

# 高温 Cu-Ni 系の選択スパッタリングと表面組成変化の ダイナミカル・シミュレーション

剣 持 貴 弘・山 村 泰 道

岡山理科大学理学部応用物理学科

(1995年9月30日 受理)

## 1. 序 論

2元合金系のスパッタリングに伴う表面近傍の組成変化の知見は多くの研究者によって実験的、解析的に試みられ多くの成果を得ている。また、TRIDYN<sup>1)</sup>、EVOLVE<sup>2)</sup>、志水<sup>3)</sup>等によるダイナミカル・シミュレーションの解析も進んでいる。しかしながら、これらのシミュレーションコードには拡散等の熱的過程が取り入れられていない為に熱的過程が重要になってくる高温での解析が困難である。そこで我々は原子の衝突などの減速過程と拡散や偏析などの熱的過程を交互に計算出来るシミュレーションコード ACAT-DIFFUSE<sup>4)</sup>を用いて Lam 等によって報告されている高温での2元合金系のスパッタリングの実験(Cu-Ni 系)<sup>5)</sup>を再現することを試みた。

Lam 等の実験に使用された Cu-Ni 系はギブジアン偏析があると言われていて、実際イオンビームを照射する前に合金表面で Cu 原子が内部の濃度より高くなっている。合金系にイオンビームを照射すると表面結合力と合金成分の質量の違いによって選択スパッタリングと呼ばれる現象が起こる。今の場合、Cu-Ni 系は表面結合エネルギーの違いから Cu 原子が選択的にスパッタリングされる。そして、照射による選択スパッタリングとそれに伴って起こる減速過程と熱的過程によって表面組成比が変化する。特に、この合金系に見られるような表面組成比の温度依存性の違いは今まで説明されていない。そこで、我々は Lam 等の行なった実験を基にして、この表面組成比変化の違いを ACAT-DIFFUSE コードを用いて検討した。

## 2. 2元合金のスパッタリング

合金にイオンビームを照射した場合、ある特定の合金成分が表面から多くはじき出されるという現象が起こる。この現象を選択スパッタリングと呼ぶ。その為、イオンビームが照射された合金はその表面近傍の組成が内部の組成と異なる。

2元合金にイオンビームを照射した場合のスパッタリング収量の比  $Y_k/Y_i$  はそれぞれの単原子固体に対するスパッタリング収量  $Y_k$ 、 $Y_i$  から Sigmund 等<sup>6)</sup>によって次式が導かれている。

$$\frac{Y_k}{Y_i} = \frac{C_k}{C_i} \left( \frac{M_i}{M_k} \right)^{2m} \left( \frac{U_i}{U_k} \right)^{1-2m} \quad (1)$$

ここで、 $U_i$ ,  $U_k$  は単原子固体における  $i$  原子又は  $k$  原子の表面結合エネルギー、 $M_i$ ,  $M_k$  は原子の質量、 $m$  は 2 体間ポテンシャルのべき乗近似のべきで  $0 < m < 1$  の定数である。

そして、2 元合金の表面結合エネルギー  $U_i$ ,  $U_k$  は以下のようになる。

$$U_i = -z[C_i^{(1)}U_{ii} + C_k^{(1)}U_{ik}] \quad (2)$$

$$U_k = -z[C_k^{(1)}U_{kk} + C_i^{(1)}U_{ki}] \quad (3)$$

ここで、 $z$  は配位数、 $U_{ii}$ ,  $U_{kk}$  は昇華エネルギー、 $C_i^{(1)}$ ,  $C_k^{(1)}$  は  $i$  原子と  $k$  原子の表面濃度である。混合のエントルピーを無視すると  $U_{ik} (= U_{ki})$  は

$$U_{ik} = \frac{1}{2}[U_{ii} + U_{kk}] \quad (4)$$

となる。

### 3. ACAT-DIFFUSE コード

ACAT-DIFFUSE コードは原子の衝突等の減速過程と拡散や偏析等の熱的過程を交互にシミュレートするコードで、これを論理式で書くと、

$$\text{ACAT-DIFFUSE} = (\text{ACAT} + \text{DIFFUSE})^n$$

となり、 $n = \Phi/\Delta\Phi$  である。ここで、 $\Phi$  は全照射量である。

#### 3.1 減速過程のシミュレーション

減速過程は ACAT-DIFFUSE コードの ACAT 部で計算される。まず、スパッタリングによる後退は放出された原子の体積と内部に蓄積された原子の体積を換算して決定される。通常、 $\Delta\Phi$  の目安は後退が 1 層以上にならないように選ばれる。固体内で運動する衝突の相手は標的原子、蓄積されたイオン、格子欠陥である。格子欠陥との衝突は衝突せずに直進することを意味する。ACAT 部では標的原子、蓄積されたイオン、格子欠陥の密度に応じて深さごとの平均の格子定数を決定し衝突の相手を選ぶ。

