

# 卒業研究報告

題目

高速イオンビームを用いた強誘電体薄膜の分析と分析

---

指導教員

綿森道夫 助教授

---

報告者

野村 志穂

---

平成 13 年 2 月 9 日

高知工科大学 電子・光システム工学科

## 目次

第1章	はじめに	1
1 - 1	不揮発性メモリ材料として注目される強誘電体	1
1 - 2	高速イオンビームを用いた分析の特徴	2
第2章	研究目的	3
第3章	RBS分析法の原理と実験装置	4
3 - 1	RBS分析法の原理	4
3 - 1 - 1	スペクトルのエッジ位置と K-factor	4
3 - 1 - 2	後方散乱イオン収量と試料の散乱断面積	5
3 - 1 - 3	膜厚と阻止断面積	9
3 - 1 - 4	多数の元素を含む試料の散乱スペクトルと Bragg の式	15
3 - 2	共鳴散乱法について	20
3 - 3	スペクトル解析プログラム (XRump)	20
3 - 4	実験装置	21
第4章	実験とシミュレーション	23
4 - 1	強誘電体試料の用意	23
4 - 2	RBS測定条件	23
4 - 3	XRUMPによるスペクトルシミュレーション	23
第5章	酸素共鳴散乱を用いた強誘電体薄膜の分析	24
5 - 1	仮定した組成	24
5 - 2	各エネルギーでの実験とシミュレーション	24
5 - 3	修正した組成	29
5 - 4	修正した組成での実験とシミュレーション	29
第6章	結論	35
参考文献		36
謝辞		37

# 第1章 はじめに

## 1 - 1 不揮発性メモリ材料として注目される強誘電体

本研究では、試料として強誘電体薄膜を使用する（試料の詳細な説明は、4章で示す）が、強誘電体とは、現在、電源を切っても記憶が消えないという特徴から、不揮発性メモリ用材料として注目されていて、携帯情報端末などに利用が期待されている。図1 - 1 に示しているように、強誘電体に、電界をかけない状態の時、双極子モーメントは、バラバラな向きをしている。しかし、電界をかけると双極子モーメントは向きがそろう。その後、電界を切っても、双極子モーメントの向きはバラバラにならない。これが強誘電体のしくみである。

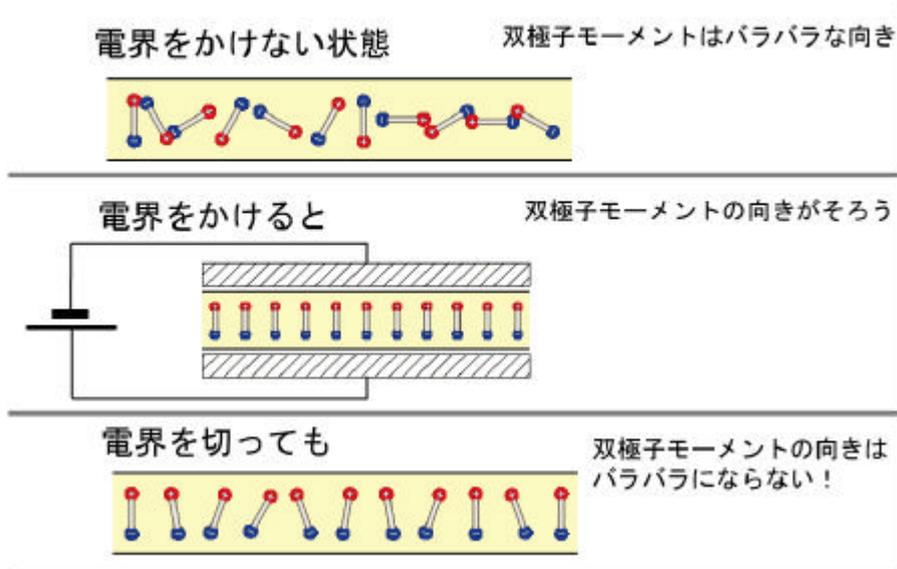


図1 - 1 強誘電体のしくみ

## 1 - 2 高速イオンビームを用いた分析の特徴

高速イオンビームを用いた分析の特徴としては、元素組成の深さ分布や膜厚が、非破壊的に得られるということである。また、理論的背景が比較的にわかりやすく、スペクトルが定量的に予言できる。

## 第 2 章 研究目的

本研究では、比較的わかりやすい理論的背景の RBS 法を習得することにより、物性評価についての基本的な考えを養う。

具体的には、ラザフォード後方散乱法及び、共鳴散乱法を用いた強誘電体薄膜試料の組成分析、膜厚評価、酸素原子・イオンの深さ方向分布を測定し解析することを目的とする。

## 第3章 RBS分析法の原理と実験装置

### 3-1 RBS分析法の原理

#### 3-1-1 スペクトルのエッジ位置とK-factor

RBS法とは  $\text{He}^+$  をサンプルにあてたとき、跳ね返った  $\text{He}^+$  のエネルギーを測定することにより、サンプル中に含まれる元素を調べる方法である。

跳ね返ってきた  $\text{He}^+$  のエネルギーが高いということは、サンプル中に含まれる元素が重いということで、エネルギーが低いということは、含まれている元素が軽いということになる。

衝突前の入射粒子の質量を  $m_1$ 、速度を  $v_0$  (この方向に  $x$  軸を取る)、エネルギーを  $E_0$  とし、衝突後の速さを  $v_1$ 、散乱角を  $\theta$ 、エネルギーを  $E_1$  とする。また標的原子の質量を  $m_2$ 、衝突前は静止していてエネルギーは 0、衝突後の速さを  $v_2$ 、移動方向を  $\phi$  とすると、エネルギー及び運動量の保存則は

$$\frac{1}{2}m_1v_0^2 = \frac{1}{2}m_1v_1^2 + \frac{1}{2}m_2v_2^2 \quad (\text{エネルギー保存則})$$

$$m_1v_0 = m_1v_1\cos\theta + m_2v_2\cos\phi \quad (\text{運動量保存則})$$

$$0 = m_1v_1\sin\theta + m_2v_2\sin\phi \quad (\text{運動量保存則})$$

ここで  $E_0 = \frac{1}{2}m_1v_0^2$ ,  $E_1 = \frac{1}{2}m_1v_1^2$  である。

散乱前のエネルギー  $E_0$  と散乱後のエネルギー  $E_1$  の比を kinematic factor  $K$  といい

$$K = \frac{E_1}{E_0} \quad (3-1)$$

で表す。

これをエネルギー保存則と運動量保存則から求めると、

$$k_{m_2} \equiv \frac{E_1}{E_0} = \left\{ \frac{m_1 \cos\theta + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2\theta}}{m_1 + m_2} \right\}^2 \quad (3-2)$$

$$= \left\{ \frac{\cos \theta + \sqrt{\alpha^2 - \sin^2 \theta}}{1 + \alpha} \right\}^2 \quad \left( \alpha \equiv \frac{m_2}{m_1} \right)$$

と表される。

そしてRBSスペクトルまたは、チャネリングスペクトルにおける鋭いピ - クの位置は式(3 - 2)に一致する。

なお一般の元素は同位体を含んでいて、その含有量によってKの値が少しずつ異なり、散乱スペクトルのエネルギー - も異なる。

例として、図3 - 1のスペクトルを見てみるとSi元素のように存在率によって階段状になればよいが、普通は識別できずに、なまってしまう。そこでKの値も存在率  $p_i$  で平均して、

平均質量  $\bar{m} = \sum (p_i m_i)$  から  $K_{\bar{m}}$  を算出、もしくは

平均エネルギー  $\bar{K}E_0 = \sum p_i (K_{m_i} E_0) \bar{K}_m$  から  $\bar{K}_m$  を算出

のいずれかの方法を用いる。両者の値はあまり異ならないが、本論文においてはより正確な  $\bar{K}_m$  を用いる。

図3 - 1 RBSスペクトル上での同位体分離の例

### 3 - 1 - 2 後方散乱イオン収量と試料の散乱断面積

RBSスペクトルにおいて、縦軸は散乱される入射イオンの数が表されるが、標的原子の存在量によって散乱される入射イオンの数も変わってくる。このことを量的に表したものが散乱断面積である。この散乱断面積を用いてRBS法では定量測定を行う。

入射粒子は標的に衝突してさまざまな方向に散乱されるが、これを半導体検出器で観測する。半導体検出器は有限の大きさをもっているが、散乱は入射粒子線を中心にして軸対称に起こるから、標的を中心にして極座標で表すと半径1cmの球内に半導体検出器の検出領域が写像される。このときの面積を $\text{cm}^2$ の単位で表した時の数値を(検出器の)立体角といい、sr(ステラジアン)で表す。これを図3-2に示す。

図3-2 散乱断面積と立体角の考え方を示す模式図

半導体検出器が角 $\theta$ 、 $\phi$ で表される方向に立体角 $d\Omega$ で置かれているとする。入射粒子の打ち込む位置を変えてこの立体角 $d\Omega$ 内に命中させる。まず標的核が1個だけある場合を考える。標的核より手前に入射方向に垂直な面P(図3-2)を考えこの粒子がこの面のどこを通過するかをx軸から測った距離bとx軸のまわりの角 $\theta$ とで表す。こうすると、入射速度は決まっているのであるから、b、 $\theta$ が狙いを定めるパラメータということになる。粒子は標的核からク-ロン

力もしくは遮蔽ク - ロン力つまり中心力を受けるから軌道は必ず x 軸を含む平面内にある。角  $\theta$  で入射した粒子は散乱されても角  $\theta$  で出てくる。つまり狙いを本質的に決めるのは  $b$  であり、 $b$  を決めれば散乱角  $\theta$  が決まる。 $b$  を衝突パラメータという。 $b$  を  $b$  だけ縮めた時に、 $\theta$  が  $\theta$  だけ増すとする。検出器の立体角のもう一方の広がりが  $\theta$  と  $\theta + \Delta\theta$  の間だとすると、立体角  $\Delta\Omega$  は  $\Delta\Omega = \sin\theta \Delta\theta$  で表される。

