

Газодинамические источники кластерных ионов для решения фундаментальных и прикладных задач

А.Е. Иешкин, А.Б. Толстогузов, Н.Г. Коробейщиков, В.О. Пеленович, В.С. Черныш

Представлен обзор современного состояния исследований в области разработки и использования источников газовых кластерных ионов. Обсуждаются закономерности формирования нейтральных кластеров, методы исследования их потоков и закономерности их ионизации, а также принципы масс-сепарации пучков полученных ионов. Рассмотрены конструкционные особенности некоторых источников газовых кластерных ионов, используемых для решения различных фундаментальных и прикладных задач. Проведён анализ возможностей применения таких источников для направленной модификации поверхностного рельефа, имплантации вещества на сверхмалые глубины, развития аналитических методик исследования материалов и стимулирования химических реакций на поверхности.

Ключевые слова: кластеры, газовые кластерные ионы, источники ионов, сверхзвуковые потоки, ионизация, масс-сепарация, распыление, самоорганизация, ионная имплантация, РФЭС, МСВИ

PACS numbers: 29.25.Ni, 36.40. – c, 41.75. – i, 68.49.Sf

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.06.038994>

Содержание

1. Введение (722).
 2. Формирование пучков ускоренных кластерных ионов (723).
 - 2.1. Формирование интенсивных пучков нейтральных газовых кластеров.
 - 2.2. Диагностика потоков нейтральных кластеров.
 - 2.3. Ионизация нейтральных кластеров.
 - 2.4. Масс-сепарация кластерных ионов.
 - 2.5. Конструкции источников кластерных ионов.
 3. Применение газодинамических источников кластерных ионов (736).
 - 3.1. Модификация свойств поверхности пучками газовых кластерных ионов.
 - 3.2. Анализ поверхности и тонких плёнок.
 4. Заключение (749).
- Список литературы (750).

А.Е. Иешкин^(1,a), А.Б. Толстогузов^(2,3,4,b), Н.Г. Коробейщиков⁽⁵⁾, В.О. Пеленович⁽³⁾, В.С. Черныш⁽¹⁾

⁽¹⁾ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет,

Ленинские горы 1, стр. 2, 119991 Москва, Российская Федерация

⁽²⁾ Рязанский государственный радиотехнический университет им. В.Ф. Уткина,

ул. Гагарина 59/1, 390005 Рязань, Российская Федерация

⁽³⁾ Department of Physics and Key Laboratory of Artificial Micro- and Nano-structures of Ministry of Education, Hubei Nuclear Solid Physics Key Laboratory and Center for Ion Beam Application, School of Physics and Technology, Wuhan University, 430072 Wuhan, China

⁽⁴⁾ Centre for Physics and Technological Research (CeFITec), Dept. de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT), Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal

⁽⁵⁾ Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова 2, 630090 Новосибирск, Российская Федерация
E-mail: ^(a) ieshkin@physics.msu.ru, ^(b) a.tolstoguzov@fct.unl.pt

Статья поступила 23 марта 2021 г.,
после доработки 20 мая 2021 г.

1. Введение

Ионы, получаемые в современных источниках и используемые для решения различных задач прикладного и фундаментального характера, очень разнообразны. Это практически все элементы таблицы Менделеева, в том числе радиоактивные, положительно и отрицательно заряженные с разной кратностью заряда, атомные, молекулярные, полиатомные (кластерные), в основном и возбуждённом состоянии. Области применения ионных пучков включают микро- и нанотехнологии, двигатели для космических аппаратов, ионно-лучевые технологии в медицине, разогрев плазмы в термоядерных реакторах, современные аналитические приборы и многое другое. Источники ионов также отличаются большим разнообразием: ионизация газовых сред электронами и фотонами, химическая, поверхностная и полевая ионизация, плазменные и радиочастотные источники (список можно продолжить). К сожалению, последняя монография на русском языке по физике и технологии ионных источников вышла в далёком 1998 г. [1]. Журнал *УФН* в разделе "Приборы и методы исследований" частично компенсирует недостаток информации по этому важному разделу экспериментальной физики. В последнее время были изданы аналитические обзоры по источникам отрицательных ионов [2] и электрогидродинамическим источникам [3]. Данный обзор является продолжением тематики современных ионных источников и посвящён газодинамическим источникам кластерных ионов. Рамки обзора ограничены рассмотрением пучков газовых кластерных ионов (GCIB — Gas Cluster Ion Beam), т.е. заряженных комплексов, включающих в себя от десятков до нескольких тысяч частиц (атомов или молекул), объединённых между собой слабыми ($\sim 0,1$ эВ) силами ван-дер-Ваальса. Хотя явление конденсации газов было известно ещё в первой половине XX в., возможность формировать ин-

тенсивные направленные потоки газовых кластеров возникла только с появлением газодинамических источников молекулярных пучков [4, 5]. Впервые пучки газовых кластеров были получены из сверхзвуковой струи легко конденсирующегося CO_2 и зарегистрированы с помощью масс-спектрометрии [6, 7]. Одно из первых исследований ионизации кластеров CO_2 электронным пучком при энергии электронов 40–580 эВ было выполнено в [8]. Поскольку свойства вещества в кластерах отличаются как от свойств составляющих их частиц, так и от свойств сплошной среды, газовые кластеры длительное время были объектом многочисленных фундаментальных исследований.

По-видимому, первое практическое применение газодинамического ионно-кластерного пучка описано в работе [9], где для инъекции в термоядерный реактор был разработан высокоточный источник кластерных ионов водорода с током эквивалентного ионного пучка до 10 А и энергией 1 МэВ. Кластерные ионы со средним размером 300 атом/заряд формировались путём интенсивной ионизации электронным пучком нейтральных кластеров водорода размером $10^4 - 10^5$ атомов в кластере. Первые работы по применению газовых кластерных ионов для обработки поверхности различных материалов появились только в 1990-х гг. Значительный вклад в этом направлении внесли работы групп Института ядерных технологий Карлсруэ (Institut für Kernverfahrenstechnik, Karlsruhe, Германия) [10, 11] и Университета Киото (Япония) [12].

Принципиальным отличием ионно-кластерных пучков от традиционных атомных (мономерных) является коллективный характер взаимодействия кластерных ионов с мишенью. При столкновении кластера с поверхностью от нескольких десятков до нескольких тысяч его атомов локально взаимодействуют с примерно таким же количеством приповерхностных атомов мишени. При этом протекают нелинейные процессы, которые не могут быть описаны известными моделями. Кроме того, возможность независимо варьировать не только ускоряющий потенциал, но и размер газовых кластеров позволяет формировать интенсивные потоки частиц с очень низкой кинетической энергией, приходящейся на один атом в кластере (на уровне единиц эВ и ниже), что практически недостижимо в атомном ионном пучке. Указанные особенности обуславливают многообразие областей практического приложения газодинамических ионно-кластерных пучков, таких как малоинвазивная модификация поверхности (субнаноразмерное сглаживание и наноструктурирование, химическая активация), приповерхностная имплантация, прецизионный анализ (профилирование по глубине) и др.

Суммируя всё вышесказанное, можно с уверенностью говорить, что газодинамические источники кластерных ионов представляют большой интерес как для развития современных технологий, так и для решения обширного круга фундаментальных научных проблем.

2. Формирование пучков ускоренных кластерных ионов

Формирование пучков ускоренных газовых кластерных ионов осуществляется в несколько этапов. На первом этапе получают поток ускоренных нейтральных кластеров. Затем эти кластеры ионизируются и ускоряются до необходимой энергии. После этого, при необходимости,

применяется масс-селекция для выделения из пучка кластерных ионов в требуемом диапазоне масс с их последующей фокусировкой на мишень. Рассмотрим последовательно указанные этапы.

2.1. Формирование интенсивных пучков нейтральных газовых кластеров

Основным способом получения интенсивного потока нейтральных газовых кластеров является конденсация газа при его адиабатическом расширении через сопло в вакуумную камеру с пониженным фоновым давлением. При таком расширении тепловая энергия покоящегося газа, включающая в себя кинетическую энергию хаотически движущихся частиц (атомов или молекул) и энергию, запасённую во внутренних степенях свободы (для молекулярных газов), эффективно переходит в энергию направленного поступательного движения. Реализуется механизм газодинамического охлаждения, при котором распределение по скоростям частиц в потоке сильно сужается, и температура поступательного движения снижается [13]. Газ переходит в неустойчивое состояние перенасыщения и, при наличии достаточного числа меж-атомных столкновений, становится возможной его конденсация с образованием кластеров.

К настоящему времени опубликовано значительное количество статей, обзоров [14–18] и монографий [19–24], которые обеспечивают достаточное понимание неравновесных физических процессов, определяющих конденсацию при газодинамическом истечении газов и газовых смесей. Для полного описания таких процессов необходимо задание рода истекающего газа (в виде $\gamma = C_p/C_v$, т.е. отношения удельных теплоёмкостей, служащего показателем адиабаты для адиабатического истечения), его исходного состояния (давление P_0 и температура T_0 — параметры торможения), геометрических параметров сопла (диаметр критического сечения d_* , профиль сопла, его длина L_n , диаметр выходного сечения d_a) и параметров газа в окружающем пространстве (P_∞, T_∞).

Для формирования газодинамических (сверхзвуковых) пучков традиционно используются осесимметричные сопла различной формы, которые можно разделить на два больших класса: звуковые и сверхзвуковые (рис. 1а, б). В звуковых соплах (в простейшем случае это отверстие в стенке, толщина которой меньше диаметра отверстия) скорость истечения достигает скорости звука на выходе сопла. Дальнейшее ускорение потока происходит за пределами сопла в свободной струе. Свободное расширение газа приводит к большому углу разворота линий тока на кромке сопла ($> 80^\circ$ относительно оси течения), резкому падению локальной плотности частиц и, как следствие, низкой вероятности формирования кластеров. Сверхзвуковые сопла обязательно имеют расширяющуюся часть (диффузор), в которой и происходит ускорение потока до сверхзвуковой скорости. Частицы газа в потоке, ограниченном стенками сопла, претерпевают больше столкновений, что позволяет обеспечить высокую эффективность формирования кластеров.

Сверхзвуковые сопла могут иметь различную форму (рис. 1в–д). Было показано, что на формирование кластеров основное влияние оказывает не форма сопла, а угол раскрытия диффузора [25–27]. Благодаря большей простоте изготовления в источниках кластеров обычно используют конические сопла. Для получения кластеров



Рис. 1. Формы осесимметричных сопел, используемых для создания кластерных пучков: (а, б) звуковые сопла, (в-д) сверхзвуковые сопла [20].

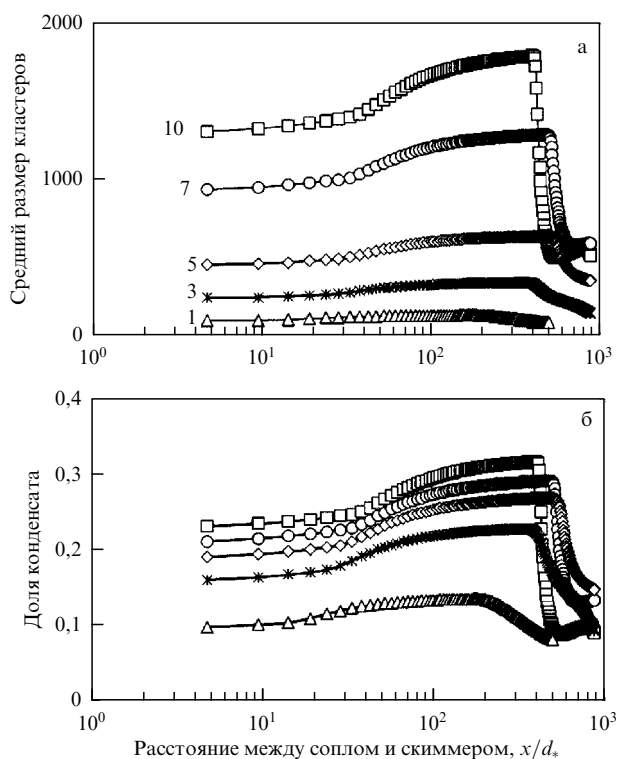


Рис. 2. Осевые профили среднего размера кластеров $\bar{N}$ (а) и доли конденсата q (б) в струе аргона при различных давлениях торможения. Давления указаны на рис. а в единицах 10^5 Па. Коническое сопло, $d_* = 0,2$ мм, $L_n = 17$ мм, $d_a = 3,8$ мм. Результаты расчёта [28].

максимальных размеров используют сопла большой длины ($L_n \gg d_*$) с малыми углами раскрытия $\varphi \leq 10-20^\circ$. При таких условиях процессы формирования и роста кластеров в значительной мере локализованы внутри сопла. В частности, по данным моделирования средний размер кластеров $\bar{N}$ и доля конденсата q (доля молекул, объединённых в кластеры) уже на выходе из сопла достигают 2/3 от своих предельных величин в дальнем поле течения струи (рис. 2). Однако значительное увеличение длины сопла нерационально из-за консервативного характера конденсации (см. ниже) и нарастающего пограничного слоя на внутренних стенках сопла.

При истечении газа в среду с конечным давлением фона формируется сверхзвуковая струя ограниченных

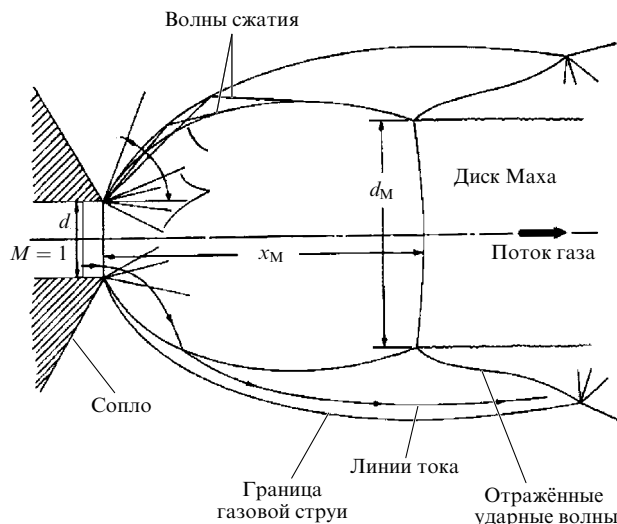


Рис. 3. Структура газовой струи, вытекающей из звукового сопла [31].

размеров, имеющая характерную бочкообразную форму (рис. 3). Так как для формирования интенсивного потока кластеров необходима высокая локальная плотность в расширяющемся потоке и соответственно высокий расход газа из сопла, реализуются недорасширенные режимы истечения в затопленном пространстве. При таких условиях давление на выходе сопла P_a превышает давление в окружающем пространстве P_∞ (степень нерасчётности $n = P_a/P_\infty > 1$) [29]. Боковые (висячие) скачки уплотнения и сопутствующие зоны смешения (турбулентности) определяют поперечные размеры струи. Вдоль оси течения струя ограничена центральным (прямым) скачком уплотнения (диск Маха). На скачках уплотнения происходит торможение истекающего газа и переход от сверхзвукового истечения к дозвуковому. В области, ограниченной плотными боковыми и прямым скачками уплотнения, распределение газодинамических параметров соответствует свободному радиальному истечению газа в вакуум и хорошо описывается изэнтропическими формулами:

$$\frac{T}{T_0} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{-1}, \quad (1)$$

$$\frac{n}{n_0} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{-1/(\gamma-1)}.$$

Для определения числа Маха вдоль оси струи используют эмпирическую зависимость [30]

$$M = A \left(\frac{x-x_0}{d}\right)^{\gamma-1} - \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1}\right) \left[A \left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1}\right)^{\gamma-1}\right]^{-1}, \quad (2)$$

где A и x_0 — константы, зависящие от γ .

На рисунке 4 приведены распределения поступательной температуры и плотности газа в зависимости от расстояния до сопла для разных значений γ . Видно, что для всех газов плотность газа уменьшается обратно пропорционально квадрату расстояния от выхода сопла: $n \sim 1/(x/d)^2$. Релаксация внутренних степеней свободы молекул приводит к менее интенсивному захлаживанию сверхзвукового потока и, наоборот, к большему снижению его локальной плотности. Таким образом,

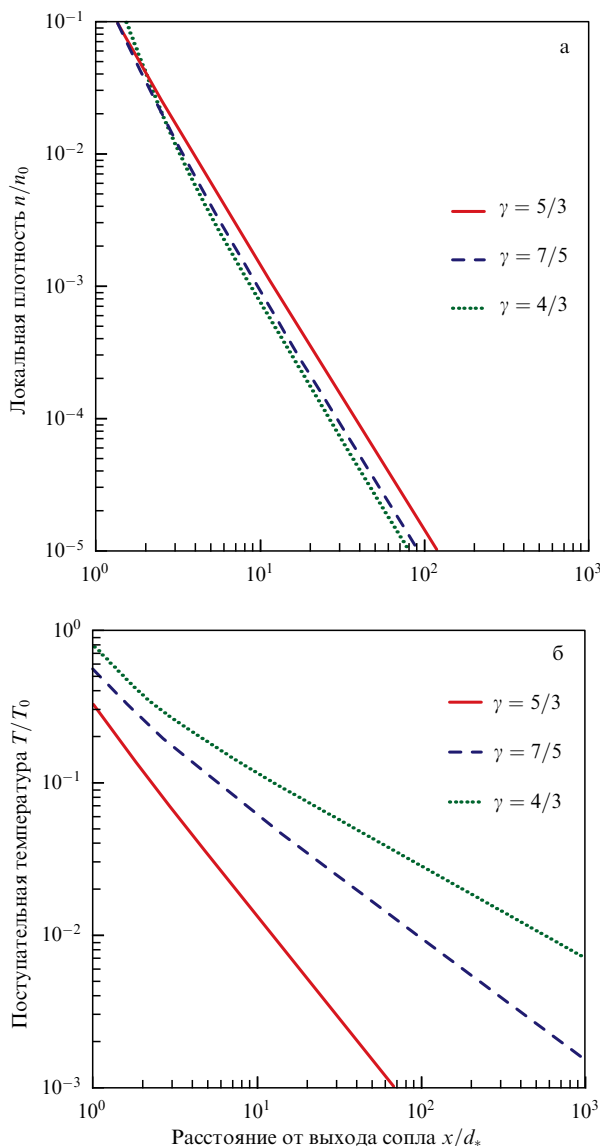


Рис. 4. Распределение плотности (а) и поступательной температуры (б) вдоль оси свободной струи при изоэнтропическом истечении.

при прочих равных условиях истечение газов с большим показателем адиабаты благоприятствует формированию кластеров.

Формируемые в результате конденсации кластеры при переходе через скачки уплотнения частично или полностью разрушаются из-за столкновений с заторможенными частицами. В условиях, соответствующих рис. 2, это происходит на расстоянии $x/d_* \approx 400 - 600$. Поэтому кластерный пучок, как и молекулярный, формируют из внутренней невозмущенной области сверхзвуковой струи (silent zone).

Кластерный пучок выделяют из сверхзвукового потока с помощью конической диафрагмы (скиммера). При внесении скиммера в сверхзвуковой поток на внешней поверхности скиммера неизбежно формируется ударная волна. Поэтому, чтобы избежать рассеяния пучка на отошедшей ударной волне, передние кромки скиммера изготавливают с минимальной толщиной, а внешний угол скиммера обычно составляет $35^\circ - 50^\circ$ [32, 33]. Диаметр входного отверстия скиммера определяет интенсивность формируемого пучка (см. ниже), а также давление в по-

слескиммерной камере. Было показано, что влияние скиммерного взаимодействия на интенсивность молекулярного пучка можно исключить при условии $Kn_{sk} > 1$, где $Kn_{sk} = \lambda/d_{sk}$ — число Кнудсена по скиммеру, λ_{sk} — длина свободного пробега на входе в скиммер, d_{sk} — диаметр отверстия скиммера [34–36]. Поэтому обычно скиммер располагают так, чтобы его входное отверстие находилось в дальнем поле течения струи перед диском Маха.

Для оценки продольного размера струи, т.е. расстояния от выходного сечения сопла до диска Маха x_M , было предложено несколько эмпирических формул, связывающих длину струи с параметрами течения на выходе сопла [31, 37]. Однако обычно используют эмпирическую зависимость [30]

$$\frac{x_M}{d} = 0,67 \sqrt{\frac{P_0}{P_\infty}}. \quad (3)$$

Для звуковых сопел в качестве характерного размера d берётся диаметр выходного сечения $d = d_a = d_*$, а для сверхзвуковых — диаметр критического сечения d_* . Массовый расход газа из сопла G_m зависит от исходных параметров газа и площади критического сечения S_* :

$$G_m = \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{(\gamma+1)/2(\gamma-1)} \sqrt{\frac{\gamma \mu}{RT_0}} P_0 S_*, \quad (4)$$

где R — газовая постоянная, μ — молярная масса газа.

Фоновое давление P_∞ в камере, где установлено сопло, определяется расходом рабочего газа из сопла G ($\text{Па м}^3 \text{ с}^{-1}$) и производительностью используемого вакуумного насоса S : $P_\infty = G/S$. Расход газа обычно составляет от нескольких десятков до сотен ст. $\text{см}^3 \text{ мин}^{-1}$ (стандартных кубических сантиметров в минуту, т.е. объём газа берётся при нормальных условиях). Легко оценить, что при постоянном расходе газа из сопла $100 \text{ ст. см}^3 \text{ мин}^{-1}$ и характерной скорости откачки 1000 л с^{-1} давление P_∞ установится на уровне $1,25 \times 10^{-3} \text{ Торр}$. Тогда согласно (3) при характерном давлении торможения $P_0 = 3 \text{ бар}$ и диаметре критического сечения $d_* = 50 \text{ мкм}$ продольный размер струи будет составлять $x_M \approx 45 \text{ мм}$.

Для получения интенсивного кластерного пучка необходимо обеспечить большой расход рабочего газа из сопла. Поэтому для поддержания в вакуумной камере источника приемлемого фонового давления необходимо использовать высокопроизводительную откачную систему. Одним из способов уменьшения нагрузки на систему откачки является переход к импульсному режиму истечения [38, 39]. В этом случае кластеры формируются в течение промежутка времени, ограниченного временем существования стационарного потока [40, 41]. Для формирования импульсных струй обычно используют газовые клапаны с длительностью импульсов от нескольких мкс до нескольких мс и частотой до нескольких кГц [42–44]. В установках с ионно-кластерными пучками также используют импульсные режимы истечения газа [45–47]. Однако импульсные источники приводят к значительному (обратно пропорциональному скважности импульсов тока кластерных ионов) увеличению времени экспозиции для достижения высоких доз бомбардировки мишени.

Особенности работы источника кластерных ионов при наличии буферного объёма между импульсным кла-

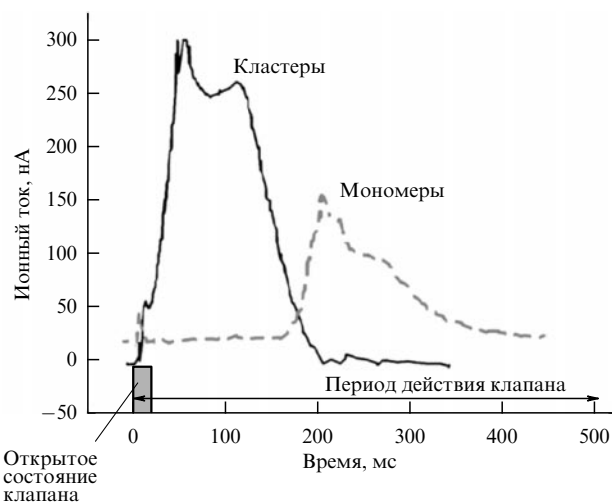


Рис. 5. Сигнал кластерной и атомарной составляющих ионного пучка при использовании импульсного режима работы источника с буферным объемом [48].

паном и соплом описаны в [46, 48]. Сигналы тока кластерных и атомарных ионов и временная диаграмма процесса показаны на рис. 5. За время открытого состояния импульсного клапана рабочий газ быстро заполняет буферный объем, и начинается формирование кластерного потока. Истечение газа через сопло происходит относительно медленно. По мере истечения давление рабочего газа в буферном объеме уменьшается и соответственно уменьшаются размеры бочки Маха. Начиная с того момента, когда граница бочки Маха перестает достигать скиммера, кластеры практически перестают регистрироваться, поскольку разрушаются при прохождении через скачок уплотнения, зато возрастает сигнал атомарной составляющей ионного пучка.

Для определения геометрических характеристик потока газа на выходе из сопла применяются методы визуализации с помощью теневой фотографии [49] или возбуждения люминесценции потоком электронов [50]. В работах [51, 52] структура потока газа в условиях формирования кластерных ионов и при взаимодействии со скиммером визуализировалась в тлеющем разряде. Такой метод отличается простотой реализации.

При истечении газов из звуковых и коротких сверхзвуковых сопел поперечные размеры струй сопоставимы с их продольным размером (рис. 6а). При использовании длинных сверхзвуковых сопел угол разворота линий тока на выходе сопла существенно ограничен. Как результат, поперечные размеры струи значительно уменьшаются, диск Маха отсутствует, а продольный размер ограничен Х-образной конфигурацией, образованной смыканием боковых скачков уплотнения (рис. 6б) [50–53].