#### 3.2 熱的過程のシミュレーション

高温では熱的過程を考慮することが必要である。DIFFUSE 部では拡散と偏析を評価している。

##### (1) 拡散過程

解く拡散方程式は次式である。

$$\frac{\partial c_j(x, t)}{\partial t} = \nabla[D_j(x)\nabla c_j(x, t)] + G_j(x, t_0) - \sum_{i=1}^2 \frac{c_{ij}^i(x, t)}{\partial t} \quad (5)$$

ここで、 $j$  は粒子の種類、 $c_j(x, t)$  は  $j$  種の粒子の濃度、 $D_i(x)$  は拡散係数、 $c_j(x, t_0)$  は飛程分布、 $c_{ij}^i$  は  $i$  番目のトラップ座に捕まっている  $j$  種の粒子の濃度、 $t_0$  は拡散項を計算し始める時刻とし、その時間変化は次の反応速度式で評価する。

$$\frac{\partial c_{ij}^i(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{\lambda^2} D_j(x) \nabla c_j(x, t) C_{ie}^i(x, t) - C_{ij}^i(x, t) \nu_0 \exp\left[-\frac{E_i^i}{kt}\right] \quad (6)$$

ここに、 $\lambda$  は拡散のジャンプ距離、 $\nu_0$  はディトラッピングのジャンプ試行頻度、 $E_i^i$  はディトラッピング・エネルギーである。 $C_{ie}$  はトラップ座の空きの濃度の時間変化を意味している。

照射量が増すにつれて種々の物理量が変化することが予想される。例えば、照射と共に拡散係数が増加する。これは照射促進係数と呼ばれる。ACAT-DIFFUSE では 2 種類の照射促進拡散を考えている。一つは拡散係数が照射と共に増加する固体内の濃度の関数として次式のように与えられる。

$$D_j(x) = \frac{\sum_k c_k(x, t_0) D_{jk}}{\sum_k c_k(x, t_0)} \quad (7)$$

ここで、 $D_{jk}$  は  $j$  種の粒子が  $k$  種の粒子の原子で構成される固体を拡散する時の拡散係数である。もう一つは格子位置に反跳された後トラップされた場合、元々格子位置にある粒子と比べてディトラッピング・エネルギーが小さいことを予想している。

## (2) 偏析過程

ギブジアン偏析は表面と内部の化学ポテンシャルの差によって起こり、結果として up-hill diffusion が起こる。ACAT-DIFFUSE コードではギブジアン偏析の各層の粒子の流れを以下の式で評価している。

$$\begin{aligned} \text{Surface} & : \frac{\partial X_1^s}{\partial t} = \frac{HX_1^{b1}RT}{a^2} \left[ \frac{\Delta G}{RT} + \ln \frac{X_1^{b1}(1-X_1^s)}{X_1^s(1-X_1^{b1})} \right] \\ \text{Bulk (1) layer} & : \frac{\partial X_1^{b1}}{\partial t} = \frac{HRT}{a^2} \left[ X_1^{b2} \ln \frac{X_1^{b2}(1-X_1^{b1})}{X_1^{b1}(1-X_1^{b2})} - X_1^{b1} \left\{ \frac{\Delta G}{RT} + \ln \frac{X_1^{b1}(1-X_1^s)}{X_1^s(1-X_1^{b1})} \right\} \right] \\ & \vdots \\ \text{Bulk (j) layer} & : \frac{\partial X_1^j}{\partial t} = \frac{HRT}{a^2} \left[ X_1^{j+1} \ln \frac{X_1^{j+1}(1-X_1^j)}{X_1^j(1-X_1^{j+1})} - X_1^j \left\{ \frac{\Delta G}{RT} + \ln \frac{X_1^j(1-X_1^{j-1})}{X_1^{j-1}(1-X_1^j)} \right\} \right] \\ & \vdots \end{aligned}$$