図3 - 3 立体角の考え方

このとき、半導体検出器を狙うためには平面 P 上で衝突パラメータが  $b$  と  $b + \Delta b$  の間にあり、

軌道面の傾きが  $\theta$  と  $\theta + \Delta\theta$  の間にある小面積 ( 図3 - 3の斜線部分 )

$$= b \cdot \Delta b \cdot \sin\theta \quad (3 - 3)$$

を粒子が通過する必要がある。これを立体角  $\Delta\Omega$  への散乱断面積という。

これを  $\Delta\Omega$  で割って規格化すると

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \lim_{\Delta\Omega \rightarrow 0} \frac{\Delta\sigma}{\Delta\Omega} = \lim_{\Delta\Omega \rightarrow 0} \left| \frac{b \cdot \Delta b \cdot \Delta\phi}{\sin\theta \cdot \Delta\theta \cdot \Delta\phi} \right| = \frac{b}{\sin\theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right| \quad (3 - 4)$$

となり、これを微分散乱断面積という。

微分散乱断面積を求めるためには、 $db/d\theta$  の関係を両者に働く力を考えて力学的に求めてやればよい。両者に働く力は散乱角  $\theta$  が大きい場合 ( $\theta > 90^\circ$ ) には、クーロン力となり、このことからラザフォードの式が導かれた。入射粒子、標的原子の原子番号を  $Z_1$ 、 $Z_2$ 、質量数を  $M_1$ 、 $M_2$ 、入射粒子のエネルギーを

E、散乱角を  $\theta$  とすると、ラザフォードの式は CGS 静電単位系で

$$\frac{dS}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left\{ \sqrt{1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta} + \cos \theta \right\}^2}{\sqrt{1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta}} \quad (3-5)$$

となり、MKS 単位系では

$$\frac{dS}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 q^2}{16pe_0 E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left\{ \sqrt{1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta} + \cos \theta \right\}^2}{\sqrt{1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta}} \quad (3-6)$$

となる。

微分散乱断面積を用いると、散乱角が  $\theta$  で立体角が  $d\Omega$  の領域内に散乱粒子を集めるには、図3-2の平面 P において、図3-3のようなある領域でその面積が

$$S = \left( \frac{dS}{d\Omega} \right)_\theta \times \Omega \quad (3-7)$$

であるところを通過すればよい。これから微分散乱断面積は面積の次元をもつ。

フラックス密度  $j_0$  で多数の粒子を送り込むと、その内の  $j_0 d\Omega$  が単位時間内に  $d\Omega$  を通過し、立体角  $d\Omega$  の中に散乱される。このことから1個の標的核によって検出器の立体角  $d\Omega$  内に単位時間内に散乱される数  $n$  は

$$n = j_0 \left( \frac{dS}{d\Omega} \right)_\theta \times \Omega \quad (3-8)$$

となる。実際の標的はビ-ムの当たる面積  $S$  内に標的核をマクロな数含む。これを  $n$  個とし、ビ-ムの照射時間を  $t$  とすると、散乱された全収量  $N_0$  は

$$N_0 = nj_0 t \left( \frac{dS}{d\Omega} \right)_\theta \times \Omega \quad (3-9)$$

となる。

さて、式(3-9)から次のことが言える。ビ-ムの当たる面積  $S$  内において原子密度  $N$  で深さ  $\tau$  内にある原子は、単位面積当たり  $N\tau$  個の原子をもつ。このとき  $N\tau$  は先ほどのマクロな数  $n$  を用いて、

$$N\tau = \frac{n}{S} \quad (3-10)$$

で表され、入射粒子の総数を  $Q$  で表すと

$$Q = S j_0 t \quad (3-11)$$

である。これらを式(3-9)に代入して

$$N_0 = N\tau \frac{dS}{d\Omega} Q \Omega \quad (3-12)$$

となる。この式によって散乱収量すなわちスペクトルの高さを求めることができる。

### 3 - 1 - 3 膜厚と阻止断面積

入射粒子が標的中を進むにつれて、速さが小さくなりエネルギー - を失う。入射粒子が  $x$  進む間に失うエネルギー -  $E$  は、入射粒子の種類、標的の密度や組成、入射粒子の速度に依存する。入射粒子のエネルギー - が  $E$  である時の単位長さ当たりのエネルギー - 損失は  $dE / dx$  と略して書かれ

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} \equiv \frac{dE}{dx}(E) \quad (3 - 13)$$

で定義される。

初期エネルギー -  $E_0$  の粒子が標的中へ侵入する場合、表面から  $x$  の深さにおける入射粒子のエネルギー -  $E$  は

$$E(x) = E_0 - \int_0^x \frac{dE}{dx} \cdot dx \quad (3 - 14)$$

で与えられる。ところが、 $dE / dx$  は普通は  $E$  の関数として定義されるので

$$dx = \frac{dx}{dE}(E) \cdot dE \quad (3 - 15)$$

より、

$$x = \int_E^{E_0} \left( \frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad (3 - 16)$$

となる。実際問題として、エネルギー - 損失があまり大きくない場合、 $dE / dx$  もほとんど変化せず、一定と見てよい。このとき、一定な  $dE / dx$  をどのエネルギー - に対する値を用いるかで次の二つの近似が存在する。

$$\text{表面近似} \quad \frac{dE}{dx} = \text{const} = \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0} \quad (3 - 17)$$

$$\text{平均エネルギー - 近似} \quad \frac{dE}{dx} = \text{const} = \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\frac{E_0+E}{2}} \quad (3 - 18)$$

普通は表面近似を用いて

$$x = (E_0 - E) \times \frac{1}{\left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0}} \quad (3 - 19)$$

$$E = E_0 - \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0} \times x \quad (3-20)$$

を解析に使用する。

次にエネルギー - 損失 (dE / dx) の求め方を示す。

(dE / dx) は実際に厚さ t の物質 (単元素物質でも化合物でも可) を用意し、入射エネルギー - E<sub>0</sub> を変えながら物質通過後のエネルギー - 損失値 E を測定し、(dE / dx) = E / t によって求めるか、もしくは理論計算によって求める。理論計算で求める際は、より本質的な、(dE / dx) をその物質の密度 N で割った

(1 / N)(dE / dx) なる阻止断面積を用いることが多い。これは次の考え方による。

(dE / dx) は距離 x を通過する際に失うエネルギー - の割合を表し

$$\Delta E = \frac{dE}{dx} \times \Delta x \quad (3-21)$$

なる関係をもつ。このときエネルギーの減少分 E を決める因子は、正確には移動距離 x ではなく、衝突した原子または電子の数である。物質の密度を N とするとき、距離 x の中には単位面積当たり N · x 個の原子が存在する。入射イオンのエネルギー - が x 通過後 E 減少したとき、単位面積当たりに 1 個の原子が存在することによる減少分が (阻止断面積) となるので、阻止断面積は通過によって減少したエネルギー - E を単位面積当たりの個数 N · x で割って、ε = E / (N · x) となる。これから

$$\varepsilon = \frac{\Delta E}{N \cdot \Delta x} = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \quad (3-22)$$

なる関係が得られる。今 ε が分かっているとすれば、式 (3-22) から N を乗じることによって (dE / dx) を求めることができる。

さて ε の理論計算は、1913 年にボ - アによって求められ、一般のラザフォ - ド後方散乱法においては核外電子による損失が支配的で、それは古典論により以下のように記述され

$$\varepsilon = \frac{4\pi Z_1^2 Z_2 e^4}{m_e v^2} \ln \frac{2M_e v^2}{I} \quad (I = 10Z_2) \quad (3-23)$$

と表された。ここで Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub> は入射イオン及び標的原子の原子番号、m<sub>e</sub> は電子の質量、v は入射イオンの速度である。

現在における ε の計算は、実験式と理論式を組み合わせ、最小二乗法で多公

式近似を行った半経験公式で求めることが多い。

化合物に対する阻止断面積の求め方は、導出時の考え方でも明らかなように、それぞれの阻止断面積に存在比を乗じて加えればよい (Bragg の法則)。

$$\varepsilon^{AmBn} = m\varepsilon^A + n\varepsilon^B \quad (3 - 24)$$

こうして得られた阻止断面積の値に密度  $N$  を乗じて阻止能を求める。

図 3 - 4 散乱エネルギー  $E_0$  から深さを求める時の模式図

次に散乱イオンのエネルギー  $E_1$  から散乱の起こった深さを求める方法について述べる。図 3 - 4 において入射粒子のエネルギーは  $E_0$  であり、表面からの深さ  $x$  の位置で散乱される直前のエネルギーを  $E$ 、 $\theta_1$  の方向に散乱されて物質外に出たときのエネルギーを  $E_1$  とする。また、 $\theta_1$ 、 $\theta_2$  はそれぞれ入射粒子、散乱粒子が標的の方線方向となす角である。このとき入射粒子が散乱されるまでに物質中を進む距離は  $x / \cos \theta_1$  であるから

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos \theta_1} \times \frac{dE}{dx}(E_0) \quad (3 - 25)$$

となる。散乱直後の入射粒子のエネルギーは  $KE$  であり、散乱経路によって

$$E_1 = KE - \frac{x}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx}(KE) \approx KE - \frac{x}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx}(KE_0) \quad (3 - 26)$$

この二つの式から  $E$  を消去することによって

$$KE_0 - E_1 = \left[ \frac{K}{\cos \mathbf{q}_1} \frac{dE}{dx}(E_0) + \frac{1}{\cos \mathbf{q}_2} \frac{dE}{dx}(KE_0) \right] \cdot x \quad (3 - 27)$$

となる。式(3-27)において  $KE_0$  は表面の原子によって散乱された入射粒子のもつエネルギーに相当する。ここで  $E$  を  $E_1$  と  $KE_0$  との差とすると式(3-27)は

$$\Delta E \equiv KE_0 - E_1 = [S_0]x \quad (3 - 28)$$

$[S_0]$  はエネルギー損失因子又は  $S$  因子と呼ばれ、

$$[S_0] \equiv \left[ \frac{K}{\cos \mathbf{q}_1} \frac{dE}{dx}(E_0) + \frac{1}{\cos \mathbf{q}_2} \frac{dE}{dx}(KE_0) \right] \quad (3 - 29)$$

である。阻止断面積を用いると、式(3-22)から

$$\Delta E = [\mathbf{e}_0] \cdot Nx \quad (3 - 30)$$

と表される。 $[\mathbf{e}_0]$  は阻止断面積因子 (stopping cross section factor) 又は因子と呼ばれ

$$[\mathbf{e}_0] \equiv \left[ \frac{K}{\cos \mathbf{q}_1} \mathbf{e}(E_0) + \frac{1}{\cos \mathbf{q}_2} \mathbf{e}(KE_0) \right] \quad (3 - 31)$$