Консервативный характер конденсации проявляется в конечной величине доли конденсата, достижимой при струйном истечении газов, и обусловлен термодинамическими и кинетическими ограничениями. Известно, что конденсация газа сопровождается выделением в сверхзвуковой поток дополнительной энергии (теплоты конденсации). В свободной струе это приводит к увеличению предельной скорости истечения и увеличению продольных и поперечных размеров струи [31, 54]. В результате локальная плотность газа понижается, что приводит к

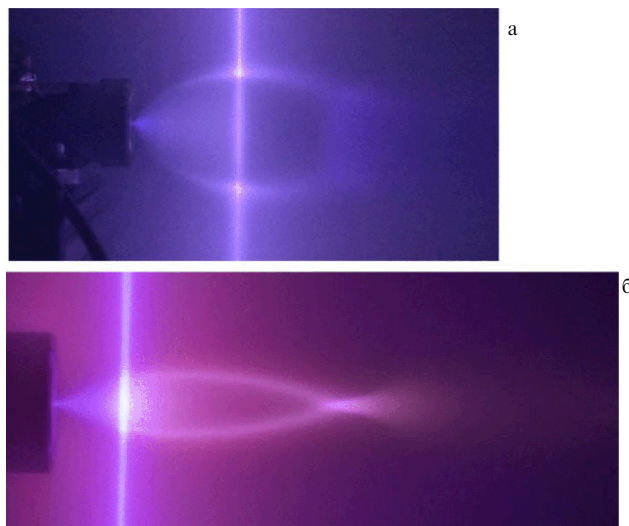


Рис. 6. (а) Струя азота за звуковым соплом при $d_* = 2$ мм, $P_0 = 980$ кПа, $T_0 = 300$ К. (б) Струя азота за сверхзвуковым соплом при $d_* = 0,256$ мм, $L_n = 3,55$ мм, $P_0 = 400$ кПа, $T_0 = 300$ К, $P_\infty = 4$ Па. Данные фотометрии с возбуждением электронным пучком, интенсивность свечения отражает распределение плотности газа в потоке [54].

ограничению столкновений между мономерами и кластерами, а также и процесса конденсации в целом. В реальных условиях доля молекул, объединённых в кластеры, q (доля конденсата), обычно не превышает 10 % от всего расхода газа из сопла. Однако, благодаря газодинамическому разделению [55], формируемые тяжёлые кластеры концентрируются в приосевой области струи. В результате доля конденсата на оси струи может достигать 30–35 % (см. рис. 2). Выделение теплоты конденсации внутри сопла приводит к возрастанию локальной температуры потока, что в свою очередь ограничивает увеличение размеров кластеров и доли конденсата при сколь угодно большом повышении давления торможения.

Для описания конденсации газа в сверхзвуковых потоках Хагена предложил закон подобия, основанный на принципе "соответствующих струй" [38, 56–58]. Безразмерный параметр подобия Γ^* , названный впоследствии параметром Хагены, позволяет сравнивать конденсацию в струях различных газов за соплами различной геометрии. Параметр Γ^* является функцией рода газа, параметров газа в источнике (P_0 , T_0) и геометрии сопла (через эквивалентный диаметр d_{eq}) и для осесимметричного течения имеет следующий вид [59]:

$$\Gamma^* = k P_0 d_{eq}^q T_0^q \left[\frac{(f-2)/4 - \gamma/(\gamma-1)}{T_0} \right], \quad (5)$$

где k и q — эмпирические коэффициенты, зависящие от вида газа, f — число активных степеней свободы частиц газа. Необходимо учитывать, что при расширении газов с комнатной температурой ($T_0 \sim 300$ К) активны лишь некоторые внутренние (вращательные и колебательные) степени свободы молекул. Для одноатомных газов было установлено, что $q = 0,85$, откуда получаем известную формулу

$$\Gamma^* = k P_0 d_{eq}^{0,85} T_0^{-2,29}, \quad (6)$$

Таблица 1. Значения коэффициента k для различных газов [60]

Газ	H ₂	D ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄	He	Ne	Ar	Kr	Xe
k	184	181	528	1400	3660	2360	3,85	1650	2890	5500

где давление выражается в миллибарах, диаметр сопла — в микрометрах. Значения коэффициента k определены для всех благородных газов и некоторых молекулярных [60] (табл. 1).

Для звуковых сопел эквивалентный диаметр равен критическому. Для конических сверхзвуковых сопел используют следующую зависимость:

$$d_{\text{eq}} = \frac{c(\gamma)d_*}{\tan \alpha}, \quad (7)$$

где α — полуугол конуса сопла. Для осесимметричного течения константа $c(\gamma)$ равна 0,736, 0,866 и 0,986 для одноатомных ($\gamma = 5/3$), двухатомных ($\gamma = 7/5$) и трёхатомных ($\gamma = 9/7$) газов соответственно [20].

В пучке, сформированном из сверхзвуковой струи конденсирующегося газа, присутствуют как мономеры, так и кластеры различных размеров. Поэтому полная интенсивность газодинамического кластерного пучка на входе в скиммер I [мол. см⁻² с⁻¹] является суммой интенсивностей мономерной и кластерной компонент [24]:

$$I = I_{\text{mono}} + I_{\text{clust}} \cong n_{\text{sk}} U d_{\text{sk}}^2 S^2 [(1 - q) + q\bar{N}], \quad (8)$$

где n_{sk} — численная плотность потока на входе в скиммер, U — направленная скорость потока, d_{sk} — диаметр входного отверстия скиммера, S — скоростное отношение, связанное с числом Маха, $S = U(m/2kT)^{0,5} = M(\gamma/2)^{1/2}$, q — доля конденсата, $\bar{N}$ — среднее число молекул в кластере (средний размер кластеров), m — масса молекулы.

Известно, что в условиях свободномолекулярного расширения в молекулярном пучке, состоящем из частиц различной массы, наблюдается эффект маховской фокусировки, приводящий к обогащению оси пучка тяжёлыми частицами [61]. Для кластерного пучка вниз по течению за скиммером интенсивность на оси монотонно спадает как результат уширения пучка (увеличения его диаметра). Уширение пучка Δ определяется скоростным отношением потока: $\Delta \sim 1/S$. Так как $S_{\text{clust}} = \sqrt{N}S_{\text{mono}}$, то мономерная компонента пучка уширяется в больший телесный угол. Доля конденсата Q на оси пучка всегда больше доли конденсата в струе:

$$Q = \left[1 - \frac{1}{\bar{N}} \left(1 - \frac{1}{q} \right) \right]^{-1}. \quad (9)$$

В результате на большом расстоянии за скиммером, $L \gg d_{\text{sk}}$, доля конденсата в пучке может составлять более 90 % [59].

Для оценки среднего размера кластеров $\bar{N}$ было предложено несколько эмпирических зависимостей. Если величина параметра Хагены Γ^* лежит в диапазоне 350–1800, то средний размер формируемых кластеров описывается эмпирической формулой [62]

$$\bar{N} = 38,4 \left(\frac{\Gamma^*}{1000} \right)^{1,64}. \quad (10)$$

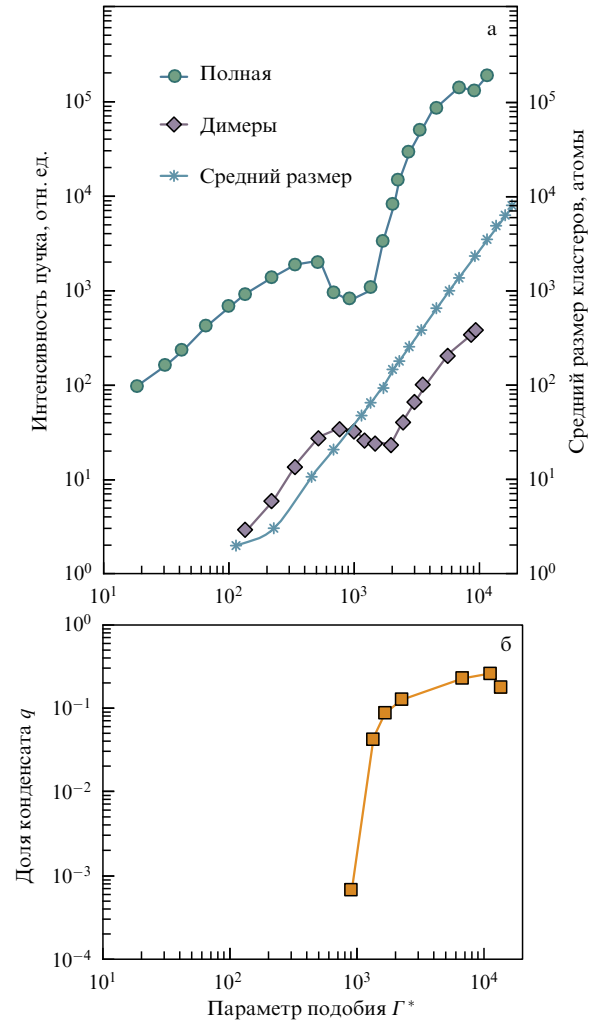


Рис. 7. (а) Зависимость полной интенсивности кластерного пучка, интенсивности димерной компоненты (Ar₂) и среднего размера кластеров аргона от параметра подобия конденсации Γ^* . (б) Зависимость массовой доли конденсата в струе аргона от параметра Γ^* [64, 65].

Для условий $\Gamma^* > 1800$ имеются два эмпирических выражения:

$$\bar{N} = 33 \left(\frac{\Gamma^*}{1000} \right)^{2,35} [38],$$

$$\bar{N} = \exp [-12,58 + 3,51(\ln \Gamma^*)^{0,8}] [63]. \quad (11)$$

В зависимости от величины параметра Γ^* , которым проще всего управлять путём регулирования давления P_0 , выделяют несколько этапов конденсации. При малых давлениях торможения ($\Gamma^* < 200$) конденсации в струе не происходит из-за недостаточной локальной плотности газа в расширяющемся потоке. Интенсивность пучка возрастает пропорционально давлению P_0 (рис. 7). На начальном этапе конденсации при $\Gamma^* > 200$ в сверхзвуковом потоке появляется значительное количество диме-

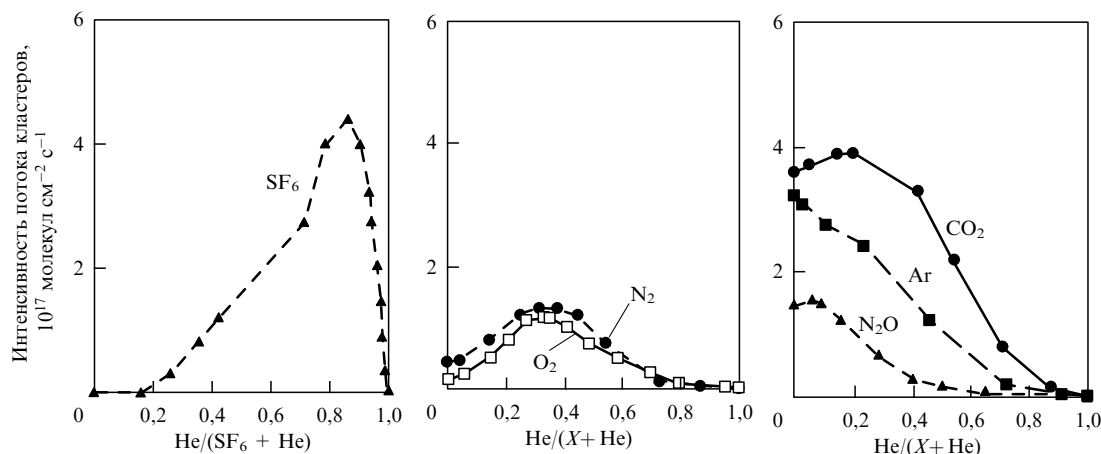


Рис. 8. Интенсивность кластерного пучка, сформированного из сверхзвуковой струи бинарных газовых смесей [71].

ров Ar_2 . Последующее развитие конденсации газа сопровождается увеличением среднего размера кластеров. Выделяющаяся в поток теплота конденсации приводит к снижению интенсивности кластерного пучка. Массовая конденсация вызывает взрывное возрастание интенсивности кластерного пучка I и массовой доли конденсата q . При $\Gamma^* \geq 1800 - 2000$ течение переходит на этап развитой конденсации, при котором увеличение доли конденсата замедляется, а увеличение среднего размера кластеров, наоборот, ускоряется. Очевидно, что это приводит к уменьшению плотности потока кластеров J , выражающейся в [кластер $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$].

Для получения кластеров из слабо конденсирующих газов используют истечение бинарных газовых смесей, в которых тяжёлый рабочий газ добавляется в виде малой примеси к лёгкому газу-носителю. В качестве последнего обычно используют гелий, вероятность конденсации которого очень мала. При условии достижения достаточного числа столкновений между атомами гелия и молекулами примесного газа обе компоненты потока приобретают практически одинаковые скорости и поступательные температуры. Динамика истечения смеси определяется средним значением показателя адиабаты: $\bar{\gamma} = c_1\gamma_1 + c_h\gamma_h$, здесь c_1 , γ_1 и c_h , γ_h — концентрации и показатели адиабаты лёгкой и тяжёлой компонент. При небольшой доле примеси именно газ-носитель задаёт скорость захлаживания потока, близкую к изоэнтропе одноатомного газа, обеспечивая высокую эффективность конденсации примесной компоненты. Кроме того, атомы гелия эффективно отводят теплоту конденсации, стабилизируя формируемые кластеры. При увеличении концентрации примеси динамика истечения смещается ближе к примесной изоэнтропе, что ухудшает условия для конденсации. Оптимальная концентрация для получения максимальной интенсивности кластерного пучка зависит от свойств примесного газа (показателя адиабаты, массы молекулы) (рис. 8). Для хорошо конденсирующихся газов (Ar , N_2O) разбавление гелием приводит к подавлению конденсации, а для CO_2 — даёт лишь незначительное увеличение интенсивности. Использование вместо гелия других одноатомных газов (например, аргона) может приводить к формированию смешанных кластеров, в том числе типа "ядро-оболочка" (core-shell structure) [64, 66–68]. С точки зрения формирования смешанных кластеров интерес представляют также возможность за-

хвата атомов другого сорта уже после формирования кластера [69] и переход к структуре core-shell под действием внешних возмущений [70].

2.2. Диагностика потоков нейтральных кластеров

Ключевыми параметрами потоков газовых кластеров являются средний размер кластеров $\bar{N}$, их численная плотность n_{cl} или плотность потока J_{cl} [кластер $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$], соотношение кластеризованной и мономерной компонент (массовая доля конденсации q). В настоящее время для диагностики потоков газовых кластеров используют различные экспериментальные методы, большинство из которых направлено на измерение среднего размера кластеров.

Популярный метод рэлеевского рассеяния, основанный на регистрации интенсивности когерентного излучения, упруго рассеянного на кластерах, является абсолютно неразрушающим [26, 72–74]. Однако он не позволяет определить абсолютные размеры кластеров напрямую, так как интенсивность рассеянного лазерного сигнала I_R зависит не только от среднего размера кластеров $\bar{N}$, но и от их плотности:

$$I_R \sim c\bar{N}^2 n_{cl}, \quad (12)$$

где c — константа, зависящая от вида газа и экспериментальных условий. Поэтому для определения абсолютных характеристик кластерных потоков необходимо использовать дополнительные оценки или допущения либо применять комбинацию разных оптических методов, например, рамановского и рэлеевского рассеяния [75], рэлеевского рассеяния и интерферометрии [76–78], рэлеевского рассеяния и абсорбционной спектроскопии [79]. Из-за малых абсолютных значений сечений рассеяния такими методами можно в основном определить размеры больших кластеров. Для проведения подобных измерений требуется сложное высокочувствительное оборудование.

Для определения среднего размера газовых кластеров применяются также различные спектрометрические методы: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, XPS — X-ray Photoelectron Spectroscopy) [80–82], инфракрасная спектроскопия [83, 84], дифракция высокоэнергетичных электронов [85, 86]. Известны диагностические методы, основанные на взаимодействии кластерного пучка с буферным газом, приводящем к упруго-

му рассеянию, уширению кластерного пучка [87], захвату буферных частиц (pickup techniques) и изменению средней скорости частиц пучка [88], а также метод рассеяния скрещённого молекулярного пучка гелия на кластерном пучке [62]. Такие методы основаны на деструкции кластерного пучка, что не всегда приемлемо. К сожалению, для каждого исследуемого газа требуется создание специальной модели, связывающей регистрируемую физическую величину с истинными размерами кластеров данного газа. Как правило, такие модели содержат эмпирические константы, для определения которых требуются сложные калибровочные процедуры. При этом сечение рассеяния часто зависит не только от размера, но и от структуры кластеров.

Недавно был разработан новый способ определения средних размеров нейтральных газовых кластеров, основанный на измерении поперечного профиля полной интенсивности кластерного пучка на фиксированном расстоянии за скиммером. Предложенный метод применим для диагностики пучков кластеров любых чистых газов средних (50–100) и больших (100–2000) размеров и, при определённых условиях, газовых смесей. При этом не требуется построение специальных моделей или определение дополнительных эмпирических констант для разных газов [59, 89].

На рисунке 9 приведены средние размеры кластеров аргона, измеренные различными методами, в зависимости от параметра подобия Γ^* . В экспериментах использовались конические сопла различной геометрии (закрашенные символы) и звуковые сопла (пустые символы). Там же линиями обозначены зависимости, полученные с использованием известных эмпирических зависимостей [38] и [62]. Видно, что при фиксированном значении Γ^* наблюдается достаточно большой разброс результатов для разных методов, что может быть следствием систематических погрешностей измерений либо вкладом неучётных особенностей геометрии сопел.

Для измерения функции распределения кластеров по массе (размерам) традиционно используют времяпролётную (TOF – Time-Of-Flight) масс-спектрометрию [90, 91] и метод задерживающего потенциала. Времяпролётная диагностика основана на измерении времени t , необходимого ионам с разными массами, но ускоренным одинаковым напряжением U_{acc} , для преодоления дрейфового пространства L . Для этого на входе в дрейфовое пространство формируют короткий импульс ионов, например, с помощью отклоняющих пластин, и регистрируют его форму в конце пролётного промежутка. Масса иона M определяется из соотношения

$$M = 2ZeU_{\text{acc}} \frac{t^2}{L^2}. \quad (13)$$

Метод задерживающего потенциала основан на том, что в кластерном пучке нейтральные кластеры имеют достаточно узкое распределение по скоростям, близкое к гидродинамической скорости потока. При условии, что после ионизации скорости ионов не изменяются, кинетическая энергия кластерного иона определяется только его массой (размером). Изменение величины тормозящего потенциала перед детектором ионов позволяет определить распределение кластеров по их размерам [25, 92, 93].

Основным достоинством времяпролётной диагностики и метода задерживающего потенциала является прак-

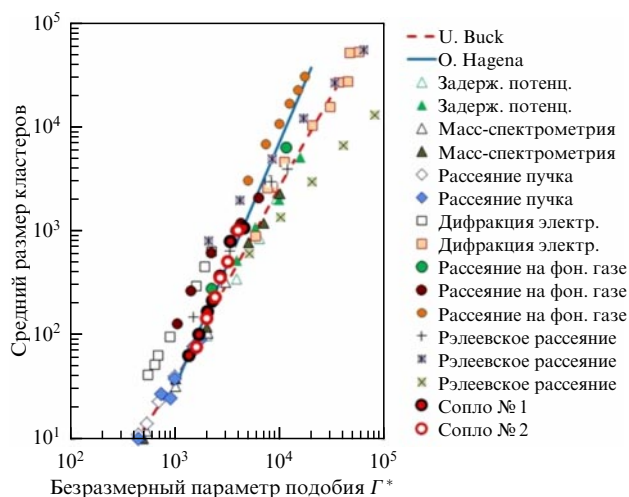


Рис. 9. Сравнение размеров кластеров аргона, определённых различными методами диагностики, в зависимости от параметра подобия Γ^* [59].

тически неограниченный диапазон измеряемых масс. Однако оба метода основаны на ионизации нейтральных кластеров. Существенным недостатком является вероятная фрагментация кластеров, происходящая при их ионизации (см. раздел 2.3), приводящая к уменьшению их размеров и, таким образом, искажению истинной функции распределения. Кроме того, анализ времяпролётного спектра происходит не по массе ионов как таковой, а по отношению массы к заряду. С учётом возможности формирования многозарядных кластерных ионов это также может являться серьёзной проблемой.

Характерный вид функций распределения кластеров по размерам на различных этапах конденсации приведён на рис. 10 на примере оксида азота [94]. Функции распределения получены с помощью времяпролётной диагностики. Видно, что на начальном этапе конденсации (400 мбар) распределение имеет вид унимодальной функции с максимумом интенсивности на массе димера. С переходом на этап массовой конденсации функция распределения преобразуется в бимодальную. При дальнейшем увеличении давления торможения P_0 увеличивается как средний размер кластеров, так и ширина на полувысоте функции распределения кластеров.

Распределение газовых кластеров по размерам хорошо аппроксимируется логнормальной функцией [95–97]:

$$f_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi n\sigma}} \exp\left(-\frac{(\ln n - \mu)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (14)$$

здесь μ и σ — подгоночные коэффициенты. При этом необходимо различать средний размер кластеров, определяемый как $\bar{N} = \exp(\mu + \sigma^2/2)$, и наиболее вероятный размер N_{peak} (рис. 11).

Измерение в сверхзвуковом газовом потоке массовой доли конденсата q является достаточно сложной практической задачей, поскольку требует установления абсолютных значений как кластерной, так и мономерной компоненты. В экспериментах для этих целей используют комбинации взаимодополняющих методов, таких как измерение показателя преломления струи с помощью голографии с фемтосекундным разрешением [99], пря-

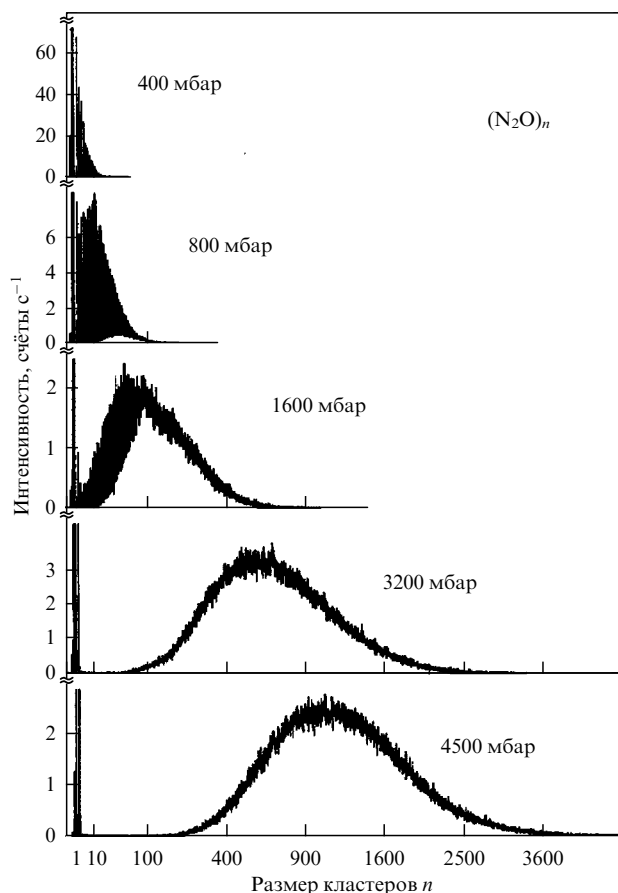


Рис. 10. Распределения газовых кластеров по размерам при разных давлениях торможения P_0 , измеренные с помощью времяпролётной методики [94].

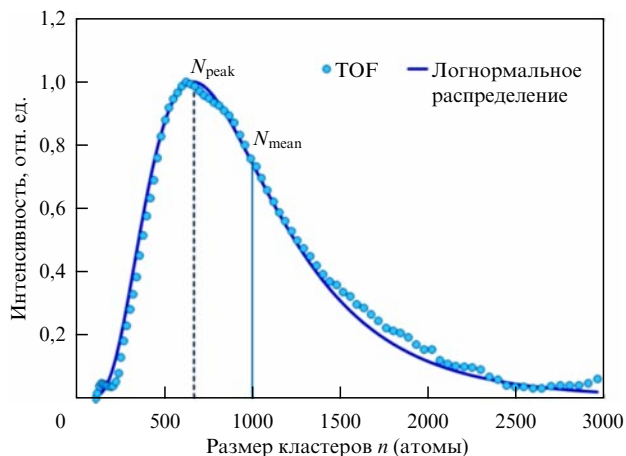


Рис. 11. Аппроксимация распределения кластеров по размерам логнормальной функцией [98].

мое/обратное рассеяние Ми, оптическая визуализация и интерферометрия [100].