ここで、 $a$  は層間の間隔、 $\mu_0$  は偏析前の化学ポテンシャル、 $R$  は気体定数、 $\Delta G$  は偏析エネルギー、 $H$  は偏析粒子の移動度、また  $i$  粒子の  $j+1$  層の密度比  $X_1^{j+1}$  二元合金に対

しては

$$X_i^{j+1} = \frac{c_i^{j+1}}{c_i^{j+1} + c_j^{j+1}}$$

とする。ここに  $HRT$  は偏析に起因する拡散係数である。

また、ギブジアン偏析のドライビング・フォースは偏析粒子の化学ポテンシャルの差であったが、照射誘起偏析のドライビング・フォースはストレイン・エネルギーである。即ち、歪み緩和の為に、ある格子欠陥の近傍に熱化された原子が2種類存在したときより原子体積の大きい原子が優先的に欠陥と再結合する過程である。

#### 4. 計算結果と議論

今回、我々は1985年に Lam 等によって報告された実験を基にしてシミュレーションを行なった。即ちターゲットに Cu 原子を 40%含む Cu-Ni 系を用い、イオンビームは 3 keV の Ne イオンを使い、電流密度は  $J = 3.75 \times 10^{13}$  [Ne-atoms/cm<sup>2</sup>/sec] である。図 1 は Lam 等の実験値を示す。実験値が示すとおりこの系は照射前にすでにギブジアン偏析によって表面組成比が内部の組成比より高くなっている。また、図 1 から分かるように照射が進むにつれて、Cu 原子の表面濃度は減少する。これは Cu 原子の表面結合エネルギーが Ni 原子の表面結合エネルギーより小さい為におこる現象で選択スパッタリングと呼ばれる。また、ある程度照射が進むと合金表面の組成はある定常値を持ち、 $T = 100^\circ\text{C}$  では表面の組成比が内部の組成比にほぼ等しくなり、 $T = 400^\circ\text{C}$  では内部の組成比より高くなっている。

今回我々は  $100^\circ\text{C}$  と  $400^\circ\text{C}$  について Lam 等の実験と同じ条件下でシミュレーションを行なった。図 2 はイオンビームを照射した場合の合金表面の組成比の時間変化の実験値とシミュレーション値を示している。シミュレーションによって実験値を再現する為に、この表面組成比の照射量依存性と温度依存性に対して照射によって化学ポテンシャルが変化するというモデル、即ち次式を採用した。

$$\Delta G = \Delta G_0(T) \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right] \quad (8)$$

ここで、 $\Delta G_0$  は照射前の偏析エネルギーで温度に依存する。 $t$  は照射時間、 $\tau$  は温度の関数。この式から偏析エネルギーは照射が進むに連れて減少し、その度合いは  $\tau$  によって決定されている。定常状態の表面組成比の値は表面でのスパッタリングの速度とギブジアン偏析の速度の釣り合いで決まり、 $T = 400^\circ\text{C}$  の方がギブジアン偏析の速度が速い為定常状態の表面組成比のシミュレーション値が  $T = 100^\circ\text{C}$  の値より大きくなり、実験を再現出来る。そして、シミュレーションでは表 1 のようなパラメータを用いた。