である。

これまでに説明した、散乱断面積の概念とエネルギー損失の概念を組み合わせ、密度  $N$  なる物質のそれぞれの深さにおける散乱イオンの強度を求める。

今、MCA の 1 チャンネル当たりのエネルギー幅を  $\Delta E_i$  とし、深さ  $x_i$  から  $x_i + \Delta x_i$  の距離の間で散乱された粒子が  $i$  番目のエネルギーチャンネルのエネルギー幅  $\Delta E_i$  内にストアされるとする。ここで  $x_i$  が既知であるとする、垂直入射ビームに対するチャンネル  $i$  での散乱粒子の総数  $H_i$  は式(3-12)より、 $H_i = (dN/dx)(E_i) \Delta E_i \Delta x_i$  で与えられる。ここで、 $E_i$  は深さ  $x_i$  における散乱直前のエネルギーで、距離  $x_i$  を通過する際にいくらかのエネルギー損失を受けている。また、 $dN/dx(E_i)$  はそのエネルギー  $E_i$  に対する散乱断面積である。

図 3 - 5 単一の元素からなる試料の表面領域における散乱収量  
 (a)散乱過程の模式図と(b)その RBS スペクトル

入射角が  $\theta_1 > 0$  の場合、ビームが試料中の厚さ  $t$  の部分を横切る際に進む距離は  $t / \cos \theta_1$  で与えられるので、 $H_i$  は、

$$H_i = \frac{d\sigma}{d\Omega}(E_i) \cdot \frac{\Omega Q N \tau_i}{\cos \theta_1} \quad (3 - 32)$$

式 (3 - 32) を用いれば深さ  $x_i$  での散乱収量が求まるが、これには散乱直前のエネルギー -  $E_i$  及び、MCA 1 チャンネルに対応する幅  $\Delta E_i$  を求めてやる必要がある。そこで、これらの計算を行う前に、より単純な形として、表面領域での散乱によるスペクトルを考え、その強度を求める。図 3 - 5 にこの表面領域での散乱過程とスペクトルを示す。この領域では散乱直前のエネルギー - は  $E_0$  で近似されるから、表面領域に対するスペクトルの高さ  $H_0$  は、式 (3 - 32) より

$$H_0 = \frac{d\sigma}{d\Omega}(E_0) \cdot \frac{\Omega Q N \tau_0}{\cos \theta_1} \quad (3 - 33)$$

となる。

幅  $\Delta E_0$  内にある原子から散乱された粒子のエネルギー - は  $KE_0$  と  $KE_0 - \Delta E_0$  の

間であり、式 (3 - 30) (3 - 31) より表面領域の厚さ  $l_0$  は、

$$N\tau_0 = \frac{\xi}{[\epsilon_0]} \quad (3 - 34)$$

で表される。すなわち厚さ  $l_0$  は1チャンネル当たりのエネルギー - より決定できる。式 (3 - 33) (3 - 34) より  $N$  を消去すると

$$H_0 = \frac{d\sigma}{d\Omega}(E_0) \cdot \frac{\Omega Q \xi}{[\epsilon_0] \cos \theta_1} \quad (3 - 35)$$

を得る。

図3 - 6 単一の元素からなる試料の深さ  $x_i$  における散乱収量  
(a)散乱過程の模式図と(b)その RBS スペクトル

次に図3 - 6をもとに、深さ  $x_i$  からの散乱イオン強度について考える。この場合、深さ  $x_i$  によって  $N$  の項が式 (3 - 34) から変化して、近似的に

$$Nt_i = \frac{x}{[\epsilon_0(E_i)]} \frac{e(KE_i)}{e(E_{1,i})} \quad (3 - 36)$$

で表される。ここで  $E_i$  は深さ  $x_i$  における散乱直前のエネルギー -、 $E_{1,i}$  は MCA により計測された出射時のイオンのエネルギー -、 $(KE_i)$  及び  $(E_{1,i})$  はエネルギー - がそれぞれ  $KE_i$  及び  $E_{1,i}$  のときの阻止断面積である。式 (3 - 3

6) を式 ( 3 - 3 2 ) に代入して、深さ  $x_i$  における散乱イオン強度  $H_i$  は

$$H_i = \frac{d\sigma}{d\Omega}(E_i) \cdot \frac{\Omega Q \xi}{[\varepsilon_0(E_i)] \cdot \cos\theta_1} \frac{\varepsilon(KE_i)}{\varepsilon(E_{1,i})} \quad ( 3 - 3 7 )$$

となる。これが深さ  $x_i$  における散乱イオン強度を求める式である。

### 3 - 1 - 4 多数の元素を含む試料の散乱スペクトルと Bragg の式

今までは単一の元素からなる試料に対して散乱イオン強度を求めたが、次に 2 種類の元素 A、B からなる試料 ( 化学式  $A_m B_n$  ) について考え、その時の散乱イオン強度を求める。

図 3 - 7 2 種類の元素からなる試料の表面領域における散乱収量  
(a) 散乱過程の模式図と (b) その RBS スペクトル

今、この試料に粒子を入射させたときの様子が図 3 - 7 (a) に、そしてその時得られる後方散乱スペクトルが図 3 - 7 (b) に示されている。このスペクトルは元素 A および B によって発生した 2 つの信号の重なりで構成されている。それぞれの信号のエッジは、それぞれの元素の kinematic factor  $K$  によって決まる。

元素 A 及び B で散乱されたエネルギー -  $E_1$  の粒子によって発生した信号の高さをそれぞれ  $H_A(E_1)$ 、 $H_B(E_1)$  とすると、エネルギー -  $E_1$  におけるスペクトルの全体の高さは

$$H(E_1) = H_A(E_1) + H_B(E_1) \quad (3 - 38)$$

となる。

表面付近での後方散乱では、元素 A 及び B による散乱強度は式 (3 - 33) より

$$H_{A,0} = \sigma_A(E_0) \cdot \frac{\Omega Q N_A^{AB} \tau_{A,0}}{\cos \theta_1} \quad (3 - 39)$$

$$H_{B,0} = \sigma_B(E_0) \cdot \frac{\Omega Q N_B^{AB} \tau_{B,0}}{\cos \theta_1} \quad (3 - 40)$$

となる。この式では分子  $AmBn$  における単位体積当たりの原子 A と原子 B の数であり、 $A, 0$ 、 $B, 0$  は入射粒子が元素 A 及び B で散乱されて脱出するまでにエネルギー -  $E_0$  を失うのに要する試料の厚さである。ここで、A 原子と B 原子による微分散乱断面積を  $\sigma_A(E_0)$ 、 $\sigma_B(E_0)$  と略記した。

$A, 0$ 、 $B, 0$  は式 (3 - 34) から

$$N_A^{AB} \tau_{A,0} = \frac{\xi}{[\epsilon_0]_A^{AB}} \quad (3 - 41)$$

$$N_B^{AB} \tau_{B,0} = \frac{\xi}{[\epsilon_0]_B^{AB}} \quad (3 - 42)$$

を満たす値であり、 $N^{AB}$  は単位体積当たりの分子  $AmBn$  数の数、及び、 $[\epsilon_0]_A^{AB}$ 、

$[\epsilon_0]_B^{AB}$  はそれぞれ化合物  $AmBn$  を  $A, 0$ 、 $B, 0$  の距離だけ通過して A 原子又は B 原子によって散乱され、再び  $AmBn$  を通過して試料外に放出されたイオンに対する阻止断面積因子である (この求め方は後回しにする)。ここで  $N_A^{AB} = mN^{AB}$ 、 $N_B^{AB} = nN^{AB}$  で表されるので、式 (3 - 39)、(3 - 40) は

$$H_{A,0} = \sigma_A(E_0) \cdot \frac{\Omega Q m \xi}{[\epsilon_0]_A^{AB} \cos \theta_1} \quad (3 - 43)$$

$$H_{B,0} = \sigma_B(E_0) \cdot \frac{\Omega Q n \xi}{[\epsilon_0]_B^{AB} \cos \theta_1} \quad (3 - 44)$$

と表すことができる。

これらの高さの比を取ると

$$\frac{H_{A,0}}{H_{B,0}} = \frac{\sigma_A(E_0)}{\sigma_B(E_0)} \cdot \frac{m}{n} \cdot \frac{[\varepsilon_0]_B^{AB}}{[\varepsilon_0]_A^{AB}} \quad (3-45)$$

となる。

今、 $\frac{[\varepsilon_0]_B^{AB}}{[\varepsilon_0]_A^{AB}} \approx 1$  とおいて表面領域における組成比

$$\frac{m}{n} = \frac{H_{A,0}/\sigma_A(E_0)}{H_{B,0}/\sigma_B(E_0)} \quad (3-46)$$

を求める。一般の場合においてはこの近似で十分精度よく組成比を求めることができるが、さらに精度よく組成比を求める場合、式(3-46)を用いて得られた  $m/n$  の値から式(3-58) (3-59)を用いて、 $[\mathbf{e}_0]_A^{AB}$ 、 $[\mathbf{e}_0]_B^{AB}$  の値を計算し、式(3-45)に従って誤差内に収まるまで組成比  $m/n$  の計算をくり返せばよい。元素数が増えても全く同様の処理を行えばよい。

以上が表面領域における組成比の求め方であるが、任意の深さにおける組成比を求めるときは、式(3-39) (3-40)が式(3-32)に対応した式

$$H_{A,i} = \sigma_A(E_i) \cdot \frac{\Omega Q N_A^{AB} \tau_{A,i}}{\cos \theta_1} \quad (3-47)$$

$$H_{B,i} = \sigma_B(E_i) \cdot \frac{\Omega Q N_B^{AB} \tau_{B,i}}{\cos \theta_1} \quad (3-48)$$

になり、式(3-41) (3-42)が式(3-36)に対応した式

$$N^{AB} \tau_{A,i} = \frac{\xi}{[\varepsilon_0(E_i)]_A^{AB}} \frac{\varepsilon^{AB}(K_A E_i)}{\varepsilon^{AB}(E_{1A,i})} \quad (3-49)$$

$$N^{AB} \tau_{B,i} = \frac{\xi}{[\varepsilon_0(E_i)]_B^{AB}} \frac{\varepsilon^{AB}(K_B E_i)}{\varepsilon^{AB}(E_{1B,i})} \quad (3-50)$$

になるから、散乱強度は

$$H_{A,i} = \sigma_A(E_i) \cdot \frac{\Omega Q m \xi}{[\varepsilon_0(E_i)]_A^{AB} \cos \theta_1} \cdot \frac{\varepsilon^{AB}(K_A E_i)}{\varepsilon^{AB}(E_{1A,i})} \quad (3-51)$$

$$H_{B,i} = \sigma_B(E_i) \cdot \frac{\Omega Q n \xi}{[\varepsilon_0(E_i)]_B^{AB} \cos \theta_1} \cdot \frac{\varepsilon^{AB}(K_B E_i)}{\varepsilon^{AB}(E_{1B,i})} \quad (3-52)$$

