低能离子束诱导蓝宝石自组织纳米结构与 光学性能研究

陈智利 刘卫国 杨利红

西安工业大学光电学院,陕西省薄膜技术与光学检测重点实验室,陕西西安 710032

摘要 针对蓝宝石有序纳米结构的制备,使用微波回旋共振离子源,研究了低能 Ar*离子束在不同参数下刻蚀蓝宝 石(C向)表面形成的自组织纳米结构及其光学性能。结果表明,当离子束入射能量为1200 eV、束流密度为 265μA/cm²时,随着入射角度的增大(5°~40°),样品表面出现点状自组织纳米结构,该结构的有序性较差;当增加角 度到45°时,样品表面出现了有序的条纹结构,在45°~70°时,增大离子束入射角度,样品表面沿离子束入射方向出 现柱状结构,而在垂直于离子束入射方向,样品表面呈现出有序的条纹结构;随着离子束入射角度的增加,样品表 面的纳米条纹结构的特征波长先减小(45°~60°)后逐渐增大(60°~70°),在 60°附近,特征波长达到极小值,约为 21.1 nm。在 70°~75°时,样品表面呈现纵横比较大的纳米点状结构。增加离子束的作用时间,样品表面的纳米结构 纵向尺寸增大,有序性增加,但纳米结构横向周期基本不变。有序纳米结构的出现使得样品的透射率得到提升。 自组织结构变化是溅射粗糙化和表面驰豫机制相互作用的结果。

关键词 材料;自组织纳米结构;低能离子束刻蚀;蓝宝石;表面形貌

中图分类号 0484.4+1 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201542.0306003

Self-Organizing Nano-Structure and Optical Properties of Sapphire Induced by Low Energy Ion Beam

Chen Zhili Liu Weiguo Yang Lihong

School of Photoelectrical Engineering, Xi'an Technological University, Shaanxi Province Key Laboratory of Thin Film Technology and Optical Test, Xi'an, Shaanxi 710032, China

Abstract Electron cyclotron resonance (ECR) ion source is employed to erode the surface of sapphire (crystal orientation *C*) and the eroding effects and optical properties beams are researched at different low energy Ar^{*} ion-beam incident angles. The experimental results indicate that, with ion beam energy 1200 eV, and beam current density 265 $\mu A/cm^{2}$, the increase of incident angle (5° ~40°) obtains dot patterns on the sample surfaces; when the incident angle continues to increase up to 45°, orderly ripple structures appear on sample surfaces; the increase of incident angle (45° ~70°) achieves column structures on sample surfaces in the direction of incident angle, ripple wavelength on the sample surface firstly decreases slightly (45° ~60°) and then gradually enlarges (60° ~70°); when the incident angle is within 70° ~75°, dot patterns with larger aspect ratio emerge on sample surfaces. Eroding time extension is unable to change nano- structure topographies, but able to increase the vertical nano- structure dimensions and enhance the orderliness. In addition, enhancement of surface orderliness and height of nano- structures results in the increase of transmittance, which accounts for sample surface antireflections. The transformation of self-organized nano-

收稿日期: 2014-09-16; 收到修改稿日期: 2014-10-20

基金项目: 欧盟第七科技框架玛丽居里计划项目(247644)、陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(14JS028)、国家科技重 大专项经费资助(2013ZX04006011)

作者简介:陈智利(1973—),男,博士,副教授,主要从事微纳米制造技术方面的研究。E-mail:medichen@163.com

structure patterns result from the interaction of spurting roughness and relaxation mechanism.

