

气体团簇离子束装置的设计及其在表面平坦化、自组装纳米结构中的应用*

曾晓梅^{1)†} Vasilij Pelenovich^{2)‡} Rakhim Rakhimov¹⁾ 左文彬¹⁾
邢斌²⁾ 罗进宝¹⁾ 张翔宇¹⁾ 付德君^{1)††}

1) (武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430072)

2) (武汉大学动力与机械学院, 武汉 430072)

(2019年12月28日收到; 2020年2月11日收到修改稿)

根据超声膨胀原理, n ($10-10^4$) 个气体原子可以绝热冷却后凝聚在一起形成团簇, 经过离化后, 形成带一个电荷量的团簇离子, 比如 Ar_n^+ . 当团簇离子与固体材料相互作用时, 由于平均每个原子携带的能量 ($\sim eV$) 较低, 仅作用于材料浅表面区域, 因此, 气体团簇离子束是材料表面改性的优良选择. 本文介绍了一台由武汉大学加速器实验室自主研制的气体团簇离子束装置, 包括整体构造、工作原理及实验应用. 中性团簇束由金属锥形喷嘴 ($\Phi = 65-135 \mu m$, $\theta = 14^\circ$) 形成, 平均尺寸为 3000 atoms/cluster, 经离化后, 其离子束流达到了 50 μA . Ar 团簇离子因其反应活性较低, 本文运用 Ar 团簇离子 (平均尺寸为 1000 atoms/cluster) 进行了平坦化和自组装纳米结构的研究. 单晶硅片经 Ar 团簇离子束处理后, 均方根粗糙度由初始的 1.92 nm 降低到 0.5 nm, 同时观察到了束流的清洁效应. 利用 Ar 团簇离子束的倾斜 ($30^\circ-60^\circ$) 轰击, 在宽大平坦的单晶 ZnO 基片上形成了纳米波纹, 而在 ZnO 纳米棒表面则形成了有序的纳米台阶, 同时, 利用二维功率谱密度函数分析了纳米结构在基片上的表面形貌和特征分布, 并计算了纳米波纹的尺寸和数量.

关键词: 气体团簇离子束, 表面平坦化, 自组装纳米结构, 功率谱密度函数

PACS: 36.40.Wa, 52.77.Bn, 78.67.Qa, 87.57.np

DOI: 10.7498/aps.69.20191990

1 引言

气体团簇离子束 (gas cluster ion beam, GCIB) 是一种相对稳定的粒子流, 团簇离子所包含的原子数从几个到几千, 甚至上万, 原子间通过范德瓦耳斯键结合, 而每个团簇离子的电荷数仍为一个电子电量 e . 在实际工艺中, 重团簇离子束与固体表面相互作用时, 因为其高质荷比 (m/q) 的特点, 会产生不同于单原子离子束的特征——高能量密度、高

温度冲击区、横向溅射效应、多重散射等, 以及在相同束流条件下可输运更多材料^[1], 又由于团簇离子束中平均每个原子的能量较低, 这些效应都发生在非常浅的表面区域, 所以 GCIB 在材料表面改性方面具有广泛应用.

GCIB 技术和设备在过去的几十年里取得了很大的发展, 从单原子团簇 (N_2 , O_2 , CO_2 , Ne, Ar, Kr, Xe 等), 扩展到了混合团簇 ($Ar-CH_4$, $Ar-H_2$)^[2], 束流也提高到了 1 mA, 尺寸更是高达 1.2×10^4 atoms/cluster. 20 世纪 50 年代, Becker 等^[3] 首次

* 国家自然科学基金 (批准号: 11875210) 和广东省自然科学基金 (批准号: 2018A050506082) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 1714399588@qq.com

‡ 通信作者. E-mail: pelenovich@mail.ru

†† 通信作者. E-mail: djfu@whu.edu.cn

提出气体团簇的形成方法, 即从非冷凝残余气体中分离出 H_2 , N_2 和 Ar 的小团簇. 1990 年至今, 日本京都大学离子束工程实验室已经开发出多台不同构造与用途的 GCIB 系统^[4-6]. 同时, 韩国、俄罗斯等国家也相继开发了 GCIB 设备^[7,8]. 随着 GCIB 技术的进一步完善, 一些企业也开始加入了 GCIB 设备的研发, 使其从科研领域逐渐发展成工业领域不可或缺的技术设备. 最著名的当属美国的 Exogenesis 公司 (最初取名是 Epion, 现已更名为 Exogenesis Corporation), 其与京都大学合作, 致力于 GCIB 技术的商业化, 生产了一系列 GCIB 装置—— O_2 -GCIB 辅助沉积系统、30 keV 平坦化装置、200 keV 超浅掺杂设备、nFusion System 工业样机^[3,9-11].

GCIB 最成熟的应用是团簇离子垂直轰击材料表面时, 对中等粗糙表面的平坦化效果, 可将表面粗糙度降低至 0.1 nm^[12]. 然而, 在非垂直入射情况下, 基底表面将会形成纳米级波纹. Toyoda 和 Yamada^[13] 的研究表明入射角在 $45^\circ-60^\circ$ 范围内, 最利于波纹的形成. Lozano 等^[14] 以 GCIB 倾斜轰击 Si(100), (110) 和 (111), 发现形成的纳米波纹与 Si 衬底的晶体取向无关, 并且纳米波纹与团簇入射方向垂直正交. Saleem 等^[15] 研究了 GCIB 辅助自组装技术制作的 Au 纳米波纹阵列, 显示出了明显的局域等离子体共振. 随后, Bradley 和 Harper^[16] 以及 Motta 等^[17] 基于 Sigmund 溅射理论提出, 这种纳米波纹的形成是靶原子质量再分配和表面侵蚀的相互耦合效应. 自组装表面纳米结构的形成具有广泛的应用前景. 比如具有纳米波纹的衬底是半导体量子点沉积的优良模板^[18]. 介电表面上排列的金属纳米颗粒或纳米线阵列, 利于研究等离子体电子学^[19]. 在含有波纹的硅表面上制备 Ag 纳米粒子阵列, 很好地提高了其对分子的传感性能^[20]. 离子束形成纳米波纹已经成为一种多用途的单轴磁各向异性方法^[21] 和控制薄膜磁织构的工具^[22]. 因此近年来, GCIB 技术作为一种无掩模方法开始被引入固体表面纳米结构的制备, 其突出优点是化学污染, 对衬底下层的破坏性低.