で求められる。その際、出発点として、式(3-43)、(3-44)を用いて表面領域での組成比を求め、それから式(3-51)、(3-52)の諸量を計算する。

図 3 - 8 2 種類の元素からなる試料で散乱を行った  
深さを求める時の散乱図

最後に散乱イオン強度を求める際に必要な物理量である多元素物質における阻止断面積因子(式(3 - 4 1)、(3 - 4 2)の右辺の分母の値や式(3 - 4 9)、(3 - 5 0)の右辺の値など)の求め方を示す。

ここでも 2 種類の元素 A、B からなる試料  $AmBn$  について、その阻止断面積を求める。

図 3 - 8 において  $E_{1,A}$ 、 $E_{1,B}$  はそれぞれの元素 A 及び B から散乱されたあとに検出された粒子のエネルギーを表し、 $\epsilon_{in}^{AmBn}$  は元素 A と B を存在比  $m/n$  で含んでいる試料の阻止断面積を表すとする。今、入射粒子が深さ  $x$  まで侵入し、入射経路においてエネルギー  $E_{in}$  を損失したとすると

$$\Delta E_{in} = N^{AB} \epsilon_{in}^{AmBn} \frac{x}{\cos \theta_1} \quad (3 - 53)$$

となり、 $N^{AB}$  は分子  $AmBn$  の体積密度である。脱出経路でのエネルギー損失

$E_{out}$  は衝突する相手の kinematic factor によるので表面と深さ  $x$  とで散乱された粒子のエネルギー差  $E$  は、入射粒子が原子 A からあるいは原子 B から散乱されるかによって  $E_A$  と  $E_B$  の2つの値をとる。これらの値はエネルギー - 損失の概念から考えると、

$$\Delta E_A = [\varepsilon]_A^{AB} N^{AB} x \quad (3 - 54)$$

$$\Delta E_B = [\varepsilon]_B^{AB} N^{AB} x \quad (3 - 55)$$

となる。 $[\ ]_A^{AB}$ 、 $[\ ]_B^{AB}$  は  $A_m B_n$  分子を通過して A 原子及び B 原子によって乱されるとききの阻止断面積因子であり、式 (3 - 30)、(3 - 31) を参考にして考えると、

$$[\varepsilon]_A^{AB} = \frac{K_A}{\cos\theta_1} + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon_{out,A}^{AB} \quad (3 - 56)$$

$$[\varepsilon]_B^{AB} = \frac{K_B}{\cos\theta_1} + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon_{out,B}^{AB} \quad (3 - 57)$$

で与えられる。

阻止断面積因子における、入射時の阻止断面積  $\varepsilon_{in}$  の値を入射エネルギー -  $E_0$  のときの値で代用し、出射時の  $\varepsilon_{out}$  を入射エネルギー -  $E_0$  の粒子が原子 A もしくは原子 B で散乱されたとして  $K_A E_0$  及び  $K_B E_0$  のときの値を用いる。このとき式 (3 - 56)、(3 - 57) は

$$[\varepsilon_0]_A^{AB} = \frac{K_A}{\cos\theta_1} \varepsilon^{AB}(E_0) + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon^{AB}(K_A E_0) \quad (3 - 58)$$

$$[\varepsilon_0]_B^{AB} = \frac{K_B}{\cos\theta_1} \varepsilon^{AB}(E_0) + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon^{AB}(K_B E_0) \quad (3 - 59)$$

となる。これらの式を式 (3 - 54)、(3 - 55) に代入してエネルギー - 損失と深さ  $x$  の関係を求める。

ここで2種類の元素からなる阻止断面積  $\varepsilon^{AB}$  は、Bragg の加法則

$$\varepsilon^{AB} = m\varepsilon^A + n\varepsilon^B \quad (3 - 60)$$

で求める。このとき  $m/n$  の比が既知である必要がある。

深さ  $x$  が大きくなると、表面近似を用いて式 (3 - 54)、(3 - 55) によりエネルギー - 損失量を求める方法は、実際の値から "ずれ" が生じるようになる。この時は深さ  $x$  をいくつかの厚さ  $t$  に区切って、各厚さ  $t$  において表面近似を用い、入射時のエネルギー - 損失の式

$$\begin{aligned}
 E_{in} &= E_0 - \frac{t}{\cos\theta_1} \frac{dE}{dx}(E_0) \\
 &= E_0 - \frac{t}{\cos\theta_1} N^{AB} \varepsilon^{AB}(E_0) \quad (3-61)
 \end{aligned}$$

から入射時のエネルギー -  $E_{in}$  を求め、式 (3-58) (3-59) の  $E_0$  の代わりに代入する。こうすることによって、あらゆる深さにおける阻止断面積因子を求めることができる。

### 3 - 2 共鳴散乱法について

入射イオンのエネルギー - が大きくなると、酸素や炭素等の軽元素に対する収量はラザフォ - ドの式から大きくはずれ、一般に原子核に近づきすぎたイオンはク - ロン力以外の力も受けるため特定のエネルギー - で共振してしまい、標的原子核の微分散乱断面積が大きく見える現象を共鳴散乱と言う。

軽元素に対して、共鳴散乱を利用すると、検出感度を上げることができ、通常は Si 基板からの信号などに埋もれてしまい検出が容易でない元素を検出することができる。

### 3 - 3 スペクトル解析プログラム (X R u m p )

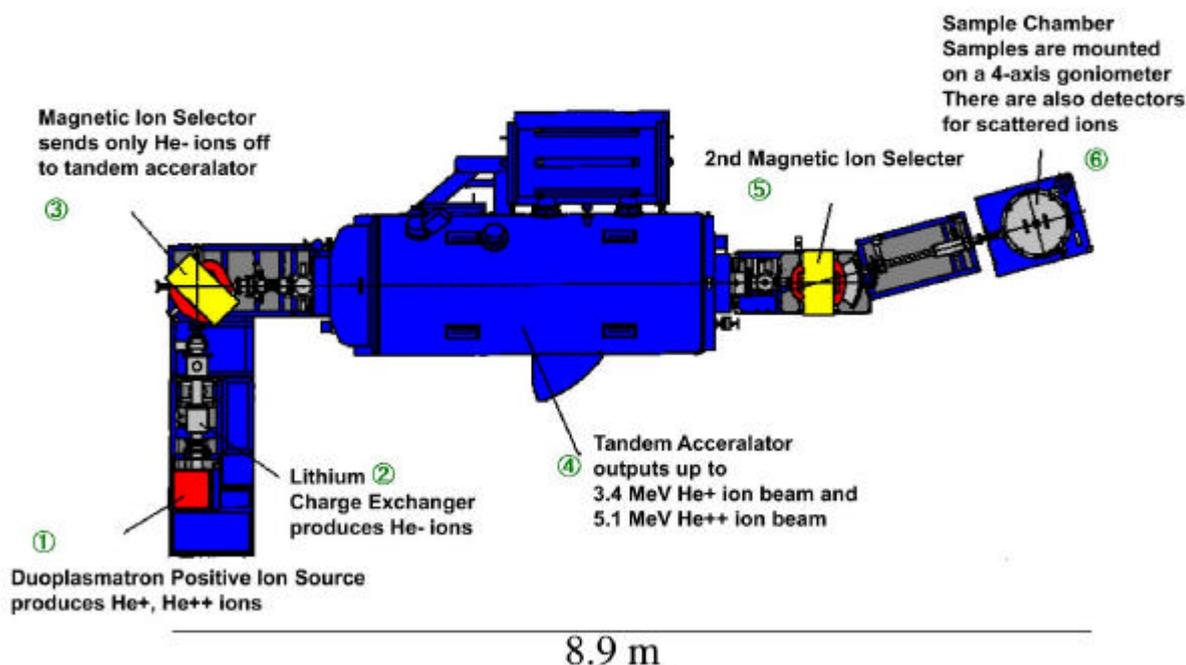
実験データの解析には、汎用スペクトル解析プログラムを用いた。

解析の方法は次の通りである。まず初めにプログラムに実験データを入力し、画面上にスペクトルを表示させる。次に理論スペクトルの算出に必要な、実験装置の特性・幾何配置、入射イオンビームの情報を入力する。そして、予想される試料の組成・膜厚などを入力する。これらのデータを基にプログラムは理論値を計算し、実験スペクトルと同一画面上に理論スペクトルを表示する。

この結果、実験スペクトルと理論スペクトルとの間におおよそその一致が見られるならば、想定された試料の組成・膜厚が真の値であるとみなすことができる。一致が見られない場合は、実験スペクトルと理論スペクトルとの間のグラフィック上の差異を確認し、この差が縮まるように試料の情報を入力し直すことにより、試料の組成・膜厚を真の値に近づける。

### 3 - 4 実験装置

## KUT High Energy Ion Beam Line for RBS, ERDA, and PIXE



- 1 イオン源
- 2 Li チャンネル
- 3 イオン分析電磁石
- 4 タンデム加速器
- 5 イオン偏向電磁石
- 6 試料室（半導体検出器とゴニオメータを含む）

図 3 - 9 高知工科大学 (A154) の実験装置

本研究に使用した実験装置の概略を図 3 - 9 に示す。この装置は、おおまかにいって、イオン源とタンデム型加速器から構成されている。まず、He ガスはデ

ユオプラズマトロン型イオン源（１）によって、電子を剥ぎ取られてイオン化され、（２）Li カナル中を通過する際に Li の蒸気によって電子を与えられ  $\text{He}^-$  に変換される。その後、（３）イオン分析電磁石によって、 $\text{He}^-$  イオンのみ（４）タンデム型加速器に送り込まれる。加速器内に入った、 $\text{He}^-$  イオンは、最初に正の高電圧で一旦加速された後、ストリッピングガスによって再び電子が剥ぎ取られ今度は、負の高電圧で再び加速される。（５）イオン偏向電磁石によって、 $\text{He}^+$  と  $\text{He}^{2+}$  とに弁別されコリメータスリットを通過して（６）試料室内に導かれる。試料室内には、サンプルの取り付けられたゴニオメータと半導体検出器が置かれている。この半導体検出器によって、散乱イオンのエネルギーを測定することができる。

