

軽イオン・スパッタリングの
ダイナミカル・シミュレーション

剣持 貴弘

博士 (理学)

総合研究大学院大学

数物科学研究科

核融合科学専攻

平成 10年度

(1998)

第1章 序論

- 1.1 スパッタリング現象とその機構
- 1.2 スパッタリング現象の計算機シミュレーション
- 1.3 本研究の目的とこの論文の構成

第2章 ACAT-DIFFUSE コード

- 2.1 ACAT-DIFFUSE コードの概要
- 2.2 ACAT ルーチン
 - 2.2.1 二体衝突近似
 - 2.2.2 電子的エネルギー損失
 - 2.2.3 表面結合エネルギー
- 2.3 DIFFUSE ルーチン

第3章 軽イオン・スパッタリングの特性

- 3.1 はじき出し過程
 - 3.1.1 直接はじき出し過程
 - 3.1.2 間接はじき出し過程
- 3.2 スパッター粒子のエネルギー分布
- 3.3 スパッター粒子の角度分布

第4章 複合材のスパッタリング

- 4.1 これまでの研究
- 4.2 今回の研究結果
 - 4.2.1 表面組成比変化の照射量依存性
 - 4.2.2 表面組成比変化の入射エネルギー依存性
 - 4.2.3 スパッター粒子のエネルギー分布

4.2.4 スパッター粒子の角度分布

第5章 化学スパッタリング

5.1 化学スパッタリングのモデリング

5.1.1 Roth のモデル (高エネルギーの場合)

5.1.2 ACAT-DIFFUSE モデル

5.2 炭素材に打ち込まれた水素の深さ分布

5.3 メタン生成の照射量依存性

5.4 2成分系の実験データの解析

第6章 軽イオンによってスパッターされた粒子のエネルギー分布

6.1 軽イオン・スパッタリングにおける反跳原子密度

6.2 軽イオン・スパッタリングの微分スパッタリング収量

第7章 結論

Appendix

1. 間接はじき出し過程がおこる入射角領域
2. 軽イオン・スパッタリングにおける二次粒子の射出エネルギー
3. Balooch-Olander モデル (低エネルギーの場合)
4. 低エネルギー領域における核的阻止能と電子的阻止能
5. δ (デルタ)関数の展開
6. 非晶系での等角度衝突連鎖

謝辞

参考文献

第1章 序論

1.1 スパッタリング現象とその機構

スパッタリング (Sputtering) はエネルギーをもつイオンが固体の表面に入射したとき、固体を構成する原子が表面から放出される現象である。プラズマが壁となる固体に接する時、種々のプラズマ・壁相互作用が起きるが、スパッタリングはプラズマ・壁相互作用の基本的なものの一つである。

核融合研究の磁気閉じ込め装置では、閉じ込められた中心部の高温プラズマは、有限な閉じ込め時間で外部に流出し、最終的には固体の壁に達する。このためダイバータなどの磁場配位を考えて、流出するプラズマの大部分を特定のダイバータ板に当てて制御している。

従ってダイバータ板は、大きな粒子フラックスと熱エネルギーフラックスにより、激しい侵食を受け、固体原子が不純物としてプラズマに入る原因となる。このような侵食のうち基本的なものの一つがプラズマイオンによるスパッタリングである。

また、半導体などの固体材料の表面処理を行うために、イオンビームやプラズマを固体表面に照射することが行われているが、この場合にもスパッタリングの知識が重要となる。

スパッタリングを表す物理量として、一個の入射イオンに対し、何個の固体原子が放出されるかを表すスパッタリング収量 Y が用いられる[1.1]。一般には、入射エネルギー E 、固体表面に垂直な方向から測った入射角 θ の関数として、

$$Y = Y(E, \theta) \quad (\text{atoms / ion}) \quad (1.1)$$

となる。また、固体原子が立体角 $d\Omega' = \sin\theta' d\theta' d\phi'$ 内に射出エネルギー $E' \sim E' + dE'$ の範囲で放出される場合の微分スパッタリング収量 dY は、

$$dY(E, \theta; E', \theta', \phi') = f(E, \theta; E', \theta', \phi') d\Omega' dE' \quad (1.2)$$

となり、全スパッタリング収量 Y は、

$$Y(E, \theta) = \int_0^E dE' \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\theta' \sin\theta' f(E, \theta; E', \theta', \phi') \quad (1.3)$$

となる。

スパッタリングの機構は次のように考えられる。固体表面に高エネルギーの入射粒子が入ると、固体内の標的原子と弾性衝突する結果、標的原子は入射粒子の運動量の一部を受け取る。標的原子の受け取った運動エネルギーが十分大きいときは、標的原子の元の位置からはじき出され、入射粒子と同じように他の標的原子との衝突を次々と起す。このような、固体内の衝突の連鎖は衝突カスケードと呼ばれている。この衝突カスケードの発達した終端が固体表面に達したとき、表面結合エネルギーより大きい外向きの垂直速度成分の運動エネルギーをもつ標的原子が固体表面から放出されるものがスパッター粒子となる。

しかしながら、このような考え方が適用できるのは、重いイオンが高エネルギーで入射する場合のように衝突カスケード (collision cascade) が十分発達できるときであって、 H^+ や D^+ などの軽イオンが固体に入射する場合はスパッタリングの機構はかなり異なったものとなることが考えられる。また炭素系材料表面に H^+ が入射する場合には、化学反応が生じてメタン (CH_4) などの揮発性のガス分子が形成されることにより侵食が生じる[1.2-4]。これは化学スパッタリング (chemical sputtering) と呼ばれ、一方化学反応を伴わない弾性散乱によるスパッタリングを物理スパッタリング (physical sputtering) と呼んで区別している。軽イオンによるスパッタリングは核融合に関連した研究では特に重要で

あると考えられ、今まで多くの実験が行われている[1.5]。

現在、スパッタリング収量を測定する一般的な方法として広く用いられている測定法に、イオンビームなどの照射によるスパッタリングによって減少するターゲットの質量を測定することによって、スパッタリング収量を決定する方法がある[1.6]。

また、スパッタリングによって放出された二次イオン粒子を質量分析する Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) やスパッターされた粒子にレーザービームを当てて、粒子がもっている電子を励起させ、その電子が基底状態に落ちるときに出す光を測定する Laser-Induced-Fluorescence (LIF) 等を用いることによって相対的なスパッタリング収量を評価することができる[1.6]。また、名古屋大学の研究グループによって行なわれた ICCD カメラを用いた分光的手法を用いる測定法もある[1.7]。これらの測定法以外にも用途に応じて種々の測定法がある。

1.2 スパッタリング現象の計算機シミュレーション

荷電粒子と固体との相互作用を解析するシミュレーション・コードは、これまでも多くの研究者によって開発され、種々の問題に適用されている。

固体にイオンなどの荷電粒子が照射された場合に起こる、スパッタリングや衝突カスケードなどを解析するシミュレーションの手法として、現在広く用いられているものに、モンテカルロ法 (Monte Carlo Method : MC)、分子動力学法 (Molecular Dynamics method : MD)、二体衝突近似法 (Binary Collision Approximation : BCA) などがある。

これらの手法の特徴として、モンテカルロ法はターゲットとなる固体の結晶性を考慮せず、アモルファス・ターゲットを想定する統計的手法である。この手法によるカスケード損傷に対する適用は Yoshida によって初めて行われた[1.8]。

その後、Ishitani と Shimizu[1.9]によってスパッタリングや入射粒子の飛程の計算が行われた。

分子動力学法は多体系のNewton方程式を時間に関する差分方程式に直して、直接、数値計算するもので Gibson 等によって開発された[1.10]。分子動力学法にとって最も重要なことは適切な原子間相互作用の導入であり、EAM (Embedded Atom Method) 法によって決められたポテンシャルや第一原理計算に基づく多体ポテンシャルが用いられている。この手法は衝突の多体効果を評価することができるために、多体効果が重要になってくるような固体内での低エネルギーの衝突 (低エネルギー・カスケード) 等のシミュレーションに適し、それらの解析において多くの成果を上げている。しかし、計算機の計算速度や容量の制約から適用可能な結晶の大きさが限られる。このため、低エネルギー・カスケードに比べて大きな結晶を考慮しなければならないような高エネルギー・カスケードへの適用は難しい。しかしながら、現在の計算機の性能の向上の速度を考えると、今後さらに、種々の問題を解析するための有効な手法になると思われる。

分子動力学法が多体衝突を考慮するのに対し、二体衝突近似法は衝突を2つの粒子間で起こるとするため計算が簡単であり、高エネルギー・カスケードの計算も分子動力学法に比べて格段に速い。

二体衝突近似法を用いた代表的なシミュレーション・コードは Robinson[1.11] 等によって開発された MARLOWE コードである。このコードは2つの粒子間に作用するポテンシャルとして Thomas-Fermi 型の Moliere ポテンシャルを用いて弾性衝突を評価し、非弾性衝突による電子的エネルギー損失は Firsov の理論によるものを用いる。この MARLOWE コードは衝突カスケードやスパッタリングなどの解析に適用され成果を得ている。

また、現在、スパッタリングの解析などに広く用いられているシミュレーション・コードに、モンテカルロ法と二体衝突近似を併用した、TRIM コード

(Transport of Ion in Matter) [1.12]や Yamamura によって開発された ACAT コード (Atomic Collision in Amorphous Target) [1.13]がある。

これまで、多くの入射粒子とターゲットの組み合わせに関して、TRIM コードや ACAT コードによって単原子固体のスputタリングの解析がなされ、多くのデータが得られている。しかしながら、これらのコードは、多種類の原子を含む固体 (多原子固体) のスputタリングで起こるような、照射と共に固体表面近傍の組成比が変化する現象を評価することはできない。TRYDYN[1.14]や EVOLVE[1.15]には照射によって固体表面の組成比がミキシングによって変化するという効果が含まれているが、ターゲットが高温の場合に重要になる拡散や偏析などの、熱的過程は考慮されていない。

1987年に Yamamura によって、入射イオンによって生ずる固体内の原子衝突過程 (減速過程) と固体内原子の運動過程 (熱的過程) を評価することができる ACAT-DIFFUSE コードが開発された[1.16]。ACAT-DIFFUSE コードのモデルについては2章で詳しく述べる。

ACAT-DIFFUSE コードは既に多原子固体のスputタリング、特に二元合金のスputタリング (Cu-Ni、Cu-Au、Pd-Pt 等) の解析に用いられ、新たな知見を得ている[1.17-18]。

1.3 本研究の目的とこの論文の構成

現在、核融合装置 (fusion device) のダイバータ板などのプラズマ対向材料として、ベリリウム、炭素、ボロンなどの低 Z 材やモリブデン、タングステンなどの高 Z 材が候補材として挙げられている。

低 Z 材の中でも炭素に関しては既に多くの研究がなされている。TEXTOR[1.19]、JET[1.20]などの核融合装置の壁材料としても用いられ、金属不純物が減少することによる、プラズマの放射損失の減少が報告されている。し

かしながら、1. 1節で述べたように、数百℃の炭素系材料は核融合装置で想定されるような水素や水素同位体などの照射にさらされると、炭素原子と水素原子が化学反応を起し、揮発性のガス（メタン、アセチレンなど）を生成して固体損耗を引き起こす化学スパッタリングが起こる。

この炭素の化学スパッタリングによる損耗に関しては、炭素にボロンを混合することで、その損耗を低減できることが報告されている[1.21]。そのため、 B_4C や SiC などの複合材も候補材と考えられている。

ダイバータ板は、ダイバータ・プラズマ中の数百 eV 以下の低エネルギーの水素や水素同位体の照射に曝される。1. 1節で触れたように、低エネルギーの軽イオン・スパッタリングは衝突カスケードとは異なる機構によってスパッタリングが起こると考えられるので、この軽イオン・スパッタリングの特性について、まず第3章で述べる。衝突カスケードによるスパッタリングについては多くの研究がなされているが、最近まで低エネルギー・イオンビームを生成することが困難であった為、軽イオンの低エネルギー・スパッタリングに関しての実験報告は多くない。

また、複合材に関しては複合材を構成する原子のそれぞれのスパッタリング収量が異なるために、照射によって固体表面の組成比が変化することが考えられるが、これらのことに関する知見も十分ではない。

そのため、著者は低エネルギーの軽イオン・スパッタリングのような実験が困難な条件で、計算機シミュレーション（ACAT-DIFFUSE コード）を用いて解析を行い、複合材の照射による組成比変化について新たな知見を得た。この結果に関して第4章で述べる。

化学スパッタリングに関しては、実験による研究が進んでおり、化学スパッタリングの収量の温度依存性、入射エネルギー依存性などが報告されている。

また、ダイバータ板などの壁材料が受けるプラズマ粒子のフラックス（粒子束）は、イオン・ビーム照射実験で使われるフラックスに比べて非常に大きく、

その場合、ビーム実験の測定値に比べてスパッタリング収量が減少するというようなフラックス（粒子束）依存性があることが観測されており、このため、核融合装置の壁材料開発においては、このスパッタリング収量のフラックス依存性を考慮することが重要である。

これに対して、現在までのところ、化学スパッタリングのメカニズムの複雑さから、理論的に確立されたモデルやその収量を評価できるシミュレーション・コードは報告されていない。

そのため、著者は ACAT-DIFFUSE コードを化学スパッタリングを評価できるように改良を行い、化学スパッタリングのメカニズムの解明を試みた。改良された ACAT-DIFFUSE コードによる解析結果は第 5 章で述べる。

プラズマ中の不純物輸送解析に対して、不純物の発生条件を与えるスパッターされた固体原子のエネルギー分布を知ることは重要である。衝突カスケードによってスパッターされた粒子のエネルギー分布を記述する公式として、トンブソンの公式[1.21]が知られているが、軽イオンでスパッターされた粒子のエネルギー分布はスパッタリングのメカニズムが異なるためにトンブソンの公式に従わないことが既に報告されている。

著者は軽イオン・スパッタリングのダイナミカル・シミュレーションとは別に、軽イオンのスパッタリングの特性を考慮して、軽イオンによりスパッターされた粒子のエネルギー分布に関する新たな理論公式を導き、実験値やトンブソンの公式との比較を行った。これらの結果については第 6 章で述べる。

最後に、この研究で新しく明らかになった点についてのまとめを、結論として第 7 章で述べる。

第2章 ACAT-DIFFUSE コード

現在までに、荷電粒子と固体との相互作用を評価する計算機シミュレーション・コードは、多くの研究者によって開発され大きな成果を挙げている。特に単原子固体のスパッタリングに関しては、実験で得られていない条件の下でのスパッタリング収量などのデータを知る上で大きな役割を果たしてきた。しかしながら、合金や複合材といった多原子固体のスパッタリングは、照射と共に表面近傍の組成比などの物理量が変化することを評価しなければならず、単原子固体に比べて解析が困難になる。特に、高温の場合には固体中での粒子の拡散などの熱的過程を考慮する必要がある。

1987年に Yamamura によって減速過程と熱的過程を同時に評価できる計算機シミュレーション・コード ACAT-DIFFUSE [2.1] が開発され、多原子固体のスパッタリングに関しても、シミュレーションによる解析が進められるようになり、多くの知見を得ている [2.2-3]。本論文では、この ACAT-DIFFUSE コードを基にして、特に核融合研究に関連する水素同位体を含む、軽イオン・スパッタリングの課題に対して適用できるように、このコードを改良し解析を行った。

この章では、まず2.1節で ACAT-DIFFUSE コードの簡単なモデルの説明をし、2.2節で ACAT ルーチン、2.3節で DIFFUSE ルーチンの説明を行う。

2.1 ACAT-DIFFUSE コードの概要

固体がイオンビームなどに曝されていると、固体内では粒子の衝突などの減速過程と拡散などの熱的過程が連続的に進行しているが、ACAT-DIFFUSE コードではこのような時間的経過を取り入れるため、Fig. 2.1 に示されるモデルを採用している。

Fig. 2.1 のように、まず全照射量 Φ を十分小さい微小量 $\Delta\Phi$ に分割し、 $\Delta\Phi$ に相当する時間の間では、減速過程と熱的過程を別々に取り扱う。即ち、 $\Delta\Phi$ をイオンビームのフラックス Γ で割ると、 $\Delta\Phi$ に相当する照射時間 $\Delta T (= \Delta\Phi/\Gamma)$ となる。そして、 $\Delta\Phi$ の照射が始まる時刻に、 ΔT の間に、照射される全量 ($\Delta\Phi$) が瞬間的に固体に照射されるとする。減速過程に掛かる時間は 10^{-12} 秒程度のオーダーであり、熱的過程に掛かる時間は秒程度のオーダーであるので、減速過程に掛かる時間を無視できると仮定する。 $\Delta\Phi$ の照射量のイオンによる減速過程では、それ以前に計算された、固体内の固体原子及び入射粒子の分布や欠陥分布の中を減速し、減速過程の間では固体の状態は変化しないとする。減速過程は、ACAT ルーチンでシミュレートし、欠陥分布や飛程分布が計算される。 $\Delta\Phi$ の照射量による減速過程が終了した後、ACAT ルーチンで計算された分布を基に、 ΔT の時間だけ DIFFUSE ルーチンで熱的過程による時間変化を評価する。

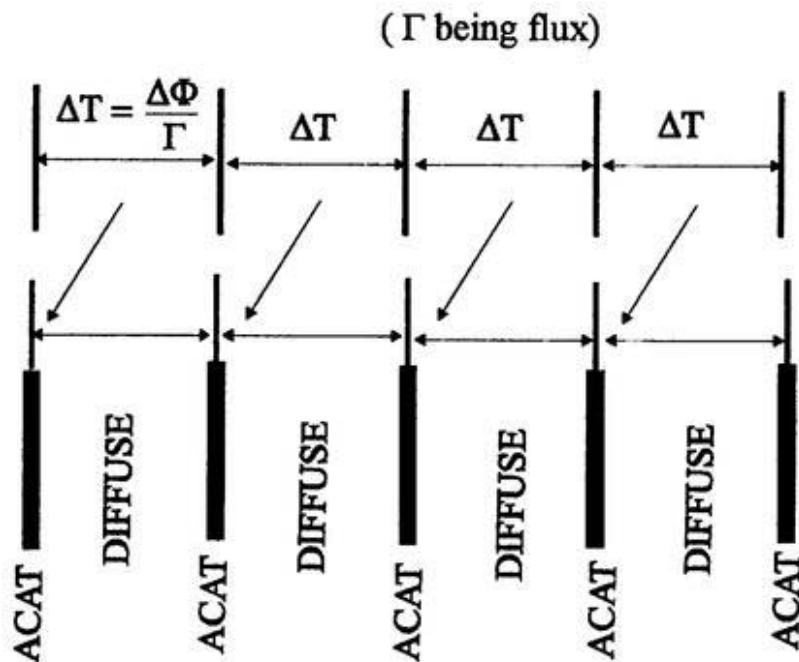


Fig. 2.1 ACAT-DIFFUSE model

2.2 ACAT ルーチン

この節では、減速過程を評価している ACAT ルーチンについて言及する。
ACAT ルーチンで次のような計算法や仮定を考慮している。

- 1) モンテカルロ法
- 2) 粒子間の衝突は二体間衝突近似
- 3) アモルファス・ターゲット

アモルファス・ターゲットについて、ACAT ルーチンではターゲットを格子定数 R_0 ごとのユニット・セルに分割し、そのユニット・セルの中に粒子をランダムに配置させることによってアモルファス・ターゲットを考慮している。ここで、格子定数 R_0 はターゲットの密度を N とすると、 $R_0 = N^{-1/3}$ で与えられる。Fig. 2.1 に ACAT ルーチンのアモルファス・ターゲットを示す。

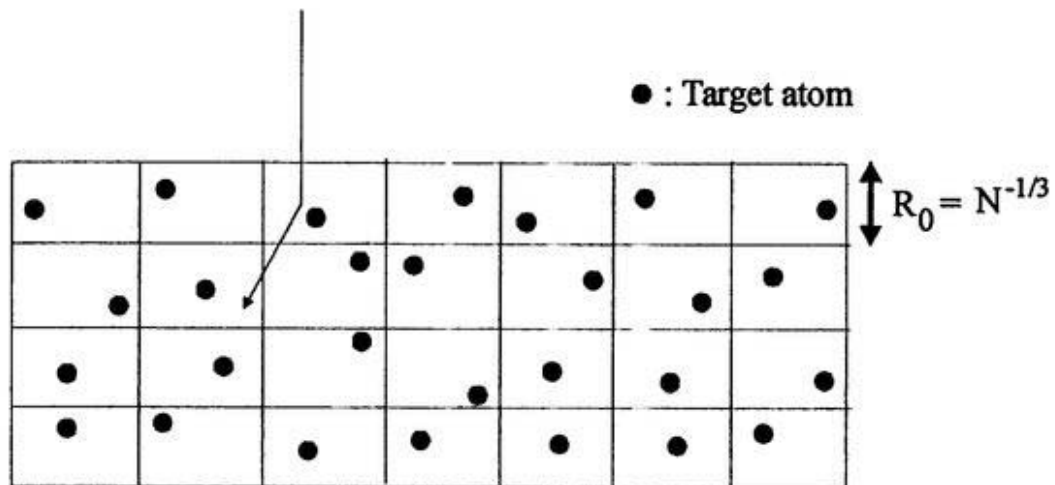


Fig. 2.2 Amorphous target

そして、固体に入射粒子が進入してきた場合、入射粒子に対して最も衝突径

数が小さい標的原子を衝突相手として選び、二体衝突近似で衝突過程を計算する。

2.2.1 二体衝突近似

ACAT コードでは粒子間の弾性衝突を二体衝突近似をもちいて評価する。粒子間の相互作用ポテンシャルによって弾性衝突した場合、衝突後の実際の粒子の軌道は曲線を描くと考えられるが、二体間衝突近似モデルでは、その軌道を直線として近似する。まず、Fig. 2.3 に標的原子が静止している場合の、二体衝突近似における入射粒子と標的原子の軌道とその漸近線を図示する [2.4]。

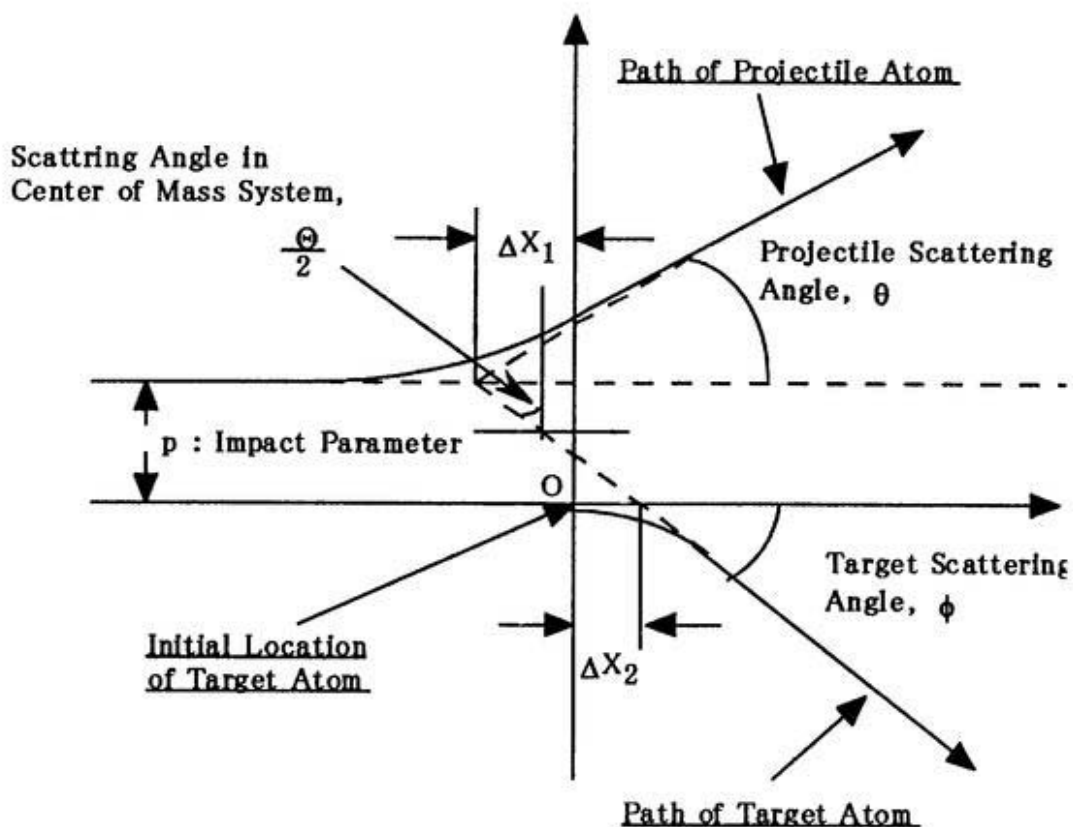


Fig. 2.3 Binary collision approximation

ここで、 p は衝突径数、 θ 、 ϕ はそれぞれ実験室系の入射粒子の散乱角と標的原子の反跳角である。また、実線の曲線は入射粒子と標的原子の実際の軌跡を示し、破線は二体衝突近似による漸近線を意味する。

Fig. 2.3 より、破線で示される二体衝突近似における粒子軌道の漸近線は重心系の散乱角 Θ と

$$\Theta = \pi - 2p \int_{r_0}^{\infty} dr \{r^2 \cdot g(r)\}^{-1} \quad (2.1)$$

と時間積分 τ 、

$$\tau = (r_0^2 - p^2)^{-\frac{1}{2}} - \int_{r_0}^{\infty} dr \left\{ (g(r))^{-1} - \left(1 - \frac{p^2}{r^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \right\} \quad (2.2)$$

で表される。ここで、 $g(r)$ は

$$g(r) = \left\{ 1 - \frac{p^2}{r^2} - \frac{V(r)}{E_r} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

である。 r は原子間距離、 $V(r)$ は原子間ポテンシャルで、 r_0 は $g(r) = 0$ で定義される二原子間の最近接距離であり、 E_r は次式で表される相対エネルギーを示す。

$$E_r = \frac{A}{A+1} E_0 \quad (2.4)$$

ここで、 E_0 は入射エネルギー、及び $A = M_2/M_1$ で、 M_1 は入射粒子の質量、 M_2 は

標的原子の質量である。

衝突後の実験室系の入射粒子の散乱角 θ と標的原子の反跳角 ϕ は以下の式で与えられる。

$$\tan \theta = \frac{A \sin \Theta}{1 + A \cos \Theta} \quad (2.5)$$

$$\phi = \frac{(\pi - \Theta)}{2} \quad (2.6)$$

実際の弾性衝突においては粒子の軌道は曲線になると考えられるが、二体衝突近似では、粒子の軌道を漸近線（直線）で近似する。即ち、粒子軌道の漸近線の始点を標的原子の初期位置 O にとると、衝突後の入射粒子の漸近線は始点 O に対して後方に Δx_1 、標的原子の漸近線は始点 O に対しては Δx_2 だけ前方にずれる。 Δx_1 、 Δx_2 はそれぞれ次式で与えられる。

$$\Delta x_1 = \frac{2\tau + (A - 1)p \tan \frac{\Theta}{2}}{(1 + A)} \quad (2.7)$$

$$\Delta x_2 = p \tan \frac{\Theta}{2} - \Delta x_1 \quad (2.8)$$

ここで得られた式 (2. 7)、(2. 8) を基にして、衝突後の入射粒子と標的原子の軌道が計算される。

最後に、弾性衝突によって標的原子が得たエネルギー T は

$$T = T_m \sin^2 \frac{\Theta}{2} \quad (2.9)$$

で与えられ、 T_m は

$$T_m = \frac{4AE_0}{(1+A)^2} \quad (2.10)$$

である。

2.2.2 電子的エネルギー損失

今回解析に用いた ACAT コードでは、入射粒子や標的原子が固体中を進むときの電子的エネルギー損失 ΔE_e を考慮するモデルとして、衝突径数 (impact parameter) に依存しない Lindhard 等の LSS 理論 [2.5]と、衝突径数に依存する Oen-Robinson モデル[2.6]を、衝突径数を基準として組み合わせたものを採用した。これは、LSS 理論の適用範囲が粒子のもつ運動エネルギーが低い場合であり、Oen-Robinson モデルの適用範囲がエネルギーが高い場合であるためである。即ち、衝突径数が決められたある値より大きい場合は LSS 理論を用いて、小さい場合は Oen-Robinson モデルを用いて電子的エネルギー損失を評価する。