在上述研究中, 均采用了平面衬底, 如硅片、大块金样品或二氧化硅薄膜, 缺乏关于团簇离子辐照非平坦表面样品形成波纹的研究.

因此, 本课题组自主设计研制了一套 GCIB 设备^[23-26], 分析了 Ar GCIB (平均尺寸为 1000 atoms/

cluster) 垂直辐照单晶硅片、Ti 涂层^[27]、Au 薄膜后的平坦化效应, 以及倾斜轰击单晶 ZnO 衬底、ZnO 纳米棒后形成的纳米结构. 研究了不同加速电压和离子剂量下 GCIB 对非平面靶材 ZnO 纳米棒的改性效果. 讨论了平面 ZnO 衬底与纳米棒上纳米波纹形成的区别. 本研究的结果对氧化锌在气敏、太阳能电池、场发射体等领域的应用具有重要意义.

2 设备和工作原理

图 1 所示为本课题组自主设计搭建的气体团簇离子加速器实物图, 包含有三个腔室: 团簇源、加速室、样品室, 由超声膨胀器、束流准直、离子化器、吸极、加速器、导引聚焦系统、飞行时间质谱仪、质量分离器 (电磁铁)、束流监测装置构成.



图 1 GCIB 装置实物图

Fig. 1. Image of the GCIB accelerator.

团簇源是产生中性团簇束的核心组件, 通过脉冲阀与源气体相连, 内置有圆锥喷嘴、取束器. 加速室起电离、加速、聚焦作用, 先电离中性团簇, 再加速单个的团簇离子, 然后聚焦形成微束流 ($\sim \mu m$). 样品室除了用于辐照样品种外, 还包含有法拉第杯、飞行时间质谱仪, 分别用于探测束流强弱、尺寸大小. 通过调试分析, 引出了 Ar , N_2 , O_2 和 CO_2 团簇, 团簇离子束流达到 $50 \mu A$, 平均尺寸达到 3000 atoms/cluster.

图 2 为气体团簇离子加速器工作原理结构图. 在标准温度下, 通过进气管输送一定压强的高纯源气体, 气体原料穿过锥形喷嘴时, 因为喷嘴孔径极小, 导致喷嘴两头存在较大的压强差及温度差, 促使气体材料膨胀并绝热冷却, 冷凝成中性团簇; 离子化器阴极采用钨丝材质, 高压放电产生热电子, 使

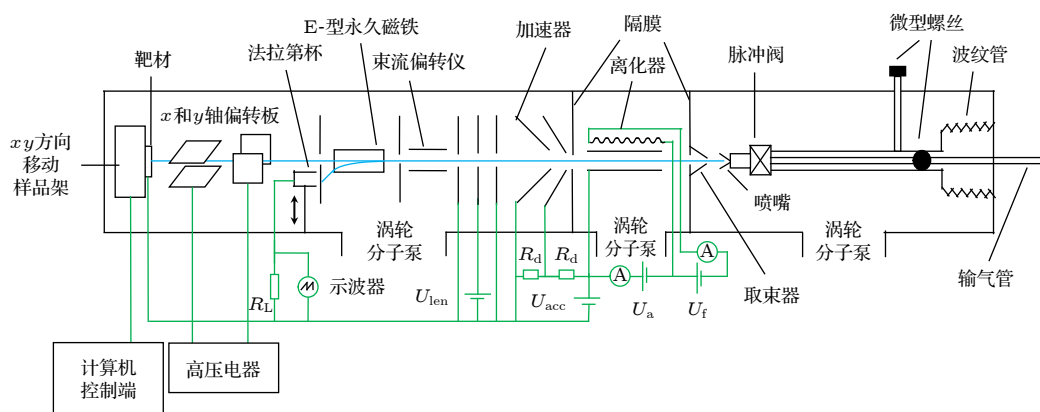


图 2 气体团簇离子加速器工作原理结构图

Fig. 2. Working principle and structure diagram of gas cluster ion accelerator.

中性团簇粒子电离, 形成团簇离子. 后在加速器和三级透镜聚焦系统作用下, 单个的团簇离子聚集成团簇离子束.

具体包括以下步骤:

1) 在标准温度和一定气压下 ($T = 300 \text{ K}$, $P_{\text{source}} = 1\text{--}10 \text{ bar}$ ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$)), 利用脉冲控制阀 (开关离合比 5%—50%) 控制及喷嘴的作用, 喷出脉冲式气流束, 脉冲式气流束包含两个不同的锥形气流, 其中一部分分布较广, 主要由单原子构成, 为发散式单原子锥形气流, 另一部分分布相对集中, 更接近中心轴, 为由中性团簇粒子构成的团簇气流. 超声喷嘴是团簇形成的最关键组件, 其几何形状决定了团簇尺寸、束流密度、空间分布、团簇形成效率等, 一般喷嘴口径越小, 越可促进产生大团簇. 本团簇源中采用孔径介于 $65\text{--}135 \mu\text{m}$ 、锥角为 14° 的金属圆锥喷嘴.

2) 脉冲式粒子束通过取束器. 气流从孔径最小处进入取束器时, 大部分单原子被排除在外, 只有中性团簇粒子和小部分单原子能通过. 通过取束器的团簇仍然会呈圆锥形, 且与离子器中心轴重合. 取束器最小孔径为 $1.4\text{--}2 \text{ mm}$, 采用纯铝材料制备, 表面镀有 Ni 涂层.

3) 脉冲式粒子束经过离子器. 离子器中阴极材料为钨丝, 用于发射热电子. 阳极电压相对于阴极高 $60\text{--}200 \text{ V}$, 用于加速热电子直至其能量达到团簇粒子的电离能, 热电子从阴极到达阳极的过程中与团簇粒子碰撞, 使其电离成团簇正离子; 阳极电流约 40 mA , 阴极电流 1.4 A . 整个离子器由圆柱形不锈钢栅屏包裹, 栅屏可阻止热电子逃逸, 使其充分接触团簇; 离子器两端通过氮化硼绝缘盘与

接地的光阑相连, 氮化硼绝缘盘用于隔离离子器和光阑, 同时支撑阳极、阴极和不锈钢栅屏; 脉冲式气流束的中性团簇粒子离子化成为带正电的团簇离子, 单原子离子化成单原子离子.

4) 脉冲式离子束经过吸极, 吸极呈圆柱形, 在吸极内获得初始加速度并汇聚形成收敛的圆锥型离子束.

