講 座

核・放射線による分析——生物学・医学・薬学・農学・理工学への応用——

3. 核反応法を利用したイオンビーム分析†

小沢国夫

日本原子力研究所物理部

319-11 茨城県那珂郡東海村白方

Key Words: ion beam analysis, nuclear reaction analysis, particle induced gamma-ray emission, surface analysis, depth profiling, impurity location in solid, elastic recoil detection, microprobe analysis

1. はじめに

加速器からのイオンビームを用いる分析手法は、IBA (ion beam analysis) と呼ばれている。IBA に利用される 2-3 MeV のイオンビームとターゲット原子の相互作用の素過程は、原子過程と核反応過程の 2 過程に分類できる。原子過程では、標的原子の内殻イオン化により、特性 X 線やオージェ電子が放出され、それを利用した分析には、粒子誘起 X 線放出法 (particle induced X-ray emission, PIXE) やオージェ電子分光法 (Auger electron spectroscopy, AES) がある。核反応過程を利用した分析法には、①標的原子による入射イオンの散乱過程を利用した方法——ラザフォード型後方散乱 (RBS) と特定の散乱方位とエネルギーで断面積が増大する共鳴散乱 (resonance scattering) があり、共鳴散乱では、その断面積が RBS の数十倍に及ぶものがある——、②入射イオンにより、それより軽い標的原子を前方向へ反跳させ、その反跳エネルギー分析を行う弾性反跳粒子検出法 (elastic recoil detection, ERD)、および③非共鳴と共鳴核反応を利用する方法—— γ 線の放出を伴う共鳴型過程を利用する分析手法をイオン誘起 γ 線放出法 (particle induced gamma-ray emission, PIGE) と呼ぶ——がある。

これらの方法は、固体表面分析の手法として、定量

化に向けて種々な工夫がなされ、多くは 1-10 nm の深さ分解能で ppm の分析感度を示すに至った。特にイオン光学の進歩により、 μm サイズの高速イオンビームを得るためのレンズ系が開発され、イオンビーム解析法と μm サイズイオンビームの組合せは、固体表面領域の全元素の 3 次元濃度分布を測定する非破壊分析法として、確固たる地位を確立している。

ここでは、PIGME 法を含む核反応法 (nuclear reaction analysis, NRA) に焦点を絞り、水素原子を含めた軽元素の同定や結晶内位置およびその深さ分布測定を実験例を挙げて紹介し、これらと相補的な共鳴散乱法および ERD 法に言及し、PIXE 法を含めた IBA 法の相互比較と評価を行う。図 1 はイオンビームと固体の相互作用に伴う素過程の内、表面分析法と関連あるものを模式的に示してある。

2. 核反応法の一般特性

核反応形式は、表 1 に示すように非常に多様なので、分析試料中の元素組成 (同位元素) の分析においては、それぞれの核の特徴に応じた手法が利用できる。核反応の生成には、原子核の次元での近接衝突が

図 1 分析手法の模式図と分析実例

† Chemical Analyses by means of Nuclear and Radiation Methods—Applications to biology, medicine, pharmaceutical sciences, agriculture, science and engineering—. 3. Ion Beam Analysis Using Nuclear Reaction Methods. Kunio OZAWA: Department of Physics, Japan Atomic Energy Research Institute, Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki Pref. 319-11.

表1 固体内軽元素の深さ分布測定に利用されている核反応

ターゲット イソト ープ	核反応	共鳴エネルギー*または 入射エネルギー** (MeV)	検出エネルギー (MeV)
H	$H(^7\text{Li}, \gamma)^8\text{Be}$	3.07*	14.7, 17.6 γ
	$H(^{11}\text{B}, \alpha)^8\text{Be}$	1.79*	1-4 α
	$H(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$	6.38*	4.43 γ
	$H(^{19}\text{F}, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$	16.4*	6.1, 6.9, 7.1 γ
D	$D(d, p)\text{T}$	0.2-0.4**	0.5-1.0 t , 2-3 p
	$D(^3\text{He}, p)^4\text{He}$	0.64*	2-5 α , 12-14 p
T	$T(p, n)^3\text{He}$	2.5**	~1 n
^3He	$^3\text{He}(d, p)^4\text{He}$	0.43*	2-4 α , 12-14 p
^4He	$^4\text{He}(^{10}\text{B}, n)^{13}\text{N}$	3.5-5.0**	2-3.5 n
^6Li	$^6\text{Li}(d, \alpha)^4\text{He}$	0.7**	9.3 α
^7Li	$^7\text{Li}(p, \alpha)^4\text{He}$	1.6**	7.8 α
^{11}B	$^{11}\text{B}(p, \gamma)^{12}\text{C}$	0.163*	4.44 γ
	$^{11}\text{B}(p, \alpha)^8\text{Be}$	0.675*	4.1 α
^{12}C	$^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$	1.00*	3.0 p
^{14}N	$^{14}\text{N}(d, \alpha)^{12}\text{C}^*$	1.30*	6.8 α
^{16}O	$^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}^*$	0.96*	1.5 p
^{18}O	$^{18}\text{O}(p, \gamma)^{19}\text{F}$	1.167*	6.3 γ
	$^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$	0.845*	3.4 α
^{19}F	$^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$	0.873*	6.13 γ
	$^{19}\text{F}(p, \alpha)^{16}\text{O}$	1.25**	6.9 α
^{20}Ne	$^{20}\text{Ne}(p, \gamma)^{21}\text{Na}$	1.169*	3.55 γ
^{27}Al	$^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$	0.992*	1.77 γ