1) LSS 理論

LSS 理論において、電子的エネルギー損失 ΔE_e は次式で評価される。

$$\Delta E_e = L_m N S_e(E) \quad (2.11)$$

ここで、 L_m は衝突するまでに粒子が運動する距離、 N は標的原子の数密度、 $S_e(E)$ は電子的阻止断面積、 E は粒子の運動エネルギーである。また、 $S_e(E)$ は以下の式で与えられる。

$$S_e(E) = K_L E^{\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

ここで、 K_L は

$$K_L = \frac{1.212 Z_1^{\frac{7}{6}} Z_2}{\left(Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}} \right) M^{\frac{1}{2}}} \quad (2.13)$$

2) Oen-Robinson モデル

Oen-Robinson モデルでは、電子的エネルギー損失 ΔE_e は次式で与えられる。

$$\Delta E_e = \frac{0.045}{\pi a^2 (1 - \alpha)} S_e(E) \exp\left(-0.3 \frac{r_0}{p}\right) \quad (2.14)$$

ここで、 $S_e(E)$ は式(2.12)で与えられ、 r_0 は衝突する粒子同士の最近接距離、 p は衝突係数、 a は原子間ポテンシャルの遮蔽距離である。また、 α は次式で与えられる。

$$\alpha = \left(1 + 0.18611 \frac{r_0}{a}\right) \exp\left(-0.18611 \frac{r_0}{a}\right) \quad (2.15)$$

2.2.3 表面結合エネルギー

スパッタリング現象を取り扱う上で、反跳原子が表面から飛び出すときの条件となる固体の表面結合エネルギーを知ることは重要である。

通常、ターゲットとなる固体が単原子固体である場合は、表面結合エネルギーとして単原子固体の昇華エネルギーを用いるので、ACAT-DIFFSUE でもこれ

を用いる。

また、複合材の表面結合エネルギーとして、ACAT-DIFFUSE コードでは以下のようなモデルを採用している[2.7-8]。

まず、二元系の複合材 AB を考え、それぞれの構成原子がその原子の周りにいる最近接距離の位置にある原子とだけ相互作用するとする。この二元系の複合材 AB には3種類の異なる結合が存在する。即ち、A-A、A-B、及び B-B である。ここで、 V_{AA} 、 V_{AB} 、 V_{BB} をそれぞれの結合エネルギーとする。

また、構成原子が固体内で、不規則に分布していると仮定すると、原子 A を取り囲む結合の平均エネルギー U_A は次式で表される。

$$U_A = c_A V_{AA} + c_B V_{AB} \quad (2.16)$$

ここで、 c_A 、 c_B は複合材 AB 中の A 原子の局所的濃度と B 原子の局所的濃度。

同様にして、 U_B を求めると、

$$U_B = c_B V_{BB} + c_A V_{AB} \quad (2.17)$$

系全体の結合エネルギーは原子 A、原子 B について和をることによって求められる。そして、それぞれの原子が p 個の最近接原子をもっているとすると、原子一個あたりの平均エネルギー U は、

$$U = \frac{1}{2} p \{ c_A U_A + c_B U_B \} \quad (2.18)$$

となり、式 (2.18) を整理すると、

$$U = \frac{1}{2} p \{ c_A V_{AA} + c_B V_{BB} \} + U_M \quad (2.19)$$

を得る。上式において、 U_M は混合のエネルギーであり、次式で表される。

$$U_M = p c_A c_B \left\{ V_{AB} - \frac{1}{2} (V_{AA} + V_{BB}) \right\} \quad (2.20)$$

ここで、複合材 AB において、系のエネルギーが最小（熱平衡）であるとして、混合のエネルギーが $U_M = 0$ であると仮定すると、式（2.20）より、

$$V_{AB} = \frac{1}{2} (V_{AA} + V_{BB}) \quad (2.21)$$

を得る。

従って、混合のエネルギーがゼロと仮定した場合の複合材 AB の構成原子 A の結合エネルギー U_A は式（2.16）と式（2.21）より、次式で与えられる。

$$U_A = c_A V_{AA} + \frac{1}{2} c_B (V_{AA} + V_{BB}) \quad (2.22)$$

計算では V_{AA} 、 V_{BB} に対し、それぞれ単体の昇華エネルギーを用いる。

2.3 DIFFUSE ルーチン

ACAT-DIFFUSE コードの DIFFUSE ルーチンでは、固体中の粒子の拡散などの熱的過程を評価している。ここでは Wilson and Baskes[2.9]の理論に基づき、次のような方程式を用いて計算する。

まず、拡散を評価している拡散方程式は次式で表される。

$$\frac{\partial c_{\alpha}(x,t)}{\partial t} = \nabla \{ D_{\alpha} \nabla c_{\alpha}(x,t) \} + S_{\alpha}(x,t) \delta(t - t_0) - \sum_{i=1}^2 \frac{\partial c_{T\alpha}^i(x,t)}{\partial t} \quad (2.23)$$

ここで、 α は粒子の種類、 $c_{\alpha}(x,t)$ は粒子 α の濃度、 D_{α} は粒子 α の拡散係数、 $S_{\alpha}(x,t)\delta(t-t_0)$ は拡散方程式の初期条件を与える飛程分布（ソース項）、最後の項はトラップ座に保持された粒子 α の濃度を示す。 t_0 は拡散を計算し始める時刻である。また、ACAT-DIFFUSE コードでは2種類 ($i=1,2$) のトラップ座を考慮することができる、即ち、格子間原子と空孔である。

さらに、 $c_{T\alpha}^i(x,t)$ は i 番目のトラップ座に捕まっている粒子 α の濃度で、その濃度の時間変化は次の反応速度式で評価される。

$$\frac{\partial c_{T\alpha}^i(x,t)}{\partial t} = \frac{D_{\alpha} c_{\alpha}(x,t) V_T^i(x,t)}{\lambda^2} - c_{T\alpha}^i(x,t) v_0 \exp\left(-\frac{Q_{\alpha}}{kT}\right) \quad (2.24)$$

ここで、 λ は拡散のジャンプ距離、 v_0 はディトラッピングのジャンプ試行頻度、 Q_{α} は粒子 α の拡散の活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は温度である。また、トラップ座の濃度 $V_T^i(x,t)$ の時間変化は次式で計算される。

$$V_T^i(x,t) = V_T^i(x,t_0) - \sum_{\alpha} f_{\alpha}^i c_{T\alpha}^i(x,t) \quad (2.25)$$

ここで、 f_{α} はトラップ座に保持された場合の粒子 α の飽和度で、 $f_{\alpha}^i = v_{\alpha} / v_i$ で定義される。ただし、 v_{α} は粒子 α の体積、 v_i は i 番目のトラップ座の体積である。

ACAT-DIFFUSE コードでは、式 (2. 23) を差分方程式に直して数値計算することによって拡散を考慮している。ACAT-DIFFUSE コードでは2種類の差分方程式を採用しており、一つは陽的差分法であり、もう一つは陰的差分法である。陽的差分法と陰的差分法の特徴を簡単に以下で説明する。

i) 陽的差分法

陽的差分法では、ある深さ x に関して、時刻 t から Δt だけ進んだ時刻 $t + \Delta t$ における濃度 c_m^{n+1} を次式で表す。

$$c_m^{n+1} = \lambda \left\{ c_{m+1}^n - 2c_m^n + c_{m-1}^n \right\} + c_m^n, \quad \lambda \equiv \frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2} \quad (2.26)$$

ここで、時間と深さを差分化したときの間隔を Δt 、 Δx とし、 n は時間を差分化したときの時刻 t に対応する番号、 m は深さを差分化したときの深さ x に対応する番号を意味し、 D は拡散係数である。

陽的差分法によって解く場合の注意として、式 (2.27) に示される条件を満たさなければならない。

$$\lambda = \frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2} \leq \frac{1}{2} \quad (2.27)$$

この条件のため、陽的差分法では任意の Δt 、 Δx をとることが出来ず、 Δx が決まった値をもち、拡散係数 D が大きい場合などは、 Δt の幅を小さく取らなくてはならないため計算時間が長くなる。

ii) 陰的差分法

陰的差分法では、ある深さ x に関して、時刻 t から Δt だけ進んだ時刻 $t + \Delta t$ における濃度 c_m^{n+1} を次式で表す。

$$-\lambda c_{m+1}^{n+1} + (1 + 2\lambda)c_m^{n+1} - \lambda c_{m-1}^{n+1} = c_m^n \quad (2.28)$$

ここで、時間と深さを差分化したときの間隔を Δt 、 Δx とし、 n は時間を差分化したときの時刻 t に対応する番号、 m は深さを差分化したときの深さ x に対応する番号を意味し、 λ は式 (2. 26) と同じものである。

境界条件を $c_0^n = c_M^n = 0$ ($m=1,2,3,\dots,M$) とすると式 (2. 28) は $M-2$ 元の連立一次方程式で表される。そして、この陰的差分方程式は式 (2. 27) で与えられるような条件はない。そのため、拡散係数 D が大きくなるような場合は、陰的差分法の方が適している。

第3章 軽イオン・スパッタリングの特性

軽イオンによるスパッタリングのダイナミカル・シミュレーションを説明する前に、ここで軽イオンによるスパッタリングの特性についての一般的な考察を行う。

入射粒子が水素やヘリウムなどの軽イオンの場合、標的原子に比べて質量が軽いために十分発達した衝突カスケードをつくることが出来ない。そのため、固体の構成原子が軽イオンによってスパッターされる場合は、固体内での少数回の衝突、即ち、はじき出し過程が主要なスパッタリング機構となる。さらに、表面に対して垂直方向から測った入射角が小さい場合は間接はじき出し過程と呼ばれる過程が主要であるのに対して、入射角が大きくなると直接はじき出し過程と呼ばれる過程が主要な過程となる。直接はじき出し過程については3.

1. 1節で、間接はじき出し過程については3. 1. 2節でそれぞれ説明する。

また、このはじき出し過程でスパッタリングされた粒子のエネルギー分布は、衝突カスケードによってスパッターされた粒子のエネルギー分布を表すとして、これまで用いられてきたトンプソンの公式に従わない。特にエネルギー分布の高エネルギー部分で著しく異なる。スパッター粒子の角度分布についても、スパッタリングのメカニズムの違いによって異なる傾向が観られる。この軽イオンによってスパッターされた粒子のエネルギー分布の特性について著者の行った考察も含めて3. 2節で、角度分布については3. 3節で述べる。

3.1 はじき出し過程

3.1.1 直接はじき出し過程

軽イオンのスパッタリングの場合、入射角が大きくなると直接はじき出し過程が主要なスパッタリング機構となる。Fig.3.1 に直接はじき出し過程のメカニズムを図示する。ここで、 M_1 、 M_2 はそれぞれ入射粒子及び標的原子の質量、 E_0

は入射エネルギー、 T は反跳エネルギー、 $E=E_0-T$ 、 δ は入射粒子の方向から測った反跳角、 γ は弾性衝突のエネルギー移行因子で、 $\gamma=4M_1M_2/(M_1+M_2)^2$ と表される。

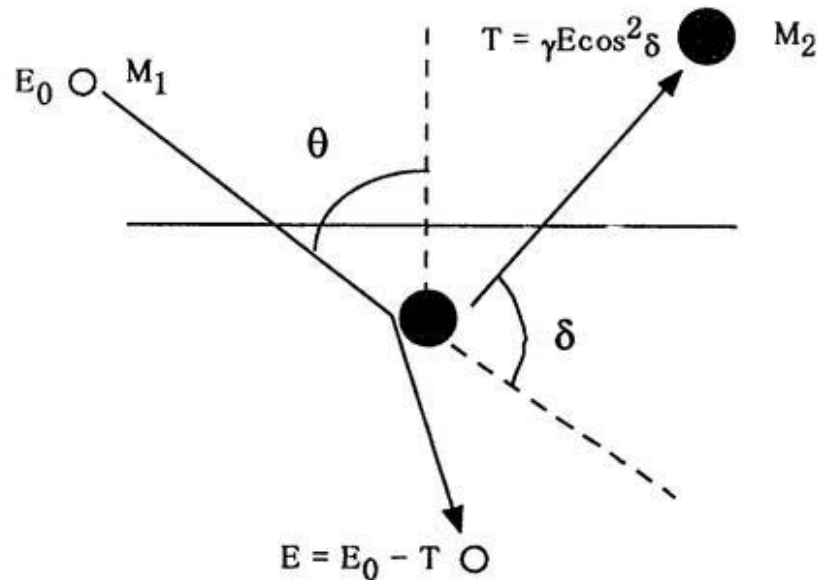


Fig. 3.1 Direct collision

まず、始めに直接はじき出し過程によってスパッタリングされた粒子の反跳角 δ の取り得る領域を求める。スパッター粒子の飛び出す条件として固体表面に対して垂直な表面ポテンシャルを仮定すると、反跳角 δ は以下の条件を満足しなければならない[3.1] (詳細については Appendix 1 参照)。

$$\cos^2\delta \cdot \cos^2(\theta + \delta) \geq q^2 \quad (3.1)$$

ここで、 $q = (U_s/\gamma E_0)^{1/2}$ とした。

式 (3. 1) の解を求めると、

$$\delta_1 \leq \delta \leq \delta_2 \quad (3.2)$$

を得る。ここで、

$$\delta_1 = \frac{\pi - \theta - \cos^{-1}(\cos \theta + 2q)}{2} \quad (3.3)$$

$$\delta_2 = \frac{\pi - \theta + \cos^{-1}(\cos \theta + 2q)}{2} \quad (3.4)$$

である。

Fig. 3.2 に式 (3. 1) から導かれる、100 eV と 500 eV の H^+ を照射したときの、反跳角 δ の取り得る領域の入射角依存性を示す。

また、直接はじき出し過程でスパッターされた粒子のもつエネルギーは反跳角を δ とすると、 $T = \gamma E \cdot \cos^2 \delta$ となるが、ここでは、近似的に、 $\cos \delta = 1$ として直接はじき出し過程でスパッターされた粒子の持つことができる最大のエネルギーを $T_{\max} = \gamma E_0$ とする[3.2]。

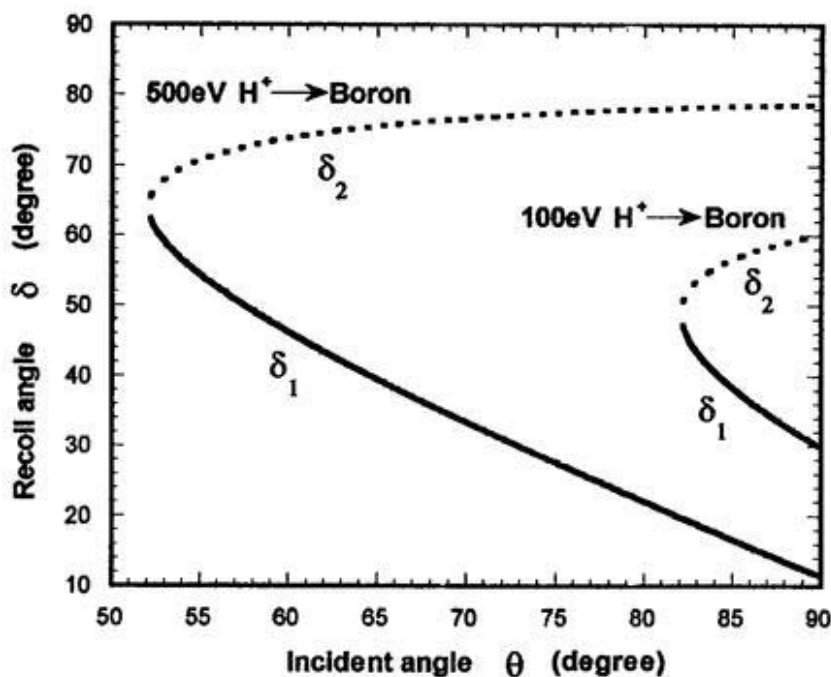


Fig. 3.2 Incident angle dependence of the allowed region of recoil angle

3.1.2 間接はじき出し過程

入射角が大きいときには直接はじき出し過程が主要な過程となることは前節で述べたが、ここでは入射角が小さい場合にスパッタリング機構の主要な過程となる間接はじき出し過程について述べる。入射角が小さい場合は、まず固体に入射した軽イオンが標的原子と衝突することにより、後方散乱される。この後方散乱された軽イオンが固体表面を通過する際に、表面にある固体原子をはじき出す、間接はじき出し過程と呼ばれる過程が主要な過程となる。Fig.3.3 に間接はじき出し過程のメカニズムを図示する。

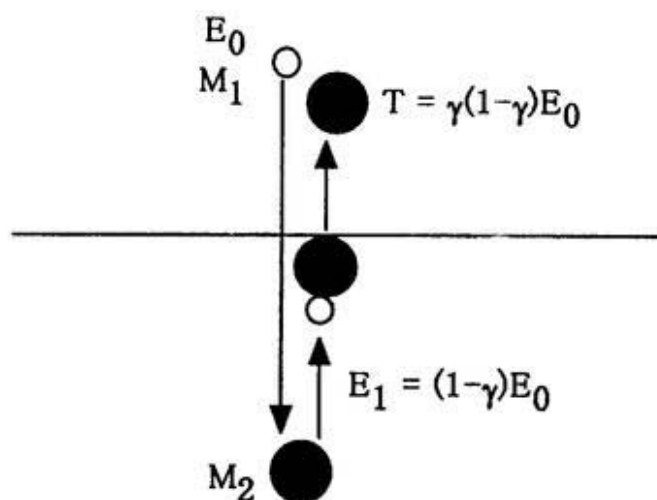


Fig. 3.3 Few collision process

ここで、 M_1 、 M_2 はそれぞれ入射粒子及び標的原子の質量、 E_0 は入射エネルギー、 E_1 は標的原子に反射された軽イオンのエネルギー、 T は軽イオンによってスパッターされた標的原子のエネルギー、 γ は弾性衝突のエネルギー移行因子で、 $\gamma = 4M_1M_2 / (M_1 + M_2)^2$ と表される

また、間接はじき出し過程によってスパッターされた粒子が得る最大の運動エネルギーは弾性衝突を考えた場合、近似的に $T_{\max} = (1-\gamma)\gamma E_0$ となる[3.2]。

3.2 スパッター粒子のエネルギー分布

スパッター粒子のエネルギー分布を表す理論公式として、トンプソンの公式が広く用いられている[3.3-4]。衝突カスケードによってスパッターされた粒子は、このトンプソンの公式によく従うことが実験によって示されている。Fig. 3.4 にエネルギー分布の実験結果を示す[3.5]。

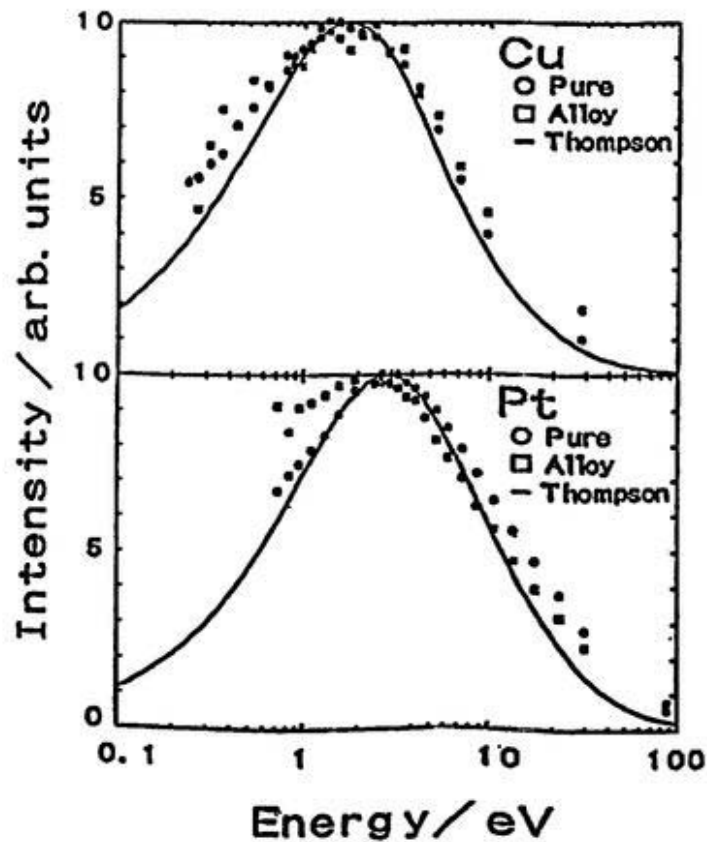


Fig. 3.4 The energy distribution of sputtered Cu (upper) and Pt (lower) from pure sample and alloy under 3 keV Ar⁺ ion bombardment.

衝突カスケードは入射粒子が重く、比較的エネルギーが高い場合にスパッタリングの主要な過程となる。衝突カスケードのメカニズムについては Fig. 3.5 に図示する。

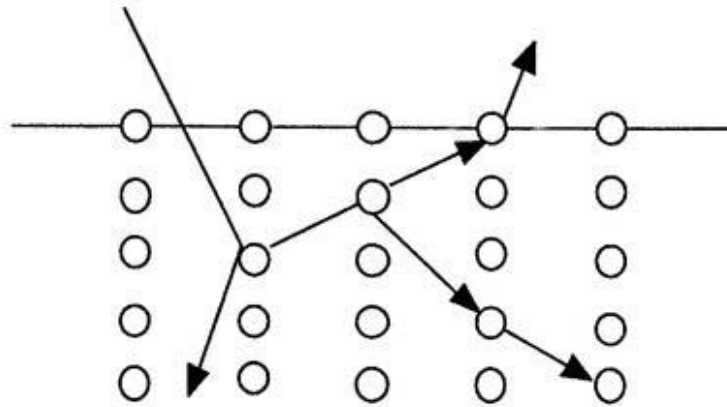


Fig. 3.5 Collision cascade

次に、Fig. 3.6 に 3 keV の Ar^+ を銅の単原子固体に照射した場合ののスパッタ一された銅のエネルギー分布の ACAT コードの計算による計算結果とトンプソンの公式の比較を示す。ここで、エネルギー分布のピークを 1 に規格化している。

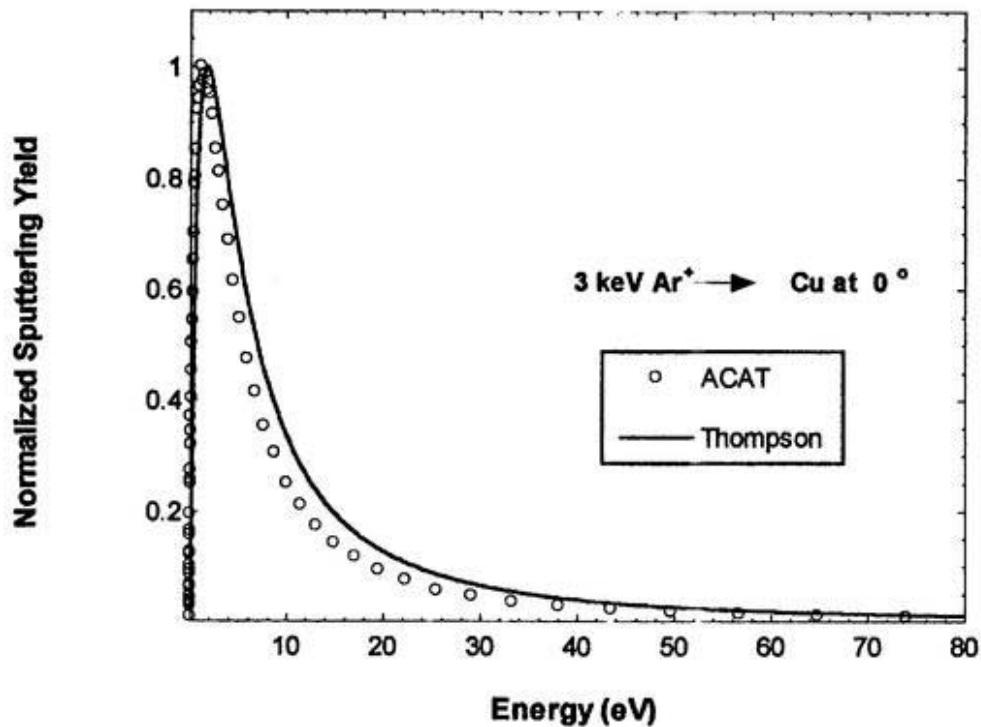


Fig. 3.6 Energy spectra of sputtered Cu with 3 keV Ar^+ ion bombardment at normal incidence.

3 keV のアルゴン・イオンのように、衝突カスケードによるスパッタリングが予想される場合は、トンプソンの公式によく一致するのが ACAT コードによる解析によっても示される。

これに対して、軽イオンによるスパッタリングは前節で述べたように、はじき出し過程によるものが主になる。ここで、Fig. 3.7 に 100 eV の H^+ をボロンの単原子固体に照射した場合のスパッターされたボロンのエネルギー分布の ACAT コードによる計算結果とトンプソンの公式の比較を示す。ここで、エネルギー分布のピークを 1 に規格化している。

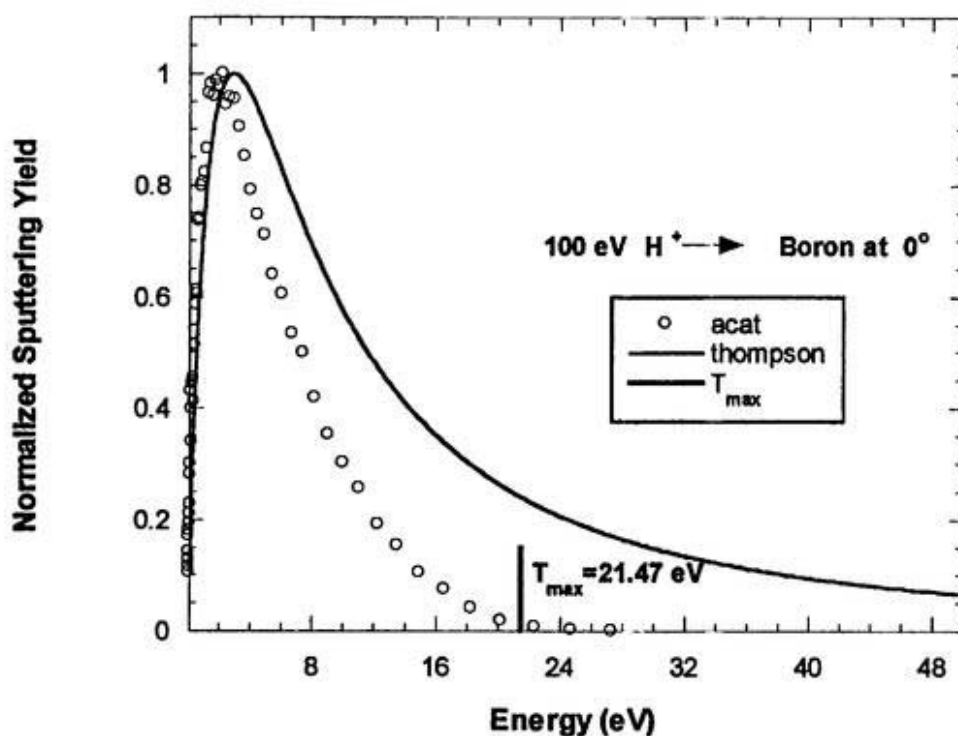


Fig. 3.7 Energy spectra of sputtered B with 100 eV D^+ ion bombardment at normal incidence.

