

团簇离子束纳米加工技术研究进展^{*}

张早娣, 李 慧, 王泽松, 付德君

(武汉大学 物理科学与技术学院, 武汉 430072)

摘 要: 团簇离子束是带电的团簇,可以在电场、磁场作用下加速、传输或偏转,形成几个 eV 到几个 MeV 能量的离子束。文中阐述了团簇离子束的基本概念、产生方法和主要应用。大尺寸气体团簇和硼基团簇必须用高压气体超声绝热膨胀方法产生,然后通过电子碰撞电离形成团簇正离子。硼团簇用于超浅结制备,实现了结深为 10~20 nm 的超浅注入;包含数千原子的大团簇则被用于半导体的表面平化,获得了粗糙度在 0.7 nm 以下的平滑表面。用铯溅射离子源可以产生几个到几十个原子的负离子小团簇,包括 B、C、F、Si 及其分子团簇(SiB、GeB)。其中,硼基分子团簇离子束已用于对半导体进行瞬态增强扩散掺杂,与半导体表面的离子注入非晶化工艺相结合,实现了接近纳米量级的超浅注入。碳系团簇最近被用于超薄材料制备,获得了单层和双层石墨烯,并发现团簇离子束引起的非线性辐照损伤对石墨烯的形成具有重要影响。结果表明:团簇离子技术在超大集成电路和新型超薄纳米材料制备等领域具有广泛的应用前景。

关键词: 团簇离子束; 离子加工; 表面平化; 超浅结; 石墨烯

中图分类号: TB383.2; O539

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2014)06-0028-16

Progress in Clusters Ion Beam with Nanoscale Manufacturing Technology

ZHANG Zao-di, LI Hui, WANG Ze-song, FU De-jun

(School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract: Cluster is an intermediate state between atoms and molecules and condensed matter, and its is a model matter state for studying the physical and chemical properties of nanoscale materials. Cluster ion beam is charged state clusters and it can be accelerated, transmitted or deflected under an electric field or magnetic field, forming ion beams of several eV to a few MeV. This paper reviews the basic concept, generating method and main application of the cluster ion beams. Large size gas clusters and boron-containing clusters have been produced by supersonic adiabatic expansion from high pressures, followed by electron impact ionization to form cluster ions. Boron cluster beams have been used for fabrication of ultrashallow junctions with junction depths of 10-20 nm. Large clusters containing thousands of atoms are used for surface smoothing of semiconductors, resulting in smooth surfaces with root-mean-square roughness down to 0.7 nm. Cesium sputtering ion sources are used to produce negative small cluster containing several to tens of atoms, including B, C, F, Si and their molecular clusters (SiB, GeB). Among them, boron-containing molecular cluster ion beams have been applied to transient enhanced diffusion doping of semiconductors, which also leads to ultrashallow implantation down to nanoscale when combined with ion beam amorphization of the surface layer. Most carbon clusters are recently used for preparation of ultrathin material such as monolayer and bilayer graphene, and it is found that nonlinear irradiation damage induced by the cluster ion beam has an evident influence on the formation of graphene. The results indicate that the cluster ion beam technology has a broad application prospect in fabrication ultralarge integrated circuit devices and synthesis of novel ultrathin nanomaterials.

Key words: clusters ion beam; ion beam manufacturing; surface smoothing; ultrashallow junction; graphene

收稿日期: 2014-11-17; **修回日期:** 2014-12-04; **基金项目:** * 国家自然科学基金(11205116,11375133,11375135)

作者简介: 张早娣(1986—),女(汉),湖北麻城人,博士生; **研究方向:** 团簇离子注入及离子束分析

网络出版日期: 2014-12-10 14:59; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.11933/j.issn.1007-9289.2014.06.002.html>

引文格式: 张早娣,李慧,王泽松,等.团簇离子束纳米加工技术研究进展[J].中国表面工程,2014,27(6):28-43.

0 引言

团簇是指由几个到几百个乃至上万个原子或分子通过物理或化学结合而组成的相对稳定的微观或介观聚集体,它具有一系列既不同于单个原子、分子,也不同于大块固体的物理和化学性质,是单个原子、分子到宏观固体之间的过渡态^[1]。

团簇的研究始于20世纪70年代,从惰性气体团簇(如 Ar_n , $n=1\ 000\sim3\ 000$)、贵金属团簇(如 Cu_n)到分子团簇(如 $\text{B}_{18}\text{H}_{24}$),再到1985年发现的团簇分子 C_{60} ,团簇的独特结构及其奇异的电学、磁学、光学性质及化学反应特性相继发现,引起了凝聚态物理、材料物理、化学乃至天体物理、核物理学界的共同关注,团簇的研究成为多种学科的交汇点,也成为了不同学科间的桥梁和纽带。

