル。

最外殻の遷移であるから化学結合には敏感であるが、特にこれといったピークのシフト・ピークの分離は見あたらないことから、金属間化合物は生成されていないものと思われる。ただし化学的な環境変化による化学効果は、オージェ電子エネルギーのシフトとなって現れなくてもスペクトル中の微細構造の変化となることもあり、電子励起によるオージェスペクトルのみでなくX線励起の高いエネルギー分解能の測定を行うことが必要であるが、とりあえずオージェ定量分析を行う上で化学効果によるピーク形状の変化はないものと思われる。

4－6　オージェ定量分析

Au－Cu合金は金属材料技術研究所で作成したもので純度99.9％のAuとCuを溶解後圧延・焼鈍・急冷し、0.3mmの板にして0.05μmのアルミナペースト研磨により鏡面仕上げを行ってある。組成比としては3種類で（Au－Cu(at25%)、Au－Cu(at50%)、Au－Cu(at75%)）である。合金の純度は99.7％以上であり、溶解中のルツボの成分のCも混入していない（表4－2）。また合金の組成比は蛍光X線分析法でCu濃度を調べて各組成の合金に対して0.50～0.69％の内におさまっていることが保証されている（表4－3）。合金の構造の均一性はX線回折で格子間距離を測定し、組成とともに直線的に変化していることから金属間化合物の析出物はなくAuとCuは完全に固溶している（図4－8）。

測定では合金とともに標準試料として純Auと純Cuを準備した。試料は試料間での傾きがないようにして試料ホルダーへ配置し、分析室に導入した。試料のスパッタリングは加速電圧1kVで表面からC、Oが観測されなくなるまで行った。その他の条件については表4－4に示す。

	Au75-Cu25	Au50-Cu50	Au25-Cu75
	(unit: mass%)		
Au	89.34	75.67	50.19
	(73.22)*	(50.15)*	(24.65)*
Cu	10.54	24.26	49.49
	(26.78)*	(49.85)*	(75.35)*
	*:atomic %		
	(unit: ppm)		
Li	0.3	0.2	0.2
B	0.05	0.02	-
C	<10	<10	10
F	0.09	0.1	0.2
Na	3	1	2
M	8	2	140
Al	29	23	56
Si	3	3	8
P	0.1	0.2	3
S	9	12	27
Cl	0.4	0.4	0.7
K	5	3	3
Ca	2	4	3
Ti	2	2	2
V	0.02	0.03	0.04
Cr	7	8	8
Mn	2	2	5
Fe	43	37	50
Ni	11	12	19
Co	12	5	-
Zn	100	9	220
Ga	0.4	0.5	0.4
Sr	0.07	-	-
Zr	0.8	0.3	0.6
Nb	0.4	0.5	0.6
Mo	-	0.4	-
Rh	0.2	0.1	-
Pd	4	4	2
Ag	540	680	270
In	-	0.07	-
Sn	4	13	110
Sb	0.05	0.6	0.9
Te	10	21	9
Ta	19	22	19
Pt	0.4	0.4	-
Pb	10	34	47

表４－２　Ａｕ－Ｃｕ合金の不純物測定結果（VAMAS-SCA 1989）。

No*	Au75-Cu25	Au50-Cu50	Au25-Cu75
1	9.99		49.4
6	9.95	23.6	49.4
11	9.94	23.3	48.6
16	9.96	23.3	49.4
21	9.92	23.3	49.3
25	9.83		48.8
28	9.98	23.1	49.1
mean value	9.94	23.3	49.1
C.V.	0.50	0.69	0.61

Coefficient of variation(C.V.) is defined as follows:(standard deviation/mean value)x100
*:"No" means the sampling position of the slab

表４－３　Ａｕ－Ｃｕ合金のＸ線蛍光分析結果（VAMAS-SCA 1989）。

表４－４　ＡＥＳの測定条件。

(1) derivative mode
(2) focusing point of analyzer: maximal peak height position of elastic peak of 2keV
(3) ion sputtering: 1keV of Ar ion:
  (a) before measurements; Any Auger signals of contaminants must disappear.
  (b) during measurements; sputter cleaning should remove any contaminants with less current density (~1/5 of (a)) for preventing from further contamination due to residual gas adsorption.
(4) primary electron: beam energy: 5keV
  beam current: ≃1μA (ΔI/I should be less than 2% throughout the whole measurements)
  beam spot size: ≃10μm in diameter
(5) spectra of Au: (a) full spectrum of Au (20-2320eV)
  modulation energy: 4eVp-p
  recording scale: 100eV/cm
  f*: 3
  (b) partial spectrum of Au (20-120eV)
  modulation energy: 2eVp-p
  recording scale: 10eV/cm
  f: 10
  (c) partial spectrum of Au (200-300eV)
  modulation energy: 4eVp-p
  recording scale: 10eV/cm
  f: 5
  (d) partial spectrum of Au (1950-2150eV)
  modulation energy: 10evp-p
  recording scale: 20eV/cm
  f: 5
(6) spectra of Cu: (a) full spectrum of Cu (20-1020eV)
  modulation energy: 4eVp-p
  recording scale: 100eV/cm
  f: 3
  (b) partial spectrum of Cu (20-120eV)
  modulation energy: 2eVp-p
  recording scale: 10ev/cm
  f: 10
  (c) partial spectrum of Cu (700-1000eV)
  modulation energy: 4eVp-p
  recording scale: 20ev/cm
  f: 5

*:f value is defined as $f = 1/(\beta \cdot \tau)$
where β and τ are the energy scan time (eV/s) and time constant (s) of lock-in amplifier

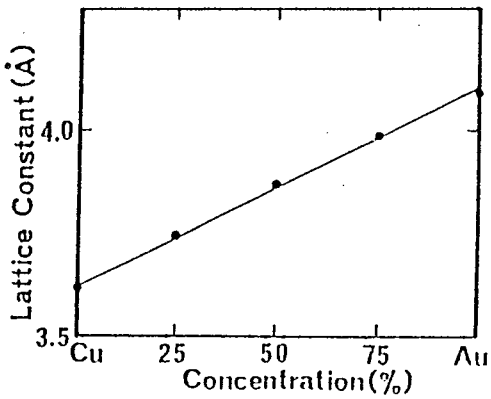


図４－８　Ａｕ－Ｃｕ合金の格子定数測定結果（VAMAS-SCA 1989）。

オージェ分析において定量分析を行う場合その手順はＥＰＭＡの手順に類似している。それは未知試料と濃度１００％の標準試料を全く同一の条件で測定し信号強度の比較を行うことである。さてｉ原子のオージェ信号強度を合金と標準試料に対して求めて比をとると式(4-1)から、

$$\frac{I_i}{I_i^{std}} = \frac{n}{n_i^{std}} \frac{R_i}{R_i^{std}} \frac{\Lambda_i}{\Lambda_i^{std}} C_i \qquad (4\text{-}4)$$

となる。ここでI_iは信号強度、C_iは元素ｉの濃度、ｎは試料の原子密度、R_iは背面散乱因子、Λ_iは脱出深さ、ｓｔｄは標準試料である。さて、

$$\frac{n}{n_i^{std}} \frac{R_i}{R_i^{std}} \frac{\Lambda_i}{\Lambda_i^{std}} \equiv F(C_i) \qquad (4\text{-}5)$$

でＦを定義するとＦはマトリックスの影響を意味しており、ｉ元素の相対感度が合金組成によって変わる要因を示している。この値が１のときには、マトリックス効果が無視できて、標準試料の信号強度の規格化で組成が求められる。

ところで（4-5)式より求めるべきC_iの補正関数ＦはＣｉの関数となっているため繰り返し計算によって値を収束させていく必要がある。それにはまず濃度C_iの第０近似値としてI_i / I_i^{std}を用い、補正関数Ｆを求めてから補正濃度を求めて再び補正関数を計算する。補正濃度と補正関数の計算を繰り返すことにより濃度C_iは一定値に収束し、マトリックス効果を考慮した値が得られる。

このようにして試料中に含まれる全元素について計算された濃度の総和は１になるはずである。しかし実際には測定誤差や補正法の不完全さなどにより１にはならない場合がある。そこで総和が１となるように相対濃度比規格化を行うと、たとえばＡｕ－Ｃｕ試料の場合に$C_{Au}+C_{Cu}=1$とすると、

$$C_{Au}=\frac{\left(\frac{R_{Au}^{std}}{R_{Au}}\right)\left(\frac{I_{Au}}{I_{Au}^{std}}\right)\left(\frac{\lambda_{Au}^{std}}{\lambda_{Au}}\right)}{\left(\frac{\lambda_{Au}^{std}}{\lambda_{Au}}\right)\left(\frac{R_{Au}^{std}}{R_{Au}}\right)\left(\frac{I_{Au}}{I_{Au}^{std}}\right)+\left(\frac{n_{Cu}^{std}}{n_{Au}^{std}}\right)\left(\frac{\lambda_{Cu}^{std}}{\lambda_{Cu}}\right)\left(\frac{R_{Cu}^{std}}{R_{Cu}}\right)\left(\frac{I_{Cu}}{I_{Cu}^{std}}\right)}$$

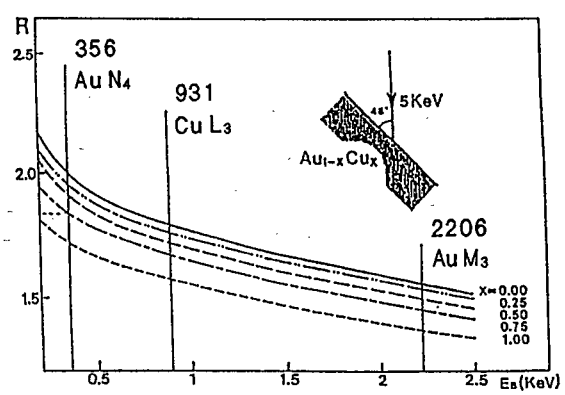
$$=\frac{\left(\frac{I_{Au}}{I_{Au}^{std}}\right)}{K\left(\frac{I_{Au}}{I_{Au}^{std}}\right)+\left(\frac{I_{Cu}}{I_{Cu}^{std}}\right)} \qquad (4\text{-}6)$$

ここでＫは、

$$K\equiv\frac{n_{Au}^{std}}{n_{Cu}^{std}}\frac{R_{Au}^{std}}{R_{Cu}^{std}}\frac{R_{Cu}}{R_{Au}}\frac{\lambda_{Au}^{std}}{\lambda_{Cu}^{std}}\frac{\lambda_{Cu}}{\lambda_{Au}} \qquad (4\text{-}7)$$

で表わされ、合金の原子密度ｎを消去しうる。

このＫ因子のうちの背面散乱の項が電子線の入射角といった条件に与える影響を見てみる。Ｒの値については Dingらのモンテカルロ法による結果の報告があり、またその表示式も導かれている。図４－９は背面散乱係数を入射電子線が垂直と４５°の場合に対してプロットしたものである。またその値を表４－５にまとめた。一見するとその値は幅広くばらついているように見える。



Auger Signals for Au-Cu Alloys

Cu(60): M_{23} VV-transition. M_{23} = 74eV
Cu(920): L_3 VV-transition. L_3 = 931eV
Au(69): N_{67} VV-transition: N_{67}= 85eV
Au(239): N_4 O_{34} O_{24} -transition(?): N_4=356eV
Au(2024): M_5 N_{67} N_{67} -transition: M_5 = 2206eV

図４－９　各種Ａｕ－Ｃｕ合金に対する背面散乱因子（Ding et al. 1987）。

表４－５　各オージェ信号のエネルギー位置での背面散乱因子。
入射エネルギー５ｋｅＶ、入射角４５°（Ding et al. 1990）。

Backscattering Factor	Ａｕ－Ｃｕ（ｘ　ａｔ％）				
	100	75	50	25	0
R_{Cu} (920)	1.565	1.663	1.712	1.748	
R_{Au} (239)		1.84	1.92	1.98	2.02
R_{Au} (2024)		1.460	1.506	1.539	1.559

しかし、Ｋ因子にはこのＲは互いに相殺する形で関係してくるためその広がりはかなり抑えられ、組成や入射角に関係なくほぼ一定値をとる。その結果を表４－６にまとめた。このようにＡｕ－Ｃｕにおいてはその背面散乱からのマトリックス効果に対する寄与はほぼ一定となることがわかる。

表４－６　電子の入射角ψ、入射エネルギー５ｋｅＶのときの背面散乱係数の相対比。

	ψ	Ａｕ－Ｃｕ（ｘ　ａｔ％）		
		75	50	25
$\frac{R_{Au}^{std}}{R_{Cu}^{std}} \cdot \frac{R_{Cu}(920)}{R_{Au}(239)}$	45°	1.16	1.15	1.14
	90°	1.24	1.22	1.20
$\frac{R_{Au}^{std}}{R_{Cu}^{std}} \cdot \frac{R_{Cu}(920)}{R_{Au}(2024)}$	45°	1.13	1.13	1.13
	90°	1.19	1.19	1.19

また脱出深さについてはＣｕとＡｕ試料中における非弾性散乱の平均自由行程の計算値をもとに合金中でのＩＭＦＰを、

$$\lambda^{-1}(E_i) = C_{Au}\lambda_{Au}^{std\,-1}(E_i) + C_{Cu}\lambda_{Cu}^{std\,-1}(E_i) \qquad (4\text{-}8)$$

で近似して用いることにする。ここでC_iは表面濃度でE_iは各々のオージェ電子のエネルギーである。表４－７にＩＭＦＰの値を示す(Tanuma 1988)。　このＩＭＦＰを取り入れた

K因子の値を図４－１０，４－１１に挙げる。背面散乱のみを考慮した場合に比べK値は単に平行移動したように見られる。またマトリックス効果の補正量は大きい方へとシフトしている。

表４－７　ＣｕとＡｕ試料における各オージェ電子の非弾性散乱平均自由行程。

E (eV)*	inelastic mean free path (A)				
	Au	Au75-Cu25	Au50-Cu50	Au25-Cu75	Cu
60	5.90	5.60	5.34	5.09	4.87
69	5.44	5.28	5.12	4.98	4.84
239	5.46	5.74	6.05	6.39	6.78
920	12.2	12.9	13.6	14.4	15.4
2024	21.8	23.1	24.5	26.1	27.9

＊注：Auger electron energy.

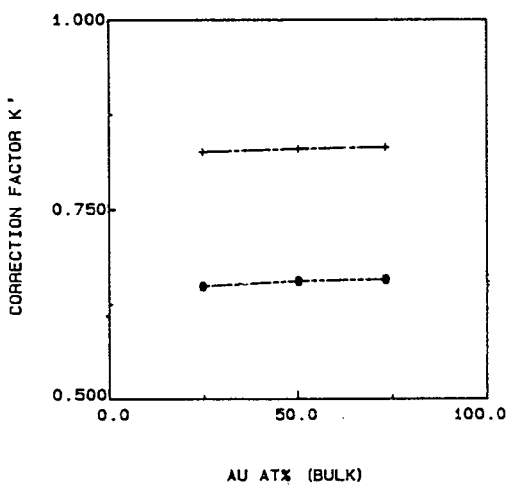


図４－１０　Ａｕ（２０２４ｅＶ）とＣｕ（９２０ｅＶ）オージェ信号強度に対するＫ因子。上の線はＩＭＦＰ補正がないもの。下の線はＩＭＦＰまで取り入れたもの。

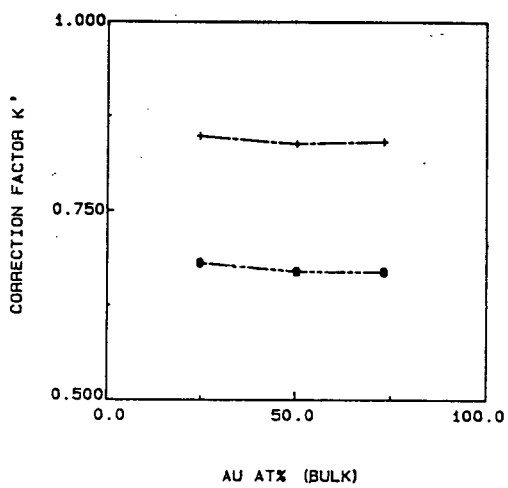


図４－１１　Ａｕ（２３９ｅＶ）とＣｕ（９２０ｅＶ）オージェ信号強度に対するＫ因子。

以上の補正項をもとにＣｕ（９２０ｅＶ）、Ａｕ（２０２４ｅＶ）のオージェピーク強度からの定量補正を施して得た組成値を図に示す。×印は単に標準試料との相対強度比をとって感度補正のみを行ったものである。ついで○印は原子密度と背面散乱補正を施したものであり、さらにＩＭＦＰ補正を加えたものが●印で示されてある。図のように補正を施すに従って、得られる濃度比はバルクの値に近づいてくることが分かる。

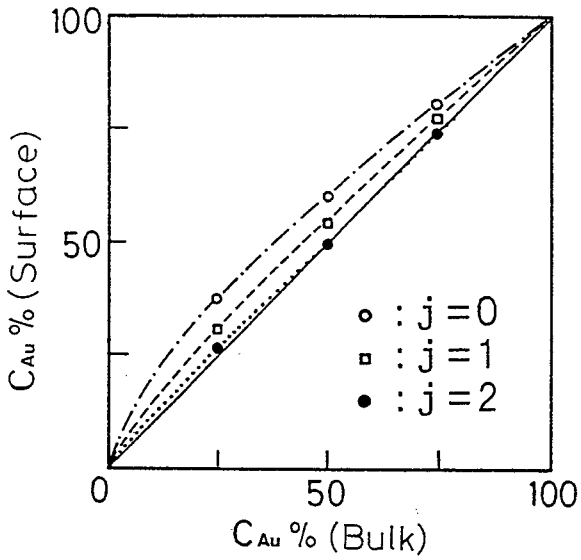


図４－１２　定量補正によって得られた表面濃度とバルク濃度の関係（Ding、Kurokawa and Shimizu 1990）。

ただＡｕ濃度の小さいところでは補正を施しても若干のずれが認められる。これは現時点での補正項そのものにまだ改良の余地があり、例えばＩＭＦＰは精力的研究から各種計算モデルがあるが模索がまだ続いている状況である。またこうした補正項を施す際には試料の組成が一様であって深さ方向に組成のうねりがないことを仮定しており、表面組成がＡｕ富化になっているこのＡｕ－Ｃｕ合金系に補正を施してバルク濃度と一致することを期待するのは疑問が残る。しかし、実験の誤差範囲を考えると、Ａｕ－Ｃｕ合金表面はＡＥＳでみる限りその表面組成はバルク組成とほぼ等しいと考えてもよい。

図４－１３は今回用いた試料と同じ組成の合金を、１５研究機関が同様にＡＥＳ測定を行って得た結果をまとめたもので、バルク濃度に対してＡｕとＣｕのピーク強度比がどうばらつくかをプロットしたものである。このように同一の試料を用いても測定の人為的な影響により分析結果は変わってくることから、表面分析の測定技術がハード的にもソフト

的にも重要視されるべきであり、ＡＥＳを数％の誤差の精度で再現性を重視しながら行うには、その測定のネックになる要因を個々の装置に対して把握しておく必要がある。

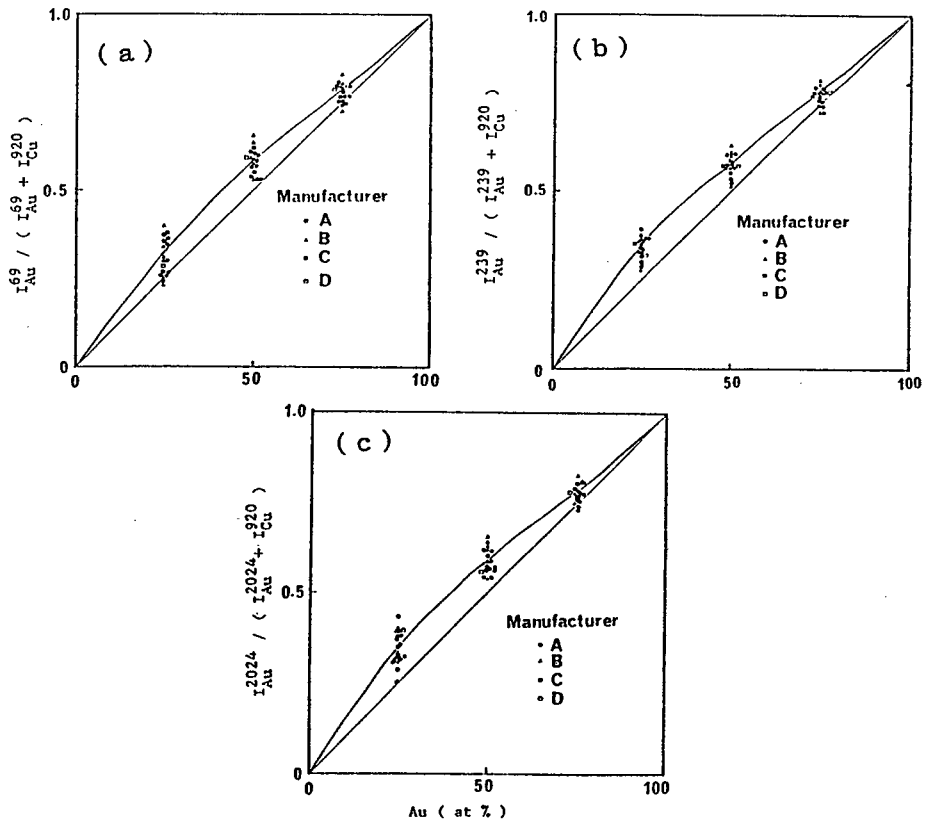


図４－１３　各種オージェ信号を用いて得られた１５研究機関からの分析結果。
（VAMAS-SCA 1980）。
（ａ）Ａｕ（６９ｅＶ）－Ｃｕ（９２０ｅＶ）
（ｂ）Ａｕ（２３９ｅＶ）－Ｃｕ（９２０ｅＶ）
（ｃ）Ａｕ（２０２４ｅＶ）－Ｃｕ（９２０ｅＶ）

４－７　Ｎ（Ｅ）スペクトルについて

通常のオージェスペクトルはｄＮ（Ｅ）／ｄＥの微分型で扱われる。これはオージェピークがその重畳しているバックグラウンドに比べて鋭いことから、微分すると見やすくなるためであり、バックグラウンドは無用のものとして全く使用されていない。

Janssen(1977) らはN（E）スペクトルにおいてオージェピーク高Pとそのバックグラウンドの関係に注目した。このP／B法の利点は入射1次電子線強度が変動してもP／Bの比はあまり変わらないこと、また若干のサンプルの傾き、あるいはスパッタなどによる凹凸があっても影響を受けないことである(関根 1989)。またバックグラウンド強度をとらえていることから分析中のビーム電流の変動がチェックできる。

ところでdN（E）／dEの微分型スペクトルでのi元素のオージェ信号強度は、その原子濃度C_iに対し標準試料のオージェ信号強度をI_i^0とすると、$I_i^0 C_i$では与えられない。すでに述べたように補正因子Kを乗じたものになり、原子密度・背面散乱因子・脱出深さが作用してくる。この補正因子はAu－Cu合金のような原子番号が大きく異なる（Cu；39，Au；79）系では特に効いてくる。それではバックグラウンドB（E）はどうであろうか。図4－14にN（E）型スペクトルを示す。1次電子線は10keV・45度入射、測定前に3keV・Ar^+でC・Oなどの不純物をスパッタしてあり、さらにその後しばらくエッチングを続けたものである。真空度は1×10^{-8}Torr 程度であるが、背面散乱の大きいAuではCの付着が観測に引っかからないようにイオンビーム電流を下げてスパッタしながら測定を行っている。

Sekineら(1988) は Au－Cu（20at%） 及び Au－Cu（44at%）の2種類の合金に対し、EN（E）スペクトルを各種条件（照射エネルギー3keV、10keV、入射角0°、45°）のもとで標準試料とともに得ている。そして標準試料スペクトルを各濃度に対応した重みで線形結合したものと測定スペクトルとを比較している。その結果、0～1000eVまでにおいて合成スペクトルと測定スペクトルはよく一致し、Au濃度が多いものの方がよく一致すること、また0～150eVの低エネルギーにおいて特によく一致することを示している。

図4－14の測定スペクトルは入射角は45°で、エネルギー5keV、10keVで得たものである。

まず入射エネルギーが高い方が、スペクトルの傾きは小さくなり、またAuとCuスペクトル間に合金スペクトルが存在するエネルギー領域が広がる。また線形結合による合成スペクトルを考えた場合0～1000eVのエネルギー領域では一致し、Sekineらと同様の結果が期待されるが高エネルギーでは線形結合から大きくはずれてくる。つまり線形結合スペクトルと測定スペクトルがよく合うのは入射エネルギーが高いときの低エネルギー領域においてということになる。