Fig. 3.7 より、軽イオンによってスパッターされた粒子のエネルギー分布は高エネルギー側で、特にトンプソンの公式に従わない。このトンプソンの公式に従わない原因は、スパッタリングの機構の違いであると考えられる。即ち、はじき出し過程によってスパッターされた粒子には、弾性衝突によって得られる

エネルギーの上限値があるためである。そのエネルギーの最大値 T_{\max} については前節で述べたが、近似的に直接はじき出し過程の場合 $T_{\max} = \gamma E_0$ 、間接はじき出し過程の場合 $T_{\max} = (1-\gamma)\gamma E_0$ 、(E_0 : 入射粒子) で与えられる。ここで、Fig. 3.7 の場合の T_{\max} とスパッターされた粒子のエネルギー分布の上限値を比較してみると、 $T_{\max} = (1-\gamma)\gamma E_0 = 21.47 \text{ eV}$ となり、ACAT コードによる計算結果に近い値を示す。著者はこの特徴を取り入れた新しいエネルギー分布の理論式を導いたので、これについて第6章で述べる。

3.3 スパッター粒子の角度分布

スパッタリングのメカニズムの違いによって、スパッターされた粒子のエネルギー分布の傾向が異なることは前節で述べた。この節ではスパッターされた粒子の角度分布について説明を行う。

まず、主として衝突カスケードによるスパッタリングの場合、スパッターされた粒子の角度分布は入射エネルギーによって異なる傾向をもつことがこれまでの解析から分かっている。入射エネルギーが低エネルギーの場合角度分布はアンダー・コサイン分布を示し、数 keV 程度のエネルギーではコサイン分布をもち、高エネルギーになるとオーバー・コサイン分布を示す[3.6]。ここで、アンダー・コサイン分布、コサイン分布、オーバー・コサイン分布をそれぞれ Fig. 3.8 に示す

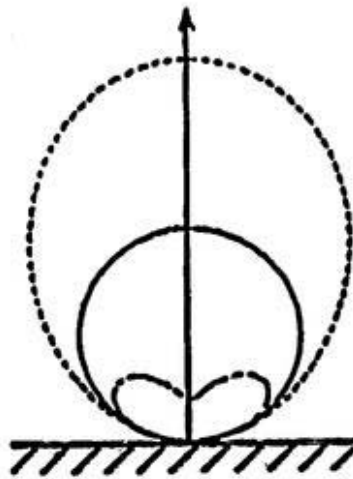


Fig. 3.8 Types of angular distribution. The solid line means cosine distribution. The dotted line means over-cosine distribution. The other line means under-cosine distribution.

Fig. 3.8 より、入射エネルギーが低い場合、衝突カスケードを形成する粒子が入射方向の方向性を持ち続けるため、コサイン分布に比べて垂直成分の収量が少ないアンダー・コサイン分布を示す。また、入射エネルギーが高い場合、入射粒子は固体内部の深い領域まで到達し、その深い領域で衝突カスケードを形成することができる。その領域で動き出した粒子は表面に対して最短距離である垂直方向に進み、スパッタリングに寄与する確率が最も高くなる。そのため、垂直方向の成分の収量がコサイン分布に比べて多いオーバー・コサイン分布を示す。

ここで、Fig. 3.9 に 100 eV の低エネルギーの Ar^+ を銅に垂直に照射したときの ACAT コードで計算した角度分布を示す。これに対して、軽イオンの垂直入射の場合、即ち間接はじき出し過程の角度分布を Fig. 3.10 に示す。Fig. 3.10 は 100 eV の H^+ をボロンに照射した場合の ACTA コードによる計算結果である。

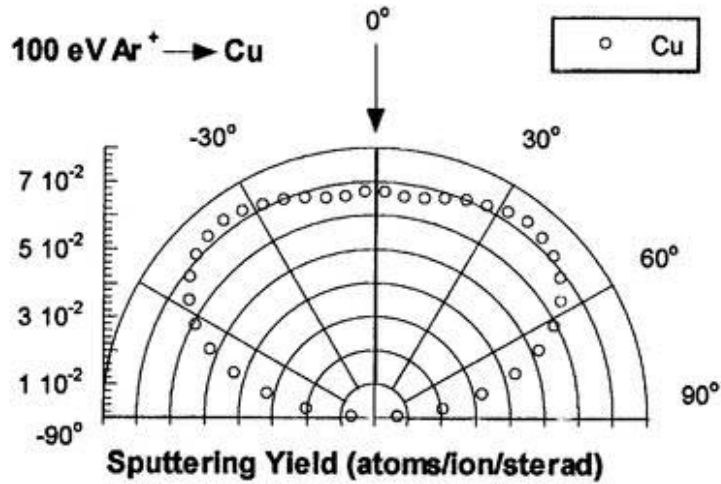


Fig. 3.9 Angular distribution of sputtered Cu with 3 keV Ar⁺ ion bombardment at normal incidence.

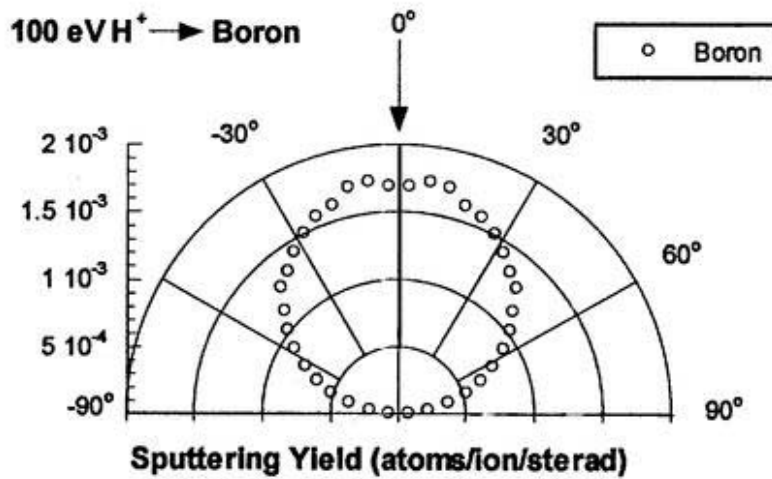


Fig. 3.10 Angular distribution of sputtered B with 100 eV H⁺ ion bombardment at normal incidence.

100eV のような低エネルギーの入射エネルギーでは、衝突カスケードによってスパッターされた粒子はアンダー余弦分布をもつ傾向にあるが、Fig.3.10 のような間接はじき出し過程が想定される場合には Fig. 3.9 のようなスパッター

粒子の垂直成分の顕著な減少は観られない。これは、間接はじき出し過程では、垂直入射された軽イオンが標的原子に反射される場合、軽イオンが反射される方向は衝突係数に非常に強く依存するために、結果的に反射方向はランダムになり、スパッターされた標的原子の角度分布もコサイン分布をもつ傾向を示す。

第4章 複合材のスputタリング

核融合装置のダイバータ板などのプラズマ対向材料 (plasma facing material, PFM) の開発において、低エネルギーの水素や重水素などの軽イオン・スputタリングによる材料の損耗特性を知ることは重要である。近年、核融合装置の壁材料として複合材、特に炭素系複合材が検討され使用されている。Boron Carbide (B_4C)もその中の一つである。Boron Carbide については多くの研究者によって実験がなされ、活発な議論がされている[4.1-4]。複合材においては構成原子のそれぞれのスputタリング収量が異なるために、特定の構成原子が選択的にスputタリングされ、その結果照射前の表面組成比と照射後のそれが異なることが予想される[4.5-6]。しかしながら、照射による表面組成比変化についての研究は十分なされていないので、著者はダイナミカル・シミュレーションを行える ACAT-DIFFUSE コードを用いて軽イオン・スputタリングによる複合材の表面組成比変化の解析を行った[4.7]。

4.1 これまでの研究

線形ボルツマン(Boltzmann)方程式に従う線形衝突カスケードによる二元系の複合材のスputタリングの理論が Sigmund によって提出されている[4.8]。Sigmund は複合材のスputタリングに対して、それぞれの構成原子の単原子固体のスputタリング収量を組み合わせることによって二元系のスputタリング収量比の表面結合依存性、質量依存性を導いた。i 種及び k 種からなる二元系複合材において、構成原子 i のスputタリング収量 Y_i は次式で与えられる。

$$Y_i = c_i \left(\frac{(U)_i}{U_i} \right)^{1-2m} (Y)_i \quad (4.1)$$

ここで、 c_i は成分 i の濃度、 $(U)_i$ は単原子固体 i の表面結合エネルギー、 U_i は複合材の成分 i の表面結合エネルギー、 $(Y)_i$ は単原子固体のスputタリング収量、 m は Thomas-Fermi potential をべき乗近似したときのべきで ($0 \leq m \leq 1$) である [4.9]。また、 $(Y)_i$ は式 (4.2) で与えられる。

$$(Y)_i = \Lambda_i \alpha S_{in}(E) \quad (4.2)$$

$$\Lambda_i = \frac{\Gamma_m}{8(1-2m)} \cdot \frac{1}{N c_m U_i^{1-2m}} \quad (4.3)$$

ここで、 M_1 は入射粒子の質量。また、 $S_{in}^i(E)$ は核的阻止断面積で以下の式で与えられる。

$$S_{ik}(E) = \frac{1}{1-m} c_{ik} \gamma_{ik}^{1-m} E^{1-2m} \quad (4.4)$$

$$c_{ik} = \frac{\pi \lambda_m a^2}{2} \left(\frac{M_k}{M_i} \right)^m \left(\frac{2Z_k Z_i e^2}{a} \right)^{2m} \quad (4.5)$$

$$\gamma_i = \frac{4M_1 M_i}{(M_1 + M_i)^2} \quad (4.6)$$

従って、上の4つの式を用いると、 i 種及び k 種からなる二元系複合材のスput

スパッタリング収量比 Y_i/Y_k は次式で与えられる。

$$\frac{Y_i}{Y_k} = \frac{c_i}{c_k} \left(\frac{M_k}{M_i} \right)^{2m} \left(\frac{U_k}{U_i} \right)^{1-2m} \quad (4.7)$$

式 (4.7) より、衝突カスケードによってスパッタリングされる場合、表面結合エネルギーと質量に反比例することが分かる。特に m の値が小さくなる低エネルギーで入射する場合は、表面結合エネルギーの依存性が強くなり、結合が弱い方が選択的にスパッタリングされることが分かる。

これに対して、軽イオンによる選択スパッタリングは衝突カスケードが形成される重いイオンの入射の場合と定性的に異なる。D⁺ビームを B₄C に照射した場合のボロンと炭素の部分スパッタリング収量の入射エネルギー依存性を ACAT コードによって解析した T. Ono 等の結果を Fig. 4.1 に示す[4.10]。

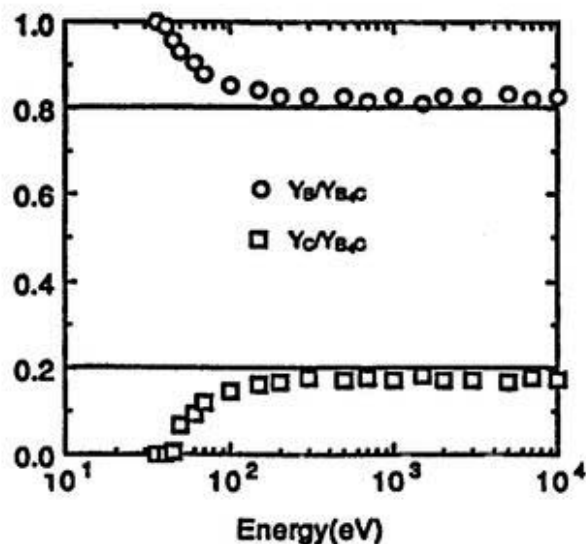


Fig. 4.1 Energy dependence of ratios of partial sputtering yields of B and C to total sputtering field of B₄C with H⁺.

Fig.4.1 より、入射エネルギーが 200 eV 程度まではボロンが選択的にスパッタリングされており、特に 100 eV 以下の入射エネルギーではその傾向が強い。逆に 200 eV を超えるとボロンと炭素のスパッタリング収量の比は内部の組成比にほぼ等しくなり、選択スパッタリングが殆ど起こっていない。これはスパッターされるボロンと炭素が表面結合エネルギーより大きいエネルギーを持つためと考えられる。

この選択スパッタリングが起らないスパッタリング機構について著者は次のように考えてみた。

選択スパッタリングが起きない条件としては、スパッタリングされる構成原子が総て表面結合エネルギーより大きくなることである。この条件を満たすためには、最もエネルギーの低いスパッター粒子を生むスパッタリング機構によってスパッターされた粒子のエネルギーが表面結合エネルギーより大きくなっていけばよい。

そこで、最もエネルギーの低いスパッター粒子を生むスパッタリング機構については次のように考えられる。Fig. 4.1 の場合、重水素などの軽イオンのスパッタリングでは、3 節で述べたはじき出し過程が主なスパッタリング機構となる。特に垂直入射場合には、間接はじき出し過程が主要な過程となるが、軽イオンや構成原子が固体内で少数回衝突した後、構成原子をスパッタリングする機構も考えられる。この少数回衝突の場合、固体内を軽イオンが運動するより、構成原子が運動する方がエネルギーの損失が大きくなる。また、この固体内の少数回衝突は等角散乱であると仮定すると[4.11]、固体内で衝突回数が少ない程スパッターされた粒子のエネルギーは低くなる (Appendix 2 参照)。これらことを考慮すると、Fig. 4.2 に示すスパッタリング機構が最もエネルギーの低いスパッター粒子を生む機構であると考えられる。

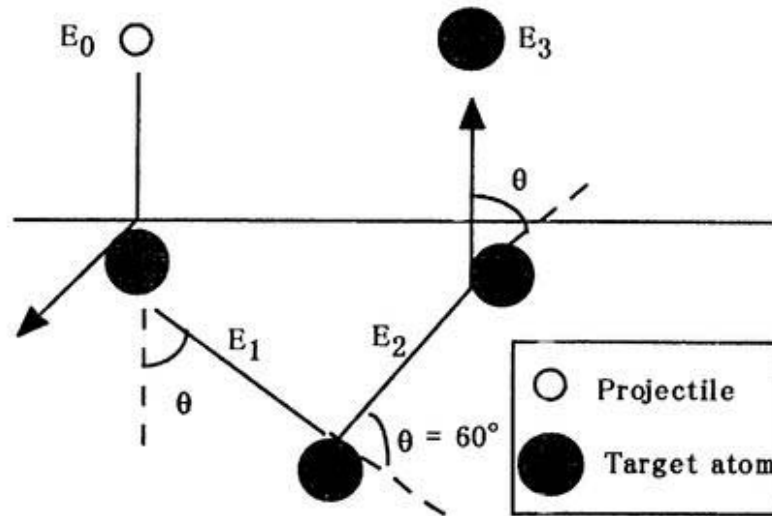


Fig. 4.2 Few collision process

ここで、Fig. 4.2 で示されるメカニズムで表面からスパッターされた粒子のエネルギー E_3 は

$$E_3 = \left\{ 1 - \gamma_T \sin^2 \left(\frac{\phi_T}{2} \right) \right\}^2 \cdot \gamma_1 \sin^2 \left(\frac{\phi_1}{2} \right) \cdot E_0 \quad (4.8)$$

で与えられる (Appendix 2 参照)。ここで、 E_0 は入射エネルギー、 $\gamma_T (=1)$ は構成原子同士の弾性衝突のエネルギー移行因子、 γ_1 は入射粒子と構成原子のエネルギー移行因子である。 ϕ_T 、 ϕ_1 はそれぞれ構成原子同士(T)と、入射粒子と構成原子(1)の衝突における重心系の散乱角であり、これは実験室系の散乱角と重心系の散乱角の関係から導かれる。

式 (4.8) を用いて D⁺ビームを B₄C に照射した場合の E_3 を計算すると、

$$E_3^{Boron} = 0.033E_0$$

$$E_3^{Carbon} = 0.031E_0$$

となり、この E_3^{Boron} , E_3^{Carbon} が B_4C のボロンと炭素との表面結合エネルギーより大きくなると、全てのスパッター粒子が B_4C の表面結合エネルギーより大きい値をもち、選択スパッタリングが起きないと考えられる。 B_4C の場合、ボロンが 80%、炭素が 20%であるから、3節で用いた複合材の結合エネルギーを評価する式を用いると、表面結合エネルギーはボロンが 5.97 eV、炭素が 6.75 eV となる。

ここで、 $E_3^{\text{Boron}}=5.97$, $E_3^{\text{Carbon}}=6.75$ として、 E_0 を求めると、

$$E_0^{\text{Boron}} = 180.91 \text{ eV}$$

$$E_0^{\text{Carbon}} = 217.74 \text{ eV}$$

となり、総てのスパッター粒子が表面結合エネルギーを超えたとき選択スパッタリングが起きないという条件から、入射エネルギーが 217.74 eV を超えると選択スパッタリングが起こらないことを示す。Fig. 4.1 のシミュレーション結果と比較すると、よく一致しており、式 (4.8) のような簡単な近似で計算機シミュレーションの結果を解釈することができる。

4.2 今回の研究結果

4.2.1 表面組成比変化の照射量依存性

ここでは、 B_4C のスパッタリングの ACAT-DIFFUSE コードによるシミュレーションを以下の条件で行った。

ターゲット : B_4C (B:80%, C:20%)

ターゲットの温度 : 300 K

入射イオン : D^+

入射エネルギー : (50 eV, 80 eV, 200 eV)

入射フラックス : 1.0×10^{18} ($D^+/\text{cm}^2/\text{s}$)

拡散のモデルとして 300 K の室温程度では粒子は格子間位置 (interstitial) を介して拡散するとした。また、このシミュレーションでは物理スパッタリングのみを考慮している。

Fig. 4.3 に B_4C の表面に 3 種類の入射エネルギー (50 eV, 80 eV, 200 eV) の D^+ ビームを垂直に照射した場合の B_4C の照射の進行に伴う表面組成比の変化のシミュレーション結果を示す、横軸には下に照射量 (fluence)、上に実際の照射時間が示されている。ここで、 C_B^s , C_C^s は表面のボロンと炭素の濃度を意味する。入射エネルギーが 50 eV と 80 eV の場合、ボロンが選択的にスパッタリングされるために照射が進むにつれて表面のボロンの濃度が減少している。そして、ある程度照射が進むと表面組成比は定常状態に達する。

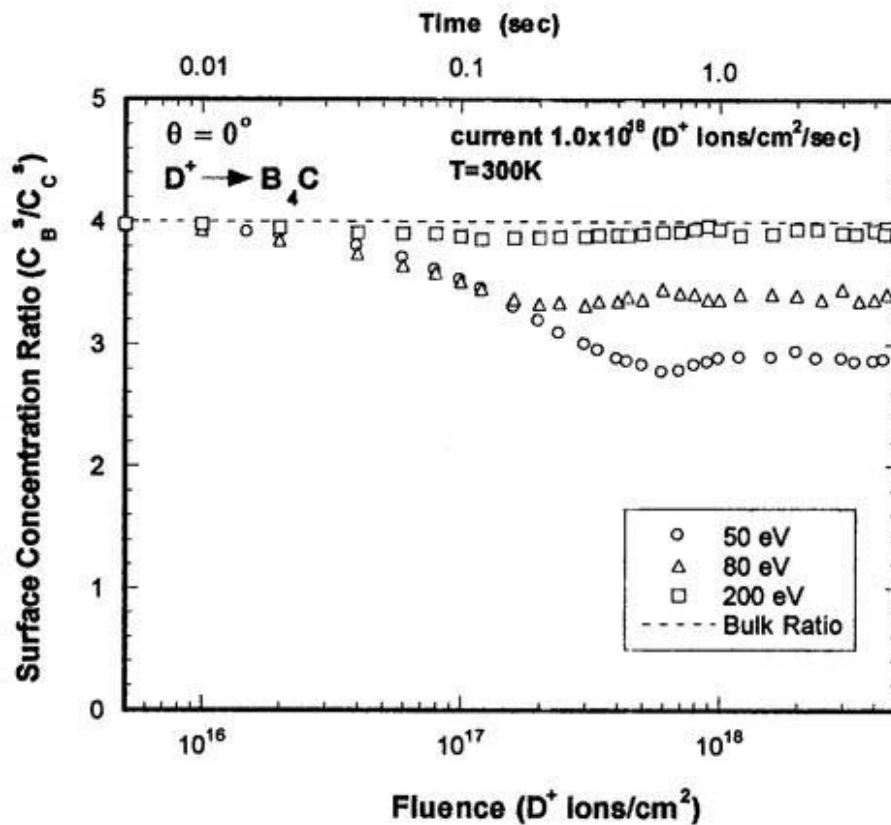


Fig. 4.3 Fluence dependence of the C_B^s / C_C^s ratio at the first layer during 50, 80 and 200 eV D^+ ion bombardment on B_4C at normal incidence.

入射エネルギーが 50 eV, 80 eV の場合のボロンと炭素のスputタリング収量の比 (Y_B/Y_C) のシミュレーション結果はそれぞれ 9.7, 5.7 となるのに対し、入射エネルギーが 200 eV の場合の収量の比は 4.7 になり、内部の組成比 4 に近い値を持つ。そのため照射によって殆ど表面組成比は変化していない。これは入射エネルギーが高いために、ボロンが選択的にスputタリングされないため、この解析結果は軽イオン・スputタリングにおいては入射エネルギーが、ある程度高くなると選択スputタリングがあまり起こらず、殆ど表面組成比変化に寄与しないことを示す。このことを言い換えると、Fig.4.3 で示されるように、入射エネルギーが低いほど、選択スputタリングが強くなり定常状態の表面組成は照射前と異なる。特に、50 eV のようなスputタリングのしきい値近傍の入射エネルギーでは選択スputタリングが促進されることが考えられる。

4.2.2 表面組成比変化の入射角依存性

また、ダイバータ板などの壁材料はプラズマ粒子によって斜めからの照射を受けることが考えられるので、ここで、スputタリング収量の入射角依存性の ACAT コードによるシミュレーション結果を Fig. 4.4(a),(b) に示す。Fig.4.4 (a) は入射エネルギーが 50 eV、Fig.4.4 (b) は入射エネルギーが 200 eV の場合のスputタリング収量の入射角依存性を示す。

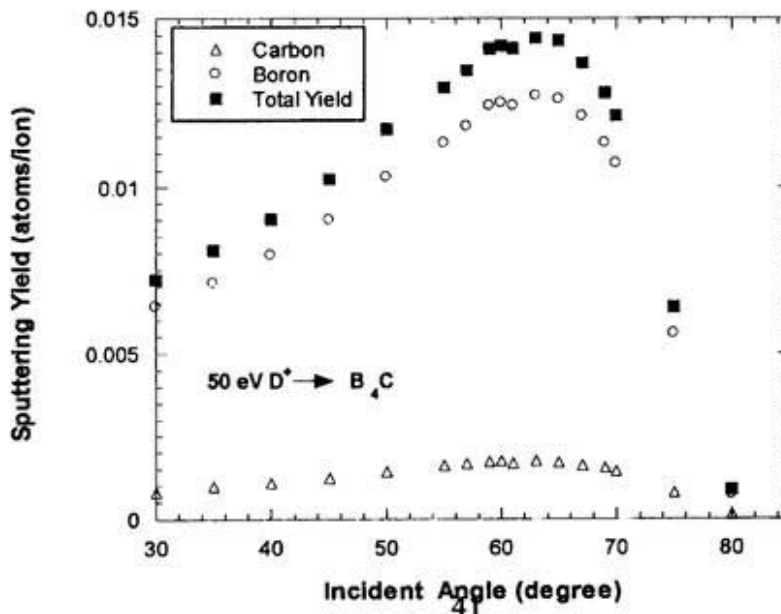


Fig. 4.4 (a) Incident angle dependence of sputtering yield from BC with 50 eV D^+ ion bombardment

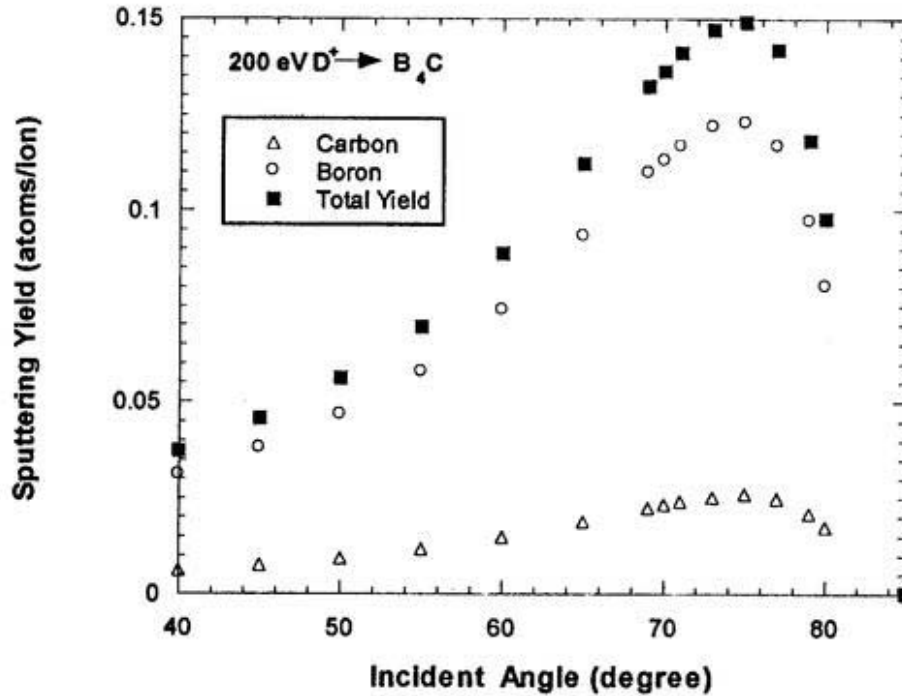


Fig. 4.4 (b) Incident angle dependence of sputtering yield from B₄C with 200 eV D⁺ ion bombardment

Fig. 4.4(a),(b)のどちらの場合も入射角が大きくなるにつれてスパッタリング収量が大きくなり、ある角度を過ぎると逆にスパッタリング収量は減少している。これは次のように解釈できる。即ち、スパッタリング収量の最大値を与える入射角までは、直接はじき出し過程が寄与しているが、この入射角より大きくなると、表面にある隣接する原子の遮蔽効果により二体衝突における衝突径数に上限が生じて、入射粒子が表面層を通過しにくくなる。そして、最後にはすべての入射イオンは殆どエネルギーを標的原子に付与することなく反射され、スパッタリング収量は急激に減少するためである。

垂直入射と斜入射の場合の表面組成比変化の違いについても解析を行った。軽イオンの場合、垂直入射と斜入射でスパッタリングを起す主要な機構が異なることは示したが、この機構違いが表面組成比変化に影響を及ぼすことが考えられる。Fig. 4.5にそのシミュレーション結果を示す。ここで、斜入射の角度として50 eVの場合は65°、200 eVの場合は75°とした。これらの角度はFig. 4.4

(a),(b)で示されるように、それぞれの入射エネルギーでスパッタリング収量が最大になる角度を選んだ。また、Table 4. 1 に垂直入射と斜入射の場合のスパッタリング収量比(Y_B/Y_C)と定常状態の表面組成比を示す。

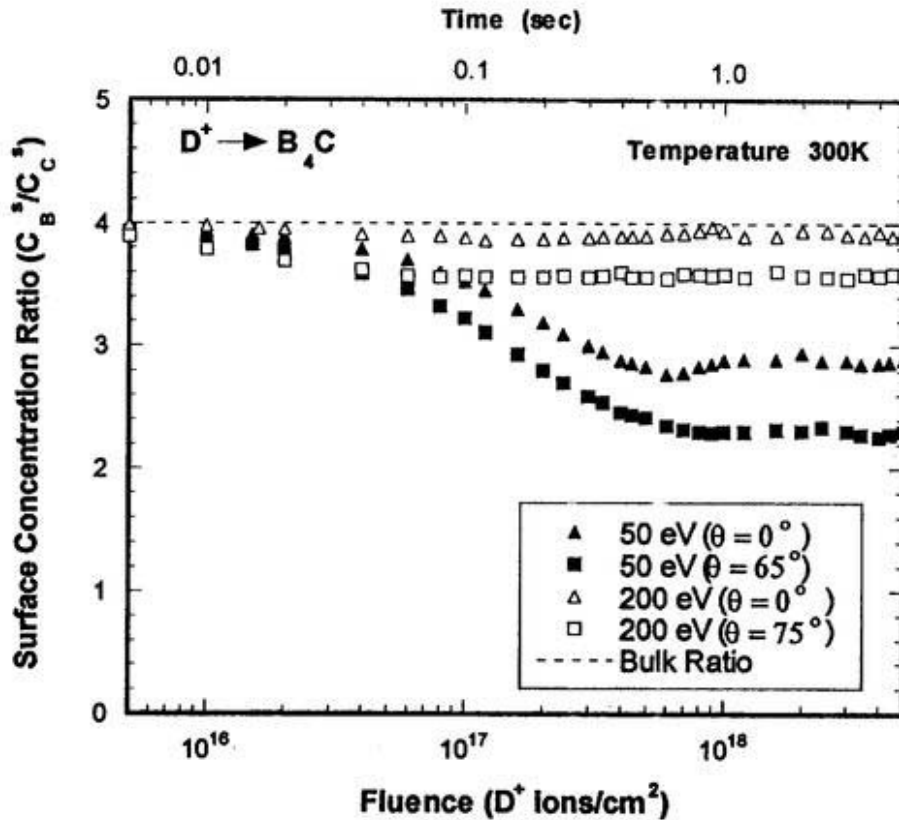


Fig. 4.5 Fluence dependence of the C_B^s/C_C^s ratio at the first layer during 50 and 200 eV D^+ ion bombardment on B_4C at normal and grazing incidences, where the grazing angles are 65° for 50 eV and 75° for 200 eV.