几千个原子组成的团簇可用来传输和小范围沉积大量物质,为薄膜生成提供了一种非常好的方法,这种薄膜可以是多孔的,也可以是紧凑平滑的,仅取决于沉积该团簇的能量。团簇离子束辅助沉积,则是利用载能团簇离子束轰击沉积材料以控制生长层的结构和成分,一个典型的例子是超薄类金刚石薄膜的团簇辅助沉积。团簇离子束的动能可以精确控制,从而实现团簇从软着陆至注入等一系列不同的过程,探讨团簇-表面相互作用的物理机制。

团簇与固体表面相互作用时,在局部微区域造成粒子的高密度聚集和能量的快速耗散和再分布,是新型干法刻蚀、表面平化(Surface smoothing)、超浅离子注入技术的物理基础。能量为keV量级的团簇离子注入是形成超浅结和超浅埋层掺杂的有效方法。而高能团簇离子与表面相互作用时出现非常高的能量密度沉积现象,并在入射路径产生较大范围的受激区域,如MeV能量的团簇离子束入射到多种金属氧化物上,可在其表面形成纳米尺寸的小丘或柱状物,聚合物通过高能团簇束辐照或刻蚀可形成纳米多孔薄膜,MeV能量的 C_{60} 注入石墨时,由于沉积能量的弛豫导致结构变化,局部的压缩和温度变化足以形成具有纳米晶体结构的金刚石颗粒。

1 团簇的产生方法

早在20世纪50年代就提出了由原子聚集形

成团簇的概念,如氢、氮、氩和 CO_2 的小团簇可从非凝聚态的残余气体中分离出来,并传输到高真空环境中,用电子轰击方法使团簇离化,从其质谱获得带电团簇的分布。60年代提出了电喷射离子源的概念,并用于从溶液喷射中产生各种团簇离子,包括大分子离子。70年代,借助于场致发射,一种类似于电喷射法的技术被应用于液态金属,产生了锂、铯、锡、镓和汞等金属的团簇离子束。

80年代,团簇离子束在金属薄膜和异质结制备上得到广泛应用。电子喷射离化技术有了更大的发展,尤其是发明了消除大分子离子再次溶解的方法和带质谱仪的团簇源,提高了甄别团簇离子的精确性,在分析大团簇、大分子以及生物大分子方面发挥了作用,发明者J. B. Feen因此获得了2002年诺贝尔化学奖。其后发展了弧光放电产生团簇的技术,脉冲弧光团簇离子源应运而生,产生了金属团簇、含有金属的惰性气体团簇离子束。离子束溅射、磁控溅射也被用来产生团簇粒子。进入21世纪,随着纳米时代的到来,团簇技术在材料制备和表面改性方面的特殊作用引起了广泛关注,而以分子动力学模拟为代表的理论研究也开始为团簇-表面相互作用提供清晰的物理图像。

团簇的形成过程是一个热力学非平衡态过程,产生团簇的方法有赖于团簇的类型和尺寸。高熔点材料的团簇一般采用激光蒸发、等离子体溅射方法产生,材料首先被气化,部分被离化,然后在惰性气体射流中进行冷却和膨胀。这个过程可以是脉冲的,所产生的团簇通过急剧膨胀进入真空;也可以在较低气压中连续缓慢地流动,从而形成团簇。低熔点材料则可以由电阻加热方法蒸发,然后通过高压喷嘴进入真空。为了减少团簇粒子束的气阻,团簇源与高真空靶室之间必须由差分真空系统分隔开。在理想情况下,来自喷嘴的中心团簇束穿过一个狭窄的滤束器,进入下一级真空,形成准直的团簇离子束。产生团簇的具体方法包括气体聚集^[2]、超声膨胀^[3]、激光蒸发^[4-5]、磁控溅射^[6]、离子溅射^[7]、弧光放电^[8-9]、电喷射液态金属法^[10]和氦液滴提取法^[11-12]。文中着重介绍铯溅射源和超声膨胀形成团簇的方法。

1.1 铯离子溅射源

铯溅射负离子源(Source of negative ions by

cesium sputtering, SNICS) 是产生小团簇负离子束的重要方法, 可以用元素靶、化合物靶或混合靶进行溅射, 形成的团簇束流强度在 $\text{nA} \sim \mu\text{A}$ 范围。铯溅射源常用作串列加速器的离子源, 因此, 可以得到 $\text{keV} \sim \text{MeV}$ 的团簇离子束。

图 1 是铯溅射离子源的结构示意图^[13], 以硼靶为例, 用于产生 B_n 团簇。引出碳团簇一般用石墨靶, 大的团簇可用 C_{60} 靶。 Cs^+ 离子的能量在 $1 \sim 10 \text{ keV}$, 溅射产生的负离子在 $5 \sim 20 \text{ kV}$ 吸极电压下引出, 并可通过增加离子光路进一步加速