C*, O* は励起状態の核種を示す

必要で、 Z_{2e} のターゲット原子に Z_{1e} の入射イオンを衝突させるには、クーロン障壁を超える条件、

$E \geq 1.44 Z_1 Z_2 / r$ (r : 10^{-15}m 程度の相互作用距離) を満足しなければならない。

通常の実験では、数 MeV までの小中型加速器が使われることを考えると、核反応法が重元素に比較的敏感でないという特性は、逆に重元素母材中に存在する軽元素不純物の分析に適していることになり、PIXE 法や RBS 法などがカバーしきれない試料の分析に有用であることになる。

図2に、 (p, γ) 反応による RNRA 法や $(^3\text{He}, p)$ 反応による NRA 法と RBS の併用実験が行える単結晶試料チャネリング測定用装置が示してある¹⁾。

試料は独立に3軸駆動ができるゴニオメータに取り付けられ、母体結晶原子で後方散乱された粒子、および不純物原子の核反応で放出された粒子は、2個の半導体検出器で同時に計測される。核反応用検出器 (B

図2 NRA と RBS の併用測定ができるチャネリング実験用装置

またはC) は、収量をできるだけ多くするため試料に近づけてある。また、検出器保護のため、後方散乱粒子を阻止し、核反応粒子だけを通すような適当な厚さの金またはマイラー薄膜をフィルタとして付けてある。 γ 線放出核反応の場合には、NaI や Ge(Li) 検出器を真空槽の外に設置する。

核反応の微分断面積のエネルギースペクトルは、非共鳴型と共鳴型に分類される。 $^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}^*$ 反応では核反応断面積、 $\sigma(E)$ が入射イオンのエネルギーに対して一様に変化し、800-900keV の領域でプラトーを示すが、 $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ 反応では629keV にエネルギー幅の狭い強い共鳴領域が存在する (図3)。この断面積の違いに対応して、狭義の核反応解析に、エネルギー解析法 (E-A法) と共鳴法 (resonance 法) が利用されている。E-A 法では、一定エネルギーで入射したビームによる核反応で放出された粒子のエネルギースペクトルから、分析元素の深さ分布を求める。共鳴核

図3 $^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}^*$ および $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ 核反応微分断面積の入射イオンのエネルギー特性

図4 A(a, b)B 核反応の模式図

反応法は、核反応断面積に、共鳴ピークが存在する反応系に利用され、入射ビームのエネルギーと核反収量の関係から深さ分布を求める方法である。表1に、固体内の軽元素深さ分布に利用されている代表的な核反応を示す²⁾。詳細なデータは核反応断面積、Q値、反応動力学公式などを集録した、“Ion Beam Handbook for Material Analysis”³⁾で得られる。

2.1 エネルギー分析法

D(d, p)T のような非共鳴型核反応や $^3\text{He}(d, p)^4\text{He}$ のように共鳴エネルギー幅が大きい場合 ($E_{\text{res}}=430$ keV, $\Gamma=350$ keV) は、一般に、 $a+A \rightarrow B+b+Q$ または $A(a, b)B$ で示す原子核再配列衝突 (nuclear rearrangement collision) として分類される (図4)。 ^2D や ^3He のように核の結合エネルギーの低いイオンを加速して、ターゲット核と衝突させると、その反応の質量欠損エネルギーに相当する高いQ値を持った核反応を起こすことができる。入射イオンのエネルギーを E_a 、検出するb粒子の散乱角を θ とすれば、エネルギー-運動量保存則に従って、上式に対する動力学公式は

$$E_b^{\frac{1}{2}} = \frac{(m_a m_b E_a)^{\frac{1}{2}} \cos \theta}{m_b + m_B} \pm \frac{\{m_a m_b E_a \cos^2 \theta + (m_B + m_b)[m_B Q + (m_B - m_a)E_a]\}^{\frac{1}{2}}}{m_b + m_B}$$

