

ダイヤモンド表面における高エネルギークラスター衝突の大規模分子動力学シミュレーション

Large-Scale Molecular Dynamics Simulations of High Energy Cluster Impact on Diamond Surface

機正 * 山口 康隆 (東大工院) ユルゲン・グスパン (Karlsruhe 大)
伝正 庄司 正弘 (東大工院) 伝正 丸山 茂夫 (東大工院)

Yasutaka YAMAGUCHI¹, Jürgen GSPANN², Masahiro SHOJI¹, Shigeo MARUYAMA¹

¹Dept. of Mech. Eng., The Univ. of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

²Institut für Mikrostrukturtechnik, Univ. of Karlsruhe, Postfach 3640, 76021 Karlsruhe, Germany

Single Ar_n or (CO₂)_n ($n \approx 960$) cluster impacts on a diamond (111) surface were studied by large-scale molecular dynamics simulations in order to investigate highly energetic cluster-surface interactions. For a cluster impact energy E_a of 100 keV, a hemispherical crater and multi-layered shockwaves were observed, although the transient crater was quickly replenished. The number of carbon atoms emitted from the target was much larger for a CO₂ cluster impact than for an Ar cluster impact for $E_a \geq 75$ keV. Both the volumes of the transient crater and plastically deformed region were approximately expressed as linear functions of E_a .

Key Words : Molecular Dynamics Method, Cluster Impact, Shockwave, Crater, Evaporation

1. 緒言

Ion Implantation をはじめとする原子, 分子, クラスタービームによる表面加工, 改質技術は主に半導体産業の分野で実用レベルにまで発展を遂げた. 著者らは約 1,000 個程度の CO₂ またはアルゴン分子で構成されるクラスターをイオン化, 100 keV で加速しターゲット面に連続的に衝突させることで, ダイヤモンド, シリコン, ガラス, テフロンなどについて深さ数十 μm レベルの表面浸食加工を行ってきた^(1,2). 非常に滑らかな加工面が現れることが特徴として挙げられるが, 加工面の AFM 観察によると, 巨視系で予想されるクレーター構造は見られず, 衝突点付近の分子スケールの微少な隆起が観測された. また CO₂ と Ar クラスターを比較した場合, CO₂ を用いた場合に約 4 倍程度の表面浸食効率を得られるものの, 加工面については Ar の場合と比べて粗くなること示された⁽²⁾.

本研究ではダイヤモンド表面における 10~100 keV/cluster の高エネルギークラスター衝突過程の分子動力学シミュレーションを行った. 百万個以上の原子を用い, 更に結晶の対称性を考慮することで系を十分大きく取り, 過渡現象におけるサイズの影響を排除した. また不活性の Ar クラスターと反応性の CO₂ クラスターに関して, 衝突過程の違いを検討した.

2. 計算方法

炭素原子間相互作用に関しては Brenner⁽³⁾ の経験的ポテンシャルを簡略化して用い, C-O, O-O 間については, Brenner の表式をもとに構築したポテンシャル⁽⁴⁾ を用いた. C-Ar および Ar 原子間相互作用については L-J ポテンシャルを用いた⁽⁴⁾.

衝突対象のダイヤモンド(111)面については, 計算時間短縮のため直接クラスターが衝突する内部領域とそれを取り囲む外部領域に分割し, 外部領域では結晶の対称性を考慮して 1/6 の部分のみを計算し, その鏡面対称像, 回転像を内部領域と接続した⁽⁴⁾. 内部, 外部領域は各々 758,440 個, 308,240 個の炭素原子により構成され, 内部領域の垂直方向深さと水平方向長さは各々約 115 Å, 122 Å, 外部領域は各方向に 50% ずつ拡張されている. 固体面は予め温度 300 K で緩和し, 衝突の際は, Langevin 法により外部境界付近を 300 K に制御した.

衝突させるクラスターは Ar₉₆₁, (CO₂)₉₆₀ を別個に 40 K に冷却することで得られた. ここで CO₂ に関してはクラスター生成のため Inter- CO₂ 分子間に L-J ポテンシャルを適用したが, 衝突のシミュレーションの際にはこれを省略した.

運動方程式の積分には Verlet 法を用い, 時間刻みは衝突初期の 2 ps までは 0.2 fs, それ以降は 0.5 fs として計算を行った.

