

イオン注入と金属ナノ粒子形成の

分子動力学シミュレータ開発

1. 緒言
 1. 1. 背景
 1. 2. 目的
 1. 3. 分子動力学法
2. イオン注入シミュレータ
 2. 1. 目的
 2. 2. ターゲットの準備
 2. 3. アモルファスシリカの MD シミュレーション
 2. 4. 相互作用ポテンシャル
 2. 5. **Electronic Stopping**
 2. 6. 計算対象
 2. 7. シミュレーションセル
 2. 8. 時間刻み幅
3. ナノ粒子形成シミュレータ
 3. 1. 目的
 3. 2. **Morse** ポテンシャル
 3. 3. ナノ粒子形成
4. 統合方法
 4. 1. 複合コード
 4. 2. ACAT-DIFFUSE コード
 4. 3. 新しい計算アルゴリズム
5. 計算時間見積り
 5. 1. 計算時間
 5. 2. Nordlund の論文(1995)
 5. 3. Izumi の論文(2002)
 5. 4. Kishimoto 先生の論文
 5. 5. 計算時間見積り

参考資料

1. 緒言

1. 1. 背景

シリカガラスなどの絶縁体中に金属ナノ粒子が埋め込まれた系は、非線形光学素子などへの応用が期待されている[1][2]。このような材料を作成するのに優れた方法がイオン注入法である。この方法は、高い空間制御性、原子導入量の制御性、熱処理に依らない制御性などの優れた特長を有する[1][2]。しかし、(現在のところ)生成される材料中のナノスケールでの空間分布を望むような精度では予測できない。そのため、イオン注入過程およびナノ粒子生成過程の計算機シミュレーションが必要となる。

1. 2. 目的

イオン注入によって生成される材料中のナノスケールの空間分布を予測するシミュレータの開発(および解析)を目的とする。

開発フェーズでは、以下の2つに分けて、シミュレータの開発を行なう。

- I. イオン注入過程(入射したイオンがターゲット固体中でほぼ止まるまで)
- II. ナノ粒子形成過程(ターゲット固体中に散らばった金属イオンが凝集する過程)

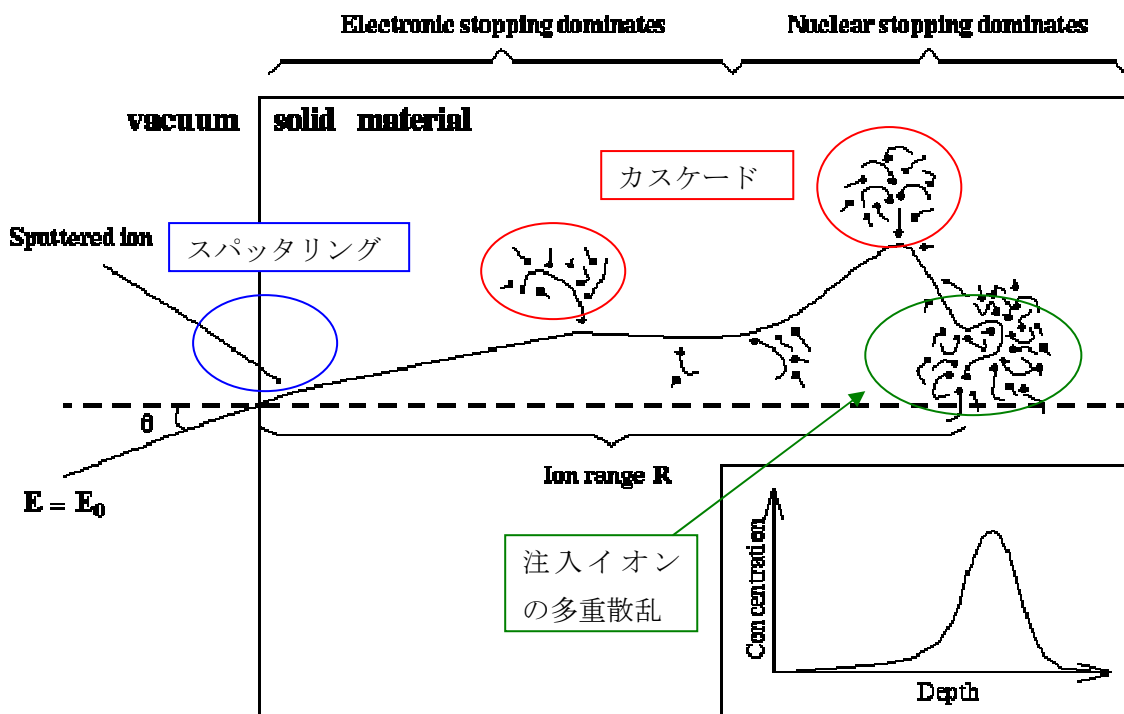
しかし、照射誘起拡散によりイオン照射中に起きるナノ粒子析出過程を解析するため、この2つのシミュレータを交互に実行するようなアルゴリズムを採用し、プログラムとして統合する。