一方、Lam 等は、定常状態の表面組成比の温度依存性を第 2 層からの寄与であるとし、次式を用いてその値を導いた。

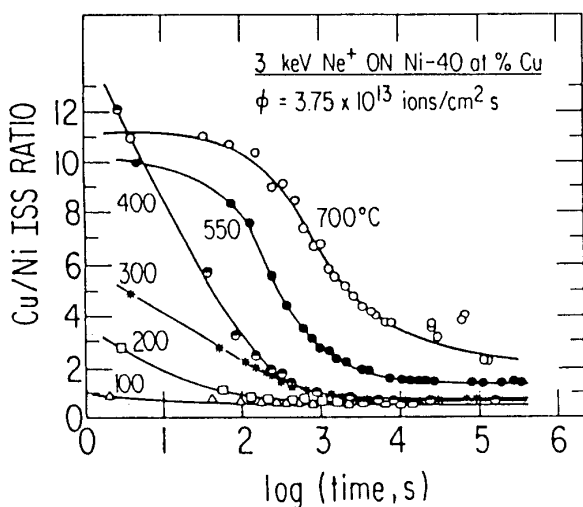


図1 Lam の実験値

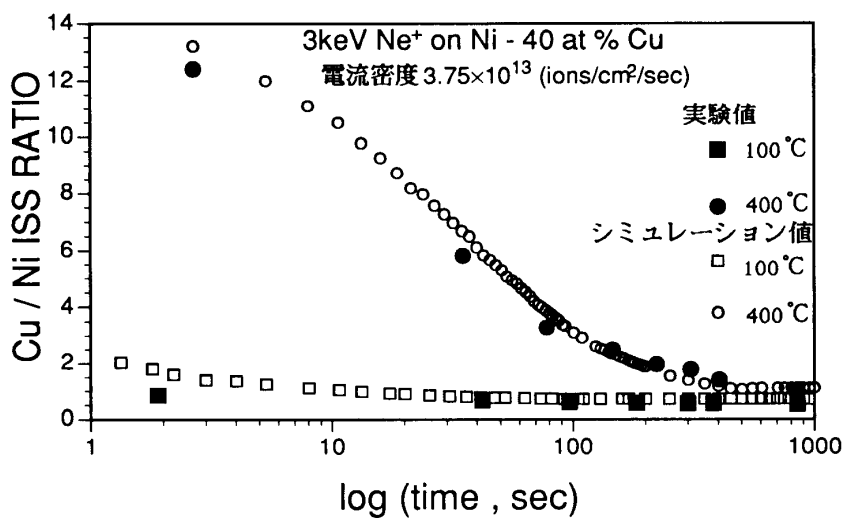


図2  $T = 100^{\circ}\text{C}$ ,  $T = 400^{\circ}\text{C}$  の Cu-Ni 系に 3 keV のネオンイオンを照射した場合の表面組成比の時間変化の実験値とシミュレーション値

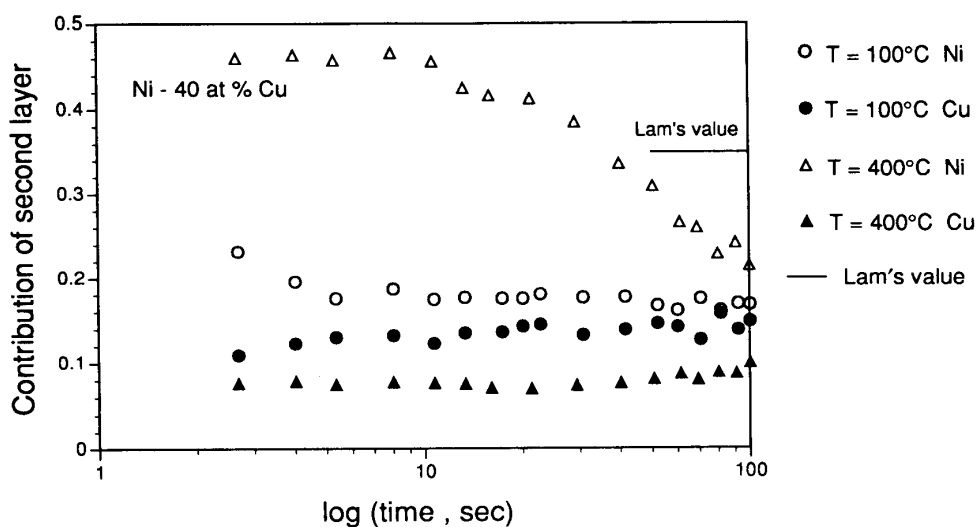


図3  $T = 100^{\circ}\text{C}$ ,  $T = 400^{\circ}\text{C}$  の Cu-Ni 系のスパッタリング取量に対する 2 層目からの寄与  $\gamma$  の Lam の値とシミュレーション値

$$\frac{S_{Cu} [(1-\gamma)C_{Cu}^s + \gamma C_{Cu}^2]}{S_{Ni} [(1-\gamma)C_{Ni}^s + \gamma C_{Ni}^2]} = \frac{C_{Cu}^b}{C_{Ni}^b} \quad (9)$$