Key words materials; self-organizing nano-structure; low energy ion beam erosion; sapphire; surface topography **OCIS codes** 160.4236; 350.5400; 310.1210; 160.4760

1 引 言

低能离子束溅射/刻蚀固体表面形成纳米自组织微结构,是一种高效、简便、低成本制造大面积有序纳米 结构的方法,其具有加工精度高、对样品表面损伤小、改变离子束参数可实现纳米微结构的尺寸控制、易于 实现自动化等特点,是光学微纳米结构制造方法的最新进展和不可或缺的新途径^[1-3]。

条纹和点状自组织纳米微结构是低能离子束刻蚀样品表面获得的两种典型纳米微结构。研究发现,使 用大束流低能量的考夫曼或微波回旋共振等离子源,利用Ar*、Kr*、Xe*等惰性气体离子对InP、GaSb、InAs、Si、 Ge等半导体或金属材料表面进行低能离子束刻蚀,当样品未旋转,离子束倾斜入射时,样品表面就会产生类 似条纹状的纳米结构,在离子束小角度(与表面法线夹角)入射下,条纹方向与入射离子束方向垂直,而在离 子束接近掠入射时,条纹方向会与入射离子束方向平行;而在样品旋转的情况下,离子束垂直或倾斜入射于 单晶半导体表面,都可形成自组织纳米点状结构。控制离子束参数,可使这些纳米级的点状结构排列有序, 呈现出相对整齐的分布^[24-6]。

利用离子束刻蚀形成的微结构可以制作二元光学元件,达到简化系统结构、提高光学系统成像质量的 目的,且当有序纳米结构的特征波长小于 λ/10 时,微结构具有良好的减反特性,其性能稳定、表面耐高温冲 击阈值可大大提高,所以离子刻蚀形成微纳米结构可替代传统的镀膜手段,起到高硬度、抗高温冲击、高减 反的作用^[7-12]。蓝宝石晶体化学性质稳定,能够耐高温、抗磨损,具有极高的硬度和机械强度,能承受新一代 高速导弹产生的热冲击力,而且其透射波段宽,覆盖紫外、可见、红外到微波波段。目前学术界对 IV-IV、III-V、II-VI多种材料已做了较多研究,但优良蓝宝石材料还未见报道。当将该有序结构引入到蓝宝石晶体表 面后,可有效发挥材料自身特性,在不使用增透膜等辅助手段的条件下,获得高透过、高强度且成像质量好 等综合特性,可广泛应用于耐高温高压器件、光学系统、特种窗口、耐磨损器件、红外制导、导弹整流罩等军 事、民用、科研等高科技领域^[13-14]。

本文主要通过改变离子束入射参数,对蓝宝石样品进行刻蚀,研究刻蚀后样品表面形成的自组织纳米 结构的变化规律。

2 实验条件

实验在自制的离子束刻蚀系统上进行,采用微波回旋共振离子源产生等离子体,离子源口径 Ф120 mm,配置了三栅系统使离子束发散角小于±10°,离子束能量Ubeam为200~2000 eV、加速电压UAcc为 200~2000 V束流密度Jim为0~3000 mA/cm²可调节^[79],实验中选用的微波功率为345 W。

在实验中,基片选用双面抛光的蓝宝石样品(C向),粗糙度(RMS)约1.61 nm。样片安装在具有水冷装置的工件台上,该工件台可绕自身轴旋转,离子束入射角度相对于样片表面法线可实现0~90°可调。

实验在室温下进行,选择本底真空为5×10⁻⁴ Pa,工作真空为5.0×10⁻² Pa,放电气体选用Ar气,纯度为99.999%,充气流量由气体流量计进行控制,离子束刻蚀过程中样品不旋转。采用布鲁克生产的Multi-Mode-8型多模式原子力显微镜(AFM)来观察表面的形貌变化,Taylor SurfCCI2000非接触式表面测量仪测定样片表面的粗糙度和刻蚀深度。

3 实验及测量结果

3.1 离子束入射角与纳米自组织结构的关系

不同离子束入射角度下刻蚀后的样品表面 AFM 测量的形貌图如图 1 所示,图 2 给出了相应的功率谱密度(PSD)曲线,样品的检测区域为 1 μm × 1 μm, Z 为纳米结构的纵向高度。



图 1 U_{beam}=1200 eV、U_{acc}=500 V、J_{ion}=265 µA/cm² 不同离子束角度刻蚀 120 min后蓝宝石样片的表面 AFM 图 Fig.1 AFM images of Ar^{*} ion beam etched sapphire surfaces (U_{beam}=1200 eV、U_{Acc}=500 V、J_{ion}=265 µA/cm²) for 120 min