Для определения интенсивности пучка газовых кластеров известен достаточно простой метод, основанный на измерении избыточного давления, возникающего вследствие торможения пучка в датчике малого размера [59]. Избыточное давление P_{beam} является результатом равновесия втекающего и вытекающего потоков. Втекающий в датчик массовый поток G_{in} кластерного пучка,

состоящего из кластеров и мономеров с плотностями n_{cl} и n_1 соответственно, можно оценить как

$$G_{\text{in}} = (n_{\text{cl}} N + n_1) S_{\text{in}} U \quad [\text{мол. с}^{-1}], \quad (15)$$

где S_{in} — площадь входного отверстия, U — гидродинамическая скорость пучка. Газовые кластеры при столкновении со стенками внутри датчика разрушаются. Число столкновений молекул со стенками внутри датчика w можно оценить из соотношения $w = v\tau/D$, где τ — постоянная времени датчика, D — характерный размер датчика, v — средняя скорость частиц. Для свободномолекулярного истечения из объёма V через отверстие площадью S постоянная времени определяется из соотношения $\tau = 4V/vS$. Легко оценить, что при характерном размере датчика $D = 5$ см и площади входного отверстия $S = 0,5$ см² число столкновений молекул со стенками внутри датчика $w \sim 10$. Очевидно, при таких условиях все кластеры, попавшие внутрь датчика, полностью фрагментируются, а истекающий из датчика поток состоит из мономеров, двигающихся со средней скоростью, соответствующей температуре стенок датчика T_{det} :

$$v = \sqrt{\frac{8kT_{\text{det}}}{\pi m}}. \quad (16)$$

Тогда истекающий свободномолекулярный поток G_{out} определяется как

$$G_{\text{out}} = \frac{1}{4} n_{\text{beam}} v S_{\text{out}}, \quad (17)$$

где n_{beam} — равновесная плотность газа в датчике, S_{out} — площадь выходного отверстия. При условии, что втекающий и вытекающий потоки проходят через одно и то же отверстие ($S_{\text{in}} = S_{\text{out}}$), полную (массовую) интенсивность кластерного пучка I_{total} можно оценить следующим образом:

$$I_{\text{total}} = \frac{1}{4} \frac{P_{\text{beam}} v}{k T_{\text{det}}} = \frac{P_{\text{beam}}}{\sqrt{2\pi m k T_{\text{det}}}} \quad [\text{мол. см}^{-2} \text{с}^{-1}]. \quad (18)$$

Наконец, для режима развитой конденсации, когда, как указано выше, интенсивность кластерной компоненты превышает 90 %, зная средний размер кластеров $\bar{N}$, можно оценить плотность потока кластеров $J_{\text{cl}} \approx I_{\text{total}}/\bar{N}$.

Для описания процесса формирования газовых кластеров в сверхзвуковых потоках используют также различные методы численного моделирования, основанные на расчётах газодинамики истечения и различных моделях конденсации. Численное моделирование потенциально позволяет детально описать пространственно-временные распределения основных параметров кластерного потока как внутри сверхзвуковых сопел различной геометрии, так и в свободной струе [78, 101–106]. Однако отсутствие достоверно известных значений модельных констант позволяет моделировать конденсацию ограниченного числа рабочих газов. Кроме того, в таких моделях, как правило, не учитываются сопутствующие возмущающие процессы: влияние фонового газа, скиммерное взаимодействие и др. [52].

2.3. Ионизация нейтральных кластеров

Известны различные способы ионизации газовых кластеров: фотоионизация [91], ионизация при прохождении

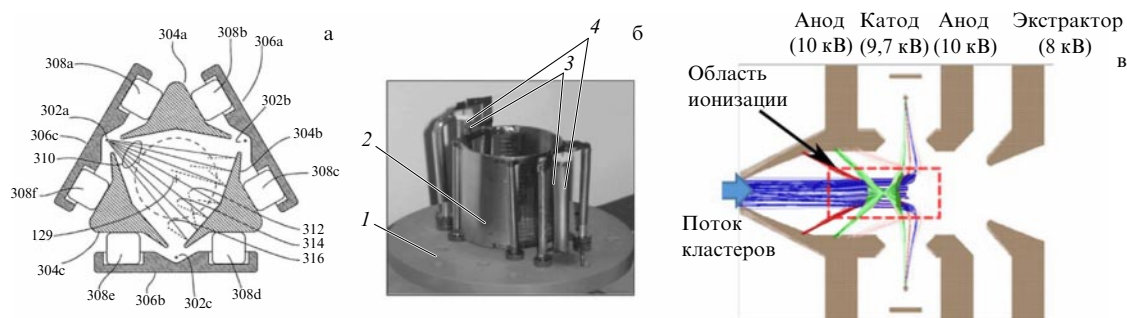


Рис. 12. Различные варианты реализации ионизатора. (а) 129 — ось пучка, 302 — катоды, 304 — аноды, 306 — внешние электроды, 308 — изоляторы, 310 — ионизирующие электроны, 312, 314, 316 — вторичные электроны. (б) 1 — керамическое основание, 2 — цилиндрический анод, 3 — эмитирующая область катодов, 4 — катоды с косвенным подогревом. (в) Моделирование траекторий электронов в источнике с соосными потоками кластеров и электронов.

через область барьерного или тлеющего разряда [107], ионизация пучком электронов. Последний способ, с одной стороны, прост в реализации, а с другой — за счёт выбора величины энергии ионизирующих электронов и их плотности тока позволяет точно контролировать свойства потока заряженных кластеров.

Один из возможных вариантов реализации ионизатора показан на рис. 12а [108]. Поток кластеров проходит по оси системы. Электроны, эмитируемые горячими вольфрамовыми катодами, ускоряются электрическим полем между внешним электродом и анодами и поступают в полость ионизатора. Вторичные электроны, выбиваемые ими из стенок анодов, компенсируют положительный пространственный заряд ионизированных кластеров, что уменьшает их кулоновское расталкивание и позволяет уменьшить потери на пути к ускоряющему промежутку.

В другом варианте (рис. 12б [46]) катод располагается между внешним электродом и сетчатым цилиндрическим анодом с большой прозрачностью. В этом случае электроны движутся по квазипериодическим траекториям, многократно проходя область ионизации, что позволяет использовать их более эффективно. Ещё одним способом повышения эффективности ионизации нейтральных кластеров, описанным в [109] (рис. 12в), является использование потока электронов, соосного с потоком кластеров.

Недостатком приведённых конструкций является невозможность независимо изменять ток электронов и их энергию в широких пределах. Такую возможность обеспечил бы дополнительный сетчатый электрод, задающий потенциал области ионизации независимо от электрического поля в области эмиссии.

Необходимость точного контроля тока и энергии электронов обусловлена закономерностями ионизации кластерного пучка. Изменение масс-спектра кластерных ионов в зависимости от условий ионизации продемонстрировано на рис. 13. При увеличении энергии ионизирующих электронов до значений, сильно превышающих первый потенциал ионизации, происходит уменьшение среднего размера кластерных ионов, из-за того что часть кластеров разрушается такими электронами. Увеличение тока ионизирующих электронов также может приводить к уменьшению среднего размера кластерных ионов из-за деструкции кластеров. Кроме того, с увеличением энергии или тока увеличивается вероятность многократной ионизации кластеров. Поскольку все общепринятые ме-

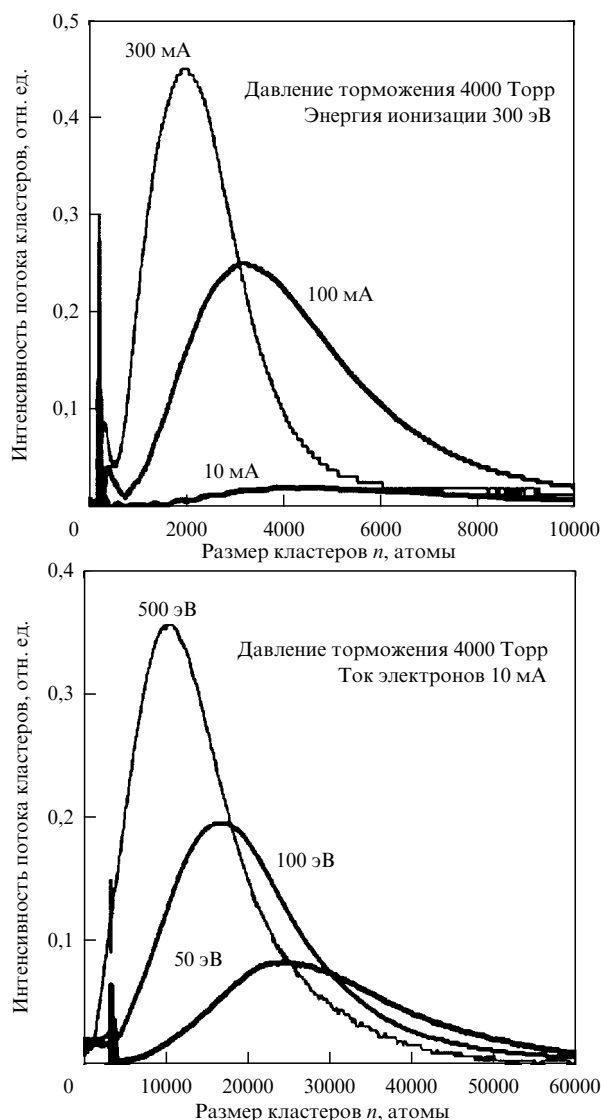


Рис. 13. Распределение кластерных ионов по массам при различных энергиях ионизирующих электронов и токах ионизации [110].

тоды измерения массового состава ионного пучка позволяют определить не массу ионов непосредственно, а только отношение массы к заряду, появление в пучке многократно заряженных кластеров также сопровождается смещением масс-спектра в область меньших масс.

Таблица 2. Критический размер кластерных ионов N в зависимости от их заряда Z [14, 113, 114]

	$Z = 2$	$Z = 3$	$Z = 4$
$(\text{Ar})_N^{+Z}$	92	226	—
$(\text{Kr})_N^{+Z}$	69	156	264
$(\text{Xe})_N^{+Z}$	54	115	209
$(\text{N}_2)_N^{+Z}$	100	216	—
$(\text{CO}_2)_N^{+Z}$	45	109	216

Другой эффект, приводящий к реальному уменьшению размеров кластеров, обусловлен кулоновским разрушением многократно заряженных частиц. Разрушение многозарядного кластера происходит в том случае, если энергия кулоновского отталкивания зарядов превосходит энергию связи атомов в кластере. Следовательно, кластеры больших размеров могут сохранять устойчивость при большей кратности своего заряда, и существует некоторый критический размер кластера $N(Z)$, начиная с которого могут существовать кластеры A_N^{+Z} .

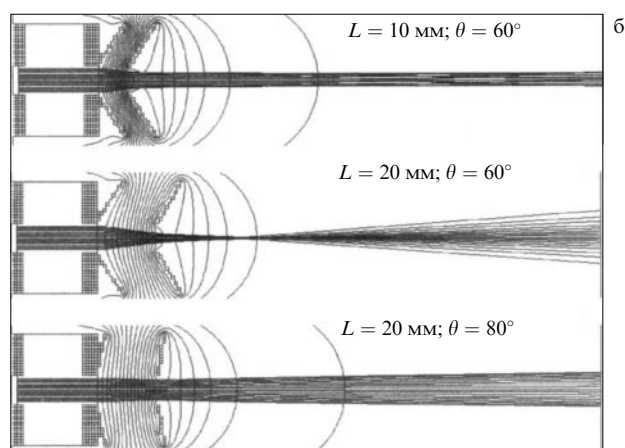
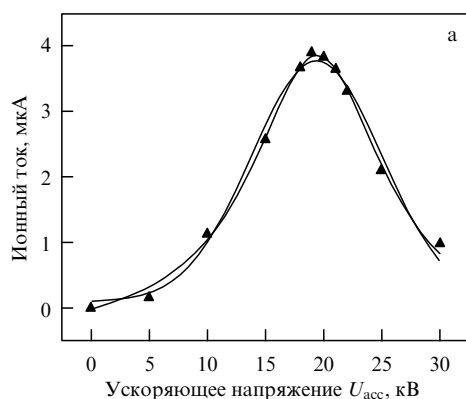
Критические размеры кластеров некоторых газов приведены в табл. 2. Независимые измерения среднего заряда, массы и энергии кластерных ионов аргона показали, что при среднем размере 10400 атомов кластеры имеют средний заряд кратности 3,2 [111]. В работе [112] распределение кластерных ионов по кратности заряда было определено на основе измерений размеров кратеров, оставленных единичными ускоренными кластерами на поверхности оксида кремния. При энергии ионизирующих электронов 200 эВ и среднем размере кластеров 3000 атомов средний заряд кластеров составил 2,1, а максимальный — 7.

Проходя через ионизатор, кластеры движутся по инерции, достигая таким образом ускоряющего промежутка. В ускорителях газовых кластерных ионов положительное напряжение U_{acc} , составляющее обычно 1–30 кВ, подаётся на ионизатор, а выходной электрод ускоряющего промежутка находится под потенциалом земли. В целом при увеличении ускоряющего напряжения ток ускоренных кластерных ионов возрастает [115], хотя эта зависимость, вообще говоря, является немонотонной (рис. 14а). Заданной конфигурации электродов со-

ответствует оптимальное ускоряющее напряжение, обеспечивающее наименьшую расходимость пучка ионов при высокой эффективности их экстракции из зоны ионизации. Рассчитанные с помощью программного пакета SIMION [116] траектории кластерных ионов в пучке при различных формах ускоряющих электродов и напряжениях на них показаны на рис. 14б [117].

Фокусировка ускоренного пучка кластерных ионов осуществляется традиционными электронно-оптическими системами, чаще всего на основе одиночных электростатических линз Эйнзеля. В зависимости от задачи, решаемой с помощью источника, возможна фокусировка в область диаметром в несколько микрометров (для использования в сканирующих аналитических методиках) [119, 120] или, наоборот, формирование на поверхности мишени пятна диаметром в несколько миллиметров или даже сантиметров (для модификации поверхности кластерными ионами) [121, 122]. Кроме того, в некоторых случаях требуется сканирование ионного пучка по поверхности мишени — например, для получения микрограмм в локальной масс-спектрометрии вторичных ионов (более подробно этот вопрос обсуждается в разделе 3.2.1). Этого добиваются, либо отклоняя пучок от оси с помощью электрического поля, создаваемого парами отклоняющих пластин, либо перемещая саму мишень при неподвижном пучке ионов. Последний способ, в частности, необходим при обработке мишеней большой площади, поскольку отклонение пучка от оси на большие расстояния может привести к изменению диаметра пучка и появлению различных aberrаций. Кроме того, может существенно меняться угол падения ионов на разные области мишени.

Ускоренные кластерные ионы имеют широкое распределение по массам, которое определяется как исходным распределением нейтральных кластеров, так и условиями ионизации. В процессе работы источника кластерных ионов распределением кластеров по массам можно управлять, регулируя значения давления и температуры рабочего газа на входе в сопло. Кроме того, некоторое влияние на это распределение оказывают значения тока и энергии электронов в ионизаторе. Поскольку процессы, происходящие при взаимодействии кластерных ионов различных масс с поверхностью, коренным образом различаются [123], многие экспериментальные и технологи-

**Рис. 14.** (а) Зависимость тока пучка кластерных ионов от ускоряющего напряжения [118], (б) рассчитанные траектории кластерных ионов при различной форме электродов: L — расстояние между электродами, θ — угол полураствора [117].

ческие задачи требуют выделения узкого диапазона масс из исходного спектра. Рассмотрим далее используемые для этого методы.

2.4. Масс-сепарация кластерных ионов

Одним из наиболее простых способов фильтрации кластерных ионов по массам является метод задерживающего потенциала, уже описанный в разделе 2.2. Такой метод достаточно прост и может использоваться как для фильтрации кластерных ионов по массам, так и для определения их масс-спектра. Однако он не позволяет выделить из исходного распределения кластеров по массам конкретный диапазон, поскольку отталкивающий электрод задерживает только лёгкие ионы, не действуя на тяжёлые частицы.

Часто для массовой сепарации пучка кластерных ионов используют их отклонение в статическом магнитном поле [124], которое может создаваться постоянным или электрическим магнитом. Если индукция поля равняется B , длина области, занимаемой полем, L_1 , а расстояние от магнита до мишени L_2 , то частицы массой M_N в перпендикулярном начальной траектории направлении отклонятся на расстояние

$$y = R - \sqrt{R^2 - L_1^2} + \frac{L_1 L_2}{\sqrt{R^2 - L_1^2}}, \quad (19)$$

где $R = (1/B) \sqrt{2M_N U_{acc}/Ze}$ — радиус траектории иона в области магнитного поля. Размещая мишень в определённом положении относительно магнита, добиваются того, что на эту мишень попадают только кластеры, массы которых лежат в необходимом диапазоне. Для достижения достаточного разрешения по массе, соответствующего размерам кластеров в несколько тысяч атомов, требуются довольно высокие значения индукции магнитного поля. С другой стороны, возможно использование магнитов с небольшими полями в режиме отсечки атомарных и лёгких кластерных ионов, т.е. когда все кластеры, имеющие массу, большую пороговой, отклоняются слабо и считаются приходящими в одну и ту же область мишени [46].

Фильтрацию пучков можно осуществлять в скрещённых электрических и магнитных полях, расположенных ортогонально, т.е. перпендикулярно или почти перпендикулярно друг другу и оси оптической колонны. Такой масс-сепаратор был создан Вильгельмом Вином ещё в 1898 г. и получил его имя (также он иногда называется $E \times B$ -фильтром или фильтром скоростей). Без отклонения через фильтр Вина и сепарирующую диафрагму на выходе его пролётного пространства проходят частицы, скорость которых совпадает со значением $v_0 = E/B$, где E — напряжённость электрического поля, B — магнитная индукция. Как правило, фильтры Вина оснащены постоянными магнитами с фиксированным значением B , а масса заряженных частиц (точнее, отношение массы к заряду M/Z), пропускаемых фильтром, регулируется за счёт изменения напряжённости электрического поля E , т.е. разности потенциалов, приложенных к электрическим пластинам фильтра. Масс-спектральная разрешающая способность зависит от массы, скорости, разброса скоростей и углов входа сепарируемых частиц, напряжённости электрического и индукции магнитного поля, а также ширины входной и выходной щели диафрагм фильтра вдоль оси дисперсии. Теория, конструкция и принци-

пы работы фильтра Вина подробно обсуждаются в работах [125, 126].

Для достижения достаточного разрешения по массам необходимы хорошо сфокусированные пучки ионов и узкие входная и выходная диафрагмы. В противном случае конструкция, сходная с фильтром Вина, может использоваться в режиме отсечки мономеров и лёгких кластеров (за счёт их отклонения в сторону в магнитном поле) и потока нейтральных частиц, движущихся вместе с потоком кластерных ионов (за счёт отклонения заряженной фракции в нужном направлении в электрическом поле).

Способ сепарации кластеров по массам на основе уже описанной времяпролётной методики заключается в том, что в конце дрейфового пространства устанавливаются вторую пару отклоняющих пластин, открывающихся только на тот промежуток времени, когда между ними пролетают ионы необходимой массы из импульса, сформированного первыми пластинами [127]. Хотя таким образом можно добиться достаточно узкого распределения ионов по массам ($N/\Delta N \sim 12$ при $N = 2000$ атомов аргона и $U_{acc} = 5$ кВ), пропускание этой системы очень низкое и составляет несколько процентов, поскольку после прохождения системы ионный пучок является импульсным. Это значительно увеличивает продолжительность эксперимента. Кроме того, для достижения указанного разрешения времяпролётная система фильтрации должна иметь достаточно большие размеры (чаще всего более 50 см).

Схожую конструкцию, но существенно меньшие габариты (около 20 см) имеет радиочастотный фильтр, разработанный в группе Ямады [128]. Он также состоит из двух последовательно расположенных пар пластин (рис. 15). На пары пластин подаётся синусоидальное напряжение, причём фаза напряжения на второй паре сме-

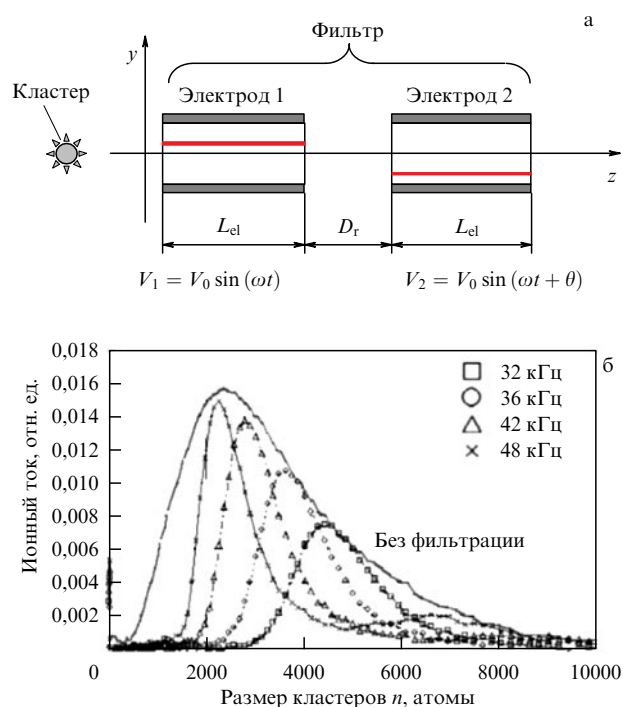


Рис. 15. Схема радиочастотного фильтра и масс-спектры пучка кластерных ионов после прохождения через такой фильтр [128]. L_{el} — длина пластин, D_r — длина промежутка между парами пластин.

щена на некоторую величину. Принцип действия устройства основан на том, что после прохождения первой пары пластин часть ионов продолжает движение вдоль оси системы, но с некоторым смещением от оси. Если ко второй паре пластин эти ионы подойдут в противофазе напряжения, то электрическое поле, действующее между пластинами второй пары, вернёт их на ось. Поскольку время пребывания ионов между пластинами каждой пары и в промежутке между парами пластин зависит от их скорости, которая, в свою очередь, зависит от отношения M/Z , то выбором значений частоты и сдвига фаз напряжений можно осуществлять масс-селекцию ионов. Разрешающая способность системы $R_m = M/\Delta M$ составляет около 2, где ΔM — интервал масс ионов, пропускаемых анализатором на уровне 50 % интенсивности сигнала.

Дальнейшим развитием этой методики является разработанный недавно масс-сепаратор с вращающимися электрическими полями, который позволяет получать пучок ионов в непрерывном режиме и с высоким разрешением, не зависящим от массы иона (для описанной в [129] конструкции разрешающая способность равна 86). В такой системе ионный пучок проходит последовательно через две области, в каждой из которых создаётся перпендикулярное оси электрическое поле. Вектор напряжённости этих полей вращается с одинаковой частотой, но в противофазе. Проходя через первую область, ионы под действием электрического поля отклоняются от оси системы, а во второй области возвращаются к оси. Масса ионов, поступающих на выходную диафрагму системы без перпендикулярных оси компонент скорости, определяется частотой вращения полей [130].

Импульсная система [131], основанная на повороте потока ионов на 90° и используемая для сепарации пучка первичных ионов в масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ, SIMS — Secondary Ion Mass Spectrometry), применялась в [132, 133]. В последней работе разрешающая способность по массе составила более 50.

Ещё раз отметим, что во всех описанных методиках фильтрации ионов происходит сепарация не по массе иона как таковой, а по отношению массы к заряду. Применительно к кластерным ионам это является серьёзной проблемой, поскольку уже при размере аргонового кластера более сотни атомов появляется вероятность существования двухзарядных кластеров, а при размере более 230 атомов — трёхзарядных. Таким образом, в зависимости от условий ионизации в пучке кластерных ионов со средним размером в несколько тысяч атомов может присутствовать доля многократно заряженных ионов. После прохождения ускоряющей разности потенциалов такие ионы будут иметь кинетическую энергию, в два раза (или более) превышающую кинетическую энергию однократно заряженных ионов. Эффекты, возникающие при взаимодействии таких высокоэнергетических ионов с поверхностью, могут существенно отличаться от случая однократно заряженных ионов. Поскольку такие ионы не удаляются из пучка описанными системами, связанные с ними процессы могут стать доминирующими [134], что нужно учитывать при интерпретации результатов эксперимента.

Тем не менее в работе [111] описан принцип определения среднего заряда, средней энергии и средней массы кластерных ионов в пучке. Он основан на независимом измерении среднего отношения энергии к заряду $(E/q)_{av}$ с помощью электростатического энергоанализатора, сред-

ней скорости v_{av} с помощью времяпролётной системы и среднего заряда q_{av} . Средний заряд находится на основе определения потока частиц с помощью люминесцентного счётчика и тока, переносимого этими частицами на цилиндр Фарадея. Считая указанные величины некоррелированными, среднюю энергию можно рассчитать как $E_{av} = q_{av}(E/q)_{av}$, а среднюю массу — как $M_{av} = 2E_{av}/(v_{av})^2$. Таким образом, было продемонстрировано, что в условиях, приведённых в этой статье, кластерные ионы Ag со средней массой, соответствующей 10400 атомам аргона, ускоренные напряжением 30 кВ, имеют средний заряд 3,2 и среднюю энергию 64,5 кэВ. Интересно, что в этих экспериментах средняя энергия, приходящаяся на заряд, всегда была существенно ниже, чем 30 кэВ. Это можно объяснить фрагментацией кластерных ионов за счёт кулоновского разрушения и при взаимодействии с остаточным газом.

2.5. Конструкции источников кластерных ионов

Приведём некоторые примеры действующих источников газовых кластерных ионов, используемых для решения различных технологических и научных задач. В качестве промышленной установки, разработанной для модификации поверхности подложек большого размера, можно привести ускоритель газовых кластерных ионов nAccel 100, разработанный компанией Exogenesis (США) (рис. 16) [135].