Table 4.1 Preferential sputtering and surface concentration ratio

	normal($\theta=0^\circ$)		grazing($\theta=65^\circ/75^\circ$)	
	Y_B/Y_C	C_B^s/C_C^s	Y_B/Y_C	C_B^s/C_C^s
50 eV	9.7	2.8	7.2	2.4
200 eV	4.7	3.9	4.3	3.6

Fig. 4.5 より 50 eV, 200 eV のどちらの場合も垂直入射の方が斜入射に比べて定常状態の表面組成比が大きく、内部の組成比 4 に近い値をとる。これは斜入射が固体表面近傍にしかエネルギーを付与することが出来ないのに対して、垂直入射の方が固体内部のより深い領域にエネルギーを付与できるために、多くの拡散に寄与する粒子を作り出すことができ、その結果、Table 1 で示されるようにスパッタリング収量の比(Y_B/Y_C)は垂直入射の方が大きく、ボロンが斜入射に比べて、より選択的にスパッタリングされているにも関わらず、拡散の効果のために定常状態の表面組成比は斜入射に比べて変化しない。

Table 4.2 に照射量が少ない照射初期 (照射量 Φ_0) のボロンと炭素の収量を合わせたトータル・スパッタリング収量と定常状態 (照射量 Φ_{st}) のトータル・スパッタリング収量を示す、但し、斜入射の場合はスパッタリング収量が最大となる角度の値を示している。

Table 4.2 Total sputtering yield at low fluence and steady state fluence

Incident Energy(eV)	θ	Φ_0	Φ_{st}
50	0°	4.8×10^{-3}	4.2×10^{-3}
200	0°	1.8×10^{-2}	1.7×10^{-2}
50	65°	1.5×10^{-2}	1.2×10^{-2}
200	75°	1.5×10^{-1}	1.4×10^{-1}

(atoms/ion)

Table 4.2 より入射エネルギーが 50 eV では、垂直入射と斜入射のどちらの場合も定常状態のトータル・スパッタリング収量は照射初期に比べて減少している。特に、斜入射ではトータル・スパッタリング収量は約 20% 減少している。これは、照射によって表面結合エネルギーの弱いボロンが選択スパッタリングされた結果、相対的に表面にボロンより表面結合エネルギーの強い炭素が残ったためである。入射エネルギーが 200 eV の場合は 50 eV の場合に比べてボロンがあ

まり選択的にスパッタリングされないため、照射初期と定常状態でトータル・スパッタリング収量の変化は少ない。

4.2.3 スパッター粒子のエネルギー分布

単原子固体のスパッター粒子のエネルギー分布については、実験や理論によって議論がなされている。しかしながら、複合材のそれぞれの構成原子のエネルギー分布については十分な研究がなされていない。3.3節で述べたように、スパッター粒子のエネルギー分布は入射粒子や入射エネルギーによって著しく異なる。この節では、複合材におけるスパッター粒子のエネルギー分布の解析を行った結果を述べる。Fig. 4.6 (a),(b)にACAコードによる B_4C に D^+ ビームを照射した場合のスパッター粒子のエネルギー分布のシミュレーション結果を示す。ここでFig. 4.6(a)は入射エネルギーが50 eVの場合で、Fig. 4.6(b)が入射エネルギーが200 eVの場合である。

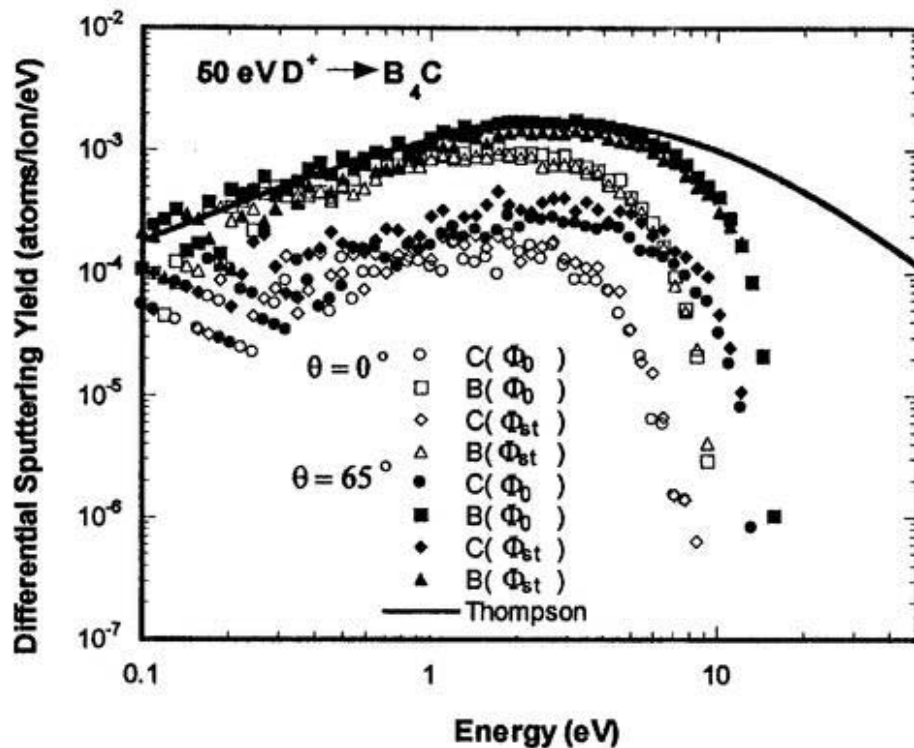


Fig. 4.6 (a) Energy spectra of sputtered B and C atoms from B_4C with 50 eV D^+ ion at normal and grazing incidences at various conditions.

ここで、B はボロン、C は炭素、 Φ_0 は照射が初期の照射量、 Φ_{st} は定常状態の照射量のときの値を示す。

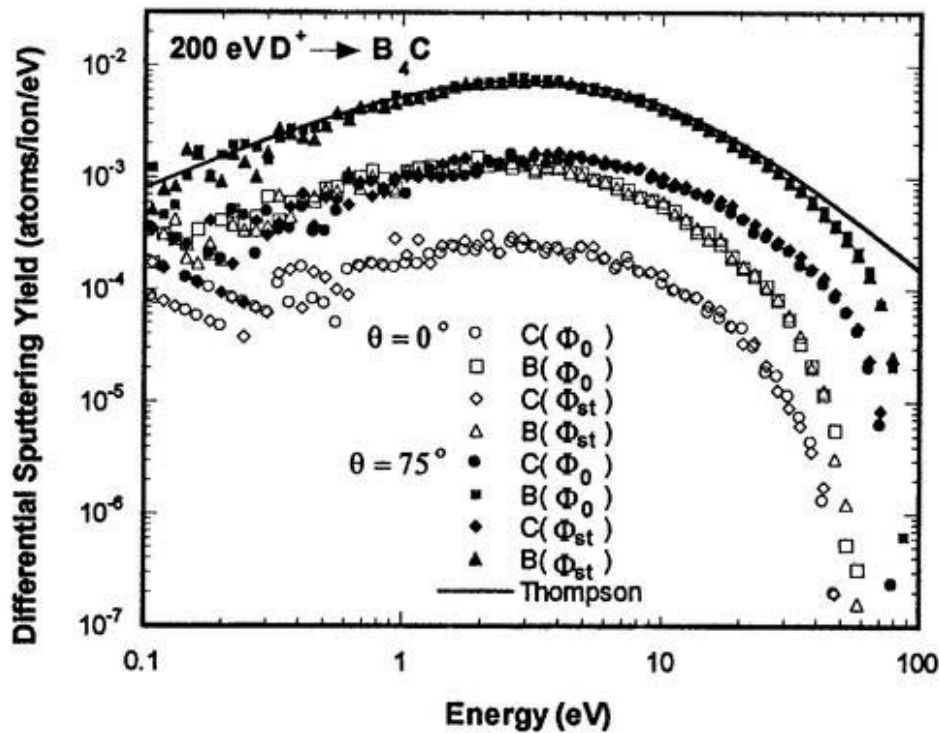


Fig. 4.6 (b) Energy spectra of sputtered B and C atoms from B_4C with 200 eV D^+ ion at normal and grazing incidences at various conditions.

Fig. 4.6(a),(b)に示されるように、複合材の軽イオンによるスパッタリングにおいては、単原子固体と同じように、スパッター粒子のエネルギー分布は高エネルギー部分で明らかにトンプソンの公式と異なる。これは、単原子固体の場合と同じ理由によるものである。スパッターされたボロンと炭素が得ることが出来る最大のエネルギー T_{max} は、3節で示したように垂直入射に対しては近似的に $\gamma(1-\gamma)E$ 、斜入射に対しては γE (E :入射エネルギー) と考えられる。ここで、それぞれの場合の T_{max} を計算してみると、入射エネルギーが 50 eV の場合、垂直入射でボロンは 12.46 eV、炭素は 12.50 eV となる。一方、斜入射の場合はボロンが 26.46 eV、炭素が 24.60 eV となる。Fig. 4.6 (a)において、この T_{max} の値をそれぞれのエネルギー分布の高エネルギー側の端の値と比較すると、ど

の場合もほぼ同じ値を示していることが分かる。また、Fig. 4.6(b)より、入射エネルギーが 200 eV の場合についても T_{\max} を計算すると、垂直入射でボロンは 49.80 eV、炭素は 50.0 eV となり、斜入射の場合はボロンが 105.90 eV、炭素が 98.40 eV となる。そして T_{\max} の値をエネルギー分布の高エネルギー側の端の値と比較すると、50 eV の場合と同様にほぼ同じ値を取っている。このことより複合材の場合も、軽イオンによってスパッターされた粒子が持つことができる最大のエネルギー T_{\max} は垂直入射の場合は $\gamma(1-\gamma)E$ 、斜入射の場合は γE により比較的良く近似できることが分かる。

また、ボロンと炭素のスパッター粒子のエネルギー分布において、分布の高エネルギー部分の傾きは僅かではあるが炭素の分布の方が緩やかに減少している。これはボロンの多くがはじき出し過程でスパッターされているのに対し、炭素には少数回の衝突カスケードを経てスパッタリングされるものが含まれるためであると考えられ、このことについては次節で言及する。

4.2.4 スパッター粒子の角度分布

複合材の角度分布について、Fig. 4.6(a),(b)と同じ条件で ACAT コードでシミュレーションを行った結果を Fig. 4.7(a),(b),(c),(d)に示す。

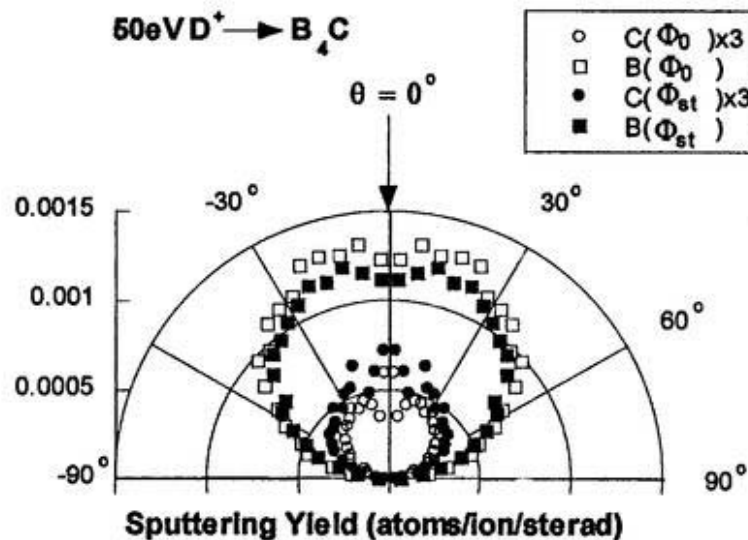


Fig. 4.7(a) Angular distribution of sputtered B and C atoms from B₄C with 50 eV D⁺ ion at normal incidence.

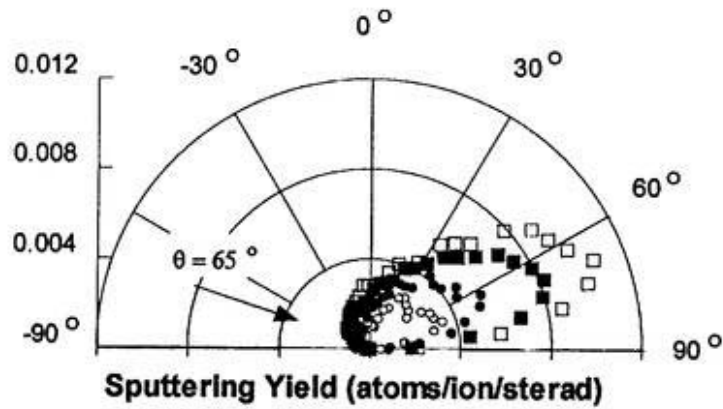


Fig. 4.7(b) Angular distribution of sputtered B and C atoms from B_4C with $50 \text{ eV } D^+$ ion at grazing incidence (65°).

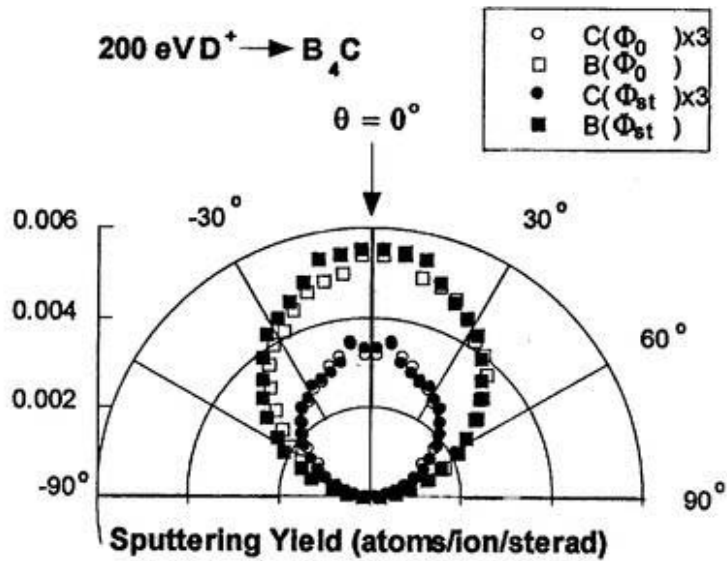


Fig. 4.7(c) Angular distribution of sputtered B and C atoms from B_4C with $200 \text{ eV } D^+$ ion at normal incidence.

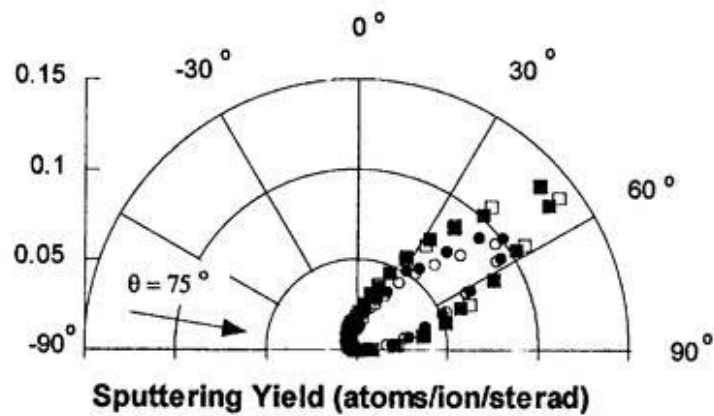


Fig. 4.7(d) Angular distribution of sputtered B and C atoms from B_4C with 200 eV D^+ ion at grazing incidence (75°).

垂直入射の重イオンによる低エネルギー・スパッタリングでは、スパッター粒子の角度分布は垂直方向の収量が少ないアンダー・コサイン分布になることが知られている。これは、入射粒子が重イオンの場合、入射エネルギーが低いと、衝突カスケードが十分発達することができないために固体内部のスパッタリングに寄与する反跳原子の多くが入射方向の速度ベクトルの記憶を持っているためである。それに対して、軽イオンの場合、入射エネルギーが 50 eV では僅かにアンダー・コサイン分布になっているが 200 eV ではほぼコサイン分布になっている。これは、スパッターされる粒子の殆どがはじき出し過程によるためである。はじき出し過程では、入射粒子が表面近傍の粒子と衝突を起す場合あらゆる衝突径数をもつことができ、その結果粒子はランダム方向に反跳される。そのため、垂直入射の場合はスパッター粒子の角度分布はコサイン分布を示す。

また Fig. 4.7(b)より、炭素の角度分布に興味深い傾向が観られる。それは、Fig. 4.8 で示すような、少数回衝突による分布と直接はじき出し過程による分布の重ね合わせの分布になっていると見る事ができる[4.12]。少数回の衝突カスケードによってスパッターされた粒子はコサイン分布をもつ傾向にあり、直接は

じき出し過程によってスパッターされた粒子はある角度のピークをもった狭い分布をもつ。

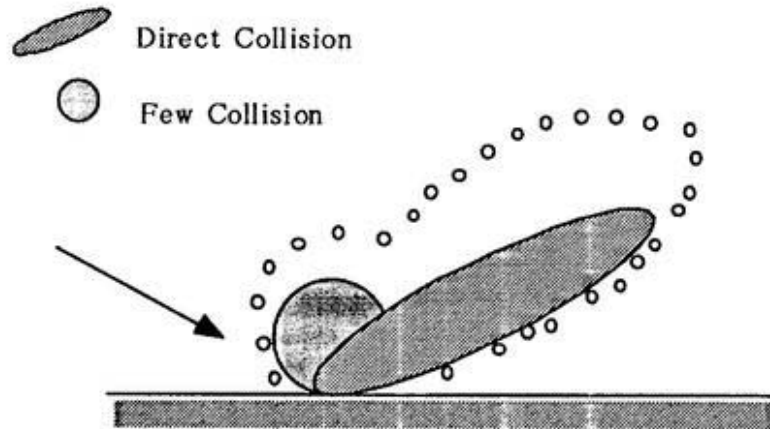


Fig. 4.8 Direct collision and few collision

エネルギーが低い場合に少数回衝突の寄与が顕著に表れているのは、入射エネルギーが低いほど衝突の断面積が大きくなるため、入射粒子が固体表面を通過する際に、表面の粒子と衝突を起して固体内部に進入するためであると考えられる。この少数回の衝突カスケードによってスパッターされた粒子はトンプソンの分布に観られるようにエネルギー分布の高エネルギー部分で緩やかに減少する。これが4.4節で述べた炭素のエネルギー分布がボロンに比べて緩やかに減少する原因であると考えられる。

第5章 化学スパッタリング

核融合装置の壁材料として炭素や炭素系複合材を用いる場合、燃料粒子である水素イオンや重水素イオン等によるスパッタリングが起こる。この場合、固体中で水素原子と炭素原子が化学反応を起し、揮発性のガスであるメタン (CH_4)、やアセチレン(C_2H_2) 等を生成する。そして、これらの生成された揮発性のガスが固体表面から放出され、炭素材の損耗を引き起こす化学スパッタリングと呼ばれる過程が観測される[5.1-3]。化学スパッタリングに関しては現在、実験による研究が進んでおり、メタン生成の温度依存性、入射エネルギー依存性、フラックス（粒子束）依存性等の知見を得ている。それに対して理論やシミュレーションによる研究はまだ十分ではない。固体中の化学反応について幾つかの理論的モデルが提案されているが現在までのところ、化学スパッタリングのメカニズムを説明できる理論的に確立されたモデルは報告されていない。

この章では、入射エネルギーが比較的高い場合の化学スパッタリングの代表的な理論モデルとして5.1.1節でRothのモデル[5.4-5]を紹介し、Appendix 3で入射エネルギーが熱エネルギー程度の低エネルギーの場合の化学スパッタリングのモデル、Balooch-Olanderモデル[5.6]を紹介する。その上でACAT-DIFFUSEコードに著者が取り入れたモデルを5.1.2節で説明し、5.2節、5.3節でこのモデルを取り入れたACAT-DIFFUSEコードによる解析の結果を示す。

5.1 化学スパッタリングのモデリング

5.1.1 Rothのモデル（高エネルギーの場合）

Rothは定常状態における炭素の固体表面の水素の濃度 n_H を以下のようなバランス方程式を立てることによって求め、メタン生成の温度依存性を示した。

まず、メタン生成と再結合（水素分子生成）のレートとして式（5. 1）、（5. 2）のようなアレニウス型のモデルを採用した。

(i) メタン生成 (CH_4) のレート (CH_4 molecules/cm²/s)

$$R_{\text{CH}_4} = n_H A \exp\left(-\frac{Q_1}{kT}\right) \quad (5.1)$$

(ii) 再結合（水素分子生成、 H_2 ）のレート (H_2 molecules/cm²/s)

$$R_{\text{H}_2} = n_H B \exp\left(-\frac{Q_2}{kT}\right) \quad (5.2)$$

ここで、 n_H は表面の水素の濃度(H/cm²)、 Q_1 はメタン生成の活性化エネルギー(eV)、 Q_2 は水素分子生成の活性化エネルギー(eV)、 k は Boltzman 定数、 A 、 B は定数。

また、炭素の各原子層に存在できる水素の飽和濃度を n_0 (cm²)とし、水素分子の生成がメタン生成より十分大きいとして、メタン生成による水素の濃度の減少を無視すると、式（5. 3）のような粒子バランス方程式が導かれる。

$$J_H \left(1 - \frac{n_H}{n_0}\right) = n_H B \exp\left(-\frac{Q_2}{kT}\right) \quad (5.3)$$

ここで、 J_H は入射粒子のフラックス。

また、式（5. 3）を n_H について解くと、

$$n_H = \frac{J_H}{\frac{J_H}{n_0} + B \exp\left(-\frac{Q_2}{kT}\right)} \quad (5.4)$$

となり、この n_H を式 (5. 1) に代入してメタン生成の収量 (CH_4 molecules / H) を求めると次式を得る。

$$Y_{\text{CH}_4} = \frac{R_{\text{CH}_4}}{J_H} = \frac{A \exp\left(-\frac{Q_1}{kT}\right)}{\frac{J_H}{n_0} + B \exp\left(-\frac{Q_2}{kT}\right)} \quad (5.5)$$

ここで、メタン生成の収量の最大値を与える温度を T_{max} とすると、式 (5. 5) より T_{max} は以下の式で与えられる。

$$T_{\text{max}} = \frac{Q_2}{k} \left\{ \ln \frac{B n_0 (Q_2 - Q_1)}{J_H Q_1} \right\}^{-1} \quad (5.6)$$

Roth は式 (5. 5) を用いて 1 keV の水素イオンを炭素に照射したときの、定常状態のメタン生成の収量を評価し実験値との比較を行った。Fig. 5.1 は実験値と Roth のモデルの比較を示す。この比較より、Roth のモデルがメタン生成の収量の定常状態の温度依存性の傾向を反映しているのが分かる。ここで、 $J_H = 1.5 \times 10^{16}$ ($\text{H}^+/\text{cm}^2/\text{s}$)、 $n_0 = 1.0 \times 10^{17}$ (H/cm^2)、 $A = 1.3 \times 10^3$ 、 $B = 3.0 \times 10^{10}$ 、を用いた。パラメータ、A,B は実験値を再現するように決められる。このパラメ

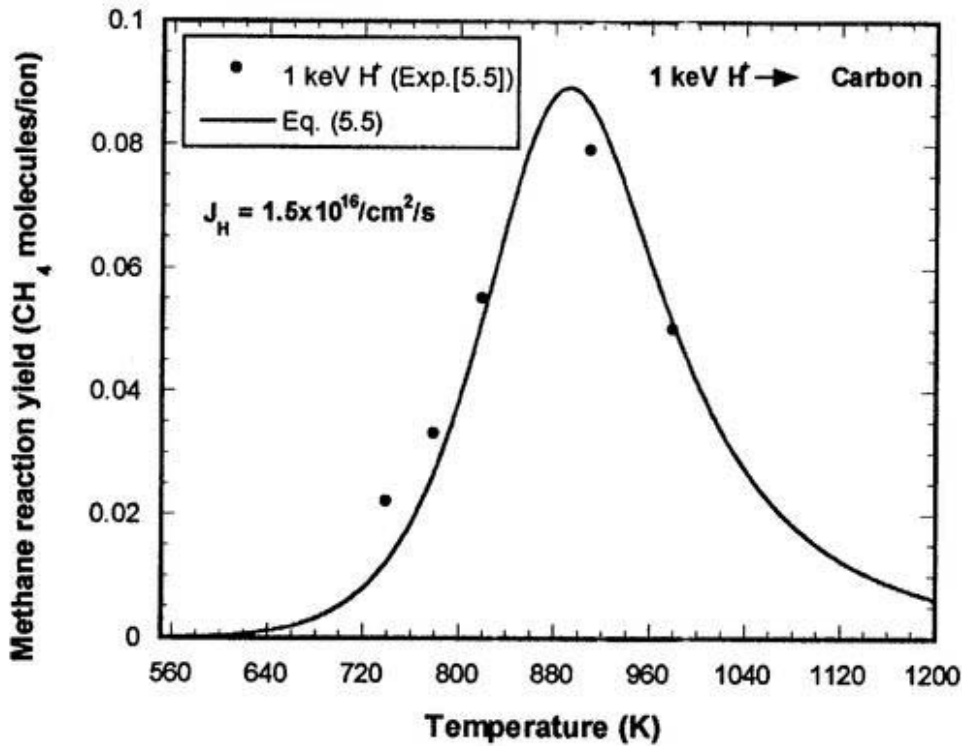


Fig. 5.1 Temperature dependence of CH₄ formation (Eq.(5.5)).

一タを用いると、式（5.6）より、先程示した係数を用いるとメタン生成の収量の最大値を与える温度 T_{\max} は

$$T_{\max} = \frac{Q_2}{k} \left\{ \ln \frac{Bn_0(Q_2 - Q_1)}{J_H Q_1} \right\}^{-1} = 891.57 \text{ (K)}$$

となる。

また、Fig.5.1 を導いたときに用いたパラメータを用いてメタン生成と水素分子生成の温度依存性を Fig. 5.2 に示す。Fig.5.2 より、式（5.3）を求めた仮定は 800 K 以上の温度領域で妥当であることが示される。

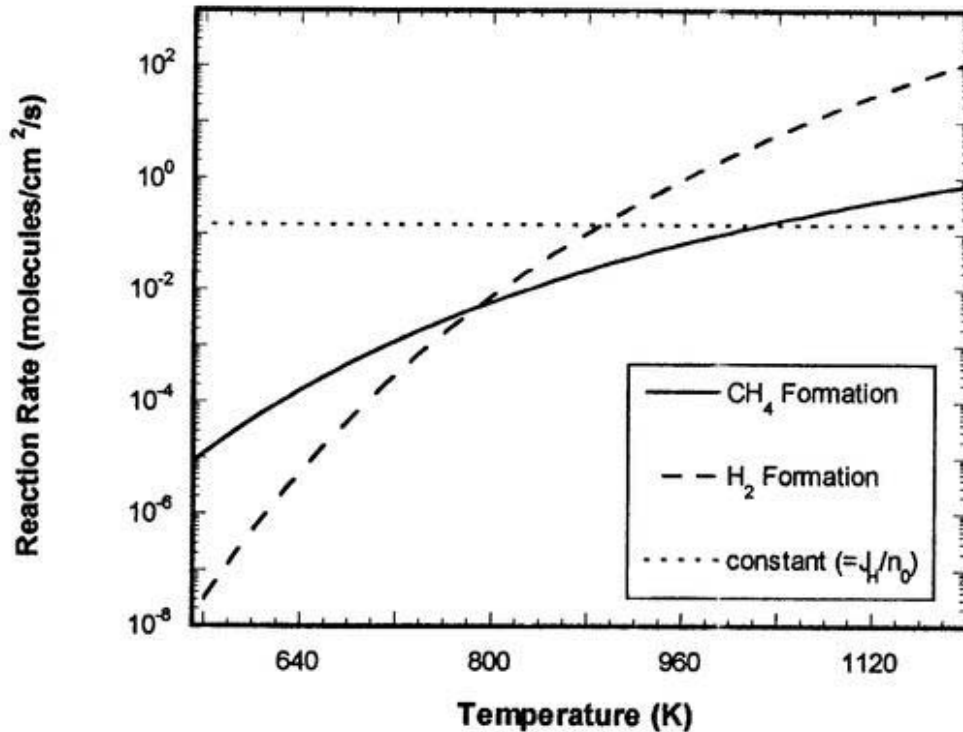


Fig. 5.2 Temperature dependence of the reaction rate for CH_4 , H_2 formation.