計算方法としては、「I. イオン注入過程」「II. ナノ粒子形成過程」ともに分子動力学法(MD)を採用する。

1. 3. 分子動力学法

「I. イオン注入過程」のシミュレーション方法としては、Binary Collision Approximationに基づくモンテカルロ法が伝統的に用いられてきた[3][4]。この代表的なソフトウェアがSRIM/TRIMである[5]。この方法に比較して、MDシミュレーションは計算時間を要するが、原子間ポテンシャルを用いて、注入イオンとターゲット原子の運動方程式を解くことにより、詳細な物理現象を解析することが可能である。例えば、

- ・ 注入イオンが関係する多重散乱
 - ・ ターゲット固体が受けるダメージ (スパッタリングとカスケード)
 - ・ ナノ粒子の自己形成
 - ・ アモルファスシリカのネットワーク構造の形成
- などを分子動力学法により、シミュレーションできる。



(元図は[4]より)

2. イオン注入シミュレータ

2. 1. 目的

本シミュレータの主な目的は、次の2つである。

- ・ 注入イオンを1つとしたとき、モンテカルロ・シミュレータ (SRIM/TRIM) と一致する結果が得られるか
- ・ 注入イオンを複数としたとき、後発の注入イオンは固体中に残るダメージの影響をどのように受けるか

2. 2. ターゲットの準備

ターゲット構成原子の初期配置としては、 SiO_2 のアモルファスおよび結晶構造を考える。アモルファス構造の場合は、それを実現する MD シミュレーションを前もって実行する必要がある。以下にアモルファスシリカの MD シミュレーションについて、記述する。

2. 3 アモルファスシリカの MD シミュレーション

アモルファスシリカの構造は、Si 原子に O 原子 4 個が結合した 4 面体をユニットとして (SiO_4)、これが Si-O-Si 結合により頂点を共有しながらランダムに結合し、3次元のネットワーク構造を形成している。いま、a- SiO_2 の原子間ポテンシャルとして、弱いクーロン相互作用と Morse 型の短距離相互作用を持つものを採用する：

$$V_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + D_0 \{ \exp[\gamma(1-r_{ij}/R_0)] - 2 \exp[(\gamma/2)(1-r_{ij}/R_0)] \}$$

計算方法については、アモルファス構造の平衡状態を得るために、a- SiO_2 の密度 2.20g/cm^3 に対応する一定体積下で、系を熔融状態から冷却していく。各時間 t において、全原子の運動方程式を解いて、熱緩和を繰り返し計算する。常温まで冷却し、所望のアモルファス構造を得る。

2. 4 相互作用ポテンシャル

注入イオン-ターゲット原子間の相互作用ポテンシャルとして、遮蔽効果を入れた2体の、

近距離のイオン反発力を表現する、Moliere ポテンシャルを使う[12]。

2. 5 Electronic Stopping

注入イオンがターゲット試料中を運動する際、アモルファスを構成する各原子の原子核を覆う電子雲により、電子制止 (electronic stopping) と呼ばれるエネルギー損失が起きる。電子制止断面積を S_e 、通過経路距離あたりの 1 イオンによって失われるエネルギー dE/dR とすると、 $dE/dR=N \cdot S_e$ が成り立つ。ここで、 N は単位体積あたりの電子数である。よって、電子損失エネルギーは、 $N \cdot S_e$ を通過経路に沿って積分することにより求まる。電子制止断面積 S_e として、Lindhard の式[12]を用いる。