図 3 - 1 0 に試料室内の様子を示す。

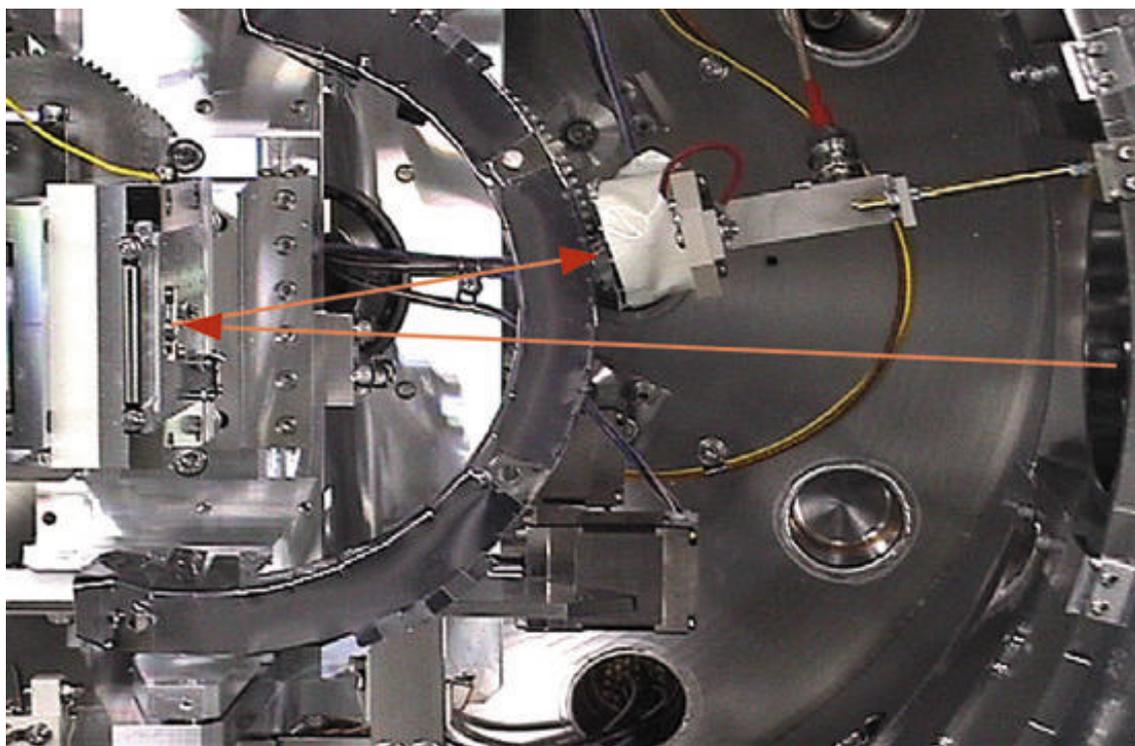


図 3 - 1 0 試料室内の様子

写真右のコリメータスリットから入射した  $\text{He}$  イオンビームは、写真左側のゴニオメータ上に取り付けられた試料で散乱され半導体検出器で検出される。

## 第4章 実験とシミュレーション

### 4 - 1 強誘電体試料の用意

本実験では、試料に、コロラド大学に製作して頂いた。ゾル-ゲル法、高温(800 )で作った強誘電体薄膜( $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ )を用いた。

### 4 - 2 RBS測定条件

本実験では、質量数4の $\text{He}^+$ を、入射エネルギー3.038MeV~3.238MeV、散乱角168度で入射し使用した。この時、酸素の共鳴ピークを得ることが出来た。

### 4 - 3 XRUMPによるスペクトルシミュレーション

以上のことを踏まえて、実験を行い、その後実験データを解析した。解析には、汎用スペクトル解析プログラム(XRUMP)を用いた。このプログラムを用いた解析の方法は、第3章の3 - 3での説明を参照のこと。

