反跳粒子検出法による固体内軽元素分析

(東北大学工学部) 山 口 貞 衛

高速イオンビームを用いて固体表面層の軽元素の検量や深さ分布を測定する方法の1つに、反跳粒子検出分析法がある。反跳粒子検出分析法の原理、解析方法、深さ分解能や感度等の特徴を述べるとともに、この方法の問題点を指摘する。

I. ま え が き

近年、材料研究への加速器の応用が拡大しつつある。その1つに加速器からの高速イオンビームを利用する分析技術があり、固体表面近傍の化学組成を非破壊的に、かつ比較的短時間のうちに調べることができる。しかしながら、ラザフォード後方散乱法や粒子励起X線法などの通常に用いられているイオンビーム分析法は、検出されるべき原子と分析イオンとの衝突における散乱粒子や放出光子のエネルギーが原子番号 Z または質量数 M の増加関数であるため、重元素母材料中の軽元素の検出が困難である。そこで、重元素母材中の軽元素の検出には核反応法が多用されているが⁽¹⁾、この方法は特定の分析イオンと標的核の組合せにのみ利用できるので普遍性に欠ける。

本稿で取り上げる反跳粒子検出(Elastic Recoil Detection)分析法は、①多種類の軽原子を同時に分析できること、②断面積が大きく収率が高いこと、③解析が容易であること、などの利点をもつ優れた軽元素分析法である。反跳粒子検出法についてはすでにいくつかの解説⁽²⁾⁻⁽⁴⁾があるが、近年開発された低エネルギー ^4He イオンを用いた水素同位体分析に重点を置いて、この方法の原理、解析方法、深さ分解能や感度等の特徴について、実際の測定例を混じえながら述べる。

II. 反跳粒子分析法の原理

この方法は入射粒子との弾性衝突により反跳された軽元素を検出し、エネルギー分析することにより、その濃度と存在深さ(濃度分布)を決定する方法である。試料が薄い場合には透過した反跳粒子を、厚い場合には入射面側へ反跳してくる粒子を検出する。厚い試料における試料-検出器の配置を第1図に示す。入射粒子および反跳検出粒子の原子番号および質量を、それぞれ Z_1, M_1, Z_2, M_2 とし、試料表面に入射する前の入

射粒子のエネルギーを E_{in} 、標的核と衝突する直前のエネルギーを E_1 とする。標的原子は衝突前は静止し、衝突直後の反跳粒子のエネルギーを E_2 、試料表面から抜け出たときのエネルギーを E_{out} とする。検出器では反跳粒子のほか母材料原子による多量の散乱粒子も検出されるため、測定スペクトルは複雑になるだけでなく、測定において信号の数え落としやバックグラウンドが増加する。そこで、通常は反跳粒子のみを検出して、散乱された入射(プローブ)粒子を阻止するために、フィルタ(Mylar)を検出器の前面に置く。ここで、フィルタを通過して検出器に入射する粒子のエネルギーを E_{det} とする。

第1図 厚い試料の場合の反跳粒子検出法の概念図

第1図の配置のように、衝突は1回のみで多重散乱を省き、入射粒子と反跳粒子の物質中でのエネルギー損失はそれぞれの試料内での行路長に比例するとする。試料表面より深さ x の位置で、入射ビームの方向に対し、反跳角 $\theta(=\alpha+\beta)$ の方向に放出される反跳粒子のエネルギー E_{det} は、

$$E_{det} = E_{out} - \Delta E \quad (1)$$

Elastic Recoil Detection Technique for Analyzing Light Elements in Solids: Sadae YAMAGUCHI.
(1985年 5月7日 受理)

$$E_2 = K_r E_1 = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \theta E_1 \quad (2)$$

$$E_{out} = E_2 - [S]x = K_r E_1 - \left\{ \frac{K_r S_{in}}{\sin \alpha} + \frac{S_{out}}{\sin \beta} \right\} x \quad (3)$$

ここで、 ΔE : 反跳粒子がマイラー・フィルタを通過する際のエネルギー損失

S_{in}, S_{out} : 入射粒子および反跳粒子の試料内における物質阻止能(単位長さ当りの損失エネルギー)