5) 圆锥型离子束继续经过加速器 (加速电压 $U_{\text{acc}} = 1\text{--}50 \text{ kV}$) 和三级透镜聚焦系统进一步加速聚焦后通过 E 型永磁铁 ($B = 300 \text{ mT}$). 重团簇与轻团簇离子具有不同的荷质比, 对它们施加相同的加速电压后, 质量不同的团簇离子具有各自的运动速度, 经过 E-型永磁铁的磁场 (磁场垂直于团簇离子束的初始运动方向) 时, 团簇离子在磁场中受到洛伦兹力的作用, 并做圆周运动, 圆锥形气流束中的单原子离子和原子数较少的团簇离子质量轻, 圆周运动轨道半径小, 在洛伦磁力的作用下被偏转, 而重团簇离子几乎维持原路径向穿过磁场, 形成重团簇离子束. 三级透镜中间极加有电压 ($U_{\text{len}} = -2U_{\text{acc}}$), 第一极和第三极接地. E 型永磁铁长 50 mm , 由铁芯和两个磁极构成, 其中心处磁场为 $50\text{--}350 \text{ mT}$.

6) 靶材置于样品架上, 样品架连接计算机控制端, 可以沿 x 轴、 y 轴调节样品架位置, 以使团簇束流精确落在靶材中央.

3 表征方法

对表面粗糙度的表征, 以往一般采用算术平均值 R_a 和均方根值 R_q , 但 R_a 计算的是轮廓上各点

偏离平均线的算术平均, R_q 则是轮廓偏离平均线的均方根值. 两者都只给出表面轮廓垂直高度的平均值信息, 而忽略了水平横向信息和空间信息的分布情况, 这使得同一粗糙度值 (R_a 或 R_q) 可能代表许多不同的表面形貌.

功率谱密度 (power spectral density, PSD) 函数因其计算的本质是傅里叶频谱分析, 兼顾了对纵向信息、水平信息和空间信息的全面分析, 已经得到越来越广泛的重视. 二维 PSD 是将表面轮廓 $Z(x)$ 作傅里叶分解, 材料表面上具有较小空间波长的随机起伏 (如表面粗糙度) 看作是许多不同振幅、频率的正弦函数的叠加, 因此可以定量地给出元件的空间频率分布, 直观地分析各个空间频率对表面形貌的影响^[28,29]. 一维 PSD 则是二维 PSD 在各个频率段内的平均值. 两者的计算公式如下:
二维 PSD,

$$PSD(\nu_x, \nu_y) = \frac{1}{L_x L_y} \int_{-L_x/2}^{L_x/2} \int_{-L_y/2}^{L_y/2} Z(x) \times e^{-2\pi i(\nu_x x + \nu_y y)} dx dy; \quad (1)$$

一维 PSD,

$$PSD_{1D}(\nu) = \frac{\iint PSD(\nu_x, \nu_y) d\nu_x d\nu_y}{2\pi\nu \cdot (\Delta\nu)}. \quad (2)$$

这里 L_x, L_y 为原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 图像的长和宽; ν_x, ν_y 为沿 x 轴和 y 轴的空间频率, 即波长的倒数; Z 为偏离平均线的表面纵向高度; ν 为总空间频率, $\nu = \sqrt{\nu_x^2 + \nu_y^2}$; $\Delta\nu$ 为取样的频率间距.

一维 PSD 便于将各个样品的 PSD 函数导入同一图中, 从而在频率空间比较各个样品的粗糙度水平, 即比较指定空间频率下 PSD 函数所覆盖区域的面积, 覆盖面积越小, 对应表面粗糙度也越低, 表面越光滑.

二维 PSD 提供的信息更为全面、直观, 以图形形式揭示了周期性或随机性的表面特征及表面特征随空间频率的分布. 给定一个二维 PSD 图谱, 可以在分析软件中逆向获得实空间的表面形貌图像.

本文结合 AFM、扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM)、PSD 函数等表征测试方法, 分析团簇辐照前后, 衬底表面形貌的变化情况.

4 实验与结果分析

4.1 表面平坦化

4.1.1 平坦化原理

在 GCIB 垂直轰击靶材的过程中, 溅射原子的角分布呈次余弦形, 也就是说, 溅射原子主要是在横向方向上^[4]. 这种效果导致了一个突出的现象, 即表面平坦化效应. 利用分子动力学和蒙特卡罗模拟表明, 团簇碰撞的结果取决于表面形态. 当团簇轰击靶材表面的凸起处 (山峰) 时, 由于溅射的横向方向, 大量的原子被溅射, 而溅射出的物质将填充在山峰之间. 当团簇撞击材料的凹陷处 (峰谷) 时, 只有少量的物质被溅射. 同样地, 在斜坡冲击时效果不明显. 因此, 在团簇离子束辐照过程中, 峰谷高度差有减小的趋势. 凸起处溅射速率远高于凹陷处的这种特性促进了表面平坦化效应^[30,31].

4.1.2 单晶硅片

图 3 给出了单晶硅片的三张 AFM 表面形貌图, 对应的分别是 (a) 清洁前、(b) 化学法清洗、(c) 团簇清洁. 化学清洗法步骤: 1) 无水乙醇擦洗, 并且浸泡于无水乙醇中, 超声波超声 10 min; 2) 在 10% 的 HF 溶液里浸泡 10 s, 除去表面氧化层; 3) 再用无水乙醇超声清洗 10 min, 以除去残留的 HF; 4) 去离子水超声清洗; 5) 置于 60 °C 烘箱中, 直至烘干表面水分. 团簇清洁的条件: Ar 团簇离子 (平均尺寸为 1000 atoms/cluster), 加速电压 10 kV, 剂量 2×10^{16} ions/cm².

比较 3 张 AFM 表面形貌图, 清洗前的 Si 片表面存在很多大大小小的颗粒物, 化学法可以除去一部分大颗粒, 但是小颗粒依然残留在表面, Ar 团簇离子轰击后, 大量不规则杂质已被除去, 表面平坦无异常凸起物质. 三者的均方根粗糙度分别为 1.92, 0.80, 0.50 nm. 团簇离子的清洁效果优于传统的化学方法.