Fig.5.2 より、約 800 K まではメタン生成の量が多く、それを過ぎると水素分子生成の量が多くなっている。固体の温度が高くなるに従って、メタンの生成量が減少し、水素分子の生成の量が増加するという傾向は実験によって観測されている。

以上のように Roth のモデルは定常状態のメタンの生成の収量の知見を得る上で、各々のパラメータさえ分かっていたら非常に有効であることが分かる。

5.1.2 ACAT-DIFFUSE モデル

5. 1. 1 節で Roth のモデル、Appendix 3 で Balooch-Olander モデルについて説明した。Roth のモデルは定常状態のメタン生成の収量や、その温度依存性は評価することができる。しかしながら、メタン生成の収量は照射に伴って変化することが知られているが[5.7]、その照射量によるメタン生成の収量の変化

の知見を得ることは出来ない。また、Balooch-Olander モデルについては、メタンやアセチレンなどの生成のレートが温度が高くなるにつれて、指数関数的に上昇するが、実際の生成のレートはある温度でピークをもつような温度依存性を示す。

そこで、今までの研究によって得られているメタンの生成反応の知見と 5.1. 1 節で述べた Roth のモデルを基にして、著者は新たな化学スパッタリングのモデルを考えた。

まず、固体中においてメタンの生成による化学スパッタリングが起こる領域について、S.Veprek 等によって報告されている実験結果に注目した。S.Veprek 等は炭素をターゲットにして、最初に 2 MeV の He^+ を炭素に照射し、その後で水素プラズマを放電して、メタン生成の収量 (CH_4/ion) を測定した。Fig. 5.3 にその実験結果を示す[5.4, 5.8]。ここで、実線は照射量が $6 \times 10^{17} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$ と $3 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$ におけるメタンの生成収量。破線は He^+ を照射せずに、水素プラズマを放電のみの測定値。

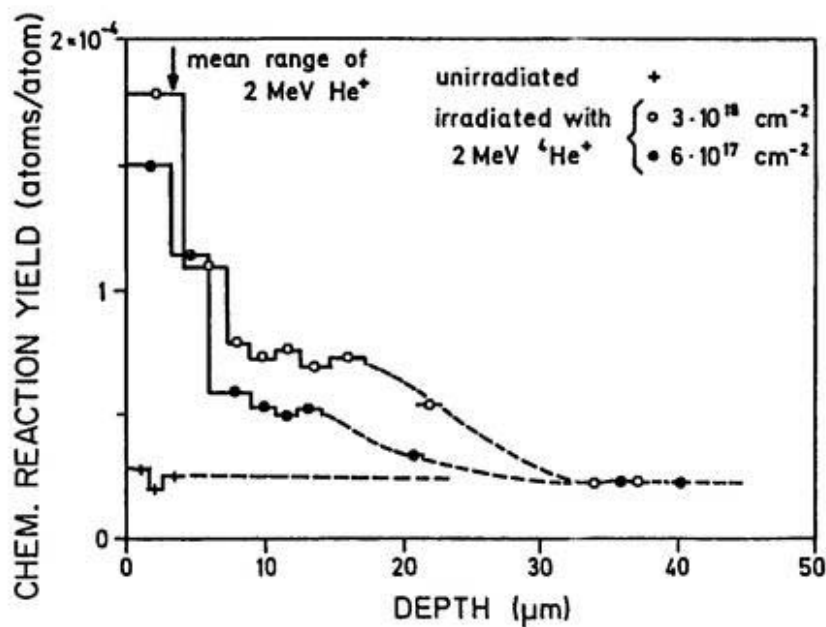


Fig. 5.3 Chemical reaction yield (experiment)

Fig. 5.3 より、2 MeV の He^+ の平均の打ち込み深さ (Range) 程度まではメタ

ン生成の収量は一定値を示しているが、Range より深いところではメタン生成の収量が急激に減少している。これは、 He^+ が Range まで打ち込まれることによって、その領域にある炭素原子同士の結合が切られることが考えられ、その結合が切れた炭素原子は水素原子と化学反応を起こしメタンを生成する。そのため、 He^+ の Range までメタン生成の収量が多くなり、その Range より深い固体内部では、 He^+ によって結合の切れた炭素原子が減少するためにメタン生成の収量が少なくなると考えられる。

次に、炭素中に蓄積される水素の深さ方向の分布については、一般的には炭素の各原子層当たりの水素の飽和濃度は炭素原子と水素原子の組成比 (H/C) が 0.4 程度であると考えられている。ここでは、Fig. 5.4 に Wampler によって報告された 530 eV と 1.5 keV 重水素を炭素に照射した場合の重水素の深さ方向の実験結果を示す[5.9]。ここで、実線は照射量が $1.0 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$ (定常状態) のときの、入射エネルギーが 530 eV と 1500 eV の場合の水素原子の深さ分布。点線 (・) は照射量が $1.0 \times 10^{16} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$ (非定常状態) の水素原子の深さ分布を示し、定常状態 (実線) との分布の形を比較するために、100 倍にスケールアップをしている。

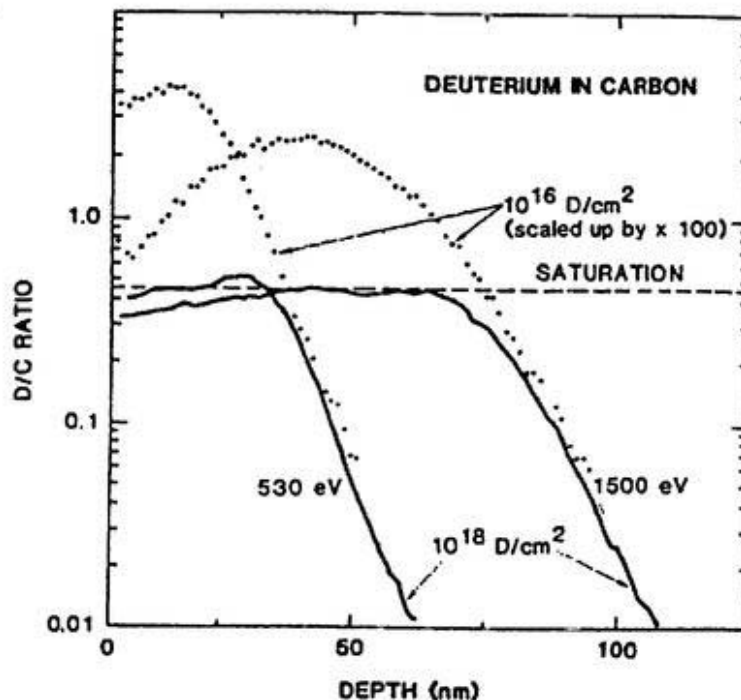


Fig. 5.4 Depth distribution of D in C (experiment).

また、5.3節で述べるが、実験によると照射によるメタン生成のレートは入射エネルギー依存性をもつ[5.7]。Fig. 5.4で示されるように各原子層の水素の飽和濃度は入射エネルギーに依存しないので、RothのモデルやBalooch-Olamderモデルは、メタン生成のレートを表面層の水素の濃度の関数として評価していることを考えると、Fig. 5.7で示されるようなメタン生成の入射エネルギー依存性を評価することはできない。

以上のことを考慮して、著者はメタン生成の収量が炭素中の水素の濃度 $n_H(x,t)$ に比例するとし、メタン生成の温度依存性についてはRothのモデルを参考にして、新たなモデルを考え、ACAT-DIFFUSEコードに取り入れ、解析を進めた。新たなモデルでは、以下の3つのことを仮定する。

- 1) メタンが生成される領域は固体表面から打ち込まれた水素の分布のピークの深さまでとする。
- 2) 水素の炭素中での飽和濃度は各原子層で炭素原子に対する水素原子の比(H/C)は0.4であるとする。
- 3) 各原子層のメタン生成の反応は各原子層の水素の濃度 $n_H(x,t)$ に比例する。

Fig.5.5は固体内に打ち込まれた水素原子の分布を示す。ここで、 $R(E)$ は入射粒子のレンジ、即ち打ち込みの分布のピークの深さで、ACAT-DIFFUSEコードに取り入れた、新しい化学スパッタリングのモデルにおいて、仮定1)で示したメタン生成による化学スパッタリングが起こる領域である。

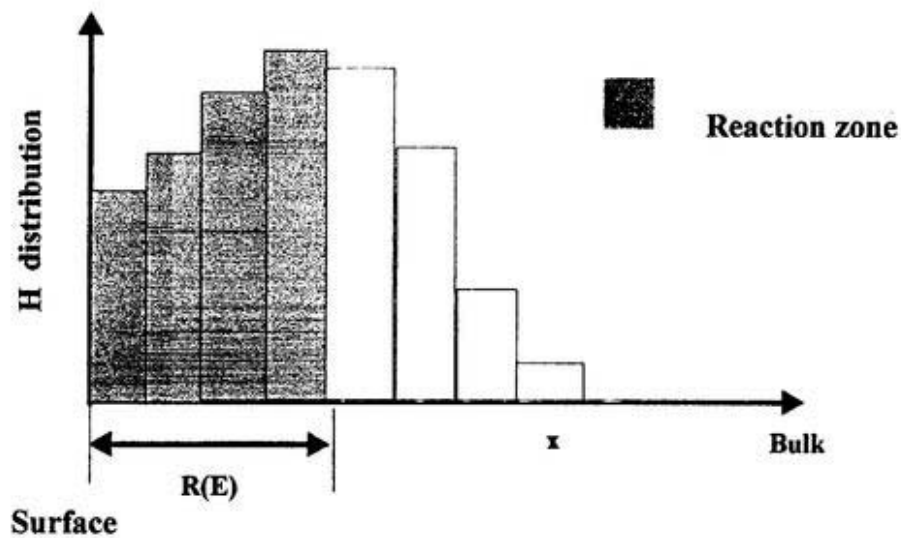


Fig. 5.5 ACAT-DIFFUSE model for chemical sputtering

式 (5.7) はメタン生成の反応率を示し、照射される水素のレンジ $R(E)$ は入射エネルギーの関数になる。

$$R_{CH_4}(E,t,T) = \frac{C \exp\left(-\frac{Q_1}{kT}\right)}{D + E \exp\left(-\frac{Q_2}{kT}\right)} \int_0^{R(E)} n_H(x,t,T) dx \quad (5.7)$$

ここで、 $n_H(x,t,T)$ は深さ x での水素の濃度 (cm^{-2})、 k は Boltzman 定数、 C 、 D 、 E はフィッティングパラメータである。

5.2 炭素材に打ち込まれた水素の深さ方向分布

後に述べる実験と比べる目的で温度 798 K の炭素の標的に 100 eV の水素イオンビームを照射した場合の水素の深さ方向分布の照射量依存性を新たな化学スパッタリングのモデルを取り入れた ACAT-DIFFUSE コードを用いて解析を行

った。その解析結果を Fig. 5.6 に示す。

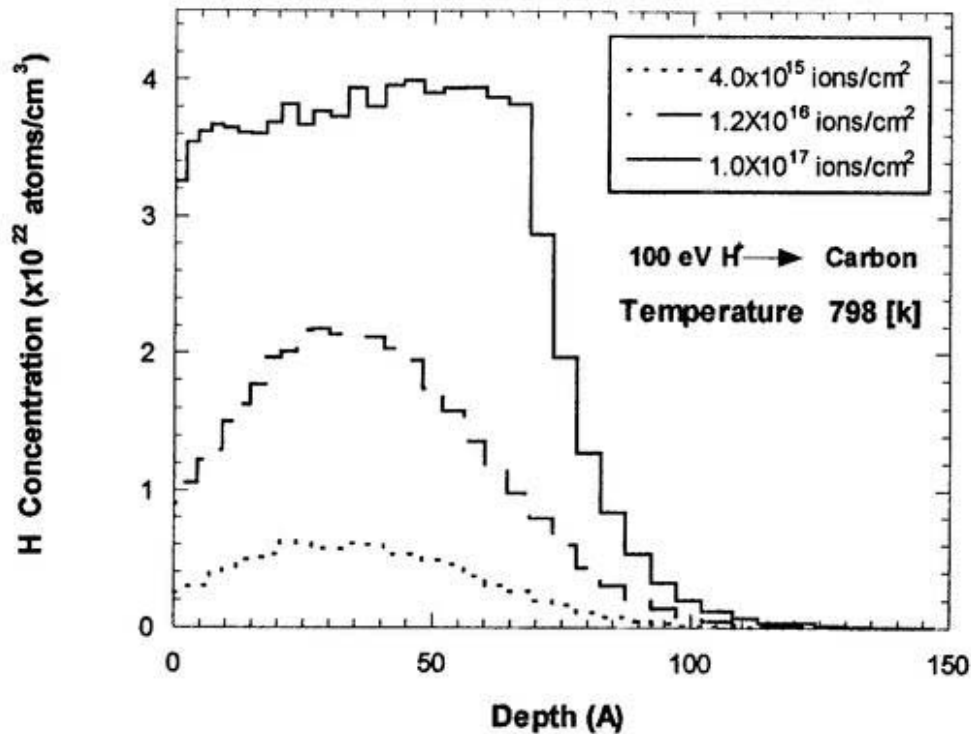


Fig. 5.6 Depth distribution of hydrogen concentration in graphite

Fig. 5.8 より、照射量が 1.0×10^{17} (H^+/cm^2) のとき、ほぼ水素の濃度が定常状態に達していると考えられる。また、炭素中の水素の濃度に上限値があり、Fig. 5.6 に示された Wampler によって報告された実験結果と対応している。入射エネルギーが 100 eV の場合には、シミュレーションによる解析では水素のレンジは 36 Å 程度となる。

5.3 メタン生成の照射量依存性

メタン生成の照射量依存性と入射エネルギー依存性について、R. Yamada 等によって行なわれた実験による報告がある。この実験では入射エネルギーとして 100 eV, 500 eV, 1 keV, 6 keV が選ばれている。Fig. 5.7 にその実験結

果を示す[5.7]。Fig. 5.6 より、どの入射エネルギーの場合も照射が進むにつれてメタン生成の収量が増加していき、ある照射量を超えると、ほぼ一定値をもつようになり定常状態に達する。そして、入射エネルギーが大きいほど定常状態に到達するまで照射時間がかかる。これは入射エネルギーが大きくなるほど、炭素中の水素のレンジが深くなるためであると考えられ、その為定常状態に達するまでには、より多くの照射量が必要になる。

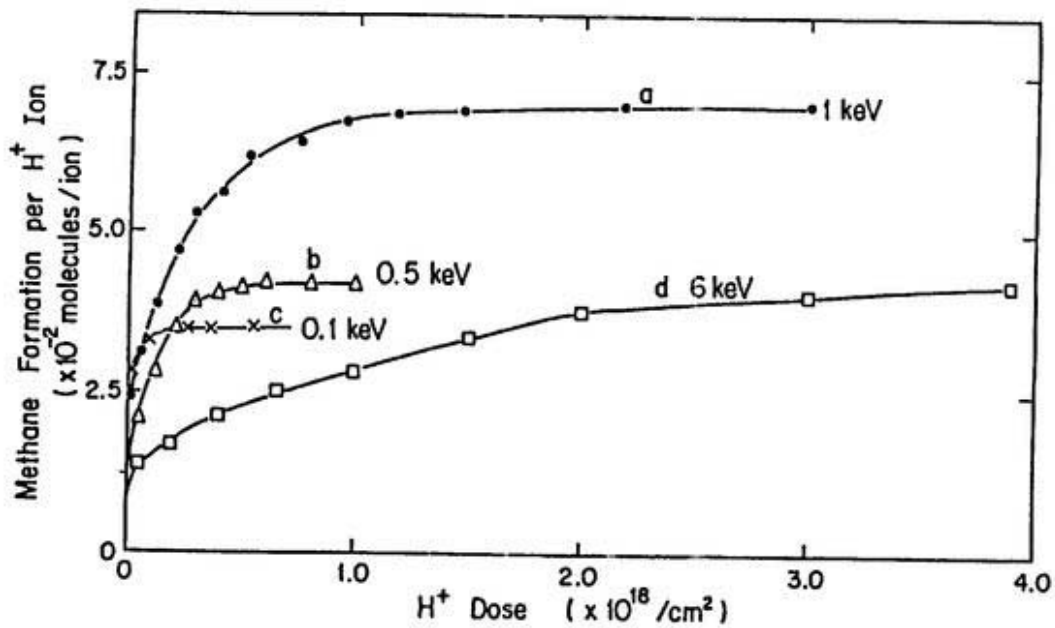


Fig. 5.7 Methane formation (experiment).

次に式 (5.7) のモデルを用いて Fig. 5.7 と同じ条件で ACAT-DIFFUSE コードを用いて解析を行った結果を Fig. 5.8 に示す。

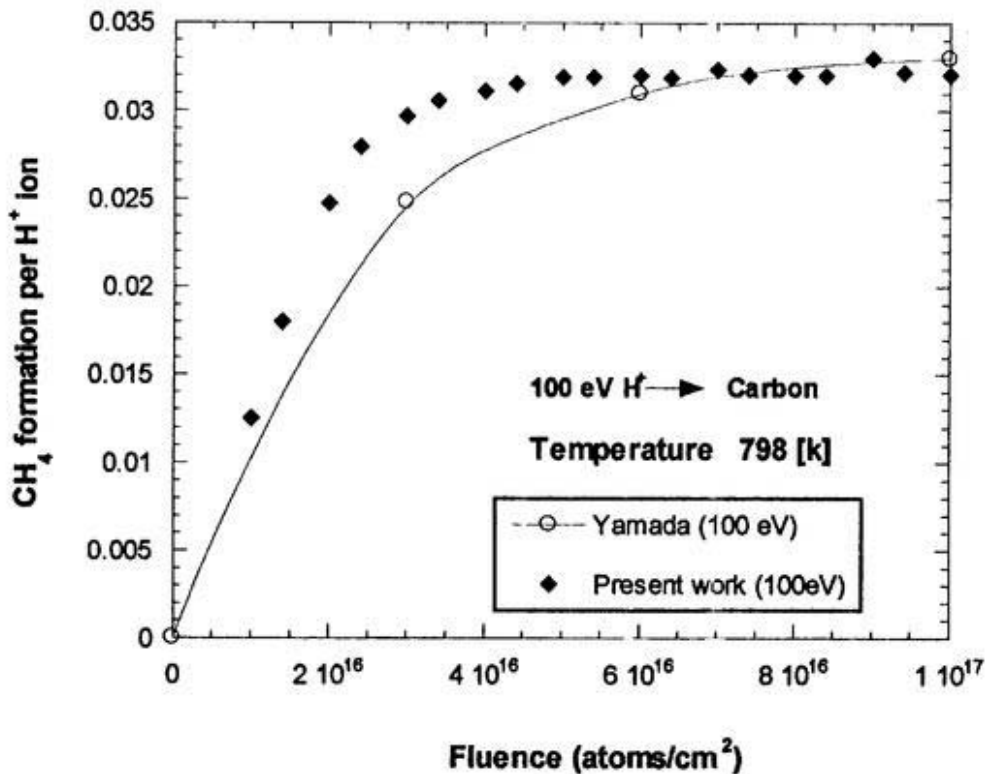


Fig. 5.8 Fluence dependence of CH₄ formation.

Fig. 5.8 より、実験の結果からメタン生成の収量は照射量が 1.0×10^{17} (H⁺/cm²) 程度に到達すると、ほぼ定常状態に達している。ここで、メタン生成を評価する式 (5.7) のフィッティング・パラメータ、C、D、E は実験の定常値に合うように決めた。即ち、 $C=6.0 \times 10^3$ 、 $D=1.0 \times 10^{10}$ 、 $E=0.1$ である。これから、照射量依存性の傾向は ACAT-DIFFUSE コードによる解析で、ある程度再現できることが分かる。Roth のモデルがメタン生成の照射量依存性を評価することが出来ないことと、Balooch-Olander モデルが化学反応の温度依存性を考慮することが出来ないことを考えると、メタン生成の収量のダイナミカルな変化を評価す

る場合は ACAT-DIFFUSE コードに取り入れられている新たに考えられたモデルの方がより適当であると思われる。

5.4 2成分系の実験データの解析

また、これまでは炭素の単原子固体に水素を照射した場合の化学スパッタリングについて述べてきたが、ボロンを含む炭素複合材においても化学スパッタリングが起こることが報告されている。

Fig. 5.9に Y. Hirooka 等によって報告されている[5.10]、ターゲットの温度を 823 K にし、250 eV の水素プラズマを炭素を 80%、ボロンを 20% 含む Boronized Graphite に照射した場合の、固体表面の炭素とボロンの濃度の照射量依存性の実験結果と、この実験と同じ条件で、化学スパッタリングを考慮していない ACAT-DIFFUSE コードを用いて解析を行った結果を示す。

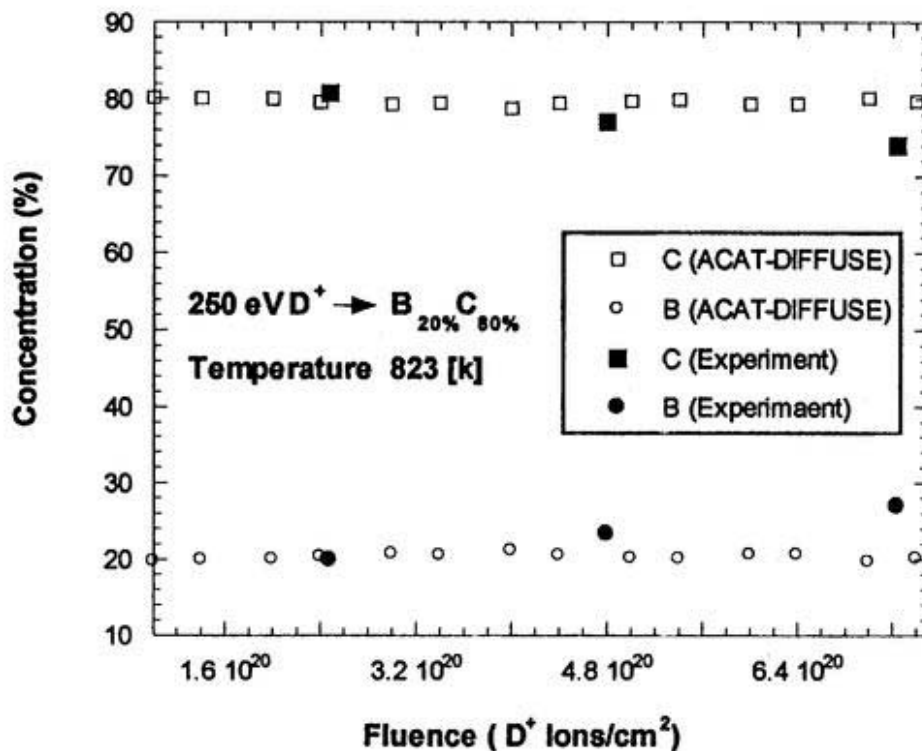


Fig. 5.9 Fluence dependence of B and C concentration at near surface layer

Fig. 5.9 より、実験では照射が進むにしたがって徐々に炭素の濃度が減少していき、相対的にボロンの濃度が高くなっている。しかし、化学スパッタリングを考慮していない ACAT-DIFFUSE コードによる解析では、入射エネルギーが 250 eV の水素を照射した場合、殆ど選択スパッタリングが起きないために固体表面の炭素とボロンの濃度に変化は観られない。

次に、先程と同様にして、実験と同じ条件のもとで、5. 1. 2 節で述べられた新たな化学スパッタリングのモデルを取り入れた ACAT-DIFFUSE コードを用いて解析を行った。その結果を Fig. 5.10 に示す。ここで、Fig.5.10 中の実線と破線は照射前の炭素とボロンの濃度を示す。

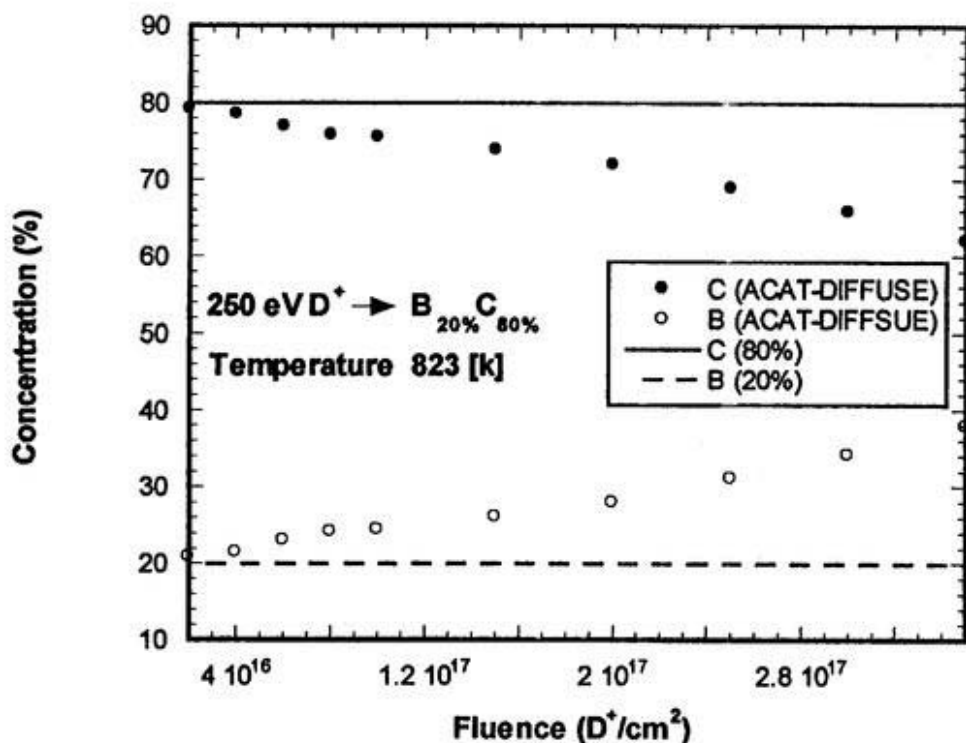


Fig. 5.10 Fluence dependence of B and C concentration at near surface layer

但し、Fig.5.10 ではメタン生成のレートの係数を人工的に大きくしており、また水素の照射量は異なるが、照射が進むにつれて、実験結果と同じように炭素の濃度が減少し、ボロンの濃度が高くなる傾向は再現することができる。こ

ここで、Boronized Graphite の化学スパッタリングにおいて、炭素原子と水素原子の化学反応によるものではなく、ボロン原子と水素原子による化学スパッタリングの可能性として、ジボラン (B_2H_6)、デカボラン ($B_{10}H_{14}$) 等の化合物が考えられるが、Hirooka 等の実験ではそれらの化合物は観測されていない。このボロン原子と水素原子の化学スパッタリングに関しては、データが不足しているために今後さらに詳細な実験が必要である。

第6章 軽イオンによってスパッターされた粒子のエネルギー分布

イオン等のエネルギーをもった入射粒子にスパッターされた二次粒子のエネルギー分布を記述する理論公式としてトンプソンの公式が良く知られており、衝突カスケードに起因するスパッタリングによる二次粒子のエネルギー分布はトンプソンの公式によく従う[6.1-2]。衝突カスケードは入射する粒子が重く、比較的入射エネルギーが高い場合にスパッタリングの主要な機構となる。しかしながら、入射粒子が水素や重水素などのような軽イオンの場合、入射粒子の質量が軽いために衝突によって標的原子に十分な運動エネルギーを付与することが出来ない。そのため、軽イオンによるスパッタリングの主要な機構は衝突カスケードではなく、入射軽イオンが標的原子によって後方散乱されるときに固体表面にあるターゲット原子を叩き出す、はじき出し過程が重要になる。

はじき出し過程については3節で述べられたが、入射粒子の入射角によって、ほぼ2つに分類される。一つは入射角が小さい場合の間接はじき出し過程で、もう一つは入射角が大きい場合の直接はじき出し過程である。直接はじき出し過程と間接はじき出し過程については以下の図に示す。