从图 1(a)可以看出,当离子束入射角度为0°时,样品表面形成了不规则的孔洞结构,随着入射角度的增大,样品表面出现了点状结构[如图 1(b)所示],但图 2功率谱密度曲线中并未出现明显的特征峰,表明纳米点状结构有序性较差;继续增大入射角度(15°~30°),样品表面趋于光滑。在小角度(5°~40°)下,功率谱密度曲线均未出现明显的特征峰,样品表面的纳米点状结构有序性较差。图 3 给出样品刻蚀后表面 RMS的检测结果,图中也可以看出,离子束入射角度在 5°~15°,随着角度的增大,样品表面粗糙度增加,15°时,RMS达到1.97 nm,此时离子束刻蚀粗糙化起主要作用,样品表面出现了纳米点状自组织结构;随后增加离子束入射角度,样品表面粗糙度开始下降,到 30°附近样品表面粗糙度达到极小值,表面粗糙度约为 1.38 nm,此时表面的点状结构不再明显,表面原子扩散影响显著,离子束起抛光作用。





当增加角度到45°附近时[图1(d)],样品表面出现了条纹结构,图2中PSD曲线上出现了明显的峰值,纳 米条纹结构有序性较好,条纹特征波长约为36.1nm;此后,随着离子束入射角度的增大(45°~70°),样品表面 沿着离子束入射方向出现了柱状结构,而在垂直方向,仍呈现出有序的条纹结构[图1(e)~(g)];从图3可以看 出,随着离子束入射角度的增加,样品表面的纳米结构的特征波长先减小(45°~60°)后逐渐增大(60°~70°),在 60°附近,特征波长达到极小值,约为21.1 nm,之后随着离子束入射角度的增大(图3),在70°时,特征波长增 大到27.1 nm。在75°时[图1(h)],样品表面呈现纵横比较大纳米点状结构,且没有明显的峰值,说明纳米表面 各向同性,有序性较差。

随着有序纳米结构的出现,表面粗糙度也急剧增大,到55°时,达到最大值2.43 nm,样品表面呈现柱状和 条纹状混合的纳米结构。此后粗糙度随入射角度增大缓慢下降,到75°时,样品表面粗糙度降低到2.21 nm。 3.2 离子束刻蚀时间实验结果

不同离子束入射角度和作用时间刻蚀后样片表面的AFM图如图4所示。在入射角度55°和70°都获得 了高度有序的纳米条纹状结构,其特征尺寸基本不变,即在55°时,60 min和120 min特征波长约为23 nm,而 在70°时,特征波长增加到约27.3 nm。5°和80°时在PSD曲线上没有看到明显的特征峰,表面纳米点状结构 有序性较差。



随着刻蚀时间的增加,样品表面纳米结构纵向尺寸增大,有序性增加,但纳米结构横向周期基本不变。

图 4 U_{beam}=1200 eV、U_{Acc}=500 V、J_{ion}=265 μA/cm²不同离子束角度刻蚀、作用时间刻蚀后蓝宝石样片的表面 AFM 图 Fig.4 AFM images of Ar⁺ ion beam etched sapphire surfaces (U_{beam}=1200 eV、U_{Acc}=500 V、J_{ion}=265 μA/cm²) at different beam incident angles and etched time

3.3 纳米结构的光学性能

使用红外光谱仪对束流密度 265 µA/cm²、入射角度 60°、作用时间 120 min,采用不同离子束能量进行刻 蚀的样品进行了测量,样品的光学透射率曲线如图 5 所示。



图 5 U_{Acc}=500 V、J_{ios}=265 μA/cm² 入射角度 60°不同离子束能量下刻蚀时间 120 min 后(样品不旋转)样品透射率曲线 Fig.5 Optical transmittance of etched samples (U_{Acc}=500 V、J_{ios}=265 μA/cm²) for 120 min at incidence angle 60° 从图 5 中可以看出,刻蚀后的样品随着有序纳米结构的出现透射率有了明显的提高,在波长大于 2.3 mm 以后, U_{beam}为 1200 eV 刻蚀的样品透射率可提高到 92%以上,样品的透射率随着纳米结构的有序性和纵向尺 度的提高而增大。样品表面透射率的提高可通过等效折射模型来解释^[9]。