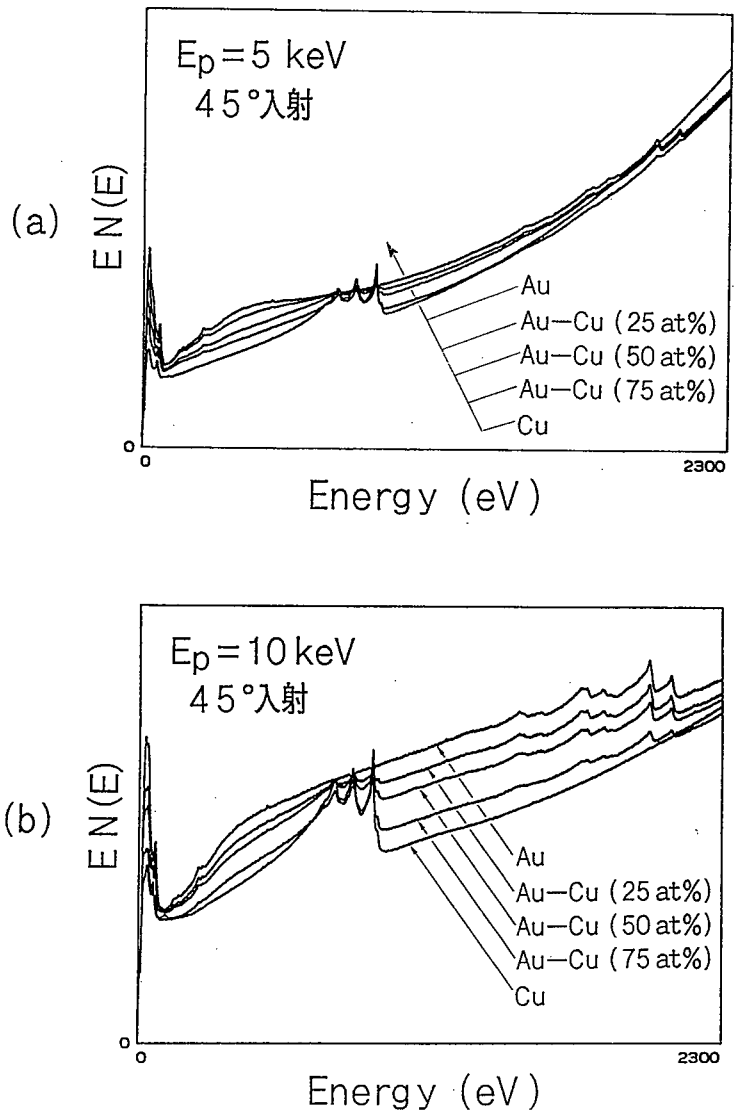
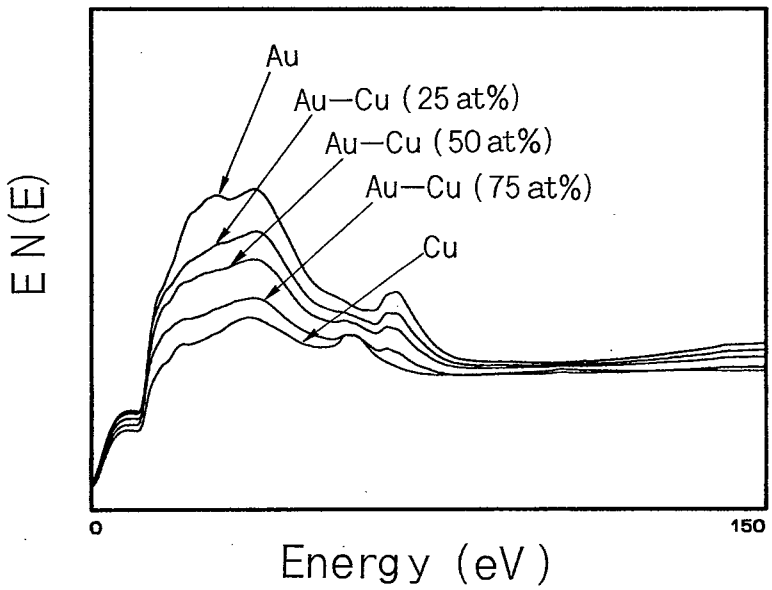
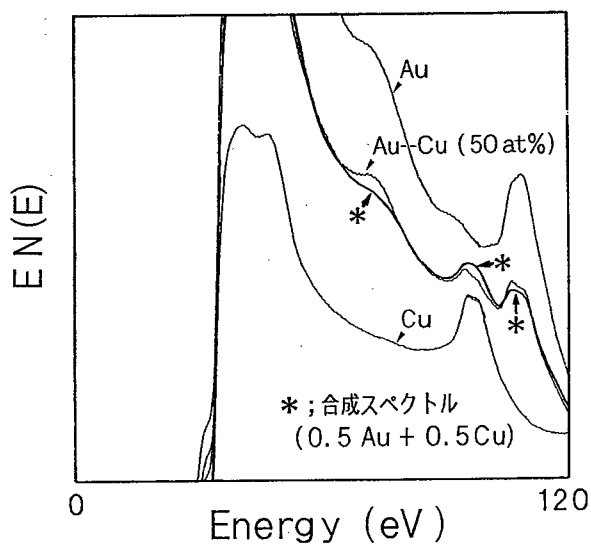


図４－１４　Ａｕ、Ａｕ－Ｃｕ（25at%、50at%、75at%）、ＣｕのＥＮ（Ｅ）スペクトル。
（ａ）Ｅｐ＝５ｋｅＶ、（ｂ）Ｅｐ＝１０ｋｅＶ。　入射角は４５°。



(a)



(b)

図４－１５　０－１５０ｅＶにおけるＥＮ（Ｅ）スペクトル（ａ）、及び（ｂ）Ａｕ、Ｃｕ、Ａｕ－Ｃｕ（50at%）と 0.5Ａｕ＋ 0.5Ｃｕ の合成スペクトル。

図４－１５は入射 １０ｋｅＶ のときの ０～１５０ｅＶ のスペクトルである。 特にＡｕ0.5Ｃｕ0.5 に対して合金と合成のスペクトルを図（ｂ）に示す。ピークはＡｕ及びＣｕのオージェ信号である。ピークのないバックグラウンドのみの領域は合成スペクトルと合金スペクトルとが非常によい一致を示す。しかしながらオージェピーク部分は合金スペクトルの方がＡｕ強度が大きくＣｕ強度は小さくなっている。これはオージェ信号強度が原子密度、背面散乱といったマトリックス効果で左右されるのに対し、バックグラウンドはバルクの組成比に対応した形で現れていることを示していて合金内での電子の非弾性散乱と輸送が、純金属の線形和に近いことを示している。ただし、これはＡｕとＣｕの合金の場合での話であり、他の合金については個々に確かめる必要がある。

４－８　ＩＳＳ分析

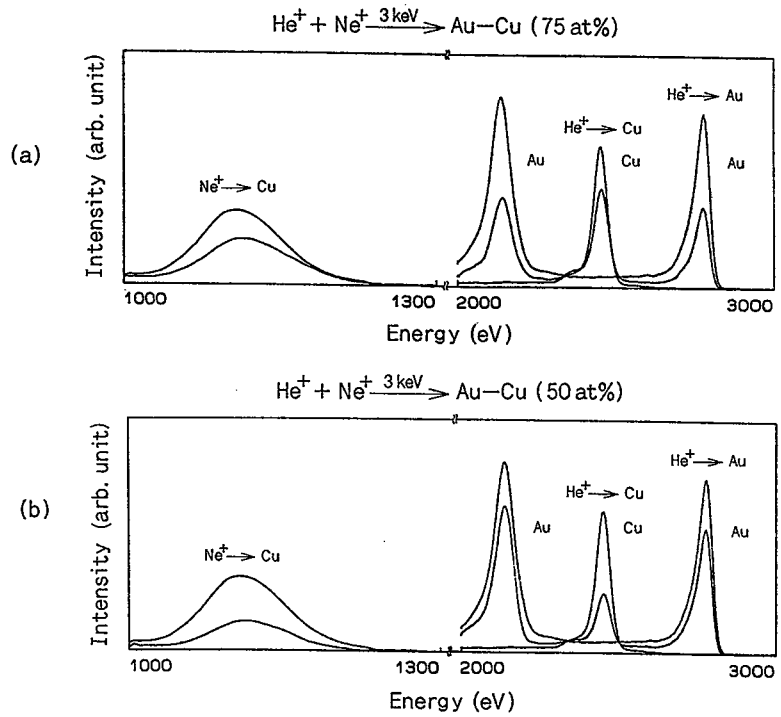


図４－１６　Ｈｅ、Ｎｅ混合ビームによるＩＳＳスペクトラム。
（ａ）Ａｕ、ＣｕとＡｕ－Ｃｕ（75at%）のスペクトル。
（ｂ）Ａｕ、ＣｕとＡｕ－Ｃｕ（50at%）のスペクトル。

各試料に対してＮｅ、ＨｅのデュアルビームによるＩＳＳスペクトルを図４－１６に示す。一連の実験は回転試料ホルダー上に標準試料とその合金各種を設置してその場分析したもので、ビーム電流、ビームのガス混合比は同じ条件である。試料はまずNe^+３ｋｅＶでＣ、Ｏなどの不純物をスパッタしておき、ついでデュアルビームを十分に照射した後に測定を開始している。さて、試料に対する各ピーク強度の比（表４－８）を見てみると、（$He^+ \rightarrow Au$）と（$Ne^+ \rightarrow Au$）のピーク比はほぼ同じであり、また（$He^+ \rightarrow Cu$）と（$Ne^+ \rightarrow Cu$）のピーク強度比もまた同じであることがわかる。

表４－８　純試料のＩＳＳピーク強度で規格化した合金のＩＳＳピーク強度。

	Ａｕ(25at%)	Ａｕ(50at%)	Ａｕ(75at%)
$He^+ \rightarrow Au$	０．４６	０．７３	０．８３
$He^+ \rightarrow Cu$	０．６３	０．３５	０．１３
$Ne^+ \rightarrow Au$	０．４５	０．７４	０．８４
$Ne^+ \rightarrow Cu$	０．６２	０．４２	０．１２

＊　ただし$Ne^+ \rightarrow Cu$は面積強度比

イオンの中性化を考える場合に最も簡略化した両極端の扱いには二つある。一つはイオンが中性化する場合、二元素からなる合金表面の電子雲との相互作用によるものであって、どちらの原子と衝突したかの違いは全く無いとするモデルである。今一つのモデルは、逆に中性化の確率は衝突元素間固有のものであって、衝突元素が同じなら合金中でも純金属でも中性化確率は変わらないとするアトミックな立場のものである。

Ａ原子の散乱イオン強度を次のように表すとする。

$$I_A = I_0 N_A \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \Delta\Omega P_A \qquad (4\text{-}9)$$

ここでI_0：入射イオンビーム強度　$d\sigma/d\Omega$：微分散乱断面積

$\Delta\Omega$：検出立体角　P_A：イオンの生き残り確率

N_A：は表面に存在するＡ原子の密度

Ａ原子の表面濃度は、

$$C_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} = \frac{I_A}{I_A + KI_B}$$
$$K \equiv \frac{\Delta\sigma_A}{\Delta\sigma_B}\frac{P_A}{P_B} \qquad (4\text{-}10)$$

と表せる。純金属での信号強度をI_A^0とすると（4-9)式から、

$$\left(\frac{I_A}{I_A^0}\right)_{He} = \frac{N_A}{N_A^0}\left(\frac{P_A}{P_A^0}\right)_{He}$$
$$\left(\frac{I_A}{I_A^0}\right)_{Ne} = \frac{N_A}{N_A^0}\left(\frac{P_A}{P_A^0}\right)_{Ne} \qquad (4\text{-}11)$$

である。Ne^+でもHe^+でも同種の原子に衝突した場合は合金の規格化ピーク強度が同じであったことから、

$$\left(\frac{P_A}{P_A^0}\right)_{He} = \left(\frac{P_A}{P_A^0}\right)_{Ne} \qquad (4\text{-}12)$$

合金中でも純金属中でも中性化確率は等しいとするアトミックなモデルを用いれば(4-12)式が成り立つ。そこでこのモデルを用いると、A，B原子の純金属表面でのスペクトル強度I_A^0, I_B^0から生き残り確率を（4-10)式に代入して、

$$K = \frac{N_B^0}{N_A^0}\frac{I_A^0}{I_B^0} \qquad (4\text{-}13)$$

となり、純金属の密度と標準スペクトルの信号強度を与えれば、(4-10)式の補正係数Kが求まることになる。Au－Cu合金の場合においては（4-10）式、(4-13)式 から、

$$C_{Au} = \frac{\left(\frac{I_{Au}}{I_{Au}^0}\right)}{\left(\frac{I_{Au}}{I_{Au}^0}\right) + \left(\frac{N_{Cu}^0}{N_{Au}^0}\right)\left(\frac{I_{Cu}}{I_{Cu}^0}\right)} \qquad (4\text{-}14)$$

である。$N_{Cu}^0 / N_{Au}^0 = 1.265$ であり、(4-14)式及び表４－８から各合金に対して組成を

求めると表４－９のようになる。参照のため Ａｕ－Ｃｕ（43at%）に対する値（Kang et al. 1982)も記入しておく。

表４－９　Ａｕ－Ｃｕ合金の表面層Ａｕ濃度。

	Ｃｕ(75at%)	Ｃｕ(50at%)	Ｃｕ(25at%)
表面層Ａｕ濃度	３７％	６２％	８４％

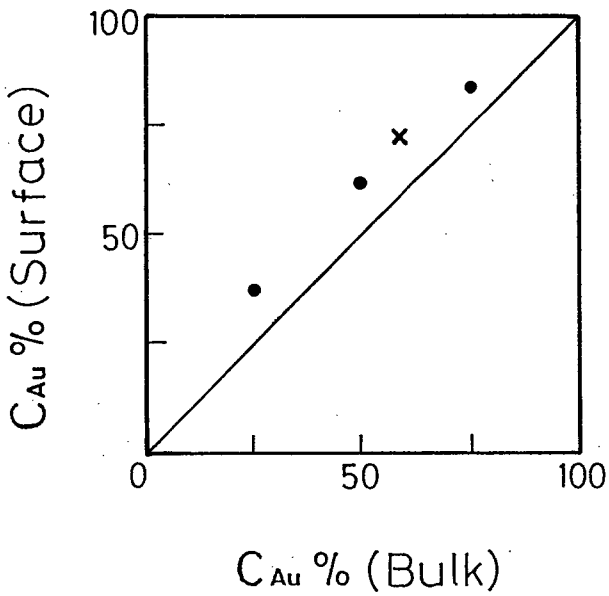


図４－１７　Ａｕ－Ｃｕ合金の各種バルク濃度に対する表面層組成。
×印：Ａｕ－Ｃｕ（43at%）のデータ（Kang et al. 1982)。

４－９　Ｎｅ⁺による電流密度効果

表面の組成は、スパッタリングによる表面付近の原子数の減少と表面層下からの表面への原子供給のバランスで成り立つことから、スパッタリングの速度を変えた場合のバランスの変化を見ることは興味ある問題である。 Liら(1982) は－１２０℃の低温で ４～２４ μＡ／cm² のＡｒ⁺イオン照射したＡｕ－Ｃｕ試料を、イオンエッチングで深さ方向の濃度分布を得て、Ａｕ欠乏層の存在とその欠乏の深さは１～３％であると結論した。 さらにKoshikawa(1985) はこの結果を用いて、ＡＥＳの脱出深さをデコンボリューションで補正して表面濃度を求め、電流密度によって６１～７５％（Ａｕ濃度）と変化することを示した。このような低温下での実験に対し、Kangら(1982) は室温においてＡｒ⁺衝撃下でのＡｕ－Ｃｕ合金の表面の組成をＩＳＳで観測し、その電流密度を数μＡ／cm² から数十μＡ／cm² 間まで変えてみたところ、組成の変化は見られなかったと報告している。

それではＮｅ⁺照射の場合ではどうであろうか。Ｎｅ⁺のＡｕ、Ｃｕに対するスパッタ収率はＡｒ⁺と異なる。また侵入深さも深い。Ｎｅ⁺→Ａｕの散乱ピークはＨｅ⁺→Ｃｕの散乱ピークに近いためＮｅ⁺の電流密度が増大するとそのピークからのすそが重なってくる。そやからＮｅ⁺イオンの電流密度の低い領域ではＨｅ⁺による散乱ピークを用いることにした。図４－１８、図４－１９にその結果を示す。図４－１８はＨｅガス導入量を一定にしてＮｅガス量を変化させた場合で、Ｈｅ⁺による散乱ピーク強度は ０～４０μＡ／ｃｍ² までＡｕとＣｕの比が変わっていない。１２０μＡ／ｃｍ² のデータではＮｅ⁺→Ａｕのすそが大きく判断できないが、参考までに例示してある。０μＡ／ｃｍ² のスペクトルは ４０μＡ／ｃｍ²で照射後、Ｎｅガス導入を止めて３分おきに５回測定したところ、いずれの場合もピーク強度比は一致しているのでそのうちの１つを挙げてある。

Ｎｅイオン照射後Ｈｅのみによるスペクトルの時間変化から、イオン照射後の表面欠陥の緩和による組成変化がわかるはずである。Ｎｅ停止後３０分ほど経るとＣｕのピーク強度がＡｕのピーク強度よりも大きくなった。ただし、酸素等の吸着も見られるようになり、吸着による化学誘起表面偏析の可能性もあり、事実の確認には １０⁻⁹Ｐａ台の真空度が要求される。

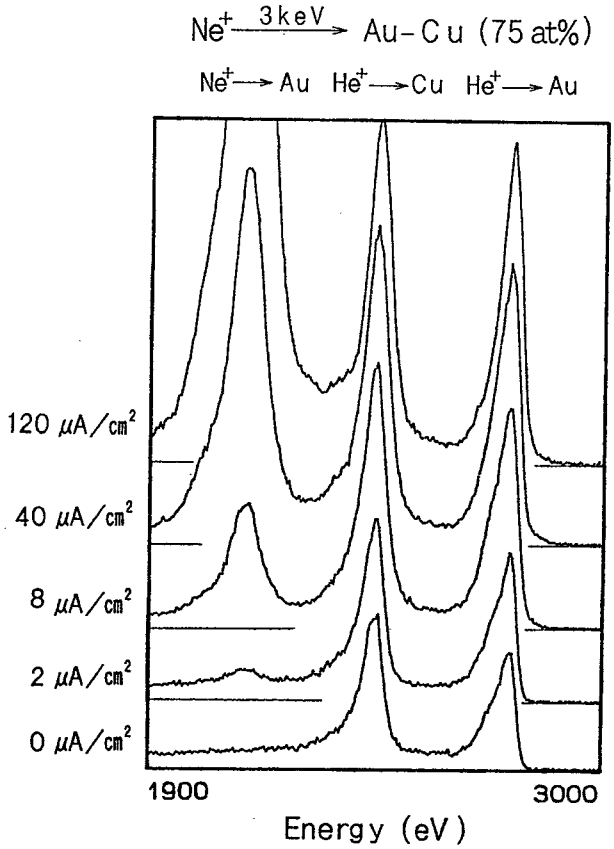


図４－１８　混合ビーム（Ｈｅ：一定、Ｎｅ：可変）照射によるＡｕ－Ｃｕ（75at%）のＩＳＳスペクトル。電流密度はＮｅイオンの値。

さて、図４－１９は電流密度をさらに上げて得たスペクトルで、３０μＡ／ｃｍ² から４００μＡ／ｃｍ² のものである。４００μＡ／ｃｍ² のときはスパッタレートは１秒あたりに約１層程度に達する。しかし、いずれの場合においてもスペクトルの形は一致しており、ＡｕとＣｕとの組成比が大きく変化しているようには見受けられない。以上より２～４００μＡ／ｃｍ² 程度までの間においてはＮｅ⁺による組成変化は見られなかったということになり、Ａｒ⁺による結果と同様の結論に達した。

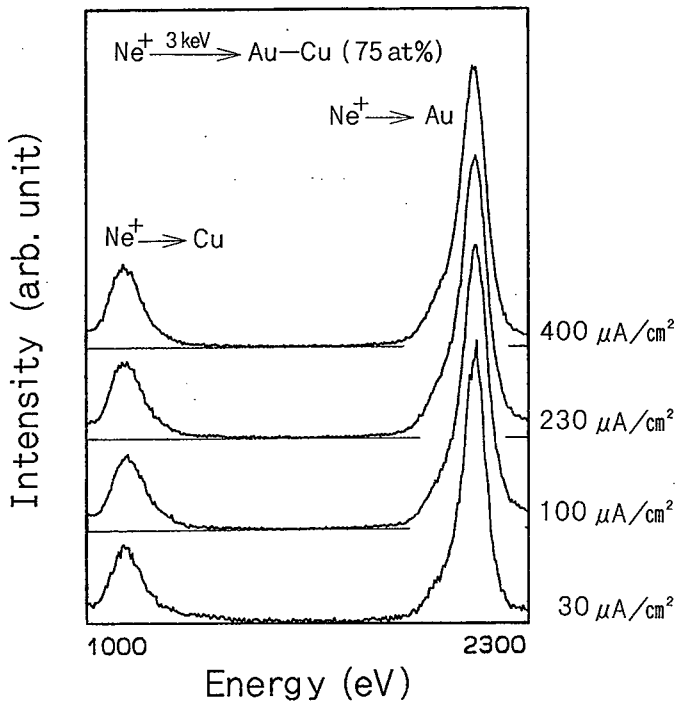


図４－１９　Ｎｅ⁺３ｋｅＶイオンビーム照射によるＡｕ－Ｃｕ（75at%）のＩＳＳスペクトル。

Ｃｕ－Ｎｉ合金は Shimizuら(1982) によると電流密度効果は３００℃以上で顕著になることが報告されている。この高温領域ではイオン飛程内の欠陥はその領域にとどまらず拡散し、そのため飛程内で生成される欠陥の量が多いとき、すなわち電流密度の高いときにはバルクから表面への原子の供給量が増加し、バルクからの原子供給が増えて表面下の欠乏を補おうとする働きが増加する。ただし、表面偏析の効果は昇温によってさらに増強されているため、電流密度が小さいときには表面偏析の力の方が上回る。このような結果が電流密度効果として観測される。Ａｕ－Ｃｕ合金で電流密度効果が見られなかったのは、温度が低いためイオンレンジ内からの欠陥の拡散の量が小さく、したがって様々な電流密度に対してもイオンレンジ内に欠陥がとどまって平衡に達しており、組成の変化は見られないと思われる。

イオンのレンジはイオンの種類、加速電圧、入射角で変わるが、今回の結果及び Kangらの報告とも併せて考えると、レンジの深さが変わってもＩＳＳ，ＡＥＳで観測される深

さ（１０層程度）までの組成分布は変わっていないと思われる。　そして数ｋｅＶのイオンによるスパッタリングでは、スパッタリングによる表面の後退よりも表面付近での再構成によるプロファイル形成の方が速いということになる。ＡＥＳの分析深さよりも深いところでの組成分布は、イオンのエネルギーを変えることによっておそらく変わっているであろうが、今のところ適切な分析法がなく実験では明確にはできないため、シミュレーションで推定しているのが現状である。

４－１０　まとめ

イオン照射電流密度による表面組成の変化はＡＥＳ，ＩＳＳによっては見られなかったが、電流密度の効果がないとは断言できず、むしろこれは現状の分析精度では確認されなかったと言うべきである。Koshikawaら(1985) は電流密度を変えたときのＡＥＳのデータにおいて１％未満の組成の変化を示唆しているが、変化があってもこの程度の量であるならば現有のＡＥＳの装置では信頼できる値を得ることはまず困難であろう。表面組成を決める表面偏析の効果を見るには電流密度を大きく変えてその定常における表面組成分布をＡＥＳ－ＩＳＳで分析するのも一つの手段であるが、表面まで組成の一様な標準合金試料を作成して、それに少しずつイオン照射しながら表面の組成変化を追うような、例えばＴＯＦによるＩＳＳのような方法で初期における合金組成の変化を見た方が、どの程度の速さで表面偏析が起きているのかが得られて有利な方法となるであろう。

Koshikawaら(1987) は二元合金のイオン照射初期における組成の変化を予測している。そして照射直後から直ちに照射誘起表面偏析が起こって表面層は片方の原子が富化し、スパッタの進行に伴って２層目の欠乏層とのバランスから表面層の組成は定常値へと減少するものとしている（図４－２０）。また Lamら(1987) も同様のモデルを提案しており、定常に達するまでは片方の原子が選択的にスパッタされるモデルを述べている。Koshikawaらの結果において、０～１秒の間の初期過程における表面組成の変化は、欠乏領域とのバランスが未だ成立していない領域であり、照射誘起表面偏析のみの効果が最も強く現われるわけで実験による検証が望まれる。

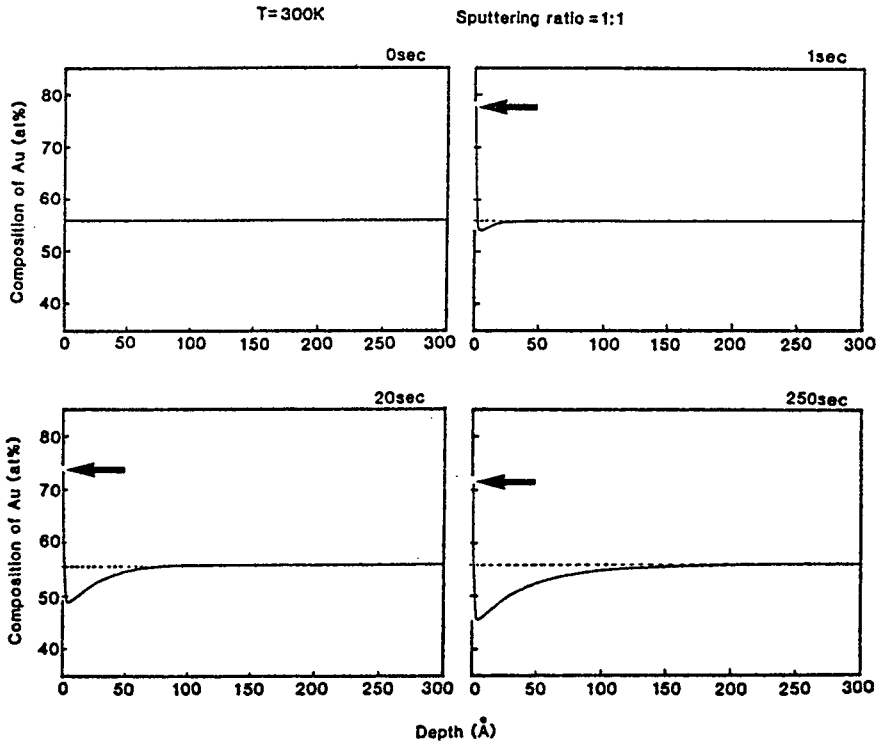


図４－２０　Ｔ＝３００ＫでＡｕ－Ｃｕ合金にイオン照射をした場合の組成分布のシミュレーション（越川　1987）。

第５章　表面偏析の新たな評価信号
－イオン誘起オージェ電子とプラズモン－

５－１　序

表面偏析の現象をとらえる場合に、その分析手段としてＩＳＳやＡＥＳがよく用いられており、深さ方向の組成分布の推定が各種合金・化合物に対し、イオン照射下・昇温下といった条件の下で使われる。表面偏析といった表面近傍での組成分布をみるには分析手法は多い方が望ましく、多元的な角度から現象をながめられる。