PSD 函数反映了各个空间频率的信息, 可以将不同样品的测量结果在相同的空间频率区域进行直接的比较, 即比较指定空间频率下 PSD 所覆盖区域的面积. 图 4 为图 3 中 AFM 图像对应的一维 PSD 函数曲线, 经 GCIB 处理后的一维 PSD 曲线稳低于原始的和化学法清洁的曲线, 表明在空间频率范围 0.2—25 μm^{-1} 内, 用气体簇离子进行表面处理可有效降低单晶硅片的表面粗糙度.

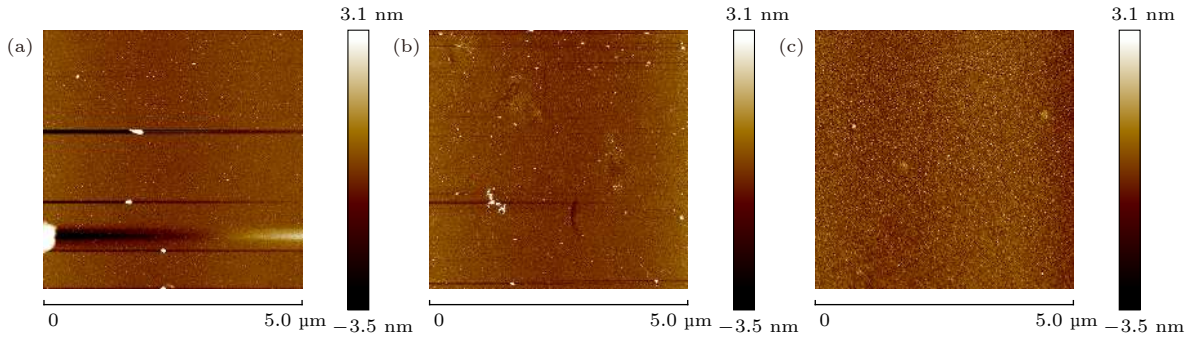


图 3 单晶硅片 AFM 表面形貌图 (a) 清洁前; (b) 化学法清洗后; (c) 团簇清洁后

Fig. 3. AFM surface topography of single crystal silicon wafer: (a) Before cleaning; (b) after chemical cleaning; (c) after cluster cleaning.

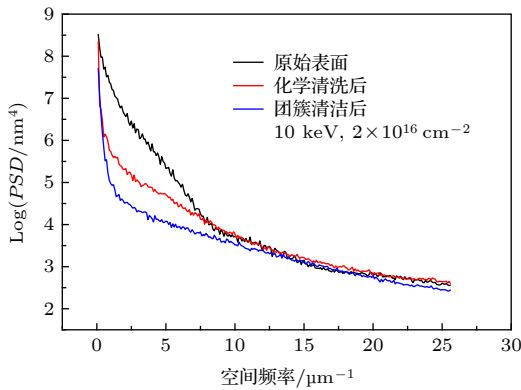


图 4 单晶硅片清洁前后 AFM 图像对应的一维 PSD 曲线
Fig. 4. One dimensional PSD curves of AFM images of single crystal silicon wafer.

随后, 对 SiC 片、Ti 涂层、Au 薄膜等进行了同样的 GCIB 处理, 均获得了 0.5—1.0 nm 的均方根粗糙度 [27].

4.2 自组装纳米结构

对 GCIB 的非垂直轰击, 即离子束与靶材的法线呈一定夹角轰击时, 可诱导材料表面自组装形成纳米波纹结构 [13,16,32,33].

4.2.1 单晶 ZnO 衬底

首先研究 GCIB 辐照对单晶 ZnO 基片的影响. 图 5 所示的 AFM 图像显示了不同入射角 θ (30° — 60°) 时 Ar 团簇 (平均尺寸为 1000 atoms/cluster) 轰击前后单晶 ZnO 衬底的表面形貌, 加速电压为 10 kV, 离子剂量为 4×10^{16} ions/cm². 在团簇辐照之前, 基底表面可见 50—100 nm 大小的划痕和凹坑 (图 5(a)), 但整体看来衬底表面无明显的周期性结构, 可近似看作各向同性的表面. 垂直照射 (入射角为 0°) 后, 表面变得更光滑, 平坦效果

如单晶 Si 片. 而经 GCIB 30° , 45° , 60° 的倾斜辐照后, 对应的 AFM 图像 (图 5(b)—(d)) 周期性结构均在 y 轴上更为明显, 为各向异性的表面. 表明靶材表面形成了纳米波纹, 且波纹与团簇入射方向垂直正交 (图 5(b) AFM 图中波纹与团簇入射方向并非完全垂直, 这是测试时样品或探针摆放角度稍有差异导致). 在 $\theta = 30^\circ$ 时, 表面上出现了轻微模糊波纹 (图 5(b)). 当入射角增加到 45° 时, 这些波纹变得非常明显 (图 5(c)). 表面上观察到两种形态特征, 第一种是金黄色的波纹, 由低密度衬底材料经 GCIB 离子溅射而扩散形成; 第二种是深色线条, 代表波纹之间的波谷. 入射角增加到 60° 会促进波纹和波谷的进一步发展, 波纹不再整条出现, 波谷拉长, 即它们的周期性增加 (图 5(d)). 此外, 在波谷中还观察到与 GCIB 平行的细小漂移线, 漂移线平行于离子束的入射方向, 垂直于相邻的波纹. 这些漂移线是在连续的团簇碰撞作用下, 靶材原子质量再分配过程中运动形成的路径. 值得注意的是, 45° 和 60° 处波纹的具体结构存在很大的差异. 45° 处形成的波纹呈长条形状, 几乎沿 y 轴均匀有序排列, 而 60° 入射产生的波纹断断续续, 同时分布在 x 轴和 y 轴两个方向, 只是 y 轴上波长短、排布更加密集. 在先前的研究中发现, 随着入射角的增加, 波纹的波矢量会旋转 90° , 即辐照角度小于 60° 时, 波纹垂直于 GCIB, 如果角度增大, 波纹将会平行于 GCIB [34,35]. 在 ZnO 的实验中, 观察到在 60° 辐照时这两种波纹共存: 垂直于 GCIB 的波纹和平行于 GCIB 的漂移线.