で与えられる。代表的な (d, p), (d, alpha) および (^3He , p) 反応に対しては、ターゲット質量を M とすれば上式はおおの

$$E_p^{\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{2E_1} \cos \theta}{M+2} \pm \frac{\sqrt{2E_1 \cos^2 \theta + (M+2)[(M+1)Q_i + (M-1)E_1]}}{M+2}$$

$$E_\alpha^{\frac{1}{2}} = \frac{2\sqrt{2E_1} \cos \theta}{M+2} \pm \frac{\sqrt{8E_1 \cos^2 \theta + (M+2)[(M-2)Q_i + (M-4)E_1]}}{M+2}$$

$$E_a^{\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{3E_1} \cos \theta}{M+2} \pm \frac{\sqrt{3E_1 \cos^2 \theta + (M+3)[(M+2)Q_i + (M-1)E_1]}}{M+2}$$

となり、簡単な式になる。生成核Bは、基底または励起状態に分配され、 Q_i 値が異なるために、検出する E_b

図5 ^{14}N , ^{16}O , ^{19}F に 1 MeV d イオンで誘起する (d, p) および (d, alpha) 反応の動力学曲線

図6 核反応を利用したイオンビーム分析法の深さ分布測定の様式図

の値も異なる。測定した放出粒子のエネルギースペクトルは、 Q_i 値に応じた一連の特徴あるピークを示し、分析元素Aの同定に大きな手がかりを与える。図5に ^{14}N , ^{16}O および ^{19}F に対する 1 MeV 重水素イオンによる (d, p) および (d, alpha) 反応の動力学曲線を示す。

核反応法による固体内元素の深さ分布の分解能を、核反応 $A(a, b)B$ の入射ビーム a が固体表面に垂直入射する場合で考える (図6)。深さXのターゲット中のA原子から放出されるb粒子の行路長は $X' = X / \cos \theta$ となり、試料を出るときのb粒子のエネルギーEは

$$E = E_3(E_1, \theta) - \int_0^{X/\cos \theta} S_b(y) dy$$

で与えられる。固体表面近くで入射および放出粒子に対する平均阻止能、 S_a および S_b が不変と仮定すれば次式が求められる。

$$\frac{dE}{dX} = \frac{\partial E_3}{\partial E_1} \frac{\partial E_1}{\partial X} - S_b / \cos \theta$$

すなわち深さ増分 ΔX と入射ビームに対し θ の角度で放出される粒子のエネルギー差 ΔE との間に

$$\Delta E = \left[S_a \left(\frac{\partial E_3(E_1, \theta)}{\partial E_1} \right) - \frac{S_b}{\cos \theta} \right] \Delta X$$

図7 $D(^3\text{He}, p)^4\text{He}$ 核反応における放出 ^4He 粒子の
入射粒子エネルギーおよび検出角依存性

が成立し、放出粒子の ΔE を ΔX に変換して深さ分布を知ることができる。この方法は、重元素標的に対しては、クーロン障壁が高く核反応が起こらないので、 $Z < 10$ 以下のクーロン値の低い軽元素分析に適している。図7に $D(^3\text{He}, p)^4\text{He}$ 反応における放出 ^4He 粒子エネルギーの入射粒子エネルギー E_1 および検出角 θ による変化を示す⁴⁾。この結果、深さ分解能は阻

図8 共鳴核反応を用いた固体中の ^1H の深さ分布測定
の概念図

止能、入射粒子エネルギー、検出角により決まること
が分かる。

2・2 共鳴型核反応法

図1で示した $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ 反応では入射 ^{15}N イオンは、 $E_R = 6.385\text{MeV}$ 近くの狭いエネルギー領域 ($\pm 3\text{keV}$) で反応断面積が増大する共鳴型核反応 (resonance nuclear reaction, RNR) を示す。このような共鳴型核反応では、生成複合核が γ 線放出を伴う核種に変換するので、固体中の ^1H の深さ分布の測定に利用されている⁵⁾。概念図を図8に示す。入射エネルギー $E > E_R$ で入射した ^{15}N イオンは、 $E = E_R$ の深さで共鳴核反応を起こし、 $E_\gamma = 4.43\text{MeV}$ の γ 線を発生する。 γ 線強度は、 $\sigma(E_R) \rho \Delta E / S_N(E_R)$ に比例する。 σ は反応断面積、 ΔE は深さ X での入射イオンのエネルギー損失、 S_N は試料の阻止能、 ρ は ^1H の密度である。深さ分解能は、共鳴幅 Γ 、入射イオンのエネルギー精度 ΔE と阻止能に依存する⁶⁾。

$$\Delta X_R = \frac{[\Gamma^2 + (\Delta E)^2]^{1/2} \cos \theta}{2(dE/dX)}$$

^{15}N 反応による Si 中、水素の深さ分布の場合では、 400nm の深さで $\sim 4\text{nm}$ の分解能を示す。

入射ビーム (I_0) は試料中でエネルギーを失い共鳴エネルギーに達した深さで粒子放出を行うが、粒子強度 (I) と標的核種の濃度 (N_t) との関係は次式で与えられる。

$$I = I_0 \sigma_\theta(E) N_t \Gamma \cos \theta / S \cdot d\Omega$$

標的原子の深さ分布を知るには、入射イオンのエネルギーを段階的に上昇させ (共鳴核反応の起こる深さ

図9 2.5MeV 陽子照射で発生する固体ターゲット元
素からの γ 線収量

を順次深くして), 放出粒子の数を入射エネルギー(深さ)の関数として測定すればよく, 一度標準試料で核反応断面積が測定されていれば, 絶対量の測定が可能となる。表1で示したように共鳴核反応には γ 線放出を伴う場合が見られ, この PIGME 法の応用は特に重要である。すなわち, 放出 γ 線はほとんどで真空槽などによるエネルギー損失は無視できるので阻止能補正の精度に優れ, また非常に狭い共鳴幅を持つので, 深さ分析に対する理想的なデルタ関数的プローブとして特徴づけられる。