Ｍｇ－Ａｌ合金はこの多角的な分析ができる点で興味深い系である。まずその構成元素のどちらも「自由電子金属」的なふるまいから電子線照射のスペクトル上にプラズマロスが観測され、しかもその量が自由電子ガスモデルでのプラズマ振動とよく一致することであり、また表面には Ritchie（1957）の提案した表面局在モードである表面プラズモンが観測されることである（Powell and Swan 1959）。合金の表面付近の電子ガス密度がプラズモン励起によるエネルギーロスとして反映されるなら、逆にエネルギーロスから組成の分布が得られるはずである。

もう１つはイオン誘起二次電子である（Snock 1965）。Ｍｇ、ＡｌはＡｒ、Ｎｅといった重イオンを数ｋｅＶで照射すると、１００ｅＶ以下に元素特有のオージェ電子が生成される。イオン照射で生成されるオージェ電子は、電子線励起と同様のエネルギー位置をもつもの以外にも、表面外部のスパッタ粒子から生成されるものもあり、孤立原子状の鋭いピークとなってスペクトル上に現れる（Saiki 1982、1984 Yamauchi 1983）。これらの信号から、スパッタ粒子の元素構成比率と固体表面付近の元素構成比率が得られる。

本章では、プラズモン励起によるエネルギーロス並びにイオン誘起オージェ電子スペクトルに基づく表面組成の評価について、ＩＳＳ・ＡＥＳによる結果とあわせて述べる。

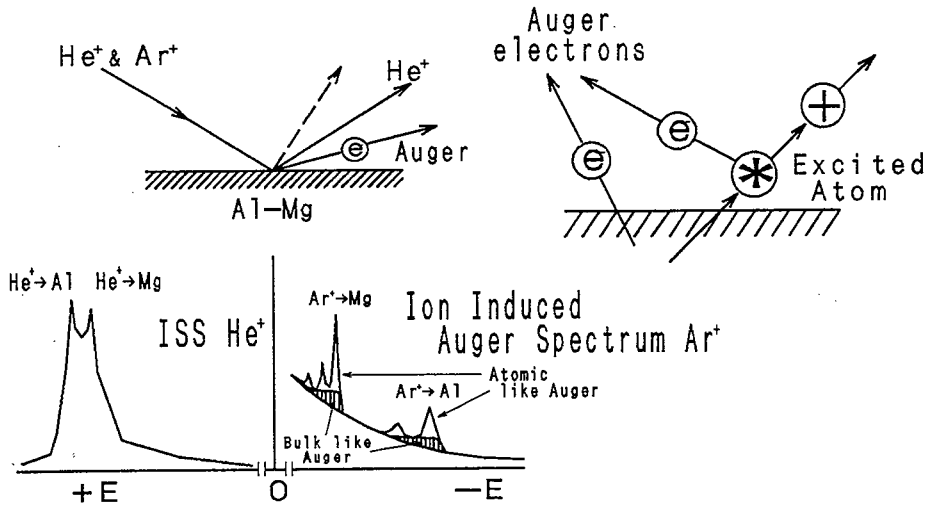


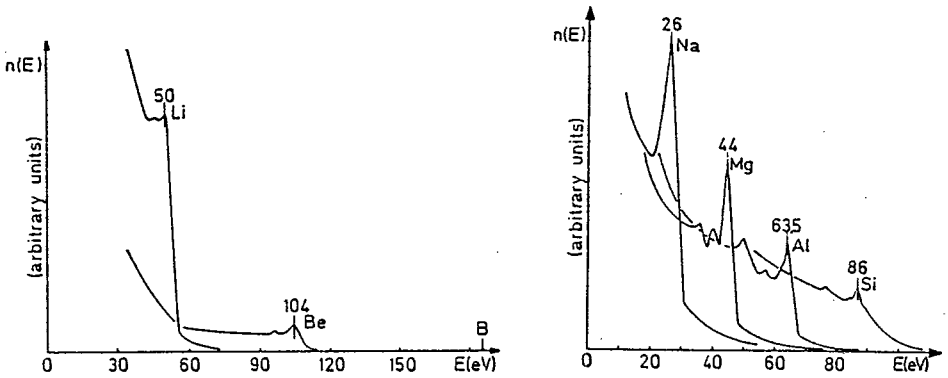
図５－１　Ｍｇ－Ａｌ合金へのイオン照射によって得られる信号。
散乱イオンの他にイオン誘起オージェ電子があり、原子状の鋭い
ピークとバルク状のなだらかなピークがスペクトル上に現れる。

５－２　イオン誘起二次電子

イオンを固体に照射した場合、電子線の照射と同じく固体表面から電子が放出される（イオン誘起二次電子）。しかし、その機構はいくつかの点で異なる。イオンは電子に比べその質量が桁違いに大きく、またその内部は電子が原子核をとりまく複雑な粒子であり、電子線照射の場合に比べてイオン照射は、単に運動エネルギーによる標的原子の励起で電子を放出させるだけでなく、イオン自身が励起状態であるために、その内部エネルギーを与えて試料から電子を放出させたりする。

さらにまたイオンの運動エネルギーが数ｋｅＶ以上になると、標的原子への運動エネルギー移送により反跳された原子からの電子放出、表面からスパッタされた粒子の脱出の際の解放内部エネルギー供与による電子放出、または準安定のスパッタ粒子場合の緩和の際の電子放出が起こる。その中に数十ｅＶの付近に試料元素に依存した特定のエネルギーをもつものがあり、ピークとなってスペクトル上に現れる。このようなピークはＮｅ・Ａｒ

重イオン照射の場合、第三周期ではＰまで第四周期ではＴｉからＣｕまで観測されている（Thomas 1980）。このピークは電子線励起の場合と比べ鋭いピークであり、またそのまわりに副ピークが存在する。これらのピークは衝突の際に生成された空孔がオージェ過程で緩和されるときに放出されたオージェ電子（イオン励起オージェ電子）であるという解釈がされている。

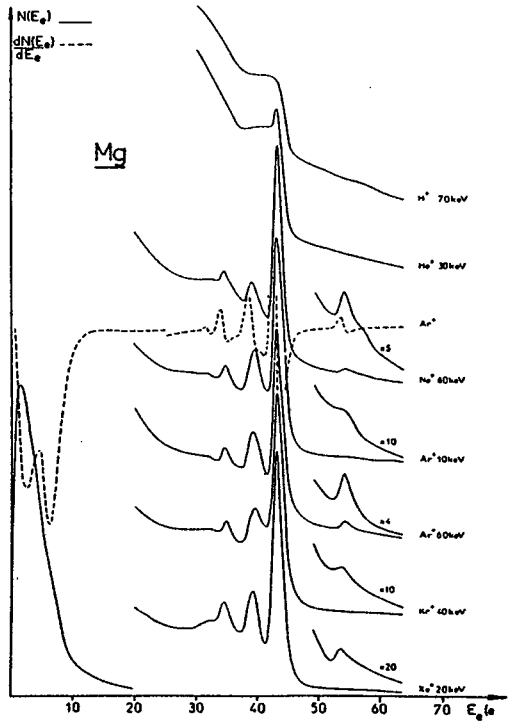


（ａ）　　（ｂ）

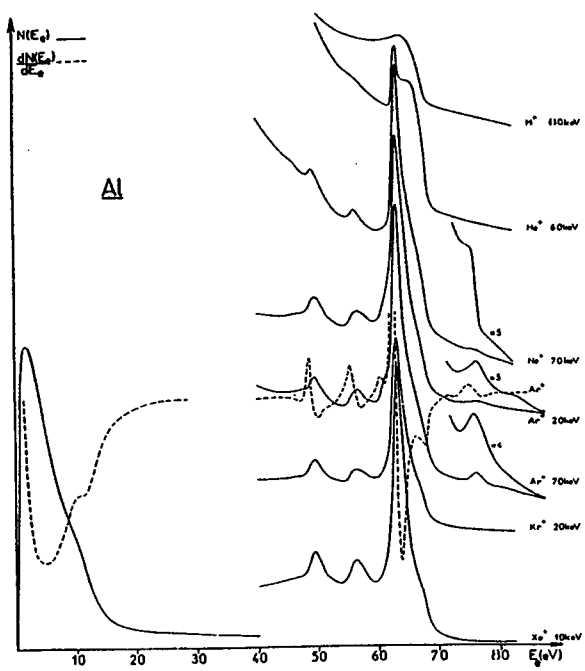
図５－２　（ａ）２周期及び（ｂ）第３周期のイオン誘起オージェスペクトル（Thomas et al.1980）。

このイオン誘起オージェスペクトルは、イオン種を変えた場合若干異なる。He^+の場合、他のイオンに比べて原子との衝突散乱断面積が小さく、そのため電子励起のスペクトルに似ていて主ピーク・副ピークとも明瞭でない。イオンの質量の増加とともに主ピーク・副ピークは顕著に現れる。しかしながら、そのエネルギー位置はイオン種エネルギーを変えても変化していない（図５－３、Benazeth 1978）。

イオン照射によって生成された電子のエネルギーは、生成される場所が固体内である場合と表面外部である場合とで異なる。固体内部で生成されたオージェ電子は、電子線励起の場合のようにその励起源原子のバンド形成によるエネルギー広がりの影響を受け、またエネルギーも電子励起のものと同じであり、さらに試料内での非弾性散乱のため強度の放出角依存性がある。一方、表面外部で生成されるオージェ電子は、その放出原子が孤立原子に近い状態であると考えるなら、エネルギーレベルの広がりも小さく鋭いピークを形成し、また強度の放出角依存性はみられない。



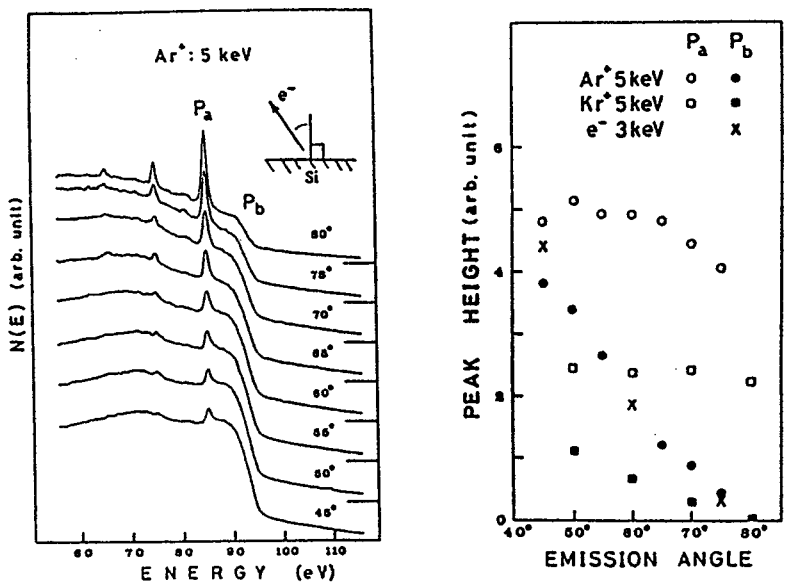
(a)



(b)

図５－３　各種イオンによる（ａ）Ｍｇ及び（ｂ）Ａｌのイオン誘起オージェスペクトル（Benazeth et al.1978）。

Saikiら(1982) はＳｉにＡｒ⁺照射したときのイオン誘起オージェ電子強度の放出角依存性を調べた（図５－４）。特に、主ピークＰₐとその高エネルギー側のショルダー部Ｐᵦに着目し、その放出角依存性をプロットした。鋭いピークＰₐはその放出角度にほとんど依存しないが、一方ショルダーＰᵦは入射角が大きいほど小さくなり、このことからＰₐは最外層・表面外部で生成されたもの（atomic-like peak）で、Ｐᵦは固体内部でのもの（bulk-like shoulder）であると考えられる。



（ａ）　　（ｂ）

図５－４　Ｓｉからのイオン誘起オージェスペクトルの放出角依存性（ａ）とその atomic-like peak ; Pa と bulk-like shoulder ; Pb の各強度の放出角依存性（ｂ）　(Saiki et al. 1982)。

図５－５は、Ａｌに対してＮｅ⁺イオンと電子線を照射したときの電子スペクトルである。atomic-like peak は鋭いため微分スペクトル上に大きく現れており、その高エネルギー側の bulk-like shoulder も分離して現れている。このショルダーのエネルギー位置は電子線照射の場合と似ている。一方、Ｍｇでは bulk-like shoulder は atomic-like peak と重なっているものと思われ、２階微分スペクトルにおいてもみることはできない。

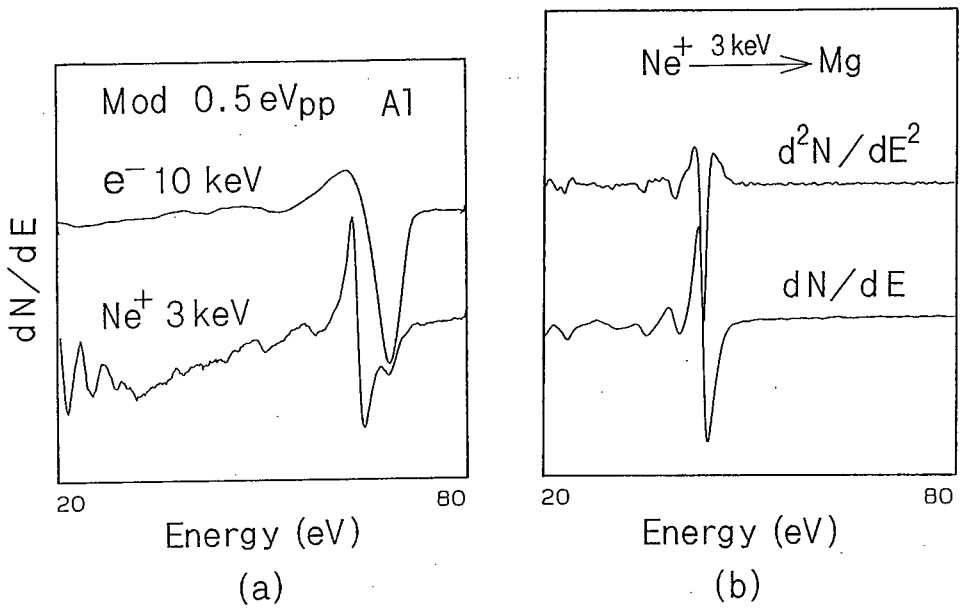


図５－５　（ａ）Ａｌ及び（ｂ）Ｍｇからのイオン誘起オージェスペクトルと電子線励起オージェスペクトル。

Yamauchiら(1983) は同様の実験をＡｌに対して行い、同時に電子線励起による通常のＡＥＳにより、bulk-like shoulder が通常のＡＥＳの測定で観測されているものと基本的に同じものであることを実験により示した。そして atomic-like peak の強度は変わっていないこと、また高エネルギー側に bulk-like なショルダーがあることを見出している。また、atomic-like peak の低エネルギー側が高角度のときにゼロとなることから、この部分の高さを bulk-like shoulder の強度とすることを提案している。Ｓｉ、Ａｌ、Ｍｇと原子番号が小さくなると、この bulk-like なショルダーと atomic-like peak の位置は次第に近づいてくる傾向がある。

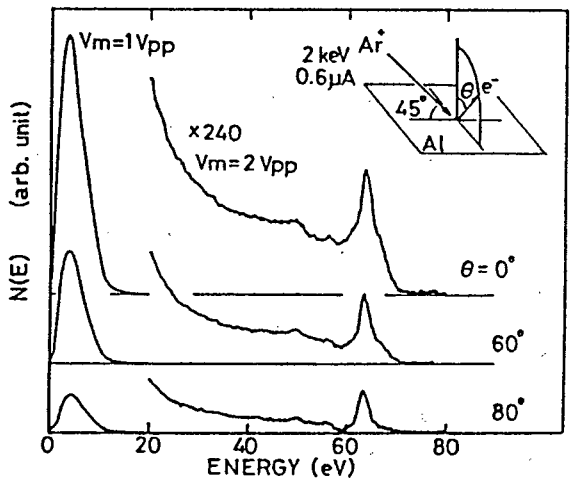


図５－６　Ａｌのイオン誘起オージェ電子の放出角依存性（Yamauchi et al. 1983）。

Yamauchi(1985) はＭｇ－Ａｌ合金のＡｒ⁺イオンによるイオン誘起オージェスペクトルを得ている。合金の場合にもオージェ電子生成機構が同様であるならば、bulk-like な部分から得られるオージェ電子強度は表面近傍の組成を反映し、また atomic-like peak の強度はスパッタ粒子の組成比を反映し、スパッタの質量保存則を考えるなら試料のバルク組成になるはずである。結果は、bulk- like shoulder のＭｇ強度が純試料の強度に合金濃度比をかけたものよりも小さくなっており、逆にＡｌ強度は大きくなっていて、よく一致しており、選択スパッタリングによってＡｌに偏った表面近傍組成を反映していること、また atomic-like peak より求めた組成比はＭｇ－Ａｌ合金試料のバルク組成比になっていること、すなわちスパッタ粒子の組成比を反映していることを示した。

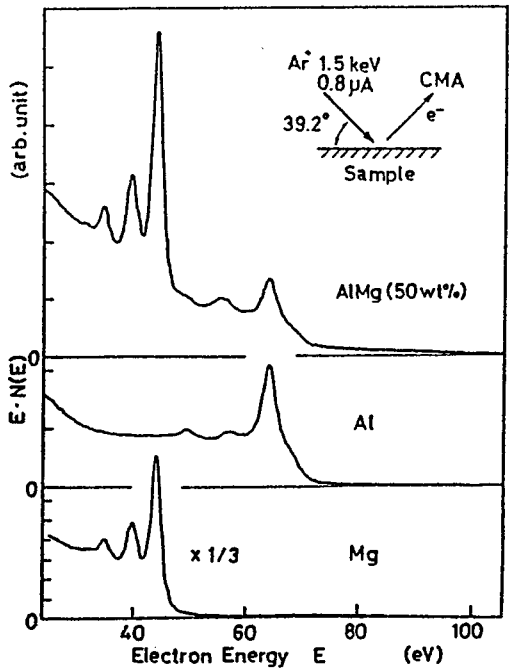


図５－７
Ａｌ、Ｍｇ、Ａｌ－Ｍｇ(50at%)のイオン誘起オージェスペクトル（Yamauchi et al. 1985）。

５－３　ＡＥＳ分析

試料のＭｇは東北大学金属材料研究所から入手したものを、Ａｌは純度９９．９９９％のものを、またＭｇ－Ａｌ合金は日本軽金属総合研究所にて作製したものである。ＡＥＳの測定はイオンビーム動作時で３×１０$^{-8}$Torr で行った。試料の表面処理はエメリーで流水研磨を行った後、脱脂して試料室内に導入した。スパッタクリーニングは３ｋｅＶＡｒ$^{+}$で０．５×０．５ｍｍ^{2}を走査しながら行い、電流４００ｎＡの状態でＭｇとＡｌのＡＥＳによる信号強度比が定常になるまで（６０分）行った。このときに酸素のピークは微分モードスペクトル上でノイズレベルで確認されなかった。酸素の吸着はイオンビーム停止後１～２分でＡＥＳで確認され始めるので、高エネルギー側のスペクトルはスパッタエッチングを行いながら得たものである。また低エネルギー側（ＬＭＭ遷移）はイオン誘起オージェ信号が畳重するので、スパッタ停止後２０秒以内で測定を終了させた。

測定スペクトルを図５－８に示す。マトリックス効果として原子密度・背面散乱を因子とする補正を施し、その組成分析を行うと、ＬＭＭ領域からは、

Ｍｇ：Ａｌ＝２５：７５　（ａｔ％）

となった。バルク組成のＡｌ－Ｍｇ（60at%）に比べて大幅にＡｌ－ rich の方向になって

いる。このエネルギーにおける電子の非弾性散乱距離は１．５ｎｍ程度であり、ＣＭＡの平均検出角度からは脱出深さもこのオーダー程度であると考えられるから、この深さの平均組成が得られたことになる。

低エネルギー（ＭＶＶ遷移）のオージェスペクトルは、ＡｌとＭｇのピークがよく分離していて強度が得やすい。これを用いるとさらに浅い０．４ｎｍ程度の平均組成が得られて、

Ｍｇ：Ａｌ＝２８：７２　（ａｔ％）

であり、やはりＡｌ－ rich な値を示す。

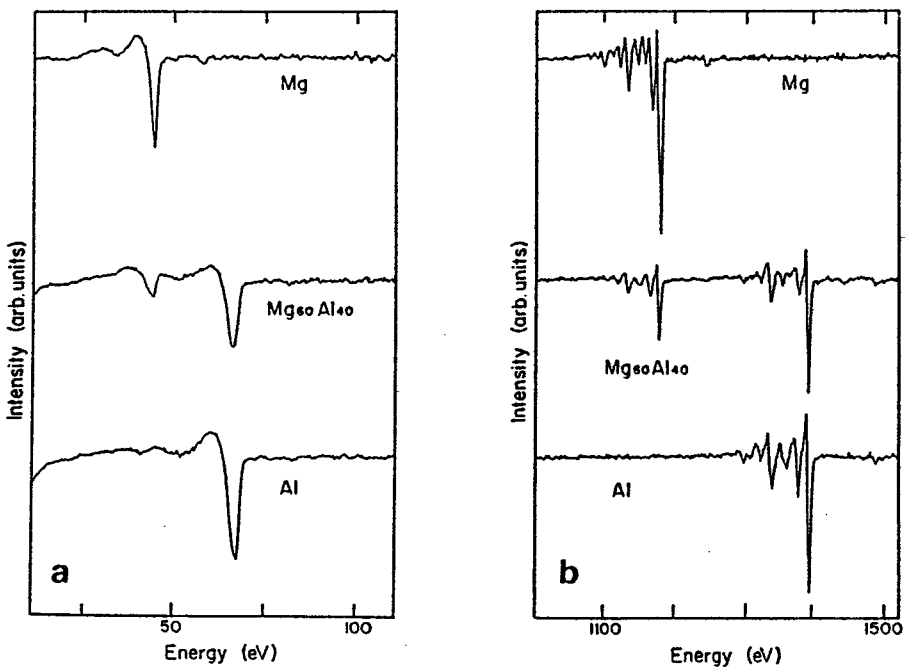


図５－８（ａ）低エネルギー及び（ｂ）高エネルギーのＭｇ、Ａｌ、Ｍｇ－ＡｌのＡＥＳスペクトル（Kurokawa et al. 1989）。

５－４　ＩＳＳ分析

ＩＳＳでＭｇ－Ａｌ合金を分析するとき、その各ピークの分離がよい方が望ましい。ＩＳＳで分解能を向上させるには、標的原子の質量数に近い希ガスを一次イオンに使うか、散乱角を大きくすればよい。後者は装置上無理であるので、Ｍｇ、Ａｌに近いガスとしてＮｅイオンを用いるとすると、質量数はＭｇ、Ａｌ、Ｎｅに対して２４．３、２７．０、２０．１であるから、散乱角１２０°で一次Ｎｅイオンエネルギーが２ｋｅＶのとき、Ｉ

ＳＳのピークは二体弾性散乱を仮定すれば、それぞれ９９ｅＶ、４７ｅＶの位置に現れる。このような低速のイオンを検出するには、エネルギー分析器を抜けた後で加速を行えば可能である。しかしながら、検出系のＣｕ－Ｂｅリングの負のポテンシャルを大きくしていくと、スペクトルはバックグラウンドが非常に大きくなる。これはＭｇ、Ａｌはスパッタ粒子中の二次イオン比がとりわけ大きく、バックグラウンド中にはこれらのイオンが少なからず含まれているためと思われ、Ne^+によるＩＳＳを行う場合にはエネルギー分析器後部に質量分析器をつけて分離する必要がある。