Ускоритель состоит из трёх вакуумных камер: камеры сопла, камеры ионизатора и рабочей камеры. В первой камере происходит формирование нейтральных кластеров при расширении рабочего газа через сопло. Поток газа составляет $50 - 500 \text{ ст. см}^3 \text{ с}^{-1}$. Проходя через скиммер, кластеры попадают в следующую вакуумную камеру, где происходит их ионизация и ускорение потенциалом 10–50 кВ. Отличительной особенностью системы является возможность её использования в режиме генерации пучка ускоренных нейтральных атомов (ANAB — Accelerated Neutral Atomic Beam). Для этого на некотором расстоянии после ускоряющего электрода установлены отклоняющие пластины. Подавая на отклоняющие пластины постоянное напряжение, можно добиться полного выведения заряженных кластеров из пучка. При этом нейтральные атомы, образовавшиеся при частичном или полном разрушении кластеров за счёт взаимодействия с атомами остаточных газов, пройдут через отклоняющие пластины, не изменяя траектории. Кинетическая энергия таких атомов приблизительно соответствует энергии, пришедшей на один атом в составе кластерного иона, т.е. составляет несколько десятков эВ. Для

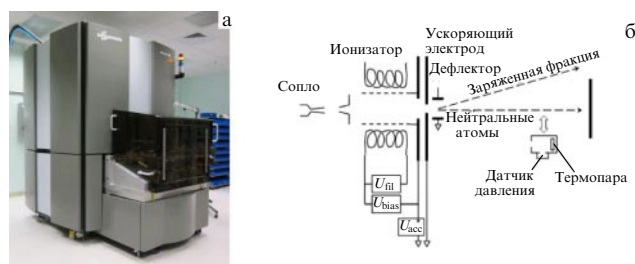


Рис. 16. Внешний вид (а) [135] и принципиальная схема (б) [136] ускорителя nAccel 100. На схеме показаны источники питания: U_{fil} — накал катода, U_{bias} — напряжение между катодом и анодом, U_{acc} — ускоряющее напряжение.

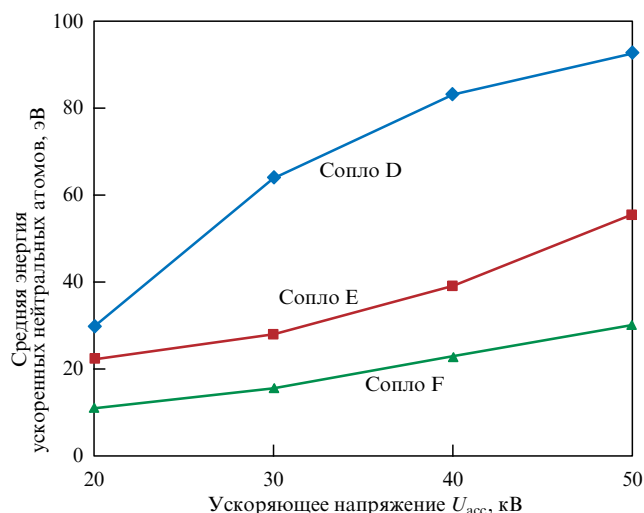


Рис. 17. Средняя энергия ускоренных нейтральных атомов при различном напряжении ускорения кластерных ионов [136].

измерения потока вещества, переносимого кластерными ионами или нейтральными атомами, и их средней энергии используется откалиброванная система, состоящая из калориметра и датчика давления. Зависимость средней энергии в пучке ускоренных нейтральных атомов от напряжения ускорения кластерных ионов приведена на рис. 17. К сожалению, параметры используемых сопел не приводятся.

Использование кластерных ионов позволяет добиваться значительных величин ($10^{14} - 10^{16}$ атом с^{-1}) потоков нейтральных атомов, ускоренных до энергий 10–100 эВ. Это даёт возможность модифицировать топографию поверхности, свойства её биосовместимости, имплантировать вещества на сверхмалые глубины без создания дефектных слоёв в объёме вещества как для проводящих, так и для диэлектрических образцов [136, 137]. Рабочая камера системы оснащена манипулятором, позволяющим проводить обработку подложек с размерами до 310×310 мм в режиме механического сканирования образца.

В качестве недостатка системы можно отметить отсутствие масс-сепарации заряженных частиц. Это означает, что вместе с кластерными ионами на образец могут попадать и ускоренные до тех же энергий атомарные ионы.

Источники кластерных ионов [109, 138, 139] (рис. 18), используемые в аналитических методиках, таких как МСВИ и РФЭС, применяются для бездефектной очистки поверхности, послойного травления при профилировании по глубине, а также в качестве аналитических зондов. Более подробно эти процессы обсуждаются в разделе 3.2.

Такие источники должны обеспечивать высокое латеральное разрешение, поэтому пучок кластерных ионов может фокусироваться до диаметра в несколько микрометров и менее. Масс-сепарация осуществляется с помощью фильтра Вина. Размеры кластеров составляют от единиц до более 10^4 атомов на кластер при энергии 10–40 кэВ, а токи кластерных ионов после масс-сепарации — несколько десятков нА. С учётом малого диаметра ионного пучка такой ток обеспечивает плотность ионного тока, достаточную для эффективного локального трав-

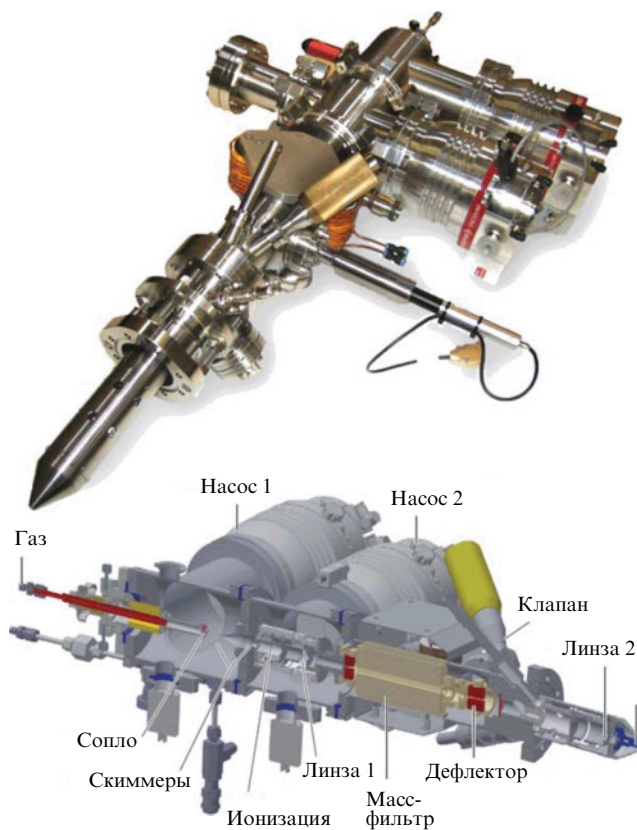


Рис. 18. Источник кластерных ионов Ionoptica GCIB 40 [139, 140].

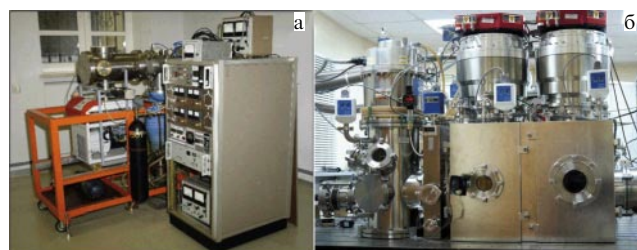


Рис. 19. (а) Внешний вид лабораторного ускорителя газовых кластерных ионов МГУ имени М.В. Ломоносова [46], (б) внешний вид экспериментального стенда КЛИУС ОПФ НГУ (Отдел прикладной физики физического факультета Новосибирского государственного университета).

ления материала образца. Для формирования слаботочного пучка кластерных ионов не требуется интенсивной откачки камеры источника, и в вакуумной системе источников используются турбомолекулярные насосы со скоростью откачки $100 - 300$ л с^{-1} .

Ускорители, используемые в лабораторных исследованиях, описаны, например, в [28, 46, 141, 142], изображение приведено на рис. 19. Такие ускорители позволяют проводить быструю модификацию системы (замену систем ионизации и масс-сепарации, оснащение дополнительными манипуляторами или анализаторами) в зависимости от решаемой задачи. В частности, в [142] описан ускоритель кластерных ионов, разработанный в МГУ имени М.В. Ломоносова. Для снижения нагрузки на систему откачки камеры сопла используется импульсный режим подачи рабочего газа в сопло. Последнее имеет критическое сечение 130 мкм при угле раствора 11° . Иони-

затор разработан на основе катодов с косвенным подогревом и сетчатого цилиндрического анода (рис. 126). После ускорения кластерных ионов до энергий 1–15 кэВ осуществляется их масс-сепарация в статическом магнитном поле и фокусировка на мишень. Для измерения распределения кластерных ионов по размерам используется времяпролётная методика. Мишень закрепляется на манипуляторе с тремя степенями свободы или на манипуляторе системы продольного перемещения образцов, что позволяет производить облучение образцов сложной формы или последовательно нескольких образцов.

3. Применение газодинамических источников кластерных ионов

Характеристики взаимодействия ускоренных кластерных ионов с веществом коренным образом отличаются от случая атомарных ионов с той же энергией. Во многом это определяется особенностями выделения энергии при столкновении с поверхностью. Кинетическая энергия кластера распределяется между входящими в его состав атомами; например, при использовании кластеров Ar_{1000} , ускоренных до энергии 10 кэВ, кинетическая энергия каждого атома (удельная энергия) будет составлять всего 10 эВ. Такие атомы затормозятся в самых верхних слоях мишени, и практически вся энергия кластера будет выделена в области глубины около 1 нм. Атомарные же ионы аргона с энергией 10 кэВ проникают в вещество на глубины порядка 10 нм (например, средний проективный пробег аргона в кремнии составляет 15 нм [143]), расходуя кинетическую энергию вдоль всего трека. С другой стороны, проводить сравнение атомарных ионов и атомов кластера с той же удельной энергией тоже некорректно, поскольку во втором случае с локальной областью поверхности одновременно взаимодействует большое количество атомов кластера. В результате, например, энергетический порог распыления кластерными ионами оказывается существенно ниже, чем атомарными, за счёт коллективного взаимодействия. Так, для распыления меди кластерами Ar_{3000} порог распыления составил менее 3 эВ на атом [144], в то время как порог распыления атомарным аргоном — около 30 эВ [145].

Подробное рассмотрение физических процессов, происходящих при столкновении ускоренного кластера с веществом, не является основной целью настоящего обзора. Тем не менее мы кратко рассматриваем процессы и закономерности, которые являются определяющими для той или иной области применения источников газовых кластерных ионов.

3.1. Модификация свойств поверхности пучками газовых кластерных ионов

3.1.1. Прецизионная полировка поверхности. Одним из наиболее известных направлений использования кластерных ионов является сглаживание рельефа поверхности при нормальном падении ионного пучка. Кроме возможности получения поверхностей с остаточной шероховатостью на уровне десятых долей нанометра, достоинством метода сглаживания по сравнению с другими (абразивной или электрохимической полировкой, магнитореологической или химико-механической обработкой) является отсутствие потребности в специфических для каждого материала химикатах и отсутствие загрязнений, вносимых в мишень. В настоящее время в ка-

честве физических причин, приводящих к эффекту сглаживания, рассматривают следующие.

Одной из особенностей распыления кластерными ионами является наличие так называемого латерального углового распределения распылённого вещества. Известно, что при распылении атомарными ионами кэВ-ных энергий угловое распределение выбитых атомов близко к косинусному, т.е. большая часть дифференциального выхода $d^2Y/d\Omega^2$ направлена вдоль нормали. В случае кластерных ионов существенная часть выбитых атомов направлена под большими углами от нормали, т.е. вдоль поверхности [146, 147]. В результате, если кластер попадает в углубление поверхностного рельефа, то выход распылённых атомов частично блокируется склонами углубления. Поэтому эффективность распыления впадин оказывается существенно меньше, чем выступов, что было наглядно продемонстрировано с помощью компьютерного моделирования [148]. Кроме того, существует высокая вероятность повторного осаждения латерально распылённых атомов и их последующей диффузии в области впадин, что также приводит к сглаживанию шероховатости [149].

Важным вопросом оценки эффективности сглаживания является способ оценки шероховатости. Чаще всего для измерения топографии гладких поверхностей, обработанных кластерными ионами, используется метод атомно-силовой микроскопии (АСМ, AFM — Atomic Force Microscopy), позволяющий получать достаточное разрешение как по высоте, так и вдоль поверхности. В этом случае шероховатость можно численно характеризовать средним R_a или среднеквадратичным (RMS — Root Mean Square) R_q значениями, определяемыми соответственно по формулам:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |h_i|, \quad R_q = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n h_i^2}, \quad (20)$$

для n отсчётов высоты h_i , измеряемой от средней линии.

Для многих приложений, связанных, например, с изготовлением отражающих поверхностей, необходимо знать не просто значение шероховатости, но и её характер, т.е. латеральные масштабы, наличие выделенных направлений и т.д. В этом случае используют функцию спектральной плотности мощности (PSD — Power Spectral Density) или двумерное преобразование Фурье. Кроме того, в [150] для характеристики особенностей рельефа гладких поверхностей был развит подход фликкер-шумовой спектроскопии. Наконец, возможно разделение рельефа на составляющие, имеющие различную природу, и отдельный анализ влияния ионного облучения на каждую из таких составляющих. В качестве примера приведём поверхность оптического ситалла (двухфазного материала, содержащего кристаллические включения в аморфной фазе [151]). Рельеф полированной поверхности ситалла сформирован выступами, соответствующими выходам кристаллитов, царапинами, появляющимися в результате абразивной или химико-механической полировки, а также остаточной хаотической составляющей. Исследование сверхгладкой поверхности ситалла, полированного пучком кластерных ионов, с помощью выделения составляющих рельефа проведено в [152].

При описании шероховатости важно, во-первых, указывать размер области сканирования, по которой осуществлялось вычисление значений R_a или R_q , поскольку, в зависимости от размера области, в кадр могут попадать

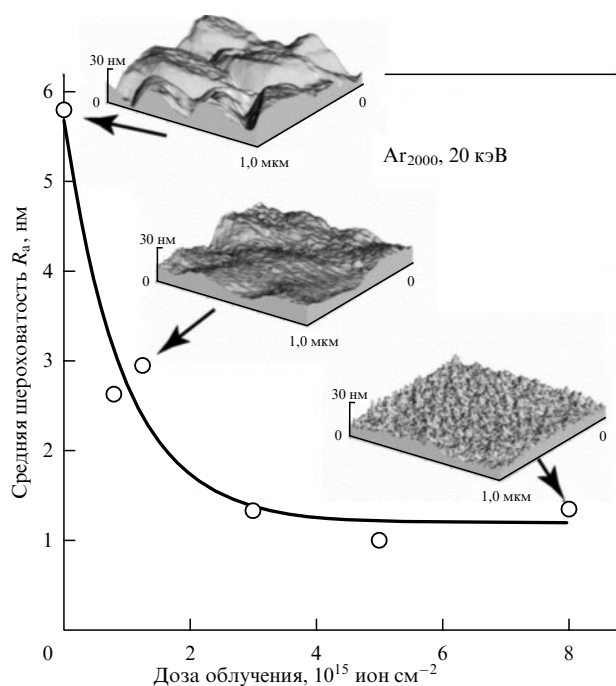


Рис. 20. Эволюция поверхностного рельефа поликристаллической медной плёнки при облучении кластерными ионами Ag_{2000} с энергией 20 кэВ [156].

шероховатости с различными пространственными масштабами. Кроме того, одной из особенностей обработки изображений АСМ является вычитание подстилающей поверхности n -го порядка, что также может приводить к неверной интерпретации результатов измерения при неправильно выбранном размере кадра. Во-вторых, необходимо убедиться, что полученные изображения достоверно характеризуют рельеф всей поверхности, т.е. добавление новых изображений к массиву обрабатываемых данных не изменяет полученных значений шероховатости. Например, если на поверхности случайным образом распределены уединённые выступы, то измеренные характеристики поверхности сильно зависят от количества выступов, попавших в кадр [153].

Начало активных исследований, посвящённых эффекту сглаживания поверхности кластерными ионами, относится к середине 1990-х гг. [154, 155], а за последние два десятилетия было продемонстрировано использование кластерных ионов для сглаживания поверхности широкого спектра различных материалов. На рисунке 20 показана эволюция рельефа на поверхности медной плёнки под действием облучения кластерными ионами Ag_{2000} с энергией 20 кэВ [156]. Средняя шероховатость уменьшилась с 6 нм до 1–1,3 нм при достижении дозы 3×10^{15} ион см^{-2} . Толщина удалённого кластерами слоя при этом составила около 25 нм, причём такое значение близко к перепаду высот на исходной поверхности. В работе [156] подчёркивается, что на облучённой поверхности не виден перепад высот между различными кристаллитами. Тем не менее это не означает, что скорость распыления монокристаллов кластерными ионами совсем не зависит от кристаллографического направления. Например, для сплава NiPd , облучаемого кластерами Ag_{2500} с энергией 20 кэВ, при достижении дозы 10^{17} ион см^{-2} перепад высот между кристаллитами составил порядка 10 нм [157].

Кроме того, необходимо подчеркнуть, что многие работы по сглаживанию металлов выполнены с использованием плёнок, а не объёмных мишеней. Это означает, что кроме собственно процесса сглаживания поверхности кластерными ионами, полученные результаты могут отражать также эффекты, связанные с толщиной и собственной структурой плёнок. Модификация тонких (менее 30 нм) плёнок серебра, используемых в качестве плазмонных волноводов, описана в [158, 159]. Проблема получения таких плёнок на диэлектрических подложках связана с островковым механизмом их роста. В результате плёнка имеет поликристаллическую структуру и значительную шероховатость, а при толщине менее 10 нм даже не является сплошной, т.е. теряет проводящие свойства. Это, в свою очередь, приводит к значительному ухудшению плазмонных качеств плёнки.

Облучение плёнки Ag толщиной 70 нм кластерными ионами азота, состоящими из нескольких тысяч атомов, с энергией 20 кэВ привело к уменьшению среднеквадратичной шероховатости от 5 нм до приблизительно 1 нм при дозе 10^{16} ион см^{-2} . Остаточная толщина плёнки при этом составляла 25 нм. Кроме того, при облучении кластерами средний размер кристаллитов увеличился в три раза, а при травлении плёнки до толщины 5,8 нм она по-прежнему оставалась проводящей. Улучшение шероховатости поверхности и объёмной структуры плёнки за счёт облучения кластерными ионами привело к повышению электрических и оптических свойств структур, к увеличению длины распространения волн в волноводах и улучшению характеристик плазмонных фильтров оптического диапазона.

Кроме сглаживания шероховатостей в нано- и микрометровых диапазонах латеральных размеров [160], возможно корректирующее травление кластерными ионами для устранения неровностей с латеральными размерами порядка сантиметров. Действительно, зная профиль плотности ионного тока пучка и скорость травления мишени, можно выбрать программу перемещения обрабатываемой поверхности относительно ионного пучка для высокоточной корректировки формы этой поверхности [161, 162]. В случае кластерных ионов это продемонстрировано, например, в [121, 122] для планаризации восьмидюймовых пластин кремния и кремния на изоляторе. Для повышения скорости травления использовались химически активные кластеры Ar/SF_6 с энергией 30 кэВ. Толщина удалённого слоя достигала 3 мкм при дозе 10^{16} ион см^{-2} . Величина перепада высот вдоль всей поверхности пластины была уменьшена с 540 до 77 нм.

Значительное внимание привлекает возможность полировки поверхности сверхтвёрдых материалов, таких как алмаз или карбид кремния. Так, была проведена полировка мембран из CVD (Chemical Vapor Deposition, химическое осаждение из газовой фазы) алмаза, предназначенных для рентгеновской литографии [163]. Для полировки использовались пучки кластеров Ar и O_2 с энергией 20 кэВ и размером 2000 атомов в кластере. В этих условиях коэффициент распыления кластерами кислорода приблизительно на порядок больше, чем кластерами аргона, за счёт химического распыления. Облучение химически активными кластерами кислорода не привело к сглаживанию поверхности. Облучение кластерами аргона с дозой 10^{17} ион см^{-2} позволило снизить среднюю шероховатость со 130 до 60 нм, однако при такой обработке на поверхности возник графитизированный слой,

ухудшающий оптические характеристики мебраны. Этот слой был удалён с помощью дополнительного облучения кластерами кислорода с дозой 10^{15} ион см^{-2} . Отметим, что причиной возникновения нарушенного слоя стало присутствие в пучке небольшой доли атомарных ионов, пропускаемых использованной системой масс-сепарации.

Позже с помощью резерфордского обратного рассеяния (POP, RBS — Rutherford BackScattering) в режиме каналирования [164] и с помощью рамановского (комбинационного) рассеяния света [165] было показано, что полное удаление атомарных ионов из пучка приводит к значительному уменьшению дефектности обработанной поверхности. В последней работе для сглаживания механически отполированных монокристаллов алмаза и карбида кремния использовались кластеры аргона со средним размером 1000 атомов на кластер и энергией 10 кэВ. При дозе облучения 5×10^{16} ион см^{-2} среднеквадратичная шероховатость была уменьшена приблизительно в два раза от начальных значений около 3 нм. При этом в случае карбида кремния был полностью удалён алмазный фон (царапины, оставшиеся в результате абразивной полировки).

В работе [166], напротив, поликристаллические образцы карбида кремния, облучённые кластерами аргона, показали увеличение средней шероховатости, которая была уменьшена в результате облучения кислородными кластерами. В случае поликристаллического иттрий-алюминиевого граната (YAG) царапины, оставшиеся после механической полировки, были полностью удалены облучением кластерами аргона с энергией 30 кэВ и дозой 10^{17} ион см^{-2} . При увеличении дозы до 10^{18} ион см^{-2} наблюдалось дальнейшее уменьшение шероховатости до субнанометровых значений. Даже при такой значительной дозе разность высот соседних кристаллитов, обусловленная зависимостью скорости травления от их ориентации, составляла всего 2,7 нм. При попытке же удалить царапины с помощью химико-механической полировки средняя шероховатость увеличивалась из-за проявления структуры кристаллитов.

Иттрий-алюминиевый гранат, легированный иттербием (Yb:YAG), является перспективным материалом, используемым в качестве активной среды лазерных систем высокой мощности. Одним из факторов, ограничивающих совершенство таких систем, является качество интерфейса между активной средой и её оптическим покрытием. Обработка такой среды, проведённая в режиме нанотекстурирования (с помощью кластерных ионов аргона с энергией 30 кэВ) и в режиме полировки (с помощью последовательного облучения кластерами аргона и ускоренными нейтральными атомами), привела к очистке поверхности и повышению порога оптической мощности кристалла в 1,5–2 раза [137]. После нанесения оптического покрытия порог мощности оказался выше у нанотекстурированных кристаллов по сравнению с полированными. Это связывается с повышением качества интерфейса между покрытием и подложкой.

Очистка и дополнительная полировка сверхгладкой поверхности калий-титанил фосфата — нелинейно-оптического кристалла, также используемого в мощных лазерных системах, была проведена в [167], однако оптические характеристики обработанных кристаллов в работе не исследованы. Отметим, что кроме непосредственно интерфейсных слоёв, на характеристики оптических кри-

сталлов влияет наличие дефектов и в более глубоких областях, на которых может происходить поглощение и рассеяние излучения, приводящие к разрушению кристалла [168]. Эти дефекты могут возникать в областях глубиной до сотен нанометров в результате полировки кристалла традиционными методами, и травление кластерными ионами позволило бы удалить дефектные области [169]. Однако на сегодняшний день такие работы не проведены.

Как уже упоминалось, облучение кластерными ионами достаточно больших энергий может сопровождаться аморфизацией обрабатываемой поверхности. Исследования закономерностей образования аморфных слоёв посвящены многочисленные эксперименты [170, 171] и численные расчёты [172]. Однако существенная часть экспериментальных исследований основана на результатах, полученных косвенными методами: эллисометрии [173] или методом POP при определении уширения погребённого тонкого слоя [174]. Прямое определение толщины нарушенного слоя на поверхности кремния с помощью спектроскопии рассеяния ионов средних энергий (MEIS — Medium Energy Ion Scattering) дало значения приблизительно 10 нм для энергии кластеров аргона 20 кэВ, 6,4 нм для энергии 10 кэВ и 4,2 нм для энергии 5 кэВ [175]. Облучение кластерными ионами осуществлялось с помощью источника ULVAC-PHI. Угол падения кластеров составлял 55° от нормали, средний размер — 2500 атомов на кластер. Доля имплантированного в мишень аргона была пренебрежимо мала по сравнению с облучением атомарными ионами аргона (в последнем случае — порядка 5–8 %).

Известно, что высокотемпературная рекристаллизация позволяет контролируемо восстановить структуру аморфизированной мишени [176]. Так, аморфизированный слой, образовавшийся при облучении монокристаллического кремния кластерными ионами аргона и SF_6 , был полностью удалён с подложки в результате отжига в водородной атмосфере при температуре 1473 К за счёт рекристаллизации, направленной от подложки [177]. Толщина слоя зависела от энергии и материала кластеров, и при энергии 30 кэВ она составила около 30 нм и 5 нм в случае кластеров Ar (физическое, или баллистическое, распыление) и SF_6 (химическое, или реактивное, распыление) соответственно. К сожалению, размеры кластеров в работе не приводятся. Интересно, что в процессе облучения сначала формировался характерный рельеф, в результате чего шероховатость поверхности на малых латеральных масштабах увеличивалась, однако при отжиге происходило сглаживание этой шероховатости до атомарного уровня гладкости.