図9に固体ターゲット試料に対し, 2.5MeV 陽子照射で発生する PIGME の γ 線収量を示す⁷⁾。特性 γ 線の強度は4桁の広い範囲に及んでおり, B, F, Na および Al 元素が感度がよく, 一方, Ca, Co, Zr, Cd では特性 γ 線が測定されず, Ni, Si 元素では強度が弱く, トレース分析は困難である。

3. 応 用 例

3.1 イオンチャネリングによる不純物原子位置の決定

イオンチャネリング効果とは, 入射イオンビームが固体の結晶軸や結晶面に沿って進行し, 格子を形成する原子との小角散乱を繰り返して通過する現象で, 現

図10 不純物原子位置による収量-角度曲線, 白丸および点線は母結晶原子の位置および収量曲線を表し黒丸および実線は不純物原子の位置および収量曲線を示す

在高速イオンビームによる固体内原子衝突研究の有力な手段として利用されている。したがって, イオンチャネリング測定には, イオン-原子衝突によって発生する2次の放出粒子がすべて関与できるわけで, RBS, NRA, X線, 光放出などの各収量を結晶軸または面の

図11 bcc および fcc 結晶中の4面体および8面体格子位置と種々のチャネリング条件下の収量-角度曲線

角度の関数として測定することにより、結晶中に微量 ($10^{-2}\%$) 含まれる不純物の位置の決定に利用される。図10に示すように、不純物原子の衝突効率に対する収量-角度曲線は不純物の存在位置により著しく異なる。すなわち不純物原子が母格子の原子列、あるいは原子面に含まれるなら、入射イオンは不純物原子と近接衝突しないので、不純物原子に対する収量曲線には、結晶軸あるいは面と一致した角度で収量低下の dip が現れる。ただし図 b のように、不純物原子が格子のチャンネル中央に位置するなら、チャンネル中央での核反応収量の増加により、入射方向が結晶軸(面)と一致した点で収量増加の flux peak が起こる。また図 c のようにチャンネル中央からはずれた位置では、それに対応した角度 θ_p にピークが現れ、

$$E\theta_p^2 = U(r_i) - U_0$$

の関係により、不純物位置 r_i が分かる。ここで E は

図12 $[\text{Pd}_{0.8}\text{Au}_{0.2}]\text{D}_{0.04}$ 単結晶の 750keV ^3He ビームによる RBS および $\text{D}(^3\text{He}, p)^4\text{He}$ 反応スペクトル

入射粒子エネルギー、 $U(r_i)$ は r_i 位置での相互作用ポテンシャル、 U_0 はポテンシャルの最低値である。このようにして不純物原子に対する核反応収量-角度曲線の形状から不純物原子の格子間位置が決定できる。一般に侵入型不純物原子の格子間位置の候補として、bcc 結晶 (Nb, V, Fe……) および fcc 結晶 (Al, Cu, Au……) では 4 面体および 8 面体位置が考えられ、その場合に期待される収量-角度曲線をチャンネル投影図と合わせて図11に示した⁹⁾。fcc 金属の例として PdAu 合金中の D 原子の結果を示す⁹⁾。図12は $[\text{Pd}_{0.8}\text{Au}_{0.2}]\text{D}_{0.04}$ 単結晶に対し 750keV ^3He ビームによるランダムおよび $[100]$ 方位の RBS と $\text{D}(^3\text{He}, p)^4\text{He}$ 核反応スペクトルである。また、 $[100]$ 、 $[111]$ および $[110]$ 方位に対する角度スキンの温度効果を図13に示す。D 原子に対する NR データは $\langle 100 \rangle$ と $\langle 111 \rangle$ に対し dip, $\langle 110 \rangle$ に対し flux peak を示すので、D 原子は合金中の 8 面体格子間位置を占有すると結論される。

3.2 金属中の D の熱振動の研究⁹⁾

図13から明らかなように PdAu 合金中の D 原子の dip は Pd 原子の dip に比べて幅が狭く底が浅い。これは D 原子の熱振動振幅が Pd 原子のそれより著しく大きく、温度により著しく変わることによる。これら実測された dip の半値幅 $\phi_{1/2}$ より Barrett の式¹⁰⁾

$$\phi_{1/2} = 0.80 [U(1./2u_1) E]$$

を用いて D の熱振動振幅 $\langle u_1^2 \rangle$ を評価した。 $U(r)$ は軸から r だけ離れた点の軸ポテンシャル、 u_1 は熱振動振幅である。結果は図14に D のローカルモード振動数