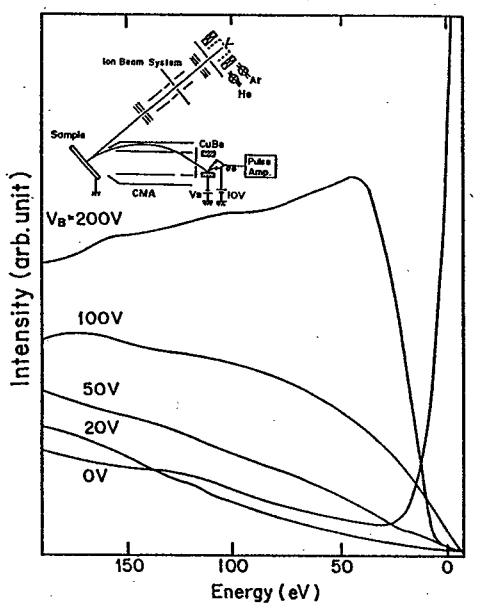


図５－９　ＮｅイオンによるＡｌからの散乱イオンスペクトル。V_B はＣｕ－Ｂｅのバイアス電圧。

また、ＣＭＡを用いるＩＳＳ特有の現象として、ＣＭＡの分析領域の狭さが挙げられる。ビームが分析領域からずれると、見かけのエネルギーが異なって観測される。その様子は図５－１０のように十分に細い（～５０μｍ）電子ビームを照射点を変えることによって見ることができる。これから、イオンビーム径が太い場合には、散乱イオンのエネルギーが同じであってもスペクトル上ではＩＳＳピークが広がって観測されることになる。本装置のイオン銃の最終アパーチャー径は１ｍｍであって、平行ビームを用いた場合分解能は悪化するので、ビームを絞って用いる必要がある。ビームを絞ると平行度は下がるが、その量はわずかなもので、イオン銃の試料面までの距離５０ｍｍに対して１ｍｍの広がりとするとビーム広がりは１度程度で、散乱制限スリットの角度広がりと同程度となる。また、実際の実験結果においてもビームを最も絞ったときに分解能最良の状態が得られる。

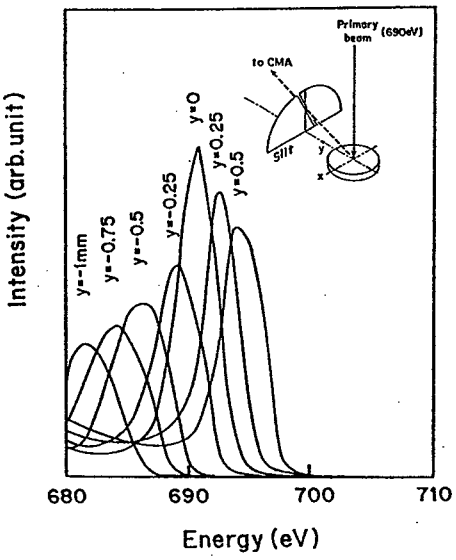


図５－１０　ＣＭＡの感度最大点からのずれに伴うスペクトルシフト。

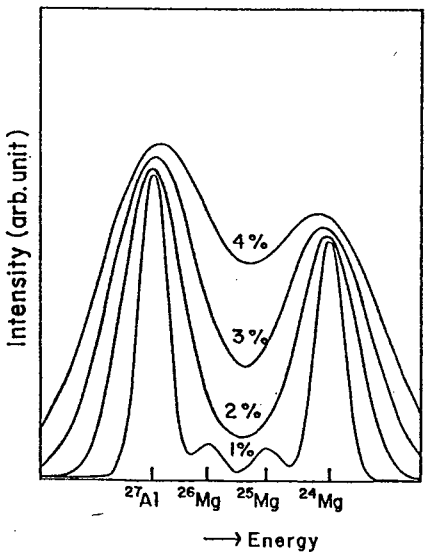


図５－１１　ＩＳＳ分析系のエネルギー分離度とＩＳＳスペクトル。

この他に分解能に大きく作用しているのは非弾性散乱・多体散乱の効果で、これによってＩＳＳピークが広がる。このためにＩＳＳの弾性散乱ピークがガウス型として観測されるとした場合、その分布の広がりに対してどのようなスペクトルがＡｌ－Ｍｇ（50at%）に対して得られるかを図５－１１に示したが、１％程度の分解能となれば ^{26}Ｍｇ（11.2%）、^{25}Ｍｇ（10.1%）が分離でき、４％であれば ^{27}Ａｌと ^{24}Ｍｇ（78.6%）は分離できることになる。しかし、実際には ^{27}Ａｌ（100%）単体の散乱ピーク巾は広く現れ、Ｍｇの同位体の分離までは望むべくもない。

He^+による測定スペクトルを図５－１２、１３に示す。測定前の表面の清浄化はAr^+ ３ｋｅＶで行った。測定において最も妨げになるのは酸素の吸着である。Ａｒガス導入を止めＨｅガスを導入し測定を行うが、１ｋｅＶのときにはAr^+イオンビームでも酸素の吸着がみられるため、スペクトルの測定を２分以内に終了する必要がある。中性化確率の及ぼす影響をみるためと、非弾性散乱によるピーク広がりの影響をみるために、一次イオンエネルギーは２ｋｅＶ、１ｋｅＶで測定を行った。低エネルギーではイオンビームの電流がとれないため限界があるが、バックグラウンドの低下やピーク広がりからみて、より低

エネルギーでのＩＳＳ測定がよいと思われる。合金のスペクトルからのＭｇとＡｌの組成の評価は、標準スペクトルに重みをつけて加え合わせて合成スペクトルを作り、その重みを変えた各種合成スペクトルとの比較で行った。２ｋｅＶ、１ｋｅＶどちらの結果も表面組成は６０％前後であることを示している。これはバルクの組成に近い値である。

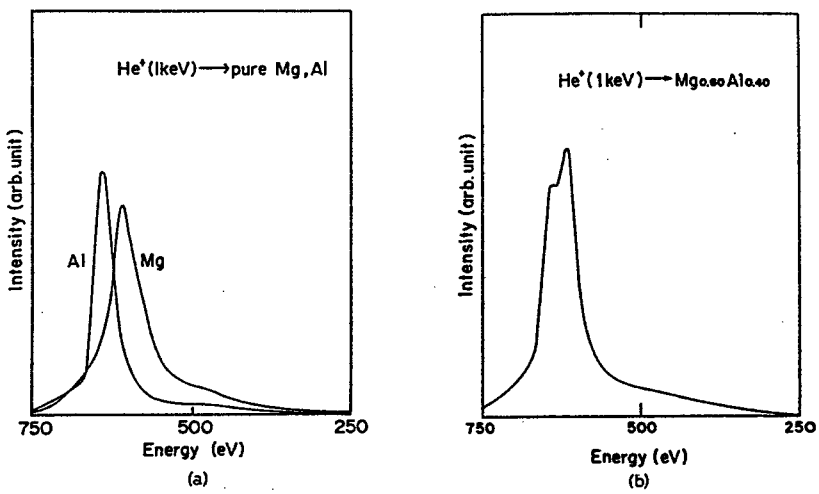


図５－１２　（ａ）Ａｌ、Ｍｇ（ｂ）Ａｌ－Ｍｇ(60at%)の１ｋｅＶＨｅイオンによるＩＳＳスペクトル（Kurokawa et al. 1989）。

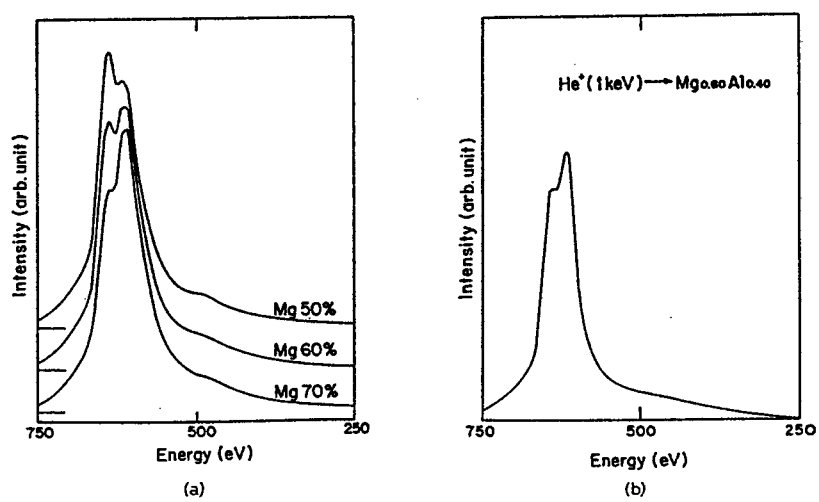


図５－１３　Ａｌ－Ｍｇ(60at%)の（ａ）測定スペクトルと（ｂ）Ａｌ、Ｍｇからの合成スペクトル（Kurokawa et al.1989）。

5－5　深さ分布の評価

以上のＩＳＳとＡＥＳの結果から、深さ方向に対する組成分布の知見が得られた。この結果から、深さ方向の濃度プロファイルの推定をＡｕ－Ｃｕ合金に対する Kang らの手続きによって行ってみる。それは組成分布が表面第二層以下は指数関数型に変化し、十分深いところではバルク濃度になり、表面第一層のみ異なるとするモデルである。Ａｕ－Ｃｕ、Ｃｕ－Ｎｉなど照射誘起表面偏析のある合金のプロファイルは、深層では指数関数型であり、表面偏析は表面層多くて数層であることが実験に基づき提唱されており、このモデルを使うことは現時点では妥当であろう。そこで、ｉ層の深さZ_iにおいて元素ｘの濃度を$f_x(Z_i)$として、

$$f_x(Z_i)=\begin{cases} f_x(0), & (i=1) \\ A\exp(-BZ_i)+f_{bulk}, & (i=2,3,\ldots) \end{cases} \qquad (5\text{-}1)$$

とおく。$f_x(0)$は表層の濃度でＩＳＳの分析値を与えるものとする。Ａ、Ｂが求めるべき値である。

ここではＭｇが表面偏析し、２層以下にはＭｇの欠乏層が広がるモデルを考える。このような f_x のプロファイルに対してオージェ信号強度を、

$$I_x=\frac{1}{4\pi}\int I_x^0\left[f_x(0)+\sum_{i=1}^{\infty}\{A\exp(-BZ_i)+f_{bulk}\}\exp\left\{-\frac{Z_i}{\lambda_x\cos\theta}\right\}\right]d\Omega \qquad (5\text{-}2)$$

で与えられるとする。ここでｄΩは現有のＡＥＳ装置におけるＣＭＡ固有の検出立体角であり、中心角 24.3° 開き角 ±6° の円環状の窓である。I_x^0 は各層内で生成されるオージェ信号強度、λ_x はそのオージェ電子に対する非弾性散乱距離である。Ａｌ－Ｍｇ合金内で生成されるオージェ電子強度が純金属内と同じであるとすれば、I_x^0は各試料間で同じものを取る得る。純金属に対しての強度は、

$$I_x^{std}=\frac{1}{4\pi}\int I_x^0\left[1+\sum_{i=1}^{\infty}\exp\left\{-\frac{Z_i}{\lambda_x\cos\theta}\right\}\right]d\Omega \qquad (5\text{-}3)$$

そして合金表面のＡｌ濃度 C_{AL} は λ_x の関数で与えられ、

$$C_{Al}(\lambda) = \frac{\left(\frac{I_{Al}(\lambda)}{I^{std}_{Al}(\lambda)}\right)}{\left(\frac{I_{Mg}(\lambda)}{I^{std}_{Mg}(\lambda)}\right) + \left(\frac{I_{Al}(\lambda)}{I^{std}_{Al}(\lambda)}\right)} \qquad (5\text{-}4)$$

ＬＶＶ遷移とＫＬＬ遷移のＭｇ、Ａｌの各オージェ電子に対するλの値は、その各遷移に対してほぼ等しいので、同じλをそれぞれの遷移のオージェ電子に用いることにする。

(5-1)式でＡとＢの値を、また (5-2)式、(5-3)式にλの値を与えれば、(5-4)式から $C_{Al}(\lambda)$ が得られることになる。さて、ＡＥＳの測定値から $C_{AL}(\lambda)$ は与えられるが、逆にＡ、Ｂを求めるためには解析的には解けないので数値的に求める必要がある。非弾性散乱距離をＬＶＶに対して λ_L = 2.3 層、ＫＬＬに対して λ_H = 20.7 層として与えて、このときのＡＥＳからの $C_{Al}(\lambda_L)$、$C_{Al}(\lambda_H)$ の値を与えるようにＡ、Ｂを求めた。これらの係数は非弾性散乱距離や、ＡＥＳからの深さ平均濃度に敏感であり、ある程度の誤差が含まれることには注意しておく必要がある。特に非弾性散乱距離は、そのばらつきがモデル提案者によって数十％もの開きがあり、統一的な見解が待たれている現状である。このλによるＡ、Ｂの広がりは、Ａは１０％程度、Ｂは数十（層）$^{-1}$の程度である。このようにして得られた結果を図５－１４に示す。ここで、ハッチング領域は誤差範囲を示している。表面は若干Ｍｇ増大であり、それ以下にＭｇの欠乏領域が広がる。ＭｇはＡｌよりもその表面結合エネルギーが小さく、昇華エネルギーでいえば Ｍｇ 1.54 eV に対し、Ａｌは 3.36 eV であり、質量は近いことからスパッタリングの立場で考えると、Ｍｇの方が圧倒的にスパッタされやすい。このために表面からはＭｇが欠乏していく。一方で、照射誘起表面偏析の立場からみれば、表面エネルギーを下げるＭｇが表面に出る方へ自由エネルギーの低下を招く点で促進される。このＭｇを表面近傍から減らすスパッタリングの方向と、Ｍｇを表面層に増やす表面偏析の方向とから、第二層目以降には大きくＭｇの欠乏した層が広がる。スパッタリング粒子の８割以上が表面１、２層を起源とすることから、１、２層の濃度プロファイルにスパッタ粒子の構成元素比率が敏感であり、スパッタ粒子比がバルクの組成比と同じになる質量保存則が成り立つまで、組成プロファイルは変化していく。そして最終的にスパッタリングと表面偏析の力が均衡して、スパッタ粒子の質量保存則が成り立ったプロファイルが図のようなものであると考えられる。

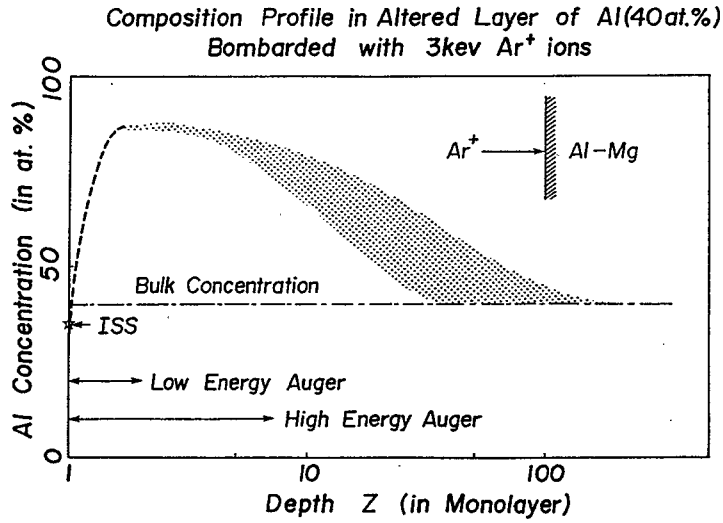


図５－１４　ＡＥＳとＩＳＳの結果からのＡｌ－Ｍｇ(60at%)の
Ａｌ濃度分布（Kurokawa et al. 1989）。

Ｍｇ－Ａｌ合金は複数の相が入り混じった複雑な状態図をもつが、各種組成においてAr^+で照射すると、いずれの場合もバルク組成よりＡｌ－ rich になり、各層を飛び越えて組成が変化することから、このような照射誘起による表面偏析は、バルクの熱平衡状態とは違った準平衡的なプロファイルを与える方向に作用していると思われる。

しかしながら、その表面偏析がどの程度にまで達したときにつり合うのかは合金一般に対してはわかっておらず、わずかに非照射時の熱平衡状態において、正則溶液近似の良く成り立つ単一α相のＣｕ－Ｎｉ合金に対するシミュレーションが存在するぐらいである。

Ｍｇ－Ａｌ系のような非単一相の非正則溶液の場合には、そのエントロピーの計算をどう導入するかを模索している状況であり、そのバルクの相図を再現できるようなエントロピー評価ができれば、表面偏析への応用も開けよう。Ａｕ－Ｃｕ、Ａｕ－Ａｇといった系には、その秩序－無秩序転移に対し、クラスター変分法を用いたエントロピー計算が相図を良く再現しつつあり、表面偏析といった濃度プロファイル変化のある原子配置に対しての計算が期待される。

５－６　プラズモンロスと表面組成との相関

Ａｌ－Ｍｇ合金の構成元素であるＡｌ、Ｍｇはいずれもそのプラズモン励起による損失量が電子密度からの計算値とよく一致する。また純金属の表面では、それぞれ表面プラズモンモードが観測され、バルクプラズモンの１／√2 となっている。では、合金の場合このプラズモンのロス量はどうなるのであろうか。Braun(1985) は、各種濃度の合金試料に対して、引っかき法によりバルク濃度と同じ組成の表面を出してロス量を測定し、表面プラズモン・バルクプラズモンが電子ガス量に対応したプラズマ振動数であることを示している。

では、イオン照射をした場合の表面がＡｌ－ rich になった場合に対しては、そのプラズモンロス量はどうなるであろうか。ＡＥＳの分析深さ内でＡｌ－ rich になるならその領域の「自由電子ガス」密度もＡｌ－ rich の密度となっていて、プラズモンロス量もバルク組成のロス量より大きい値となるはずである。また表面に局在するモードである表面プラズマモードは、表面層の電子密度に対応したプラズモンエネルギーをもつであろう。

そこで 350 eV の電子ビームを、スパッタした合金表面及びＡｌ、Ｍｇの試料に照射し、弾性散乱ピークの低エネルギー側に現れるプラズモンロスの測定を行った。

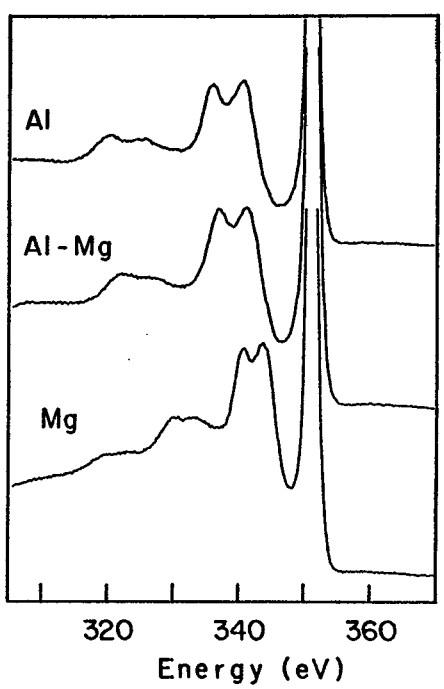


図５－１５　Ａｌ、Ｍｇ，Ａｌ－Ｍｇ(60at%) のロススペクトル（Kurokawa et al. 1989）。
Ｅｐ＝３５０ｅＶ。

表５－１　Ａｌ、Ｍｇ、Ａｌ－Ｍｇ(60at%) の表面・体積プラズモンロスの計算値及び測定値。

	測定値（ｅＶ）		計算値（ｅＶ）	
	$h\omega_p$	$h\omega_s$	$h\omega_p$	$h\omega_s$
Al	15.0±0.2	10.5±0.2	15.8	11.2
Mg	10.3±0.2	7.3±0.2	10.9	7.7
Al-Mg	14.2±0.2	9.9±0.2	13.1	9.3

まず、Ａｌ及びＭｇのプラズモンエネルギーをみると、その電子ガス密度から下式で計算した体積プラズモン振動数とその $1/\sqrt{2}$ の表面プラズモン振動数 ω_P、ω_S は実測値とよく一致していることがわかる。

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi ne^2}{m} \qquad \omega_s = \frac{1}{\sqrt{2}}\omega_p \qquad (5\text{-}5)$$

ｅ：素電荷　　ｍ：電子の質量

ｎ：電子密度　　$n = 1.8\times10^{23}\ cm^{-3}$ for Ａｌ

$n = 8.6\times10^{23}\ cm^{-3}$ for Ｍｇ

一方、イオン照射したＡｌ－Ｍｇ(60at%) 合金は、電子ガス密度が 60at% Ｍｇであるとして計算した値よりも実測値はともに大きく、Ａｌ－ rich になっていることを示している。

「電子ガス密度」がＭｇとＡｌの組成比に線型に変化しているものとして、合金のプラズモンエネルギーから組成を与えられるとすると、体積プラズモンからは Ａｌ－Ｍｇ(20at%)、表面プラズモンからはＡｌ－Ｍｇ(21at%) となり、誤差を考えれば両者の間に差異はなく、ともにＡｌ－ rich の値を与える。またＡＥＳの分析結果とほぼ一致している。

体積プラズモンの示す情報は表面からどの程度の深さのものであろうか。０．３５ｋｅＶの電子線がＡｌ中でプラズモンを励起するときの平均自由行程は約１ｎｍであるから、弾性散乱電子のうちでも比較的表面付近で散乱・損失したものがロスピークを形成している。一次電子線エネルギーを大きくすれば平均自由行程が長くなってより深い領域までの情報を与えてくれるであろうが、エネルギー掃引の関係で３ｋｅＶまでしかスペクトルが得ら

れず、その範囲内においてＡｌ－Ｍｇ(20at%) という結果は変わらなかった。

一方、表面プラズモンは体積プラズモンと同じ結果を与えているが、これはＩＳＳによる表面層の組成分析値とは一致しない。Ritchie の提案した表面プラズモンモードは表面からバルクまで一様な媒質に対して表面に存在するモードとして導かれたものであって、媒質が非一様なものに一概には適用できない。

Stern and Ferrelら(1960) は薄膜を想定した場合、表面に存在する二つの表面モード間の結合を考えた（図５－１６）。長波長領域においてこのモード間の結合によって表面プラズモンは分散曲線上で二つのモードに分離し、一つは表面モード周波数よりも高くなりもう一つは低くなる（図５－１７、Raether 1979）。その分離の大きさは表面が互いに近いほど大きくなる。このモデルは Pettitら(1975) によって実験的に検証され、ウィーンフィルターを用いた透過型電子顕微鏡で、７５ｋｅＶの電子線をＡｌ薄膜（膜厚16nm）を透過させてのエネルギー損失量と角度分布から分散曲線を求めたところの計算値とは良く一致した結果を得ている。

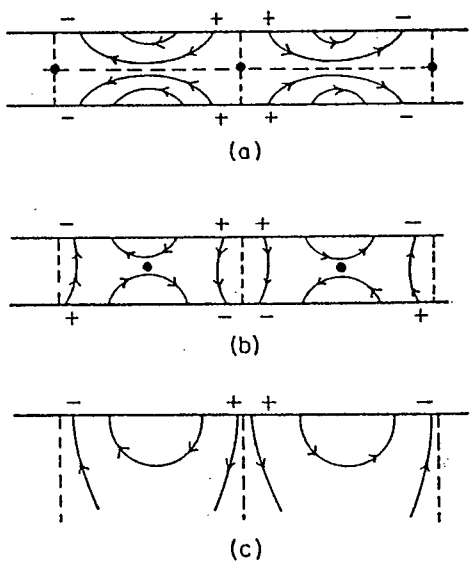


図５－１６　金属薄膜中のプラズマ振動（Stern et al. 1960）。
表面のモードが結合するとき、(a)、(b)のモードが現れる。
膜厚が十分厚いとき半無限の 独立モード(c)になる。

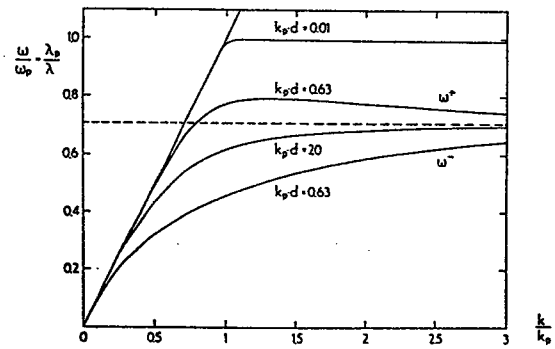


図５－１７　表面プラズモンの分散関係（Raether 1979）。
膜厚が薄いとき$\omega+$と$\omega-$に分離する。
Kpd=20は厚い膜に対応する。
Kp=2π／λp、 λp：ﾌﾟﾗｽﾞﾏ波長。

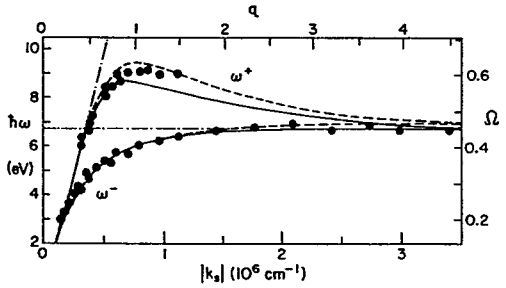


図５－１８　Ａｌ薄膜の表面プラズモン分散(Pettit 1975)。

媒質上に薄膜が形成された場合、媒質と薄膜との界面には界面のモードが存在し得る（Stern et al.1960）。その振動数はそれぞれの媒質での振動数をω_1、ω_2とすると、$\sqrt{((\omega_1^2+\omega_2^2)/2)}$である。基板上の薄膜の膜厚が薄くなると、薄膜の界面モードと表面モードが結合し、新たなモードが形成され、表面モードは影響を受ける（Pimpale 1985）。例えば、Ａｌ上に薄い酸化膜が形成された場合にその表面モードの分散曲線が膜厚によって変化することを Kloosら(1968) は観測している。その場合、膜厚が薄いほど下地の分散曲線に近くなる。