至数十 $\text{keV}/\text{cluster}$ 。当然也可以由串列加速器加速至几个到十几个 MeV , 但电荷剥离的过程中部分团簇会因碰撞而分解, 从而导致束流出现较大的降低。不同尺寸的负团簇离子经双聚焦偏转磁铁进行分离, 磁铁的质量选择范围可达 720 amu 。经磁铁分离的团簇进入靶室, 用法拉第筒进行剂量测量和控制。可见, 这种方法产生的团簇的能量 $\text{keV}/\text{cluster} \sim \text{MeV}/\text{cluster}$, 为研究载能团簇与固体表面的相互作用提供了试验平台。

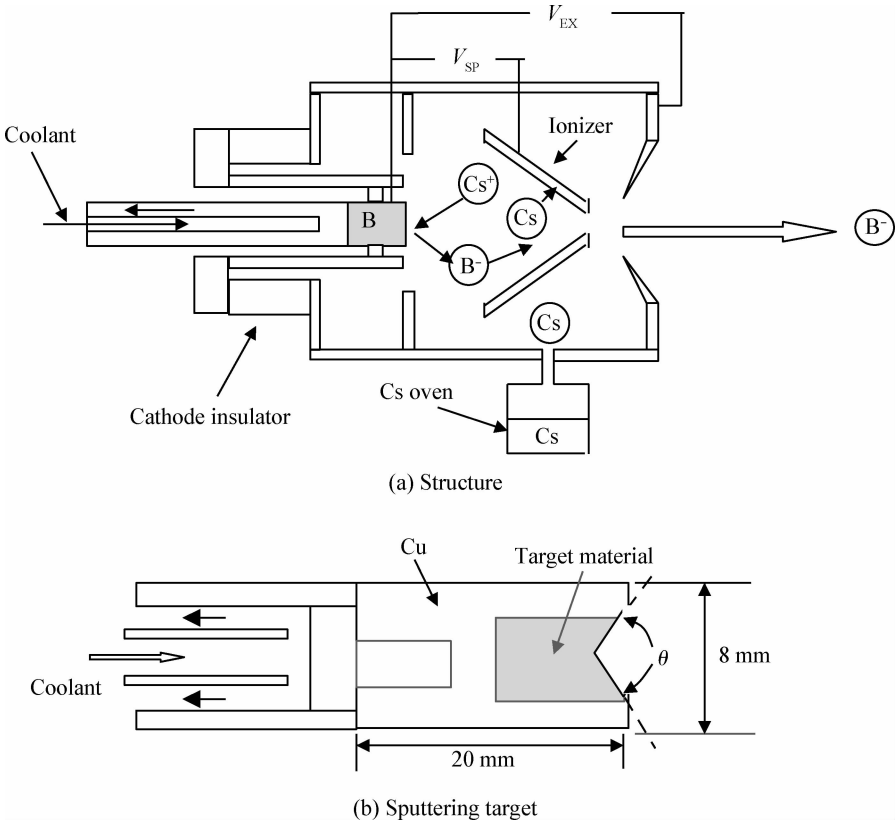


图 1 铯溅射离子源的结构及溅射靶
Fig. 1 Schematic diagrams of the Cs sputtering ion source^[13]

铯溅射离子源引出的束流强度与溅射靶压、吸极电压和固体靶面结构有关。离子束流中团簇所占比例直接影响到离子源引出团簇束的效率, 图 2 给出了不同溅射靶压情况下团簇束与单离子束的强度比。以硼为例, B_2 有很高的比例, 虽然其束流随着溅射电压的上升而迅速衰减, 但仍然不低于 B_1 (比值 > 1)。 B_3 则低得多, 且与 B_1 的比值 < 1 。

图 3 是不同靶面圆锥角条件下引出的碳团簇束流强度。锥角形状的固体靶面相当于一个

聚焦系统, 可以减少束流的发散, 当圆锥角为 90° 时, 引出的团簇束流最强, 束流聚焦效果最好。利用高纯石墨作靶材, C_1 团簇离子束流可达到几百 μA , C_{10} 大约为 100 nA , C_{27} 略低于 10 nA 。但是, 当 n 值大于 11 时, 由于磁铁分辨率的限制, 碳团簇中会有 CsC_n 团簇污染^[14]。消除这种污染的方法是采用更高分辨率的磁铁, 或者采用正溅射离子源, 免去铯溅射过程, 这样, 小团簇 ($n = 1 \sim 27$) 的束流会更好。