図13 $[\text{Pd}_{0.8}\text{Au}_{0.2}]\text{D}_{0.04}$ 単結晶の $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ および $\langle 110 \rangle$ 方位の角度スキンの温度効果

図14 dip の半値幅から計算した $[\text{Pd}_{0.8}\text{Au}_{0.2}]\text{D}_{0.04}$ 結晶中のD原子熱振動振幅の温度変化

$\nu_E = 1.13 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ を用いた Einstein 模型による計算と併せて示してある。高温でのずれはD原子の分布が局在的でなく、近接格子間に広がっているためである。

3.3 V金属中のOとD原子の相互作用の研究¹¹⁾

高融点金属 (V, Nb, Ta) 中の水素の拡散や固溶度は C, N, O など他の侵入型不純物の添加により著しく影響を受けることが知られている。この変化は C, N, O などの不純物に(重)水素原子がトラップされ、D-不純物クラスタの形成によるとされている。このクラスタ形成を明らかにするため、Dだけを含むV結晶、Oだけを含むV結晶、DとOを含む3元系V合金試料を調製し、 $\text{D}(^3\text{He}, p)^4\text{He}$ および $^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}^*$ 核反応を利用したチャネリング実験を行った。(100)面チャネリングに対するNRA 収量は $\text{VD}_{0.01}$ に対してはD原子が4面体格子間位置を占める flux peak を示し、 $\text{VO}_{0.02}$ 結晶ではO原子は8面体格子間位置を占める深い dip 曲線を示した。3元系合金 $\text{VO}_{0.03}\text{D}_{0.04}$ では、Dの収量曲線に、8面体位置を示す明瞭な dip が現れる。すなわちOを含むV合金では一部のD原子が4面体格子間位置を離れて(100)面上のV原子でブロックされる8面体位置に移動して O-D クラスタを形成していることが明らかになった。

3.4 金属中に固溶したD原子と格子欠陥との相互作用の研究¹²⁾

核融合炉の第1壁材料において放射線損傷とプラズマ構成原子(水素同位体)との相互作用が問題になる。筆者らはDを固溶させたV結晶に ^3He を照射し、重水素濃度分布の照射効果 $\text{D}(^3\text{He}, p)^4\text{He}$ を核反応を用いて *in situ* で測定した。図15は $\text{VD}_{0.01}$ 単結晶の ^3He イオン線量に対し温度をパラメータとしたD濃度変化と等温時効効果を示す。照射により表面近傍のD濃度が増加していること、照射温度が高いほどD濃度

図15 $\text{VD}_{0.01}$ 結晶の750keV ^3He 照射による表面層のD原子濃度の核反応測定による増加曲線と照射後の等温時効効果

の増加が少ないことが認められる。この現象は、照射により生成された格子欠陥に重水素がトラップされ、その結果欠陥のない領域から欠陥を含む領域のDの拡散が起こっていることを示している。この結論は、RBSのデチャネリングにより求めた照射欠陥の深さ分布とNRA法で求められたD濃度増加量の深さ分布がほぼ一致することで確かめられた。また、一定量のイオン照射後の焼鈍効果でD濃度は著しく変化する。冷却過程の平衡D濃度のアウレニウスプロットから求めた、D原子と照射欠陥の結合エネルギーは0.13eVとなった。

3.5 共鳴核反応によるNb内にイオン注入したNe原子の研究¹⁾

希ガス原子が金属中に注入されるとプリスターリン

図16 1195keV 陽子照射による $^{20}\text{Ne}(p, \gamma)^{21}\text{Na}$ 共鳴核反応の γ 線スペクトル

図17 Nb 単結晶に注入された Ne の格子内位置決定のチャネリング実験

グと呼ばれる表面損傷が生ずる。Ne は、非常に鋭い Γ 幅をもつ共鳴型核反応 $^{20}\text{Ne}(p, \gamma)^{21}\text{Na}$ [$E_p=1169$ keV, $\Gamma=16$ eV] を起こし 3545 keV の γ 線を放出する。図16は、600 keV で $2 \times 10^{17} \text{Ne}/\text{cm}^2$ をイオン注入した Nb に共鳴エネルギーより少し高い 1195 keV の陽子を照射し発生する γ 線を Ge(Li) 検出器で計測した結果である。3545 keV に (p, γ) の光子ピーク、3034 keV および 2523 keV にそのエスケープピークが見られる。図17は Nb<100>軸、(100)および(110)面に対するチャネリングの角度スキャンを示す。核反応収量の flux peak が<100>および(110)に見られ(100)で dip 曲線が得られた。すなわち Ne 原子は bcc 結晶 Nb の 8 面体格子位置を占有している。図18に Nb に注入された Ne の深さ分布を示す。図 a は 300 kV で Ne^+ を $2 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 照射した試料中の Ne プロファイルで Ne が不均一に分布していることを示している。図 b は注入電圧を 600 kV にした結果で、分布のピークが結晶深部に移動し、不均一性も減少している。さらに 300 kV で He^+ を照射した結果は、Ne 原子がより幅広く分布し、深い方に移動している。電頭 SEM 像では $2 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ の照射量ではプリスタは生成せず、 $4 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ で生成しているので図18 a の照射量による不均一分布スペクトルは、注入 Ne ガスに凝集過程が働いて、すでにプリスタリングの前駆現象が結晶内部で生成していることを示唆している。また He 照射効果は、照射により導入された Nb 結晶内の格子欠陥に Ne が捕獲再配列され、新しい Ne の深さ分布は、Nb ターゲット中に生成した照射欠陥の深さ分布を反映していることを示す。