二维 PSD 图谱也会体现表面性质的差异. 图 6 PSD 图谱中粉红色、浅蓝色、深蓝色、绿色的光点表明在该点对应频率下的功率依次减弱, 即表面轮廓降低. 如图 6(a) 功率谱在 x, y 方向上都高度对

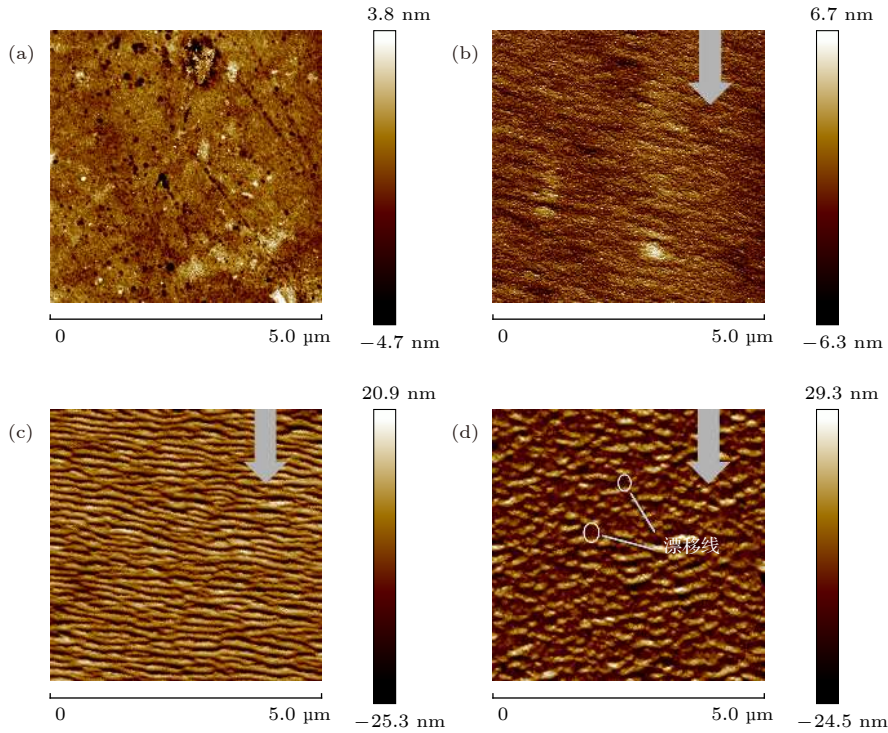


图 5 在不同入射角下 Ar GCIB 辐照前后单晶 ZnO 基片的 AFM 图像 (能量, 10 keV; 剂量, 4×10^{16} ions/cm²; 箭头表示离子束轰击方向) (a) 团簇辐照前; (b) 30°; (c) 45°; (d) 60°

Fig. 5. AFM images of single crystal ZnO substrates before and after Ar GCIB irradiation at different incident angles (energy, 10 keV; dose, 4×10^{16} ions/cm²; arrows indicate the direction of ion beam bombardment): (a) Before cluster irradiation; (b) 30°; (c) 45°; (d) 60°.

称, 各个方向上都比较均匀, 体现了初始表面的各向同性. 而各向异性表面的二维 PSD 出现了明显的方向性, 光点都分布在 y 轴附近, 表明了波纹在 y 轴方向的周期性更明显. 将 AFM 图像转换成二维 PSD 函数, 根据图谱中功率的强弱分布, 可以在统计学上精确描述表面起伏, 计算 AFM 测量区域内 ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) 纳米波纹的波长 λ 和数量 N , 计算公式如下:

$$\lambda = 1/\nu, \quad (3)$$

$$N = 5 \mu\text{m}/\lambda, \quad (4)$$

具体计算结果如表 1 所列.

表 1 根据二维 PSD 计算的纳米波纹波长和数量
Table 1. Wavelength and number of nanowaves calculated from two-dimensional PSD.

	入射角			
	30°		60°	
	y 轴	y 轴	x 轴	y 轴
最强频率/ μm^{-1}	2	6	2	4
波纹波长 $\lambda/\mu\text{m}$	0.5	0.167	0.5	0.25
平均波纹数量 N	10	30	10	20

GCIB 垂直入射样品时, 靶原子的横向位移促使了靶材料的表面平滑效应. 但在高速状态的冲击条件下, 即超过每秒几千米, 冲击区域温度和压力急剧升高, 导致靶材料的熔化或汽化, 形成孔洞, 部分靶材料会被溅射出并在孔洞边缘垒成了一个环状土堆, 所以在垂直入射情况下, 靶材表面还能观察到一个高度对称看似甜甜圈的孔洞^[1]. 然而, 当 GCIB 呈 45°或 60°斜入射时, 孔洞不再对称, 喷射出的靶材原子在轰击方向的前端形成一个大土堆^[1,36]. 这是因为斜入射时, 由于上坡剪切运动, 冲击区的压力脉冲受到上坡处表面原子的额外阻碍, 会不对称地扩散, 从而孔洞的上坡边缘的形成受到抑制, 却在相反的方向上, 这些表面原子的额外阻碍缺失, 使得孔洞的下坡边缘可以向下倾斜^[37]. 由于 GCIB 轰击而形成纳米结构的基本组成部分是表面附近形成的孔洞^[38], 所以, 在大量倾斜入射的高能团簇离子的影响下靶材会产生下坡粒子流, 当下坡粒子流转移表面轮廓的较高位置处, 即形成了纳米波纹.