如果要引出更大尺寸的碳团簇, 可以用 C_{60}

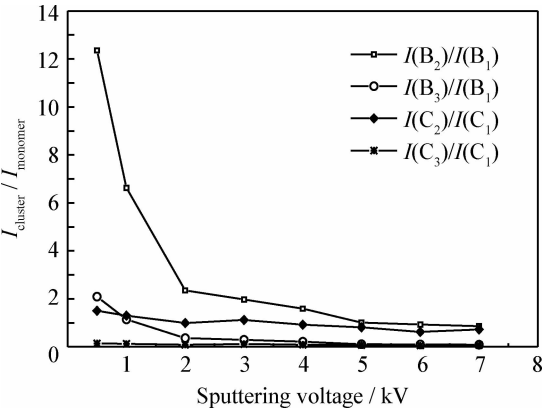


图 2 团簇离子束和单原子离子束强度与溅射靶压的关系^[13]

Fig. 2 Relationships between the intensity of cluster and monomer ion beams as functions of sputtering target voltages^[13]

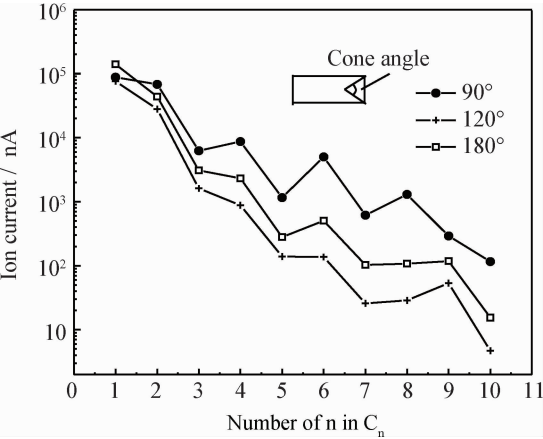


图 3 不同靶面圆锥角条件下的碳团簇离子束强度^[13]

Fig. 3 Intensity of the carbon cluster ion beams generated from targets with different front cone angles^[13]

和 C_{70} 做溅射靶,图 4 给出了用 C_{60} 溅靶射引出的 C_{60} 团簇(8 nA)。

表 1 为国内外主要研究机构得到的碳团簇束流数据,其中,碳原子离子束流最高达到 88 mA, C_{10} 达到 116 nA,出束较大的都是铯溅射离子源,空心阴极离子源也能得到碳的团簇,但束流很低(2.2~6.3 nA),这说明离子束溅射产生固体团簇是十分有效的。同时,由如表 1 可知,对于尺寸较小的 C_n 的产生,可以用高纯度石墨做靶材,但团簇尺寸较大时,束流迅速下降。目前最好的结果是美国德州超导中心得到溅射源引出团簇束的试验,适当改变靶面结构可以提

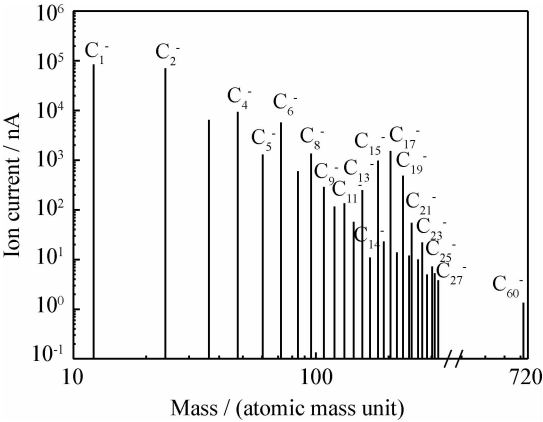


图 4 溅射靶压 5 kV 时得到的碳团簇质谱图^[13]

Fig. 4 Mass spectrum of the carbon clusters at a typical sputtering voltage of 5 kV^[13]

高束流强度。

硼团簇的主要应用是离子注入制备超浅结,包括原子团簇 B_n 和分子团簇(SiB_n , GeB_n)。超浅结制备要求采用低能离子束,而低能条件下离子束之间会因库仑排斥而引起强烈的空间电荷效应,团簇离子束可以有效克服此种效应造成的传输困难。如果用分子团簇 SiB_n 或 GeB_n 进行离子注入,还可有效地减少低能注入的沟道效应,因为重原子 Si、Ge 与衬底作用可以在表面形成一个非晶层。在相同能量下,硼团簇离子束的有效注入能量是硼原子的 m/M 倍, m 和 M 分别为硼原子数和硼团簇的质量数。

由于空间电荷效应的作用,从吸极引出的离子束流正比于 $V^{3/2}/(M/m)^{1/2} \sim (M/m)$,其中 V 是吸极电压。对于包含有 n 个原子的团簇,总的传输离子电流为 $n(M/m)$ 。简单估算可知, B_3 和 GeB_2 的离子束传输增益分别为 9 和 17.2,并且其剂量相比于硼原子离子注入分别增加了 3 倍和 2 倍。