図18 a) 300 keV Ne^+ のイオン注入した Nb 結晶中の Ne 原子の深さ分布曲線
b) 600 keV Ne^+ のイオン注入後の深さ分布(実線), Ne の深さ分布曲線に対する 300 keV He^+ イオンの照射効果(点線)

3・6 共鳴核反応による照射欠陥による水素捕獲¹³⁾

イオン注入により固体内に導入された原子は、固体内の欠陥と強い相互作用を及ぼし合っている。Lanford らは W 中にイオン注入した H の深さ分布やトラップ効率を散乱槽にイオン注入装置を組み込んだ 2 重ビーム照射系を用い、 $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ 共鳴反応 [$E_\gamma=6385$ keV, $\Gamma=0.9$ keV] を利用して測定した。図19は、7.5 keV の H を $3 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 注入した試料で得られた

図19 $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ 共鳴核反応法で測定した W 中の H の深さ分布。2.8 keV He イオンの予備照射効果を示す。

表2 イオンチャネリングにより決定された金属中の軽元素の格子内位置

軽元素	母体結晶	母体結晶の構造	元素の導入法	利用した核反応	格子内位置
H	Nb	bcc	拡散	$H(^{11}B, ^4He)^4He$	4面体
	V	//	//	//	4面体近傍
D	Al	fcc	イオン注入	$D(^3He, p)^4He$	4面体
	Pd	//	拡散	//	8面体
	$Pd_{0.8}Au_{0.2}$	//	//	$D(d, p)T$, $D(^3He, p)^4He$	//
	Nb	bcc	//	$D(d, p)T$	4面体
	V	//	//	$D(^3He, p)^4He$	//
	$VO_{0.02}$	//	//	//	8面体
	Ta	//	//	$D(d, p)T$, $D(^3He, p)^4He$	//
	Cr	//	イオン注入	$D(^3He, p)^4He$	8面体近傍
	Mo	//	//	//	//
	W	//	//	//	4面体
	Mg	hcp	//	//	//
3He	W	bcc	イオン注入	$^3He(d, p)^4He$	格子点近傍
Li	Nb	bcc	イオン注入	$^6Li(\alpha, n)T$	侵入型
B	Al	fcc	イオン注入	$^{11}B(p, \alpha)^8Be$	ランダム
	Cu	//	//	//	//
	Ni	//	//	//	//
	Fe	bcc	//	//	侵入型
	W	//	//	//	8面体
C	Fe	bcc	イオン注入	$^{12}C(d, p)^{13}C$	8面体
O	V	bcc	融解	$^{16}O(d, p)^{17}O^*$	8面体
	Nb	//	拡散	$^{18}O(p, \alpha)^{15}N$	//
	Ti	hcp	融解	$^{16}O(d, p)^{17}O^*$	//
Ne	Nb	bcc	イオン注入	$^{20}Ne(p, \gamma)^{21}Na$	8面体

結果を示す。注入前に2.8keV Heを $10^{19}/cm^2$ 照射した試料と予備照射しない試料では深さ分布が著しく異なっている。予備照射しない場合、*in situ*注入ではあるが、測定に30分を要するため、ほとんどのHは試料外に拡散して抜け出している。一方、予備照射した試料中では注入されたHはW中の照射欠陥にトラップされている。

核反応により金属中の軽元素の格子間位置決定した例を表2に示した¹⁴⁾。

4. 共鳴弾性散乱法

イオンビームの散乱実験でラザフォード則が成立しないとき、弾性散乱断面積 $\sigma_e(\theta)$ は実験的に決定する必要がある、一般に特定散乱角に対する微分断面積をエネルギーの関数として測定する。図20は ^{16}O に対する 4He イオン(～4 MeV)の散乱断面積を示す。3.05 MeV, $\theta=168^\circ$ に異常値が見られる¹⁵⁾。このようにクーロン障壁以下の特定エネルギーで、陽子または 4He