## 第5章 酸素共鳴散乱を用いた強誘電体薄膜の測定

### 5 - 1 仮定した組成

最初に図5 - 1のような組成を仮定する。

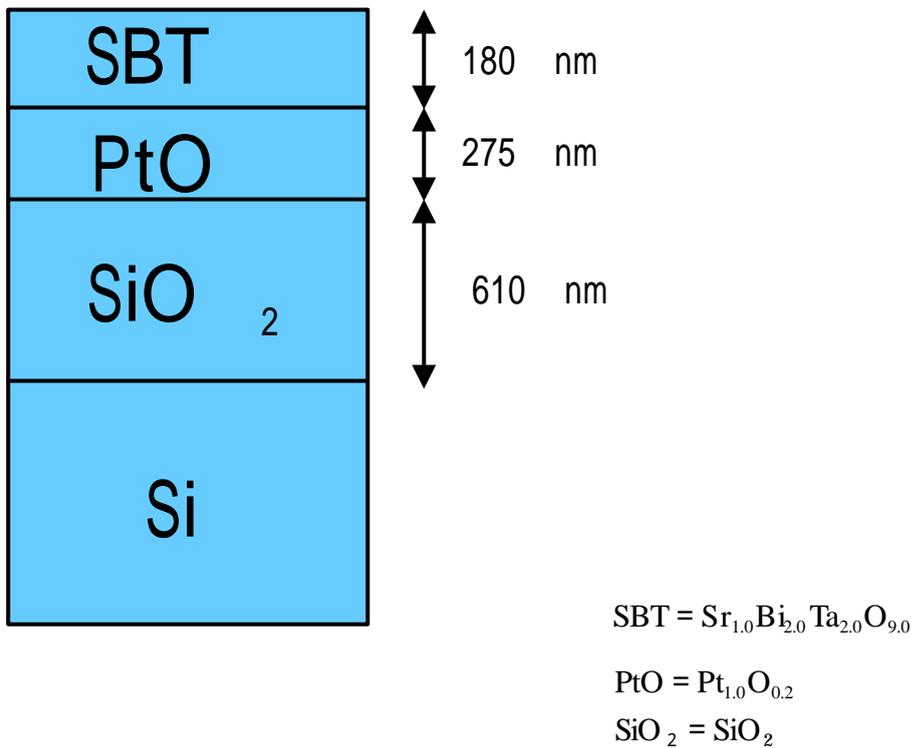


図5 - 1 仮定した組成

この場合、それぞれの層は均一であると仮定する。

### 5 - 2 各エネルギーでの実験とシミュレーション

5 - 1で仮定したとおりにシミュレーションすると、各エネルギーで、以下の図5 - 2 ~ 図5 - 9のようになった。

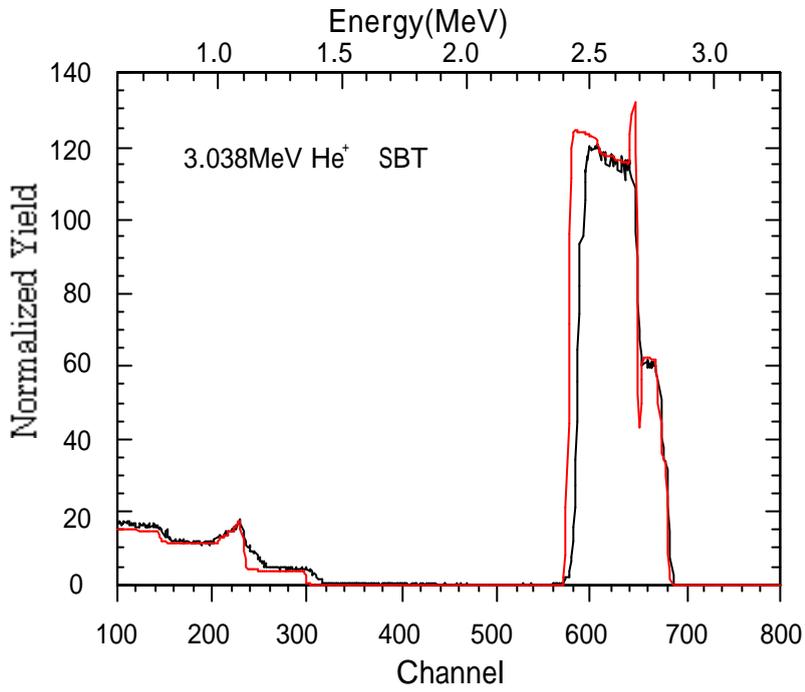


図5 - 2 3.038MeVでのシミュレーションと実験

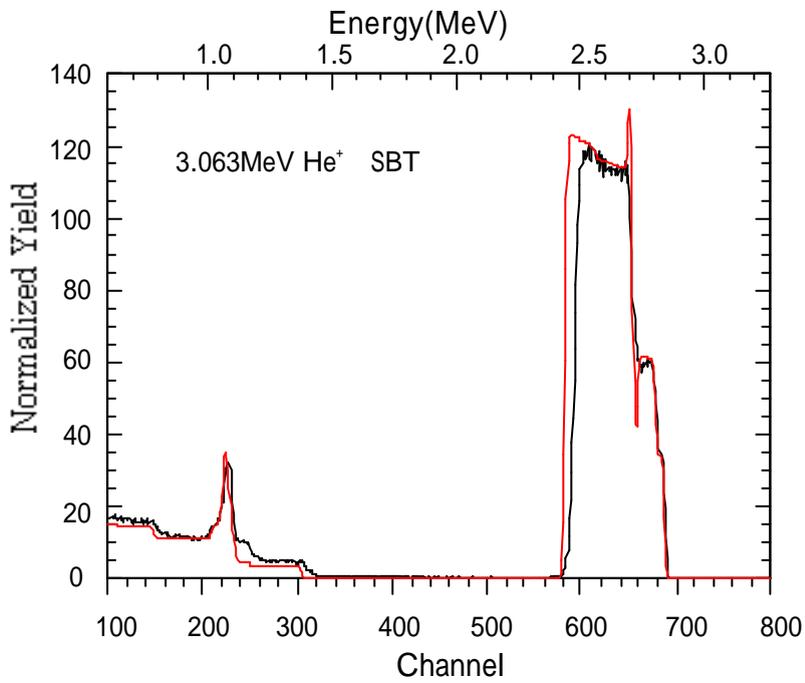


図5 - 3 3.063MeVでのシミュレーションと実験

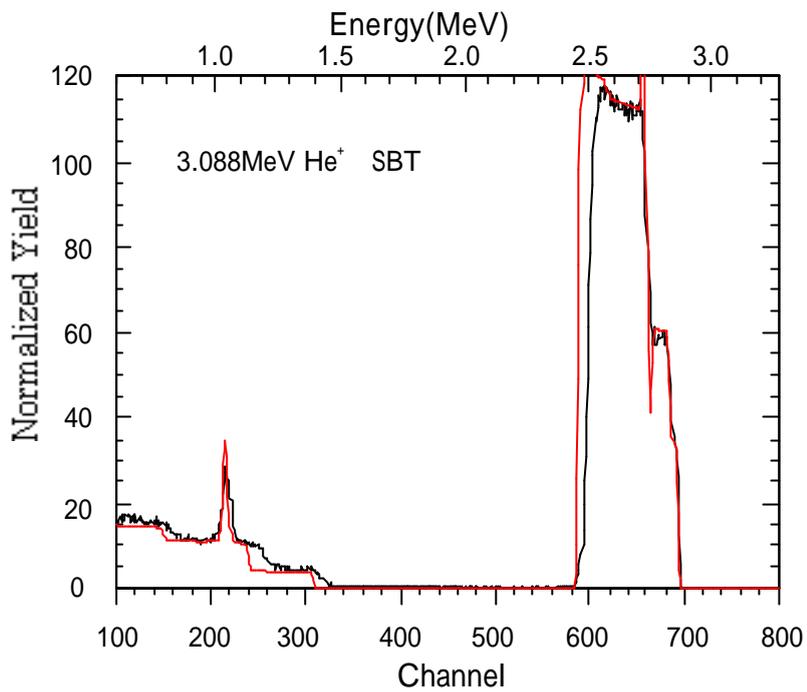


図5 - 4 3.088MeVでのシミュレーションと実験

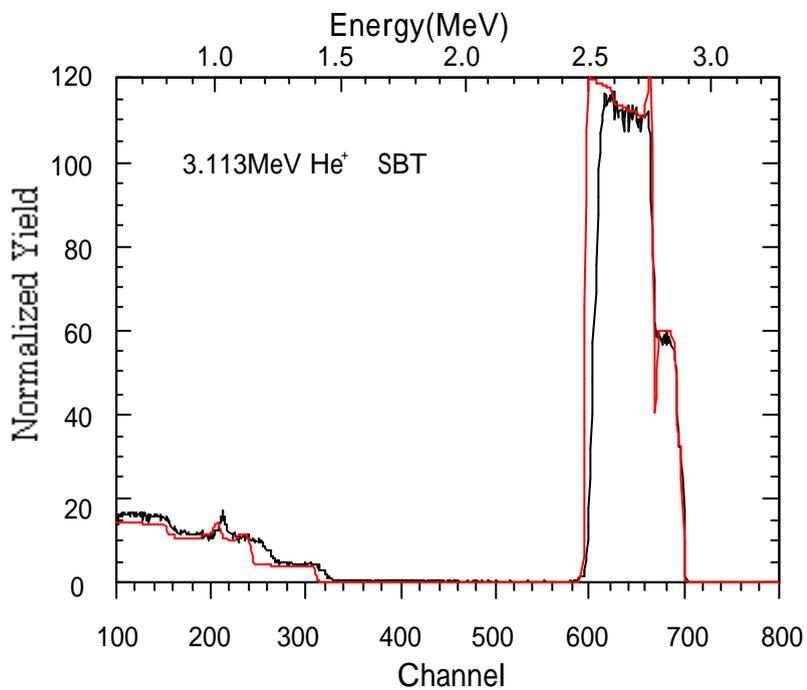


図5 - 5 3.113MeVでのシミュレーションと実験

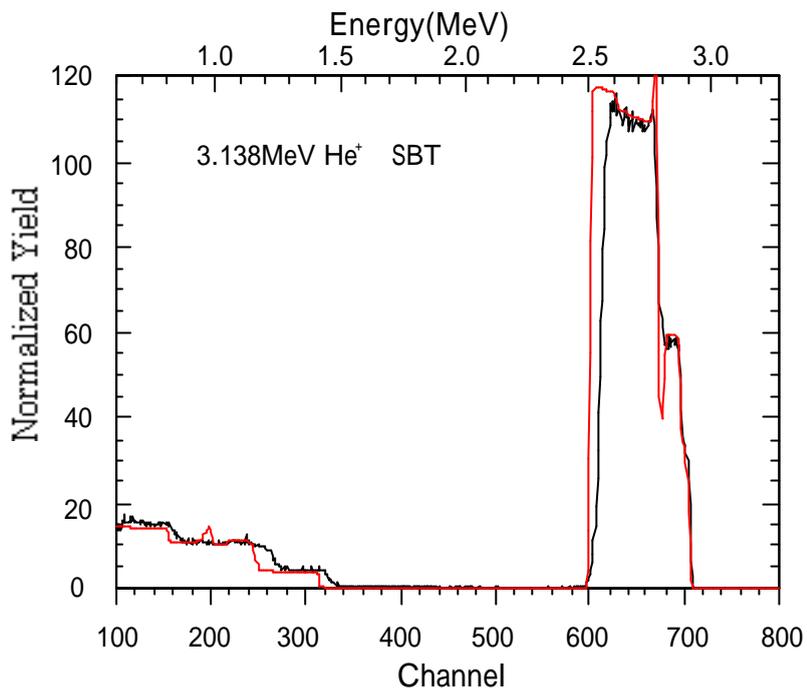


図 5 - 6 3.138MeV でのシミュレーションと実験

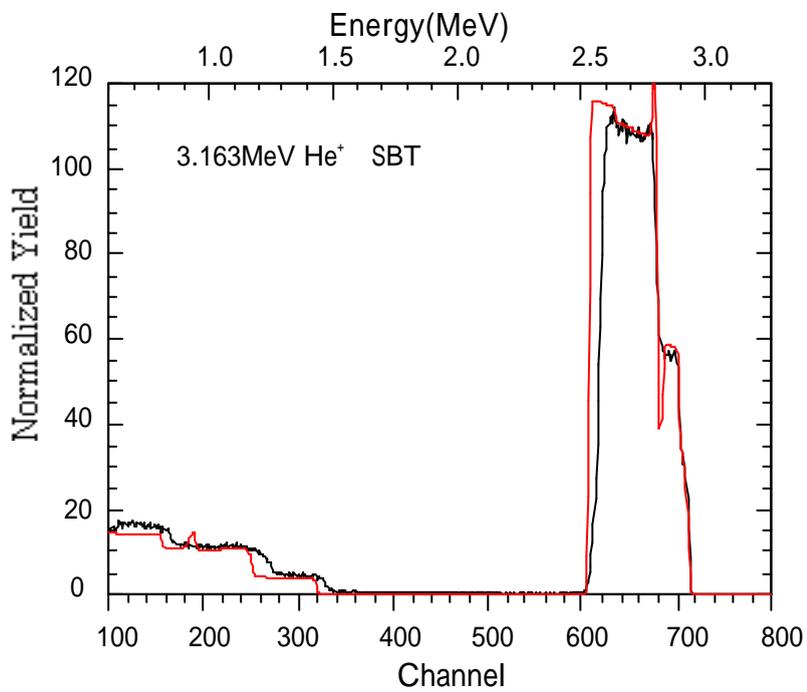


図 5 - 7 3.163MeV でのシミュレーションと実験

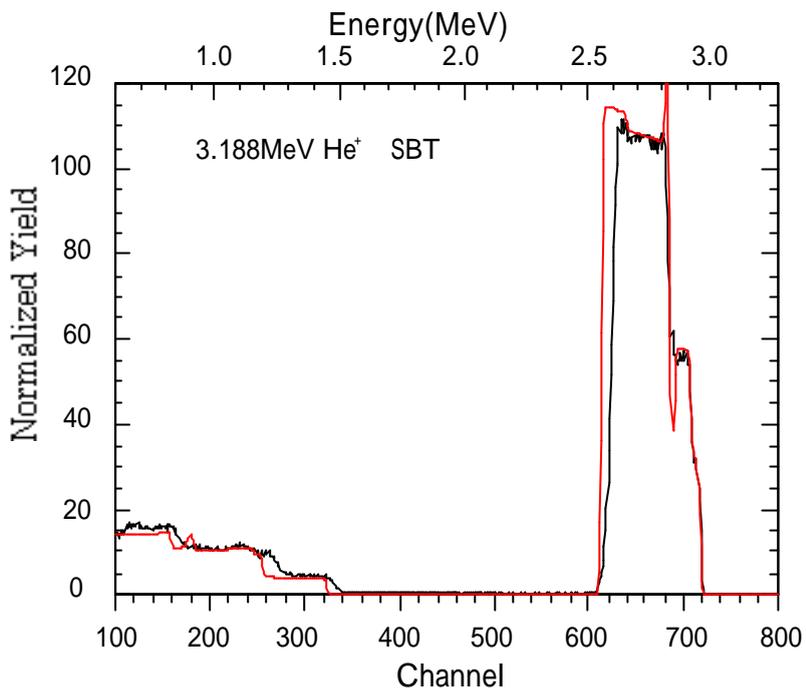


図 5 - 8 3.188MeV でのシミュレーションと実験

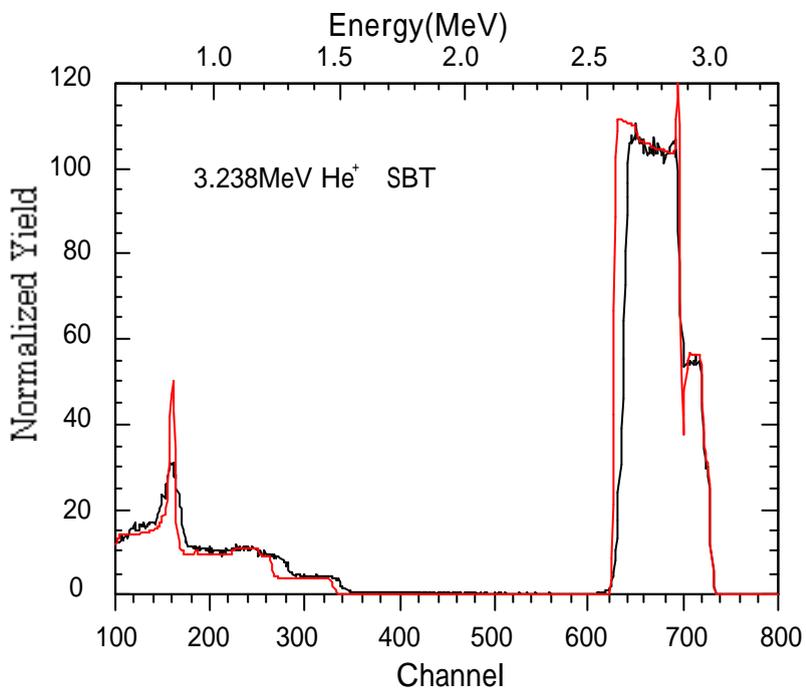


図 5 - 9 3.238MeV でのシミュレーションと実験

以上の結果、3.038MeV と 3.603MeV の場合は、酸素ピークは合っているが、ピークとディップが生じる。3.088MeV 以上の場合は、酸素ピークも合わなくなってしまう。ということがわかった。