反射型のエネルギー損失観察の実験ではＡｌ、Ｍｇの表面プラズモンロスピークは酸化膜の形成にしたがってピーク強度は次第に小さくなり、かわって酸化膜の誘電率に応じたピークが出現し成長する。ここで各々のピーク位置はその出現・消滅に関係なく一定である　(Powell and Swan 1960)。

表面偏析の生じた合金表面をＡｌ－ rich な基板上に偏析層がある状態と考えるとその膜厚は極めて薄い。従って薄膜の表面モードの信号強度が非常に小さくて、下地の Ａｌ－rich な層との間に存在する界面モードが大きく現れ、薄膜の表面モードが観測を困難にしている可能性がある。もう一つは、極めて薄いために分散曲線が下地と等しくなっていて

表面層のモードが見られないという可能性もあるが、その判別はできない。理論的には、超格子多層膜の場合についてはモード解析がなされているが、表面から内部へ組成が連続的に変化しているような合金系における表面プラズモンについては、現在のところ報告はなされおらず、詳細な検討は今後の課題である。

５－７　まとめ

Ｍｇ－Ａｌ合金はイオン照射によってイオン誘起オージェ電子、電子線照射によってプラズモンロスといった評価信号が得られる。イオン誘起オージェ電子のうち固体内で生成されたものはスペクトル上で bulk-like shoulder を形成し、固体外で放出されたものは atomic-like peak となって現れ、それぞれ表面付近の組成比及びスパッター粒子比を与える。プラズモンロスは電子ガス密度を反映するので体積プラズモンロスはＡＥＳと同様の組成推定値を与えるが、表面プラズモンはＩＳＳからの結果と異なり体積プラズモンと同様の値を与えた。

第６章　表面定量分析用標準試料としてのＣｏ－Ｎｉ合金の評価

６－１　序

表面分析を行って定量的にその組成を求める場合、まずその標準となる試料を分析して、その測定精度・補正法などを吟味することが必要となる。局所分析法として広く用いられているＥＰＭＡにおいては標準試料の一つとしてＡｕ－Ｃｕ合金がしばしばこの目的に用いられてきた。そしてＸ線光電子分光法やオージェ電子分光法を対象とした標準試料が次第に望まれるようになってきた。これは利用される表面分析機器台数の増加、ユーザーの定量分析への要求などによるものである。そこで米国ではＡｕ－Ｃｕ合金のＡＥＳ用標準試料としての可能性をＡＳＴＭ　Ｅ－４２委員会でラウンドロビンサンプルとして取り上げ、検討を行なっている。これはＡｕ－Ｃｕ合金は、ＡＥＳでみる限りイオン照射でクリーニングしてもその組成はバルクと同じであるとの実験結果に基づくものである。さらにＡｕ及びＣｕはそのエネルギースペクトルがよく調べられており、エネルギー軸の標準としても使えること、またＡｕとＣｕの各オージェピークエネルギーが広範囲にわたっており、分光器の透過関数を把握したり、オージェ信号強度から組成を導く際の補正法を検討したりする点からも有用であることから、日本のオージェ定量ワーキンググループでも取り上げられた。しかしながら、表面第一層をイオン散乱分光法（ＩＳＳ）でみるとイオンスパッタリングして清浄化した表面はＡｕ富化であることが報告されており、ＡＥＳが表面数層の平均組成に対応した信号強度を与えることを考えると、ＡＥＳはたまたまバルク濃度に近い値を与えていたにすぎないということがわかってきた。また現在オージェ定量時の補正因子として背面散乱や脱出深さの因子が挙げられているが、これによる補正量は１０％程度であり、補正因子の各モデルの妥当性を検討する際はそれ以下の精度を持つ測定データが必要となる。しかし現状では測定精度の方が補正修正量よりも大きくばらついており、各種補正法の妥当性の議論のできる状況ではない。以上のことからより望ましい標準試料として　①表面からバルクまで組成の一様なものがイオンエッチングで得られること　②補正が不要であること　③各種組成のものが得られることが挙げられる。その候補としてＣｏ－Ｎｉ系が提唱された（Fujita et al. 1990）。以下でその特質及びＡＥＳとＩＳＳによる評価について述べる。

６－２　Ｃｏ－Ｎｉ合金の特質

Ｃｏ－Ｎｉ合金の状態図を示す。この系は液相線と固相線がほぼ重なり 50at% においてわずか０.３℃程度であり、理想溶体に近い。理想溶体は混合熱がゼロで体積変化もゼロ、合金生成によるエントロピーは配置エントロピーのみで記述されるとした熱力学上の仮説の系であり、実際の合金系の大部分はこの系に属することはなく、この点からＣｏ－Ｎｉは珍しい系である。またα相（ｆｃｃ）は濃度の全率にわたって固溶体をなしている。ただし、Ｃｏ側において六方最密晶（ＨＣＰ）がε相として低温において存在し二相分離する可能性もあるが、急冷によってα相が得られる。

構成元素のＣｏ、Ｎｉはともに強磁性体であり、キュリー温度はそれぞれ1121℃、361℃である。また各々の原子密度、原子量、凝集エネルギー、電気陰性度等の物理化学定数は大変似ている（表６－１）。

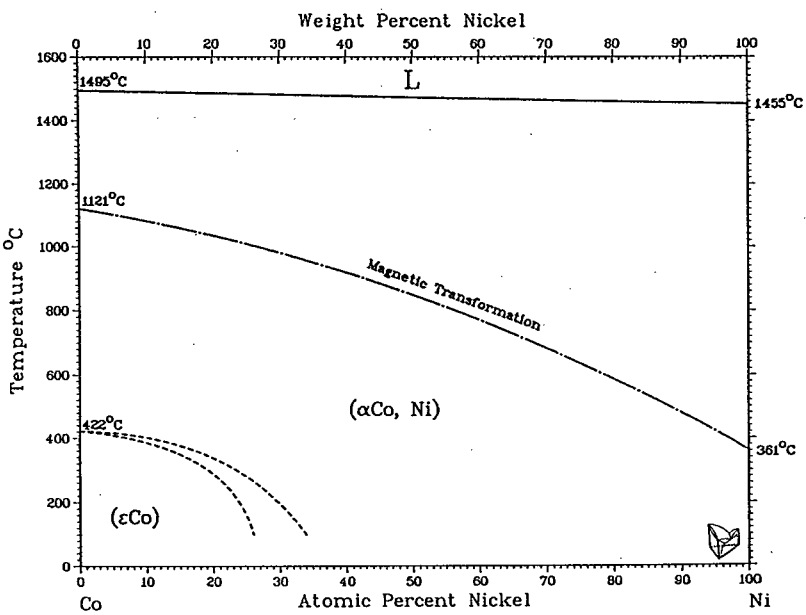


図６－１　ＣｏＮｉ合金の状態図（Massalski 1986）。

表６－１　Ｃｏ、Ｎｉの各種物理化学定数。

	Ｎｉ	Ｃｏ
原子番号	２８	２７
原子量	５８．６９	５８．９３
原子半径（Å）	１．２４５	１．２５
密度（$g\,cm^{-3}$）	８．９０	８．９０
原子密度（cm^{-3}）	9.13×10^{2}	9.09×10^{2}
凝集エネエルギー（$eV\ atom^{-1}$）	４．４３５	４．３８７

６－３　ＡＥＳでのマトリックス効果

オージェ信号強度から組成を求める場合を考える。濃度未知の試料と純金属とのオージェ信号強度比をとると、

$$\frac{I_i}{I_i^{std}} = \frac{n}{n_i^{std}}\frac{R}{R_i^{std}}\frac{\Lambda}{\Lambda_i^{std}}C_i \qquad (6\text{-}1)$$

ここでC_iは求めるべき元素ｉの表面濃度であり、ｎは試料の原子密度、Ｒは背面散乱因子、Λは脱出深さである。ここで、

$$K_i \equiv \left(\frac{n}{n_i^{std}}\frac{R}{R_i^{std}}\frac{\Lambda}{\Lambda_i^{std}}\right)^{-1} \qquad (6\text{-}2)$$

なる量を定義すると、このＫは、単に信号強度を純試料に対して規格化した値が表面の組成からどれだけずれているかという補正量を与え、濃度C_iに依存したマトリックスの効果を表す。この値がＫ＝１に近いほど補正の不要な標準試料に近くなり、実験測定での扱いは容易になる。そこでＣｏ－Ｎｉ合金についてこのマトリックス因子を求めてみる。

まず原子密度であるが、表６－１からＣｏ、Ｎｉの元素の密度は０．４％程度しか違わない。また理想溶体であるから各純金属の原子密度の一次結合で表わされるので、合金と純試料の密度比はほぼ１で補正項には寄与しない。

次に背面散乱係数であるが、Ding(1987) らのモンテカルロ法によって得られたユニバーサルな関数を挙げると、

$$R(Z,U) = 0.999U^{B(Z)} + 0.221(Z - 25.66)^{0.143} \qquad (6\text{-}3)$$

$$B(Z) = 3.879Z^{0.011} - 3.884 \qquad (6\text{-}4)$$

（Ｅｐ＝５ｋｅＶ、４５°入射）

ここで、Ｚは平均原子番号で、Ｎｉバルク濃度C_{Ni}の重み平均で与えるものとする。

$$Z(C_{Ni}) = C_{Ni}Z_{Ni} + (1 - C_{Ni})Z_{Co} \qquad (6\text{-}5)$$

Ｕはオーバーボルテージ比で、入射エネルギーE_pに対するイオン化エネルギーE_cの比で与えて、

$$U = \frac{E_P}{E_C} \qquad (6\text{-}6)$$

である。この関数を用いて係数を求めるのに必要なパラメータはＵとＺ、C_{Ni}であり、この値を与えた場合の係数を表６－２にまとめた。

表６－２　各種濃度の合金に対する背面散乱係数。

	Ｎｉ　ＬＭＭ E_b＝８５５ｅＶ	Ｃｏ　ＬＭＭ E_b＝７７９ｅＶ
Ｎｉ	１．５２８	（１．５４５）
Ｎｉ－Ｃｏ（25at%）	１．５２３	１．５４０
Ｎｉ－Ｃｏ（50at%）	１．５１８	１．５３５
Ｎｉ－Ｃｏ（75at%）	１．５１２	１．５２９
Ｃｏ	（１．５０６）	１．５２２

これより背面散乱の値は、合金と純試料の間で最大でも１％程度であまり差異がなく、背面散乱のマトリックス効果への寄与は小さいといえる。

脱出深さは本来検出器の検出立体角に依存したものであり、装置固有のものである。その代用として減衰距離を多数のデータからユニバーサルなものとして与えた Seah-Dench (1979) やそれの見直しによる Tokutaka らの経験式(1985)などがある。もう一つは非弾性

散乱距離で代用するもので、最近 Tanumaら(1988) は実験的に求められた光学定数から複素誘電関数を求め、ＩＭＦＰを計算した。この値は用いた光学実験データのばらつきが減衰距離の測定データよりも小さく信頼できるものとされている。彼らの計算式による値を表６－３に示す。

表６－３　ＮｉとＣｏの非弾性散乱平均自由行程。

	Ｎｉ　ＬＭＭ ８４９ｅＶ （ｎｍ）	Ｃｏ　ＬＭＭ ７７１ｅＶ （ｎｍ）
Ｎｉ Ｃｏ	１．３２ １．３１	１．２３ １．２２

合金中でのＩＭＦＰを、

$$\lambda^{-1} = C_{Ni}\lambda_{Ni}^{-1} + (1 - C_{Ni})\lambda_{Co}^{-1} \qquad (6\text{-}7)$$

と近似すると、ＩＭＦＰは合金と純試料とで大差はなく１％未満となる。

以上３つの要因をマトリックス効果として取り上げたが、この他にも結晶の方位効果や環境による化学効果などがあるが、適切な予測モデルがないので実際に測定して求める必要があるが、ここでは取り挙げない。最終的なマトリックス因子の結果を表６－４に挙げる。

表６－４　各種合金組成に対するマトリクス因子の値。

	ＫＮｉ	ＫＣｏ
Ｎｉ－Ｃｏ（25at%） Ｎｉ－Ｃｏ（50at%） Ｎｉ－Ｃｏ（75at%）	１．００７ １．０１３ １．０２０	０．９７９ ０．９８５ ０．９９３

表６－４のようにＫ因子は完全に１とはならないが、他の合金系と比べれば最大のずれが２％程度であるというのは実に小さく、実験データの精度からいってマトリックス補正の必要のない標準試料という要請を十分に満たしている。

6－4　表面偏析の予測

では表面偏析を起こす可能性はあるのだろうか。Ｃｏ－Ｎｉ合金は全率固溶体でしかも理想溶体に近いので、古典的な表面偏析予測モデルを使って検討を行える。まず、正則溶液近似のもとでのボンド切断モデル（表面偏析熱を表面相及びバルク相での原子間の結合エネルギー差から求める方法）と弾性歪モデル（溶媒原子と溶質原子の大きさの違いからくる格子の歪つまり弾性歪を表面偏析のエネルギー源とみなす方法）とを組み合わせたWynblatt-Ku(1977) の表面偏析熱表式は、(6-8)式である。

$$Q=(\sigma_A-\sigma_B)a+\frac{2\Delta H}{Zx_A^bx_B^b}\{Z_l(x_A^b-x_B^b)+Z_v(x_A^b-\frac{1}{2})\}-\frac{24\pi GKr_Ar_B(r_A-r_B)^2}{3Kr_A+4Gr_B} \qquad (6\text{-}8)$$

ここでσは原子の表面張力、ａは原子一個あたりの表面積、ΔＨは混合熱、ｚは最近接原子数、z_l，z_vは層内・層間の結合の数、Ｋは溶質原子Ａの弾性係数、Ｇは溶媒原子Ｂのせん断弾性係数、r_A，r_Bは溶媒・溶質の原子半径である。

Ｑ＝０のとき表面偏析は起こらず、Ｑ≠０のときその符号の正負により溶媒または溶質原子が表面偏析することを表している。まず第一項は表面エネルギーの差の項である。表面エネルギーは昇華エネルギーH_sで表わせるが、Ｎｉ、Ｃｕの昇華熱は０．４％の差しかなく、表面エネルギーの差による項は無視できる。合金を形成する際の生成熱がこの合金系ではゼロであることから、第二項の混合によるエネルギーはゼロとなって全く寄与しない。第三項の原子の大きさの差による弾性歪の項は両者の原子半径が一致し、この項もゼロとなる。よってＱ＝０となっていずれの原子も表面偏析を起こさない。

Abrahamら(1978) による二体ポテンシャル計算による表面偏析熱の予測法ではパラメータとして結合エネルギー比ε*と原子半径比σ*を与えれば結果が得られる。Ｎｉ－Ｃｏ系の場合は、（ε*，σ*）＝（１．０，１．０）となり、表面偏析曲線　（（ε*，σ*）平面でこの曲線よりも上だと溶質の偏析、下だと溶媒の偏析を意味する）上にあり、表面偏析は起こらない。

Yamauchi(1985) による電子密度汎関数を用いた表面偏析予測法は、構成元素の Wigner-Seitz 半径が大きい方が偏析するというモデルであるが、この合金系の場合原子半径や価

数を考慮すると、Wigner-Seitz 半径はほぼ等しくなり表面偏析は起こり難い。

原子埋め込み法（Embedded Atom Method）は、結合エネルギーや弾性定数、欠陥生成エネルギーといった特性が求められ、Ｃｕ－Ｎｉ系では熱平衡表面偏析の組成分布が Foils らによって求められている。Ｃｕ－Ｎｉ系は正則溶液近似が成り立つが理想溶体に近く、シミュレーションではより扱いやすいはずである。Underhill(1988) はＥＡＭを用いたモンテカルロ法でＣｏ－Ｎｉ合金の〈１１１〉面の組成分布を求めた。その結果、表面層は大幅なＮｉ富化（７０～９０％）が起こるという結果を報告している。

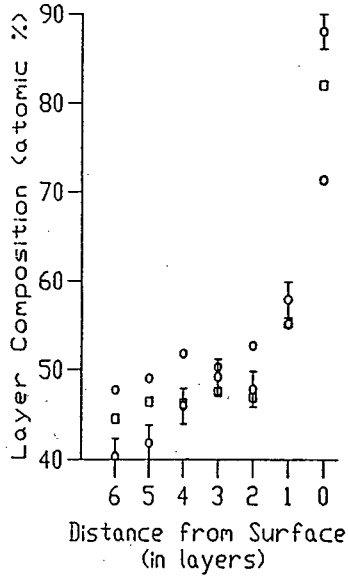


図６－２　Ｃｏ－Ｎｉ合金の＜１１１＞面の深さ方向のＮｉ濃度分布（Underhill 1988）。
温度は 800K（Φ）、1000K（□）、1600K（○）である。

その他では Chelikowsky(1984) や Mukherjeeら(1987) が束縛電子モデルでＣｏの偏析を予測している。しかしながら、彼らはＥＡＭや束縛電子モデルでは考慮していない磁化エネルギーの寄与が無視できないほど大きいのではないかと示唆おり、今後定量的な評価が待たれている。

６－５　ＡＥＳによる評価

実験による熱平衡表面偏析の観測は Hajcsar(1987) らが行なっている。彼らは 853Kに

加熱した試料のＭＶＶオージェスペクトルから組成分析を行っており、組成が５６％Ｎｉから６２％Ｎｉに変わったことからＮｉの表面偏析を報告している。また３ｋｅＶのＡｒでスパッタした表面をオージェ定量分析したところ、組成の全域にわたりＣｏ－ rich になっており、その量は３～４％であること、この値は高エネルギーのオージェ信号を使っても同様の結果を与えていることを述べている。一方で Tanaka(1983) らは高エネルギーのオージェ微分スペクトルを用いて、スパッタした表面組成はバルクと全く同じであることをスペクトル合成法で示している。両者の実験においてスペクトルの再現性はともに１％以内におさまっており、またスペクトル合成法でスペクトルの全域にわたる重ね合わせをして組成を求めているので測定変動による誤差は小さく、いずれが妥当であるかの判断は難しい。そこで標準試料としての妥当性検証のためには、この追試が必要となる。

６－５－１ ＥＮ（Ｅ）スペクトル

測定にはオージェマイクロプローブＪＡＭＰ－３を使用した。試料は 23.7、50.4 at% Ｃｏ－Ｎｉ合金、及び 99.99% のＣｏ、Ｎｉバルク標準試料である。これらの試料は圧延を繰り返して、そのグレインサイズが十分小さな（～１０μｍ）ものとなっている。表面はサンドペーパー及びアルミナ研磨剤により鏡面に仕上げた。試料表面の予備清浄化は２ｋｅＶＡｒイオンにより行った。試料室内は9×10^{-9}Ｔｏｒｒであるが、測定中の残留ガス成分の吸着を防ぐために１ｋｅＶのAr^{+}によるエッチングを続けた。このイオンビームによる励起電子は電子励起によるものよりもはるかに少なく、測定上の支障にはならない。一次電子ビーム加速エネルギーは５ｋｅＶ、入射角は４５°であり、分析領域は３０×３０μm^2角を走査している。

分析器のＣＭＡはその焦点位置（分析位置）に試料を設定することが重要で、試料の厚さが試料間で異なる場合はマニュピレーターによる補正が必要である。ＣＭＡの分析中心点からのずれはスペクトル上でのピークのシフトや強度の低下（中心から１００μｍずれると数％の低下）となって現れるからである。また高精度のデータを要する場合には、特に面の傾きにも留意しておく必要があり、１°の傾きの差は強度で２～５％程度の差となって現れる。

図６－３はＣｏ－Ｎｉ合金及びＮｉ、Ｃｏ各純金属標準試料のＥＮ（Ｅ）スペクトルで

ある。低エネルギー側にＭＶＶ、高エネルギー側にＬＭＭのピークが観測される。合金の各スペクトルはＮｉ、Ｃｏ標準試料のスペクトル間に位置している。それぞれの試料において、分析点を変えて強度をみたところ数％のばらつきが認められた。このばらつきの主な原因は、特にＮｉ標準試料では結晶による面効果であり、そのグレインは二次電子像でも確認される。

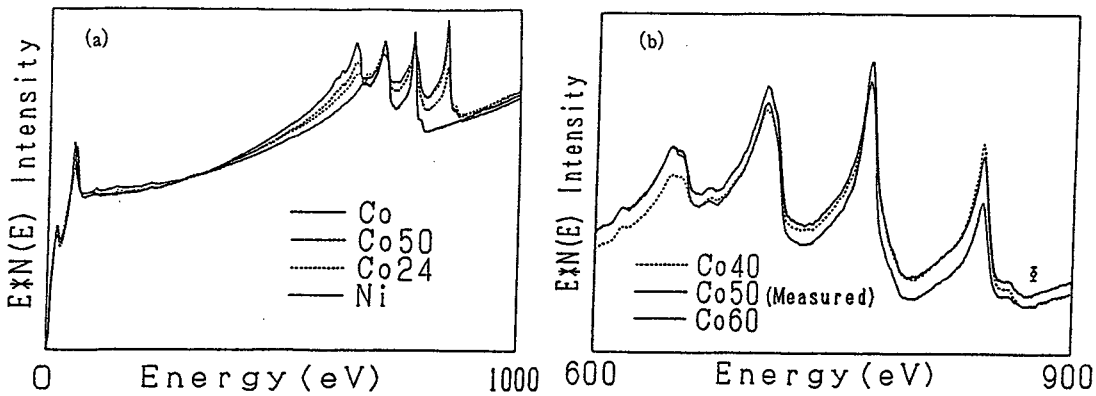


図６－３　（ａ）Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｏ（23.7at%）－Ｎｉ合金、Ｃｏ（50.4at%）－Ｎｉ合金のＥＮ（Ｅ）スペクトル。（ｂ）Ｃｏ（50at%）－Ｎｉ合金の測定スペクトルとＣｏ、Ｎｉからの合成スペクトル（Ｃｏ４０％とＣｏ６０％）。
誤差表示は分析点を変えた場合の強度差。

オージェスペクトルから合金の表面化学組成を推定するとき、オージェ信号強度をどう定義するかでいくつかの方法があるが、それはつまるところバックグラウンドの寄与をスペクトルからいかに正確に差し引くかにかかっており、今のところ明確な方法はなく議論の余地が残されている。

ここでは単にピーク強度として高エネルギー側から外挿したバックグラウンドからのピーク高を用いることにする。マトリックス効果はないので、単に標準試料に対するピーク強度比をとればそれが推定組成値を与える。ピークは、高エネルギー側に現れる４本のＬＭＭピークのうちピークの重なりがなくかつバックグラウンドの影響の少ない８５０ｅＶのＮｉＬＭＭピークである。その結果を表６－５に示す。

表６－５　各合金のＮｉ（８５０ｅＶ）のオージェ信号の純試料に対する強度比。

	Ｎｉ	Ｎｉ－Ｃｏ（23at%）	Ｎｉ－Ｃｏ（50at%）
ピーク強度比	１．００	０．７９	０．５２

２つの標準試料のスペクトルから求めた合成スペクトルと合金からの実測スペクトルをフィッティングさせることによって組成を決定することは可能であろうか。Ａｕ－Ｃｕ合金においては低エネルギー領域のスペクトルを用いた場合バルク組成の数％内でよい一致を示す。図６－３（ｂ）はＣｏ－Ｎｉ合金の実測スペクトル（バルク組成Ｃｏ（50.4at%））と合成スペクトルＣｏ（40、60at% Ｃｏ）である。実測スペクトルは２つの合成スペクトルの中間の位置にあって、この方法で組成を評価することはできそうである。ＥＮ（Ｅ）によるスペクトルフィッティングはオージェ信号強度のみならずバックグラウンドも含めたフィッティングである。Ｃｏ－Ｎｉ系の場合オージェ信号強度はマトリックス効果がないため、合金中の組成比に比例したオージェ信号強度（ピーク高、ピーク面積）となり、またバックグラウンドは弾性散乱や非弾性散乱断面積が組成の線形結合であるとすれば、やはり組成比に比例したバックグラウンドを形成することになり、スペクトルフィッティングによって組成比が得られるはずである。ただ、測定スペクトルでは全体的にバックグラウンドが傾いているようで、この補正を施せばよりよいピークのフィッティングができるものと思われるが、バックグラウンドの形成は電子の非弾性散乱とその移送にかかっており、シングルピークにおいてさえ決定的なバックグラウンドの評価法はなく、この場合のように４連のピークがある場合は高エネルギー側のピークからその下のバックグラウンドを消していく方法等が提唱されている程度である。

測定においては、誤差表示に示してあるように試料面の分析位置によって強度にばらつきが生た。これは主として試料の結晶面効果によるものであり、試料の作製には多結晶の各粒径が十分小さくなるような注意が必要であろう。また表面の荒れや試料面への電子線の入射角の微少な差も少なからず影響を与えるので十分に留意しておく必要がある。ＥＮ（Ｅ）では信号の絶対強度が得られるので、ビーム電流の変動等の外乱をモニターできる利点があるのが微分型スペクトルにはない特徴であり、また数値微分すればいつでも微分スペクトルが得られるので、定量分析へのスペクトル解析（バックグラウンド評価、ピークフィッティング等）には有利である。