図20 $^{16}O(\alpha, \alpha)^{16}O$ 共鳴弾性散乱断面積のエネルギースペクトル

図21 $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ 共鳴散乱で測定された SiO_2 層のスペクトル(黒丸 $E=3.1\text{ MeV}$, 白丸 $E=2.9\text{ MeV}$)

粒子のCやOなどの軽元素に対する後方散乱断面積に異常値が測定される。これを共鳴弾性散乱として、RBSと区別している。図21はSi上の SiO_2 500nm薄膜に対する2.9および3.1MeV ^4He ビームの後方散乱スペクトルである。 $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ 共鳴弾性散乱反応による ^{16}O の際立ったピークが見られる¹⁶⁾。ただし共鳴エネルギーに対応した狭いスペクトル領域にしか散乱収量の増加が見られないので、図のような厚い酸化膜の場合にはO濃度の定量測定には、工夫が必要である。

5. ERD 法 (Elastic recoil detection 法)

重元素母材中の軽元素分析に関して弾性散乱は、上述した高エネルギー陽子や ^4He 粒子の共鳴散乱を除いては非常に感度が低い。重イオンビームを入射イオンとして用いて軽原子と衝突させれば、軽原子は反跳により試料外に放出させることができる。ERD法は、その軽原子の反跳エネルギーを測定する方法である。これには、試料が非常に薄いと軽原子を入射面と反対の面から飛出させる透過法と、軽原子を入射面から飛出させる反射法があり、それぞれ図22(a),(b)に示す。反射法の場合、入射イオンの質量 M_1 、エネルギー E_0 、軽原子の質量 M_2 、飛出したときのエネルギー E_2 とすると反跳が試料表面で起こったとき

$$E_2 = \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2} E_0 \cos^2 \beta = K(\beta) \cdot E_0$$

で与えられる。 β は入射方向と反跳方向との角である。 β 方向に置かれた検出器で、軽原子の質量 M_2 に応じて異なったエネルギーが測定できる。すなわち質

a) 透過法 b) 反射法
図22 ERD 法による測定

量の異なる数種類の軽原子の共存下でも、同時測定が可能となる。しかも試料の厚みがあるとき、深さ d の所から反跳した M_2 のエネルギーは E_0 について $S_1(E_0)d/\cos \alpha$, E_2 については $S_2(E_2)d/\cos \beta$ のエネルギー損失を受ける(ここで S_1, S_2 は M_1, M_2 原子に対する阻止能, α, β はおのの表面への法線と入射方向および反跳方向とのなす角である)。したがって、反跳エネルギー E_2 は

$$E_2 = K(\beta)[E_0 - S_1(E_0)d/\cos \alpha] - S_2(E_2)d/\cos \beta$$

で与えられ、軽原子の種類のみならず、試料中の各原子の密度分布まで測定できる。ただし、入射イオンも検出器に入ってくるので、適当な厚さの吸収膜を検出

図23 Si_3N_4 中のHの深さ分布測定: 2.4MeV ^4He , および12MeV ^{12}C による ERD 法と $^1\text{H}(^{19}\text{F}, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$ の RNR 法の比較

器の前に置く必要がある。以上のように ERD 法は RBS法の欠点を補った分析手法で、重心系で考えれば RBS 法と同一である。図23に Si_3N_4 中の水素の深さ分布を ^4He と ^{12}C ビームによる ERD 法と $^1\text{H}(^{19}\text{F}, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$ の RNR 法の結果を比較して示した¹⁷⁾。 ^4He イオンではバックグラウンドが高く、検出感度は0.1%であるが、 ^{12}C の重イオンの利用で精度は向上している。

6. マイクロ・ビーム技術

現在一般に NRA および RBS 法で利用されているイオンビームサイズは 0.5mm^2 またはそれ以上である。ただし、最近の高エネルギーイオンビームの強力な集光レンズ系の進歩以来、 μm^2 程度のビーム・スポットが可能となり、核反応マイクロ・プローブ分析 (nuclear microprobe analysis) と呼ばれる分野が生まれている。これは分析手法上、生体組織の断面に沿った測定や、超LSI 等の半導体素子、合金試料のグリーン相互の違いなど分析対象の試料サイズが極小化している研究上のニーズから考えて、きわめて重要な問題である。現在このマイクロビームとビームスキニングの組合せにより、電子ビーム分析と同じ2次元の元素分析が可能となっている。

7. 相互比較とまとめ

核反応を利用した IBA の特徴は、検出する元素と入射粒子間の反応が母材組成元素と無関係であり、また核反応断面積が既知なら絶対量の測定が可能なことであるが、一方、核反応により入射イオンおよびそのエネルギーが限定され、RBS に比較して反応断面積が小さく、それだけ測定時間が長く照射損傷を受ける危険性を増す。また得られる情報は、ビームのエネル