4 分析讨论

1988年,Bradley等¹¹⁵提出的BH模型,解释了离子束溅射固体表面形成的周期性自组织纳米结构。该模型基于Sigmund的离子溅射理论,认为材料上某点被溅射掉的物质,正比于所有入射离子在该点沉积能量的总和。不同几何形状的样品表面,离子束的刻蚀速率不同,由于波谷比波峰刻蚀更快,这样波谷与波峰的原始差异被放大了,这就是离子束粗糙化作用,同时样品还受到表面扩散和离子束诱导光滑化等弛豫机制,其相互作用形成了周期性的调制结构。

BH模型很好地解释了条纹结构形成的原因。但观察刻蚀后的蓝宝石样品表面形貌时发现:样品表面 在相互垂直的方向上出现了两种不同的纳米结构,即在平行于离子束方向出现了规则的条纹结构,在垂直 于离子束入射方向则出现了不规则的柱状结构,这个和BH模型描述的结论有矛盾。BH模型预测了条纹结 构的存在,但是条纹结构只出现在一个方向上,在入射角度 θ<θ。(临界角)时,条纹结构垂直于离子束入射方 向,而当 θ>θ。时,条纹结构平行于离子束方向,条纹结构的转换有一个明显的界限,对于Si、Ge、InP、GaAs等 材料都有一个准确的预测^[4]。

由于具有蓝宝石复杂的六方晶格结构,离子束能量通过级联碰撞后在各个方向分布不一致,各晶面具 有不同的自由能,各晶面溅射产额不同。对于离子束溅射过程中形成的波列,不再像Si、Ge等材料会在平行 或垂直于离子束入射方向均匀传播,而在两个方向都出现了纳米结构,此时,2+1维已不能满足对波列传输 的描述,因此引入3+1维空间描述蓝宝石波纹结构的形成。

为了方便描述,仅引入线性项,描述为

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -v_0(\theta) + \gamma_x \frac{\partial h}{\partial x} + \gamma_y \frac{\partial h}{\partial y} + v_x(\theta) \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + v_y(\theta) \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} + v_z(\theta) \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} - D_{xx} \frac{\partial^4 h}{\partial x^4} - D_{xy} \frac{\partial^4 h}{\partial x^2 y^2} - D_{yy} \frac{\partial^4 h}{\partial y^4} + \eta(x, y, t) , \qquad (1)$$

式中 $v_0(\theta)$ 是没有外部干扰的刻蚀项,第二项和第三项是相互垂直的两方向的条纹在 x_xy 方向的迁移率, γ_x 和 γ_y 是两个方向的迁移系数,与透射深度和入射角有关,第四项~第六项是生长项,有晶体结构有关,第七项 ~第九项为扩散项, $\eta(x,y,t)$ 是噪声。

1) $\gamma_x \, , \, \gamma_y \, \pi \, v_x \, , \, v_y \, , \, v_z$

系数 γ_x 、 γ_y 能够描述刻蚀表面模式的迁移, v_x 、 v_y 、 v_z 可以反映刻蚀过程的生长。对于一个波矢量(q_x , q_y), 在 BH和 MCB¹⁶⁶模型中,已经证明了只有在(q_x^* ,0)和(0, q_y^*)两点出现极值点,也就是说在只有在 x 方向或 y 方向 可以观察到条纹结构¹¹⁴¹,不可能在两个方向都可观察到纳米结构,这与蓝宝石实验观察数据明显不符。修正后 模型在 xoz平面和 yoz平面都可看到条纹结构,条纹状结构相互垂直,这与实验中观察的现象相符。