６－５－２　ｄＮ／ｄＥスペクトル

図６－４（ａ）に合金及び標準試料の微分スペクトルを示す。また図６－４（ｂ）にＣｏ（50.4at%）の実測スペクトルとＣｏ（50at%）の合成スペクトルを示す。これら２つのスペクトルは非常によい一致をしている。微分モードの合成スペクトルの比較による表面組成決定法は、Goto と Grant(1979) によってＣｕ－Ｎｉ系の２つの低エネルギー側オージェピークを用いることで始まった。Ｃｏ－Ｎｉ系はＣｏ、Ｎｉのそれぞれの３つのピークが重なって４つのピークとしてスペクトル上に現れ、定量分析にはこの方法がよい。合成スペクトルとの比較法は、組成比だけでなくスペクトルの形についての情報も得られ、従来の peak-to-peak 強度測定法のような最大・最小の２点のみのデータを用いるのではなく、ピーク領域のデータに対してフィッティングを行うので精度は大幅に向上する。

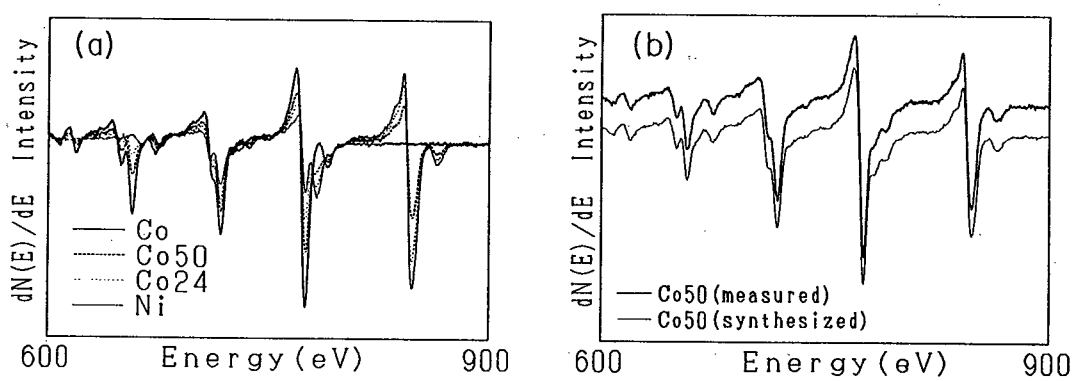


図６－４　（ａ）Ｃｏ、ＮｉとＣｏ－Ｎｉ合金（Ｃｏ50.4at%、23.7at%）のｄＮ（Ｅ）／ｄＥスペクトル。
（ｂ）測定スペクトル（Ｃｏ50at%）と合成スペクトルの比較。

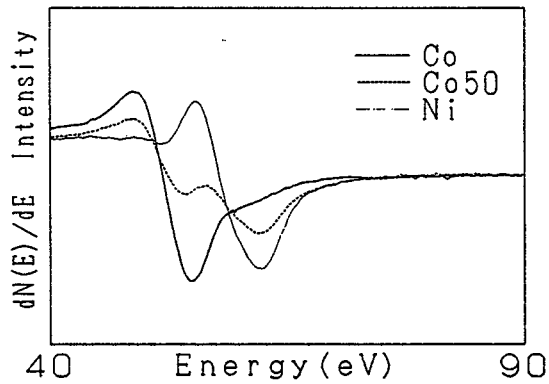


図６－５　Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｏ－Ｎｉ（50at%）合金の低エネルギーの
ｄＮ／ｄＥオージェスペクトル。

低エネルギー側のＭＶＶオージェピークについても微分モードによるスペクトルによって 50.4at% Ｃｏ表面組成を評価した。このスペクトルはＣｏとＮｉのピークが隣接して一部重なっている。ピーク強度比をとると、

$$C_{Co} = \frac{\left(\frac{I_{Co}}{I_{Co}^{std}}\right)}{\left(\frac{I_{Co}}{I_{Co}^{std}}\right) + \left(\frac{I_{Ni}}{I_{Ni}^{std}}\right)} = 0.58 \qquad (6\text{-}9)$$

となるが、この結果はピークの重なりのための誤差が入っている。一方スペクトル合成法では、

$$C_{Co} = (50 \pm 5)\ \% \qquad (6\text{-}10)$$

という値が与えられる。ここで誤差５％の値はスペクトルのノイズからくる量ではない。これはデータの再現性に基づくばらつきで、個々のスペクトルのＳ／Ｎが十分によくとも、その結果がサンプルの分析点の位置やホルダー上の試料の位置、異なる測定時においてばらつくことを示している。この原因として試料のグレインの存在といった試料の問題や強力な対物磁場レンズからの磁束のもれと強磁性体の試料との間で形成される磁場によっての電子の軌道の歪などがあると思われるが現状では明確になっていないため、静電レンズを使ったシステムや試料周りの磁場のシールド等で１つずつ原因をつぶしていかねばならず、今後の展開が待たれる。

６－６　ＩＳＳによる評価

Ｃｏ－Ｎｉ系はオージェ分析ではその組成にイオン照射の効果はみられなかった。では、より表面敏感な分析法でみた場合はどうであろうか。Ａｕ－Ｃｕ系ではＡＥＳでは組成の変化はみられなかったが、ＩＳＳでは表面はＡｕ－ rich となっていた。このようなことがＣｏ－Ｎｉ系でも起きてはいないのだろうか。

信号の脱出深さの変化を利用した分析手法にＡＲＸＰＳ（角度分解型Ｘ線光電子分光法）がある。電子励起オージェ電子スペクトルに比較して後方散乱電子によるバックグラウンドが少ないため信号量の同定がしやすいという利点がある。Tanaka (1989) はＡｕ－Ｃｕ系について実験を行い、表面から深い領域ではバルク濃度と同じ分布であるが浅い領域（０.２～０.４ｎｍ）にはＡｕ欠乏層があることを示唆している。

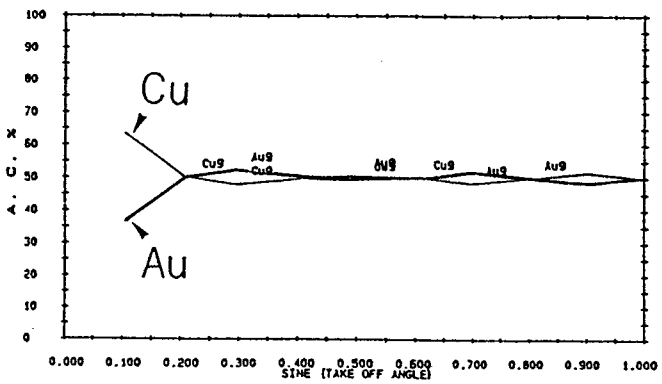


図６－６　ＡＲＸＰＳによるＡｕ－Ｃｕ合金の各元素の濃度分布（Tanaka 1989）。

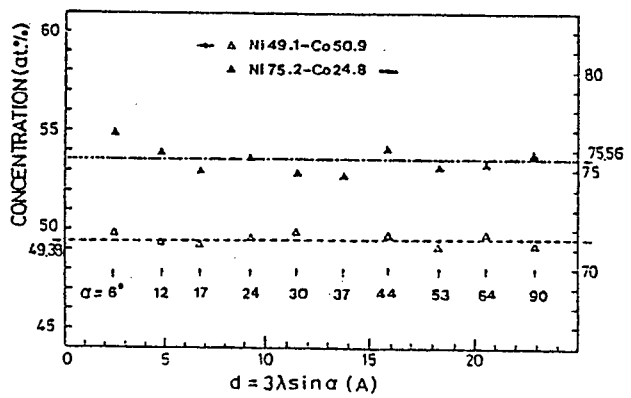


図６－７　Ｎｉ－Ｃｏ（51at%）とＮｉ－Ｃｏ（25at%）のＡＲＸＰＳによる組成分布（Fujita et al. 1990）。

一方、Ｃｏ－Ｎｉ系について Fujitaら(1990) が ＡＲＸＰＳ で Ｎｉ－Ｃｏ（51at%）、Ｎｉ－Ｃｏ（25at%）の測定を行っており、各種脱出深さからの測定結果には組成の変化はみられず一様であり、分析値はバルクの値とよい一致を示している。

このようにＡＲＸＰＳによって深い領域から表面数層までは組成が一様であることが得られているが、表面層における組成は信号強度の低下によって得ることはできない。そこでＩＳＳによる組成評価が必要となる。

用いた装置はデュオプラズマ型のイオン銃を備えたもので、散乱角は１３５°になるようにセクターが設置されている。この装置は本来ＳＩＭＳ用のものであり、セクター後部に質量分析器があって試料の表面の清浄化時のモニターとして用いた。ＳＩＭＳとＩＳＳの切り替えは検出器の移動によって行える。ビーム径はクリーニング時は３ｍｍφ、測定時には１ｍｍφである。

表６－６　ＣｏおよびＮｉの同位体存在比。

質量数	58	59	60	61	62	63	64
Co		100					
Ni	68.3		26.1	1.13	3.59		0.90

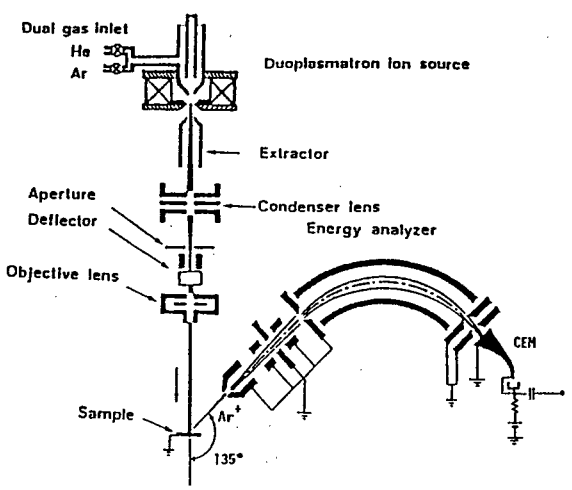


図６－８　ＳＩＭＳ－ＩＳＳ用分析装置。ＳＩＭＳモード時は図では省略しているが、エネルギー分析器の後部の質量分析器が作動する。

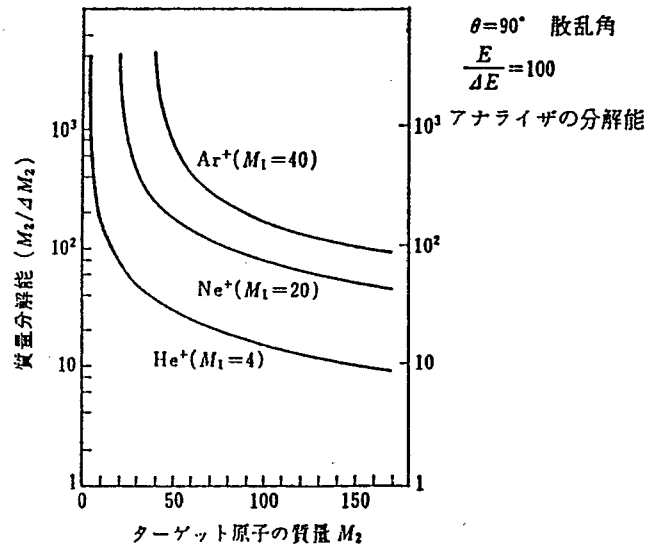


図６－９　標的原子の質量に対する各種イオンビームでの質量分解能。

Ｃｏ－Ｎｉ合金のＩＳＳにおいて必要なのは質量分解能である。表６－６のように、ＣｏとＮｉは質量数が隣接しており、完全なピーク分離は不可能としても十分な分解能は分析の上で必要である。

エネルギーＥ₀、質量Ｍのイオンが質量ｍの静止している標的原子と衝突し、散乱角θとなる場合の運動エネルギーＥは二体弾性衝突を考えると、

$$\frac{E}{E_0}=\frac{\left[\cos\theta+\sqrt{(\frac{m}{M})^2-\sin^2\theta}\right]^2}{(1+\frac{m}{M})^2} \qquad (6\text{-}11)$$

であり、これより質量分解能Ｍ／ΔＭは、

$$\frac{M}{\Delta M}=\frac{E}{\Delta E}\,\frac{2}{1+\frac{M}{m}}\,\frac{\frac{m}{M}+\sin^2\theta-\cos\theta\sqrt{(\frac{m}{M})^2-\sin^2\theta}}{\frac{m}{M}-\sin^2\theta+\cos\theta\sqrt{(\frac{m}{M})^2-\sin^2\theta}} \qquad (6\text{-}12)$$

ここでＥ／ΔＥは分析器のエネルギー分解能である。質量分解能は標的原子の質量に照射イオンの質量が近いほど大きくなる。実験で得られる分解能は計算で得られるものよりも実際には小さい。それは非弾性散乱や多重散乱によって散乱イオンのエネルギー巾が広げられるためで、照射エネルギーやイオン種によって大きく変わる。本実験ではＡｒ⁺を用いて分解能向上を目指した。

Ｃｏ－Ｎｉ合金はオージェ分析のときのものと全く同じものであり、Ｃｏ 50.4at% である。この試料をアルミナで鏡面研磨後、分析装置内に導入した。そのスペクトルを図６－１０、図６－１１に示す。ビームのエネルギーは７.５ｋｅＶ、５ｋｅＶで行い、散乱イオン強度の中性化による影響の有無を試みた。

Ｎｉの同位体Ni_{58}、Ni_{60}はよく分離されており、Co_{59}はＮｉの同位体ピーク間の位置に現れている。Ｎｉの同位体比はNi_{58}：Ni_{60}＝６８：２６であるが、高エネルギー側におけるNi_{60}の方が相対的に大きくなっている。これは分析器のエネルギー窓の広がりや検出器感度のエネルギー依存性が大きく効いていることによる。

合金の場合、Ｎｉの同位体ピークにＣｏのピークが重なって明確には分離されていない。そこで組成の推定にあたっては、純金属のスペクトルの線型和による合成スペクトルとの比較により、合金表面の組成の評価を行った。

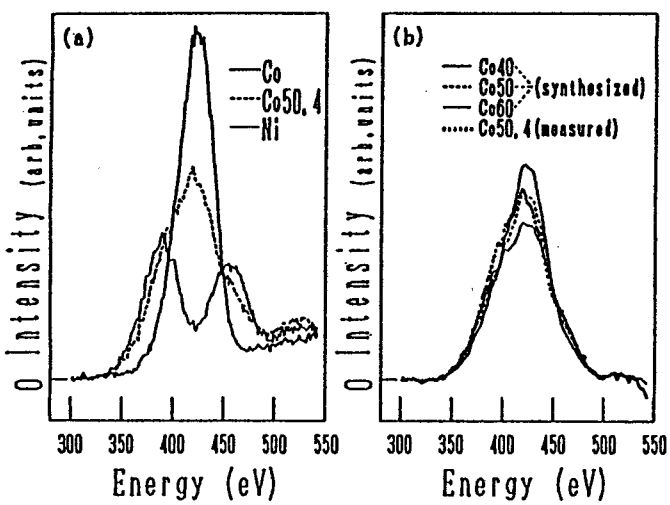


図６－１０　（ａ）Ａｒ⁺７.５ｋｅＶでのＣｏ、Ｎｉ、Ｃｏ（50.4at%）－Ｎｉ合金のＩＳＳスペクトル，（ｂ）測定合金スペクトルと合成スペクトル（Ｃｏ 40at%、Ｃｏ 50at%、Ｃｏ 60at%）．

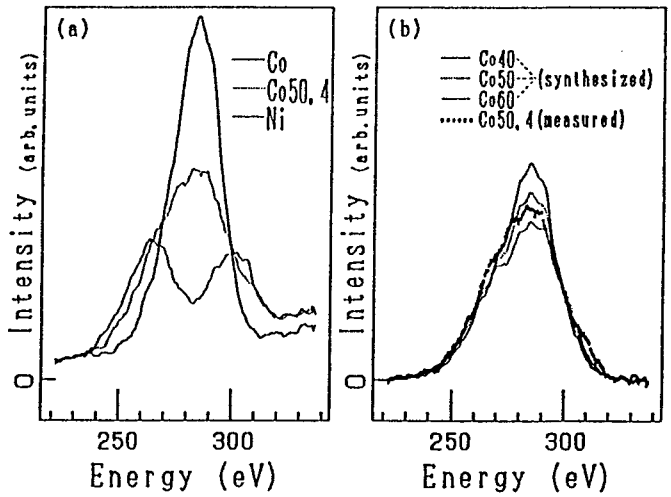


図６－１１　（ａ）Ａｒ⁺５ｋｅＶでのＣｏ、Ｎｉ、Ｃｏ（50.4at%）－Ｎｉ合金のＩＳＳスペクトル。（ｂ）測定合金スペクトルと合成スペクトル（Ｃｏ 40at%、Ｃｏ 50at%、Ｃｏ 60at%）。

図（ｂ）はその合成スペクトルと測定スペクトルである。ここで、測定データの各ピークは緩やかなバックグラウンドに畳重しているものとして、これを差し引いて合成を行っている。各図より測定スペクトルはＣｏ 50at% のものに近いといえる。５ｋｅＶ、７.５ｋｅＶのいずれの場合も同様の結果を与えていることから、組成推定に対する中性化確率の影響はあまりないものと考える。中性化確率の効果を確かめるには試料の傾斜によって信号取り出し角を変えて実験を行うことも必要であるが、現有の装置ではセクター型分光器のため検出立体角が小さく、また低速の散乱粒子に対する検出器の感度の低さのために十分な信号強度が得られなかった。精度を上げるにはより明るい分析器による検証が必要である。

表面偏析の予測については Chelikowskyら(1984) が行っているが、強磁性体の合金に対する予測は磁性のエネルギーを見積っていないため未知の部分があると述べている。磁性エネルギーの表面偏析への影響があれば、表面組成から求めたアレニウスプロットにキュリー温度の前後で変曲点が現れるであろうが、その測定時にＡｒ５ｋｅＶといったＩＳＳではスパッタリングによって熱平衡状態の表面を破壊してしまうため観測されないかもしれない。いずれにせよ、本研究からみる限りこのＣｏ－Ｎｉ合金はイオン照射によるクリーニング後でも表面層まで組成の一様な合金とみなすことができ、表面分析用の標準試料として適していると思われる。

第７章　イオン誘起表面偏析のシミュレーション

７－１　序

Ｃｕ－Ｎｉ合金はコンスタンタン等の実用合金材料として知られるものでもあり、イオン照射による表面組成の実験観測も Tarng と Whener (1971) に始まって以来数多くなされてきた。この系はＡｒイオンを照射するにつれて表面組成が次第にＮｉ－ rich となることがＡＥＳで観測されている（Shimizu H.et al. 1973）。この表面組成の変化は当初スパッタリング収率の差に起因するものとして解釈されていた。この結果は組成の変化した層（変質層）は表面第一層のみであるとの仮定にたったモデルであった。しかしながら、オージェ電子の脱出深さを考慮して深さ方向の濃度分布を推定すると、変質層は表面第一層のみでなく数～十数層程度まで及ぶことが明らかとなった（Saeki et al. 1978）。しかもこの変質層は濃度が深さ方向に単調に変化しているのではなく、表面第一層はＣｕ濃度がバルク濃度と等しいかあるいはＣｕ－rich であることが、表面敏感なＩＳＳ（Okutan et al. 1980、Schwartzfager et al. 1981）から示された。このＩＳＳとＡＥＳの結果からイオンを十分に照射して変質層のプロファイルが一定になったときの分布形状は図７－１のような Dip型の形状であろうと考えられている。

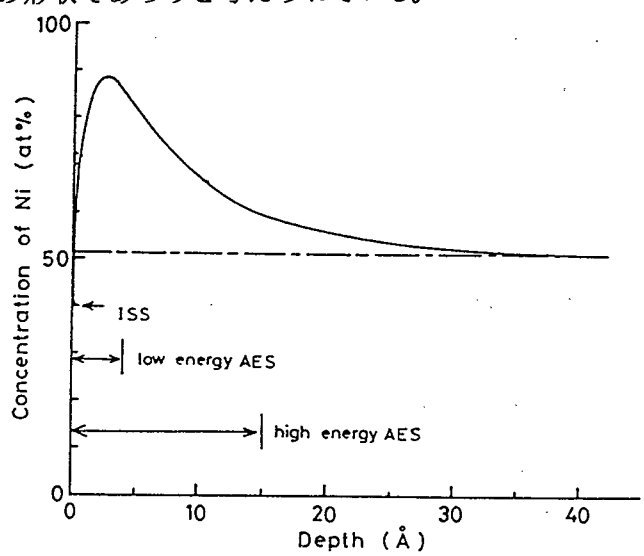


図７－１　ＩＳＳとＡＥＳから推定した濃度分布（Okutani 1980）。

このような変質層の形状を決定する要因として現在考えられているのは、まず表面数層内で強く影響している照射誘起表面偏析、それからイオン入射飛程の深さ程度内で生成された格子間原子や空孔による原子の移動すなわち照射誘起拡散、そして衝突カスケードの表面到達によるスパッタリング、以上の三者である。そしてこれらのバランスで dip 形状が定まっている。

温度が上昇すると三者のうちで特に照射誘起拡散の効果が増大する。Shikataら(1980)は試料の温度を変えてイオン照射を行い、ＡＥＳで測定している。表面付近の濃度平均をとるとあまり変化はないが、深層までの濃度平均は温度上昇とともにＣｕ－ rich となっていく。このことから、照射誘起拡散の効果が高温ほど大きく現れスパッタリングの力を上回って濃度分布を支配的に定めること、また変質層の大きさも拡散力の増大に伴って増加されることがわかる。

一方、表面偏析の効果にも温度依存性があり、表面濃度をＩＳＳでみると高温ほどＣｕ濃度が増大している（Lam et al. 1985）。

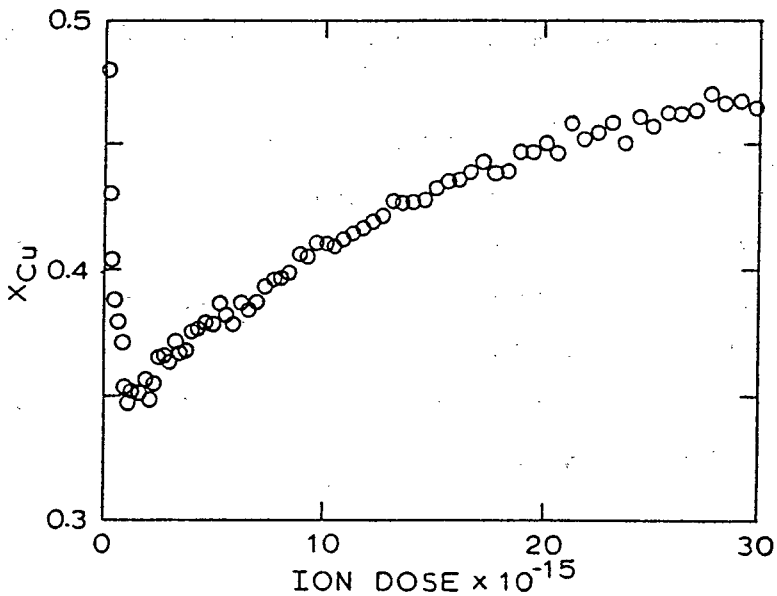


図７－２　Ｎｅ$^{+}$ 2keV を 200℃ 下で照射した後のＣｕ－Ｎｉ（50at%）合金の深さ分布（Schwartzfager et al. 1980）。横軸は深さに対応し、12nm にあたる。

以上のように深さ方向の組成分布を知ることは組成構成の三要素間の関係を把握する上で重要ではあるが、組成分布を広範囲にわたって正確に得る方法はない。現状ではＩＳＳ

やＡＥＳの分析深さの違いを利用して分布の推定を行う方法と、定常になるまでイオン照射した試料を冷却してゆっくりスパッタしながら分布を得る二通りの方法が主流である。後者のイオンエッチングによって得られた深さ分布の一例を図７－２に示す。この方法ではイオンエッチングによる組成分布の破壊は避けられず、特に変質層の表面付近の急峻な組成分布を正確に測定できるかどうかには問題が残るが、オージェ電子の脱出深さよりも深い部分の組成も得られるため照射誘起拡散係数を濃度勾配から得ることができるという利点がある。

ところで、現在までに試みられているのはイオン照射を十分行って表面が定常状態に達した状態下での実験とその解析である。初期状態から定常状態に到るまでの表面層下における組成分布の動的な変化については観測が未だなされておらず、また理論的な取扱いも見られない。特に後者についてはイオン照射に伴う組成変化を考慮した系統的なスパッタリングの研究が不可欠であり、この Kinetic Process に基づく各時点での表面偏析、照射誘起拡散を組み込んだ取扱いを行わねばならない。イオン照射下における合金表面の変化を把握するには、このような初期状態に置けるイオン照射に伴う表面組成の動的変化についての理解が必須のものとなる。

本章で用いる計算機シミュレーションに基づくアプローチは、このような動的過程についての初めての試みである。計算機シミュレーションはイオンビーム入射角、エネルギー、イオン種、電流密度といった条件を任意に設定できる。特に標的の濃度分布も初期条件として入力できるので表面まで一様な濃度分布をもつ仮想試料の設定ができ、この試料の定常に到るまでの濃度分布の動的な変化をとらえることができる。そして得られた分布からそれに対応したＩＳＳ、ＡＥＳの信号強度をも計算でき、実験データとの対照も可能であり、新たな進展を招くものと考えられる。

７－２　シミュレーションモデル

このシミュレーションコードは３つの部分からなる。まずは衝突カスケードによるミキシングの部分で二体散乱模型に基づく運動エネルギー伝搬を求めて、入射イオンによるミキシングやスパッタリングを表現する。次に、照射誘起表面偏析によって表面１、２層間の再分布を導入し、さらにより深層においては照射誘起拡散効果による再分布を導入する。