ここで、 $S_{Cu}$ ,  $S_{Ni}$  は Cu, Ni のスパッタリング収量 [atoms/ion],  $\{C_{Cu}^s, C_{Ni}^s\}$ ,  $\{C_{Cu}^2, C_{Ni}^2\}$ ,  $\{C_{Cu}^b, C_{Ni}^b\}$  は Cu, Ni の表面, 第2層目, 内部の濃度,  $\gamma$  は第2層目からの寄与。Lam 等がこの合金系について導いた  $\gamma$  の値は 0.35 である。そして, Lam 等は  $\gamma$  の値に温度依存性は無いとしているが, 我々のシミュレーションでは  $\gamma$  の値は一定値をとらず, しかも温

表1 シミュレーションに用いたパラメータ

	Temp [°C]	$\tau$ (sec)	$\Delta G_0$ [eV]	$\bar{E}$ [cm <sup>2</sup> /sec]
Cu-Ni	100	2.7	0.01	$2.0 \times 10^{-16}$
	400	400	0.194	$5.0 \times 10^{-15}$

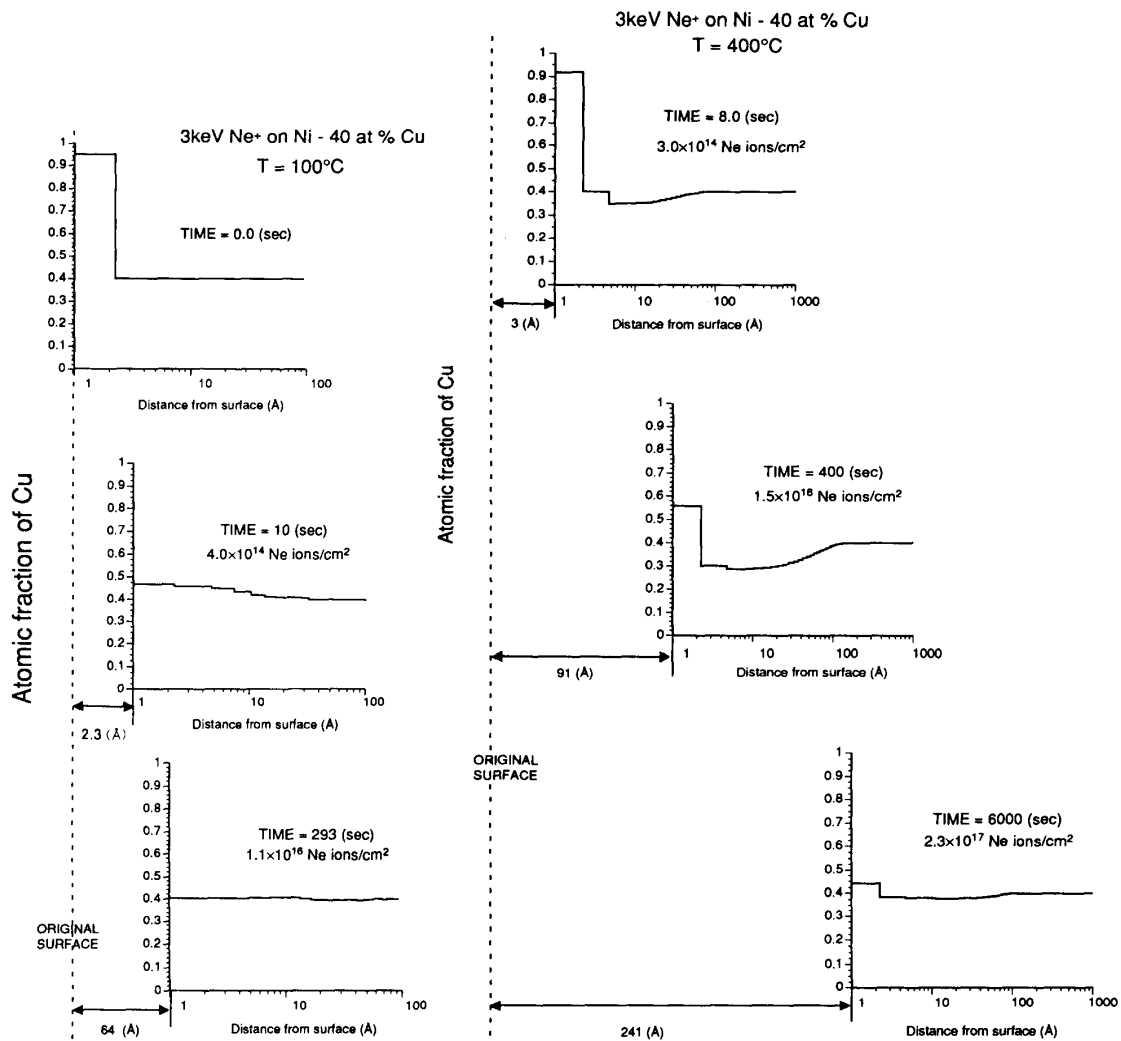


図4(a)  $T = 100^\circ\text{C}$  の Cu-Ni 系に 3 keV のネオンイオンを照射した場合の深さ分布

図4(b)  $T = 400^\circ\text{C}$  の Cu-Ni 系に 3 keV のネオンイオンを照射した場合の深さ分布

度依存性がある。図 3 が  $T = 400^\circ\text{C}$  と  $T = 100^\circ\text{C}$  での  $\gamma$  のシミュレーション値と Lam が導いた値を示している。シミュレーションでは  $T = 100^\circ\text{C}$  の場合、定常状態の  $\gamma$  の値はほぼ一定値を持つ。これに対して  $T = 400^\circ\text{C}$  の場合は Cu 原子と Ni 原子の値が異なる。