2) $D_{xx} \searrow D_{xy} \searrow D_{yy}$

BH模型中描述系统唯一是平滑机制的热表面扩散,而对于蓝宝石晶体在刻蚀中起主要作用的扩散机制是离子束诱导扩散,这可从仿真实验中得到验证。

图 6 对离子束能量 1200 eV, 束流密度 265 μA/cm²、入射角度 50°、60°的刻蚀过程进行了仿真(样品不旋转), 选择离子束诱导扩散为主要扩散机制。

仿真参数为:离子束能量 U_{beam} =1200 eV,束流密度 J=265 μ A/cm²,渗透深度 a=10 nm,蓝宝石分子体积 Ω =382.044×10⁻³⁰ m³,分子密度 n=2.349×10²⁸ m⁻³。

当离子束入射角 θ 为 50°时, $\gamma_x = 0.1915$, $\gamma_y = 0.0825$, $v_x = -0.1134$, $v_y = -0.2238$, $v_z = -0.0415$, $D_{xx} = -0.3932$, $D_{xy} = 0.1134$, $D_{yy} = 0.1119$ 。而当离子束入射角 θ 为 60°时, $\gamma_x = 0.0072$, $\gamma_y = -0.0054$, $v_x = 0.5203$, $v_y = -0.2601$, $v_z = 0.1905$, $D_{xx} = -2.016$, $D_{xy} = -0.5203$, $D_{yy} = 0.1301$ 。计算结果显示模拟结果与实验结果形貌相符。



图 6 离子束刻蚀蓝宝石晶体模型模拟结果与实验数据对比。(a),(b) 模拟结果; (c),(d) 实验结果 Fig.6 Simulation results and experimental data. (a),(b) Simulation results; (c),(d) experimental data

5 结 论

针对蓝宝石有序纳米结构的制备,使用微波回旋共振离子源,利用低能Ar*离子束在不同参数下对蓝宝石(C向)晶体表面进行了刻蚀(样品不旋转),采用AFM、非接触式表面测量仪和傅里叶变换红外光谱仪对刻蚀后样片的表面形貌、表面粗糙度和光学透射率进行了测量,研究了低能Ar*离子束在不同离子束参数下对蓝宝石刻蚀效果及光学性能。

研究表明,离子束入射能量1200 eV,束流密度265 μA/cm²时,在小角度(5°~40°)下,样品表面出现点状结构,但点状结构有序性较差;离子束入射角度在5°~15°,随着角度的增大,样品表面粗糙度增加,15°时, RMS达到1.97 nm,此时离子束刻蚀粗糙化起主要作用,样品表面出现了纳米点状自组织结构;随后增加离 子束入射角度,样品表面粗糙度开始下降,到30°附近样品表面粗糙度达到极小值,表面粗糙度约为1.38 nm, 此时表面的点状结构不再明显,表面原子扩散影响显著,离子束起抛光作用;当增加角度到45°时,样品表面 出现了有序的条纹结构,在45°~70°时,随着离子束入射角度的增大,样品表面在离子束入射方向出现柱状 结构,而在垂直于离子束入射方向,样品表面呈现了有序的条纹结构;随着离子束入射角度的增加,样品表 面纳米结构的特征波长先减小(45°~60°)后逐渐增大(60°~70°),在60°附近,特征波长达到极小值,约为 21.1 nm;在70°~75°时,样品表面呈现纵横比较大的纳米点状结构。

有序结构的出现使得样品的透射率得到提升。离子束能量 1200 eV、束流密度 265 μA/cm²、入射角度 60°、作用时间 120 min 后样品形成了有序纳米结构,在波长大于 2.3 μm 后,透射率可提高到 92%以上,样品 的透射率随着纳米结构的有序性和纵向尺度的提高而增大。自组织结构是溅射粗糙化和表面驰豫机制相 互作用的结果,增加离子束的作用时间,样品表面的纳米结构纵向尺寸增大,有序性增加,但纳米结构周期 基本不变。

参考文献

- 1 B Ziberi, F Frost, B Rauschenbach, et al.. Highly ordered self-organized dot patterns on Si surfaces by low-energy ion-beam erosion[J]. Appl Phys Lett, 2005, 87(3): 033113.
- 2 B Ziberi, F Frost, B Rauschenbach. Formation of large-area nanostructures on Si and Ge surfaces during low energy ion beam erosion[J]. Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, 2006, 24(4): 1344-1348.
- 3 S Facsko, H Kurz, T Dekorsy. Energy dependence of quantum dot formation by ion sputtering[J]. Phys Rev B, 2001, 63(16): 165329.
- 4 B Ziberi, F Frost, M Tartz, et al.. Ripple rotation, pattern transitions, and long range ordered dots on silicon by ion beam erosion[J].