1）　まずミキシングの部分であるが、個々の粒子の衝突は独立であるとし、１つの弾性散乱と次の弾性散乱の間は粒子は直進し、その間に非弾性散乱によって速度を落とすようなモデルを考える。標的の固体はアモルファスあるいは粒の十分小さな多結晶を想定して、原子はランダムに配置しているものとする。固体に入射したイオンは原子内電子との相互作用による非弾性散乱を受けてエネルギーを失いつつ、固体内原子と核による弾性散乱を繰り返す。入射粒子がエネルギーを失う要因は低速では後者の弾性散乱のエネルギー伝播によるものが大きい。運動エネルギーの伝搬を受けた原子はそのエネルギーが変位エネルギーよりも大きいと、束縛エネルギーを失ってそのサイトからたたき出される。そしてその粒子が更なる衝突を引き起こして衝突のカスケードが形成される。カスケードは、運動エネルギーがあるしきい値エネルギーよりも小さくなるまで続く。このカスケードが表面近傍にまで達したとき、原子の運動エネルギーが表面バリアーのポテンシャルよりも大きいと原子は表面から離脱する。この表面バリアーはスパッタ粒子の角度分布やイールドを決めるものであり、ここでは平面モデルを用いて粒子の表面に対する垂直方向速度成分があるしきい値を越えている場合にはスパッタ粒子となるモデルを取り入れた（図７－３）。

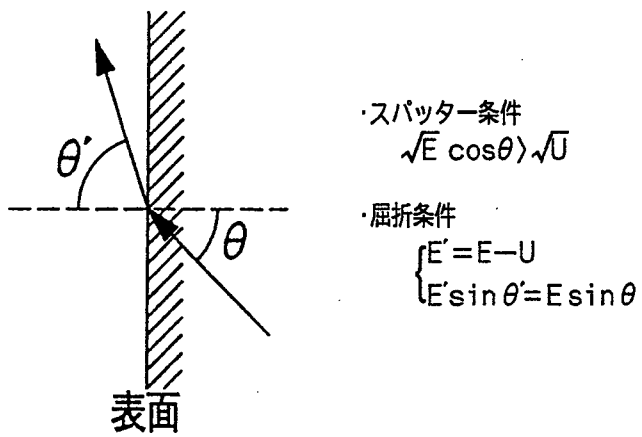


図７－３　表面バリアーのモデル（平面モデル）。固体内でエネルギーＥをもつ原子は表面バリアーのエネルギーＵを失い、表面から飛び出す。

表面バリアーのポテンシャルＵは、構成元素の昇華エネルギーＵｉの線型結合で、重みは表面層の組成Ｃｉであるとした（液状モデル）。

$$U = C_A U_A + C_B U_B \qquad (7\text{-}1)$$

表７－１　Ziegler ポテンシャルとその表記法

・Ziegler ポテンシャル

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \phi\left(\frac{r}{a}\right)$$

$$\phi(x) = 0.1818\, e^{-3.2x} + 0.5099\, e^{-0.9423x} + 0.2802\, e^{-0.4029x} + 0.02817\, e^{-0.2016x}$$

・Lindhard 表記

$$d\sigma = -\pi a^2 \frac{dt}{2t^{3/2}} f(t^{\frac{1}{2}})$$

ここで

$$t^{\frac{1}{2}} = \varepsilon \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

$$a = \frac{0.8853 a_0}{Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23}}$$

θ：重心座標系での散乱角

ε：無次元エネルギーパラメータ

ao：Bohr半径

・Ziegler ポテンシャルの f(s)の近似式　(Kang et al. 1984)

$$f(s) = \begin{cases} f_1(s) = s\{a_1 \ln s + a_2(\ln s)^2 + a_3(\ln s)^3\} + C_1 s + C_2 s^2 & \text{for } S \leqq S^* \\ f_2(s) = \frac{b_1 + \frac{s}{2}}{b_2 + b_3 s + s^2} & \text{for } S \geqq S^* \end{cases}$$

$a_1 = -0.228$　$a_2 = 0.243$　$a_3 = -0.117$

$b_1 = 1.50$　$b_2 = 3.05$　$b_3 = 3.17$

$s^* = 0.380$　$c_1 = 0.671$　$c_2 = -0.562$

さらに束縛エネルギーや変位エネルギーを零においた。このような液状モデルはシミュレーションがアモルファスに対して妥当な結果を与えていることから問題はないと思われる。

弾性散乱を表すポテンシャルは Ziegler らによる遮蔽ポテンシャルを Lindhard の微分散乱断面積表記法で表しておく（表７－１）。弾性散乱による散乱角は(7-2)式を θ について解いて求める。

$$R = \frac{\int_{\theta_{min}}^{\theta} d\sigma}{\sigma_T} \qquad (7\text{-}2)$$

ここで　R：一様乱数　（０≦R≦１）

$\sigma_T = \int_{\theta_{min}}^{\pi} d\sigma$ ：全散乱断面積

$$\sin\left(\frac{\theta_{min}}{2}\right) = 0.01$$

散乱角が求まると弾性散乱によるエネルギー伝播量が求まって、

$$\Delta En = \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2}\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)E \qquad (7\text{-}3)$$

であり、また実験室系での散乱角 ψ は、

$$\Psi = \frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2} \qquad (7\text{-}4)$$

である。また弾性散乱から次の弾性散乱までの距離１は、平均自由行程が １／N σ_T より、

$$R' = e^{-N\sigma_T l} \qquad (7\text{-}5)$$

R'：一様乱数

N：原子密度

であり、合金の場合 σ_T を以下で近似する。

$$\sigma_T = \sum_i C_i\sigma_{T,i} \qquad (7\text{-}6)$$

Ci：原子密度

入射イオンの速度を減速させる電子的阻止はその阻止能を Lindhard らの関数を用いて、表すとする。

$$-\frac{dE}{dx} = NK\sqrt{E} \qquad (7\text{-}7)$$

$$K = 1.216 \ \frac{Z_1^{7/6} Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \qquad (eV^{1/2}A^2)$$

これはイオンがボーア水素電子速度よりも遅いときに成り立ち、数ｋｅＶ程度のイオンに対しては良い結果を与える。

２）　次に導入したのは照射誘起表面偏析効果である。理想合金の表面近傍を表面層とバルク相の二相であると見立てた場合に熱平衡状態においては Langmuir-McLean の熱力学的平衡式が成り立つ（(7-8)式）。実際にＣｕ－Ｎｉ、Ｐｔ－Ｎｉ等多数の合金系について温度と表面層濃度の比をとると、指数関係になっていることが確認されている（図７－４）。

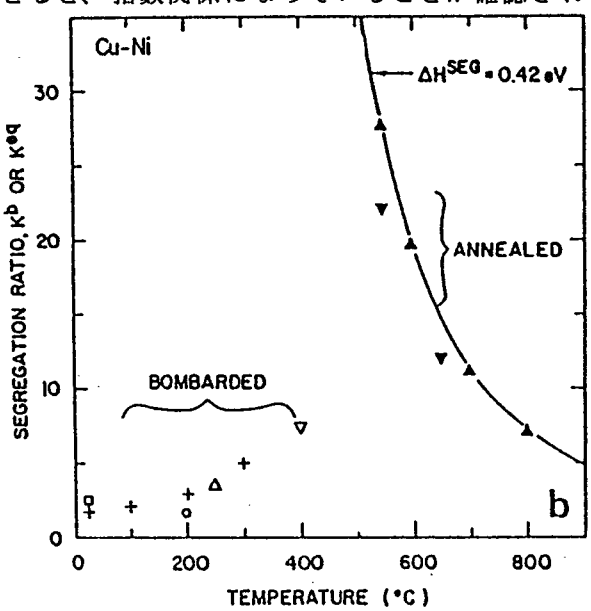


図７－４　Ｃｕ－Ｎｉ合金の熱平衡表面偏析定数 K_{eq} と照射誘起表面偏析定数 K_b の温度依存性（Kelly 1989）。

$$\frac{C_A(1)}{C_B(1)} = \frac{C_A(2)}{C_B(2)} \exp\left\{\frac{\Delta H - T\Delta S}{kT}\right\} = \frac{C_A(2)}{C_B(2)} K^{eq} \qquad (7\text{-}8)$$

しかしながらイオン照射下では第１層組成比と第２層組成比との間の比を K_b と定義すると、常温以下では温度に明確な依存性はなく温度とともに指数関数的に変化することもない。シミュレーションではこのK_bをパラメータとして与えてある。このK_b因子は、スパッタリングによって生じた空孔を第２層の原子が偏析によって埋めるときの、異種原子の粒子比を与えることにした。このように空孔を埋めていく比率を K_b で与えると、一、二層間の組成比は徐々に大きくなっていき、組成比は K_b に近くなっていくであろう。

Lamら(1988) は表面偏析の速さを非常に速いものとして照射直後から表面偏析によって一、二層の組成比が Kb 因子で定まるとしている。どちらのモデルがよいかは、これに対応する実験（表面組成ｖｓドーズ）がないので判別されていない。

３） イオンの飛程内で衝突のカスケードによって生成された多量の空孔や格子間原子は表面あるいはバルク内へと流れ込むが、移動のしやすさは個々の構成原子によって異なる。そのため二元合金は各々の空孔移動速度や格子間原子移動速度の四者が競合し、その結果として一方の原子の動きが照射誘起拡散現象（ＲＥＤ）として観測される。拡散の現象を解析的に表現するためにこの４つの速度パラメータを fitting させていこうとする例（Lam et al.1989）もあるが、パラメータの選定に一意性がないため、個々の合金に対しては個別に対応させねばならず、汎用性に欠けるようである。拡散現象は照射誘起表面偏析で生じた第二層のＣｕの欠乏層を埋めるように働くとして、二層目の粒子保存を境界条件とする簡略化した拡散方程式によって濃度分布を表現する。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V\frac{\partial C}{\partial x} \qquad (7\text{-}9)$$

ここで Ｄは原子の拡散係数である。第２項はスパッタによって表面が後退していくことからくる粒子の移動で、ｖはスパッタリングレートである。この方程式は解析的に解けて $t \to \infty$ では指数関数となりその傾きは $-v/D$ で与えられる。このモデルに従えば、実験的からスパッタリングレート ｖ と平衡状態における濃度分布を与えてＤの値を知ることができる。シミュレーションでは、ｖ はスパッタリングレートとして計算できるので、

実験から得たDの値を与えてやれば平衡状態における組成の濃度勾配を表現できる。

コンピュータシミュレーションでは、その計算機の時間的制約から限られた入射粒子数しか扱えない。本シミュレーションでは、各ステップ 3000個の入射イオンについて計算を行い、ステップの繰り返しで動的分布を求めている。標的固体の原子数は 12000個／単位面積としたので、１ステップあたりに対応するイオンドーズ量は 10^{11}イオン／cm^2 程度である。なお、計算速度は１ステップ当たりＮＥＣ　ＳＸ－２で４分程度である。

７－３　結果

シミュレーションで得られた結果を図７－５に示す。照射条件は Ne^+ 2keV→Ｃｕ－Ｎｉ（50at%）、パラメータは$K_b=2.5$、$D=2\times10^{-16}cm^2/s$ であり、Ｄの値は２００℃以下の場合に対応する。表面第１層に着目すると1.5×10^{15} ions/cm^2 あたりでほぼ定常に達する。然るに２層以降はこの時点では定常に達しておらず、順次Ｃｕの欠乏領域が成長していく。最終的な定常状態は4×10^{15} ions/cm^2 ぐらいである。

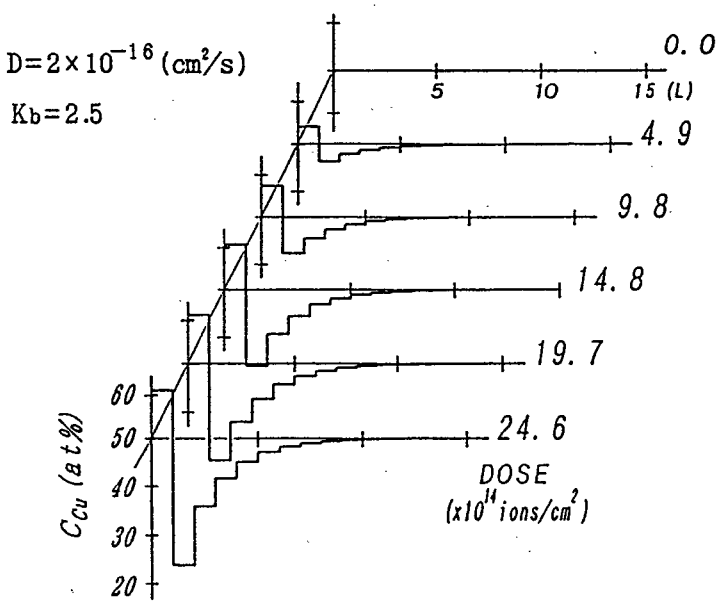


図７－５　2keV Ne^+ イオンビーム照射に伴うＣｕ－Ｎｉ（50at%）合金の組成プロファイルの変化。$D=2\times10^{-16}cm^2/s$、$K_b=2.5$。

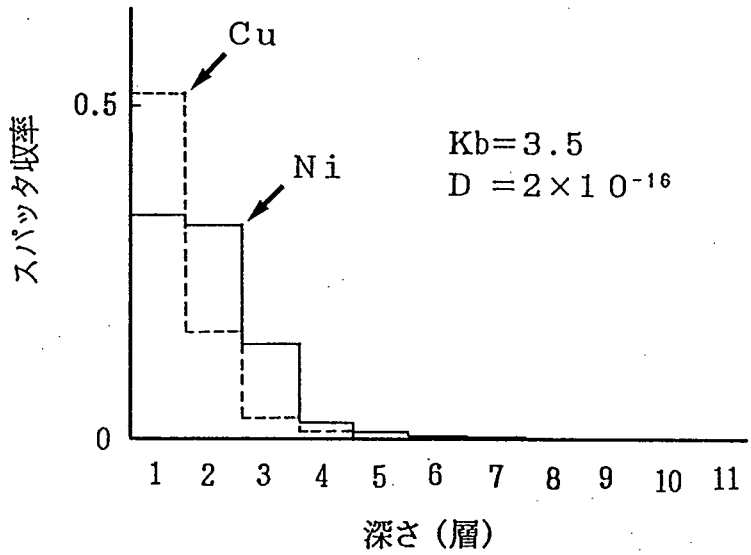


図７－６　Ｃｕ－Ｎｉ合金の定常時におけるスパッタ粒子の起源の分布。

定常状態においてのスパッタ粒子の発生源の深さ分布を図７－６に示す。第１層からはＣｕ原子が多くスパッタされる。そして全Ｃｕスパッタ粒子のうちの６０％程度にあたる量がここから出ていく。それに対し、第２層以降ではＣｕ原子よりもＮｉ原子のスパッタ収率が多い。以上のスパッタ粒子比率の反転は、定常状態では表面が Ｃｕ－ rich で、それ以下の層では Ｎｉ－ rich であることに対応しており、各層のスパッタ粒子比はその各層の濃度比に対応していることがわかる。もう一つの重要な点は、各層からの全スパッタ粒子総数の比率をみた場合ほぼ１に等しくなっていることである。これはバルク濃度Ｃｕ－Ｎｉ（50at%）であることを考えると、スパッタされた粒子の比とバルクの粒子の比が等しいという質量平衡則が成り立っているということである。

では K_b、Ｄ はどのような効果をプロファイルに与えるのであろうか。図７－７はK_b、Ｄを各種与えた場合の定常状態におけるプロファイルである。まず第１層を見ると、K_b、Ｄを変えてもそれほど組成に変化はみられない。一方、第２層は K_b 因子を大きくするほどＣｕ欠乏度が進む。またＤを大きくすると欠乏領域は深くまで進展するが、２層目の欠乏は若干ならされる。

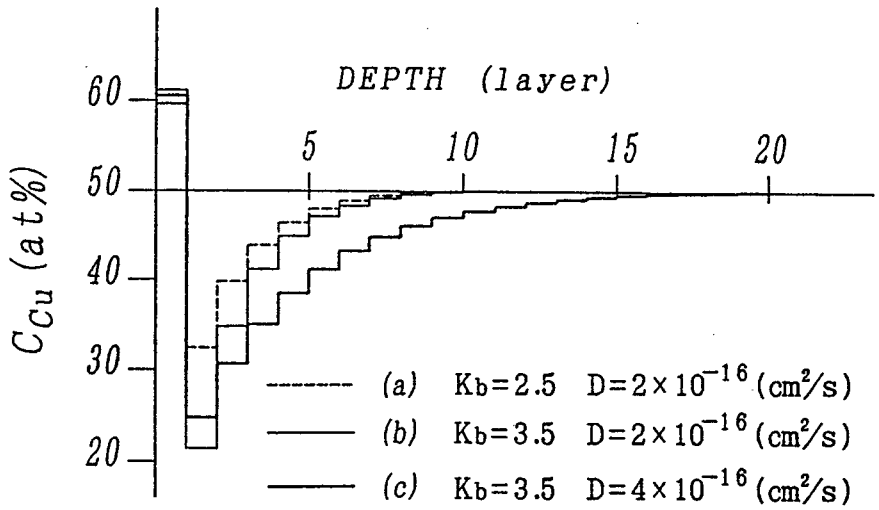


図７－７　K_b、Ｄ の値に対しての定常状態でのプロファイル。
Ｎｅ$^+$２ｋｅＶ。

スパッタ効果は、表面組成が $Y_{Cu}/Y_{Ni} \fallingdotseq 1.1$ となるように作用し、一方表面偏析は１層目を Ｃｕ－rich の方向へ駆動する。その結果として第１層目の組成比が決まる。１層目において組成比にそれほどの変化が見られないのは、スパッタによる力と表面偏析による力を比べると、スパッタによる効果の方が若干大きく見積られていることによる。

第２層目ではスパッタリングによる効果が減少し、図７－６のように第１層に比べて１／３程度の力となる。そこで第２層では表面偏析効果が支配的となる。

このシミュレーションの結果を検証するために実験との比較を行った。定常になるまでに必要なドーズ量は、Ｃｕ－Ｎｉ（42at％）を 500eV Ａｒ$^+$で照射した Shimizuら(1982)のＡＥＳ観測結果から ～１０^{16} ions/cm^2 程度である。エネルギー、イオン種の違いからくるスパッタ収率の差を考慮すれば、図７－５の定常に達するドーズ量の値は妥当であると思われる。より正確を期するには実験による再考が必要であり、大気中で研磨作製した試料より真空中でその場作製したものを用いてドーズ量に伴う変化を測定すべきである。

定常においてのプロファイルはＡＥＳでよく観測されており、これとの比較を行った。まずシミュレーションのプロファイルに対応したオージェ信号強度を算出する。今の場合、Ｃｕ－Ｎｉ合金の構成元素の原子番号が近いことから背面散乱の影響はないものとし、また原子密度もほぼ等しく補正は不要であり、脱出深さ（Λ）のみを計算に取り入れる。ｉ元素のオージェ信号強度ＩｉをＺ層の濃度 $C_i(z)$ に対して（7-10）で表記できるとする。

$$I_i = \sum_{z=1} C_i(z) I_0 \exp\left\{-\frac{z-1}{\Lambda}\right\} \qquad (7\text{-}10)$$

Ｉi°：各層で生成されたオージェ電子強度

標準試料によって相対感度を補正してＣｕ濃度ＣCuを表現すると、

$$C_{Cu} = \frac{\Sigma C_{Cu} \exp\{-\frac{z-1}{\Lambda}\}}{\Sigma C_{Cu} \exp\{-\frac{z-1}{\Lambda}\} + (1 - C_{Cu}) \exp\{-\frac{z-1}{\Lambda}\}} \qquad (7\text{-}11)$$

で与えられる。脱出深さは本来個々の分析器に対してその検出立体角を考慮して決めるべきであるが、ここでは非弾性散乱距離で代用する。その値としてＬＭＭ、ＭＶＶ遷移に対して、それぞれ１．５ｎｍ、０．５ｎｍを用いた。結果を表７－２に示す。

表７－２　定常状態でのプロファイルに対するＡＥＳ分析値の計算結果。

K_b	D (cm^2/s)	Calculated Concentration of Cu(at%)		
		LAES	HAES	Surface Layer
2.5	$2X10^{-16}$	48	46	59
3.5	$2x10^{-16}$	45	44	61
3.5	$4x10^{-16}$	43	41	60

このシミュレーションの結果と比較すべき実験結果は、ＬＭＭ遷移の高エネルギー部分のオージェピークを用いた場合、ピークの分離のよさもあって比較的定量的な値が得られており、いくつかの結果の間でのよい一致もみられる（Shimizu H. et al. 1980、Koshikawa et al. 1978、Shikata et al. 1980）。しかしながら、ＭＶＶ遷移からの定量分析値にはあまりよい一致はみられない。これはこの領域におけるスペクトルのバックグラウンドが大きく変化しており、オージェピーク下でのバックグラウンドの推定を外挿して行うにも人為的な部分が介入すること、また合金のスペクトルはＣｕとＮｉのオージェピークが重なって現れること、そして合金スペクトルと標準スペクトルからいかにして

定量的な結果を得るかなどの問題点があるためである。この問題を避けうる方法が同時蒸着法であり、基板上に二種の金属をレートを制御しながら蒸着していく方法である（Goto et al. 1978、Koshikawa et al. 1979）。こうすることで表面まで一様な合金が得られ、その組成に対する標準スペクトルが得られる。標準スペクトルからバルク濃度に対するピーク強度比の関係を示す検量線を作製しておけば、濃度未知の試料のスペクトルからこの検量線を使って組成決定が行なえる。このような方法で得られた結果を表７－３に示す。また Okutaniら(1980) によるＩＳＳの分析結果も示す。従来オージェピークからの定量分析結果はＬＡＥＳの方がＨＡＥＳに対してＣｕ濃度が１０～１５％程度も低い値を与えていた（Shikata et al. 1980 、Saeki et al. 1978）が 、Koshikawaら(1979) の結果は両者の値がほぼ同程度となっておりシミュレーションの結果と傾向は一致している。

表７－３　同時蒸着方によるＣｕ－Ｎｉ合金表面のＡｒ⁺イオン照射後のＡＥＳ表面組成分析値 （Koshikawa et al. 1979）及びＩＳＳ分析結果 （Okutani et al. 1980）。

Energy (eV)	Measured Concentration of Cu (at%)				
	LAES	HAES	LAES	HAES	ISS
500	39	39	44	43	--
1000	39	41	38	40	--
2000	37	36	37	38	--
3000	--	--	--	--	61±6
Temperture	-150°C		Room T.		R. T.