С другой стороны, при обработке материалов с изначально аморфной структурой желательно, чтобы обработка не приводила к кристаллизации. Хотя в таких системах энергия, выделяющаяся при столкновении кластера с веществом, может вызывать кристаллизацию, однако если время остывания возбуждённой области оказывается меньше критического, то материал остаётся аморфным. Например, в случае металлического стекла $\text{Ni}_{52,5}\text{Nb}_{10}\text{Zr}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Pt}_{7,5}$ было продемонстрировано сглаживание от среднеквадратичной шероховатости 12 нм до значений 1,1 нм (при дозе $0,5 \times 10^{16}$ см^{-2}) и 0,7 нм (при дозе 2×10^{16} см^{-2}) при отсутствии кристаллизации [178]. Размер кластеров аргона составлял около 3000 атомов при энергии 30 кэВ.

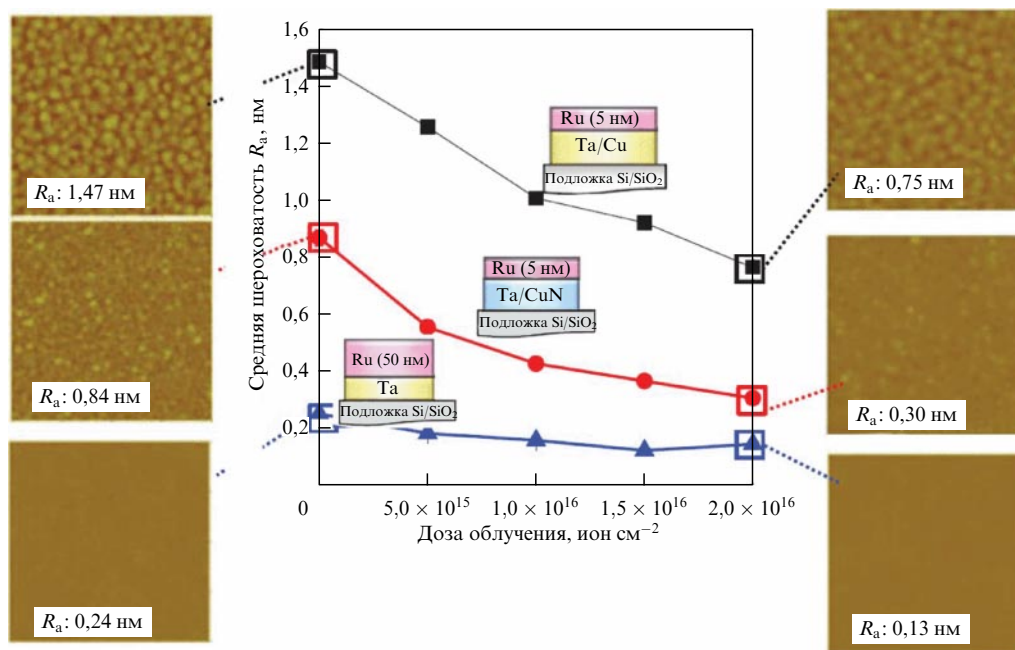


Рис. 21. Зависимость средней шероховатости тонкопленочных структур от дозы облучения кластерами азота с энергией 5 кэВ [180].

Гладкость и бездефектность поверхности — это принципиальные требования, предъявляемые к современным многослойным магнитным и сверхпроводящим структурам. Поскольку топография тонких плёнок чаще всего повторяет рельеф поверхности, на которую эти плёнки были нанесены [179], то для повышения качества структуры в целом подходит полировка как самой подложки, так и её отдельных слоёв. В качестве примера можно привести структуры магниторезистивной оперативной памяти (MRAM). В работе [180] было проведено облучение подслоя Ru толщиной 5–50 нм кластерами азота с энергией 5 кэВ и показана корреляция между шероховатостью подслоя, шероховатостью нанесённой на него тонкой плёнки и качеством сформированного магнитного туннельного перехода. Эволюция рельефа поверхности плёнок отражена на рис. 21.

Для уменьшения дефектности, вносимой в верхние слои мишени кластерными ионами, возможно использование облучения под скользящими углами. При этом, как показывает моделирование методом молекулярной динамики, кластеры более эффективно удаляют небольшие выступы [181], практически не создавая дефектов благодаря малой величине нормальной составляющей импульса. Хотя в определённом диапазоне углов возможно формирование рельефа вместо его сглаживания (см. раздел 3.1.2), при достаточно больших углах падения (около 80° от нормали) и с использованием вращения образца во время облучения было продемонстрировано сглаживание магнитных материалов (NiFe, PtMn) до средней шероховатости 1,2 нм при толщине дефектного слоя менее 1,5 нм [182]. При этом, в отличие от полировки традиционными пучками атомарных ионов, профиль напряжений в плёнке оставался практически неизменным. Улучшение качества поверхности плёнок высокотемпературных сверхпроводников YBCO продемонстрировано, например, в [183, 184].

Сглаживание кластерами при скользящем падении открывает способ полировки поверхностей, возможность

нормального облучения которых ограничена, например, стенок волноводов, боковых поверхностей резонансных структур ламп обратной волны и т.д. Полировка боковых поверхностей субмикрометровых структур, вытравленных в кремнии, показана в [185], где обсуждается способ повышения качества фотонных структур. Полировка вертикальных золотых зеркал, используемых в микроэлектромеханических системах (МЭМС), проведена в [186]. Одним из перспективных материалов современной технологии является LiNbO_3 , обладающий сегнетоэлектрическими свойствами [187, 188]. Хотя исследования закономерностей формирования слоя с изменённым составом и структурой на его поверхности в результате бомбардировки кластерами начались сравнительно недавно [189], с помощью кластерной полировки боковых поверхностей уже были получены волноводы с малыми значениями потерь [190], перспективные для применения в интегральных оптических устройствах.

Исследование эволюции микро- и наноструктур при облучении кластерными ионами представляет интерес как с точки зрения понимания механизмов распыления и формирования поверхностной морфологии, так и в плане осуществления контролируемой модификации этих структур. Очевидно, что эффективность сглаживания неровностей ионным пучком зависит от латеральных размеров этих неровностей. Следовательно, возможен выбор режима, приводящего к селективному удалению неровностей с данными латеральными размерами. Такой подход можно использовать для "выглаживания" мелко-масштабных шероховатостей на штрихах дифракционных решёток-эшелеттов пучком атомарных ионов при сохранении самих штрихов [191], что приводит к повышению дифракционной эффективности решёток. С другой стороны, при использовании бомбардировки кластерными ионами с определёнными дозами и углами падения возможна коррекция формы самих штрихов, придание углов наклона их граням (углов блеска) и т.д. [192].

Кроме поверхностно-структурированных материалов, в оптических исследованиях широко обсуждается использование метаматериалов, например, на основе слоёв пористого кремния с чередующейся пористостью [193]. Наблюдение нелинейно-оптических эффектов в таких структурах затруднено из-за сильного рассеяния света на неоднородностях, возникающих на сколах структур. Облучение кластерными ионами приводит к существенному повышению однородности поверхности скола и, как следствие, к повышению коэффициента зеркального отражения, т.е. к уменьшению рассеяния света в широком диапазоне длин волн [194].

Технологии, связанные с разработкой структурированных носителей данных (BPM — Bit-Patterned Media), основаны на использовании для записи информации массива магнитных ячеек. При этом для достижения достаточной скорости перемещения считывающей головки поверхность такого носителя должна быть идеально гладкой. Для получения гладкой поверхности на структурированную поверхность осаждают плёнку немагнитного материала. Сглаживание этой плёнки может осуществляться в процессе напыления (ассистирование кластерными ионами при осаждении аморфного углерода из потока фуллеренов [195]) либо после напыления (заполнение канавок в углеродных плёнках [196], плёнках Cr, Ta, SiO₂ [197]).

В качестве ещё одной технологической области, в которой требуется высокое качество поверхности, приведём разработку линейных ускорителей частиц. Значения электрических полей в резонаторах современных ускоряющих структур могут достигать десятков МВ см⁻¹. Одной из проблем, ограничивающих величину электрического поля, а следовательно, и темп набора энергии, является проблема темновых токов и единичных СВЧ-пробоев. Хотя описание механизмов этих явлений в настоящее время сложно назвать исчерпывающим, понятно, что они во многом связаны с шероховатостью и чистотой поверхности ячеек ускоряющих структур. Серия теоретических и экспериментальных работ по сглаживанию материалов, в том числе сверхпроводящих, используемых в таких структурах, была выполнена при участии Инсепова (см. [198–200] и ссылки в этих статьях). Позже было продемонстрировано сглаживание поверхности реальных ячеек ускоряющих структур, выполненных из меди [201]. Однако исследования характеристик ускорителей, при изготовлении которых была использована технология кластерной полировки, нам не известны.

Подводя итоги этого раздела, отметим, что описанные в литературе результаты использования кластерных ионов для полировки поверхности хотя и многочисленны, но носят отрывочный, несистематический характер. Дозы облучения (в зависимости от обрабатываемого материала и исходного состояния поверхности) в описанных экспериментах изменялись в широких пределах (10¹⁵–10¹⁸ ион см⁻²), но в рамках большинства работ исследован только узкий диапазон доз, чаще всего при неизменных значениях энергии, а также при одинаковом размере и типе кластерных ионов. Какой-либо предсказательной, пусть даже эмпирической, модели эволюции рельефа при облучении кластерами на данный момент не существует.

В плане повышения эффективности полировки поверхности представляет интерес ступенчатая обработка, т.е. изменение характеристик, например, удельной энер-

гии или типа кластерных ионов во время обработки. Подход основан на том, что кластеры с большей удельной энергией эффективнее осуществляют травление, удаляя исходный рельеф, однако они могут создавать на поверхности кратеры большого размера, при перекрытии которых формируется остаточный рельеф [202, 203]. Облучение такими кластерами приводит также к образованию значительного количества дефектов в слоях вблизи поверхности. Для устранения остаточного рельефа и дефектных слоёв возможно использование кластеров с меньшими значениями удельной энергии или химически активных кластеров с низкой энергией [204, 205]. В работе [206] была продемонстрирована ступенчатая полировка оптического ситалла с помощью последовательного использования потоков ускоренных кластерных ионов и нейтральных атомов.

Наряду с удельной энергией, которую можно изменять за счёт выбора полной энергии или размера кластеров, тип (элементный или химический состав) кластеров является важной характеристикой, определяющей особенности взаимодействия с поверхностью [207]. Для полировки обычно используются аргонные или азотные кластеры либо кластеры кислорода или SF₆, позволяющие проводить реактивное травление. Однако прямые сравнения эффективности полировки инертными кластерами различного состава практически не описаны. Показано, что кластеры ксенона, имеющие ту же энергию и близкое к кластерам аргона распределение по массам, позволяют получать такую же гладкость поверхности карбида кремния при существенно меньших дозах облучения [208]. Несмотря на то что ксенон существенно дороже аргона, за счёт большей эффективности конденсации для формирования кластеров Xe требуются меньшие величины газового потока через сопло.

3.1.2. Формирование упорядоченного рельефа. Широко используемые на сегодняшний день методы формирования нанорельефа, основанные на фото-, электронной или нанопечатной литографии (nanoimprint lithography) и прямом структурировании сфокусированными ионными пучками, требуют масок, шаблонов либо сильно ограничены по площади и являются времязатратными. Поэтому перспективной представляется возможность формирования нанорельефа за счёт процессов самоорганизации под действием ионных пучков [209]. В случае кластерных ионов, наряду с возможностью сглаживания рельефа поверхности при нормальном падении кластерных ионов, использование наклонного падения позволяет формировать на поверхности упорядоченный волнообразный рельеф (рипплы) [210]. Некоторые закономерности образования и примеры применения таких волнообразных структур приведены в обзоре [211], а их типичный вид показан на рис. 22.

Формирование рельефа под действием потока атомарных ионов хорошо известно, разработаны подходы к описанию механизмов его образования [212, 213]. В случае же кластерных ионов причины возникновения такого рельефа не вполне понятны; в качестве одной из возможных причин рассматриваются зависимости коэффициента распыления и величины переноса материала мишени вдоль поверхности от угла падения [214].

Рассмотрим некоторые закономерности образования рипплов. Волнообразный рельеф, перпендикулярный плоскости падения ионного пучка, формируется в определённом

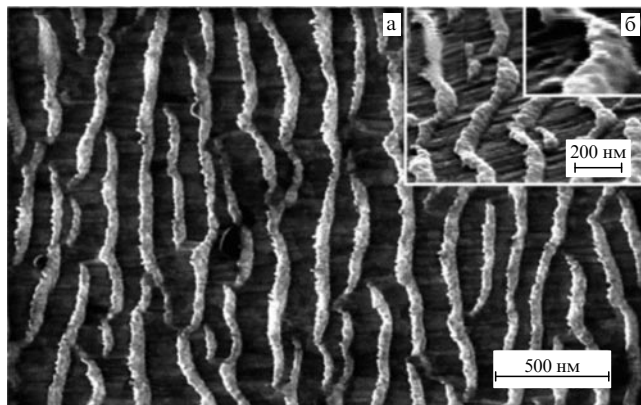


Рис. 22. Изображения нанорельефа, сформировавшегося на золоте при облучении кластерными ионами с дозой 4×10^{16} ион см^{-2} при угле падения 60° . (а) Вид сверху, (б) вид под углом 70° [211].

ном диапазоне углов, приблизительно $30^\circ - 70^\circ$ от нормали. При больших углах происходит переориентация волн таким образом, что волновой вектор становится перпендикулярным плоскости падения пучка [215]. Данных о таком режиме в литературе достаточно мало, и возможно, что при больших углах падения наблюдаются скорее вытянутые следы отдельных столкновений кластеров, чем упорядоченный рельеф. С увеличением дозы облучения увеличиваются длина волны и амплитуда волн. Например, для SiO_2 , облучаемого кластерами аргона со средним размером около 3000 атомов на кластер и энергией 30 кэВ, с увеличением дозы облучения от 10^{16} до 8×10^{16} ион см^{-2} эти величины выросли от 370 до 630 нм и от 70 до 130 нм соответственно [215]. Эволюция рельефа в зависимости от угла падения и дозы облучения для мишени Si была исследована в [216], а в [217] была показана независимость характера рельефа от кристаллографической ориентации мишени из Au. Имеются сведения, что с увеличением энергии кластерных ионов длина волны и амплитуда рипплов также увеличиваются [218]. Ещё одна возможность управления параметрами рельефа заключается в изменении температуры подложки в процессе распыления. При достаточно больших температурах за счёт стимуляции поверхностной диффузии вместо формирования рельефа может происходить его сглаживание [219]. При промежуточных температурах было обнаружено проявление кристаллической структуры образцов: рипплы образовывались только при совпадении одного из кристаллографических направлений решётки с плоскостью падения ионов [220].

Структурированные поверхности металлов привлекают внимание благодаря возможности реализации плазмонного резонанса в наноструктурах и создания на их основе плазмонных фильтров, сенсоров, подложек SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) и т.д. Анизотропные волнообразные структуры, образующиеся под действием кластерных ионов, также чувствительны к направлению поляризации света относительно волнового вектора структур (рис. 23). Положением максимумов плазмонных характеристик можно легко управлять, выбирая параметры облучения, т.е. изменяя амплитуду волн и их длину.

При иммобилизации на поверхности структуры органических молекул изменяются диэлектрические характеристики среды и положение максимума плазмон-

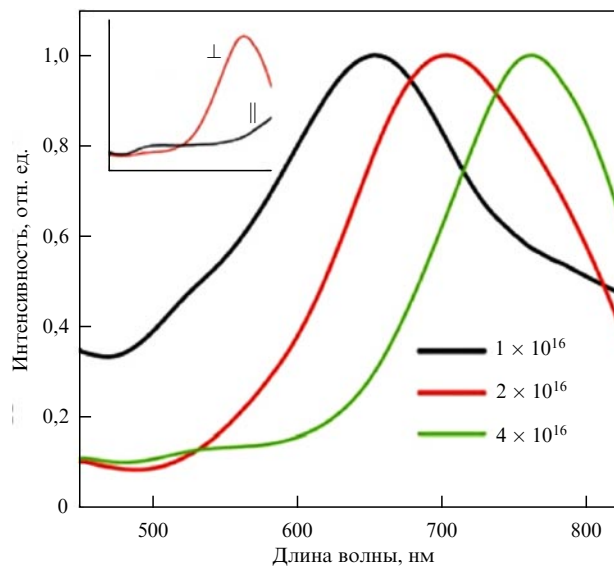


Рис. 23. Спектры диффузного рассеяния света наноструктурированной поверхностью золота. На вставке показаны спектры для различной ориентации поляризации относительно волнового вектора рипплов [221].

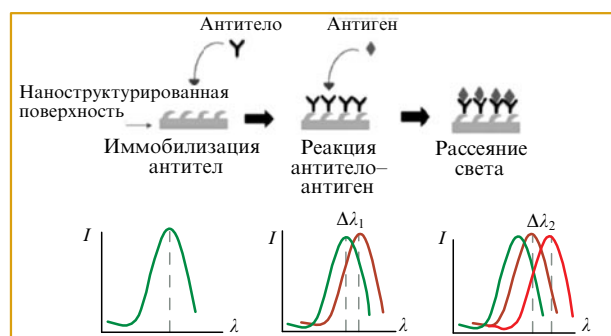


Рис. 24. Схема сенсора реакции антитело – антиген (АТ – АГ), основанного на сдвиге максимума плазмонного резонанса в наноструктурах [222].

ного резонанса сдвигается. Таким образом, становится возможным создание сенсоров, чувствительных к специфическим органическим и биологическим молекулам (рис. 24) [222, 223].

Если облучаемое вещество является многокомпонентным, то, кроме собственно формирования топографического рельефа, возможно образование на поверхности областей различного состава. Например, при бомбардировке полупроводникового соединения InP атомарными ионами аргона за счёт преимущественного распыления фосфора поверхность обогащается индием, который в результате поверхностной диффузии может собираться в островки и служить маской для дальнейшего формирования рельефа в виде колонн [224, 225]. При бомбардировке кластерными ионами также было показано формирование островков индия [226]. Среди перспектив использования таких металлических островков на полупроводниковой подложке называют создание подложек SERS, устройств квантовой информатики и интегральных оптических схем и переключателей.

Фосфид индия относится к соединениям с неизменным соотношением компонентов, благодаря чему при нарушении этого соотношения за счёт селективного рас-

пыления может происходить разделение фаз. Для твёрдых растворов, т.е. веществ, допускающих изменение соотношения компонентов в широких пределах, рипплы, образовавшиеся при наклонном облучении кластерными ионами, также обогащаются одним из компонентов раствора [157], т.е. возможна реализация упорядоченного перераспределения компонентов вдоль поверхности.

3.1.3. Модификация химических свойств поверхности и стимулирование поверхностных химических реакций. Кроме изменения рельефа поверхности, при бомбардировке ионами может меняться химический состав поверхности и приповерхностных слоёв за счёт внесения (имплантации) в мишень материала кластеров, химических реакций с веществами окружающей атмосферы или загрязнениями, удаления компонентов мишени при распылении.

Прямое соединение пластин в настоящее время широко применяется в микроэлектронике и микросистемной технике. Для обеспечения хорошего контакта между соединяемыми материалами их поверхности должны иметь высокую степень гладкости. Одним из способов стимуляции процесса является поверхностно-активированное соединение (SAB — Surface-Activated Bonding) [227]. При активации бомбардировка ионами аргона удаляет адсорбированные загрязнения и естественные оксиды с поверхностей для образования прямых связей между пластинами. В качестве альтернативы атомарным ионам аргона было предложено облучение медных пластин кластерными ионами [228]. При этом использовались два режима облучения: нормальное падение кластеров с дозой 10^{16} ион см^{-2} и энергией 20 кэВ для сглаживания исходного рельефа поверхности и последующее наклонное (под углом 70° от нормали) — для удаления оксидов, т.е. для собственно активации. Для полного удаления при нормальном падении потребовалось бы облучение с большой дозой из-за эффекта перемешивания при распылении. Кроме повышения прочности соединения по сравнению с необработанными образцами и с образцами, обработанными атомарными ионами Ag, отмечено значительное снижение краевого угла смачивания. К сожалению, в работе [228] не приводятся результаты, полученные для случая облучения кластерными ионами только при нормальном падении, без второго этапа обработки. Использование наклонного падения для удаления оксида с меди и кремния при реализации SAB обсуждается также в [229, 230].

Модификация химического и энергетического состояния поверхности металлов и полимеров с помощью ионного облучения используется для улучшения комплексных биомедицинских свойств материалов [231, 232]. Поверхности, облучённые кластерными ионами или потоками ускоренных нейтральных атомов, также демонстрируют более высокую биосовместимость [233]. Более эффективная пролиферация остеобластов на титане, полиэфирэфиркетоне (РЕЕК) и других материалах достигается, как считается, за счёт нанотекстурирования поверхности, накопления на поверхности заряда и аморфизации приповерхностных слоёв [234–237].

Благодаря тому что локальные температуры в области столкновения кластера с поверхностью могут достигать десятков тысяч градусов [238–240], в этой области происходит стимулирование химических реакций. Такие реакции могут приводить к реактивному (химическому)

распылению, уже обсуждавшемуся ранее, либо к образованию химически изменённых слоёв на поверхности [241]. Коэффициенты реактивного распыления кластерными ионами могут в несколько раз превышать коэффициенты физического распыления, а химически активное вещество входит в состав самих кластеров (например, этанол [242], ацетон [243], SF_6 [244]) или поступает из окружающей атмосферы [245, 246]. В последней работе продемонстрировано травление таких устойчивых к физическому распылению материалов, как платина, рутений и тантал.

Интересно, что зачастую энергии, приобретаемой кластером в процессе формирования при расширении газа через сопло, достаточно для эффективного осуществления химических реакций без дополнительного ускорения. Формирование кластеров из смеси аргона с трифторидом хлора, обладающим высокой реактивностью с кремнием, позволяет реализовать травление пластин кремния. Выбором геометрии маски, через которую происходит травление, и угла падения нейтральных кластеров, а также изменением угла падения в процессе травления можно добиваться формирования одномерных и двумерных микро- и наноструктур различной геометрии: выступов, гребёнок и канавок с высоким аспектным соотношением [247, 248], кантилеров [249] и т.д.

Оригинальная методика атомно-слоевого травления (ALE — Atomic Layer Etching) с использованием кластерных ионов кислорода предложена в [250]. В камеру напускалась уксусная кислота, которая частично адсорбировалась на поверхности образца. После этого камера откачивалась, а поверхность облучалась кластерными ионами. При использовании кластеров со средним размером 2000–3000 атомов на кластер и достаточно низкой энергией (около 5 кэВ) происходило химическое травление, ограниченное количеством адсорбированной кислоты. После того как весь слой адсорбата удалялся, реактивное распыление прекращалось, а для заметного физического распыления энергии кластеров было недостаточно. В [251] для реализации аналогичного процесса использовали пары ацетилацетона.

3.1.4. Имплантация легирующих примесей на сверхмалые глубины. Использование пучков ускоренных кластерных ионов позволяет реализовать имплантацию легирующих примесей на небольшие глубины (единицы нм). Метод, названный инфузией (infusion), был развит для имплантации В и Ge в составе кластерных ионов в кремниевые подложки. Суть метода заключается в приготовлении газовой смеси из Ag или Xe и бор- или германийсодержащего газа (1–5 %), например, B_2H_6 или GeH_4 , дальнейшего получения газовых кластеров в сверхзвуковом сопле, их ионизации, ускорения и бомбардировки кремниевой подложки. В отличие от атомных или молекулярных ионов, кластерный ион содержит около 5000 атомов или молекул на единицу заряда. При энергии кластерного иона 30 кэВ энергия, приходящаяся на один атом или молекулу, составляет 6 эВ. Контролируемая имплантация одиночного иона бора с такой энергией практически не реализуема. Однако в составе кластера с указанной энергией, приходящейся на один атом, становится возможной имплантация на глубину в несколько нанометров. При этом имеется существенное отличие в характере взаимодействия первичного пучка с материалом мишени. При столкновении кластера с поверхностью в месте удара создаётся кратковременный тепловой пик, за

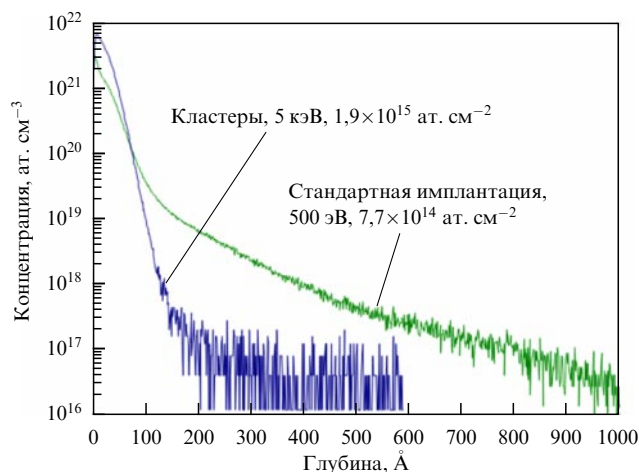


Рис. 25. Профили послойного МСВИ-анализа бора в кремнии, имплантированном моноатомным пучком ионов ^{11}B с энергией 500 эВ и пучком кластеров смеси B_2H_6 и Ar с энергией 5 кэВ [252].