图 5 是硼靶的质谱,其中 B_1 为 $5.8 \mu A$, B_5^- 、 B_6^- 为几个 nA,并含有丰富的同位素。用富含 ^{10}B 和 ^{11}B 的硼粉做靶材,可以引出较强的 ^{10}B 和 ^{11}B 的团簇离子束。在硼离子束流为 $7.45 \mu A$ 的条件下, $^{10}B_5^-$ 的束流达到 6.23 nA。铯溅射源还引出了 $Si_1 \sim Si_7$ 团簇,且 Si_1 、 Si_7 的束流分别达到 $4 \mu A$ 和 7 nA。因此,铯溅射源产生的小团簇可用于进行离子注入试验和团簇-固体表面相互作用研究。

表 1 碳团簇离子束流的比较^[13-14]

Table 1 Comparison of the carbon cluster ion beams (nA)

Research institutes	Ion Sources	C ₁ ⁻	C ₂ ⁻	C ₃ ⁻	C ₅ ⁻	C ₈ ⁻	C ₁₀ ⁻
TcSUH	Cesium sputter source	88 100	68 100	6 250	1 160	1 298	116
Peking University	Cesium sputter source	8 200	5 200	460	64	55	
University of Birmingham	Cesium sputter source	450	430	42	4	2.4	0.4
Paul Scherrer Institute, Switzerland	Cesium sputter source		4 000	400	40		
Accelerator Lab. PINSTECH Pakistan	Hollow cathode	6.3×10 ⁻³		2.2×10 ⁻³		3.8×10 ⁻³	
Wuhan University	Cesium sputter source	50 000	16 000	1 200	650	20	40

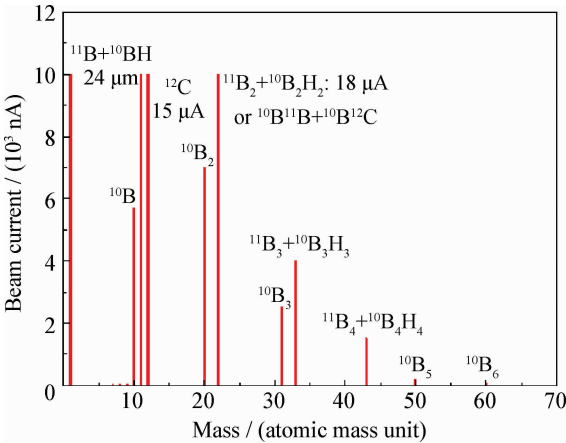


图 5 硼团簇的质谱

Fig. 5 Mass spectrum of the boron clusters

用 SiB₄ 和 SiB₆ 靶材可引出 SiB₁⁻, SiB₂⁻ 和 SiB₃⁻ 团簇离子,且用 SiB₄⁻ 靶材可以获得较高的团簇离子束流,如 SiB 达到 132 nA, SiB₂ 达到 32 nA, SiB₃ 也有 6.7 nA。

GeB_n 团簇可用两种溅射靶引出。一种是纯锗和硼粉的混合压铸靶,在较高溅射靶压下, GeB⁻ 离子束流达到 33 nA。另一种是高温合成 GeB₆ 靶材, GeB⁻ 流强达到 160 nA。SiB_n、GeB_n 等分子束流比元素团簇 B_n 的束流低 20~40 倍。

铯溅射源还可引出其它固体元素的负离子团簇,包括硅、钴、锗、铜、金等,表 2 是 60 kV 吸极电压下测量得到的团簇质谱。其中,由于金的质量较重和分析磁铁磁场有限,其团簇束流只能在 20 keV 测量,60 keV 下的束流是外推的结果。

表 2 吸极电压 60 kV 下铯溅射离子源引出的团簇离子束流^[13]

Table 2 Cluster ion beam currents of the elements from Cs sputter ion source^[13] (nA)

Element	Cluster size, n									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
B	7 450	7 700	954	28.4	6.23					
C	88 100	68 000	6 250	8 700	1 160	5 010	615	1 298	292	116
Si	25 900	3 430	216	22.2	5.5	0.85				
Co	16 500	2 150	184	12	1.5					
Cu	9 120	1 980	3 250	380	160	42				
Ge	6 810	2 790	480	105	37					
Au(60 keV)	70 000 *	7 464 *	5 923 *	293 *						
Au(20 keV)	3 900	416	330	16.3						

* The ion beam currents at 60 keV were extrapolated from the values measured at 20 keV.

