報 文

イオン注入した窒素の共鳴核反応法による深さ分析
(II) 励起曲線から深さ分布への変換プログラム種村 誠太*, 宮川 佳子[®]*, 宮川 草児*Depth profiling of implanted nitrogen using narrow nuclear resonances
II. Data analysis to obtain the depth profile from an excitation curve

Seita TANEMURA, Yoshiko MIYAGAWA and Soji MIYAGAWA*

*National Industrial Research Institute of Nagoya, 1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi, Aichi 462

(Received 17 January 1996, Accepted 12 March 1996)

A data analysis computer program to obtain depth profiles from excitation curves of resonance nuclear reaction analysis (NRA) is presented. The target is divided into layers of uniform concentration and the reaction probability in a layer is calculated from a starting depth profile, which is obtained from the raw data, using the normalized error function with Gaussian approximation for the overall energy spread. Gamma ray intensity is obtained as the reaction probability times the concentration and the detection efficiency. Iterative simulation is performed until the deviation of the calculated γ -ray excitation curve from the experimental one becomes satisfactorily small. This leads to a very simple computer program, fast to operate with a small computer. An example of the analysis is presented with an explanation of the program.

Keywords : NRA; resonance nuclear reaction analysis; nitrogen analysis; depth profiling.

1 はじめに

イオン注入法は材料の表面改質法として有力な手段であり、なかでも金属表面への窒素イオン注入が表面の機械的性質に変化を与えることが知られており、その効果の研究とともにそれをもたらす窒素の挙動の研究が精力的に行われている^{1)~5)}。

表層の元素組成分布を測定するためのイオンビームを利用した分析方法の中で、共鳴核反応法 (NRA 法) は、適当な共鳴エネルギーを持つ核種に対しては非常に適した深さ分析法である^{6)~9)}。しかし、測定で得られた励起曲線から元素濃度の深さ分布への換算は、特に高

注入量の場合は分析に用いたイオンビームの試料中でのエネルギー損失と広がりが試料の組成分布に依存するためかなり複雑なものとなる。

著者らはこの励起曲線から元素濃度の深さ分布を得るための DOS-basic で書いた簡単なパソコン用解析プログラムを作成した。この解析プログラムは共鳴幅の狭い核反応であれば何にでも適用できるが、特に共鳴エネルギーが 429 keV の $^{15}\text{N}(\text{p}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ の共鳴核反応を用いて窒素の深さ分布を求めることを念頭においている。

この核反応においては共鳴エネルギー幅が 120 eV と狭いので励起曲線と深さ分布との関係は試料中のプロトンのエネルギーの広がりにほとんど支配されている。このプロトンエネルギーの広がりは、ビームエネルギーの広がりと試料中の原子の熱運動に起因するドップラー効

* 工業技術院名古屋工業技術研究所融合材料部: 462
愛知県名古屋市北区平手町 1-1

果によるもの、エネルギー損失過程からくるもの、及び共鳴エネルギーの広がりから成るが、本解析プログラムではすべてを含めた広がりをガウス分布で近似した。共鳴核反応法により得られる励起曲線を厳密に解析するにはかなり複雑な手続きが必要であるが、このように共鳴エネルギーの広がりとプロトンエネルギーの広がりとをすべてガウス分布で近似することにより解析に規格化された誤差関数を用いることができ、特別な計算を必要としない。

試料表面をガンマ線の測定データに対応した数十の均質な層に分割し、それぞれの層内で発生するガンマ線強度を誤差関数を用いて求める。最初の窒素濃度深さ分布は生データから簡単な計算で求め、これを用いてガンマ線強度分布を計算する。得られたガンマ線強度分布と元となる励起曲線を比較することにより窒素の深さ分布を補正し、再びガンマ線強度分布を計算する。得られたガンマ線強度分布と元となる励起曲線が一致したら計算を終える。元となる励起曲線と比較して次のステップの窒素濃度分布を求める方法に式(4)を用いることにより、収束が非常に早くなった。

要約すると以上のような手続きで解析を行うが、これについて詳しく述べるとともに、分析例としてこれを用いてアルミニウム中に高濃度で注入した¹⁵Nの分析を行った結果を紹介する。

2 データ解析

2・1 共鳴核反応によるガンマ線の発生

狭い共鳴幅の核反応を用いた元素の深さ分析については Maurel ら⁷⁾や Marwick ら⁸⁾によって詳しく報告されている。対象となる元素の濃度深さ分布が $C(D)$ であるような表面が平らな試料を想定する。これに平均エネルギーが E_0 で強度が I のイオンが照射された場合、検出されるガンマ線の強度 Y は次式で与えられる。

$$Y(E_0) = \int \frac{kI}{h(E_0, E)} \sigma_\theta(E) C(D) g(E_0; E, D) dD \quad (1)$$