время существования которого в течение нескольких пикосекунд и под давлением в сотни ГПа атомы кластера имплантируются в мишень.

Кроме возможности приповерхностной имплантации, использование кластерного пучка характеризуется отсутствием эффекта каналирования, что также можно объяснить малой энергией, приходящейся на один имплантируемый атом. На рисунке 25 показаны профили МСВИ послойного анализа концентрации бора в кремнии, имплантированного моноатомным пучком ионов ^{11}B с энергией 500 эВ и пучком кластеров, полученных из смеси B_2H_6 и Ar , с энергией 5 кэВ.

Из профилей, представленных на рис. 25, можно сделать вывод об отсутствии эффекта каналирования при имплантации кластерными ионами. Глубина $p-n$ -перехода, т.е. слоя с концентрацией бора на уровне 10^{18} см^{-3} , составляет 12 нм. В случае имплантации одиночных

ионов бора глубина $p-n$ -перехода из-за эффекта каналирования становится уже равной 37 нм. Кроме того, профиль распределения бора, имплантированного кластерами, обладает большей крутизной, что облегчает создание распределений примесей с более резкими границами, а с технической точки зрения приводит к уменьшению токов утечки и эффекта короткого канала (SCE — Short Channel Effects) неглубоко залегающих $p-n$ -переходов [253].

При увеличении энергии кластерных ионов E_0 глубина залегания $p-n$ -перехода X_j будет увеличиваться, однако, в отличие от одиночных ионов, для которых наблюдается близкая к линейной зависимость, для кластеров экспериментально была найдена зависимость $X_j \sim E_0^{1/3}$. Такая зависимость находится в соответствии с моделью теплового пика. Поскольку можно полагать, что объем кремния, участвующий во взаимодействии с кластером, пропорционален энергии E_0 последнего, линейный размер этого объема будет зависеть от $E_0^{1/3}$ (под линейным размером можно понимать, например, радиус полусферы ядра теплового пика [252, 240]).

Еще одной особенностью имплантации кластерными ионами является независимость распределения примесей по глубине от их массы. Это следствие коллективного механизма взаимодействия кластера с поверхностью, при котором основными параметрами являются полная энергия и размер кластера. На рисунке 26а показаны профили МСВИ распределения бора и германия в кремнии при совместной имплантации [253].

Необходимо отметить, что, несмотря на высокий уровень содержания аргона в кластере (от 95 % и выше), из-за химической инертности (высокого потенциала ионизации) его довольно трудно обнаружить в матрице с помощью МСВИ-анализа. Также можно отметить простоту контроля состава имплантируемых примесей при совместной имплантации, который можно осуществлять простым изменением соотношения массовых расходов газовых компонент.

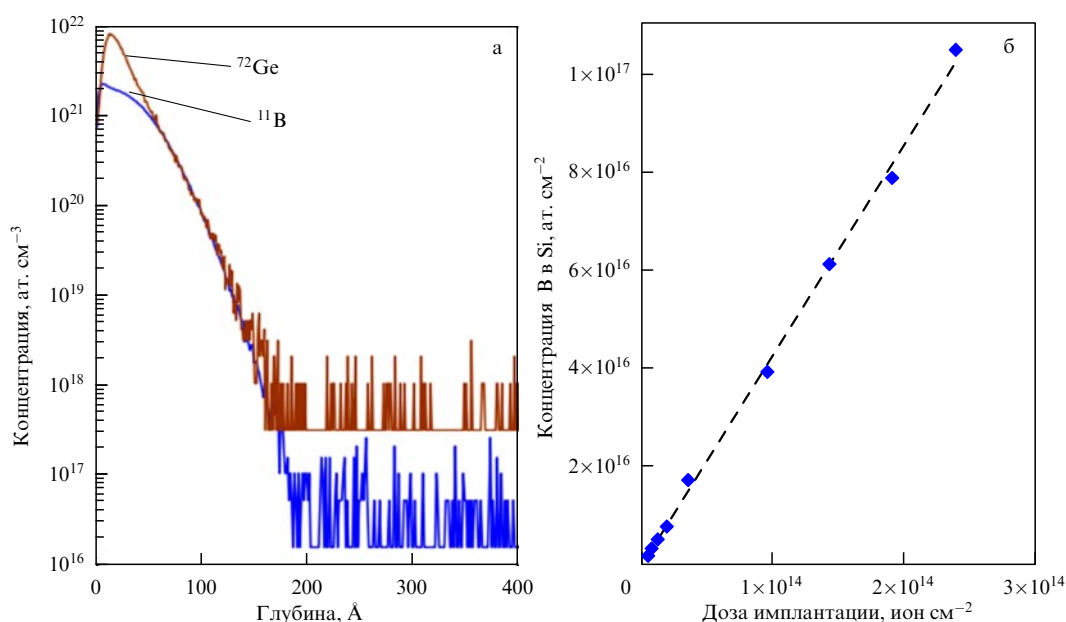


Рис. 26. (а) Профили послойного МСВИ-анализа бора и германия в кремнии, имплантированных пучком кластеров смеси $\text{B}_2\text{H}_6/\text{Ar}$ и GeH_4/Ar с энергией 5 кэВ. (б) Зависимость между концентрацией примеси бора в кремнии и дозой кластерной имплантации [253].

Бомбардировка поверхности кластерными ионами приводит, как и в случае обычной ионной имплантации, к аморфизации приповерхностного слоя, но, в отличие от традиционной, кластерная имплантация из-за малой энергии на атом приводит к отсутствию дефектов типа EOR (End-of-Range — дефекты, возникающие в конце области торможения ионов) после отжига.

Для традиционной ионной имплантации хорошо известна проблема распыления приповерхностного слоя, которая усугубляется при уменьшении глубины имплантации. Кластерная имплантация лишена этого недостатка. Линейная зависимость между дозой имплантации и концентрацией примеси в матрице наблюдается в широких интервалах (рис. 266).

Если дальше повышать дозу имплантации, то возможно осаждение материала на поверхности, что было реализовано для тонких плёнок бора, кремния, германия и их смесей [252]. Таким образом, кластерный пучок сочетает в себе возможности техники имплантации и осаждения тонких плёнок [254].

3.2. Анализ поверхности и тонких плёнок

В настоящее время основными методами, которые используются для анализа поверхности и тонких плёнок (Surface and Thin Film Analysis), являются масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Рассмотрим, какие преимущества даёт применение пучков массивных газовых кластерных ионов в этих методах.

3.2.1. Масс-спектрометрия вторичных ионов. МСВИ — аналитический метод, основанный на распылении поверхности исследуемого образца первичным ионным пучком с последующим масс-спектральным анализом распылённых вторичных ионов. Подробную информацию об этом методе, его физических основах, аппаратном обеспечении и областях применения можно найти, например, в [255–257].

По своей сущности МСВИ — принципиально разрушающий (деструктивный) метод, хотя степень разрушения поверхности исследуемых образцов может быть разной в зависимости от режимов и целей анализа. В статическом режиме при плотности тока менее 5 нА см^{-2} проводят элементный, изотопный и химический (молекулярный) анализ поверхности путём измерения масс-спектров вторичных ионов, а в динамическом режиме с плотностью тока в диапазоне мкА см^{-2} осуществляют послойный анализ, т.е. измеряют зависимости интенсивностей ионов с заданным отношением m/z от времени распыления образца с последующим пересчётом этого времени в глубину анализа. С острогофокусированным ионным пучком можно получить локальное распределение (изображение или микрограмму) интенсивностей выбранных ионов по поверхности образца, т.е. провести элементный (химический) микроанализ, а в сочетании с послойным анализом реконструировать пространственное распределение этих интенсивностей в распылённом микрообъёме образца (3D-SIMS).

Исторически первыми ионными пучками, которые использовались в МСВИ, были пучки положительных атомных ионов инертных газов, в первую очередь аргона. Затем для улучшения чувствительности (предела обнаружения примесей) стали применять положительные и отрицательные ионы активных элементов — кислорода

и цезия, а также комплексные ионы SF_5^+ . Улучшение пространственного разрешения было достигнуто за счёт ионов Ga, генерация которых обеспечивалась электрогидродинамическими (жидкометаллическими) ионными источниками [3], а кластерные ионы золота и висмута, создаваемые такими источниками, позволили повысить чувствительность анализа и уменьшить фрагментацию распылённых молекулярных ионов. Сейчас во многих установках для времяпролётной масс-спектрометрии вторичных ионов (TOF-SIMS) используются два ионных пучка (dual-beam mode) — один пучок (ионы кислорода или цезия) в динамическом режиме распыляет образец, а второй, импульсный, пучок (ионы золота или висмута, атомарные или кластерные) служит для генерации аналитического сигнала вторичных ионов. Таким образом совмещаются динамический и статический режимы, что типично для современных коммерческих МСВИ-установок, например, TOF.SIMS-5 (ION-TOF, Germany).

Были также разработаны и успешно апробированы источники ионов фуллеренов C_{60}^+ и комплексных металлических ионов, таких как, например, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}^+$. Перспективным представляется применение в ионных источниках для МСВИ в качестве рабочих веществ низкотемпературных ионных жидкостей [258] и других жидких соединений, в первую очередь воды и этилового спирта. Источники с такими рабочими веществами могут работать как в чисто ионном режиме, создавая пучки кластерных ионов обеих полярностей с массой до нескольких тысяч дальтон, так и в коллоидном (электроспрейном) режиме, генерируя поток заряженных капель диаметром в десятки нанометров. Подробную информацию о различных источниках кластерных ионов и особенностях их применения в кластерной МСВИ можно найти в [259].

Основное преимущество, которое обеспечивается за счёт применения массивных газовых кластерных ионов, — это возможность молекулярного послойного и локального микроанализа, включая 3D-SIMS, сложных неорганических и органических соединений, в том числе биологических объектов, при дозах облучения, намного превышающих традиционный предел статического анализа. При этом в составе вторичных ионов сохраняются исходные или близкие к исходным молекулярные соединения с большой массой, которые обычно разрушаются (фрагментируются) при анализе пучком атомных или кластерных ионов с малым количеством атомов в кластере. Важным моментом является относительная гладкость (незначительная шероховатость) дна кратера травления при бомбардировке пучком газовых кластерных ионов (GCIB), и отсутствие там микровключений, связанных с имплантацией/адсорбцией первичных ионов, что позволяет проводить послойный анализ на глубину до нескольких микрометров, сохраняя высокое разрешение по глубине.

Рассмотрим, как GCIB-бомбардировка влияет на эффективность распыления и ионизацию распылённых частиц (ионный выход) — процессы, играющие основную роль в масс-спектрометрии вторичных ионов. В отличие от других кластерных ионов, GCIB формируются из большого числа атомов, например, аргона Ar_n^+ , где $n \sim 60–5000$, что позволяет снизить удельную кинетическую энергию, приходящуюся на один атом в кластере, до величины менее 10 эВ на атом при энергии в пучке 5–30 кэВ. При этом размер кластера, т.е. количество атомов в нём, может варьироваться в широких пределах,

чего нельзя обеспечить, например, в пучке ионов фуллеренов C_{60}^+ .

Компьютерные расчёты методом молекулярной динамики [172] показали прямую зависимость смещения атомов кремния и степени разрушения/разупорядочения поверхности $Si\{100\}$ от размеров бомбардирующего кластера аргона, а для толстых плёнок органических соединений аргинина, лейцина и триглицина установлено, что переход от пучков Ar_{300} к $Ar_{1500-2000}$ при одинаковой энергии пучка значительно снижает фрагментацию исходных молекул [260].

Для тонких плёнок тетрамера полистирола (PS4) на поверхности $Ag\{111\}$ найдено [261], что при бомбардировке кластерами Ar_{2953} с энергией 15 кэВ количество распылённых исходных молекул PS4 составляет 33 на один первичный кластерный ион, а для кластеров C_{60} при той же энергии — только четыре. Было показано (рис. 27а), что при фиксированном размере кластера аргона количество распылённых молекул PS4 возрастает с увеличением энергии и достигает насыщения при 5 эВ на атом, а далее начинается фрагментация этих молекул и эмиссия атомов подложки. В то же время фрагментация и эмиссия атомов подложки уменьшаются с увеличением размера кластера аргона (рис. 27б), а при постоянной удельной энергии наблюдается линейная зависимость эффективности распыления молекул от количества атомов в кластере. Были предложены два механизма распыления молекул для пучков Ar -GCIB с энергией, соответствующей режиму насыщения [261]. Согласно первому механизму, распыление исходных молекул происходит за счёт коллективного воздействия на них атомов аргона, что приводит к сдвигу этих молекул в сторону ближайших соседних молекул, которые выполняют роль своеобразного трамплина, выталкивающего смещённые молекулы в вакуум. Такой механизм в основном "работает" для молекул из самого верхнего слоя. В рамках второго механизма роль трамплина для молекул из более глубоких слоёв играют атомы металлической подложки, а также атомы аргона, которые, отражаясь назад (backscattering) от атомов подложки, вносят свой вклад в распыление органических молекул. Механизмы увеличения выхода вторичных ионов вблизи интерфейса детально исследовались в [262].

С практической точки зрения весьма интересной и полезной является возможность проводить Ar -GCIB-SIMS сложных органических соединений при удельных энергиях менее 10 эВ на атом, т.е. ниже классического порога распыления [263–265]. Сразу отметим, что при использовании первичных ионов C_{60}^+ такая возможность отсутствует. Конечно, при низких энергиях происходит уменьшение интенсивности сигналов молекулярных ионов, но фрагментация этих ионов снижается гораздо сильнее, что позволяет получать объективную информацию о составе молекул со связями $C-C$, $C-N$ и $C-O$, энергии диссоциации которых не превышают 3–5 эВ. Что касается анализа сложных молекулярных соединений, например, химоатрипсина, представляющего собой пищеварительный ферментный компонент сока поджелудочной железы, то в работах [264, 266] с использованием кластерных ионов Ar_{1500}^+ с энергией 5 кэВ (3,3 эВ на атом) без заметной фрагментации в масс-спектре вторичных ионов были зарегистрированы пики тяжёлых исходных молекул с массой $\sim 25 \times 10^3$ Да.

В настоящее время нет полной ясности и единого мнения относительно механизмов ионизации молекул при распылении органических соединений массивными газовыми кластерными ионами. Раббани с соавторами экспериментально показали [267], что при постоянной энергии пучка с увеличением размера кластера аргона наблюдается приблизительно линейное снижение ионного выхода; это указывает на ударный характер ионизации, сопровождаемой электронным возбуждением распылённых молекул. В качестве вероятных механизмов ионизации также рассматриваются воздействие макроскопической ударной волны (shock wave) [268] и вибрационное возбуждение при локальном нагреве [269].

Однако трудности в понимании процессов распыления и ионизации молекул в Ar -GCIB-SIMS не оказывают негативного влияния на практическое применение этой методики для послойного анализа. Многочисленные примеры исследований органических соединений можно найти в [270], а полупроводников и металлов — в [271]. Отметим, что для послойного анализа помимо уменьшения степени фрагментации исходных молекул, о котором шла речь выше, особое значение приобретают макси-

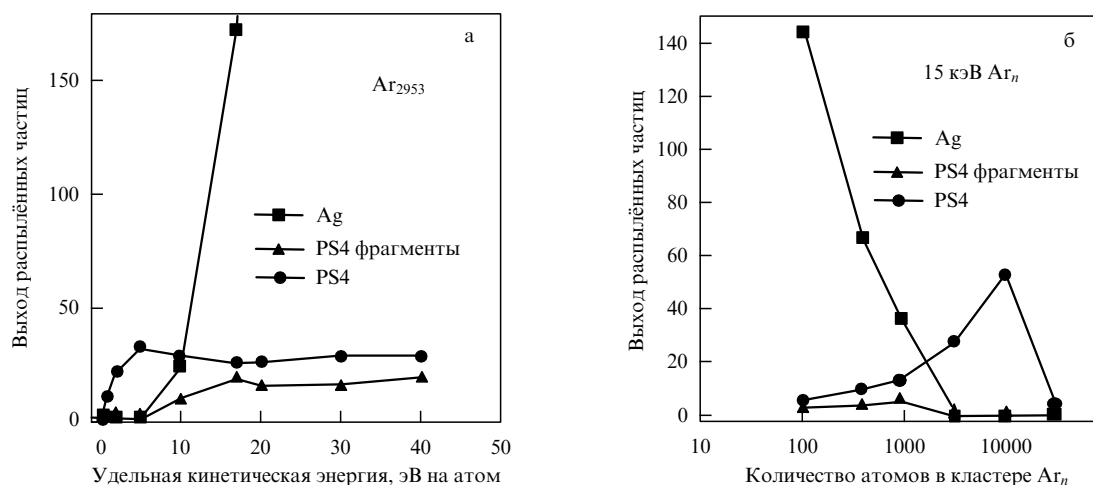


Рис. 27. Зависимости выхода распылённых атомов серебра, молекулярных фрагментов и самих молекул PS4, эмитированных из системы $PS4/Ag\{111\}$, от (а) удельной кинетической энергии атомов в кластере Ar_{2953} , (б) от количества атомов в этом кластере при энергии пучка 15 кэВ. Направление падения первичного пучка в обоих случаях по нормали к поверхности [261].

мально возможная глубина "бездефектного" послойного анализа, т.е. без нарушения молекулярного состава анализируемого вещества, а также разрешение по глубине. Оценка глубины бездефектного анализа [270] при GCIB-SIMS полимерного соединения PMMA с использованием кластерных пучков $\text{Ar}_{n>500}^+$ даёт величину более 10 мкм, что значительно больше, чем 1,5–2 мкм, которые можно обеспечить с первичными ионами C_{60}^+ . При этом минимальное разрешение по глубине для стандартного образца Irganox при оптимальных экспериментальных условиях составляет 5 нм для кластерных ионов аргона и порядка 9 нм для ионов фуллеренов. Оптимальные экспериментальные условия для послойного Ar-GCIB-SIMS анализа такие же, как и для традиционного послойного анализа с использованием атомных ионных пучков: минимально возможная энергия ионного пучка при его скольжении падении на поверхность вращающегося образца.

Сравнение результатов послойного анализа различных полимерных и биомолекулярных образцов с использованием Ar-GCIB и C_{60}^+ , полученных на одной и той же экспериментальной установке, показало, что применение массивных газовых кластерных ионов обеспечивает более "мягкий" механизм распыления, за счёт чего снижается накопление дефектов в процессе послойного анализа. В работе [272] в режиме "dual-beam" с использованием для распыления полимерных образцов пучков Ar_n^+ с энергией 2–10 эВ на атом и C_{60}^+ с энергией 167–667 эВ на атом (в обоих случаях анализ проводился ионами Bi_3^+ с энергией 30 кэВ) было установлено, что бомбардировка Ar-GCIB обеспечивает сохранение высокого выхода молекулярных ионов от начала до окончания послойного анализа при пороге распыления в диапазоне 1–1,7 эВ на атом. Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что массивные газовые кластерные ионы являются более универсальным ионным зондом, чем пучок ионов фуллеренов, причём как для "распыления–анализа" одним ионным пучком, так и в режиме двух пучков, когда ионы Ar_n^+ и C_{60}^+ используются только для распыления образцов.

Ещё более заметна разница при сравнении Ar-GCIB с атомными ионными пучками. На рисунке 28 [273] представлены результаты послойного анализа плёнок cross-

linkable органических материалов PAA (полиакриламид)/PET (полиэтилентерефталат) с использованием кластерных ионов Ar_{2500}^+ с энергией 5 кэВ (2,5 эВ на атом) и ионов Cs^+ с энергией 1 и 0,25 кэВ. В качестве характеристических вторичных ионов для PAA регистрировались отрицательные молекулярные ионы $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$ ($m/z = 71$) и $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_6^-$ ($m/z = 215$), а для PET — $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4^-$ ($m/z = 191$). На рисунке 28 видно, что даже при энергии 0,25 кэВ с пучком ионов цезия для PAA можно получить только профиль распределения лёгких ионов $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$, а для более тяжёлых молекулярных ионов, для образцов как PAA, так и PET, их профили практически отсутствуют из-за фрагментации исходных молекул, что не наблюдается при использовании Ar-GCIB.

Вещество, распылённое из мишени в ходе анализа методом МСВИ, обычно не исследуется дополнительно. Однако в [274] осадок, полученный на подложке в ходе распыления различных органических материалов кластерными ионами, предложено использовать для более точного определения химической структуры и молекулярно-массового распределения полимеров. С помощью методов пиролитической газовой хроматографии и матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (MALDI, Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization) показано, что, несмотря на то что молекулярно-массовое распределение осадка немного сдвигалось в область низких масс, бомбардировка кластерными ионами приводила к относительно слабой фрагментации распылённых молекул. Таким образом, становится возможным перенос больших органических молекул из образца-резервуара на подложку [275]; например, в [276] было продемонстрировано ионно-кластерное осаждение протеинов с сохранением их ферментативной активности.

Теперь о недостатках Ar-GCIB-SIMS и способах их устранения. Основной недостаток — низкий ионный выход, что снижает чувствительность метода. Так как увеличение ионного выхода за счёт повышения эффективности распыления сводит на нет главное достоинство этого метода — низкую фрагментацию исходных органических молекул, то единственным возможным способом остаётся повышение эффективности ионизации распылённых молекул. Для этого используют различные мето-

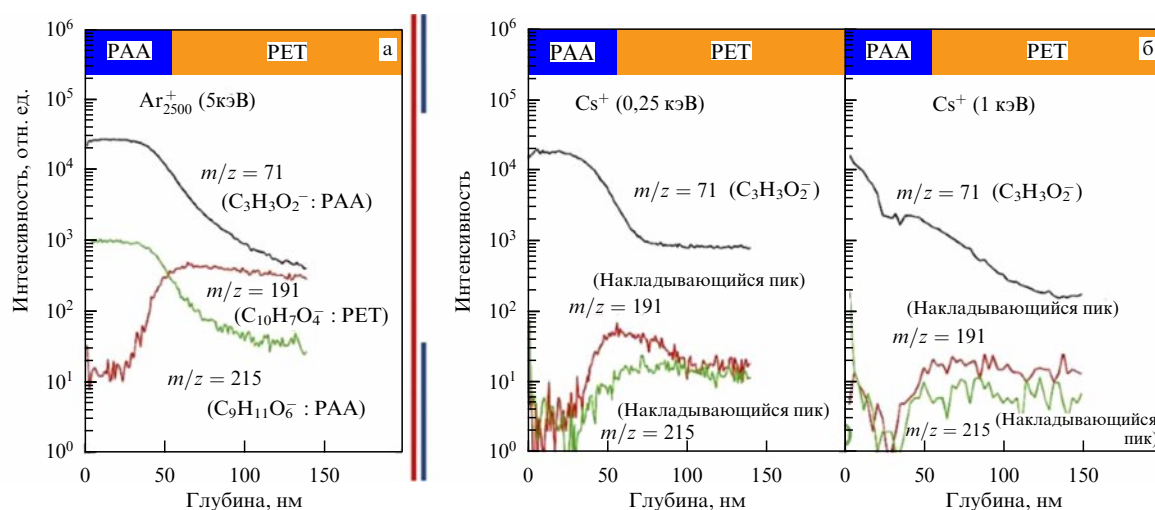


Рис. 28. Профили послойного анализа плёнок cross-linkable органических материалов PAA(полиакриламид)/PET(полиэтилентерефталат), полученные с использованием кластерных ионов Ar_{2500}^+ с энергией 5 кэВ (2,5 эВ на атом) (а) и ионов Cs^+ с энергией 1 и 0,25 кэВ (б) [273].