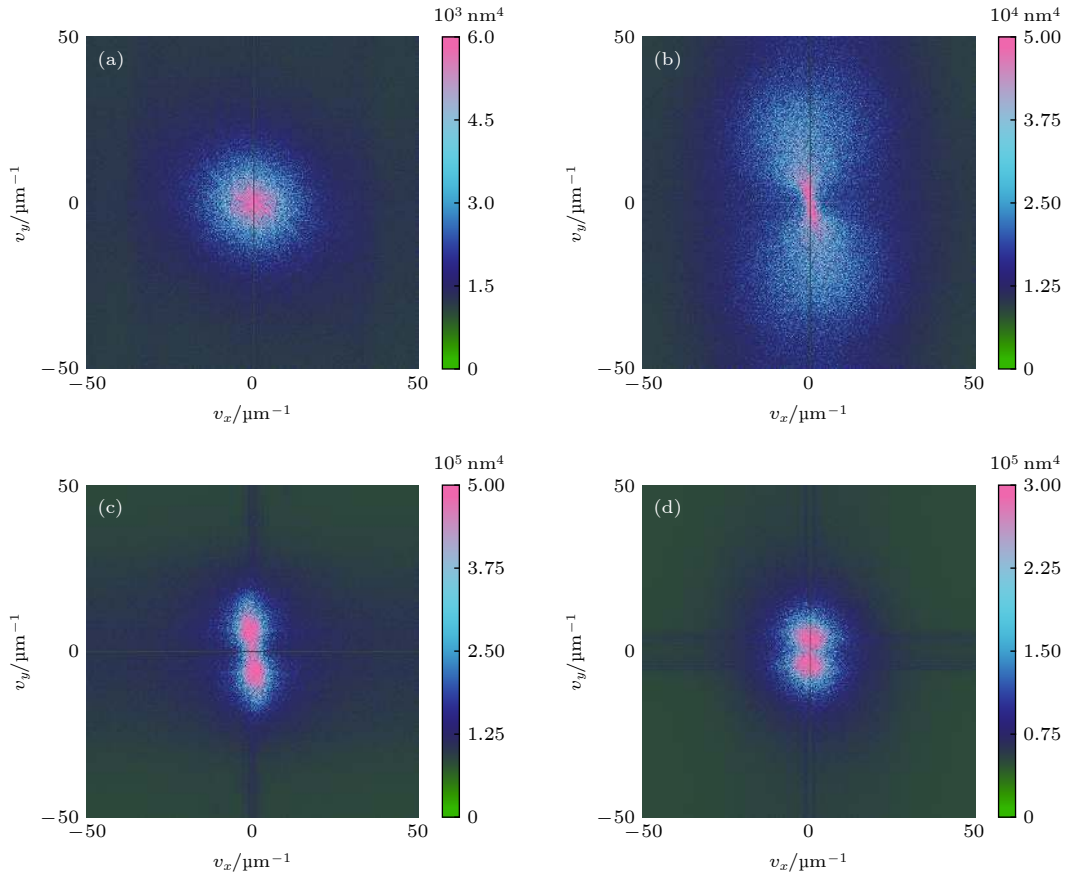


图 6 在不同入射角下 Ar GCIB 辐照单晶 ZnO 基片的二维 PSD 图像 (能量, 10 keV; 剂量, 4×10^{16} ions/cm²; 箭头表示离子束轰击方向) (a) 团簇辐照前; (b) 30°; (c) 45°; (d) 60°

Fig. 6. Two-dimensional PSD images of single crystal ZnO substrates before and after Ar GCIB irradiation at different incident angles (energy, 10 keV; dose, 4×10^{16} ions/cm²; arrows indicate the direction of ion beam bombardment): (a) Before cluster irradiation; (b) 30°; (c) 45°; (d) 60°.

4.2.2 ZnO 纳米棒

首先, 应该注意的是, 本实验所用到的 ZnO 纳米棒生长在 Si 衬底上, 通过水热法制备而成, ZnO 纳米棒具有六角柱结构, 并且以簇状生长, 每个纳米棒轴与衬底法线之间具有各自不同的夹角, 如图 7(a). 因此, 对于这种材料, GCIB 辐照的影响应取决于局部入射角. 也就是说, 每一个纳米棒和它的每一个面都受到离子束的辐照, 但是都有自己的波纹形态和相应的波纹波长. 由于纳米棒与表面法向的角度不同, 以及其长度的不同, 使得对波纹周期的精确估计变得复杂. 然而, 比较分析仍然是可能的.

图 7(b) 和图 7(d) 为 5 和 10 keV Ar 团簇离子 (平均尺寸为 1000 atoms/cluster) 辐照的纳米棒, 其剂量为 4×10^{16} ions/cm², 入射角约为 30°—60°. 对比分析能看出, 低能量辐射后, 波纹紊乱, 类似于在平坦样品上观察到的波纹 (可与图 5(b) 比较),

但可见波纹形状类似台阶. 然而, 如果能量加倍, 就会形成宽大清晰的台阶状波纹 (图 7(d)), 波纹间界限明了. 这种纳米波纹随团簇能量的变化规律与 ZnO 纳米针的相符合^[39]. 图 7(c) 和图 7(d) 则显示相同团簇能量, 不同离子剂量下的波纹差异, 增大离子剂量, 台阶尺寸也会随之增大. 图 7(b)—(d) 对应的纳米台阶的波长尺寸分别为 (40 ± 10) nm, (80 ± 20) nm 和 (140 ± 40) nm.

因此, 可以得出结论, ZnO 纳米棒经高能量、高剂量团簇离子的轰击后, 会发生有序效应. 还可以注意到, 当台阶状波纹波长 λ 与形成波纹的纳米棒表面 w 的宽度相当时 (图 7(c) 和图 7(d)), 可以观察到这种有序效应. 由于单晶 ZnO 衬底并没有产生这种效应, 因此可以提出有序效应与在团簇离子束入射方向上纳米棒表面的横向限制相互制约. 这种限制对纳米结构形成的影响可以解释如下. 在环状土堆形成过程中, 靶材物质在各个方向上均匀

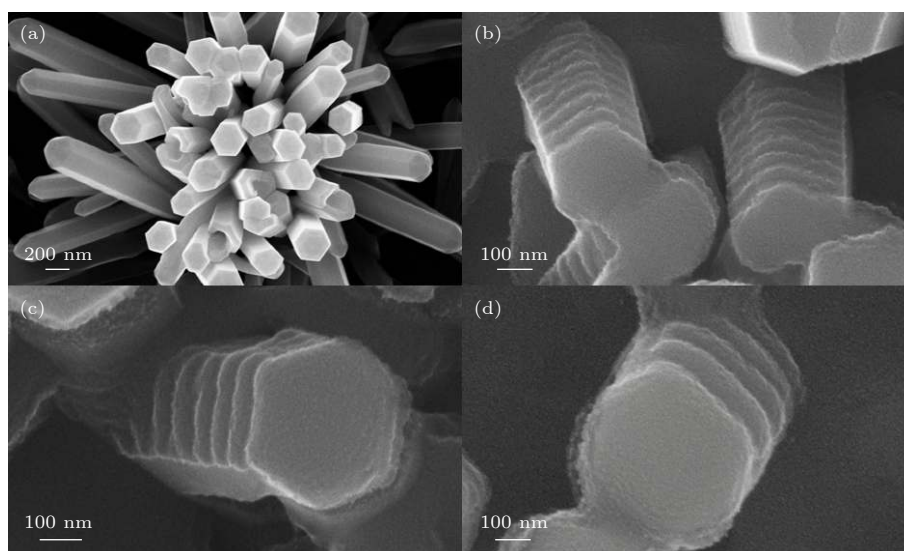


图7 经不同团簇能量、剂量改性前后 ZnO 纳米棒的 SEM 图像 (a) 团簇辐照前; (b) 5 keV, 4×10^{16} ions/cm²; (c) 10 keV, 2×10^{16} ions/cm²; (d) 10 keV, 4×10^{16} ions/cm²

Fig. 7. SEM images of ZnO nanorods before and after Ar GCIB irradiation at different cluster energy and dose: (a) Before cluster irradiation; (b) 5 keV, 4×10^{16} ions/cm²; (c) 10 keV, 2×10^{16} ions/cm²; (d) 10 keV, 4×10^{16} ions/cm².