ここで k は立体角を含めたガンマ線の検出効率、 $\sigma_\theta(E)$ は核反応断面積、 $h(E_0, E)$ はビームエネルギーの広がりや原子の熱振動に起因するドップラー効果による広がりを合わせたイオンエネルギーの分布、 $C(D)$ は深さ D における分析対象元素の濃度、 $g(E_0; E, D)$ は入射エネルギー E_0 のイオンが深さ D においてエネルギーが E である割合である。当所の NRA 測定装置においては、入射プロトンのエネルギー分布はほぼガウス分布であり、内部での分布もガウス分布で近似した。又、核反

Fig. 1 Flow of the NRA analysis

応断面積 $\sigma_\theta(E)$ についても簡単のためガウス分布で近似した。エネルギー阻止能については Ziegler-Biersack-Littmark の値⁹⁾とブラッグ則を用い、エネルギーストラグリングについてはトーマスフェルミ模型のボーア近似を用いた。

発生したガンマ線のエネルギーは 4~8 MeV と高いので試料内部ではほとんど吸収されない。

2・2 解析プログラム

試料内部を測定データの数に応じて数十の均一な組成の層の集合として取り扱った。一般に測定はエネルギー刻み 0.5 keV ごとにガンマ線強度を測定しており、この 0.5 keV のエネルギー損失は Al では 69 Å (41.5×10^{15} atoms/cm²) に相当する。

Fig. 1 にプログラムのフローチャートを示した。励起

Fig. 2 Schematics of the reaction probability calculation

曲線 $\{E(n), Y(n), n=1, n_{\max}\}$ から深さ分布への変換は次のようにして行う。最初の濃度深さ分布 (D_0, C_0) は次のようにして求める。まず, $Y(n)$ から濃度 C_0 を求める。

$$C_0(n) = Y(n) / \varepsilon \quad (2)$$

ε は, ガンマ線の検出効率と立体角及び入射粒子の数で決まる定数で標準試料を用いて求める。この C_0 から n 層のエネルギー阻止能を求め, $\Delta E = E(n) - E(n-1)$ から層の厚さ ΔD を求める。深さ D_0 は上層の厚さの和で与えられる ($D_0 = \sum \Delta D$)。この層で発生するガンマ線強度 $F(n)$ は濃度 C に核反応がこの層内で起きる確率 P_n と ε とを乗じたものである。

$$F_0(n) = C_0(n) P_n \varepsilon \quad (3)$$

P_n はイオンエネルギーの広がりをガウス分布で近似し, n 層に入る直前のエネルギーが共鳴エネルギー E_R より小さい確率 ω_{n-1} と n 層から出て行く時点での確率 ω_n との差から求める ($P_n = \Delta\omega = \omega_{n-1} - \omega_n$)。 P_n の求め方の概念図を Fig. 2 に示した。 ω_n はエネルギーの広がり及び平均エネルギーとから誤差関数の表を用いて求める。ガンマ線強度 G_0 は全層からの F_0 の総和で与えられる。

この G_0 と C_0 から C_1 を求める。

$$C_1 = C_0 Y / G_0, G_0 = \sum F_0(n) \quad (4)$$

得られた G と Y とを比較し満足のいく一致が得られるまで計算を繰り返す。

3 データ解析の実例

例としてアルミニウムにエネルギー 50 keV で 6×10^{17} ions/cm² 注入した ^{15}N の分析を行った結果を紹介する。このような高注入量の場合, 注入した窒素の濃度は深さによって 0 から 50% まで変化し, それに伴いプロトンに対するエネルギー阻止能が変化するので, 解析は簡単ではない。この試料に平均エネルギー 440 keV, 半値幅 203 eV で入射したプロトンのエネルギー分布が試料内部で変化していく様子を Fig. 3 に示した。試料に入射するとエネルギーが急速に広がるのが分かる。挿入図に平均エネルギーとエネルギーストラグリング, 及び得られた ^{15}N 濃度の深さ依存性を示した。Fig. 4 は分析の途中で仮の濃度が C の時点での ω_{n-1} , ω_n , $\Delta\omega$, F , ΣF 分布である。横軸は高濃度イオン注入により試料の密度が変化すると予想されるので単位面積当たりの原子数で表示してある。アルミニウムの密度 2.7 が注入後も保たれていると仮定すれば 10^{15} atoms/cm² は 1.663 Å である。この図の F には ε は乗じていない。 ΣF に ε を乗じたものがガンマ線強度である。入射エネルギーが 440 keV の場合, エネルギーが共鳴エネルギーである 429 keV になる深さはおおよそ 950×10^{15} atoms/cm² であることが Fig. 3 から分かる。又, Fig. 4 から, ガンマ線の発生確率 $\Delta\omega$ はその深さを中心にほぼガウス分布をしており, この試料では ^{15}N の濃度分布がこの深さ付近ではほぼ一定なのでガンマ線はこの付近から発生することが分かる。

得られたガンマ線強度のプロトンエネルギー依存性すなわち励起曲線を Fig. 5 に示した。黒丸が実験値, 点線が 1 回目の計算結果, 実線が 3 回目の結果である。この程度のなだらかな励起曲線であれば 2, 3 回の繰り返し計算で十分な結果が得られる。得られた ^{15}N の深さ分布を dynamic-SASAMAL¹¹⁾ によるモンテカルロシミュレーションの結果と比較して示したのが Fig. 6 である。ヒストグラムがシミュレーションの結果, 曲線が解析結果である。解析結果には 1100×10^{15} atoms/cm² の程度の深さのところに肩があるのを除けば両者はよく一致している。この肩の部分では窒素濃度がアルミニウムの飽和窒化物である AlN 濃度の 50% を超えており何か準安定状態が存在しているものと思われる¹²⁾¹³⁾。これより低い注入量の試料においては実験結果とシミュレーションの結果とはもっとよく一致した。