これは第 2 層目組成比がギブジアン偏析によって、表面近傍で Ni 原子の濃度が高くなっている為に Cu 原子の  $\gamma$  の値より大きくなっていると考えられる。従って、第 2 層目からの寄与は表面近傍の組成比に依存すると考えられるので、 $\gamma$  は温度に依存すると言える。

図 4 (a, b) は  $T = 400^\circ\text{C}$  と  $T = 100^\circ\text{C}$  の場合の深さ分布を示している。 $T = 400^\circ\text{C}$  の深さ分布についての特徴はギブジアン偏析の速度が速い為に、照射前に表面の Cu 原子の濃度が内部の濃度より高くなっていることである。また、照射が始まると表面の Cu 原子が選択スパッタリングされ濃度が減少する。その減少を補う為に 2 層目の Cu 原子の粒子が表面に移動する。この為、2 層目以降に Cu 原子の欠乏層ができる。この欠乏層は照射が進むにつれて大きくなっていき、定常状態に達すると一定になり、深さ分布の深さは変化しなくなる。

$T = 100^\circ\text{C}$  の場合はギブジアン偏析の速度が遅い為に  $T = 400^\circ\text{C}$  の場合程欠乏層が形成されていない。そして、 $T = 400^\circ\text{C}$  の深さ分布について実験値とシミュレーション値では違いが見られるが、この原因は現在解析中である。

次にスパッタリング収量については、合金表面にイオンビームが照射されると合金を構成している成分が合金表面からはじき出される。Cu-Ni 系に於ては表面結合力の差から Cu 原子が定常状態に達するまで選択的にスパッタリングされる。図 5 は Cu-Ni 系の  $T = 400$

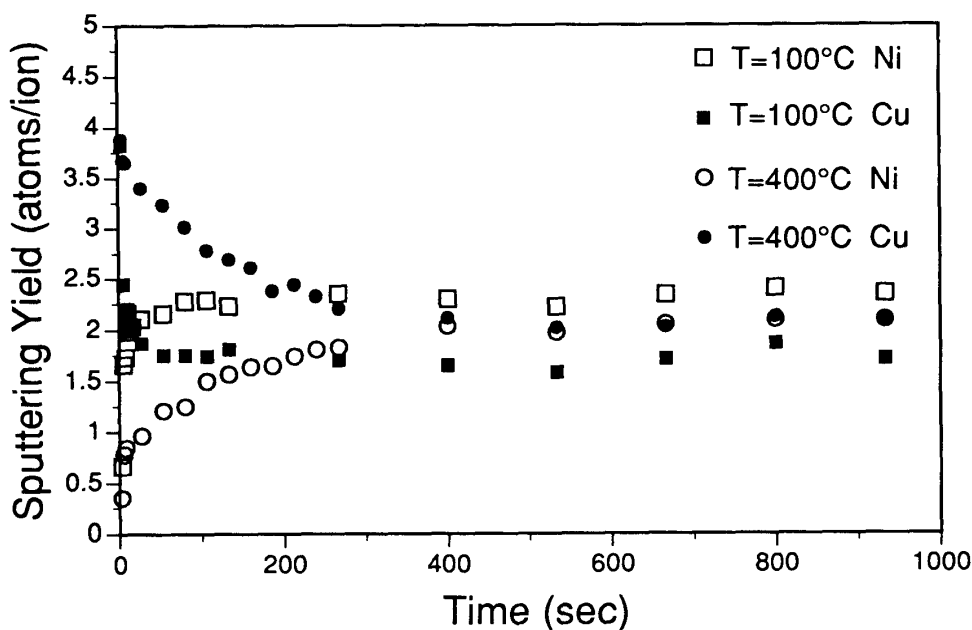


図 5  $T = 100^\circ\text{C}$ ,  $T = 400^\circ\text{C}$  の Cu-Ni 系に 3 keV のネオンイオンを照射した場合のスパッタリング収量