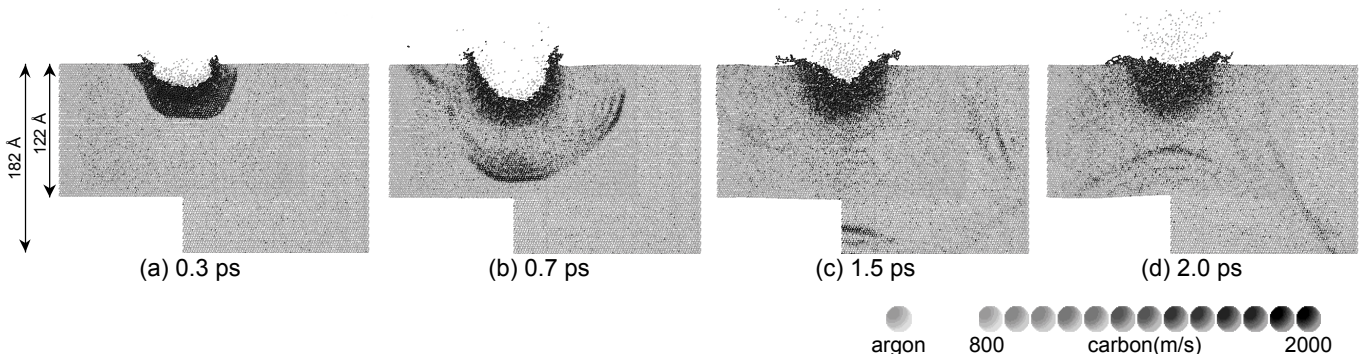


Fig. 1 Snapshots of argon cluster impact simulation with the acceleration energy E_a of 100 keV (10 Å cross section).

3. 結果と考察

Fig. 1 に加速エネルギー $E_a = 100$ keV での Ar クラスタ衝突シミュレーションのスナップショットを示す。但しここではクラスタ入射方向軸を含むターゲット面に垂直な厚さ 10 Å の断面を示す。また炭素原子の影は速度に対応し、速度の速い原子は濃く表示されている。衝突により二重、三重の層構造を持つ衝撃波が形成され、 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 方向に進行する。約 0.7 ps 後に Fig. 1(b) に示すようにマクロ系の衝突において典型的な半球状のクレーター構造が現れるが、このクレーターは、外部境界で反射した衝撃波が戻る前に、周囲の流動化した高温の炭素により速やかに回復される [Fig. 1(c,d)]。衝撃波の速度は 14~15 km/s で、ダイヤモンド中の衝撃波伝搬速度 18 km/s と比較するとわずかに遅くなっている。また過渡的に存在するクレーターは直径約 6 nm、深さ約 3 nm の半球状であるが、これはマクロスケールでの衝突実験の結果を外挿して得られる値とほぼ一致することになる。

Fig. 2 に $E_a = 100$ keV の条件で Ar, CO₂ 各クラスタ衝突から 4 ps の間にダイヤモンド表面から蒸発した炭素原子の数 N_C^{out} を初期状態からのオフセット量で示す。CO₂ については固体表面の残留酸素原子の数 N_O^{in} も同時にプロットした。CO₂ クラスタによる炭素原子蒸発量 $N_C^{\text{out}}(\text{CO}_2)$ は Ar クラスタ

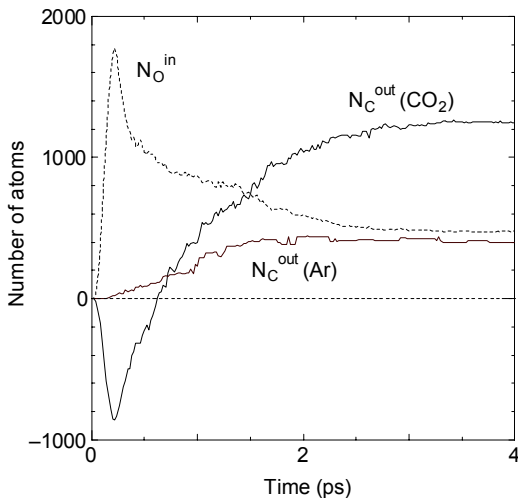


Fig. 2 Number of carbon atoms emitted out of the surface N_C^{out} and oxygen atoms remaining on the surface N_O^{in} .

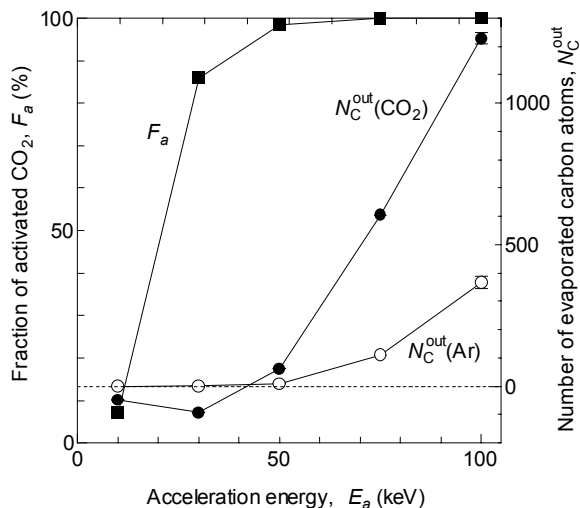


Fig. 3 Fraction of activated CO₂ molecules F_a , and number of emitted carbon atoms N_C^{out} versus acceleration energy E_a .