共鳴核反応法で得られた励起曲線から元素濃度の深さ分布を得るために作成したパソコン用解析プログラムに

Fig. 3 The energy spread of protons in the Al sample which was implanted with 50 keV ^{15}N at 6×10^{17} ions cm $^{-2}$

The initial proton energy is 440 keV nominally. The inserted figure shows the depth dependence of the mean energy, the relative nitrogen concentration and the total energy spread convoluting the beam spread, the Doppler broadening and the energy straggling

Fig. 4 The depth dependence of values obtained on the analysis process by the 440 keV protons for the Al implanted with 50 keV ^{15}N at 6×10^{17} ions cm $^{-2}$

Here, F_n is the γ -ray intensity generated in the n -th layer and ΣF_n is the total γ -ray intensity generated by the 440 keV proton. The detected γ -ray intensity is given by ΣF_n multiplied by the overall detection efficiency, ϵ

Fig. 5 Comparison of the depth profiles of γ -ray intensity obtained by the first F_0 (.....) and the third calculation F_2 (—) with the measured excitation curve (•)

Fig. 6 Comparison of the depth profiles obtained in the analysis (smooth curve) with the depth profile obtained by the Monte Carlo simulation using the dynamic-SASAMAL code (histogram)

について述べた。本プログラムでは試料を測定データに対応した数十の均質な層に分割し、それぞれの層内で発生するガンマ線強度を誤差関数を用いて求め、その結果と励起曲線とが一致するまで繰り返し計算を行う。これにより、分析対象元素の濃度が0から数十%にわたって変化する試料に対しても2, 3回の繰り返し計算で十分に分析結果が得られる。例としてアルミニウムにエネルギー50 keVで 6×10^{17} ions/cm²注入した¹⁵Nを分析した結果を示したが、得られた¹⁵Nの深さ分布はモンテカルロシミュレーションによる計算結果とよく一致した。

文 献

- 1) N. Moncoffre, J. Jagielski: *Surf. Coat. Tech.*, **65**, 30 (1994).
- 2) S. Lucas, J. Chevallier, N. G. Chechenin: *Surf. Coat. Tech.*, **66**, 334 (1994).
- 3) K. Hohmuth, B. Rauschenbach: *Mat. Sci. Eng.*, **69**, 489 (1985).
- 4) T. Fujihana, Y. Okabe, K. Takahashi, M. Iwaki: *Nucl. Instr. Meth.*, **B45**, 669 (1990).
- 5) R. Lappalainen, A. Anttila: *App. Phys.*, **A42**, 263 (1987).
- 6) J. A. Davies, G. Amsel, J. W. Mayer: *Nucl. Instr. Meth.*, **B64**, 12 (1992).
- 7) B. Maurel, G. Amsel, J. P. Nadai: *Nucl. Instr. Meth.*, **197**, 1 (1982).
- 8) A. D. Marwick, J. C. Liu, T. H. Zabel, J. P. Doyle: *Nucl. Instr. Meth.*, **B64**, 408 (1992).
- 9) H. H. Anderson, J. F. Ziegler: Vol. 3 of "The Stopping and Ranges of Ions in Matter", (1977), (Pergamon Press, Oxford).
- 10) G. Amsel, B. Maurel: *Nucl. Instr. Meth.*, **218**, 183 (1983).
- 11) G. Deconninck, B. Van Oystaeyen: *Nucl. Instr. Meth.*, **218**, 165 (1983).
- 12) Y. Miyagawa, M. Ikeyama, K. Saitoh, G. Mas-souras, S. Miyagawa: *J. Appl. Phys.*, **70**, 7289 (1991).
- 13) S. Lucas, G. Terwagne, F. Bodart: *Nucl. Instr. Meth.*, **B50**, 401 (1990).
- 14) S. Miyagawa, M. Ikeyama, K. Saitoh, S. Nakao, Y. Sakai, Y. Miyagawa: *Nucl. Instr. Meth.*, **B80/81**, 480 (1993).

要 旨

本報告では共鳴核反応法で得られた励起曲線から窒素の深さ分布を得るために作成したパソコン用解析プログラムについて述べた。このプログラムにおいては試料表面を均一な組成を持つ数十の層に分割し、入射したプロトンのエネルギーの広がりをガウス分布で近似し、一つの層の中で発生するガンマ線強度を誤差関数を用いて求めている。分割した層はそれぞれガンマ線の測定データに対応し、生データから簡単な計算で求めた窒素濃度分布から出発して計算を繰り返し、得られたガンマ線強度分布が励起曲線と一致したら計算を終える。これにより、小さなパソコンでも十分に早い解析が可能である。