昇温下でイオンを照射して平衡状態になった試料の濃度分布をみるために、室温まで冷却し低温エッチングで分布を得る実験がいくつかなされており、その結果と比較してみた。図７－８は Ｔ＝２００℃、Ｎｅ⁺ ３ｋｅＶで Ｃｕ－Ｎｉ（60at%）に照射して得られたプロファイルを白丸で示してある（Lam et al. 1985）。シミュレーションのパラメータは実験の結果から得られたプロファイルの第１、２層がよく合うようにおいているためこの付近での一致はよいが、深い領域ではあまり一致しない。

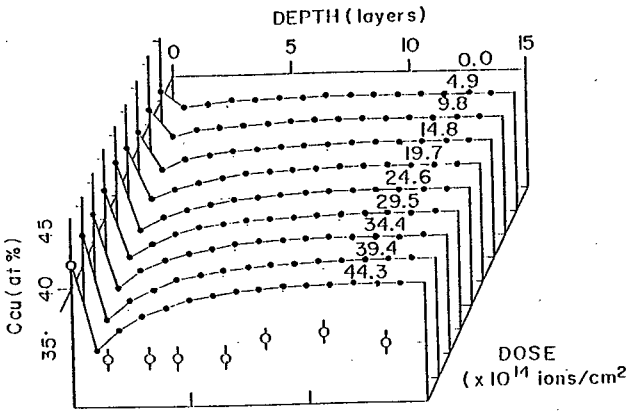


図７－８

Ｔ＝２００℃、Ｎｅ⁺３ｋｅＶを
Ｃｕ－Ｎｉ（60at%）に照射したとき
のドーズによる組成変化。
（K_b = 1.3、D = 2×10^{-16} cm^2/s）
白丸は Lamら（1985）による
深さプロファイルの実測値。

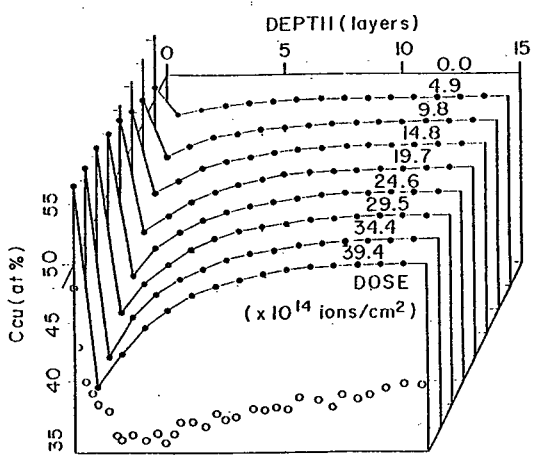


図７－９

Ｔ＝２００℃、Ｎｅ⁺２ｋｅＶを
Ｃｕ－Ｎｉ（50at%）に照射したとき
のドーズによる組成変化。
白丸は Schwartzfagerら（1981）
による深さプロファイルの実測値。

図７－９は実験条件の異なるもので、Ｎｅ⁺ ２ｋｅＶ、Ｔ＝２００℃に対してのプロファイルである（Schwartzfager et al. 1981）。この場合、実測データで表面層のＣｕ濃度はＣｕ－ rich でなくむしろバルク濃度よりも小さくなっている。また深層でのシミュレーションとのずれもより大きくなっている。差異はシミュレーションで利用した拡散定数Ｄの値が実験から推定したものでありイオン種やそのエネルギー以外の条件で変化するためであろうが、未知の部分もあり、より詳しい解析が必要である。深さ方向分析の実験では、まず昇温して十分にイオン照射を行ってから冷却するが、その冷却までの時間に熱による表面偏析・拡散のために平衡状態とは異なったプロファイルを観測している恐れがある。また、冷却してイオンエッチングしながら深さ方向に分析していくのであるが、この時のイオン照射によってもミキシングや表面偏析は起こっており平衡状態のプロファイ

ルを滑らかにならした状態を観測しているはずである。それゆえに得られた深さ方向のプロファイルには１～２層付近に対してあいまいさが残るが、深層においてのゆるやかに変化する部分は安定して分析できる。実験とのずれが大きい原因として、照射誘起拡散による濃度勾配が拡散係数Ｄとスパッタ速度Ｖで（－ｖ／Ｄ）の形で与えられるが、実験におけるＶ、Ｄの比がシミュレーションでの比と異なっていることが考えられる。

高温においての合金の濃度分布平衡状態をシミュレートするのは困難である。高温ではバルク内からの拡散による供給効果が大きな役割をするようになり、ついにはスパッタリングの力と同程度になる。そして組成分布の照射イオン電流密度依存性が発生し、Ｃｕ－Ｎｉ合金の場合は４００℃以上でこの現象が観測されている。電流密度効果を再現するには拡散方程式を時間依存で正確に求める必要があるが、拡散定数は本来深さ方向の関数であり、欠陥の多いイオンの停止領域あたりでは大きく、そこから離れるに従って小さくなるような分布をしていることが予期される。そのため拡散定数の関数形を知っておくことが重要となるが、このＤの分布を実験的に求めた例はなく、欠陥の分布について分子動力学法のシミュレーションで推定したり陽電子のチャンネリングから推察したりしている（Makinen 1986）のが現状である。

７－４　まとめ

Ｃｕ－Ｎｉ合金表面のイオン照射下における組成のプロファイル変化のシミュレーションを行った。このコードにはノックオンカスケード、照射誘起表面偏析、照射誘起拡散の３つの効果を取り入れてある。そして表面偏析を表す K_b 値について実験との比較を行った。表面の組成は欠乏層領域よりも速く定常となることがわかった。この欠乏領域の成長時間は温度とともに長くなる。

シミュレーションを実験で検証するには深さ方向のプロファイルや定常状態における組成分析の他に、ドーズ量に伴う表面組成の初期における変化を観測しシミュレーションと比較する方法が最も望ましいであろう。

総　括

本論文は、イオン照射によって引き起こされる多成分系試料、特に二元合金の表面組成の変化を調べることを目的とし、オージェ電子分光法（ＡＥＳ）とイオン散乱分光法（ＩＳＳ）との複合分析法の開発、ＡＥＳ用の標準試料であるＡｕ－Ｃｕ合金の照射誘起表面偏析の確認、プラズモンロスやイオン誘起オージェ電子が評価信号として得られるＭｇ－Ａｌ合金表面の分析、ＡＥＳ定量補正を必要としない新たな標準試料Ｃｏ－Ｎｉ合金の表面分析、そしてコンピュータシミュレーションによるＣｕ－Ｎｉ合金表面の照射による動的組成変化の解析についてまとめたものである。

以下第１章から第７章までの内容を総括する。

第１章では、イオン照射による合金表面組成変化について、Ｃｕ－Ｎｉを中心に実験によって明らかにされてきた組成変化の要因として選択スパッタリング、イオン照射誘起拡散、照射誘起表面偏析とそれによる説明モデルについて概説した。特に、照射誘起表面偏析は表面数層に存在する現象であるため表面感度のよい分析法ではじめて確認されたものであることを指摘し、表面敏感な表面分析による研究が必要であることを述べた。

第２章では、イオン照射誘起表面偏析について提案されている各種モデルについて簡潔な説明を試みた。まず二元合金においていずれの原子が表面偏析するかを扱った熱力学モデルによる定性的な理論予測モデルや電子論に基づく取扱いを挙げた。しかし、すべての合金の組合せについての一般的な予測モデルは未だ確立されていない。現時点では、計算機シミュレーションに表面偏析現象を組み込むことによって、各種条件を想定して実験の結果を説明する試みがなされつつあり、新たなる展開が期待されることを述べた。

第３章では、ＡＥＳ－ＩＳＳ連続測定法の開発について述べた。この方法により、試料表面上の同一分析点を、ＡＥＳとＩＳＳの分析深さの異なる２種類の手法で、連続的に測定することが可能となった。ここでは本研究で開発した方式、並びに装置の構成、混合イオンビームの特性、ＩＳＳの分解能などについて述べ、Ａｕ－Ｃｕ合金について測定例を示した。この手法によって、従来別々の装置で行なわれていた実験が同一条件下で行えるようになった。

第４章では、Ａｕ－Ｃｕ合金のＡＥＳ－ＩＳＳ測定による表面偏析についての検討について述べた。まず、スパッタ蒸着法により試料表面とスパッタ粒子蒸着面とを比較することでイオン照射面においての表面偏析の有無を確認した。この方法は分析信号強度の補正

が不要で偏析の有無を決定できる方法である。その結果、ＡＥＳにおいては偏析は見られないにもかかわらず、ＩＳＳでは明瞭に偏析の存在が観測されることを確かめた。また、現時点における定量分析補正法により合金表面組成を求めたところ、各種バルク組成の合金に対し表面組成がバルク濃度と一致するという結果が得られた。またＮｅ$^{+}$ビームの照射電流密度の表面層組成に対する効果を調べたところ、いずれの電流密度においても表面層の組成変化は見られず、表面偏析の速さはスパッタリング速度よりもはるかに速いということが明らかとなった。

第５章では、表面偏析の新しい評価信号としてイオン誘起オージェ電子とプラズモンロスが観測されるＭｇ－Ａｌ合金を取り上げた。まず、イオン照射誘起オージェ電子について述べ、その特徴として固体内で生成された電子は bulk-like shoulder を形成し、固体外から放出された電子は atomic-like peak を形成すること、Ｍｇ－Ａｌ合金では bulk-like shoulder が表面組成のＡｌ増加を示しており、一方 atomic-like peak からスパッタ粒子の組成比は固体内の組成比と等しいという質量保存則を示すことを述べている。また、ＡＥＳからは表面はＡｌ－ rich になり、ＩＳＳからは表面層はバルク組成に近いものとなっていることがわかり、これらから濃度の深さ分布推定を行った。プラズモンロスの測定スペクトルには体積プラズモン・表面プラズモンが現れ、そのロス量から組成の推定を行った結果、ともにＡｌ－ rich の値を示し、これはＡＥＳと同様の分析値となった。表面プラズモンは表面に局在する集団モードでの表面の電子密度すなわち表面組成に敏感であると考えられるが、表面偏析のようなわずか数層の組成の変化にはそれほど敏感ではなく、バルクモードの $2^{-1/2}$ の振動数となる結果が得られた。

第６章では、表面定量分析標準試料として最近提案されているＣｏ－Ｎｉ合金の評価を行なった。まず、Ｃｏ－Ｎｉ合金がその分析の際にマトリックス効果のない系であること、すなわち純金属試料に対しての信号強度比のみで組成の推定ができることを示し、また表面偏析の予測モデルから表面偏析はないか、もしくはあってもわずかにしか認められない系であることと、ＡＥＳの分析精度の範囲内では照射によって組成に変化が認められないこととが得られた。分析の結果のばらつきはサンプルや分析装置に起因するものであり、今後の進展が望まれる。さらに試料の最表面についてＩＳＳによって組成評価を行い、この結果からも最表面組成はバルクとほぼ同様の値を示していることから、標準試料としての特質をもっていることを確認した。

第７章では、従来のノックオンカスケードによるスパッタリングのシミュレーションモ

デルに照射誘起表面偏析と照射誘起拡散を取り入れたシミュレーションコードを開発した。これを用いて、Ｃｕ－Ｎｉ合金の組成分布がイオン照射とともに変化して定常組成分布に到る様子が得られた。このことから表面の組成は２層以下の組成よりも早く定常状態に達することを見出した。また、試料温度や入射イオンのエネルギーを変えた場合についてシミュレーションを行い、実験結果との比較から表面偏析効果について検討を行い、定常分布組成の結果はよい一致をみた。

以上の研究成果をふまえて、今後の展望について若干ふれておきたい。イオン照射による多成分系試料の表面組成分布の研究は、実験的には十分イオンを照射した状態での定常組成分布に対する評価に関するものが多い。しかし、その初期段階における変化の様相、つまりはじめ一様な組成であったものがイオン照射とともにどう変化していくのかということにについては、実験的検証はまだ例がなく、解析的なモデルからの予測がなされているにすぎない（Lam 1985、Koshikawa 1987）。イオンの照射によってスパッタリング・表面偏析が発生し、この照射に伴う照射誘起拡散によって変質層が次第により深くへと形成されるわけであって、個々の要因は密接に結びついており、個々を取り出して観測することは難しい。ただ低温でかつ照射初期の過程を観測すれば、表面偏析と選択スパッタリングをより効果的に取り出せる可能性もあり、同時蒸着法による合金作成とＴＯＦ－ＩＳＳやレーザーＳＩＭＳによる照射初期過程の表面層とスパッタ粒子の組成比についての実験などによって更なる検証がなされることが待ち望まれる。

参考文献

Abraham F.F., N.H.Tsai and G.M.Pound, Surf. Sci. 83 (1979) 406.

Abraham F.F., Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 546.

Abraham F.F. and C.R.Brundle, J. Vac. Sci. Technol. 18 (1981) 506.

ASTM-E42 Committee, Surf. Interface Anal. 10(1987)48.

Benazeth C., Benazeth N. and Viel L., Surf. Sci. 78(1978)625.

Betz G., Surf. Sci. 92 (1980) 283.

Braun P. and Arias M., Surf. Sci. 126(1983)714.

Brongersma H.H. and T.M.Buck, Surf. Sci. 53 (1975) 649.

Brongersma H.H., M.J.Sparnaay and T.M.Buck, Surf. Sci. 71 (1978) 657.

Brongersma H.H., P.A.J.Ackermans and A.D.van Langeveld,
Phys. Rev. B34 (1986) 5974.

Burhop E. H. S., J. Phys. Radium 16(1955)625.

Chelikowsky J.R., Surf. Sci. 139 (1984) L197.

Daw M.S. and Baskes M.I., Phys. Rev. B29 (1984) 6443.

Defay R., Progine I., Bellemans and Everett D.,'Surface Tension and Adsorption',
(Wiley, New York, 1966)

Ding Z. J., Ph. D. thesis, Osaka Univ. (1990).

Ding Z.J., R.Shimizu and S.Ichimura, Surf. Interface Anal. 10 (1987) 253.

Durham P.J., R.G.Jordan, G.S.Sohal and L.T.Wille,
Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 2038.

Foiles S.M., Phys. Rev. B32 (1985) 7685.

Foiles S.M., M.I.Baskes and M.S.Daw, Phys. Rev. B33 (1986) 7983.

Foiles S.M., J. Vac. Sci. Technol. A4 (1986) 761.

Fujita D., Tanaka A., Goto K. and Homma T., Surf. Interface Anal. 16(1990)183.

Gillam E., Chem. Solids 11(1959)55.

Goto K., T.Koshikawa, K.Ishikawa and R.Shimizu, Surf. Sci. 75 (1978) L373.

Goto K., T.Koshikawa, K.Ishikawa and R.Shimizu,
J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 1695.

Gryzinski M., Phys. Rev., 138(1965)A 336.

Guinan M. W. and Kinney J. H., J. Nucl. Mat. 103/104(1981)1319.

Hajcsar E.E., P.R.Underhill, W.W.Smeltzer and P.T.Dawson,
Surf. Sci. 191 (1987) 249.

Hajcsar E.E., P.T.Dawson and W,W.Smeltzer, Surf. Interface Anal. 10 (1987) 343.

Hamilton J.C., Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 989.

Hansen M., 'Constitution of Binary Alloys'(American Society of Metallurgy 1986)

Ho P.S., Surf. Sci. 72 (1978) 253.

Ichimura S. and Shimizu R., Surf. Sci. 112(1981)386.

Ichimura S., Shimizu H.,Murakami H. and Ishida Y.,
J. Nucl. Mat. 128/129(1984)601.

Janssen A.P., Harland C.J. and Venables J. A., Surf. Sci. 62(1977)277.

Kang H.J., E.Kawatoh and R.Shimizu, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 1409.

Kang H.J., Kim J. H., Kim Y. S., Moon D. W., Shimizu R., Surf. Sci. 226(1990)93.

Katayama I., Shoji. F., Oura K. and Hanawa T., Japan J. Appl. Phys. 27(1988)2164

Kelly R. and A.Oliva, Nucl. Instrm. Methods Phys. Res. B13 (1986) 283.

Kelly R., Nucl. Instrm. Methods B39 (1989) 43.

Kloos T., Z. Phys. 208(1968)77.

Koshikawa T.,K.Goto, N.Saeki, R.Shimizu and E.Sugata, Surf. Sci. 79 (1979) 461.

Koshikawa T., Appl. Surf. Sci. 22/23 (1985) 118.

Koshikawa T. and K.Goto, Proc. 9th Symp. on
I Surf. Interface Anal. at '85 Tokyo (1985) 553.

Kurokawa A. and R. Shimizu, D. C. Joy, Eds.,
Analytical Electron Microscopy (1987)333.

Kurokawa A. and R. Shimizu, Surf. Sci. 207(1989)460.

Kurokawa A. and R. Shimizu,
Metallurgical Abstract on Light Metals and Alloys xxi(1988)110.

Kurokawa A., R. Shimizu and H. J. Kang, Nucl. Instrm. Methods Phys. Res.
B39(1989)57.

Kurokawa A., Y. Kubota, R. Shimizu and H. J. Kang,
Surf. Interface Anal. 14(1989)388.
越川孝範, 真空 第30巻 (1987)873.
Lam N.Q., H.A.Hoff, H.Wiedersich and L.E.Rehn, Surf. Sci. 149 (1985) 517.
Lam N.Q. and H.A.Hoff, Surf. Sci. 193 (1988) 353.
Li R.S., T.Koshikawa and K.Goto, Surf. Sci. 121 (1982) L561.
Lindhard J., Phys. Rev. 124(1961)128.
Ling D.T., J.N.Miller, I.Lindau, W.E.Spicer and P.M.Stefan,
Surf. Sci. 74 (1978) 612.
Makinen J. Vehanen A., Hautojarvi P., Huomo H., Surf. Sci. 175(1986)385.
Matsunami N., Yamamura Y., Itikawa Y., Itoh N., Kazumata Y., Miyagawa S.,
Morita K. and Shimizu R., Radiat. Eff. Lett. 50(1980)39.
McLean D., 'Grain Boundaries in Metals',(Oxford Univ. Press, London, 1957)
Miedema A.R. and R.Boom, Z. Mettallkde. 69 (1978) 183.
Miedema A.R., Z. Mettallkde. 69 (1978) 287.
Miedema A.R., Z. Mettallkde. 69 (1978) 455.
Mukherjee S. and J.L.Moran-Lopez, Surf. Sci. 189/190 (1987) 1135.
Ng Y.S., Tsong T.T. and McLane S. B., Surf. Sci. 84(1979)31.
Okutani T., M.Shikata and R.Shimizu, Surf. Sci. 99 (1980) L410.
Olson R. R. and Wehner G. K., J. Vac. Sci. Technol. 14(1977)319.
Ossi P.M., Surf. Sci. 201 (1988) L519.
Palmberg P. W., Bohn G. K. and Tracy J. C., Appl. Phy. Lett. 15(1969)254.
Patterson W. L. and Shirn G.A., J. Vac. Sci. Technol. 9(1967)749.
Pettit R. B., Silcox J. and Vincent R., Phys. Rev. B11(1975)3116.
Pimpale A. and Paranjape B. V., Surf. Sci. 161(1985)69.
Powell C. J. and Swan J. B., Phys. Rev. 118(1960)640.
Raether H., 'Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons',
(Springer-Verlag, New York 1980).
Rehn L.E., R.S.Averback and P.R.Okamoto, Mater. Sci. Eng. 69 (1985) 1.
Rehn L.E. and P.R.Okamoto, Nucl. Instrm. Methods Phys. Res. B39 (1989) 104.

Rose J.H., J.R.Smith, F.Guinea and J.Ferrante, Phys. Rev. B29 (1984) 2963.

Rubia T. D., Averback R. S., Benedek R. and King W. E.,
Phys. Rev. Lett. 59(1987)1930.

Saeki N. and R.Shimizu, Surf. Sci. 71 (1978) 479.

Sakurai T., T.Hashizume, A.Jimbo and A.Sakai, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 514.

Schwartzfager D.G., S.B.Ziemecki and M.J.Kelley,
J. Vac. Sci. Technol. 19 (1981) 185.

Seah M. P. and Dench W. A., Surf. Interface Anal. 1(1972)2.

関根哲, 大阪大学工学部学位論文(1989年).

Sekine T., Sato T., Nagasawa Y. and Sakai Y., Surf. Interface Anal. 13(1988)7.

Shikata M. and R.Shimizu, Surf. Sci. 97 (1980) L363.

Shimizu H., M.Ono and K.Nakayama, Surf. Sci. 36 (1973) 817.

Shimizu H., M.Ono, N.Koyama and Y.Ishida, Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) L567.

Shimizu H., M.Ono, N.Koyama and Y.Ishida, J. Appl. Phys. 53 (1982) 3044.

Shimizu R. and N.Saeki, Surf. Sci. 62 (1977) 751.

Shimizu R. and A. Kurokawa, Surf. Sci. 176(1986)653.

Shimizu R. and A. Kurokawa, A. D. Roming Jr. & W. F. Chambers, Eds.,
Microbeam Analysis (1986)113.

志水隆一、吉原一紘編「ユーザーのための実用オージェ電子分光法」共立出版(1989).

Sigmund P., Phys. Rev. 184(1969)383.

Stern E. A. and Ferrell R. A., Phys. Rev. 120(1960)130.

Tanaka A., Takemori M. and Homma T.,
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 32(1983)277.

Tanuma S., C.J.Posell and D.R.Penn, Surf. Interface Anal. 11 (1988) 577.

Tanuma S., C.J.Posell and D.R.Penn, J. Vac. Sci. Technol. A6 (1988) 1041.

Tarng M.L. and G.K.Wehner, J. Appl. Phys. 42 (1971) 2449.

Thomas E. W., Prog. Surf. Sci. 10(1980)383.

Tokutaka H., Nishimori K. and Hayashi H., Surf. Sci. 149(1985)349.

Underhill P.R., Surf. Sci. 195 (1988) 557.

VAMAS-SCA, 表面化学分析作業部会報告「オージェ電子分光法の定量化」(1989).

Vurens G.H., F.C.M.J.M.VanDelft and B.E.Nierwenhuys, Surf. Sci. 192 (1987) 438.

Watanabe K., Hashiba M. and Yamashina T., Surf. Sci. 61(1976)483.

Wiedersich H., Nucl. Instrm. Methods Phys. Res. B7/8 (1985) 1.

Wynblatt P. and R.C.Ku, Surf. Sci. 65 (1977) 511.

Williams F. L. and Nason D., Surf. Sci. 45(1974)377.

Yamauchi H., Phys. Rev. B31 (1985) 7688.

Yoshihara K., R. Shimizu, T. Homma, H. Tokutaka, K. Goto, M. Uemura, D. Fujita, A. Kurokawa, S. Ichimura, C. Ohsima, M. Kurahashi, M. Kudo, Y. Hashiguchi, Y. Fukuda, T. Suzuki, T. Ohmura, F. Soeda, K. Tanaka, A. Tanaka, T. Sekine, Y. Shiokawa and T. Hayashi, Surf. Interface Anal. 12(1988)125.

謝　辞

本研究は、大阪大学工学部応用物理学科において志水隆一教授の御指導のもとに行われたものである。研究を遂行するにあたり、終始懇切な御指導を賜りました志水隆一先生に心より厚く御礼申し上げます。

応用物理学科教授輿地斐男先生には本論文作成にあたり、詳細な御検討をして頂き、有益な御教示を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。同じく応用物理学科教授樹下行三先生、教授南茂夫先生、教授一岡芳樹先生、産業科学研究所教授豊田順一先生、超高温理工学研究施設教授後藤誠一先生の先生方にも本論文作成に関し様々な御教示を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

また終始有益な御助言、御討論頂きました助教授上田一之先生、助教授高井義造先生、助手河藤栄三先生、助手木村吉秀先生、教務員坪川純之先生に深く御礼申し上げます。

韓国忠北大学助教授姜熙載先生には共同研究を通じてシミュレーションについて御指導頂きました。ここに深く感謝致します。また、京都工芸繊維大学助教授遠藤久満先生には後期過程２年次まで御指導を賜りました。名古屋工業大学教授後藤敬典先生には蒸着法について有益な御助言を頂きました。両先生に深く感謝致します。東京大学生産技術研究所教授本間禎一先生にはＣｏ－Ｎｉ合金を貸与して頂きいろいろと御教示を賜りました。ここに深く感謝致します。日本電子㈱関根哲博士には装置全般にわたって詳しい御助言を頂きました。厚く御礼申し上げます。また、材料科学技術振興財団の工藤正博博士と手塚美香子氏にはＣｏ－Ｎｉ合金のオージェ定量分析についての共同研究の機会を与えて頂きました。心より御礼申し上げます。

志水研究室の諸先輩、諸兄には一方ならぬ御支援を頂き、深く感謝の意を表します。客員研究員丁澤軍博士（現、中国科学技術大学）、及び大学院後期課程在学中の原田研氏には適切な御助言を頂きました。また、大学院生吉川英樹氏、谷口佳史氏、白永煥氏、高野暁己氏、竹口雅樹氏には研究を進めるにあたり御協力を頂きました。前期課程の相馬誠氏、中下和彦氏をはじめとする大学院、学部の諸兄には研究を遂行する上で御援助を賜りました。心から深く感謝致します。

論文リスト

1. R. Shimizu and A. Kurokawa;
Sequential ISS-AES Measurement with Scanning Auger Microprobe.
Surface Science 176(1986)653.

2. R. Shimizu and A. Kurokawa;
Sequential ISS-AES Measurement for Surface Composition Analysis of Au-Cu Alloy with Scanning Auger SEM.
A. D. Roming Jr. & W. F. Chambers, Eds., Microbeam Analysis (1986)113.

3. A. Kurokawa and R. Shimizu;
Ion-induced Surface Segregation in Al-Mg Alloy by ISS-AES Sequential Measurement.
D. C. Joy, Eds., Analytical Electron Microscopy (1987)333.

4. 黒河明、志水隆一、竹腰清乃理、手塚美香子、工藤正博;
Co-Ni合金のオージェ分析.
日本学術振興会ﾏｲｸﾛﾋﾞｰﾑｱﾅﾘｼｽ第141委員会　第56回研究会資料 No.624(1988).

5. A. Kurokawa and R. Shimizu;
In-depth Surface Composition of Al-Mg Alloy under Ion Bombardment.
Surface Science 207(1989)460.

6. 黒河明、久保田義彦、志水隆一、姜熙載;
Co-Ni合金のＩＳＳ分析.
日本学術振興会ﾏｲｸﾛﾋﾞｰﾑｱﾅﾘｼｽ第141委員会　第58回研究会資料 No.647(1989).

7. A. Kurokawa and R. Shimizu;
Ion Induced Surface Segregation in Al-Mg Alloy by ISS-AES Sequential Measurement.
Metallurgical Abstracts on Light Metals and Alloys xxi(1988)110.

8. A. Kurokawa, R. Shimizu and H. J. Kang;
Surface Composition Analysis of Co-Ni Alloys under Ar^+ Ion Bombardment by AES and ISS.
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B39(1989)57.

9. A. Kurokawa, Y. Kubota, R. Shimizu and H. J. Kang;
Surface Composition Analysis of Co-Ni Alloys under Ar^+ Ion Bombardment by AES and ISS. - A possible Standard Sample for Surface Chemical Analysis -.
Surface and Interface Analysis 14(1989)388.

10. K.Yoshihara, R. Shimizu, T. Homma, H. Tokutaka, K. Goto, M. Uemura, D. Fujita, A. Kurokawa, S. Ichimura, C. Ohsima, M. Kurahashi, M. Kudo, Y. Hashiguchi, Y. Fukuda, T. Suzuki, T. Ohmura, F. Soeda, K. Tanaka, A. Tanaka, T. Sekine, Y. Shiokawa and T. Hayashi ;
Quantitative Surface Chemical Analysis of Au-Cu Alloys with AES.
Surface and Interface Analysis 12(1988)125.

11. 丁澤軍、黒河明、志水隆一；
定量オージェ分光法の進展II －定量分析への理論的アプローチー.
真空 第33巻 (1990).

12. A. Kurokawa, H. J. Kang and R. Shimizu;
Computer Simulation of Surface Compositional Change of Cu-Ni Alloy under Ion Bombardment at different Sample Temperatures.
Surface Science (submitted).

正誤表

ページ	行	誤	正
4	16	Y' Ni／Y' Cu	Y' Cu／Y' Ni
13	13	80μA／cm^2	80μA・hour／cm^2
23	17	ΔHは	Hmは
36	25	割合とおて	割合とおいて
51	5	S／N比	S／N
130	4	Whener	Wehner
142	11	同時蒸着方	同時蒸着法
155	13	(submitted)	(in press)