1.2 超声膨胀气体团簇源

气体团簇源产生团簇束的原理是用数倍于标准大气压的气体,如 Ar、N₂、CO₂ 等,经过一个亚毫米直径的细小喷嘴进入真空室,发生超声绝热冷凝膨胀,气体分子、原子碰撞凝聚而形成团簇。在超声膨胀形成的气流中,实际上只有一小部分气体形成团簇,而且具有较大的发散,因此,需要采用分束准直装置阻挡发散的、边缘非团簇气体,只允许直线行进的气体团簇通过。利用多级差分系统抽真空,使得团簇进入高真空区。中性团簇经过离化器,经电子轰击而发生电离,形成离化的团簇束^[15]。图 6 是气体团簇离子束装置的原理示意图^[16]。超声膨胀产生团簇始于

20 世纪 70 年代,90 年代发现两段交叉结构的超声喷嘴可显著提高气体团簇束的强度^[17],产生了 N₂、Ar、O₂、CF₄ 和 SF₆ 等多种气体的团簇离子束,并研制出商品化的气体团簇离子束设备,达到处理 200 mm 晶圆的能力。

超声喷嘴是高压气体经绝热膨胀形成中性气体团簇的核心部件,喷嘴形状可以设计成多种样式如图 7 所示^[18]。其中,音波喷嘴可用于产生少于 10 个原子的小团簇,圆锥喷嘴和拉瓦尔喷嘴属于发散形的超声喷嘴。拉瓦尔喷嘴中心孔径不能超过 0.1 mm,一般用石英玻璃吹制而成。随着激光加工技术的发展,金属喷嘴正在逐步取代准直性难以保证的石英喷嘴。

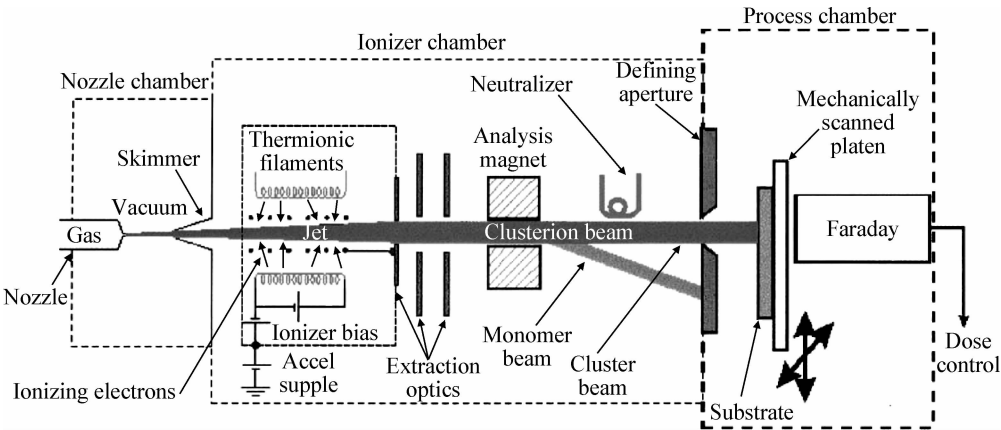


图 6 气体团簇束系统的结构原理图^[16]

Fig. 6 Schematic diagram of the gas cluster ion beam system^[16]

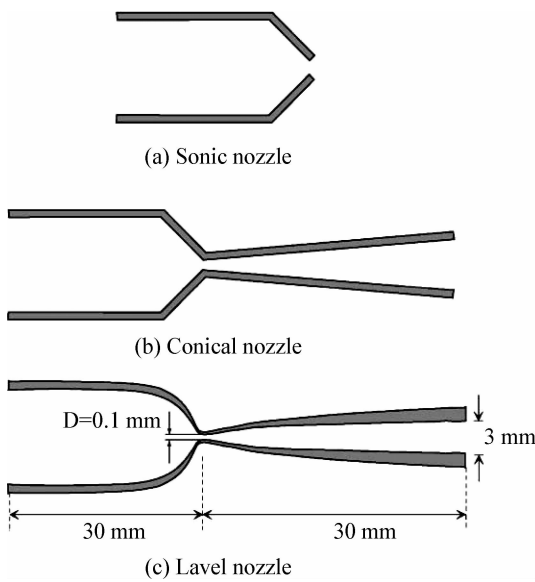


图 7 喷嘴的几何结构^[18]

Fig. 7 Schematic diagrams of the ultrasonic expansion nozzles^[18]

滤束器是另一个重要部件,其目的是只允许沿喷嘴轴向的团簇束穿过,具有准直功能,图 8 是安装在离子源上的喷嘴和滤束器^[19]。经过滤束器的准直团簇气流随即进入高真空离化系统,被炽热灯丝发射的电子轰击而电离,形成带电的团簇束。这些团簇离子进入下一级真空腔室即被外加电场所加速,获得较高能量,进入磁分析器,在磁场作用下发生偏转,形成质量单一的团簇离子束。由于团簇离子质量巨大(如 Ar₃₀₀₀),质量选择需要巨大的磁场。因此,一般采用磁场偏转方式去除数量巨大的单原子离子束和较小团簇,而使大团簇直线行进,并进入中和区。最后,由中和器发射低能电子与团簇离子束发生作用,形成中性团簇束,这样可以最大限度地抑制空间电荷引起的发散,减少样品表面的电荷积累。