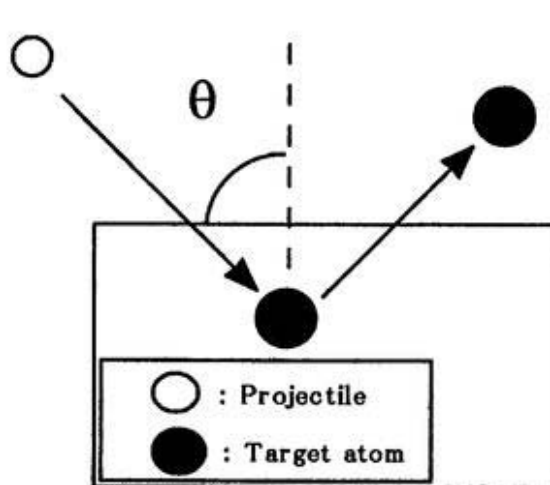


Fig. 6.1 Direct collision process

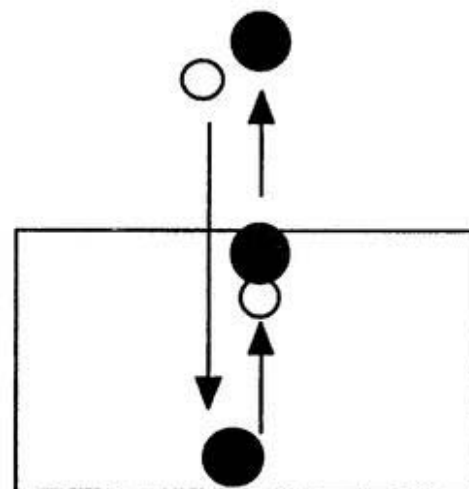


Fig. 6.2 Few collision process

Fig. 6.3 に 100 eV の D^+ をボロンに照射した場合の、スパッターされたボロンのエネルギー分布の ACAT コードによる著者の計算結果とトンプソンの公式(及び拡張されたトンプソンの公式) との比較を示す。

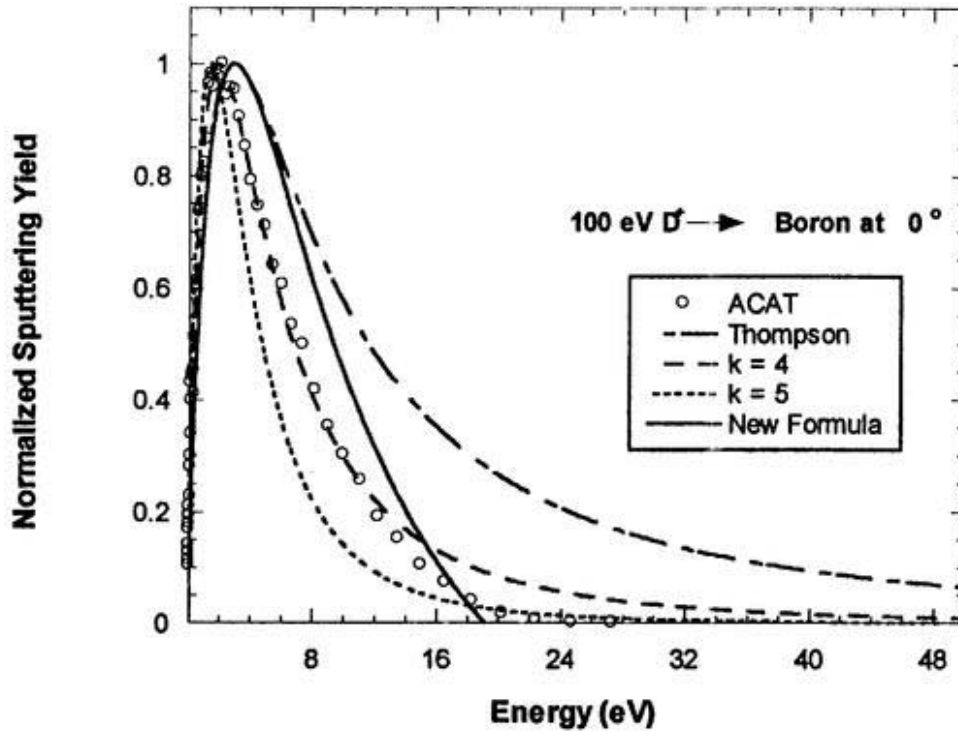


Fig. 6.3 Energy spectra of sputtered B atoms with 100 eV D^+ ion bombardment at normal incidence.

ここで、Fig. 6.3 のエネルギー分布は最大値を 1 に規格化している。また、Fig. 6.3 中の k は式 (6.1) で示される拡張トンプソンの公式のべき乗を意味し、 $k=3$ が元々のトンプソンの公式に相当する。 U_s は表面結合エネルギーである。

$$Y(E)dE \propto \frac{E}{(E + U_s)^k} dE \quad (6.1)$$

Fig. 6.3 より、ACAT による計算結果とトンプソンの公式及び拡張トンプソン

の公式はエネルギー分布の高エネルギー領域で特に違いが観られる。この違いはスパッタリングのメカニズムの違いによるためと考えられる。即ちトンプソンの公式が衝突カスケードを仮定しているのに対して、軽イオンのスパッタリングは、はじき出し過程が主要な過程となるためである。著者は軽イオンのスパッタリングの場合に適用するため、以下の6.2節でファルコーン・シグモンドモデル[6.3]を基にして、軽イオンによるはじき出し過程を考慮したスパッター粒子のエネルギー分布に関する新しい理論式を導いた。

6.1 軽イオン・スパッタリングにおける反跳原子密度

入射エネルギー E_0 、入射角 θ_0 をもった入射粒子が固体表面に照射されたとする。この入射粒子によって固体内の深さ ($x \sim x + \Delta x$) の場所で生み出され、 $(E_1 \sim E_1 + \Delta E_1)$ のエネルギーをもって動き出した反跳原子の平均の個数、即ち反跳原子密度 $F_p(E_0, \mu, E_1, x)$ を輸送方程式より導く (Fig. 6.4 参照)。ここで、 $\mu_0 = \cos\theta_0$ は入射角の方向余弦である。この反跳原子密度は標的原子のスパッタリングに寄与する物理量で、衝突カスケードによる反跳原子密度は Sigmund によって求められている[6.4]。

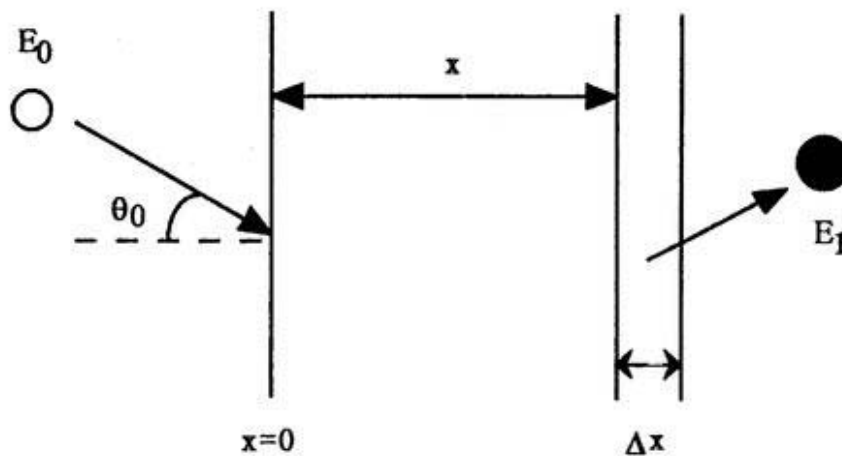


Fig. 6.4 Geometry of sputtering calculation

最初に示した条件を考慮すると、反跳原子密度 $F_p(E_0, \mu, E_1, x)$ に対する輸送方程式は式 (6. 2) で与えられる。

$$\begin{aligned}
 F_p(E_0, \mu, E_1, x) = & N\Delta x \delta(x) \frac{d\sigma(E_0, E_1)}{dE_1} \\
 & + N\Delta x \int d\sigma(E_0, T) \left\{ F_p(E_0 - T, \mu', E_1, x) + F_p(T, \mu'', E_1, x) \right\} \\
 & + \left(1 - N\Delta x \int d\sigma \right) F_p(E_0 - NS_e(E_0)\Delta x, \mu, E_1, x - \mu\Delta x) \quad (6.2)
 \end{aligned}$$

ここで、 E_0 は入射エネルギー、 E_1 は反跳原子のエネルギー、 T は弾性衝突によって標的原子に与えられたエネルギー、 $S_e(E_0)$ は電子的阻止能、 $\sigma(E_0, E_1)$ はエネルギー E_0 の入射粒子が、エネルギー E_1 の反跳原子を生むときの衝突の断面積、 $\sigma(E_0, T)$ はエネルギー E_0 の入射粒子が標的原子にエネルギー T を与えるときの衝突の断面積である。また、 $\delta(x)$ はデルタ関数を表す。

式 (6. 2) の右辺の第一項は表面での一次はじき出し衝突による第一反跳原子がエネルギー $(E_1, \Delta E_1)$ をもつ確率を意味しており、第二項は Δx の間で衝突したもの寄与、第三項は衝突をしない粒子の寄与である。

また、入射粒子が軽イオンであることを考慮し、軽イオンと弾性衝突した標的原子は、反跳原子を生み出すために必要なエネルギーを得ることが出来ないとし、標的原子が生み出す反跳原子密度を $F_p(T, \mu'', E_1, x) = 0$ とおく。式 (6. 2) を Δx が小さいとして展開すると、次式を得る。

$$\begin{aligned}
& - \mu \frac{\partial}{\partial x} F_p(E_0, \mu, E_1, x) + N \delta(x) \frac{d\sigma(E_0, E_1)}{dE_1} \\
& = N \int d\sigma(E_0, T) \left\{ F_R(E_0, \mu, E_1, x) - F_R(E_0 - T, \mu, E_1, x) \right\} \\
& \quad + N S_e(E_0) \frac{\partial}{\partial E_0} F_p(E_0, \mu, E_1, x) \tag{6.3}
\end{aligned}$$

さらに、固体を無限大と仮定して、表面から無限大の深さにわたって反跳原子密度 $F_p(E_0, \mu, E_1, x)$ を積分した量、

$$F_S(E_0, E_1) = \int_0^\infty dx \cdot F_p(E_0, \mu, E_1, x) \tag{6.4}$$

を定義する。式 (6. 4) の満たす方程式は、式 (6. 3) を x について積分した次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
& \int d\sigma(E_0, T) \left\{ F_S(E_0, E_1) - F_S(E_0 - T, E_1) \right\} + S_e(E_0) \frac{\partial}{\partial E_0} F_S(E_0, E_1) \\
& = \frac{d\sigma(E_0, E_1)}{dE_1} \tag{6.5}
\end{aligned}$$

ここで、入射粒子が軽イオンであるために、弾性衝突によって標的原子に十分なエネルギーを付与することができないとして、 $T \ll E_0$ とし $F_S(E_0 - T, E_1)$ を展開すると、式 (6. 5) は、

$$\int d\sigma(E_0, T) \left\{ T \frac{\partial}{\partial E_0} F_S(E_0, E_1) \right\} + S_e(E_0) \frac{\partial}{\partial E_0} F_S(E_0, E_1) \\ = \frac{d\sigma(E_0, E_1)}{dE_1} \quad (6.6)$$

となる。

式(6.6)において、簡単のため、電子的阻止能の項を無視し(この仮定については Appendix 3 参照)、衝突の断面積を Lindhard の m 次のべき乗近似 [6.4-5]、

$$d\sigma(E_0, T) = CE_0^{-m} T^{-1-m} dT \quad (6.7)$$

を用いて $F_S(E_0, E_1)$ を求める。

式(6.6)の $d\sigma(E_0, E_1)$ 及び $d\sigma(E_0, T)$ に対し式(6.7)を用い、軽イオン・スパッタリングのメカニズムを考慮して、標的原子が軽イオンとの弾性衝突によって得られるエネルギーの最大値を T_{\max} とすると、

$$\frac{d}{dE_0} F_S(E_0, E_1) \cdot \int_0^{T_{\max}} T^{-m} dT = E_1^{-1-m} \quad (6.8)$$

となり、

$$F_S(E_0, E_1) = \frac{(1-m)}{T_{\max}^{1-m}} \cdot \frac{1}{E_1^{1+m}} \int_0^{E_0} dE_0 \\ = \frac{(1-m)}{E_1^{1+m}} \cdot \frac{T_{\max}^m}{\gamma} \quad (6.9)$$

を得る。ここで、

$$E_0 = \frac{T_{\max}}{\gamma}$$

とした。 T_{\max} は弾性衝突において反跳原子に移行される最大のエネルギーを意味する。

従って、式 (6. 9) が軽イオンによるスパッタリングの反跳原子密度を与える式である。

6.2 軽イオン・スパッタリングの微分スパッタリング収量

次に、6. 1 節で求めた軽イオンによる反跳原子密度を使い、ファルコーン・シグモンド モデル (Fig. 6.5 参照) を用いて微分スパッタリング収量を求める。

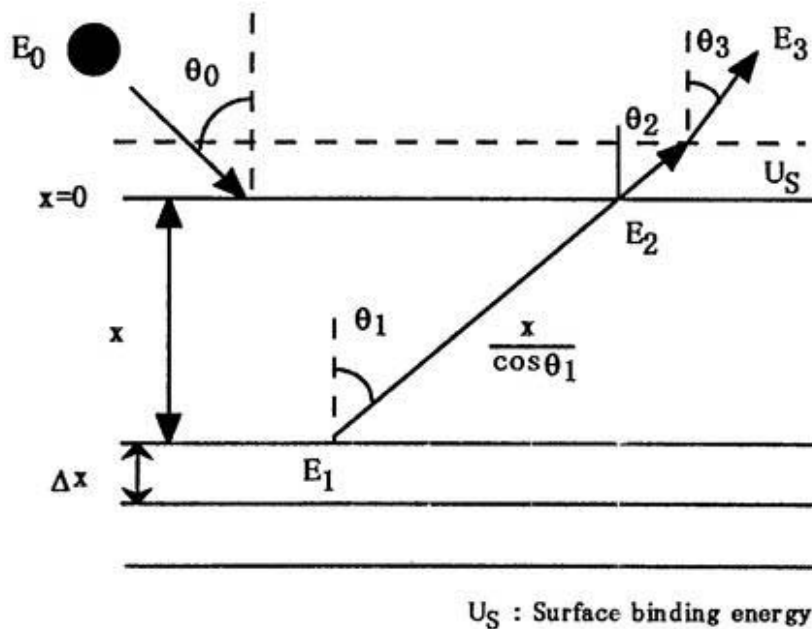


Fig. 6.5 Falcone-Sigmund model

ファルコーン・シグモンド モデルでは、固体内を粒子が直線運動すると仮定し、そのときのエネルギー損失を、ベキ乗近似を用い次式で与える。

$$\frac{dE}{dR} = -AE^s \quad , \quad (s = 1 - 2m) \quad (6.10)$$

また、Aは

$$A = \frac{1}{1-m} C \gamma^{1-m}$$

で与えられる。固体内を運動する粒子のエネルギー損失が式(6.10)に従うとすると、Fig. 6.5に示されるように、エネルギー E_1 、深さ x 、角度 θ_1 で動き始めた粒子が、表面に到達したときのエネルギーを E_2 とすると、 E_2 は

$$E_2 = f(E_1, \mu_1, x) = E_1 \left(1 - \frac{x}{R_0 \cos \theta_1} \right)^{\frac{1}{1-s}} \quad (6.11)$$

で与えられる。

ここで、 R_0 は反跳原子のエネルギーが0となるまでの距離で、式(6.10)のエネルギー損失の式において、

$$\int_{E_0}^0 E^{-s} dE = -A \int_0^{R_0} dR$$

より、

$$R_0 = \frac{E_0^{1-s}}{A(1-s)}$$

で与えられる。

また、エネルギー E_2 、角度 μ_2 ($\mu_2 = \mu_1$)をもって表面に到達する粒子の総数 $J(E_2, \mu_2)$ は、

$$J(E_2, \mu_2) dE_2 d\mu_2 = dE_2 d\mu_2 \int_{E_2}^{T_{\max}} dE_1 \int_0^{\infty} dx F_S(E_0, E_1) \cdot \delta(E_1 - E_2) \quad (6.12)$$

で与えられる。ここで、 E_2 は式(6.11)を通じて、深さ x の関数である。

ここで、式(6.12)は軽スパッタリングのメカニズムを考慮したために、軽イオンによって固体内に生み出された反跳原子のエネルギー E_1 に上限値 T_{\max} を設けたが、トンプソンの公式は軽イオン・スパッタリングの反跳原子密度 $F_S(E_0, E_1)$ の代わりに、衝突カスケードによって生み出された反跳原子密度を用い、反跳原子のエネルギー E_1 の取り得る領域を $E_2 \sim \infty$ とすると導かれる。

式(6.11)より、

$$\begin{aligned} \delta(E_1 - E_2) &= \delta(E_1 - f(E_1, \mu_1, x)) \\ &= (s-1) E_1^{s-1} E_2^{-s} R_0 \cos \theta_1 \delta(x - x_1) \end{aligned} \quad (6.13)$$

ここで、

$$x_1 = R_0 \cos \theta_0 \left\{ 1 - \left(\frac{E_1}{E_0} \right)^{1-s} \right\}$$

であり (Appendix 5 参照)、式(6.13)を式(6.12)に代入し、 F_S として式(6.9)を用い、 $\cos \theta_1 = \cos \theta_2$ とすると、

$$J(E_2, \mu_2) dE_2 d\mu_2 = dE_2 d\mu_2 (1 - m) \frac{T_{\max}^m}{\gamma} \frac{1}{\frac{dE_2}{dR}} \int_{E_2}^{r_{\max}} \frac{dE_1}{E_1^{1+m}} \quad (6.14)$$

となる。ここで、式 (6. 10) より、

$$A = E_2^{-s} \frac{dE_2}{dR}$$

とした。

さらに、低エネルギーでは $m=0$ と仮定すると $s=1$ となり、

$$J(E_2, \mu_2) dE_2 d\mu_2 = dE_2 d\mu_2 \frac{\cos \theta_2}{\gamma} \frac{1}{\frac{dE_2}{dR}} \ln \frac{T_{\max}}{E_2} \quad (6.15)$$

が得られる。

従って、固体内に進入してきた軽イオンによって生み出された、反跳原子のうち固体表面にエネルギー E_2 をもって到達した総数は式 (6. 15) で与えられる。

そして、表面に到達した粒子のうち表面結合エネルギーに打ち勝ったものだけが真空中に放出されるとし、表面結合エネルギーとして平板状のポテンシャルを考えると、以下の条件を満たす場合にスパッタリングが起こる。

$$E_2 - U_s = E_3 \geq 0$$

$$E_2 \cos^2 \theta_2 - U_s = E_3 \cos^2 \theta_3 \geq 0 \quad (6.16)$$

ここで、 E_3 はスパッターされた粒子のエネルギー、 θ_3 は標的原子が真空中に放出される角度。 U_s は表面結合エネルギーである。

よって、式(6.15)で得られる表面に到達した粒子のうち、式(6.16)を満たすものがスパッター粒子となり、スパッタリング収量 Y が得られる。

式(6.16)の関係式を用いると、式(6.15)は、

$$Y(E_3, \mu_3) dE_3 d\mu_3 = \frac{1}{\gamma A (E_3 + U_s)^2} \ln \frac{T_{\max}}{(E_3 + U_s)} \cos \theta_3 dE_3 d\mu_3 \quad (6.17)$$

となる。

従って、式(6.17)が軽イオンの微分スパッタリング収量を表す。ここで、式(6.17)において、微分スパッタリング収量のエネルギー依存性に関する部分を抜き出すと、

$$Y(E_3) dE_3 \propto \frac{E_3}{(E_3 + U_s)^2} \ln \frac{T_{\max}}{(E_3 + U_s)} dE_3 \quad (6.18)$$

となる。

式(6.18)が軽イオンのスパッタリング機構を考慮した、スパッター粒子のエネルギー分布を示す。

3.2節で、100 eVの D^+ をボロンに照射した場合の、スパッターされたボロンのエネルギー分布がトンプソンの公式に従わないことを示した。Fig. 6.6に3.2節のFig. 3.に示されたものに、新たに導かれた式(6.18)を加えた

結果を示す。

Fig. 6.6 より、ACAT コードによって計算されたボロンのエネルギー分布は、トンプソンの公式に比べて、式 (6.18) によく一致している。また、Fig.6.7., Fig.6.8 に、それぞれ 100 eV の D^+ をベリリウムに、500 eV の D^+ を炭素に照射した場合の、スパッターされた粒子のエネルギー分布の ACAT コードによる計算結果を示す。ここで、炭素のスパッタリングには重水素の照射による化学スパッタリングは含まれていない。どの場合も、新たに導かれた理論式の方が、軽イオンによってスパッターされた粒子のエネルギー分布の特性をより良く反映していると考えられる。

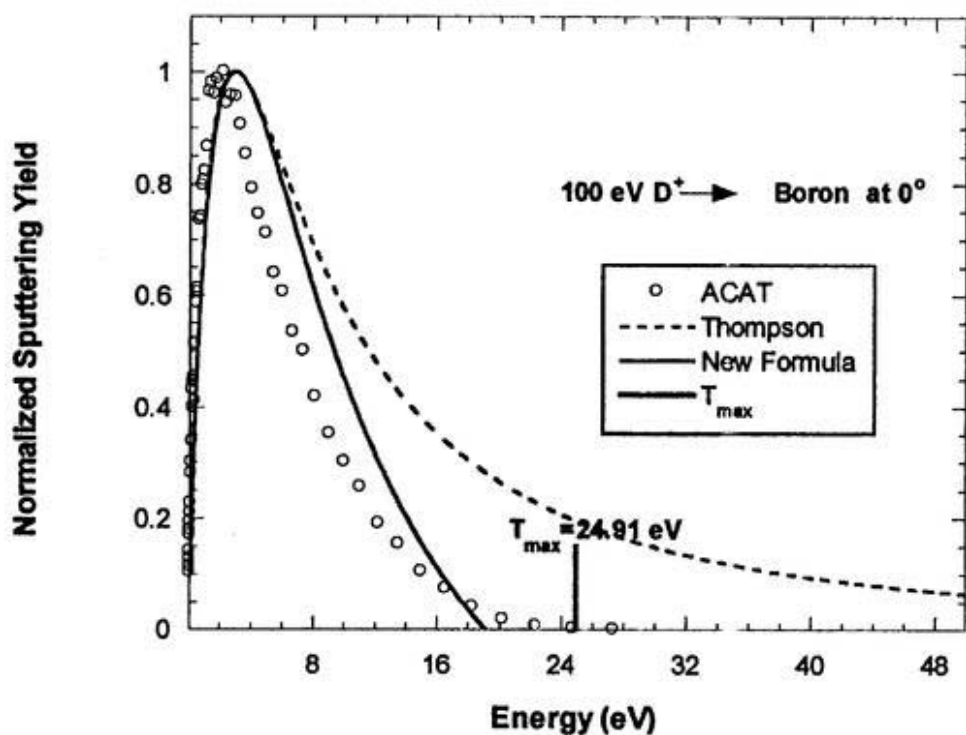


Fig. 6.6 Energy spectrum of sputtered B atom from Boron target with 100 eV D^+ ion bombardment at normal incidence.

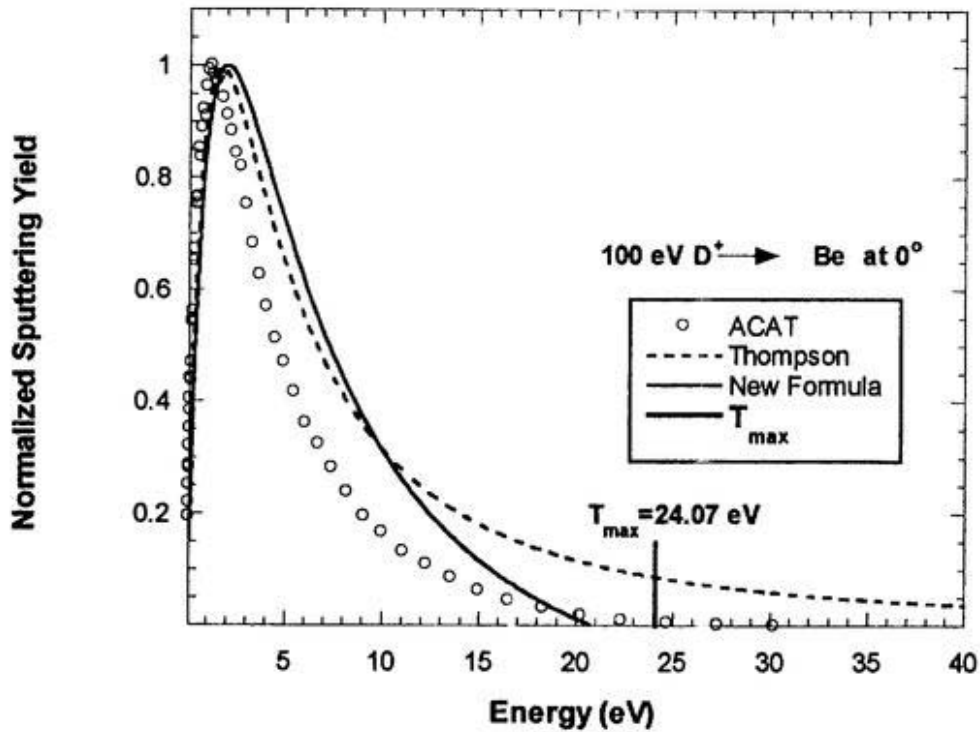


Fig. 6.7 Energy spectrum of sputtered Be atom from Be target with 100 eV D^+ ion bombardment at normal incidence.

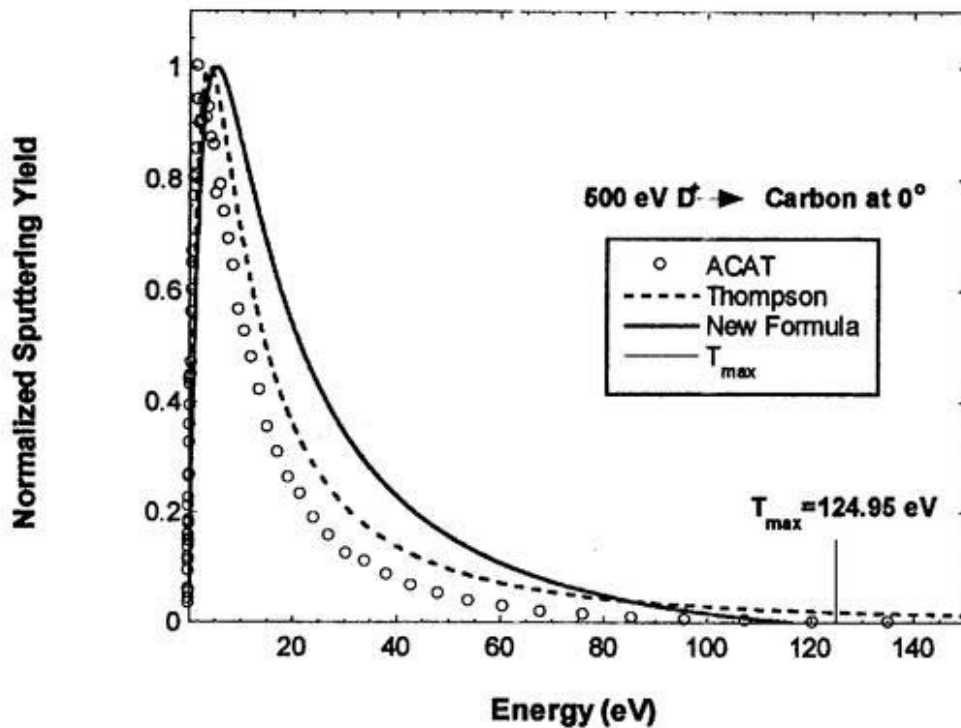


Fig. 6.8 Energy spectrum of sputtered C atom from Carbon target with 500 eV D^+ ion bombardment at normal incidence.