2. 6 計算対象

計算対象領域として、注入イオンのターゲット内到達距離 (45nm) を考えると、深さ方向に 60nm は欲しい。従って、アモルファスシリカ構造体計算領域としては、20nm×20nm×60nm 程度のサイズが考えられる。この領域に含まれる SiO_2 は約 530000 個である。最近のコンピュータの高性能化を考えると、扱えることのできる範囲と思われる。これは、計算対象の境界内の原子数であり、実際に計算を行う範囲は、後述のシミュレーションセルで決まる。以下で境界と呼ぶときは、計算対象 (20nm×20nm×60nm) の境界を指すことにする。

2. 7 シミュレーションセル

文献[8]によると、サイド長 10Å~15Å のシミュレーションセルを考え、その中には原子数 50~100 個のターゲット原子が含まれる。相互作用のカットオフ半径は 3Å 程度に取る。ここで、Si-O、Si-Si、O-O 結合距離は約 1.5~3.0Å であるので、隣接 1~2 原子との相互作用が計算されることになる。そして、シミュレーションセル内の全原子 (50~100 個) の運動が計算される。注入イオンがターゲット試料中を進むのに従い、シミュレーションセルも隣接のものが選ばれていく。シミュレーションセルが、計算対象の境界を越すときは、周期境界条件により、原子の位置と速度は初期条件のみ決定されているものとする。計算対象の境界を越えて、注入イオンが運動する場合、シミュレーションセル内の全原子に対して新たな位置と速度が計算される。

散乱カスケードをフォローするために、閾値速度 v_m を導入する。もし、シミュレーションセル内のターゲット原子の速度が衝突により v_m を超えたとき、その運動を追いかけて位置と速度を計算する。その原子と衝突して、速度が v_m 以上になった原子はやはり計算対象となる。そして、こうした原子がシミュレーションセルを新たに取りながら計算され、

計算対象の境界を越えるときは、注入イオンと同様に扱うものとする。その結果、全散乱カスケードが計算され、求まることになる。従って、シミュレーションセルはツリー状に分布することになる。シミュレーションセル外部の原子は固定されたままである。

2. 8 時間刻み幅

注入イオン速度が遅くなってきたとき、時間刻み幅をより大きく取り、計算時間を速める[8]。第1に、時間刻み幅は、比例定数 k_t を用いて反跳速度 v に反比例するように取られる。しかしながら、keV エネルギー領域での非常に強い衝突を詳細に解析すると、もし時間刻み幅が k_t だけから計算されたとすると、運動方程式の解は強い衝突を現実的に表すことができなかった。従って、強い衝突においては小さい時間刻み幅を得るために、比例定数 E_t を用いて、反跳原子の受けるトータルな力 F とその速度 v の積に反比例するように取られる。又、時間刻み幅の大きな増加は、運動方程式の解を不正確にするので、時間刻み幅の値は、それ以前の値より 10%以上増大することは許されない。最終的な時間刻み幅は、以下の最小値を求める基準から決定される。

$$\Delta t_{\text{new}} = \min(k_t / v, E_t / (F v), 1.1 \Delta t_{\text{old}}) \quad (5)$$

シミュレーション結果に影響を与えない可能な限り、 k_t と E_t に大きな値を与えるのが計算上有利である。計算例として[8]、時間刻み幅 Δt は最初一定値 2fs を与えられ、レンジ(到達距離)計算の間、 $k_t = 0.1 \text{ \AA}$ 、 $E_t = 300 \text{ eV}$ として、(5)式から時間刻み幅は決定された。

3 ナノ粒子形成シミュレータ

3. 1. 目的

本シミュレータの目的は、

- ・ ターゲット固体中に注入イオンを多数分布させたとき、どのような凝集過程を経てナノ粒子が生成するか、をシミュレートすることである。

3. 2. Morse ポテンシャル

拡散過程(ナノ粒子形成過程)における注入イオン間ポテンシャルとして、attractive well potential である Morse ポテンシャルが適切であろう。これはバルクの fcc 金属(Cu は fcc 金属)の性質をモデル化するのに最もよく用いられてきた[12]。Morse ポテンシャルは引力項と斥力項から成る。固体の全ポテンシャルエネルギーは次式で与えられる。

$$E = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i \neq j} V_{ij}$$

ここで

$$V_{ij} = \frac{D_e}{S - 1} \cdot \left\{ \exp \left[-\left(\frac{2S}{\beta} \right) \left(r_{ij} - R_e \right) \right] - S \exp \left[-\left(\frac{2}{S} \right) \left(\beta \left(r_{ij} - R_e \right) \right) \right] \right\}$$