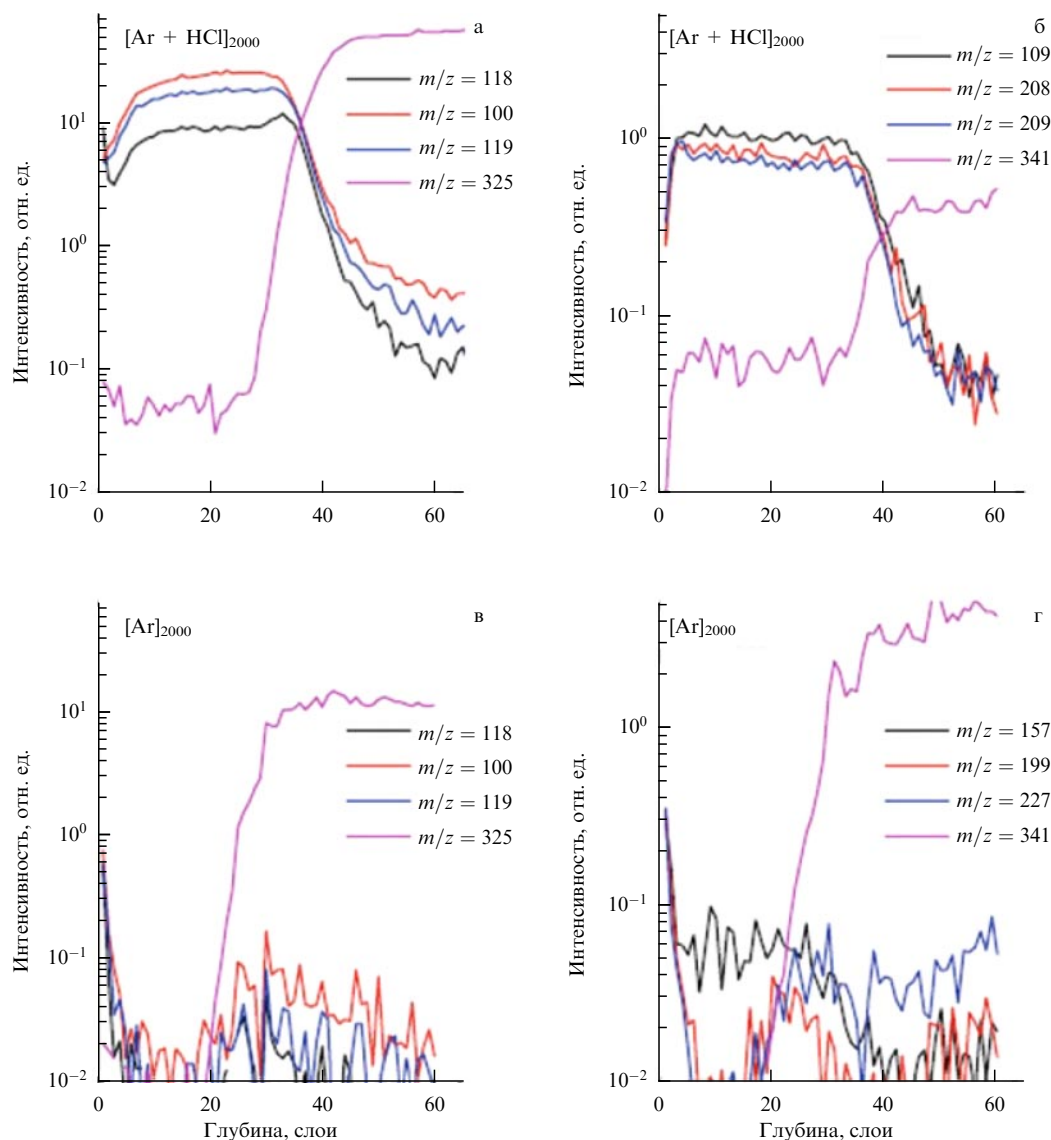


Рис. 29. Профили послойного анализа тонких слоёв льда D_2O на поверхности плёнки трегалозы, полученные в положительных (а, в) и отрицательных (б, г) вторичных ионах при бомбардировке гетерогенными кластерами $[Ar + HCl]_{2000}^+$ (а, б) и гомогенными кластерами Ar_{2000}^+ (в, г). Энергия первичного ионного пучка в обоих случаях составляла 20 кэВ [281].

дики, в том числе орошение (flooding) поверхности исследуемых образцов молекулами воды [277], а также бомбардировку кластерными пучками ионов H_2O^+ [278].

Весьма перспективным является добавление молекул реактивных соединений в состав кластерных пучков аргона, т.е. создание комбинированных гетерогенных кластерных пучков. В этом случае реактивная добавка в составе первичного ионного пучка локально доставляется в заданное место на поверхности исследуемого образца, при взаимодействии кластера с поверхностью она активируется и способствует повышению эффективности ионизации распыляемых молекул. Концентрация реактивных добавок в ионном пучке может варьироваться в широких пределах, но в любом случае она остаётся достаточно малой, что не вызывает загрязнения исследуемой поверхности и не нарушает вакуумные условия в ионном источнике. В качестве таких добавок в настоящее время используются в основном соединения CH_4 [279], H_2O [280] и HCl [281], которые в газовой или паровой фазе вводятся в ионизационную камеру ионного источ-

ника при относительном парциальном давлении на уровне 1–5 % от давления аргона. Далее они встраиваются в структуру аргонового кластера, и полученный гетерогенный кластер ионизуется электронным пучком. В [282] исследованы возможности источника кластеров на основе смеси аргона и углекислого газа и показано, что при концентрации CO_2 на уровне 95 % выход вторичных ионов органических материалов увеличивается вдвое по сравнению с кластерами из чистого аргона.

На рисунке 29 [281] изображены результаты послойного анализа в положительных и отрицательных вторичных ионах тонких слоёв льда D_2O на поверхности плёнки трегалозы (микозы) — органического соединения из группы дисахаридов с формулой $C_{12}H_{22}O_{11}$ и молекулярной массой 342 Да. В качестве первичных ионов использовались гомогенные Ar_{2000}^+ и гетерогенные кластерные ионы $[Ar + HCl]_{2000}^+$. Энергия пучка в обоих случаях была 20 кэВ, а концентрация паров соляной кислоты в ионизационной камере не превышала 5 %. Характеристическими вторичными ионами для трегалозы были выбраны

положительные ионы $[M-OH]^+$ с $m/z = 325$ и отрицательные ионы $[M-H]^-$ с $m/z = 341$, где M — молекула трегалозы. Для слоёв льда регистрировались положительные ионы $[D_2O]_n^+$, $[D_2O]_nH^+$ и $[D_2O]_nD^+$, профили которых представлены на рис. 29а, в, и отрицательные ионы $[D_2O]_nO^-$, $[D_2O]_nOH^-$ и $[D_2O]_nOD^-$, профили которых представлены на рис. 29б, г. Из данных рис. 29 видно, что использование реактивной добавки паров соляной кислоты в составе первичного кластерного пучка значительно повышает интенсивность характеристических ионов льда и позволяет измерить их профили как в положительных, так и в отрицательных вторичных ионах, что не удаётся сделать при бомбардировке пучком гомогенных кластеров аргона.

Перспективной является разработка гетерогенного кластерного ионного источника [283], представляющего собой комбинацию газодинамического источника с источником на основе низкотемпературных ионных жидкостей (НТИЖ) [258]. В таком приборе отпадает необходимость в ионизаторе кластерного пучка, так как генерация кластерного иона происходит за счёт внедрения иона НТИЖ в нейтральный газовый кластер. В этом случае возможно создание как положительно, так и отрицательно заряженных массивных газовых кластеров с реактивной добавкой катионов или анионов НТИЖ, причём самых разнообразных, учитывая большое количество ионных жидкостей, более 5 тыс. в настоящее время, с разной химической активностью и массой катионов/анионов.

К недостаткам метода GCIB-SIMS можно отнести также низкую локальность, т.е. относительно большой диаметр ионного пучка на поверхности образца, величина которого обычно составляет десятки мкм. Трудности в получении остросфокусированного ионного пучка связаны с тем, что ионизация нейтральных газовых кластеров осуществляется электронами, и область ионизации не может быть локализована в точку с высокой яркостью и малым разбросом по начальной энергии, как в случае жидкометаллических ионных источников [3], которые позволяют сфокусировать ионный пучок до диаметра менее 10 нм. Тем не менее развиваются методы локального GCIB-SIMS и 3D-GCIB-SIMS, в которых кластерный пучок ионов аргона используется для распыления, а аналитический сигнал формируется остросфокусированным пучком ионов Bi_3^+ . Примеры микроанализа различных биологических объектов, включая 3D, вместе с обсуждением особенностей реконструкции экспериментальных данных можно найти, например, в [284, 285]. Отметим, что при исследованиях биомолекулярных объектов в силу их специфического строения достаточно сложно провести калибровку глубины распыления.

Специализированная установка для кластерного TOF-SIMS-микроанализа J105 3D Chemical Imager была разработана в компании Ionoptika (Великобритания) [286–288]. Внешний вид этой установки представлен на рис. 30. Установка оснащена двумя ионными источниками, позволяющими получать массивные кластерные пучки ионов воды и аргона, в том числе с реактивными добавками, с энергией 20 кэВ и диаметром пучка порядка 30 мкм, системой охлаждения образцов до 100 К и боксом для образцов, чувствительных к воздействию воздуха и паров воды. Одной из главных особенностей J105 3D является возможность работать с ионными источниками в режиме постоянного тока для GCIB-TOF-SIMS, так



Рис. 30. Внешний вид кластерного TOF-SIMS-микроанализатора J105 3D Chemical Imager (Ionoptika, Великобритания) [286].

как времяпролётный анализатор оснащён специальным устройством для модуляции пучка вторичных ионов. За счёт этого значительно сокращается время анализа по сравнению с обычными TOF-SIMS-анализаторами, в которых используются импульсные пучки первичных ионов. К примеру, чтобы проанализировать 10^8 молекул в объёмном пикселе (вокселе) с размерами $1 \text{ мкм} \times 1 \text{ мкм} \times 10 \text{ нм}$ с использованием импульсного ионного пучка с током 0,01 нА при длительности импульса 100 нс и скорости повторения 10 кГц в обычном анализаторе, потребуется 10 с. Тогда получение 3D-микrogramмы размером 256×256 вокселей займёт не менее 180 ч, а в установке J105 3D — только 11 мин.

3.2.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

РФЭС в настоящее время является самым распространённым методом элементного и химического анализа поверхности и тонких плёнок. Он основан на явлении внешнего фотоэффекта, возникающего при облучении исследуемого объекта пучком мягкого рентгеновского излучения. Подробную информацию о методе РФЭС, его аппаратном обеспечении и областях применения можно найти, например, в [289–291].

В установках РФЭС пучок массивных газовых кластерных ионов используется только для послойного распыления или очистки поверхности исследуемых объектов. При этом реализуется основное достоинство Ar-GCIB — распыление с минимальной шероховатостью дна кратера травления и минимальным разрушением химической (молекулярной) структуры как неорганических, так и органических материалов.

В качестве примера на рисунке 31 представлены результаты послойного РФЭС-анализа плёнки полиимида с использованием атомных (рис. 31а) и массивных кластерных (рис. 31б) ионов аргона. Видно, что при распылении атомными ионами нарушается соотношение концентраций углерода и кислорода, которое при Ar-GCIB-распылении остаётся близким к значениям, соответствующим стехиометрическому составу полиимида. Результаты РФЭС-исследований слоёв диоксида кремния на поверхности кремниевых подложек с Ar-GCIB-распылением приведены в [293], послойный анализ гетероструктур GaP/Si(001) обсуждается в [294], а повышение коррозионной стойкости поверхности латуни с использованием органических ингибиторов изучалось в [295]. В работе [296] сравнивалось изменение гибридизации атомов углерода в графитовых материалах при травлении атомарным аргоном и кластерами Ar_{2000}^+ . Травление кластерами привело к существенно меньшему отклонению отношения sp^2/sp^3 от первоначального значения,

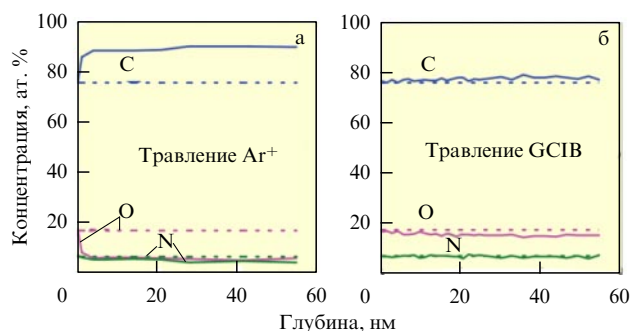


Рис. 31. Послойный РФЭС-анализ плёнки полиимида с распылением атомными ионами Ag^+ (а) и кластерными ионами Ar_n^+ (б). Штриховыми линиями показана атомная концентрация углерода, кислорода и азота, соответствующая стехиометрическому составу полиимида. Глубина распыления рассчитана по скорости распыления SiO_2 [292].

кроме того, в этом случае не обнаружено влияния имплантированных атомов аргона на спектры РФЭС. Во всех работах использование массивных газовых кластерных пучков аргона позволило повысить достоверность химического РФЭС-анализа.

Следует подчеркнуть, что гладкость дна кратера травления, необходимая для реализации высокого разрешения по глубине, обеспечивается при двух условиях. Это нормальное падение потока кластеров на анализируемую поверхность (при наклонном падении развивается волнообразный рельеф) и достаточно низкая кинетическая энергия атомов кластера (иначе возможно появление рельефа в результате перекрытия кратеров от отдельных столкновений кластеров с поверхностью). В работе [189] было продемонстрировано, что при нормальном падении кластеров Ar_{200}^+ с энергией 10 кэВ реализуется различие состава поверхностей Z^+ и Z^- ниобата лития (положительной и отрицательной полярных поверхностей), близкое к теоретическому, т.е. возможно получение "идеальной" поверхности.

Отметим, что в настоящее время серийные коммерческие РФЭС-спектрометры не оборудованы источниками Ar-GCIB , но они могут быть установлены в качестве опционной добавки (см., например, информацию о спектрометре EnviroESCA [297]). Можно рассчитывать, что в ближайшие годы источники кластерных ионов станут необходимым элементом РФЭС-спектрометров.

3.2.3. Определение локальных механических свойств поверхности. Традиционные методы измерения твёрдости материалов основаны на определении геометрических характеристик углубления, оставленного индентором специальной формы при вдавливании в материал. Однако при измерении твёрдости плёнок этот метод может давать значительную ошибку из-за влияния подложки. Более того, размеры микро- и наносистем могут быть слишком ограничены по другим направлениям для использования такого метода. Поэтому был предложен метод определения локальной твёрдости материалов на основе измерения размеров кратеров, оставшихся после столкновения кластерных ионов с поверхностью [298].

Глубина кратера h , оставляемого на поверхности мишени гиперзвуковым макроскопическим снарядом диаметром D_p , связана с энергией снаряда (в эргах) и твёрдостью по Бринеллю (в кг мм^{-2}) следующим соотноше-

нием (при скоростях снаряда менее 10 км с^{-1}) [298, 299]:

$$\frac{h}{D_p} = \left(\frac{12 \times 10^{-9} (E/B)}{2\pi D_p^3} \right)^{1/3}. \quad (21)$$

Для кратеров, оставляемых на поверхности мишени ускоренными кластерными ионами, также была показана корреляция между диаметром, глубиной кратера и твёрдостью по Бринеллю: $d \sim h \sim B^{-1/3}$ для простых металлов (Cu , Ag , Au , Zr); предложен вид калибровочных кривых для определения твёрдости по глубине кратера при различных энергиях кластеров [298]. Там же установлены некоторые закономерности формирования кратеров. В работе [300] показана корреляция между диаметром кратера и твёрдостью по Виккерсу для золота, FeCo , SiO_2 и Al_2O_3 . Метод определения локальной твёрдости, основанный на корреляции между коэффициентом распыления и твёрдостью при распылении атомными ионами цезия, развит в [301].

Понятно, что для наблюдения кратеров дозы облучения должны быть достаточно низкими, чтобы избежать их перекрытия (т.е. не превышать $10^{12} - 10^{13}$ ион см^{-2}). Кроме того, ошибка может возникать из-за того, что в случае генерации источником многократно заряженных кластеров такие кластеры после ускорения будут иметь большую энергию, чем однократно заряженные, и соответственно оставлять кратеры большего объёма [112].

Другой способ определения локальных механических свойств мишени основан на наблюдении масс-спектров ионов вещества кластера, вылетающих из области столкновения. Дело в том, что характер диссоциации кластера при столкновении определяется в том числе упругими свойствами мишени. Можно сказать, что чем твёрже мишень, тем легче разрушается кластер. Для количественного описания диссоциации можно ввести параметр, равный отношению интенсивности пика вторичных ионов димеров вещества кластера (например, аргона) к суммарной интенсивности всех пиков всех вторичных кластеров аргона $\eta_{\text{di}} = \text{Ar}_2^+ / \sum \text{Ar}_n^+$. В работе [302] была обнаружена близкая к линейной зависимость между модулем Юнга мишени (Ag , Cu , Au , Pt , W) и величиной η_{di} . Аналогичный метод использовался для определения температуры перехода в стеклообразное состояние поверхности полимерных плёнок [303, 304]: характер эмиссии вторичных кластеров аргона достаточно резко изменялся вблизи температуры перехода.

4. Заключение

В рамках данного аналитического обзора авторы постарались охватить широкий круг проблем и задач, связанных с формированием пучков нейтральных газовых кластеров, их диагностикой, ионизацией и масс-сепарацией. Рассмотрены основные конструктивные особенности современных газодинамических источников кластерных ионов для технологического и аналитического применения. Особое внимание уделено современным областям применения GCIB, которые охватывают прецизионную полировку и формирование упорядоченного поверхностного рельефа, модификацию химических свойств поверхности, имплантацию на сверхмалые глубины. Анализ поверхности и тонких плёнок, включая органические, методами масс-спектрометрии вторичных ионов и рентгеновской фотоэлектронной спектро-

скопии с использованием газовых кластерных ионов, а также определение локальных механических свойств поверхности нашли отражение в представленном обзоре.

Если подходить с философской точки зрения (согласно Аристотелю, философия есть царица наук), то взаимодействие массивных газовых кластерных ионов с поверхностью можно рассматривать с позиции диалектического закона перехода количественных изменений в качественные. Увеличение размера кластерного иона, т.е. количества атомов в его составе, при сохранении кинетической энергии приводит к уменьшению удельной энергии, приходящейся на один атом в кластере, а это, в свою очередь, позволяет снизить порог распыления, стимулирует развитие нелинейных каскадов столкновений и тепловых пиков, что в конечном счёте даёт возможность проводить сверхпрецизионную полировку поверхности, молекулярный химический анализ органических соединений и многое другое, недостижимое с помощью традиционных атомных ионных пучков. Мы надеемся, что наш обзор привлечёт внимание российских учёных к созданию и применению газодинамических источников кластерных ионов, будет способствовать развитию этого направления и его внедрению в практику научных исследований и технологических работ.

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-18-50253.

Список литературы

- Brown I G (Ed.) *The Physics and Technology of Ion Sources* (New York: John Wiley and Sons, 1989); Пер. на русск. яз.: Браун Я (Ред.) *Физика и технология источников ионов* (М.: Мир, 1998)
- Дудников В Г *УФН* **189** 1315 (2019); Dudnikov V G *Phys. Usp.* **62** 1233 (2019)
- Мажаров П А, Дудников В Г, Толстогузов А Б *УФН* **190** 1293 (2020); Mazarov P, Dudnikov V G, Tolstoguzov A B *Phys. Usp.* **63** 1219 (2020)
- Kantrowitz A, Grey J *Rev. Sci. Instrum.* **22** 328 (1951)
- Kistiakowsky G B, Slichter W P *Rev. Sci. Instrum.* **22** 333 (1951)
- Henkes W Z. *Naturforsch. A* **16** 842 (1961)
- Bentley P G *Nature* **190** 432 (1961)
- Hagena O-F, Henkes W Z. *Naturforsch. A* **20** 1344 (1965)
- Becker E W et al. "Development and construction of an injector using hydrogen cluster ions for nuclear fusion devices", Kernforschungszentrum Karlsruhe KFK 2016 (Karlsruhe: Gesellschaft für Kernforschung M.B.H., 1974) Status Report as of December 1973
- Henkes W P R, Klingelhöfer R J. *Phys. Colloques* **50** C2-159 (1989)
- Henkes P R W *Rev. Sci. Instrum.* **61** 360 (1990)
- Yamada I *AIP Conf. Proc.* **1321** 1 (2011)
- Anderson J B, Fenn J B *Phys. Fluids* **8** 780 (1965)
- Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **159** 45 (1989); Eletsii A V, Smirnov B M *Sov. Phys. Usp.* **32** 763 (1989)
- Макаров Г Н *УФН* **176** 121 (2006); Makarov G N *Phys. Usp.* **49** 117 (2006)
- Карпенко А Ю, Батурич В А *Журн. нано- электрон. физ.* **4** (3) 03015 (2012)
- Смирнов Б М *УФН* **173** 609 (2003); Smirnov B M *Phys. Usp.* **46** 589 (2003)
- Андреев А А и др. *Нанотехнологии: разработка, применение — XXI век* **1** (1) 23 (2009)
- Авдеевский В С и др. *Газодинамика сверхзвуковых неизобарических струй* (М.: Машиностроение, 1989)
- Pauly H *Atom, Molecule, and Cluster Beams* Vol. 2 (Berlin: Springer, 2000)
- Campargue R (Ed.) *Atomic and Molecular Beams: the State of the Art 2000* (Berlin: Springer, 2001)
- Scoles G (Ed.) *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
- Scoles G (Ed.) *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 2 (New York: Oxford Univ. Press, 1992)
- Александров М Л, Куснер Ю С *Газодинамические, молекулярные, ионные и кластеризованные пучки* (Л.: Наука, 1989)
- Hagena O F, Obert W J. *Chem. Phys.* **56** 1793 (1972)
- Lu H et al. *J. Chem. Phys.* **132** 124303 (2010)
- Chen G et al. *J. Appl. Phys.* **108** 064329 (2010)
- Korobeishchikov N G et al. *Vacuum* **119** 256 (2015)
- Дулов В Г, Лукьянов Г А *Газодинамика процессов истечения* (Новосибирск: Наука, 1984)
- Ashkenas H, Sherman F S, in *Rarefied Gas Dynamics. Proc. of the Fourth Intern. Symp., Toronto, 1964* Vol. 2 (Ed. J H de Leeuw) (New York: Academic Press, 1965) p. 84
- Crist S, Sherman P M, Glass D R *AIAA J.* **4** 68 (1966)
- Beijerinck H C W et al. *Chem. Phys.* **96** 153 (1985)
- van Eck H J N J. *J. Appl. Phys.* **105** 063307 (2009)
- Зарвин А Е, Шарафутдинов Р Г *Прикладная механика и техническая физика* (6) 107 (1979); Zarvin A E, Sharafutdinov R G *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* **20** 744 (1979)
- Campargue R J. *Phys. Chem.* **88** 4466 (1984)
- Weaver B D, Frankl D R *Rev. Sci. Instrum.* **58** 2115 (1987)
- Lewis C H, Carlson D J *AIAA J.* **2** 776 (1964)
- Hagena O F *Rev. Sci. Instrum.* **63** 2374 (1992)
- Even U *Adv. Chem.* **2014** 636042 (2014)
- Станкус Н В, Чекмарев С Ф *ЖТФ* **54** 1576 (1984); Chekmarev S F, Stankus N V *Sov. Phys. Tech. Phys.* **29** 920 (1984)
- Коробейщиков Н Г, Зарвин А Е, Мадирбаев В Ж *ЖТФ* **74** (8) 21 (2004); Korobeishchikov N G, Zarvin A E, Madirbaev V Z *Tech. Phys.* **49** 973 (2004)
- Димов Г И *ПТЭ* (5) 168 (1968)
- Christen W, Rademann K, Even U *J. Chem. Phys.* **125** 174307 (2006)
- Irimia D et al. *Rev. Sci. Instrum.* **80** 113303 (2009)
- Popok V N et al. *Rev. Sci. Instrum.* **73** 4283 (2002)
- Andreev A A et al. *Vacuum* **91** 47 (2013)
- Zeng X M et al. *Chinese Phys. C* **41** 087003 (2017)
- Иешкин А Е, Ермаков Ю А, Черныш В С *Письма в ЖТФ* **41** (22) 8 (2015); Ieshkin A E, Ermakov Y A, Chernysh V S *Tech. Phys. Lett.* **41** 1072 (2015)
- Bier K, Schmidt B Z. *Angew. Phys.* **13** 496 (1961)
- Зарвин А Е и др. *Письма в ЖТФ* **41** (22) 74 (2015); Zarvin A E et al. *Tech. Phys. Lett.* **41** 1103 (2015)
- Ieshkin A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **795** 395 (2015)
- Ieshkin A E et al. *J. Vis.* **22** 741 (2019)
- Кисляков Н И, Ребров А К, Шарафутдинов Р Г *Прикладная механика и техническая физика* (2) 42 (1975); Kislyakov N I, Rebrov A K, Sharafutdinov R G *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* **16** 187 (1975)
- Зарвин А Е, Яскин А С, Каляда В В *Прикладная механика и техническая физика* (1) 99 (2018); Zarvin A E, Yaskin A S, Kalyada V V *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* **59** 86 (2018)
- Wegner K et al. *J. Phys. D* **39** R439 (2006)
- Hagena O F *Phys. Fluids* **17** 894 (1974)
- Hagena O F *Surf. Sci.* **106** 101 (1981)
- Hagena O F *Z. Phys. D* **4** 291 (1987)
- Korobeishchikov N G, Roenko M A, Tarantsev G I *J. Clust. Sci.* **28** 2529 (2017)
- Smith R A, Ditmire T, Tisch J W G *Rev. Sci. Instrum.* **69** 3798 (1998)
- Sharma P K, Knuth E L, Young W S J. *Chem. Phys.* **64** 4345 (1976)
- Buck U, Krohne R J. *Chem. Phys.* **105** 5408 (1996)
- Karnbach R et al. *Rev. Sci. Instrum.* **64** 2838 (1993)
- Korobeishchikov N G et al. *Plasma Chem. Plasma Process.* **25** 319 (2005)
- Zarvin A E et al. *Eur. Phys. J. D* **49** 101 (2008)
- Winkler M, Harnes J, Børve K J J. *Phys. Chem. A* **115** 13259 (2011)
- Lundwall M et al. *J. Chem. Phys.* **126** 214706 (2007)
- Nagasaka M et al. *J. Chem. Phys.* **137** 214305 (2012)
- Pysanenko A et al. *Int. J. Mass Spectrom.* **461** 116514 (2021)
- Shyrokora D, Kornich G, Buga S *Mater. Today Commun.* **23** 101107 (2020)
- Yamada I et al. *Mater. Sci. Eng. A* **253** 249 (1998)