ここで、Fig. 6.6, Fig. 6.7, Fig. 6.8 の $T_{\max} [= \gamma(1-\gamma)E]$ の値を Table 6.1 に示す。

Table 6.1 Value of T_{\max} in the three cases

	γ	$\gamma(1-\gamma)$	$T_{\max} = \gamma(1-\gamma)E$ (eV)
100 eV $D^+ \rightarrow B$	0.5295	0.2491	24.91
100 eV $D^+ \rightarrow Be$	0.5964	0.2407	24.07
500 eV $D^+ \rightarrow C$	0.4919	0.2499	124.95

Table 6.1 に示される T_{\max} の値は、それぞれの ACAT コードを用いた解析で得られたエネルギー分布の高エネルギー側の端の値に、近い値をとっていることが分かる。

これまでは ACAT コードによる計算結果と比較してきたが、Fig. 6.9, 6.10 では軽イオンによってスパッターされた粒子のエネルギー分布の実験結果と式 (6.18) との比較を行う。それぞれ、Fig. 6.9 は 100 eV の He^+ を Ti に垂直に照射した場合、Fig. 6.10 は 200 eV の H^+ を Ti に垂直に照射した場合の実験結果である[6.6]。ここで、Fig. 6.9, 6.10 の、どのエネルギー分布も最大値が 1 になるように規格化した。

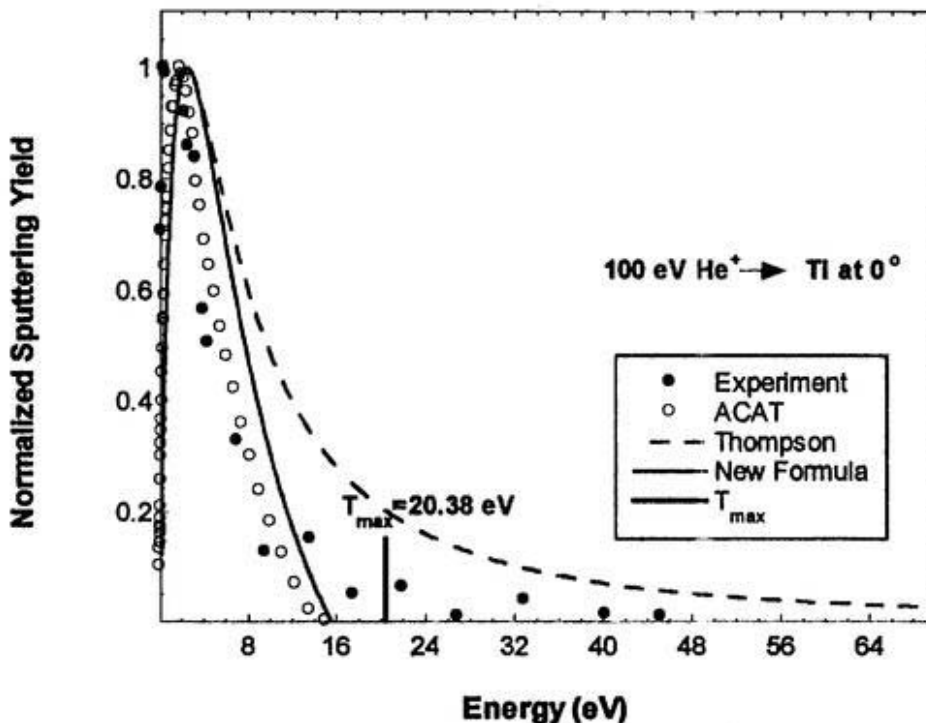


Fig. 6.9 Energy spectrum of sputtered Ti atom from Ti target with 100 eV He^+ ion bombardment at normal incidence.

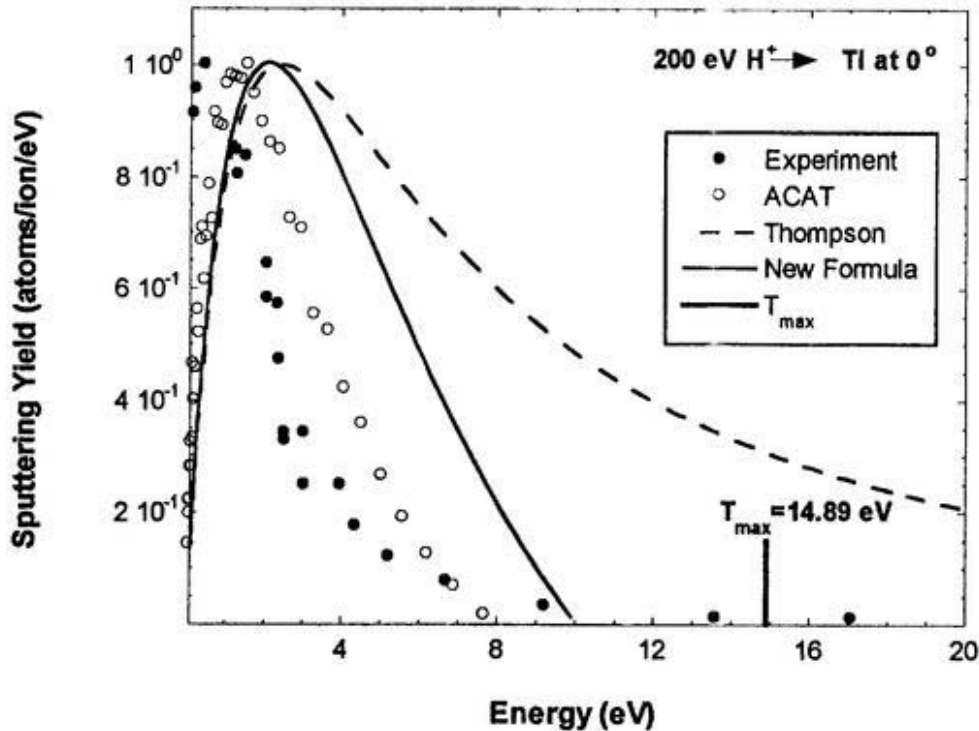


Fig. 6.10 Energy spectrum of sputtered Ti atom from Ti target with 200 eV H^+ ion bombardment at normal incidence.

Fig. 6.9、Fig.6.10 のどちらの場合においても、新たに導かれた理論式の方がトンプソンの公式より、測定された2次粒子のエネルギー分布の傾向を反映している。また、特に Fig. 6.10 において、新たな理論式の分布や ACAT コードによる解析によって得られた分布が観測された分布に対して高エネルギー側にシフトしている。 H^+ をTiに照射した場合、Tiの固体中に水素が蓄積されるため、その結果として、 H^+ を照射されたTiの表面結合エネルギーが、純粋なTiの表面結合エネルギーより弱くなることが知られている[6.7]。この効果のために、Fig. 6.10で測定された2次粒子のエネルギー分布が、純粋なTiのエネルギー分布より低エネルギー側にシフトして、見かけ上、新たな理論式の分布や ACAT コードのエネルギー分布が高エネルギー側にシフトしている可能性が考えられる。しかし、現在までのところ、数百 eV 以下の低エネルギーの軽イオン・ス

パッタリングによる2次粒子のエネルギー分布の測定の報告が少ないため、新たに導かれた理論式に関して実験との十分な比較がなされていない。今後さらなる検討が必要である。

第7章 結論

この研究は、核融合研究において重要と考えられる軽イオンのスパッタリングのダイナミカル・シミュレーションを中心に、理論及びシミュレーションによる解析を行ったものである。この研究から新しく明らかになった点は次の通りである。

[1] 軽イオンによる複合材のスパッタリング

軽イオンによる B_4C スパッタリングを、ダイナミカル・シミュレーション・コード ACAT-DIFFUSE を用いて解析した。解析条件は、ターゲットである B_4C の温度を室温 (300 K) とし、入射粒子に重水 (D) を用い、入射エネルギーを 50eV, 80eV, 200eV とした。また、室温では化学スパッタリングによる表面の損耗は考慮せず、構成原子のスパッタリング及びそれに伴って起こる表面の損耗は、物理スパッタリングのみによって引き起こされるとした。固体中の粒子の拡散は、室温では拡散粒子は格子間位置 (interstitial) を介して拡散するモデルを採用した。

そして、 B_4C のスパッタリングにおいては、表面結合エネルギーがボロンの方が弱いために、照射によってボロンが選択的にスパッタリングされ、ボロンの表面濃度が減少することが考えられる。この照射による B_4C 表面組成比変化に関する解析も行った。その結果次の結論が得られた。

- 1) 軽イオンによるスパッタリングにおいては、入射エネルギーが小さいほど、しきい値の効果のために選択スパッタリングが強くなり定常状態の表面組成比は照射前と異なってくる。
- 2) 入射粒子が垂直に照射される方が、斜入射の場合に比べて拡散の効果が

大きいために、定常状態での表面組成比変化は小さくなる。

[2] 水素による高温での炭素材のスputタリング

ACAT-DIFFUSE コードを用いた化学スputタリングの解析において、解析を行った温度 (798 K) ではメタン (CH_4) 生成による炭素の化学スputタリングのみを考慮し、固体内で化学スputタリングが起こる領域 (Reaction Zone) という考えを導入した。

そして、ACAT-DIFFUSE コードに式 (5. 1 1) で示されるような、今回新たに考えられたメタン生成のモデルを取り入れた結果、実験で観測される、水素による炭素材の化学スputタリングの照射量依存性及び入射エネルギー依存性のある程度再現することができた。

また、炭素材中の水素原子の飽和蓄積量は 0.4(H/C)程度であることが実験測定によって示されており、もし、化学スputタリングが表面第1層のみで起こっているとすると、温度が同じであれば、化学スputタリングの収量は入射エネルギー依存性を持たないことが考えられる。しかしながら、実験による測定では、温度が同じ条件においても、入射エネルギー依存性を示す。このことから、化学スputタリングが表面第1層のみで起こっていないことが類推される。

[3] 軽イオンによってスputタされた粒子のエネルギー分布

ダイナミカル・シミュレーションとは別に、不純物輸送解析で重要となるスputタ粒子のエネルギー分布についての理論解析を行った。

二次粒子のエネルギー分布を記述する公式としてよく知られている、トンプソンの公式に従わない軽イオンによってスputタされた粒子のエネルギー分布を、軽イオン・スputタリングのメカニズムを考慮した反跳原子密度を用いて、トンプソンの公式に代わる新たな理論式を導いた。ここで、軽イオン・スputタリングにおいて、放出される二次粒子のエネルギーのしきい値を、はじ

き出し過程での標的原子へのエネルギー移行の最大値に等しいとした。

この新たな理論式について、第6章で ACAT コードの解析と実験の測定値に対して、それぞれ比較を行った結果、軽イオン・スパッタリングの二次粒子のエネルギー分布に関してトンプソンの公式に比べて良い一致を得た。

Appendix 1

第3章の直接はじき出し過程に関する、式(3.1)、(3.2)、(3.3)、(3.4)の導出を行う。

まず、直接はじき出し過程が起こる条件について考える (Fig. A1.1 参照)。

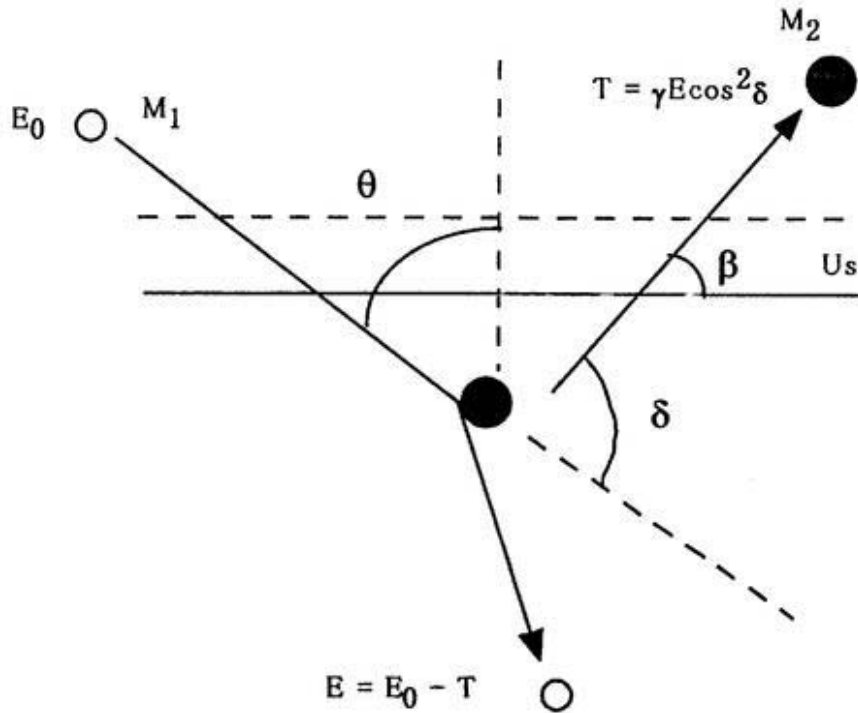


Fig. A1.1 Direct collision process

ここで、 E_0 は入射エネルギー、 T は反跳エネルギー、 M_1 は入射粒子の質量、 M_2 は標的原子の質量、 θ は入射角、 δ は反跳角、 β は粒子の運動方向と表面のなす角、 U_s は表面結合エネルギーで、表面に対して垂直な表面ポテンシャルを仮定している。

直接はじき出し過程によるスパッタリングが起こるためには、以下の条件を満たさなければならない。

まず、標的原子が入射エネルギー E_0 をもった粒子と弾性衝突したとき、エネルギー T 、反跳角 δ ではじき出されたとすると、標的原子の速度 v は、

$$v = \sqrt{\frac{2T}{M_2}} \quad (A1.1)$$

で与えられる。

標的原子の垂直方向の速度成分を v_{\perp} とすると、

$$v_{\perp} = v \sin \beta \quad (A1.2)$$

となる。

粒子のもつエネルギーが、表面結合エネルギーより大きい場合に、スパッタリングが起こるとすると、この条件を満たすためには以下の関係式を満たさなければならない。

$$T \cdot \sin^2 \beta = \frac{1}{2} M_2 v_{\perp}^2 \geq U_s \quad (A1.3)$$

ここで、 $\beta = \theta + \delta - \pi/2$ であるので、式 (A1.3) は、

$$T \cdot \cos^2(\theta + \delta) \geq U_s \quad (A1.4)$$

となる。

さらに、 $T = \gamma E_0 \cos^2 \delta$ より、

$$\cos^2 \delta \cdot \cos^2(\theta + \delta) \geq q^2 \quad (A1.5)$$

となる。ここで、 $q=(U_s/\gamma E_0)^{1/2}$ とし、 γ は弾性衝突のエネルギー移行因子で、 $\gamma=4 M_1 M_2/(M_1+M_2)^2$ である。

従って、式 (A1. 5) は直接はじき出し過程により、反跳原子がスパッタ一されときの、反跳角 δ の許される範囲を与える条件式である。

そして、式 (A1. 5) から入射角 θ と反跳角 δ の関係を導くと、

$$\cos\delta \cdot \cos(\theta + \delta) \geq q \quad (A1.6)$$

$$\cos\delta \cdot \cos(\theta + \delta) \leq -q \quad (A1.7)$$

以下の関係式を用いると、

$$2\cos A \cdot \cos B = \cos(A + B) + \cos(A - B)$$

式 (A1. 6) より、

$$\cos(\theta + 2\delta - \pi) \leq \cos\theta - 2q \quad (A1.8)$$

式 (A1. 7) より、

$$\cos(\theta + 2\delta - \pi) \geq \cos\theta + 2q \quad (A1.9)$$

が導かれる。

ここで、反跳角 δ の取り得る範囲は Fig. A1.1 より、

$$\frac{\pi}{2} - \theta \leq \delta \leq \frac{\pi}{2} \quad (A1.10)$$

であるので、式 (A1. 8)、式 (A1. 9) の $(\theta + 2\delta - \pi)$ の取り得る範囲は、

$$-\theta \leq \theta + 2\delta - \pi \leq \theta \quad (A1.11)$$

となる。

式 (A1. 8)、式 (A1. 9) の不等式を、

$$-\theta \leq \theta + 2\delta - \pi \leq 0 \quad (A1.12)$$

$$0 \leq \theta + 2\delta - \pi \leq \theta \quad (A1.13)$$

上式の条件で解くと、

式 (A1. 9) より、

$$\delta \geq \delta_1 = \frac{\pi - \theta - \cos^{-1}(\cos \theta + 2q)}{2} \quad (A1.14)$$

$$\delta \leq \delta_2 = \frac{\pi - \theta + \cos^{-1}(\cos \theta + 2q)}{2} \quad (A1.15)$$

式 (A1. 8) より、

$$\delta \geq \delta_3 = \frac{\pi - \theta - \cos^{-1}(\cos \theta - 2q)}{2} \quad (A1.16)$$

$$\delta \leq \delta_4 = \frac{\pi - \theta + \cos^{-1}(\cos \theta - 2q)}{2} \quad (A1.17)$$

が導かれる。

さらに、以下の関係式を用いると、

$$\cos^{-1}(\cos \theta - 2q) \geq \theta$$

$$\cos^{-1}(\cos \theta + 2q) \leq \theta$$

式 (A1. 14)、式 (A1. 15)、式 (A1. 16)、式 (A1. 17) の関係式の中で、式 (A1. 10) を満たすものは、式 (A1. 14)、式 (A1. 15) である。

従って、直接はじき出しが起こる反跳角 δ の範囲は、

$$\delta_1 \leq \delta \leq \delta_2 \quad (A1.18)$$

で与えられる。

Appendix 2

Appendix 2 では、固体内で衝突回数が多いほど、スパッターされた粒子のエネルギーが大きくなるという、一見奇妙な結果になることを証明し、式(4.8)の導出も行う。

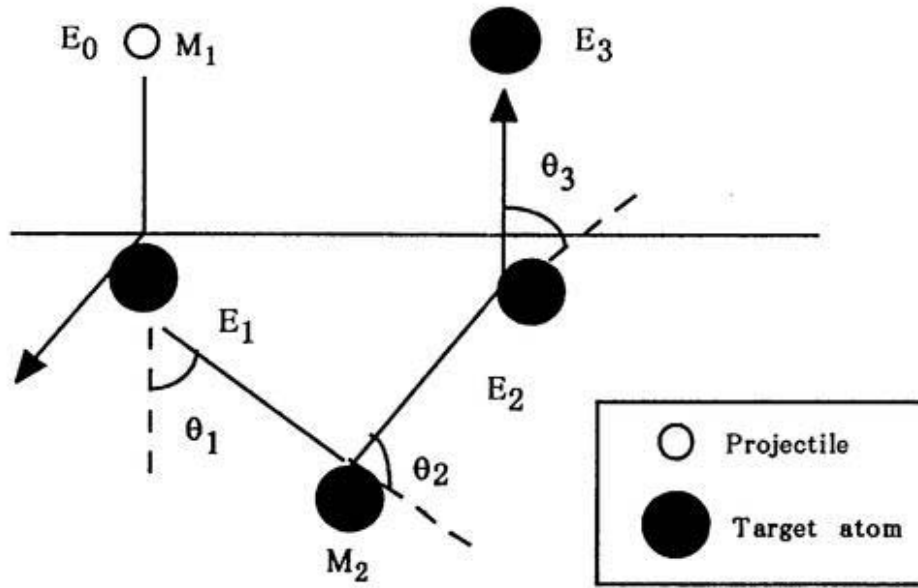


Fig. A2.1 Few collision process

Fig. A2.1 で示される E_3 のエネルギーを求める。ここで、 E_0 は入射エネルギー、 M_1 は入射粒子の質量、 M_2 は標的原子の質量である。粒子間の衝突は弾性衝突のみを考える。

まず、 E_1 は次式で与えられる。

$$E_1 = \gamma_1 E_0 \sin^2 \frac{\phi_1}{2} \tag{A2.1}$$

ここで、 ϕ_1 は θ_1 に対応する重心系の散乱角で、 γ_1 は入射粒子と標的原子との弾

性衝突におけるエネルギー移行因子で、

$$\gamma_1 = \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2} \quad (A2.2)$$

で与えられる。

さらに、 E_2 、 E_3 を求めると、

$$E_2 = \left(1 - \gamma_T \sin^2 \frac{\phi_2}{2}\right) \cdot \gamma_1 E_0 \sin^2 \frac{\phi_1}{2} \quad (A2.3)$$

$$E_3 = \left(1 - \gamma_T \sin^2 \frac{\phi_2}{2}\right) \cdot \left(1 - \gamma_T \sin^2 \frac{\phi_3}{2}\right) \cdot \gamma_1 \sin^2 \frac{\phi_1}{2} E_0 \quad (A2.4)$$

ここで、 ϕ_2 、 ϕ_3 は重心系の散乱角で、 γ_T は構成原子同士の弾性衝突におけるエネルギー移行因子で $\gamma_T=1$ である。

ここで、粒子が非結晶（アモルファス）の中を運動すると仮定すると、粒子が等角度散乱する場合が最もエネルギーの損失が少なくなり、最もスパッタリングに寄与する衝突連鎖であると考えられる（Appendix 6 参照）。

固体内での衝突連鎖を等角度散乱と仮定すると、式（A2.4）は3回の衝突で固体原子を垂直に放出しているので、実験室系の角度は $\theta_1=\theta_2=\theta_3=60^\circ$ となる。

さらに、Fig. A2.1のメカニズムにおいて、固体内でn回の等角散乱した後、固体表面からスパッターされた粒子のエネルギー E_n は次式で表される。

$$E_n = \left(1 - \gamma_T \sin^2 \frac{\phi_n}{2}\right)^{n-1} \cdot \gamma_1 \sin^2 \frac{\phi_1}{2} \cdot E_0 \quad (A2.5)$$

ここで、 ϕ_1 は入射粒子と標的原子との衝突後の重心系の散乱角、 ϕ_n は固体内の等角度散乱における重心系の散乱角で、 n 回の等角散乱における実験室系の散乱角は $\theta = \pi/n$ である。

また、実験室系の散乱角 θ と重心系の散乱角 ϕ との関係式、

$$\tan \theta = \frac{\sin \phi}{\mu + \cos \phi}$$

を用いて、式 (A2. 5) をから、 n 回の等角散乱によって放出された粒子のエネルギーを導くことができる。ここで、 $\mu = M_1/M_2$ である。

Fig. A2.3 に 320 eV の D^+ を炭素に垂直に照射した場合の式 (A2. 5) から得られた結果を示す。

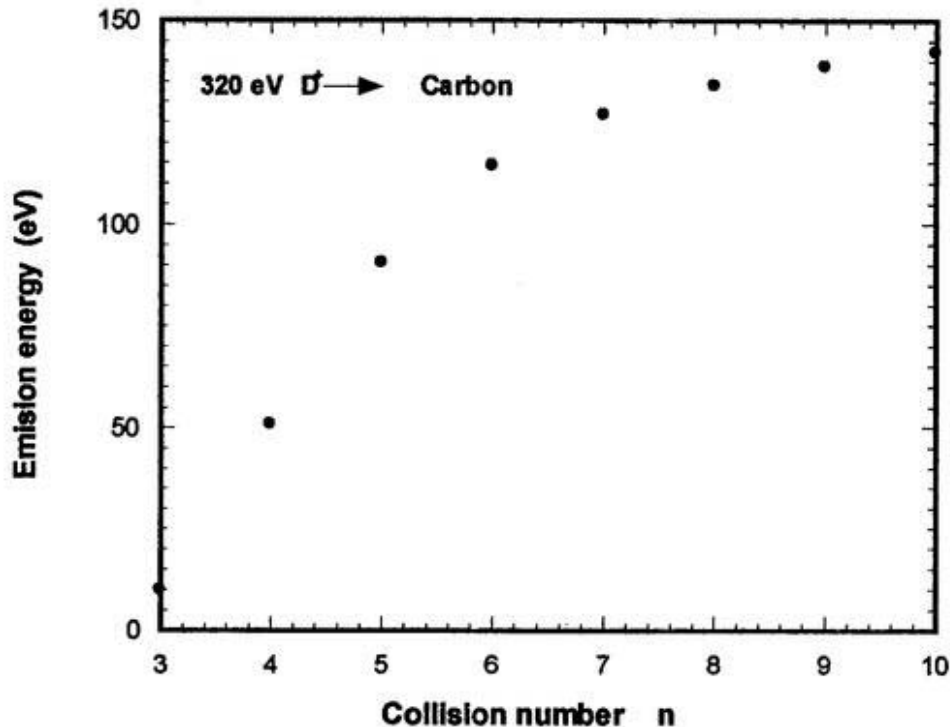


Fig. A2.3 Collision number dependence of emission energy

Fig.A2.3 より、等角散乱の回数が多い方が、Fig. A2.1 のようなメカニズムでスパッタリングされる粒子のエネルギーは大きくなる。これは散乱回数が多くなると、散乱角もそれに伴って小さくなり、そのため一回の衝突で相手に与えることのできるエネルギーが小さくなるためである。

従って、Fig. A2.1 のような等角度散乱を考えた場合、衝突の回数は $n=3$ が最も等角度散乱でエネルギーを損失し、エネルギーの低いスパッター粒子を生み出すメカニズムであると考えられる。ここで、式 (A2. 5) の n を $n=3$ とすると、式 (A2. 4) は式 (A2. 5) となる。また、粒子が固体内を運動するとき、質量が大きいものが運動する方がエネルギーの損失が大きい。従って、 B_4C の場合では、炭素が固体内を運動した方がエネルギーの損失が大きいため、炭素が固体内を等角度散乱した場合が、最もエネルギーの低いスパッター粒子を生み出すメカニズムであると考えられる。

最も低いエネルギーの粒子を生み出すスパッタリング機構から生み出された、スパッター粒子のエネルギーが、複合材の中で最も強い表面結合エネルギーよりも大きくなると選択スパッタリングが起きないと考えられる。

Appendix 3

(i) Balooch - Olander モデル (低エネルギー)

1975年、Balooch と Olander は熱エネルギー程度の水素原子を炭素表面に吸着させて炭素原子と水素原子の化学反応させる実験を行い、炭素表面において、炭素中の水素原子が炭素原子と順々に化学反応(例: $\text{CH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2$, $\text{CH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3$, $\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_4$) することでメタンやアセチレンが生成されるというモデルを提案した。また、彼らは化学反応を起す際に、低温領域 (800 K 以下) ではメタン生成が主要な過程であり、高温領域 (1000 K 以上) ではアセチレン生成、中間領域 (800~1000 K) では水素分子 (H_2) の生成が主要な過程であるとして化学反応過程の分岐を考慮した。Fig. A3.1 は Balooch-Olander の反応モデルを示す。

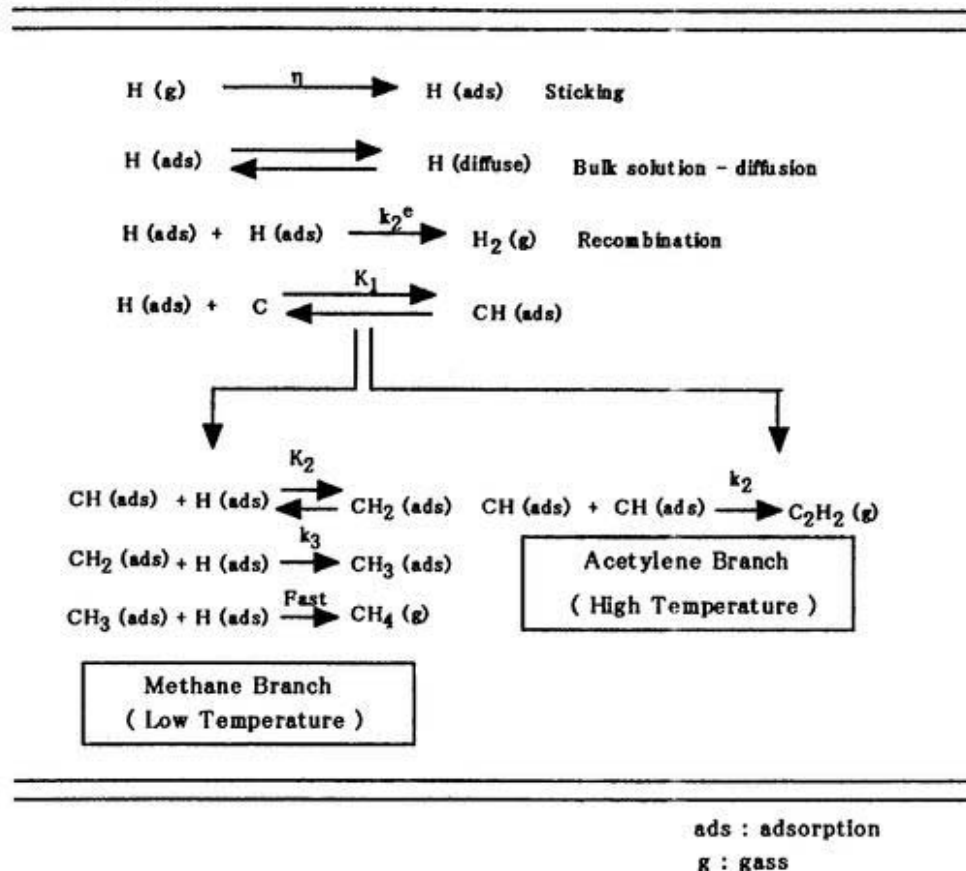


Fig. A3.1 Balooch-Olander model

Fig. A3.1 より、Balooch-Olander モデルではメタン生成とアセチレン生成と水素分子生成の各々のレートは以下の式で評価する。

(i) メタン生成のレート (CH_4 molecules/cm²/s)

$$R_{\text{CH}_4} = 4K_1K_2k_3 \cdot n_H^3 \quad (\text{A3.1})$$

(ii) アセチレン生成のレート (C_2H_2 molecules/cm²/s)

$$R_{\text{C}_2\text{H}_2} = 2K_1k_2 \cdot n_H^2 \quad (\text{A3.2})$$

(iii) 再結合 (水素分子) 生成のレート (H_2 molecules/cm²/s)

$$R_{\text{H}_2} = 2k_2^e \cdot n_H^2 \quad (\text{A3.3})$$

これらの反応レートを用いて固体表面における水素原子の質量バランスの方程式を導くと、表面での水素濃度 n_H (cm⁻²) を与える式 (A3.4) が得られる。

$$\frac{dn_H(t)}{dt} = \eta J_H - 2(k_2^e + K_1k_2) \cdot n_H^2 - 4K_1K_2k_3 \cdot n_H^3 + D \left(\frac{\partial c_H}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{A3.4})$$