ここで、いろいろなエネルギーでシミュレーションを実験とあわせには？と  
考えて結果、

- SBT 層と PtO 層の間で Bi が多くて Sr が少ない層を作る。
- 酸素の量を膜の深さで色々変える。

という2つのことをすることにより、

- ピークとディップの消失。
- それぞれのエネルギーで酸素ピークが合った。

という結果が出た。

### 5 - 3 修正した組成

5 - 2 の結果を踏まえて、組成を下表 5 - 1 のように修正した。

	膜厚	Sr	Bi	Ta	O	C	Pt	Si
1	195nm	0.071	0.145	0.150	0.500	0.255	0.000	0.000
2	100nm	0.010	110.000	0.001	0.800	0.000	250.000	0.000
3	100nm	1.000	0.500	0.010	8.100	0.000	3.900	0.100
4	210nm	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.850	0.150
5	560nm	0.000	0.000	0.000	10.000	0.000	0.000	6.000
6	100um	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000

表 5 - 1 修正後の組成

### 5 - 4 修正した組成での実験とシミュレーション

5 - 3 の修正した組成で再び、シミュレーションを行うと、図 5 - 10 ~ 図 5 - 17 のようになった。

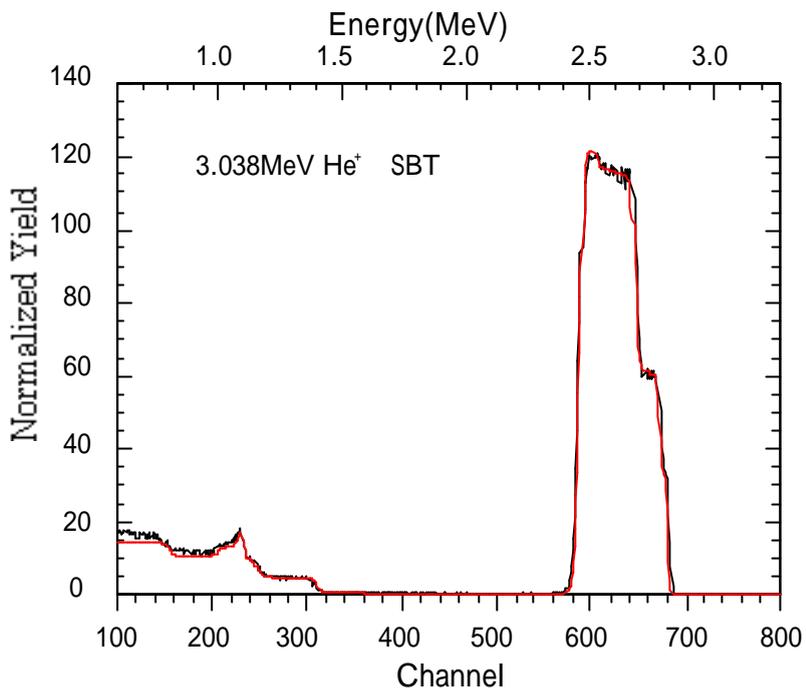


図5 - 1 0 3.038MeVでのシミュレーションと実験(修正後)

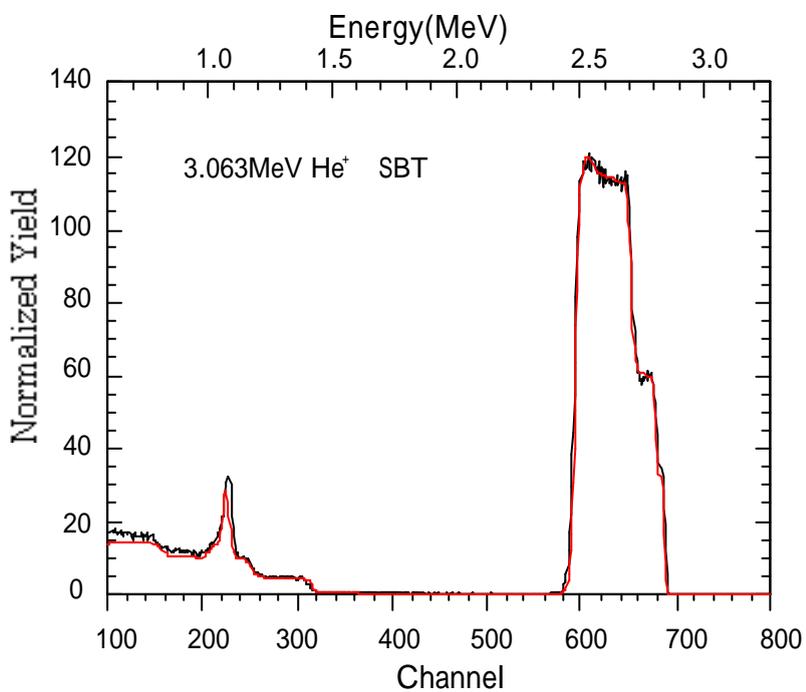


図5 - 1 1 3.063MeVでのシミュレーションと実験(修正後)

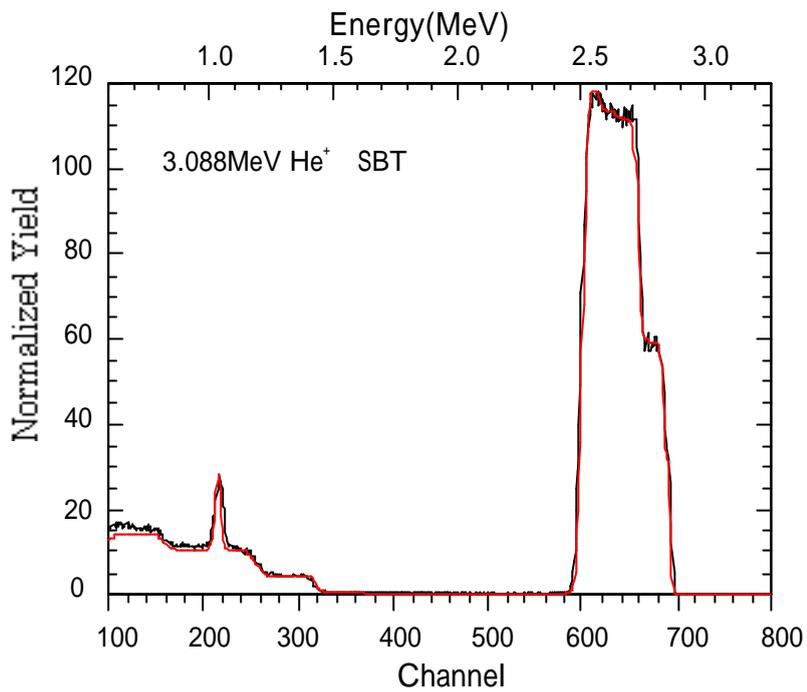


図5 - 1 2 3.088MeVでのシミュレーションと実験(修正後)

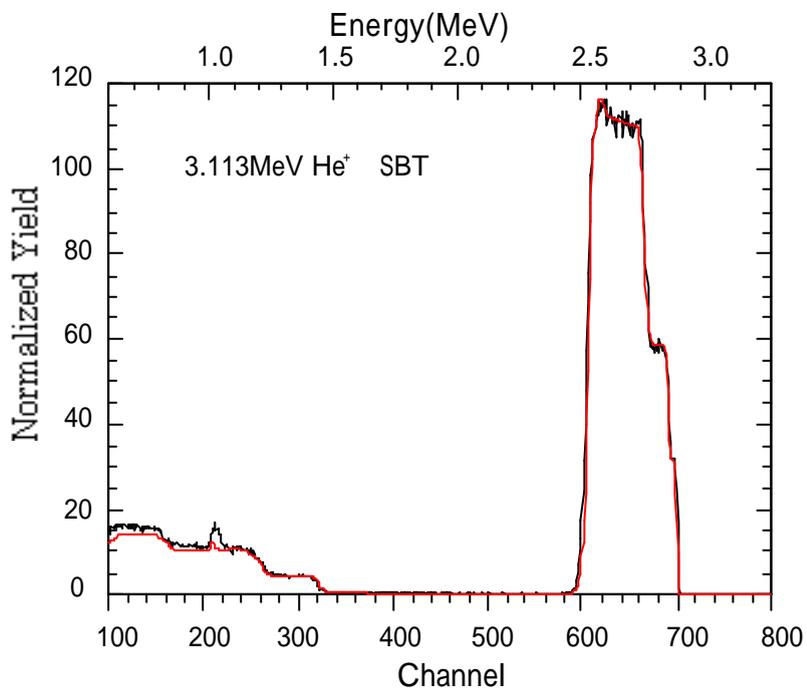


図5 - 1 3 3.113MeVでのシミュレーションと実験(修正後)

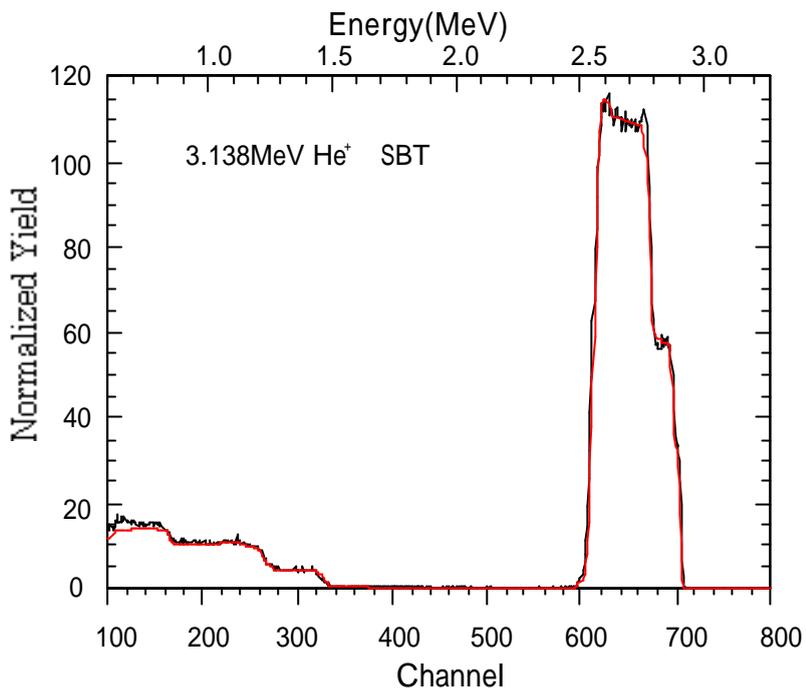


図5 - 1 4 3.138MeVでのシミュレーションと実験(修正後)