で与えられる。

実際に得られるスペクトルは、多重波高分析器により検出粒子のエネルギー ΔE_{det} 当りの収率となっている。そこで、(1)~(3)式の関係を用いれば、測定される反跳粒子のエネルギー・スケールは深さ・スケールに変換することができる。また、反跳粒子のエネルギーと深さ x の間にはほぼ直線的な関係があるから、反跳断面積が分析イオンのエネルギーに依存しないとするならば、測定される収率-エネルギー曲線は粒子エネルギーの減少を深さの増加と読み替えるとはほぼそのまま軽元素の濃度分布を与えるので、測定結果の解釈は至って簡単である。1例として、第2図に10 keV D^+ を注入した SiC 試料より得られた反跳粒子スペクトルと TRIM Monte Carlo code⁽⁵⁾ により計算された飛程分布との比較を示す。実測されたD原子の深さ分布には分解能による“ぼけ”が含まれていることを考慮すると、両者はよく一致している。したがって、反跳粒子スペクトルはほぼ検出を目的とするDの濃度分布を表わしていることがわかる。

第2図 10 keV D^+ を注入した SiC 試料からの反跳粒子スペクトルと TRIM コードにより計算された飛程分布との比較⁽⁶⁾

多種類の軽原子の同時分析に関しては、反跳粒子のエネルギー E_2 がその質量に依存することは(2)式より明らかである。 ^4He イオンをプローブ・ビームとして

用いた場合における K_r の標的核の質量に対する変化を第3図に、また H, D および T に対する K_r の反跳角依存性を第4図に示す。反跳粒子のエネルギーがこのように標的核の質量により著しく異なることを利用すると、多種類の軽原子の深さ方向の濃度分布を同時に求めることができる。1例として、第5図に12.5 keV の H^+ を SiC 結晶に打ち込んだのち、引き続き11 keV の D^+ を注入したために起こる置換過程を反跳粒子検出法により調べた結果⁽⁷⁾を示す。D のスペクトルが高エネルギー側に、H のスペクトルが低エネルギー側に明瞭に分離して現れ、0.2~0.3 μm の深さまでの H と D の濃度分布が同時に測定できる。

第3図 ^4He を入射した場合の運動学的因子 K_r の反跳粒子の質量依存性

第4図 H, D, T に ^4He を入射した場合の運動学的因子 K_r の反跳角 θ に対する変化

深さ x と $x + \Delta x$ の間において、弾性衝突により反跳されて検出器に入る粒子の数 Y は、検出される原子の固体中での局所的な濃度 $N(x)$ に比例し、

$$Y = Q \cdot N(x) \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \Delta\Omega \cdot \Delta x \quad (4)$$

第5図 約10 keVの H^+ と D^+ を注入したSiC試料からの反跳粒子スペクトル⁽⁷⁾

ここで, Q : 入射イオンの総数
 $(d\sigma/d\Omega)$: 反跳微分断面積
 $\Delta\Omega$: 検出器の立体角

で与えられる。

分析ビームとして、重イオンを用いた反跳粒子検出法においては、ラザフォード散乱公式が適用されるので、実験室系における反跳微分断面積は、

$$\left(\frac{d\sigma_r}{d\Omega}\right) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_1}\right)^2 \left(\frac{M_1 + M_2}{M_2}\right)^2 \frac{1}{\cos^3\theta} \quad (5)$$

で与えられる。これより、断面積は Z_1 が大きいほど大きくなること、また標的軽元素の原子番号にも強く依存することがわかる。したがって、分析ビームとしては Z_1 が大きいほど(重イオンの場合)、シグナル/バックグラウンド比が大きく、検出感度が高くなることが期待される。また重イオンの場合、物質の阻止能が軽イオンに比べて大きいので、深さ分解能が向上するだけでなく、散乱したプローブ・ビームの除去もより容易になる。第6図に、DoyleとPeecey⁽⁸⁾によって行われた12 MeV ^{12}C と2.4 MeV 4He の反跳粒子検出法により測定されたSi中における注入Hの反跳粒子スペクトルの比較を示す。 $^{12}C^+$ より得られた反跳粒子スペクトルは 4He によるものよりもピーク幅が小さく収率も高いので、深さ分解能、検出感度ともに高エネルギー重イオンを用いる方が優れていることがわかる。しかしながら、重イオンビームを利用するためには、大型の高エネルギー(10~50 MeV)加速器を必要とし、さらに分析に際して試料の受ける照射損傷が大きいなどの不利な点がある。

4He などの軽イオンを利用する場合には、数 MeVの入射エネルギーであっても、衝突の最近接距離 $b(=Z_1 Z_2 e^2 E_{CM})$; E_{CM} は重心系での運動エネルギー $E_{CM} =$