Appl Phys Lett, 2008, 92(6): 063102.

- 5 F Frost, B Ziberi, A Schindler, *et al.*. Surface engineering with ion beams: From self-organized nanostructures to ultra-smooth surfaces[J]. Appl Phys A: Materials Science & Processing, 2008, 91(4): 551-559.
- 6 F Frost, B Ziberi, T Hoche, et al.. The shape and ordering of self-organized nanostructures by ion sputtering[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2004, 216: 9-19.
- 7 Chen Zhili, Liu Weiguo. Microstructures and optical properties of crystalline Si surface modified by low energy ion beam Erosion[J]. Chinese Journal of Vaccuum Science and Technology, 2013, 33(8): 826–831.
- 陈智利,刘卫国.低能斜入射离子束诱导单晶硅纳米结构与光学性能研究[J].真空科学与技术学报,2013,33(8):826-831.
- 8 Zhang Rui, Zhu Yabin, Bi Yu, et al.. Fabrication and its optical properties of ordered ZnO nanoparticle arrays[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(6): 0630003.

张 锐, 朱亚彬, 毕 玉, 等. 有序 ZnO纳米阵列的制备及其光学特性[J]. 光学学报, 2014, 34(6): 0630003.

9 Chen Zhili, Liu Weiguo. Nanodots pattern and optical properties of monocrystalline silicon induced by low energy ion beam[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(9): 0922003.

陈智利, 刘卫国. 低能离子束诱导单晶硅点状纳米结构与光学性能研究[J]. 光学学报, 2013, 33(9): 0922003.

10 Shang Peng, Xiong Shengming. Design and error analysis of sub-wavelength antireflective micro-structure on surface of ZnSe substrate[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(1): 0116004.

尚 鹏,熊胜明. ZnSe衬底表面亚波长增透结构的设计及误差分析[J]. 中国激光, 2014, 41(1): 0116004.

11 Luo Haihan, Cai Qinyuan, Li Yaopeng, *et al.*. Optical character study of silicon optical films in different deposited temperatures[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(4): 0431001.

罗海瀚,蔡清元,李耀鹏,等.不同沉积温度下非晶硅光学薄膜的光学特性研究[J].光学学报,2014,34(4):431001.

12 Chen Zhili, Liu Weiguo. Surface topography and optical properties of monocrystalline silicon induced by low energy different ion beam parameters[J]. Infrared and Laser Engineering, 2013, 42(9): 2490-2495.

陈智利, 刘卫国. 不同离子束参数诱导单晶硅纳米微结构与光学性能[J]. 红外与激光工程, 2013, 42(9): 2490-2495.

13 Huang Chengqing, Xia Yang, Chen Bo, et al.. Study progress of the manufacturing process of patterned sapphire substrates[J]. Semiconductor Technology, 2012, 37(7): 497-503.

黄成强, 夏 洋, 陈 波, 等. 图形化蓝宝石衬底工艺研究进展[J]. 半导体技术, 2012, 37(7): 497-503.

14 Fan Zhigang, Liu Jianjun, Xiao Haosu, et al.. Research progress on growth technique and application of sapphire single crystal[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2011, 39(5): 880–891.

范志刚,刘建军,肖昊苏,等. 蓝宝石单晶的生长技术及应用研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(5): 880-891.

- 15 R M Bradley, J M Harper. Theory of ripple topography induced by ion bombardment[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1988, 6(4): 2390-2395.
- 16 M A Makeev, R Cuerno, A L Barabasi. Morphology of ion-sputtered surfaces[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2002, 197(3-4): 185-227.

栏目编辑:张浩佳