一般来说,各种尺寸的团簇是由原子间的范德瓦尔斯力聚合在一起的,气流中团簇的比例不



图 8 安装在离子源上的喷嘴和滤束器^[19]

Fig. 8 Gas nozzle and skimmer installed in the ion source^[19]

会很高,因此,必须由滤束器进行筛选和准直,喷嘴本身也要有准直功能。超声膨胀喷射出来的气体团簇尺寸为几十个到几千个原子,以一定的速度飞向滤束器。滤束器的尖端孔径为 0.2~2.0 mm。图 9 是超声喷嘴离子源的结构图,其喷嘴卡在一个三维调节的卡槽中。由于气体入口处压强很大(0.1~0.5 MPa),而喷嘴很小,强烈的气压很容易造成喷嘴震动,造成喷嘴与滤束器的准直有很大的难度,因此,有必要在喷嘴出口段增加调节装置。在此装置中,用一圈压缩螺旋弹簧绕在喷嘴出口的一段距离上,以减缓高压气体的冲击,并结合尾部的可调耦合器微调喷嘴在卡槽中的位置,以实现喷出的团簇与滤束器的准直。

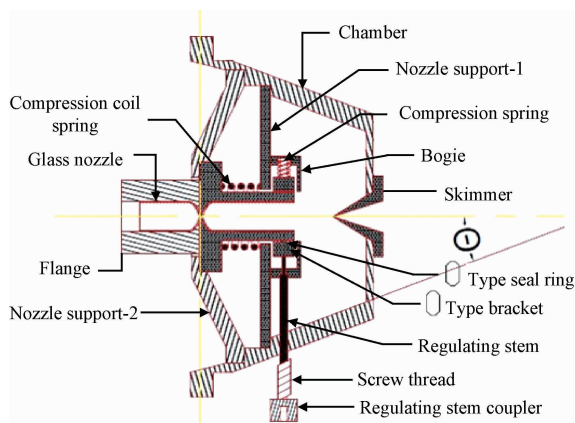


图 9 可调节的喷嘴-滤束器准直结构

Fig. 9 Adjustable nozzle-skimmer collimator

超声膨胀不仅可以产生气体团簇,也可产生固体元素的团簇,最早由 Takagi 等人建立^[20],主要特点是用坩埚加热使固体材料蒸发,从而实现超声膨胀。产生的团簇经离化、加速而形成具有

一定能量的离子束,离子束沉积在衬底上可以形成高品质的薄膜^[21-22]。团簇离子束与衬底表面碰撞时,团簇发生分裂,形成更小的团簇或原子,且向这些粒子传递动能,增加了原子的表面迁移率,可以改善薄膜的结晶性,且降低了薄膜的生长温度。而团簇离子束本身具有表面平化的作用,因此,可以形成表面粗糙度极小的薄膜。

2 团簇与表面的相互作用

团簇与固体表面相互作用系统的总能量 E_{total} 由 3 部分组成:团簇粒子动能 E_{kin} 、衬底表面能 E_{sub} 和团簇-表面相互作用能量 E_{int} ,满足 $E_{\text{total}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{sub}} + E_{\text{int}}$ 。对团簇离子束,起决定作用的参数是团簇粒子动能 E_{kin} ,它规定了团簇与表面相互作用不同机制所属范围^[23-24]。大体而言,团簇与表面相互作用的过程分为低能、中能和高能 3 个部分,具体表现如下(见图 10):

(1)低能团簇。主要特征是每个原子的动能 E_{at} 小于团簇组分的结合能 E_{coh} ,即 $E_{\text{at}} < E_{\text{coh}}$,通常低于 1 eV/atom,此类团簇与表面相互作用的方式一般表现为团簇离子束沉积或软着陆,如图 10(a)所示。其特点是,这种沉积通常不会引起团簇分裂,团簇仍保留其组成,但其结构会发生扭曲。换句话说,团簇会经历塑性变形过程,尤其是 E_{at} 与 E_{coh} 相近,或沉积团簇的原子与衬底原子有强烈相互作用时,形变会更加明显。