第6図 12 MeV ^{12}C と2.4 MeV 4He の反跳粒子検出法により測定された反跳水素のエネルギースペクトルの比較⁽⁸⁾

$\{M_2/(M_1 + M_2)\}E_{in})$ が、標的核の半径 $R(R=1.2 \sim 1.4 \times 10^{-13} A^{1/3} \text{cm})$; A は質量数)と同程度の大きさとなり、強い短範囲力である核力が作用するため、反跳微分断面積はラザフォード散乱公式に比べて大幅に増大する可能性がある。それゆえ、特に水素同位体の濃度を反跳粒子検出法により定量するためには、水素原子密度の知られたリファレンスと対比する必要がある。この点については第Ⅳ章で詳細に述べる。

Ⅲ. 深さ分解能

上記の解析においては、エネルギー・ストラグリング(energy straggling: イオンが物質中を通過する際のエネルギー損失のゆらぎ)や多重散乱の影響などにより、実測されるエネルギースペクトルに“ぼけ”が生ずることが考慮されていない。深さ方向の濃度分布を精度よく決定するためには、“ぼけ”に対する補正をしなければならない。深さの分解能(ぼけ)を δx で表わすと、(1)式より反跳粒子検出法における深さ分解能は、

$$\delta x = \frac{\delta E_{det}}{|dE_{det}/dx|} \quad (6)$$

$$\left(\frac{dE_{det}}{dx}\right) = \left(\frac{dE_{out}}{dx}\right) \left(\frac{dE_{det}}{dE_{out}}\right) \quad (7)$$

である⁽⁴⁾。ここで、(3)式を微分すると $(dE_{out}/dx) = [S]$ となり、また dE_{det}/dE_{out} はエネルギー E_{det} と E_{out} におけるフィルタ膜での阻止能の比

$$\frac{dE_{det}}{dE_{out}} = \frac{S_F(E_{det})}{S_F(E_{out})} \equiv R$$

で表わされる。検出される反跳粒子のエネルギーの広がり δE_{det} は、種々の因子によるエネルギーの広がり

の2乗和として,

$$\delta E_{\text{det}}^2 = \delta E_d^2 + \delta E_g^2 + \delta E_s^2 + \sum_{i=1}^3 \{(\delta E_{si})^2 + (\delta E_{mi})^2\} \quad (8)$$

で表わされる⁽⁶⁾。右辺第1項は検出器のエネルギーの分解能, 第2項は入射ビームの発散角と検出器の受光角の広がりによる項, 第3項は表面の粗さによる項, 第4, 第5項はエネルギー・ストラグリングと多重散乱による広がりであり, 試料中における入射方向, 反跳粒

子検出方向およびフィルタ内における広がりを含む。

第7図に, エネルギーの広がりや寄与する種々の因子の深さ依存性を示す, 計算は3.0 MeVの⁴Heに対して, 検出器の前面100mmの距離に1×3mmのスリットを置き, 24 μm厚のマイラー・フィルタを用いた場合について行なった。なお, 表面の粗さによる寄与は*a priori*に評価することができないので省略した。この図より, 検量深さが浅い場合におけるエネルギーの広がりや主として幾何学的因子およびマイラー・フィ

MSは多重散乱, ESはエネルギー・ストラグリングの寄与を示す。サフィックスSとMはそれぞれ試料とマイラー・フィルタによる寄与に対応している。

第7図 エネルギーの広がりや寄与する種々の因子の深さ依存性⁽⁹⁾

ルタにおけるエネルギー・ストラグリングであることがわかる。検量深さが増すに従い試料内におけるエネルギー・ストラグリングと多重散乱の影響が増加する。

深さ分解能の測定例として, また試料-検出器の配置が分解能に及ぼす影響を示す目的も兼ね, Siウェハー上にAlを真空蒸着することにより作製したSi-H-Al-H サンドイッチ試料より得られた反跳粒子スペクトルを第8図に示す。この場合には, SiとAlの界面およびAl蒸着膜の表面に付着した水もしくは油の被膜を水素マーカーとして利用した。水素マーカーの厚さが薄い(5~6原子層)ため水素ピークの“ぼけ”は測定系のエネルギー分解能によると考えられるから, 次式の関係を用いて深さ分解能を決定した:

$$\delta x_{\text{exp}} = \frac{[\text{fwhm}]}{dE_{\text{det}}/dx} = \frac{[\text{fwhm}]}{R[S]}$$