ここで、式 (A3.4) の右辺の第1項は J_H のフラックスで照射される水素原子が固体表面に、吸着する水素原子の数 (cm⁻²)、第2項は水素分子生成 (H_2) とアセチレン生成 (C_2H_2) の寄与、第3項はメタン生成 (CH_4) による寄与、第4項は炭素中の水素原子の拡散による寄与を、それぞれ意味する。

Balooch と Olander はそれぞれの化学反応のレートに対して TableA3.1 のよう

な値を与えた。

Table A3.1 Kinetic constants for the hydrogen-graphite reaction

Process	Rate constant (units)	Prizum plane
Sticking of H	η	0.02
Recombination (H_2)	k_2^e ($cm^2/atom/s$)	$1.06 \times 10^{-2} \exp(-0.69/kT)$
CH_4 production	$K_1 K_2 k_3$ ($cm^4/atom^2/s$)	$1.27 \times 10^{-18} \exp(-0.14/kT)$
Bulk solution diffusion	$H\sqrt{D}$ ($s^{-1/2}$)	$2.70 \times 10^6 \exp(-0.42/kT)$
C_2H_2 production	$K_1 k_2$ ($cm^2/atom/s$)	$1.59 \exp(-1.41/kT)$

kT (eV)

Table A3.1 で与えられた、メタン生成、水素分子生成、アセチレン生成のそれぞれの反応係数の温度依存性を Fig. A3.2 に示す。どの反応の場合においても温度依存性は温度が高くなるにつれて、指数関数的に増加する。

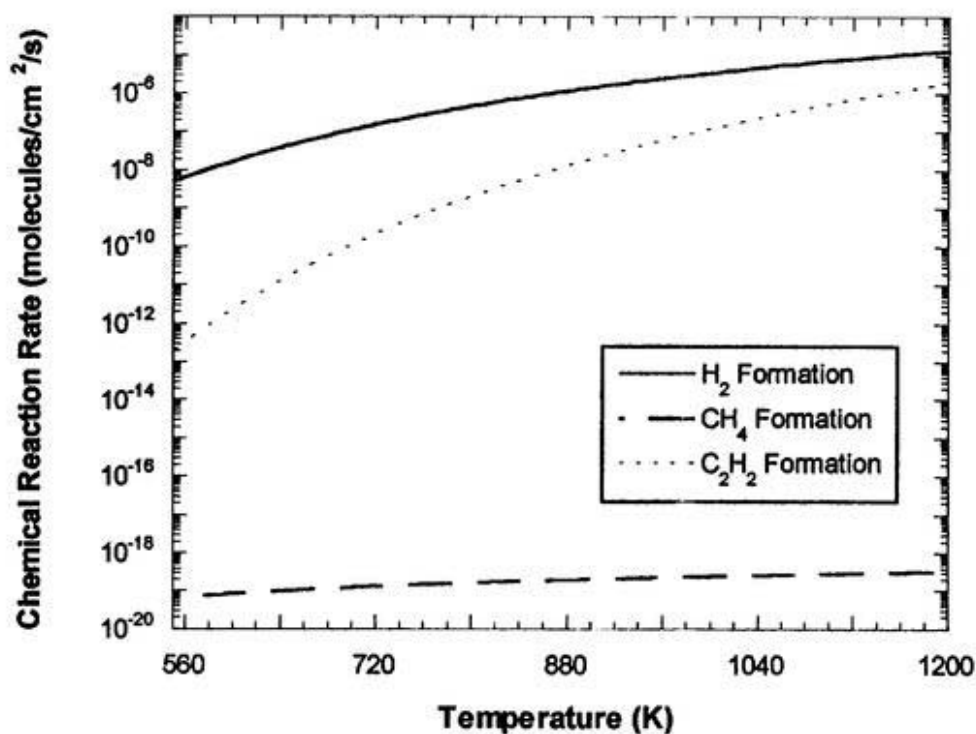


Fig. A3.2 Temperature dependence of H_2 , CH_4 , C_2H_2 formation.

Appendix 4

Appendix 4 では、式 (6. 8) を導く際に、無視された電子的断面積 $S_e(E)$ の検討をするために、100 eV の H^+ がボロンに照射されたときの、核的断面積 $S_n(E)$ と電子的断面積 $S_e(E)$ の比較を行う。

i) 核的断面積 $S_n(E)$

核的阻止能は入射粒子と標的原子との弾性衝突をする場合に、一つの入射粒子が単位距離当たり失うエネルギーと定義される。

核的断面積の計算については Lindhard によって提案されているモデルを用いた。以下に Lindhard によって導かれた、ディメンジョンをもたない、還元された核的断面積 $S_n(\epsilon)$ を示す。

$$S_n(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon} \int_0^\epsilon f(t^{\frac{1}{2}}) d(t^{\frac{1}{2}}) \quad (A4.1)$$

ここで、 ϵ は入射エネルギー E に対応するディメンジョンをもたない量 (reduced energy) で次式で与えられる。

$$\epsilon = \frac{a}{Z_1 Z_2 e^2} \cdot \frac{M_2}{M_1 + M_2} E \quad (A4.2)$$

ここで、 Z_1 、 Z_2 はそれぞれ、入射粒子の原子番号と標的原子の原子番号、 M_1 、 M_2 はそれぞれ、入射粒子の質量と標的原子の質量、 E は入射エネルギー (eV)、 e は電気素量で $e^2 = 14.4$ (eV)、 a (Å) は標的原子の遮蔽半径で以下の式で与え

られる。

$$a = \frac{0.88534a_B}{\left(Z_1^2 + Z_2^2\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (A4.3)$$

ここで、 a_B はボーア半径で $a_B=0.529$ (Å) である。

また、式 (A4.1) の t は

$$t = \epsilon^2 \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (A4.4)$$

で与えられ、 θ は重心系における散乱角である。

また、式 (A4.1) の関数 $f(t^{1/2})$ は、Winterbon によって以下の近似式が与えられている。

$$f\left(t^{\frac{1}{2}}\right) = \lambda^{\frac{1}{6}} \left\{ 1 + \left(2\lambda^{\frac{2}{3}} \right)^{\frac{2}{3}} \right\}^{-\frac{3}{2}} \quad (A4.5)$$

ここで、 $\lambda=1.309$ である。

ii) 電子的断面積 $S_e(E)$

電子的断面積 $S_e(E)$ について、ここではボーア速度 (約 25 keV) より入射エネルギーが低い場合に適用される、電子的エネルギー損失のを LSS (Lindhard-Scharff-Schiott) 理論によるモデルを紹介する。

LSS 理論は、原子がもっている電子は原子核の周りに一様に束縛されているとする Thomas-Fermi モデルを基にして、電子的阻止断面積 $S_e(E)$ を導いた。以

下にその理論式を示す。

$$S_e(\epsilon) = \kappa \epsilon^{1/2} \quad (A4.6)$$

ここで、 ϵ は還元されたエネルギー (reduced energy) で、 κ は次式で与えられる。

$$\kappa = 0.079 \frac{(M_1 + M_2)^{3/2} Z_1^2 Z_2^{1/2}}{M_1^{3/2} M_2^{1/2} (Z_1^2 + Z_2^2)^{3/4}} \quad (A4.7)$$

i),ii)で説明した理論を用いて、100 eV の H^+ がボロンに照射されたときの、核的阻止断面積 $S_n(E)$ と電子的阻止断面積 $S_e(E)$ を計算した結果を Fig. A4.1 に示す。

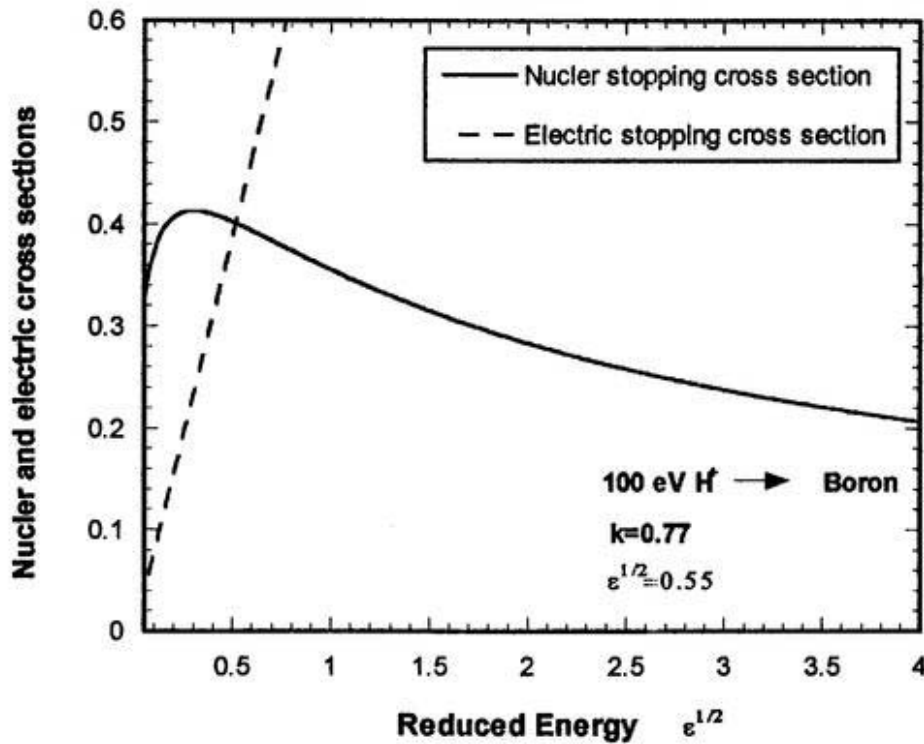


Fig. A4.1 Nuclear cross section and electric cross section.

100 eV の H^+ がボロンに照射される場合、還元されたエネルギーは $\epsilon=0.3025$ となり、 $\epsilon^{1/2}=0.55$ となる。Fig.A4.1 より、 $\epsilon^{1/2}=0.55$ のエネルギーでは、核的阻止断面積と電子的阻止断面積は、ほぼ等しい大きさをもつ。従って 100 eV のような低エネルギーでも、電子的阻止断面積を無視することはできない。

第 6 章の式 (6. 8) を導く際に、電子的阻止能の項を無視して導いたが、これは、低エネルギー入射の場合、電子的阻止能はスパッタリング収量の絶対値には寄与するが、スパッター粒子のエネルギー分布を議論する場合には寄与はそれ程大きくないとしたことになる。

Appendix 5

式 (6. 1 3) は以下の δ (デルタ) 関数の関係式を用いて導かれる。

$$\delta(\phi(x)) = \sum_{i=1} \frac{1}{f'(a_i)} \delta(x - a_i) \quad (A5.1)$$

ここで、 a_i は $f(x) = 0$ の実根である。

式 (6. 1 3) より、

$$f(x) = E_1 - E_0 \left(1 - \frac{x}{R_0 \cos \theta_0} \right)^{\frac{1}{1-s}} \quad (A5.2)$$

$$f'(x) = -\frac{E_0}{1-s} \left(1 - \frac{x}{R_0 \cos \theta_0} \right)^{\frac{1}{1-s}} \frac{1}{R_0 \cos \theta_0} \quad (A5.3)$$

$f(x) = 0$ のときの実根 x_1 を求めると、

$$E_1 - E_0 \left(1 - \frac{x}{R_0 \cos \theta_0} \right)^{\frac{1}{1-s}} = 0$$

$$1 - \frac{x}{R_0 \cos \theta_0} = \left(\frac{E_1}{E_0} \right)^{1-s}$$

$$x_1 = R_0 \cos \theta_0 \left\{ 1 - \left(\frac{E_1}{E_0} \right)^{1-s} \right\} \quad (A5.4)$$

式 (A5. 2)、(A5. 4) より、

$$f'(x_1) = -\frac{E_0}{1-s} \left\{ 1 - \frac{x_1}{R_0 \cos \theta_0} \right\}^{\frac{1}{1-s}} \frac{1}{R_0 \cos \theta_0}$$

$$= \frac{-E_0}{(1-\alpha)R_0 \cos \theta_0} \left(\frac{E_1}{E_0} \right)^s \quad (A5.5)$$

式 (A5. 1) より、式 (6. 13) は

$$\begin{aligned} \delta \left\{ E_1 - f(E_0, \mu, x) \right\} &= \frac{-1}{\frac{E_0}{(1-s)R_0 \cos \theta_0} \left(\frac{E_1}{E_0} \right)^s} \delta(x - x_1) \\ &= (s-1)E_1^{s-1} \cdot E_0^{-s} R_0 \cos \theta_0 \delta(x - x_1) \quad (A5.6) \end{aligned}$$

Appendix 6

Appendix 6 では、非晶系（アモルファス）の標的において、各々の散乱角を独立変数として取り扱うことができると仮定すると、等角度散乱がエネルギーの損失が最小になる衝突連鎖であることを証明する。

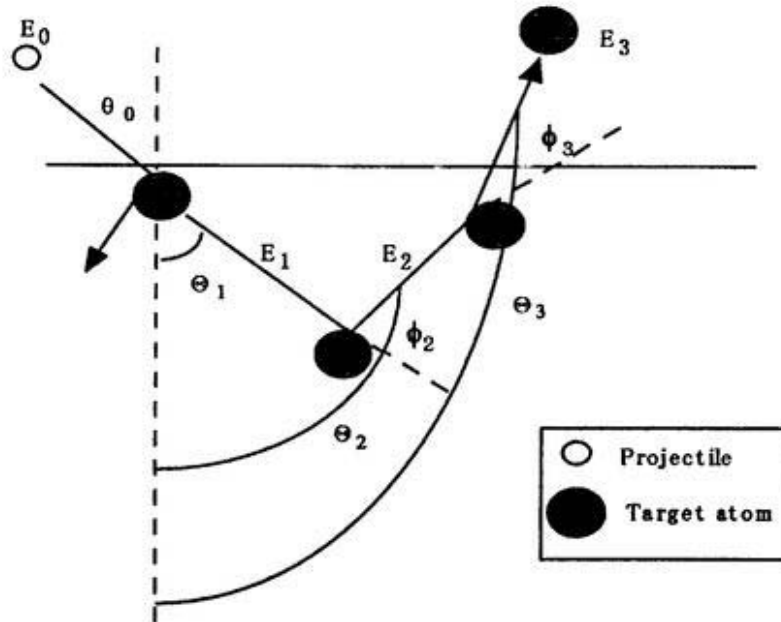


Fig. A6.1 Few collision process

ここでは、Fig.A6.1 で示されるような固体内で標的原子が他の標的原子と少数回衝突した後に放出される場合を考える。

まず、それぞれの衝突後のエネルギーを E_1 、 E_2 、 E_3 、重心系の散乱角を ϕ_1 、 ϕ_2 、 ϕ_3 、とおくと、

$$E_1 = \gamma E_0 \sin^2 \frac{\phi_1}{2} \quad (A6.1)$$

$$E_2 = E_1 \left(1 - \sin^2 \frac{\phi_2}{2} \right) = \gamma E_0 \sin^2 \frac{\phi_1}{2} \cos^2 \frac{\phi_2}{2} \quad (A6.2)$$

$$E_3 = E_2 \left(1 - \sin^2 \frac{\phi_3}{2} \right) = \gamma E_0 \sin^2 \frac{\phi_1}{2} \cos^2 \frac{\phi_2}{2} \cos^2 \frac{\phi_3}{2} \quad (A6.3)$$

実験室系の反跳角と重心系の散乱角の関係より、

$$\Theta_1 = \theta_0 + \frac{\pi - \phi_1}{2} \quad (A6.4)$$

実験室系の散乱角と重心系の散乱角の関係より、

$$\Theta_2 = \Theta_1 + \frac{\phi_2}{2} = \theta_0 + \frac{\pi - \phi_1 + \phi_2}{2} \quad (A6.5)$$

$$\Theta_3 = \Theta_2 + \frac{\phi_3}{2} = \theta_0 + \frac{\pi - \phi_1 + \phi_2 + \phi_3}{2} \quad (A6.5)$$

となる。

固体内での3回の衝突後の垂直の速度成分をもつスパッター粒子のエネルギーを E_{\perp} とおくと、

$$\begin{aligned} E_{\perp} &= E_3 \sin^2 \left(\Theta_3 - \frac{\pi}{2} \right) \\ &= \gamma E_0 \sin^2 \frac{\phi_1}{2} \cos^2 \frac{\phi_2}{2} \cos^2 \frac{\phi_3}{2} \sin^2 \left(\theta_0 - \frac{\phi_1 - \phi_2 - \phi_3}{2} \right) \quad (A6.7) \end{aligned}$$

となる。

各々の散乱角が独立変数であるとして、 $\partial E_{\perp} / \partial \phi_1 = 0$ 、 $\partial E_{\perp} / \partial \phi_2 = 0$ 、 $\partial E_{\perp} / \partial \phi_3 = 0$ 、を求めると

$$\phi_3 = \frac{\pi}{2} - \theta_0 + \frac{\phi_1 - \phi_2}{2} \quad (A6.8)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{3}(\pi + \phi_1 - 2\theta_0) \quad (A6.9)$$

$$\phi_1 = \frac{\pi + \theta_0}{2} \quad (A6.10)$$

ここで、各々の実験室系の散乱角を θ_1 、 θ_2 、 θ_3 とすると、

$$\theta_1 = \frac{\pi}{2} - \frac{\phi_1}{2}, \quad \theta_2 = \frac{\phi_2}{2}, \quad \theta_3 = \frac{\phi_3}{2} \quad (A6.11)$$

となり、式 (A6.8)、(A6.9)、(A6.10) を式 (A6.11) に代入すると、

$$\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \frac{\pi - \theta_0}{4} \quad (A6.12)$$

を得る。

従って、散乱角を独立変数とした場合、固体内での衝突連鎖は等角度衝突連鎖になる。

謝辞

川村孝弑教授には、本研究の遂行及び学位論文をまとめるに際して、終始親切なご指導、ご鞭撻を賜り厚くお礼を申し上げます。山村泰道教授（岡山理科大学）には、学生として大学において研究を始めた当初からご指導を賜り、研究の指針についての的確なご教示を頂きました。

本研究をまとめるにあたり、ご指導ならびに有益なご教示を頂きました廣岡慶彦助教授（核融合科学研究所）、高村秀一教授（名古屋大学）、小島昌博博士、小野忠良助教授（岡山理科大学）に厚くお礼を申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、多くの御助言を頂きました、稲垣滋助手（核融合科学研究所）、都筑和泰博士（日本原子力研究所）、保坂一元博士（日本学術振興会特別研究員）、高橋俊樹助手（群馬大学）、並びに総合研究大学院大学、池田一昭氏、今井敏博氏、後藤晋氏、西浦正樹氏、長谷川靖洋氏、岡山理科大学大学院、頼実一全氏に感謝します。

最後に、これまで多くのご鞭撻や激励を頂きました、多くの皆様に感謝申し上げます。

参考文献

第 1 章

- [1.1] “Sputtering by Particle Bombardment I”, ed. by R. Behrisch (Springer, Berlin 1981) ch. 1.
- [1.2] A. A. Haasz, S. C. Chiu and P. Franzen, *J. Nucl. Mater.* **220-222** (1995) 815
- [1.3] J. W. Davis, A. A. Haasz and P. C. Stangeby, *J. Nucl. Mater.* **145-147** (1987) 417
- [1.4] A. Horn, et al., *Chem. Phys. Letters* **231** (1994) 193
- [1.5] Y. Yamamura and H. Tawara, NIFS-DATA-23
- [1.6] 金原、 “スパッタリング現象”、東京大学出版会 2 章
- [1.7] M. Kojima and S. Takamura, *J. Nucl. Mater.* **241-243** (1997) 1248
- [1.8] M. Yoshida, *J. Phys. Soc. Japan*, **16** (1961) 44
- [1.9] T. Ishitani and R. Shimizu, *Phys. Letters*, **46 A** (1974) 487
- [1.10] J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram and G. H. Vineyard, *Phys. Rev.*, **120** (1960) 1229
- [1.11] M. T. Robinson and I. M. Torrens, *Phys. Rev.* **9** (1974) 5008
- [1.12] J. P. Biersack and W. Ecstein, *Appl. Phys.*, **34** (1984) 73
- [1.13] Y. Yamamura and Y. Mizuno, **IIPJ-AM-40**, *Inst. Plasma Physics. Nagoya Univ.* (1985)
- [1.14] W. Moller and W. Ecstein, *Nucl. Instrum. Methods* **B2** (1984) 799
- [1.15] M. L. Roush, T. S. Andreadis and O. F. Goktepe, *Radiat. Eff.* **55** (1981) 119
- [1.16] Y. Yamamura, *Nucl. Instrum. Methods* **B28** (1987) 17
- [1.17] Y. Yamamura and T. Kenmotsu, *Rad. Eff. Defects. Solids* **142** (1997) 322
- [1.18] 山村泰道、*表面科学* vol. 14, no. 10 (1993) 591
- [1.19] J. Winter, *J. Nucl. Mater.* **145-147** (1987) 131
- [1.20] R. J. Bicken et al., *Plasma Phys. And Contr. Fusion*, vol. **28**, no. **1, A** (1987) 55
- [1.21] Y. Hirooka, et al., *J. Nucl. Mater.* **176&177** (1990) 473

[1.22] M. W. Thompson, *Philos. Mag.* **18** (1968) 377

第 2 章

[2.1] Y. Yamamura, *Nucl. Instrum. Methods* **B28** (1987) 17

[2.2] T. Takiguchi, M. Ishida and Y. Yamamura, *Rad. Eff. Defects. Solids* **130-131** (1992) 387

[2.3] Y. Yamamura, T. Kenmotsu, *Rad. Eff. Defects. Solids* **142** (1997) 385

[2.4] “Sputtering by Particle Bombardment I”, ed. by R. Behrisch (Springer, Berlin 1981) ch. 3.

[2.5] J. Lindhard, M Scharff and H. E. Schiøtt, *K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fyz. Medd* **33** (1963) no. 14

[2.6] O. S. Oen and M. T. Robinson, *Nucl. Instrum. Methods* **132** (1976) 647

[2.7] R. Kelly, *Nucl. Instrum. Methods* **149** (1978) 553

[2.8] R. A. Swalin, “*Thermodynamics of Solids*”, (2nd ed. ; Wiley , New York, 1972) ch.7.

[2.9] K. L. Wilson and M. I. Baskes, *J. Nucl. Mater.* **76&77** (1978) 291

第 3 章

[3.1] Y. Yamamura, *Nucl. Instrum. Methods* **B2** (1984) 578

[3.2] Y. Yamamura and J. Bohdsky, *Vacuum* **35** (1985) 561

[3.3] M. W. Thompson, *Philos. Mag.* **18** (1968) 377

[3.4] G. Falcon and P. Sigmund, *Appl. Phys.* **25** (1981) 307

[3.5] S. Kunitomo, M. Ono, C. F. Li and R. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 3991

[3.6] H. H. Andersen, *Nucl. Instrum. Methods* **B33** (1998) 466

第 4 章

- [4.1] C.Garacia-Rosales, E. Garuthier, J. Roth, R. Schworer, W. Eckstein, J.Nucl. Mater. **189** (1992) 1
- [4.2] Y. Ohtuka, M. Isobe, K. Nakano, Y. Ueda, S. Goto and M. Nishikawa, J. Nucl. Mater. **222** (1995) 886
- [4.3] M. Isobe, Y. Ohtuka, H. Shinonaga, Y. Ueda, B. Kyoh and M. Nishikawa, Fusion Eng. Des. **28** (1995) 170
- [4.4] Y. Hirooka, et al., J. Nucl. Mater. **176&177** (1996) 473
- [4.5] N. Q. Lam, H. A. Hoff, H. Wiedersich and L.E. Rehn, Surf. Sci. **149** (1985) 517
- [4.6] N. Q. Lam and H. A. Hoff, Surf. Sci. **193** (1988) 353
- [4.7] T. Kenmotsu, T. Kawamura, T. Ono and Y. Yamamura, J. Nucl. Matert. **258-263** (1998) 729
- [4.8] “ Sputtering by Particle Bombardment I “, ed. by R. Behrisch (Springer, Berlin 1981) ch. 1
- [4.9] P. Sigumund, Rev. Roum. Phys. Tome 17 (1972) no. 7
- [4.10] T. Ono, T. Kawamura, K. Ishii and Y. Yamamura, J. Nucl. Mater. 232 (1996) 52
- [4.11] Y. Yamamura and J. Bohdanský, Vacuum **35** (1985) 561
- [4.12] 藤本文範、小牧研一郎：“ イオンビーム工学 (イオン・固体相互作用)”、内田老鶴圃 7章

第 5 章

- [5.1] W. Eckstein, J. Roth, E. Gautier and J. Lazlo, Fusion Technol. **19** (1991) 2076
- [5.2] C. Garcia-Rosales, E. Gauthier, J. Roth, R. Schoere and W. Eckstein, J. Nucl. Mater. **189** (1992) 1
- [5.3] W. Wang, V. Kh. Alimov, B. M. U. Scherzer and J. Roth, J. Nucl. Mater. **241-243** (1997) 1087
- [5.4] “ Sputtering by Particle Bombardment II “, ed. by R. Behrisch (Springer, Berlin

1983) ch. 7.

- [5.5] J. Roth and C. Garcia-Rosales, Nuclear Fusion vol. 36 no. 12 (1996) 1647
- [5.6] M. Balooch and D. R. Olander, J. Chem. Phys. 63 (1975) 4772
- [5.7] R. Yamada, K. Nakamura, K. Sone and M. Saido, J. Nucl. Mater. 95 (1997) 32
- [5.8] S. Veprek, A. P. Webb, H. R. Oswald and H. Stuessi, J. Nucl. Mater. 68 (1997) 32
- [5.9] W. R. Wampler and C. E. Magee, J. Nucl. Mater. 103&104 (1981) 509
- [5.10] Y. Hirooka et al., Fusion Technol. 19 (1991) 2059

第 6 章

- [6.1] E. Hints et al. J. Nucl. Mater. 93&94 (1980) 656
- [6.2] M. Szymonski, Apply. Phys. 23 (1980) 89
- [6.3] G. Falcone and P. Sigmund, Apply. Phys. 25 (1981) 307
- [6.4] “ Sputtering by Particle Bombardment I “, ed. by R. Behrisch (Springer, Berlin 1981) ch. 2
- [6.5] J. Lindhard, V. Neilsen and M Scharff, K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd. 36 (1968) no. 10
- [6.6] H. L. Bay, B. Schweer, P. Bogen and E. Hintz, J. Nucl. Mater. 111&112 (1982) 732
- [6.7] Y. Hirooka, et al., J. Nucl. Mater. 114 (1983) 341