ここで、 D_e は解離エネルギー、 R_e は平衡変位、パラメーター β は普通、バルク材料にフィットされる。自由パラメーター S は $S=2$ のとき、元来の Morse ポテンシャルを与え、多体定式化の合わせ込みのために導入された。

3. 3 ナノ粒子形成

注入イオン間相互作用は、近隣イオン間のものが、距離が離れていてもシミュレーションセルに無関係に、計算される。従って、注入イオンの静止位置は全て記憶される必要がある。ただし、各注入イオンを内包するシミュレーションセルが考慮され、a-SiO₂ との

相互作用は、カットオフ半径以内の原子間ポテンシャルによるものが計算される。各注入イオンを内包するシミュレーションセルの外部のターゲット原子は、固定される。徐々に注入イオン同士は近付くので、それに伴いシミュレーションセルも配置が伸びていく。結果として注入銅イオンは引力ポテンシャルにより凝集し、最終的にはナノ金属粒子が析出することになる。

4. 統合方法

4.1 複合コード

イオン照射中に起きる析出過程を解析できないので、イオン注入シミュレータとナノ粒子形成シミュレータを時間的に分離してしまうことには問題がある、従って、時間的に継続させて計算する必要がある。この問題を解決するために参考となる文献が見つかった。最近、核融合におけるプラズマ-壁相互作用の分野において、イオンやプラズマ照射によるプラズマ対向材の表面損耗、多成分固体における再堆積による表面損耗への影響や固体の組成変化などの問題が重要性を増してきている[14]。この問題をシミュレーションする、表面損耗と拡散過程を考慮した複合コードが開発され、利用されている。例として、イオン・プラズマ衝突過程を扱う ACAT コードに、固体中の原子の拡散過程(熱的過程)を追加した ACAT-DIFFUSE コードが開発されている。

4.2 ACAT-DIFFUSE コード

ACAT-DIFFUSE コードは ACAT ルーチンと DIFFUSE ルーチンから構成されている。ACAT ルーチンでは非晶質系の固体を対象とし、固体中での原子の衝突を二体衝突近似で模擬して、エネルギー損失過程を扱う(減速過程)。一方、DIFFUSE ルーチンでは拡散方程式を数値的に解くことにより、熱的過程を扱う。固体がイオンやプラズマにさらされていると、固体内では減速過程と熱的過程が連続的に進行している。まず、全照射量 Φ をより小さい照射量 $\Delta\Phi$ に分割し、 $\Delta\Phi$ だけ照射するのに必要な時間 $\Delta t (= \Delta\Phi/J; J$ は入射粒子束)の間では減速過程と熱的過程を別々に扱う。次に減速過程に要する時間は熱的過程に要する時間よりはるかに短いので、 $\Delta\Phi$ だけの照射量が瞬間的に固体に照射されたとする。減速過程の間は固体の状態は変化しないとする。ACAT ルーチンを用いて、 $\Delta\Phi$ に対応する多数のイオンを入射させて、欠損分布や飛程分布を計算する。ACAT ルーチンで計算した分布を基に、DIFFUSE ルーチンで時間 Δt だけ熱的過程を模擬する。この2つのルーチンを交互に n 回 ($n = \Phi/\Delta\Phi$) 繰り返すことにより、最終結果を得る[14]。

4.3 新しい計算アルゴリズム

ACAT-DIFFUSE コードのアルゴリズムを参考にして、イオン注入シミュレータとナノ粒子形成シミュレータによる計算に応用することを考える。1つのイオン注入過程(ps オーダー)は次のイオン入射が始まるまで($\sim 100 \mu\text{s}$ オーダー)より、はるかに短時間であり、1つのイオン注入過程の間は析出過程における拡散・核生成・成長が止まっているとする。イオン注入シミュレータにより、1つのイオン注入過程を小さな時間刻み幅で計算し(短時間)、

求まった分布を基に、続いてナノ粒子形成シミュレータにより、拡散過程を大きな時間刻み幅で計算し(長時間)、減速過程の間は固体の状態は変化しないとして、これを交互に繰り返す。