ここで, [fwhm]はピークの半値幅であり, $dE_{\text{det}}/dx = R[S]$ は(7)式より得られる。

第9図に, 実験より求めた深さ分解能と, (6), (8)式により理論的に評価した深さ分解能との比較を入射

第8図 Si-H-Al-H サンドイッチ試料からの3.0 MeV ⁴He による反跳粒子スペクトル⁽⁹⁾

第9図 深さ分解能の実測値と計算値との比較⁽⁹⁾

角 α の関数として示す。この図より、深さ分解能の理論曲線は実験データとよく一致しているのがわかる。そこで、第9図の理論曲線は分解能を向上させる条件を見出すためのガイドとして利用できる。例えば、入射角 α と反跳粒子の放出角 β が等しい対称的な配置においては、深さ分解能は広い範囲で深さに依存しない上に、阻止能因子 $[S]$ も極小となるため、検量深さが大きい場合の測定に適していることがわかる。また検量深さが浅い場合には、入射角 α の値として、分解能曲線の極小値に対応する値($\alpha=3^\circ$ または 17°)を選ぶことにより分解能の向上が図れる。しかし、 α または β の値を小さく取りすぎると表面の凹凸の影響を受け易く、そのため分解能の劣化が予想される。したがって、今後の研究において表面粗さの検討がなお必要と思われる。

Ⅳ. 検出感度と反跳断面積

Doyle と Peecy⁽⁴⁾によると、2.4 MeV ^4He の反跳粒子検出法によるSi中のHの検出感度は $\sim 0.1\%$ であることが報告されている。しかしながら、検出感度は標的の種類に依存するシグナル/バックグラウンド比や分解能により制約を受けるため、一義的に定義することは難しい。そこで、固有感度(intrinsic sensitivity)⁽¹⁰⁾

$$S_i = (d\sigma/d\Omega)\Delta\Omega\varepsilon$$

ここで、 $d\sigma/d\Omega$: 反応微分断面積

$\Delta\Omega$: 検出器立体角

ε : 検出効率

をもって感度評価の目安とする。

第1表に、Clと ^4He を利用した反跳粒子検出法と

代表的な共鳴核反応法における検出感度を示す。表から微分断面積が大きいほど感度が良いといえる*。

第1表 反跳粒子検出法(ERD)と共鳴型核反応法(RNRA)におけるHの検出感度

検出方法	エネルギー (MeV)	反 応	Si (b)	検出感度 (cm^{-3})
ERD	30	$\text{H}(\text{Cl}, \text{H})$	1×10^{-3}	10^{20}
	2.5	$^1\text{H}(\text{He}, \text{H})$	1×10^{-4}	3×10^{20}
RNRA	2~3	$^1\text{H}(^{11}\text{B}, \alpha)$	0.07	10^{21}
	8	$\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)$	0.08	10^{20}
	18	$\text{H}(^{19}\text{F}, \gamma)$	0.2	10^{19}

反跳粒子検出法の感度はフィルタ内に含まれるH量および試料表面に付着したH量に依存する。バックグラウンドは主に反跳Hの2次散乱やフィルタからの反跳Hにより生ずる。このことが反跳粒子検出法の感度が核反応法の検出感度よりも劣る一因になっている。

前述のように、分析ビームが軽イオンである場合には、2~3 MeV 程度の入射エネルギーでも、核ポテンシャル散乱の寄与のため反跳微分断面積はラザフォード散乱公式から外れて大幅に増大する可能性がある。1例として第10図に2.5 MeV の ^4He ビームによ

第10図 V_2H (a) および V_2D (b) からの2.5 MeV ^4He の反跳粒子スペクトル

* 第1表は共鳴型核反応の感度は反跳粒子法より良いことを示すが、共鳴核反応法により深さ分布の測定を行うためには、入射エネルギーを変化させて多数回の測定を行う必要があり、能率的でない。

る V_2H および V_2D ターゲットからの反跳粒子スペクトルを示す。 V_2D からの反跳粒子スペクトルには核ポテンシャル散乱の共鳴ピークに由来する収率増加が現れている。

第11図に、これらのスペクトルの解析から求めた $H(^4He, ^4He)H$ および $D(^4He, ^4He)D$ 反応の断面積と入射エネルギーの関係を示す。第11図から $H(^4He, ^4He)H$ 反応の断面積は入射ビームのエネルギーが減少するとともに増加するのがわかる。他方、 $D(^4He, ^4He)D$ 反応の断面積には 2.1 MeV の 4He エネルギーで共鳴が

存在するが、反跳角の増加に伴い共鳴は次第に減少している。

第12図に、断面積の実測値とラザフォード散乱公式による断面積の計算値の比を示す。実験値は理論値よりも著しく大きく、特に $D(^4He, ^4He)D$ 反応の共鳴領域においてその比は30にも達している。これらの結果は反跳粒子検出法により決定されたH濃度は、もしラザフォード散乱公式による断面積を用いるならば過大評価されることを示すものである。