溅射. 因此, 通过垂直轰击 (入射角等于 0°), 存在平行于表面平面的各向同性的靶材粒子流. 当入射角不等于 0° 时, 随着粒子向下游方向的普遍喷射, 溅射材料的方位分布变得不对称. 因此, 在纳米棒的情况下, 与纳米棒表面相邻表面的缺失会导致粒子的缺失, 这些粒子本应该溅射并沉积在纳米棒表面上, 这种变化对纳米结构的形成产生了极大影响, 尤其促进产生了有序排列的台阶状纳米结构.

纳米结构的形成对衬底产生的最显著变化是极大地增强了衬底的有效表面积, 这种表面积增大可以应用于提高气体传感器的响应强度和灵敏度. 因此, 为更进一步提高 ZnO 纳米棒传感器的氧吸附量, 通过 GCIB 斜溅射 ZnO 纳米棒以形成波纹状来增大表面积成为切实可行的方法.

5 结 论

本课题组研制了一台能量可达 50 keV 的气体团簇离子源. 以 Ar, CO₂, N₂ 和 O₂ 为工作气体, 产生了尺寸介于 500—6000 atoms/cluster 的团簇离子. 团簇由临界直径为 65—135 μm 、锥角为 14° 的金属圆锥形喷嘴形成. 喷嘴以脉冲模式供气, 改善了真空条件, 同时使停滞区的气体压力增加到 15 atm ($1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$), 从而获得更大的团簇. 对材料表面形貌的分析, 本文引入了 PSD, 即一维 PSD 图谱中, 在频率空间比较各个

样品的粗糙度, 而二维 PSD 直观全面地给出了材料的表面形貌特征及其分布. 采用垂直于衬底表面的 Ar 团簇轰击方法, 研究了 Si 晶片的表面平坦化效应. 经团簇处理后, 均方根粗糙度由 1.92 nm 降低到 0.5 nm. 然后改变入射方向, 采用倾斜辐照, 在单晶 ZnO 衬底和 ZnO 纳米棒表面均产生了自组装的纳米结构. 纳米结构的形貌受束流入射角、离子剂量、团簇能量及靶材表面宽度的影响. 对于宽大平坦的表面 (单晶 ZnO 衬底), 波纹的形成始于 30° 的入射角, 在 45° — 60° 的入射角范围内观察到的纳米波纹显著增强, 用二维 PSD 函数计算了 30° , 45° , 60° 倾斜辐照后, 单晶 ZnO 衬底上波纹的数量和尺寸. 然而, 与宽大平坦的表面相比, 在高辐射剂量下, 纳米棒表面的纳米波纹显示出有序效应, 即波纹的形态更类似于平行台阶, 而不是随机性的波纹.

参考文献

- [1] Yamada I, Matsuo J, Toyoda N, Kirkpatrick A 2001 *Mater. Sci. Eng., R* **34** 231
- [2] Guo E F, Han J F, Li Y Q, Yang C W, Zhou R 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 103601 (in Chinese) [郭尔夫, 韩纪锋, 李永青, 杨朝文, 周荣 2014 *物理学报* **63** 103601]
- [3] Becker E W, Bier K, Henkes W 1956 *Z. Phys.* **146** 333
- [4] Matsuo J, Abe H, Takaoka G H, Yamada I 1995 *Nucl. Instrum. Meth. B* **99** 244
- [5] Yamada I, Matsuo J, Insepov Z, Takeuchi D, Akizuki M, Toyoda N 1996 *J. Vac. Sci. Technol., A* **14** 781