5. 計算時間見積り

5.1 計算時間

MD シミュレーションの計算には、BCA 法によるモンテカルロシミュレーションに比較して、非常に長い時間を要する。しかも、今回はイオン注入シミュレータとナノ粒子形成シミュレータを交互に用いて、長時間かかる金属粒子析出までを数値解析するのが目的である。従って、このシミュレーション計算にどれ位の処理速度のコンピュータを用い、どれ位の計算時間がかかるかを見積もることは、大変重要な作業である。以下に、参考文献に出ていた情報を基に、見積もりを示すことにする。

5.2 Nordlund の論文(1995)

参考文献[8]の Nordlund の論文(1995)から引用する。

MD シミュレーションに用いたコンピュータ： Decstation 3100 (OS:Ultrix)

モンテカルロシミュレーション(TRIM)に用いたコンピュータ：

IBM PC-compatible 386SX (CPU clock 33MHz)

計算条件：

イオン照射エネルギー： 10keV

注入イオン： Si

ターゲット試料： a-Si

シミュレーションセル内原子数： ~100 個

カットオフ半径： ~3Å

計算結果：

| | Range(nm) | Events/CPUh |
|-------------|-----------|-------------|
| MD 計算 | 17.2 | 81 |
| MD 計算・RIA 法 | 17.0 | 1200 |
| TRIM | 18.5 | 4700 |

ここで Range は注入イオンの到達範囲を示し、Events/CPUh は CPU 消費時間 1 時間あたりのイオン注入数である。

5. 3 Izumi の論文(2002)

参考文献[11]の Izumi の論文(2002)から引用する。

MD シミュレーションに用いたコンピュータ： WS or PC とと思われる。(CPU: Alpha or Intel、OS: Linux)

計算条件：

イオン照射エネルギー： 5keV

注入イオン： Ar

ターゲット試料： c-Si

計算領域： $8.69 \times 8.69 \times 15.2 \text{nm}$

原子個数： 57344 個

時間刻み幅とステップ数： $\Delta t = 0.0054 \text{fs}$ 、20000step or $\Delta t = 0.054 \text{fs}$ 、20000step

計算結果： 10 イベント計算、range=8.2nm

考察： Nordlund の論文と比較して、イオン照射エネルギーは 1/2、range も約 1/2 であるから、計算時間はよりかからないはずである。しかし、注入イオン数、10 イベントしか計算していないことから、1 イベントあたりの計算時間は～10 時間程度と思われる。この計算時間の長さは何故であろうか。論文の書かれた年数が 7 年も新しいことから、使用コンピュータの計算処理能力も劣るとは思えない。考えられるのは、計算内容の違いであろう。Izumi の論文では、ターゲット試料は結晶構造(Nordlund の場合はアモルファス構造)で、構造的に密であり、 Tersoff ポテンシャルを用い、全原子数にわたって運動方程式を解いている(熱緩和計算)ことが、理由として考えられる。要する計算時間が明記されているので、Nordlund の結果を基に後で議論するが、この論文のように計算時間を要する可能性もあることは注意すべきである。

5. 4 Kishimoto 先生の論文

参考文献[1]の Kishimoto 先生の論文(2001)は、数値計算シミュレーションを行おうとしている実験に関する論文である。

実験条件：

イオン照射エネルギー： 60keV

注入イオン： Cu

ターゲット試料： a-SiO₂

イオン注入基板： シリカガラス 15mm ϕ \times 0.5mm t

積算線量： 3.0×10^{16} ions/cm²

イオン照射最大電流密度： 100~260 μ A/cm²

実験結果：

ナノ粒子析出レンジ： 約 20nm

参考： (TRIM による計算結果) 注入レンジ： 約 45nm(広がり：約 30nm)

5. 5 計算時間見積り

以下では、各章の内容を 2.、3.、4. で表すことにする。最初に、イオン注入に関する計算時間を見積もる。いま、計算領域として、20nm \times 20nm \times 60nm(D)のサイズを考える。イオン照射エネルギーが 2. の場合の 10keV から 4. の場合の 60keV になったとき、Events/CPUh は 1/10 になったとすると、2. の表より MD 計算：8.1 Events/CPUh となる。2. で用いられた Decstation 3100 より、現在の Windows-PC の処理速度が 100 倍速いとして、810 Events/CPUh、つまり CPU 計算時間 1 時間あたり 810 個の注入イオン数を計算できる。