°C と  $T = 100^{\circ}\text{C}$  のスパッタリング収量を示している。この合金系は照射が初期の段階では Cu 原子のスパッタリング収量が Ni 原子の値より高くなっている。さらに、照射が進むと Cu 原子が選択スパッタリングされる為に表面の Cu 原子濃度が減少する。その結果、Cu 原子のスパッタリング収量は小さくなる。逆に、Ni 原子の表面濃度は照射が進むにつれて高くなるので Ni 原子のスパッタリング収量は大きくなる。最終的に表面組成が定常状態に達すると、スパッタリング収量の比も一定値をとるようになる。このとき、 $T = 400^{\circ}\text{C}$  と  $T = 100^{\circ}\text{C}$  の場合で定常状態のスパッタリング収量の比は異なる値を持つ。 $T = 400^{\circ}\text{C}$  の場合はギブジアン偏析の速度が速い為に、定常状態での Cu 原子の表面濃度が内部の濃度より高い値を持つことが許されるので、スパッタリング収量の比は内部の組成比より高い値になっている。一方、 $T = 100^{\circ}\text{C}$  の場合はギブジアン偏析の速度が遅い為にスパッタリング収量の比は内部の組成比とほぼ等しくなっている。

## 5. 結 論

i) Cu-Ni 系の表面組成比の照射量依存性は偏析エネルギーが照射によって変化するというモデルを用いると実験を再現出来た。

ii) Cu-Ni 系で  $T = 100^{\circ}\text{C}$  の場合はギブジアン偏析の速度が遅い為に定常状態の表面組成比並びにスパッター収量比は内部の組成比を反映している。

iii) Cu-Ni 系で  $T = 400^{\circ}\text{C}$  の場合の定常状態の表面組成比並びにスパッター収量比が内部の組成比より高くなるのはギブジアン偏析の速度が速い為である。

iv) Cu-Ni 系で見られる定常状態の表面組成比の温度依存性は Lam 等は第 2 層目からのスパッターフラックスへの寄与の為としているが、我々のシミュレーションではギブジアン偏析の速度の違いで説明できた。

## 参考文献

- 1) W. Möller and W. Eckstein : Nucl. Instrum. Methods B2 (1984) 799.
- 2) M.L. Roush, T.S. Andreadis and O.F. Groktepe : Radiat. Eff. **55** (1981) 119.
- 3) H. Kang, J.H. Kim, Y.S. Kim, D.W. Moon and R. Simizu : Surf. Sci. **93** (1990) 226.
- 4) 山村泰道 : 表面科学 **14** (No. 10) (1993) 591.
- 5) N.Q. Lam, H.A. Hoff, H. Wiedersich and L.E. Rehn : Surf. Sci. **149** (1985) 517.
- 6) P. Sigmund : Rev. Roum. Phys. **17** (1972) 1079.



# Dynamical Simulation of Preferential Sputtering and Depth Profiles in a Cu-Ni Alloy at High Temperature

Takahiro KENMOTSU and Yasunori YAMAMURA

*Department of Applied physics,*

*Faculty of Science,*

*Okayama University of Science,*

*Ridai-cho 1-1, Okayama 700, Japan*

(Received September 30, 1995)

The hybrid Monte Carlo simulation code ACAT-DIFFUSE have been applied to the investigation of the preferential sputtering and the depth profile near the surface at high temperature where the 3 keV Ne ions are bonbarded on a  $\text{Cu}_{0.40}\text{Ni}_{0.60}$  alloy.

At 100°C the stationary Cu surface concentration is nearly equal to its bulk concentration and at high temperature (400°C) the Cu surface concentration is larger than the bulk concentration due to surface Gibbsian segregation. There simulated results are in good agreement with the Lam's results of experiment.