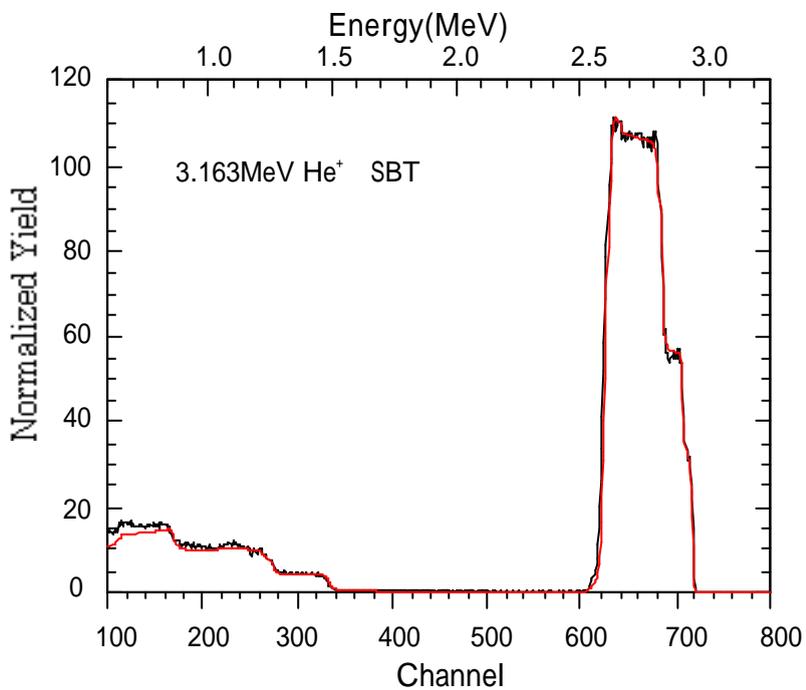


図5 - 1 5 3.163MeVでのシミュレーションと実験(修正後)

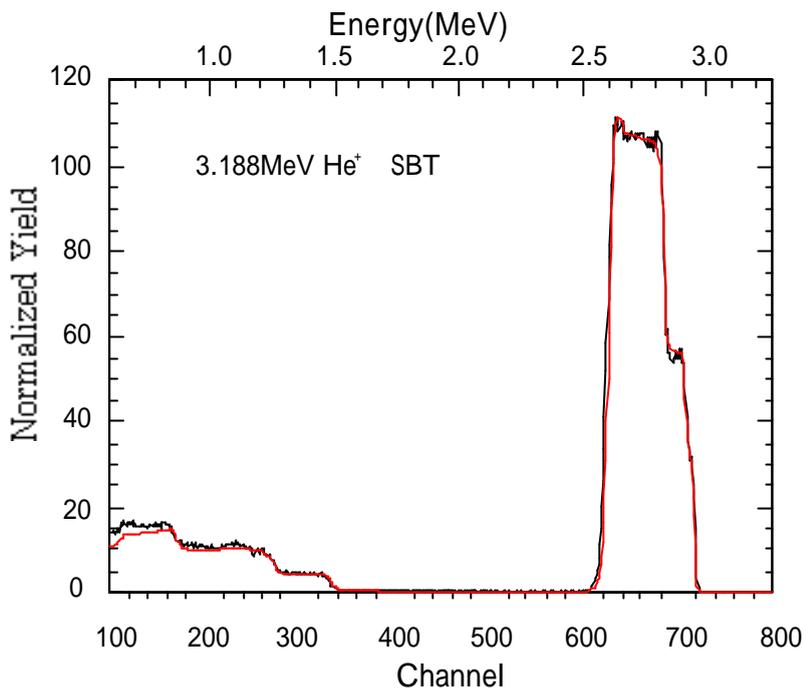


図5 - 16 3.188MeVでのシミュレーションと実験(修正後)

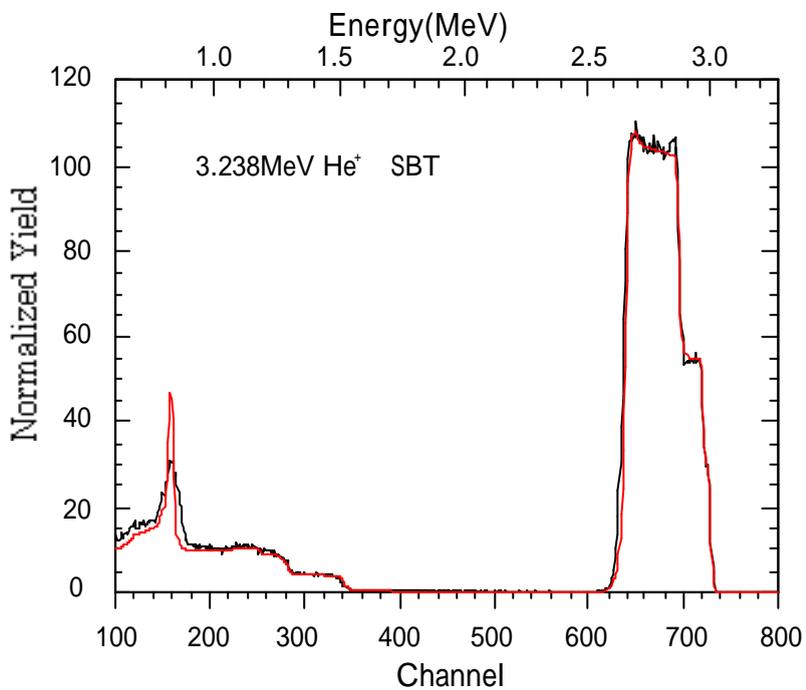


図5 - 17 3.238MeVでのシミュレーションと実験(修正後)

以上のことから、測定した試料の各元素の深さ分布は、図5 - 18の通りとなり、SBT層とPtO層の間でBiが増えていて、Srが減ることがわかる。

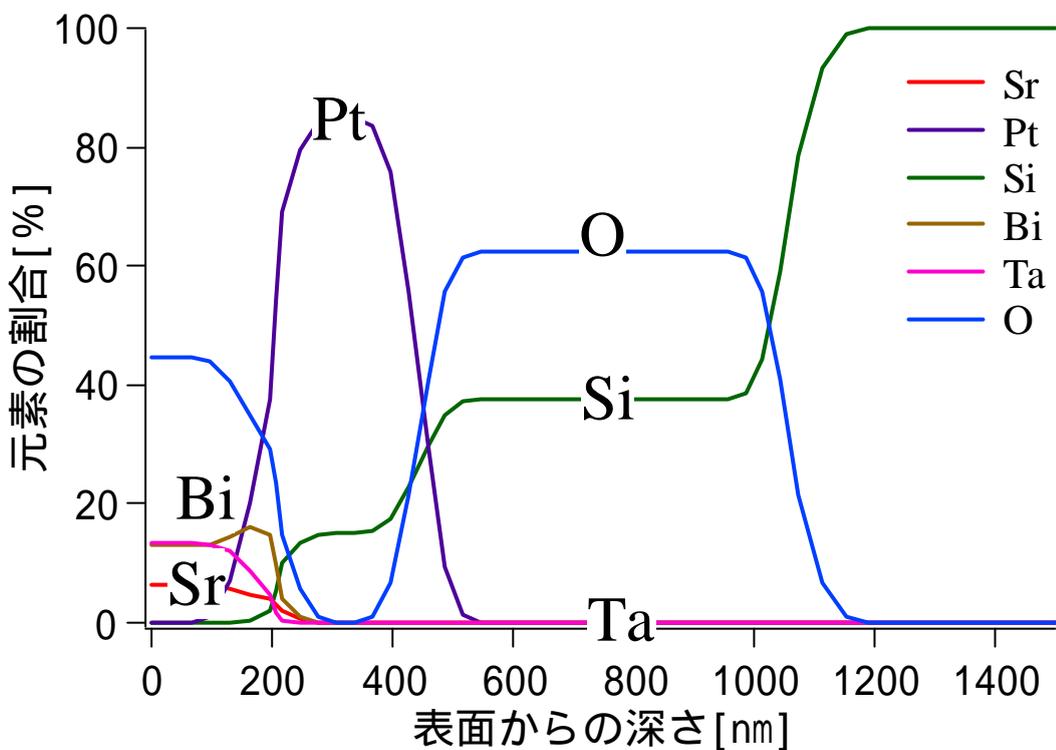


図5 - 18 元素の割合と表面の深さ関係

## 第 6 章 結論

本研究を通じて以下のことが達成された。すなわち、

- ・ R B S 法の基礎が理解できた。
- ・ 酸素の共鳴散乱を利用して酸化物強誘電体中の酸素含量を見積もることができた。
- ・ 薄膜試料各層の間の拡散を定量的に考慮し実験結果をよく説明するモデルを作ることに成功した。
- ・ S B T に対して、シミュレーションと実験を行うことにより、物性評価についての基本的な考えがわかった。

## 参考文献

- ・綿森道夫：大阪大学工学部博士論文（1990）
- ・寺崎順子：大阪大学卒業論文（1998）

## 謝辞

今回の研究と論文の作成にあたり、終始丁寧なご指導と、ご教示を承りました高知工科大学電子・光システム工学科綿森道夫助教授に深い感謝の意を表します。

高知工科大学電子・光システム工学科在学中にご指導を賜った原央学科長に心から感謝します。

最後に、高知工科大学電子・光システム工学科在学中、本研究の実験遂行、各過程で終始ご厚意、ご協力を頂いた高知工科大学電子・光システム工学科、平木昭夫教授・河津哲教授・成沢忠教授・河東田隆教授・神戸宏教授・矢野政顕教授・畠中兼司教授・西本敏彦教授、八田章光助教授・野中弘二助教授・山本哲也助教授・橘昌良助教授・井上昌昭助教授・関口晃司助教授、笠原泰講師、武田光由実験講師、西田謙助手の方々には重ねて感謝の意を述べさせていただきます。

また、本研究遂行するにあたり細部にわたり実験にご協力いただいた、高知工科大学大学院工学研究科基盤工学専攻電子・光エレクトロニクスコース金子哲弥氏に感謝いたします。