の場合の $N_C^{\text{out}}(\text{Ar})$ の 3 倍以上であり、両者を比較した実験結果⁽²⁾と良く一致する。また CO₂ クラスタの衝突後も 500 個程度とかなりの酸素原子が表面付近に滞在していることが分かる。蒸発による表面温度低下と酸素原子の残留による再結晶の阻害効果を考慮すると、CO₂ クラスタを用いた場合に加工面が粗くなるという実験結果⁽²⁾が定量的に説明できる。

Fig. 3 に $10 \leq E_a \leq 100$ keV の各加速エネルギーでの CO₂ クラスタの活性化率、則ち衝突後に組成の変化した CO₂ の割合 F_a と炭素原子蒸発量 N_C^{out} を示す。 $E_a = 10$ keV では活性化される CO₂ 自体が 10% 以下で固体表面にもほとんど影響を与えない。 $30 \leq E_a \leq 50$ keV で既に 80% 以上の CO₂ が活性化するものの浸食効果はほとんど見られず、30 keV ではむしろ化学吸着が支配的となり $N_C^{\text{out}}(\text{CO}_2)$ が負の値をとる。 $E_a \geq 75$ keV になると活性化された CO₂ の反応により浸食効果が促進されるため、 $N_C^{\text{out}}(\text{CO}_2)$ の値が $N_C^{\text{out}}(\text{Ar})$ と比べて著しく大きくなる。

Fig. 4 に $10 \leq E_a \leq 100$ keV での過渡的クレーター、及び衝突による塑性変形領域の体積を示す。クレーターの体積についてはほぼ加速エネルギー E_a に比例しており、マクロ系と同じく単純に表面分子を押し除けるのに必要なエネルギーと考えて説明できる。一方、塑性変形領域については $E_a \approx 10$ keV 程度のある閾値以上で E_a の一次関数となることが分かる。

4. 結論

分子動力学シミュレーションにより、ダイヤモンド表面における高エネルギークラスタ衝突過程の解析を行った。加速エネルギー $E_a = 100$ keV の場合、衝突初期において半球状のクレーターが形成され、それに伴い固体内部に多層の衝撃波が生成するが、このクレーターは周囲の流動化した高温炭素原子により速やかに回復される。また CO₂ クラスタを用いた場合、反応による表面活性化作用により、表面からの蒸発が不活性の Ar クラスタと比較して著しく促進されるが、これは実験結果と定量的にも良く合致する。この促進作用は $E_a \geq 75$ keV で初めて効果を発揮するが、過渡的クレーター、塑性変形領域の体積は E_a の一次関数として良く表される。

参考文献

- (1) Gruber, A., 他 2 名, Appl. Phys. A, 68 (1999), 197.
- (2) Becker, C., 他 2 名, Euro. Phys. J. D, 16 (2001), 301.
- (3) Brenner, D. W., Phys. Rev. B, 42 (1992), 9458.
- (4) 山口・グスパン, 機論(B), 68-667 (2002), in press.

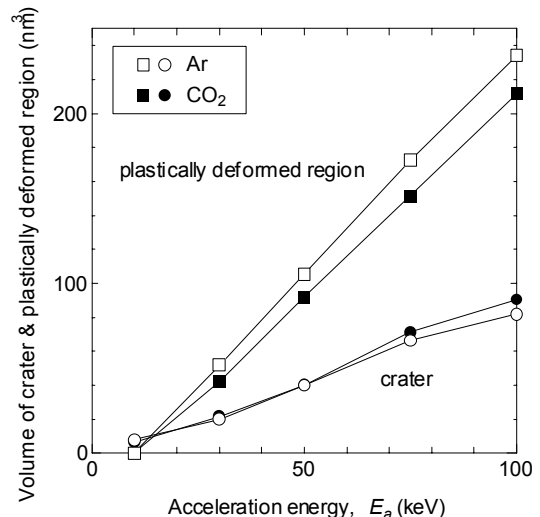


Fig. 4 Volumes of the crater and the plastically deformed region versus cluster acceleration energy E_a .