第 11 図 $H(^4He, ^4He)H$ (a), $D(^4He, ^4He)D$ (b) 反応の微分断面積の入射粒子エネルギー依存性⁽⁹⁾

第 12 図 断面積の実測値に対するラザフォード散乱公式による計算値の比⁽⁹⁾

V. むすび

数年前までは 1H の定量はイオンビーム分析の挑戦する対象であった。この間に、共鳴核反応法や反跳粒子検出法が開発され、低エネルギー加速器によっても H の濃度分布の測定が可能になり、核融合炉第 1 壁材料における水素捕捉の問題を初めとして、多くの分野でイオンビームによる水素分析が利用されるようになった。今日では、核融合装置における重要性からトリ

チウムと 4He の検出が挑戦目標にされているが、原理的にはここで述べた反跳粒子検出法によりこれらの核種を定量することができる。しかし、含まれる情報でできるかぎり精度よく取り出して、新しい応用分野を開拓するためには、同時計数法や磁気フィルタなど測定装置を改良することにより高感度や高分解能力を目指したり、入射ビームをマイクロ化することにより位置分解能の向上を図るなどの工夫が望まれる。今後の発展を期待したい。

— 参 考 文 献 —

- (1) 小沢國夫, 山口貞衛: 原子力誌, 19(9), 570 (1978).
- (2) TERREAULT, B., MARTEL, T.G., St-JACQUES, R.G., L'ECUYER, J.: *J. Vac. Sci. Technol.*, 14, 492 (1977).
- (3) BøTTIGER, J.: *J. Nucl. Mater.*, 78, 161 (1978).
- (4) DOYLE, B.L., PEERCY, P.S.: SAND 79-OZ IOC, Workshop on the Analysis of Hydrogen in Solids, Albuquerque, NM. Jan. 23~25, 1979.
- (5) BERSACK, J.P., HAGGMARK, L.C.: *Nucl. Instrum. Methods*, 174, 257 (1980).
- (6) NAGATA, S., YAMAGUCHI, S., FUJINO, Y., HIRABAYASHI, M., KAMADA, K.: *J. Nucl. Mater.*, 128/129, 760 (1984).
- (7) YAMAGUCHI, S., NAGATA, S., KAMADA, K., SAGARA, A.: in preparation.
- (8) DOYLE, B.L., PEERCY, P.S.: *Appl. Phys. Lett.*, 34, 811 (1979).
- (9) NAGATA, S., YAMAGUCHI, S., FUJINO, Y., HORI, Y., SUGIYAMA, N., KAMADA, K.: *Nucl. Instrum. Methods*, B6, 533 (1985).
- (10) TERREAULT, B.: *Proc. IX IVC-V ICSS*, Madrid, 599 (1983).

E.E. ルイス 著 成田正邦・熊田俊明・小沢由行 訳

原子炉の安全工学

〈上巻〉 菊判280頁・定価 3,000円

本書の目的は、原子力関係の学生や技術者に、原子炉の安全性に関する基本的な問題を広い範囲に亘って包括的に理解させることである。放射性物質が環境に放散する可能性のある原子炉事故に関係する事柄に重点をおき、各種の炉型を網羅して事故時の挙動を把握できるように、それらの特性や安全性の特徴、燃料や冷却材の過渡挙動などを統一的に取扱い、現象の本質を定量的に理解できるように分かり易く説明している。

— 主なる内容 —

1章 動力用原子炉の特性	4章 反応度フィードバック
2章 安全性アセスメント	5章 反応度事故
3章 原子炉の動特性	6章 燃料要素の挙動
付録 A. 日本における原子炉の許認可	B. 米国の安全目標
C. 反応度搬入事象における安全評価基準	

H.W. グレイブス 著 三神尚・関本博 訳

核燃料管理の方法と解析

菊判334頁・定価3,500円

核燃料の設計や管理計画の性能基準を満足するための原子炉物理、熱水力解析、材料の振舞い、構造解析、経済解析およびそれらの相互作用と適用方法等の解説。

J.J. ドウデルスタット, L.J. ハミルトン

原子炉の理論と解析

成田正邦・藤田文行 訳

上巻: 菊判312頁・定価3,000円

下巻: 菊判350頁・定価3,500円

核分裂型原子炉の基本原理解を示す入門書。原子炉の理論の面で数値解析とデジタル計算に基礎をおく設計法を強調。

東京都新宿区四谷3-8 現代工学社 電話 (03) 357-7161番