図24 NRA, PIXE および RBS 法の各反応断面積の原子番号依存性。ただし、NRAは下記の番号に対応した核反応を示す。1: $^2\text{D}(^3\text{He}, p)$, 1': $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)$, 1'': $^1\text{H}(^{19}\text{F}, \alpha\gamma)$, 2: $^3\text{He}(d, p)$, 3: $^6\text{Li}(p, \alpha)$, 4: $^9\text{Be}(d, \alpha)$, 5: $^{11}\text{B}(p, \alpha)$, 6: $^{12}\text{C}(d, p)$, 7: $^{14}\text{N}(d, \alpha)$, 8: $^{16}\text{O}(d, p)$, 9: $^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)$

ギー損失が比較的大きいため固体表面近傍 $1 - 10\mu\text{m}$ で、深さ分解能は $5 - 100\text{nm}$ である。表3は NRA 法と PIXE 法および RBS 法の比較を示している。また、図24には、これら3方法のイオン・原子衝突過程の断面積を原子番号 Z の関数として評価してある。図中の数字は種々の NRA 法に対応している。PIXE 法の長所は、数種類の高 Z 元素を微量濃度で含む薄膜材料を同時元素分析する場合に最適の方法である。一方、上述のいずれの手法による分析を行うためにも、基礎物理量としてのデータベースが必要である。各種イオンの阻止能、飛程、核反応断面積、内殻電離断面積や蛍光収率などを挙げるができる。これら核および原子・分子データの地道な収集活動と相まって、その応用分野がさらに広がるわけで、新しい分析法の利用開発のみならず基礎物性量のデータ生産の研究にも、その力点をおく必要がある。

表3 NRA 法, PIXE 法および RBS 法のイオンビーム分析に対する相互評価

項 目	NRA 法	PIXE 法	RBS 法
分 析 元 素	$Z \leq 14$	$Z \geq 11$	制限なし (high Z に対し優れる)
多 元 素 分 析	通常は No	OK	OK
定 量 性	OK	OK	OK
非 破 壊 性	OK	OK	OK
感 度	多様性に富む, $\sim 0.01\text{wppm}$	最高で 0.1wppm	high Z に対し $0.001 - 1\text{appm}$
分 析 速 度	劣る	優れる	中間
アイソトープ	OK	No	low Z に対し OK
深 さ 分 解 能	優, $0.005\mu\text{m}$	劣, $5\mu\text{m}$	優, $> 0.02\mu\text{m}$
深 さ 飛 程	$1\mu\text{m}$	$5\mu\text{m}$	$2\mu\text{m}$
横 分 解 能	$> 1\mu\text{m}$	$> 1\mu\text{m}$	$> 1\mu\text{m}$
欠 点	分析時間長く試料損傷大	深さ分解能悪し	近接 high Z の分解能悪し 軽元素トレースの分析感度悪し

文 献

- 1) Naramoto, H. and Ozawa, K.: *Nucl. Instrum. and Methods*, **191**, 367-372 (1981)
 - 2) 小沢国夫: 応用物理, **49**, 992 (1980)
 - 3) Mayer, J.W. and Rimini, E. ed.: "Ion Beam Handbook for Material Analysis", Academic Press, New York (1977)
 - 4) Langley, R.A., Picraux, S.T. and Vook, P.L.: *J. Nucl. Mater.*, **53**, 257-261 (1974)
 - 5) Ziegler, J.F., Wu, C.P., Williams, P. et al.: *Nucl. Instrum. and Methods*, **149**, 19-39 (1978)
 - 6) Clark, G.L., White, C.W., Allred, D.D. et al.: *ibid.*, **149**, 9-18 (1978)
 - 7) Kenny, M.J., Bird, J.R. and Clayton, E.: *ibid.*, **168**, 115-120 (1980)
 - 8) 小沢国夫, 山口貞衛: 日本原子力学会誌, **19**, 570-579 (1977)
 - 9) Takahashi, J., Ozawa, K., Yamaguchi, S. et al.: *Phys. Stat. Sol. (a)*, **46**, 217-223 (1978)
 - 10) Barrett, J.H.: *Phys. Rev.*, **B3**, 1527-1547 (1971)
 - 11) Ozawa, K., Yamaguchi, S., Fujino, Y. et al.: *Nucl. Instrum. and Methods*, **149**, 405-410 (1978)
 - 12) Yamaguchi, S., Ozawa, K., Yoshinari, O. et al.: *ibid.*, **168**, 301-305 (1980)
 - 13) Lanford, W.A., Trautvetter, H.P., Ziegler, J. F. et al.: *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 566-568 (1975)
 - 14) 山口貞衛, 小沢国夫: 放射線, **5**, No. 2 62-73 (1978); 日本結晶学会誌, **20**, 199-209 (1978)
 - 15) Cameron, J.R.: *Phys. Rev.*, **90**, 839 (1953)
 - 16) Chu, W.K., Mayer, J.W., Nicolet, M.A. et al.: *Thin Solid. Film*, **17**, 1-41 (1971)
 - 17) Doyle, B.L. and Peercy, P.S.: *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 811-813 (1979)
-