72. Bell A J et al. *J. Phys. D* **26** 994 (1993)
73. Bush A M et al. *J. Phys. Chem. A* **102** 6457 (1998)
74. Ditmire T et al. *Phys. Rev. A* **53** 3379 (1996)
75. Ramos A et al. *Phys. Rev. A* **72** 053204 (2005)
76. Kim K Y, Kumarappan V, Milchberg H M *Appl. Phys. Lett.* **83** 3210 (2003)
77. Gupta K C et al. *J. Appl. Phys.* **118** 114308 (2015)
78. Dorchies F et al. *Phys. Rev. A* **68** 023201 (2003)
79. Wörmer J, Joppien M, Möller T *Chem. Phys. Lett.* **182** 632 (1991)
80. Tchapyguine M et al. *J. Chem. Phys.* **120** 345 (2004)
81. Amar F G, Smaby J, Preston T J *J. Chem. Phys.* **122** 244717 (2005)
82. Harnes J et al. *J. Phys. Chem. A* **115** 10408 (2011)
83. Bonnamy A et al. *J. Chem. Phys.* **118** 3612 (2003)
84. Bonnamy A et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** 963 (2005)
85. Farges J et al. *J. Chem. Phys.* **84** 3491 (1986)
86. Данильченко А Г, Коваленко С И, Самоваров В Н *ФНТ* **35** 1240 (2009); Danil'chenko A G, Kovalenko S I, Samovarov V N *Low Temp. Phys.* **35** 965 (2009)
87. De Martino A et al. *Z. Phys. D* **27** 185 (1993)
88. Fedor J et al. *J. Chem. Phys.* **135** 104305 (2011)
89. Korobeishchikov N G, Penkov O I *Vacuum* **125** 205 (2016)
90. Soler J M *Phys. Rev. Lett.* **49** 1857 (1982)
91. Schütte S, Buck U *Int. J. Mass Spectrom.* **220** 183 (2002)
92. Song J H et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **179** 568 (2001)
93. Ryuto H et al. *Vacuum* **84** 505 (2009)
94. Echt O et al. *Z. Phys. B Cond. Matter* **53** 71 (1983)
95. Söderlund J et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 2386 (1998)
96. Rupp D et al. *J. Chem. Phys.* **141** 044306 (2014)
97. Bobbert C et al. *Eur. Phys. J. D* **19** 183 (2002)
98. Korobeishchikov N G, Nikolaev I V, Roenko M A *J. Phys. Conf. Ser.* **1115** 032016 (2018)
99. Gao X et al. *J. Appl. Phys.* **114** 034903 (2013)
100. Jang D G et al. *Appl. Phys. Lett.* **105** 021906 (2014)
101. Востриков А А, Дубов Д Ю *ЖЭТФ* **125** 222 (2004); Vostrikov A A, Dubov D Yu *J. Exp. Theor. Phys.* **98** 197 (2004)
102. Анисимов М П *Усп. химии* **72** 664 (2003); Anisimov M P *Russ. Chem. Rev.* **72** 591 (2003)
103. Boldarev A S et al. *Rev. Sci. Instrum.* **77** 083112 (2006)
104. Korobeishchikov N G et al. *AIP Conf. Proc.* **1628** 885 (2014)
105. Tao Y et al. *J. Appl. Phys.* **119** 164901 (2016)
106. Nazarov V S et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **1250** 012026 (2019)
107. Even U *EPJ Techn. Instrum.* **2** 17 (2015)
108. Mack M E "Ionizer and method for gas-cluster ion-beam formation", Patent US 7,173,252 B2 (2007)
109. Lee S J et al. *Bull. Korean Chem. Soc.* **40** 877 (2019)
110. Seki T et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **206** 902 (2003)
111. Swenson D R *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **222** 61 (2004)
112. Toyoda N, Yamada I *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **307** 269 (2013)
113. Scheier P, Märk T D *J. Chem. Phys.* **86** 3056 (1987)
114. Scheier P, Märk T D *Chem. Phys. Lett.* **136** 423 (1987)
115. Пеленович В О и др. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* (4) 84 (2019); Pelenovich V O et al. *J. Synch. Invest.* **13** 344 (2019)
116. SIMION[®], <https://simion.com>
117. Ono L K "Study of secondary ion emission from Si target bombarded by large cluster ions", M.D. Thesis (Kyoto: Kyoto Univ., 2004)
118. Бакун А Д и др., в сб. *Взаимодействие ионов с поверхностью. ВИП-2019. Труды XXIV Международной конф., 19–23 августа 2019 г., Москва, Россия* Т. 1 (Ред. Е Ю Зыкова и др.) (М.: НИЯУ МИФИ, 2019) с. 84
119. Fujii M et al. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **28** 917 (2014)
120. Mohammadi A S et al. *Anal. Bioanal. Chem.* **408** 6857 (2016)
121. MacCrimmon R et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **242** 427 (2006)
122. Toyoda N, Isogai H, Yamada I *AIP Conf. Proc.* **1066** 431 (2008)
123. Paruch R J, Postawa Z, Garrison B J *J. Vac. Sci. Technol. B* **34** 03H105 (2016)
124. Toyoda N, Houzumi S, Yamada I *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **242** 466 (2006)
125. Seliger R L *J. Appl. Phys.* **43** 2352 (1972)
126. Соловьев А В, Толстогузов А Б *ЖТФ* **57** 953 (1987); Solov'ev A V, Tolstoguzov A B *Sov. Phys. Tech. Phys.* **32** 580 (1987)
127. Moritani K et al. *Appl. Surf. Sci.* **255** 948 (2008)
128. Ohwaki K et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **241** 614 (2005)
129. Moritani K et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **432** 1 (2018)
130. Anai Y et al. *E-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **14** 161 (2016)
131. Niehuis E et al., in *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS V* (Springer Series in Chemical Physics, Vol. 44, Eds A Benninghoven et al.) (Berlin: Springer-Verlag, 1986) p. 188
132. Kayser S et al. *Surf. Interface Anal.* **45** 131 (2013)
133. Yang L, Seah M P, Gilmore I S *J. Phys. Chem. C* **116** 23735 (2012)
134. Pelenovich V et al. *Vacuum* **172** 109096 (2020)
135. <https://www.exogenesis.us/nacel-100-specifications>
136. Kirkpatrick A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **307** 281 (2013)
137. De Vido M et al. *Opt. Mater. Express.* **7** 3303 (2017)
138. <https://www.phil.com/news/introducing-the-gas-cluster-ion-beam-gun.html>
139. IONOPTIKA. GCIB 40, <https://www.ionoptika.com/products/ion-beams/gas-cluster-ion-beams/gcib-40>
140. Winograd N *Annu. Rev. Anal. Chem.* **11** 29 (2018)
141. Zeng X M et al. *Acta Phys. Sin.* **69** 093601 (2020)
142. Киреев Д С и др. *Вестн. Рязанского гос. радиотехнического ун-та* (66-2) 40 (2018)
143. SRIM, <http://www.srim.org>
144. Matsuo J et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **121** 459 (1997)
145. Yamamura Y, Tawara H *At. Data Nucl. Data Tables* **62** 149 (1996)
146. Toyoda N et al. *Mater. Chem. Phys.* **54** 262 (1998)
147. Chernysh V S et al. *Surf. Coat. Technol.* **388** 125608 (2020)
148. Yamada I et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **164** 944 (2000)
149. Insepov Z, Yamada I, Sosnowski M *Mater. Chem. Phys.* **54** 234 (1998)
150. Каргин Н И и др. *Научная визуализация* **9** (3) 28 (2017)
151. Чайникова А С и др. *Труды ВИАМ* (11) 4 (2015)
152. Ieshkin A et al. *Surf. Topogr. Metrol. Prop.* **7** 025016 (2019)
153. Chirkin M V, Molchanov A V, Serebryakov A E, in *Proc. of the 5th Intern. Conf. on Optical Measurement Techniques for Structures and Systems* (Eds J Dirckx, J Buytaert) (Maastricht: Shaker Publ. BV, 2013) p. 93
154. Akizuki M et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **99** 229 (1995)
155. Henkes P R W, Krevet B J *Vac. Sci. Technol. A* **13** 2133 (1995)
156. Yamada I et al. *Mater. Sci. Eng. R* **34** 231 (2001)
157. Ieshkin A E et al. *Surf. Sci.* **700** 121637 (2020)
158. Teo E J et al. *Nanoscale* **6** 3243 (2014)
159. Teo E J et al. *Appl. Phys. A* **117** 719 (2014)
160. Николаев И В и др. *Письма в ЖТФ* **47** (6) 44 (2021); Nikolaev I V et al. *Tech. Phys. Lett.* **47** 305 (2021)
161. Yin X et al., in *Proc. SPIE* **10697** 106974R (2018)
162. Li L et al. *Results Phys.* **19** 103356 (2020)
163. Toyoda N et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **148** 639 (1999)
164. Иешкин А Е и др. *Вестн. МГУ. Физика. Астрономия* **1** 72 (2016); Ieshkin A E et al. *Moscow Univ. Phys. Bull.* **71** 87 (2016)
165. Иешкин А Е и др. *Письма в ЖТФ* **43** (2) 18 (2017); Ieshkin A E et al. *Tech. Phys. Lett.* **43** 50 (2017)
166. Mashita T, Toyoda N, Yamada I *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** 06GH09 (2010)
167. Коробейшиков Н Г, Николаев И В, Роевко М А *Письма в ЖТФ* **45** (6) 30 (2019); Korobeishchikov N G, Nikolaev I V, Roenko M A *Tech. Phys. Lett.* **45** 274 (2019)
168. Manenkov A A *Opt. Eng.* **53** 010901 (2014)
169. Korobeishchikov N G et al. *Surf. Interfaces* **27** 101520 (2021)
170. Toyoda N, Yamada I *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **273** 11 (2012)
171. Takaoka G H et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **232** 206 (2005)
172. Aoki T, Matsuo J, Takaoka G *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **202** 278 (2003)
173. Nakayama Y et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **241** 618 (2005)
174. Seki T, Aoki T, Matsuo J *AIP Conf. Proc.* **1066** 423 (2008)
175. Kyoung Y K et al. *Surf. Interface Anal.* **45** 150 (2013)
176. Shemukhin A A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **354** 274 (2015)
177. Isogai H et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **257** 683 (2007)
178. Shao L et al. *Appl. Phys. Lett.* **102** 101604 (2013)

179. Занавескин М Л и др. *Кристаллография* **53** 740 (2008); Zavanavskiy M L et al. *Crystallogr. Rep.* **53** 701 (2008)
180. Toyoda N *MRS Adv.* **1** 357 (2016)
181. Aoki T, Matsuo J *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **261** 639 (2007)
182. Kakuta S et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **257** 677 (2007)
183. Chu W K et al. *Appl. Phys. Lett.* **72** 246 (1998)
184. Fathy D et al. *Mater. Lett.* **44** 248 (2000)
185. Bourelle E et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **241** 622 (2005)
186. Suzuki A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **257** 649 (2007)
187. Kakekhani A, Ismail-Beigi S, Altman E I *Surf. Sci.* **650** 302 (2016)
188. Wang C et al. *Nature* **562** 101 (2018)
189. Skryleva E A et al. *Surf. Interfaces* **26** 101428 (2021)
190. Siew S Y et al. *Opt. Express* **26** 4421 (2018)
191. Зорина М В и др. *Письма в ЖТФ* **42** (16) 34 (2016); Zorina M V et al. *Tech. Phys. Lett.* **42** 844 (2016)
192. Ieshkin A E et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **460** 165 (2019)
193. Svyakhovskiy S E, Maydykovsky A I, Murzina T V *J. Appl. Phys.* **112** 013106 (2012)
194. Ieshkin A E, Svyakhovskiy S E, Chernysh V S *Vacuum* **148** 272 (2018)
195. Toyoda N et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** 06GH13 (2010)
196. Toyoda N et al. *J. Appl. Phys.* **105** 07C127 (2009)
197. Nagato K et al. *IEEE Trans. Magn.* **46** 2504 (2010)
198. Wu A T, Swenson D R, Insepov Z *Phys. Rev. ST Accel. Beams* **13** 093504 (2010)
199. Insepov Z et al. *AIP Conf. Proc.* **1099** 46 (2009)
200. Swenson D R, Degenkolb E, Insepov Z *Physica C* **441** 75 (2006)
201. Chernysh V S et al. *J. Instrum.* **16** T02007 (2021)
202. Pelenovich V et al. *Acta Phys. Sin.* **70** 053601 (2021)
203. Николаев И В и др. *Письма в ЖТФ* **47** (6) 44 (2021); Nikolaev I V et al. *Tech. Phys. Lett.* **47** 301 (2021)
204. Fenner D B et al., in *Proc. SPIE* **4468** 17 (2001)
205. Nishiyama A et al. *AIP Conf. Proc.* **475** 421 (1999)
206. Bakun A D et al. *Appl. Surf. Sci.* **523** 146384 (2020)
207. Aoki T et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **206** 861 (2003)
208. Ieshkin A E et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **421** 27 (2018)
209. Huang, Q et al. *Nat. Commun.* **10** 2437 (2019)
210. Toyoda N, Mashita T, Yamada I *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **232** 212 (2005)
211. Toyoda N et al. *Appl. Phys. Rev.* **6** 020901 (2019)
212. Norris S A, Aziz M J *J. Appl. Phys. Rev.* **6** 011311 (2019)
213. Cuerno R, Kim J S *J. Appl. Phys.* **128** 180902 (2020)
214. Maciazek D, Kanski M, Postawa Z *Anal. Chem.* **92** 7349 (2020)
215. Sumie K, Toyoda N, Yamada I *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **307** 290 (2013)
216. Lozano O et al. *AIP Adv.* **3** 062107 (2013)
217. Tilakaratne B P, Chen Q Y, Chu W K *Materials* **10** 1056 (2017)
218. Zeng X et al. *Beilstein J. Nanotechnol.* **11** 383 (2020)
219. Киреев Д С, Иешкин А Е, Шемухин А А *Письма в ЖТФ* **46** (9) 3 (2020); Kireev D S, Ieshkin A E, Shemukhin A A *Tech. Phys. Lett.* **46** 409 (2020)
220. Ieshkin A et al. *Mater. Lett.* **272** 127829 (2020)
221. Saleem I et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **380** 20 (2016)
222. Saleem I, Chu W K *Sens. Biosensing Res.* **11** 14 (2016)
223. Saleem I, Widger W, Chu W K *Appl. Surf. Sci.* **411** 205 (2017)
224. Radny T, Gnaser H *Nanoscale Res. Lett.* **9** 403 (2014)
225. Sanatinia R et al. *Nanotechnol.* **26** 415304 (2015)
226. Murdoch B J et al. *Appl. Phys. Lett.* **111** 081603 (2017)
227. Takagi H, Kurashima Y, Suga T *ECS Trans.* **75** (9) 3 (2016)
228. Toyoda N et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **57** 02BA02 (2018)
229. Ikeda S, Sasaki T, Toyoda N, in *2017 5th Intern. Workshop on Low Temperature Bonding for 3D Integration, LTB-3D, 16–18 May 2017* (Piscataway, NJ: IEEE, 2017) p. 66
230. Toyoda N et al. *ECS Trans.* **75** 9 (2016)
231. Shiau D K *Surf. Coatings Technol.* **365** 173 (2019)
232. Stewart C A C et al. *Appl. Surf. Sci.* **456** 701 (2018)
233. Yamada I et al. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **19** 12 (2015)
234. <https://www.exogenesis.us/biotechnology/publications>
235. Khoury J et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **307** 630 (2013)
236. Kirkpatrick S et al., in *2016 IEEE 16th Intern. Conf. on Nanotechnology, IEEE-NANO, 22–25 Aug. 2016* (Piscataway, NJ: IEEE, 2016) p. 710
237. Yamada I, Khoury J *MRS Proc.* **1354** 301 (2011)
238. Cleveland C L, Landman U *Science* **257** 355 (1992)
239. Insepov Z, Yamada I *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **112** 16 (1996)
240. Ieshkin A E et al. *Surf. Coatings Technol.* **404** 126505 (2020)
241. Toyoda N, Yamada I *Phys. Procedia* **66** 556 (2015)
242. Takaoka G H et al. *Surf. Coatings Technol.* **206** 869 (2011)
243. Ryuto H et al. *Rev. Sci. Instrum.* **85** 02C301 (2014)
244. Toyoda N et al. *Mater. Chem. Phys.* **54** 106 (1998)
245. Ogawa A, Toyoda N, Yamada I *Surf. Coatings Technol.* **306** 187 (2016)
246. Yamaguchi A et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** 05EB05 (2013)
247. Seki T et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** 06HB01 (2016)
248. Seki T et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** 06HB02 (2017)
249. Seki T et al. *Appl. Phys. Lett.* **110** 182105 (2017)
250. Toyoda N, Ogawa A *J. Phys. D* **50** 184003 (2017)
251. Toyoda N, Uematsu K *Jpn. J. Appl. Phys.* **58** SEEA01 (2019)
252. Borland J et al., in *Electrochemical Society Proceedings Vol. 2004-07* (Eds D Harame et al.) (Pennington: The Electrochemical Society, Inc., 2004) p. 769
253. Hautala J et al. *AIP Conf. Proc.* **866** 174 (2006)
254. Maciazek D, Postawa Z *Acta Phys. Pol. A* **136** 260 (2019)
255. Benninghoven A, Rüdenauer F G, Werner H W *Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications, and Trends* (Chemical Analysis, Vol. 86) (New York: J. Wiley, 1987)
256. Толстогузов А Б "Перспективные направления развития метода вторично-ионной масс-спектрометрии", в сб. *Обзоры по электронной технике. Сер. Технология, организация производства и оборудование* Вып. 5 (1604) (М.: ЦНИИ Электроника, 1991) с. 67
257. Черепин В Т *Ионный микрозондовый анализ* (Киев: Наукова думка, 1992)
258. Толстогузов А Б и др. *Приборы и техника эксперимента* (1) 5 (2015); Tolstogouзов A B et al. *Instrum. Exp. Tech.* **58** 1 (2015)
259. Mahoney C M (Ed.) *Cluster Secondary Ion Mass Spectrometry: Principles and Applications* (Hoboken, NJ: John Wiley and Sons, 2013)
260. Ninomiya S et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **256** 493 (2007)
261. Rzeznik L et al. *J. Phys. Chem. C* **112** 521 (2008)
262. Cristaudo V et al. *Appl. Surf. Sci.* **536** 147716 (2021)
263. Lee J L S et al. *Anal. Chem.* **82** 98 (2010)
264. Mochiji K et al. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **23** 648 (2009)
265. Delcorte A, Garrison B J, Hamraoui K *Surf. Interface Anal.* **43** 16 (2011)
266. Mochiji K *J. Anal. Bioanal. Tech.* **S2** 001 (2014)
267. Rabbani S et al. *Anal. Chem.* **83** 3793 (2011)
268. Benguerba M *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **420** 27 (2018)
269. Williams P, Mahoney C M, in *Cluster Secondary Ion Mass Spectrometry: Principles and Applications* (Ed. C M Mahoney) (Hoboken, NJ: John Wiley and Sons, 2013) p. 313
270. Mahoney C M et al., in *Cluster Secondary Ion Mass Spectrometry: Principles and Applications* (Ed. C M Mahoney) (Hoboken, NJ: John Wiley and Sons, 2013) p. 117
271. Gillen G, Bennett J, in *Cluster Secondary Ion Mass Spectrometry: Principles and Applications* (Ed. C M Mahoney) (Hoboken, NJ: John Wiley and Sons, 2013) p. 247
272. Rading D et al. *Surf. Interface Anal.* **45** 171 (2013)
273. Depth profile analysis of organic materials by GCIB-TOF-SIMS, https://www.toray-research.co.jp/en/technicaldata/pdf/TechData_P00905E.pdf
274. Noda et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **38** 034003 (2020)
275. Delcorte A, Poleunis C *J. Phys. Chem. C* **123** 19704 (2019)
276. Delmez V et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 952 (2021)
277. Mouhib T et al. *Surf. Interface Anal.* **45** 46 (2013)
278. Rabbani S S *Anal. Chem.* **87** 2367 (2015)
279. Wucher A, Tian H, Winograd N *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **28** 396 (2014)
280. Razo I B *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **29** 1851 (2015)
281. Tian H, Wucher A, Winograd N *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **27** 285 (2016)
282. Lee S J et al. *Appl. Surf. Sci.* **572** 151467 (2022)
283. Tolstogouзов A B "Combined source of mixed-composition gas cluster ion beam", Patent ZL 2018,1,1165407,4 (2018)

284. Wucher A, Fisher G L, Mahoney C M, in *Cluster Secondary Ion Mass Spectrometry: Principles and Applications* (Ed. C M Mahoney) (Hoboken, NJ: John Wiley and Sons, 2013) p. 207
285. Vickerman J, Winograd N, in *Cluster Secondary Ion Mass Spectrometry: Principles and Applications* (Ed. C M Mahoney) (Hoboken, NJ: John Wiley and Sons, 2013) p. 269
286. IONOPTIKA. J105 SIMS, <https://ionoptika.com/products/j105-sims/>
287. Fletcher J S et al. *Anal. Chem.* **80** 9058 (2008)
288. Hill R et al. *Surf. Interface Anal.* **43** 506 (2011)
289. Нефедов В И Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений (М.: Химия, 1984)
290. Friedbacher H, Bubert G (Eds) *Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications* (Weinheim: Wiley-VCH, 2011)
291. Stevie F A, Donley C L J. *Vac. Sci. Technol. A* **38** 063204 (2020)
292. Toray Research Center. XPS analysis using the GCIB etching, https://www.toray-research.co.jp/en/technicaldata/pdf/TechData_P01179E.pdf
293. Miisho A, Inaba M J. *Surf. Anal.* **24** 47 (2017)
294. Romanyuk O et al. *Appl. Surf. Sci.* **514** 145903 (2020)
295. Finšgar M *Corros. Sci.* **169** 108632 (2020)
296. Theodosiou A et al. *Appl. Surf. Sci.* **506** 144764 (2020)
297. SPECSGROUP. EnviroESCA, <https://www.specs-group.com/nc/enviro/products/detail/enviroesca/>
298. Insepov Z et al. *Phys. Rev. B* **61** 8744 (2000)
299. Kinslow R (Ed.) *High-Velocity Impact Phenomena* (New York: Academic Press, 1970)
300. Toyoda N, in *2016 IEEE 16th Intern. Conf. on Nanotechnology, IEEE-NANO, 22–25 Aug. 2016* (Piscataway, NJ: IEEE, 2016) p. 381
301. Onorati E et al. *Thin Solid Films* **625** 35 (2017)
302. Mochiji K et al. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **28** 2141 (2014)
303. Poleunis C, Cristaudo V, Delcorte A J. *Am. Soc. Mass Spectrom.* **29** 4 (2018)
304. Chundak M et al. *Appl. Surf. Sci.* **533** 147473 (2020)

Gas-dynamic sources of cluster ions for basic and applied research

A.E. Ieshkin^(1,a), A.B. Tolstoguzov^(2,3,4,b), N.G. Korobeishchikov⁽⁵⁾, V.O. Pelenovich⁽³⁾, V.S. Chernysh⁽¹⁾

⁽¹⁾ Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Leninskie gory 1, str. 2, 119991 Moscow, Russian Federation

⁽²⁾ Utkin Ryazan State Radio Engineering University, ul. Gagarina 59/1, 390005 Ryazan, Russian Federation

⁽³⁾ Department of Physics and Key Laboratory of Artificial Micro- and Nano-structures of Ministry of Education, Hubei Nuclear Solid Physics Key Laboratory and Center for Ion Beam Application, School of Physics and Technology, Wuhan University, 430072 Wuhan, China

⁽⁴⁾ Centre for Physics and Technological Research (CeFITec), Dept. de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT), Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal

⁽⁵⁾ Novosibirsk State University, ul. Pirogova 2, 630090 Novosibirsk, Russian Federation

E-mail: ^(a) ieshkin@physics.msu.ru, ^(b) a.tolstoguzov@fct.unl.pt

State of the art in the development and application of gas cluster ion sources is considered. The mechanisms of neutral cluster formation, the techniques applied to study their flows and regularities of ionization and the principles of mass separation of ion beams are discussed. Design features of some cluster ion beam sources intended for various applied and academic studies are considered. Use of such sources for controlled modification of surface topography, ultra-shallow ion implantation, development of analytical techniques, and stimulation of surface chemical reactions is analyzed.

Keywords: clusters, gas cluster ions, ion sources, supersonic flows, ionization, mass separation, sputtering, self-organization, ion implantation, XPS, SIMS

PACS numbers: 29.25.Ni, **36.40.–c**, **41.75.–i**, 68.49.Sf

Bibliography — 304 references

Received 23 March 2021, revised 20 May 2021

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **192** (7) 722–753 (2022)

Physics – Uspekhi **65** (7) (2022)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.06.038994>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2021.06.038994>