- [6] Yamada I, Matsuo J 1998 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **1** 27
- [7] Song J H, Kwon S N, Choi D K, Choi W K 2001 *Nucl. Instrum. Meth. B* **179** 568
- [8] Andreev A A, Chernysh V S, Ermakov Yu A, Ieshkin A E 2013 *Vacuum* **91** 47
- [9] Kirkpatrick A, Greer J 1999 *AIP Conf. Proc.* **475** 405
- [10] Qin W, Howson R P, Akizuki M, Matsuo J, Takaoka G, Yamada I 1998 *Mater. Chem. Phys.* **54** 258
- [11] Nose T, Inoue S, Toyoda N, Mochiji K, Mitamura T, Yamada I 2005 *Nucl. Instrum. Meth. B* **241** 626
- [12] Greer J A, Fenner D B, Hautala J, Allen L P, DiFilippo V, Toyoda N, Yamada I, Matsuo J, Minami E, Katsumata H 2000 *Surf. Coat. Technol.* **133** 273
- [13] Toyoda N, Yamada I 2008 *Nucl. Instrum. Methods B* **266** 2529
- [14] Lozano O, Chen Q Y, Tilakaratne B P, Seo H W, Wang X M, Wadekar P V, Chinta P V, Tu L W, Ho N J, Wijesundera D, Chu W K 2013 *AIP Adv.* **3** 062107
- [15] Saleem I, Tilakaratne B P, Li Y, Bao J, Wijesundera D N, Chu W K 2016 *Nucl. Instrum. Methods B* **380** 20
- [16] Bradley R M, Harper J M E 1988 *J. Vac. Sci. Technol., A* **6** 2390
- [17] Motta F C, Shipman P D, Bradley R M 2012 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 122001
- [18] Chao L C, Li Y K, Chang W C 2011 *Mater. Lett.* **65** 1615
- [19] Babonneau D, Camelio S, Simonot L, Pailloux F, Guerin P, Lamongie B, Lyon O 2011 *EPL* **93** 26005
- [20] Gkogkou D, Schreiber B, Shaykhtudinov T, Ly H K, Kuhlmann U, Gernert U, Facsko S, Hildebrandt P, Esser N, Hinrichs K, Weidinger I M, Oates T W H 2016 *ACS Sens.* **1** 318
- [21] Arranz M A, Colino J M, Palomares F J 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 183906
- [22] Zhang K, Uhrmacher M, Hofsäss H, Krauser J 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 083507
- [23] Zeng X M, Pelenovich V, Liu C S, Fu D J 2017 *Chin. Phys. C* **41** 087003
- [24] Zeng X M, Pelenovich V, Wang Z S, Zuo W B, Belykh S, Tolstogouzov A, Fu D J, Xiao X H 2019 *Beilstein J. Nanotechnol.* **10** 135
- [25] Pelenovich V, Zeng X M, Fu D J 2017 ZL2017 1 0664910.3 (in Chinese) [瓦西里·帕里诺维奇, 曾晓梅, 付德君 2017 ZL 2017 1 0664910.3]
- [26] Pelenovich V, Zeng X M, Ieshkin A, Zuo W B, Chernysh V S, Tolstogouzov A B, Yang B, Fu D J 2019 *Nucl. Instrum. Methods B* **450** 131
- [27] Pelenovich V O, Zeng X M, Ieshkin A E, Chernysh V S, Tolstogouzov A B, Yang B, Fu D J 2019 *J. Surf. Invest.* **13** 344
- [28] Korobeishchikov N G, Nikolaev I V, Roenko M A 2019 *Nucl. Instrum. Methods B* **438** 1
- [29] Ieshkin A, Kireev D, Chernysh V, Molchanov A, Serebryakov A, Chirkin M 2019 *Surf. Topogr. Metrol. Prop.* **7** 025016
- [30] Insepov Z, Yamada I 1999 *Nucl. Instrum. Methods B* **148** 121
- [31] Toyoda N, Hagiwara N, Matsuo J, Yamada I 2000 *Nucl. Instrum. Methods B* **161** 980
- [32] Wang L, Kang Y, Liu X, Zhang S, Huang W, Wang S 2012 *Sens. Actuators, B* **162** 237
- [33] Shinde S D, Patil G E, Kajale D D, Gaikwad V B, Jain G H 2012 *J. Alloys Compd.* **528** 109
- [34] Inoue S, Toyoda N, Tsubakino H, Yamada I 2005 *Nucl. Instrum. Methods B* **237** 449
- [35] Sumie K, Toyoda N, Yamada I 2013 *Nucl. Instrum. Methods B* **307** 290
- [36] Insepov Z, Yamada I 1999 *Nucl. Instrum. Methods B* **153** 199
- [37] Moseler M, Rattunde O, Nordiek J, Haberland H 2000 *Nucl. Instrum. Methods B* **164** 522
- [38] Tilakaratne B P, Chen Q Y, Chu W K 2017 *Materials* **10** 1056
- [39] Pelenovich V, Zeng X M, Rakhimov R, Zuo W B, Tian C X, Fu D J, Yang B 2020 *Mater. Lett.* **264** 127356

Design and application of gas cluster accelerator for surface smoothing and nanostructures formation*

Zeng Xiao-Mei^{1)†} Vasiliy Pelenovich^{2)‡} Rakhim Rakhimov¹⁾ Zuo Wen-Bin¹⁾
Xing Bin²⁾ Luo Jin-Bao¹⁾ Zhang Xiang-Yu¹⁾ Fu De-Jun^{1)††}

1) (*School of Physical Science and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China*)

2) (*School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China*)

(Received 28 December 2019; revised manuscript received 11 February 2020)

Abstract

A custom-built gas cluster ion source with energy up to 50 keV is constructed, and Ar, CO₂, N₂, and O₂ are used as the working gases. The clusters are formed by a metal supersonic conical nozzle with critical diameter in a range of 65–135 μm and a cone angle of 14°. The nozzle is powered in the pulsed mode, which improves the pumping conditions, and also makes it possible to increase the gas pressure in the stagnation zone to 15 atm and thereby obtain larger clusters. Based on the principle of ultrasonic expansion, gas cluster ions with an average size of 3000 atoms are obtained. The cluster beam current of 50 μA is obtained. The Ar cluster beam, which is less reactive, is used for treating surface, namely, surface smoothing and formation of self-assembled nanostructures. The Ar cluster bombardment perpendicular to the surface of the substrate is used to demonstrate the smoothing of the surface of Si wafers, Ti coating, and Au film. For the initial Si wafer, its root-mean-square (RMS) roughness of 1.92 nm decreases down to 0.5 nm after cluster beam treatment. The cleaning effect of the cluster beam is also observed very well. The one-dimensional (1D) isotropic power spectral density of the Si surface topography before and after smoothing are also discussed. The off-normal irradiation Ar cluster beam is also used to form self-assembled surface nanoripple arrays on the surface of flat ZnO single crystal substrates. The ripple formation is observed when the incident angle of the cluster beam is in a range of 30°–60°. The process of nanoripple fabrication is significantly governed by the cluster beam incident angle, energy and dose. The nano-ripples formed on the flat substrates remain eolian sand ripples and their formation starts at the incident angle of 30°. The most developed nanoripples are observed at the incident angle within a range of 45°–60°. The surface morphology and characteristic distribution of the nano-structures on the flat ZnO substrate are also analyzed by the two-dimensional (2D) power spectral density function. Next, Ar cluster beam is used for irradiating the ZnO nanorod arrays grown on the Si substrate. Due to various angles between the nanorod's axis and the substrate normal, the conditions of the ripple formation on the nanorod facets are also realized. The dependence of wavelength on the accelerating voltage of the cluster ions and the dose are studied. Similar dependence of wavelength on accelerating voltage and dose are found for nanorods. Comparing with the flat ZnO surface, nanoripples on the ZnO nanorod faces at high irradiation doses demonstrate an ordering effect, and morphology of the ripples resembles that of more parallel steps rather than eolian ripples.

Keywords: gas cluster ion beam, surface smoothing, self-assembled nanostructures, power spectral density function

PACS: 36.40.Wa, 52.77.Bn, 78.67.Qa, 87.57.np

DOI: 10.7498/aps.69.20191990

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11875210) and the Science and Technology Planning Project of Guangdong Province, China (Grant No. 2018A050506082).

† Corresponding author. E-mail: 1714399588@qq.com

‡ Corresponding author. E-mail: pelenovich@mail.ru

†† Corresponding author. E-mail: djfu@whu.edu.cn