一方、4. の積算線量： 3.0×10^{16} ions/cm² のイオンが面積 20nm \times 20nm に照射されたとき、照射イオン数は 3.0×10^{16} ions/cm² \times 20nm \times 20nm = 120000 個である。よって、注入イオン数 120000 個の計算時間は、120000/810=148 時間である。

次に、金属析出に関する計算時間を見積もる。4. よりイオン照射最大電流密度を 260 μ A/cm² とすると、面積 20nm \times 20nm を通過するイオン数は、(260 μ A/cm² / 1.602 \times 10⁻¹⁹C) \times 20nm \times 20nm = (1.04/1.602) \times 10⁴ イオン/sec となる。逆数を取り、(1.602/1.04) \times 10⁻⁴ = 154 μ sec を得る。照射イオンが 1 個ずつ入射するとして、イオンの時間間隔は 154 μ sec である。このとき、時間刻み幅を 1.54ns とすると、154 μ sec = 1.54ns \times 10⁵ step、即ち、1 回の金属析出計算ステップ数は 100000 ステップとなる。いま、1 ステップあたりの金属析出に関する計算時間が、イオン注入の 1/5 とすると、3. より一回のイオン注入に 20000 ステップを要するから、(100000/20000) \times (1/5) = 1 となることより、イオン注入の計算時間と金属析出の計算時間は、同等ということになる。以上より、全計算時間 = 148 時間 + 148 時間 = 300 時間と求まる。ただし、照射面積が 20nm \times 20nm、パソコン使用の場合であり、実際にはターゲット全原子の熱緩和を計算することになると、300 時間よりかかるであろうことを考えると、全イオン注入と金属粒子析出終了までを計算するのは難しい。よって、全イオン注入と金属粒子析出終了までを計算するためには、用いるコンピュータに要求される計算処理能力 = 現在のパソコンの約 100 倍ということになる。ただし、現在の Windows-PC でも、注入イオン数が 100~1000 個程度

であれば、イオン注入をシミュレートできる。その結果、イオン到達距離分布が求まり、イオン凝集の様子を調べることが可能である。又、金属粒子核生成までも数値解析可能であろう。

参考資料

- [1] 岸本直樹 「イオン注入による絶縁体中ナノ粒子の形成及びその光学特性」
- [2] 岸本直樹 「金属ナノ粒子の空間制御による光デバイス用材料の研究開発」
- [3] Robert Wittmann ; <http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/wittmann/node8.html>
- [4] Kai Nordlund; <http://beam.acclab.helsinki.fi/~knordlund/mdh/rangetext.html>
- [5] James Zeigler; <http://www.srim.org/>
- [6] David Saada; <http://phycomp.technion.ac.il/~david/thesis/node24.html>
- [7] 泉聡志; <http://www.fml.t.u-tokyo.ac.jp/~izumi/MD/index.htm>
- [8] Kai Nordlund; Comput. Mater. Sci. **3**, 448 (1995)
- [9] Prasad and Sinno; J. Chem. Phys., **121**, 8699 (2004)
- [10] J. Tersoff; Phys. Rev. B, 37(1988)6691, 38(1988)9902(未調査)
- [11] 泉 聡志, 酒井信介, 「低エネルギー Ar イオン注入におけるダメージとエッチング特性の分子動力学評価」, 機械学会論文集, A68(2002)1024
- [12] R. Smith, “Atomic and ion collisions in solids and at surfaces”, Cambridge Univ. Press, (1997) p46, p69, p52
- [13] D.A. Drabold, et al. Phys. Rev. B 42(1990)5135 (未調査)
- [14] T. Ono and Y. Yamamura, J. Plas. Fus. Res. 78, No.2 (2002)122
http://www.jstage.jst.go.jp/article/jspf/78/2/122/_pdf/-char/ja/
- [15] M.Z. Bazant, <http://www.math.mit.edu/~bazant/thesis/edip.html>
- [16] N. Kishimoto and N. Umeda, 「Cu 負イオン注入によるナノ構造金属微粒子形成」
- [17] N. T. X. Huynh, et al
<http://www.fas.hcmut.edu.vn/webhn10/Baocao/PDF/XuanHuynh-SiO2.pdf>
- [18] S. Attinger et al. “Multiscale modelling and simulation” p187
- [19] Y. Saito, et al. <http://www.sei.co.jp/tr/pdf/info/sei10556.pdf>