(2)中能团簇。主要特征是 E_{at} 仅略大于 E_{coh} ,团簇在碰撞时将发生弹性变形,但只是部分分裂,大部分组分仍保持完整。

(3)高能团簇。即 E_{kin} 进一步增大,以至团簇与表面碰撞时产生分解或分裂,团簇碎片可能在表面发生背散射,或注入到衬底中。在后一种情况下,团簇粒子转移到衬底表面的能量一定高于衬底的穿透阈值能量,即基体原子发生位移所需的最小能量,因此,团簇注入往往导致衬底损伤的形成,如图 10(b)所示。当 E_{kin} 进一步提高时,团簇与表面的相互作用引起明显的刻蚀现象,导致表面原子溅射或凹坑形成。

铯溅射负离子源(SNICS)产生的团簇离子的能量范围通常是 keV~MeV,属于中能和高能团簇。而超声膨胀气体团簇源产生的团簇离子的能量可以是几个 eV 到几十个 keV,属于低能和中能团簇。通过使用不同动能的团簇离子束,可

以衍生出材料合成和表面改性的各种技术和方法,如图 10(c)所示。

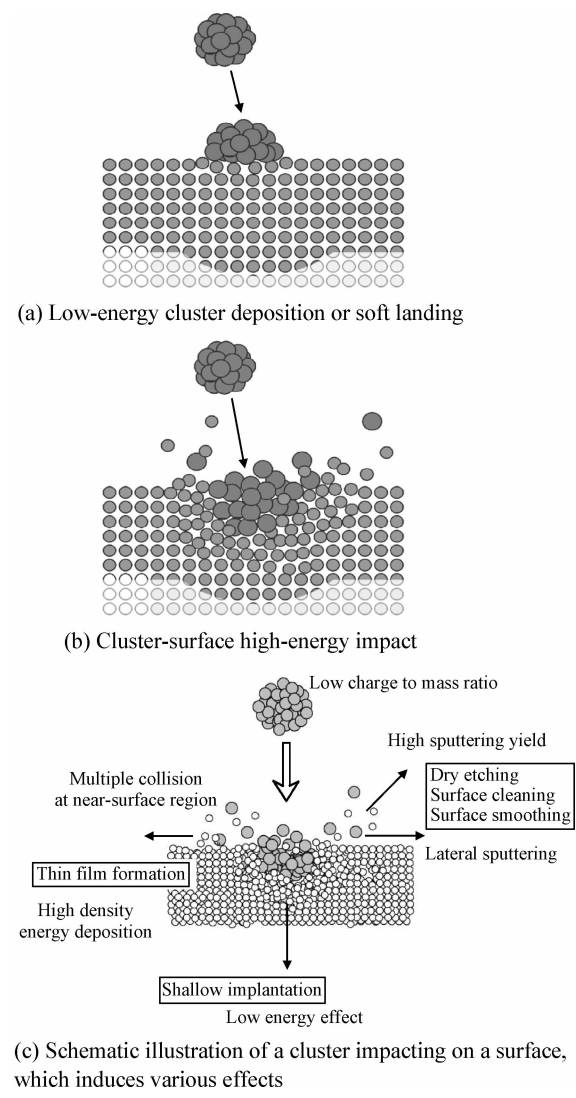


图 10 团簇与表面的相互作用^[24]

Fig. 10 Interaction of the cluster and surface^[24]

3 团簇离子束表面平化

超声膨胀气体团簇源产生的气体团簇离子尺寸达到 1 000~3 000 atoms/cluster,这种团簇离子束已被证实可用于半导体、金属和绝缘体材料的表面平化(Surface smoothing)。例如,单晶硅衬底上沉积的 Cu 膜,原始表面分布有平均直径为 200 nm 的小丘,且平均表面粗糙度为 5.8 nm。用剂量为 $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、能量为 20 keV 的 Ar 团簇离子束进行表面平化处理,可使表面粗糙度降低至 1.3 nm。对于表面粗糙度为 7.9 nm 的 YBCO 薄膜,经过 20 keV、 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 的 Ar 团簇

离子束轰击,表面粗糙度达到 0.5 nm^[25]。化学气相沉积制备的 SiC、DLC 薄膜,其表面粗糙度分别为 14.5 nm 和 41.3 nm,经团簇离子束表面平化处理后,分别降低至 0.6 nm 和 8.2 nm。图 11 是 YBCO 薄膜表面在离子束表面平化前后的原子力显微形貌,表面粗糙度为 13 nm 的样品,在 20 keV 能量下,用 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 和 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 剂量的 Ar₂₀₀₀ 团簇离子束处理后,其表面粗糙度分别降至 7 nm 和 0.8 nm,达到亚纳米水平。图 12 是不同剂量的 CO₂ 团簇离子束处理的 ZnO 薄膜的表面形貌^[26],当团簇离子剂量从 $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 增大到 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 时,ZnO 薄膜表面的粗糙度从 11.6 nm减小到 0.9 nm。

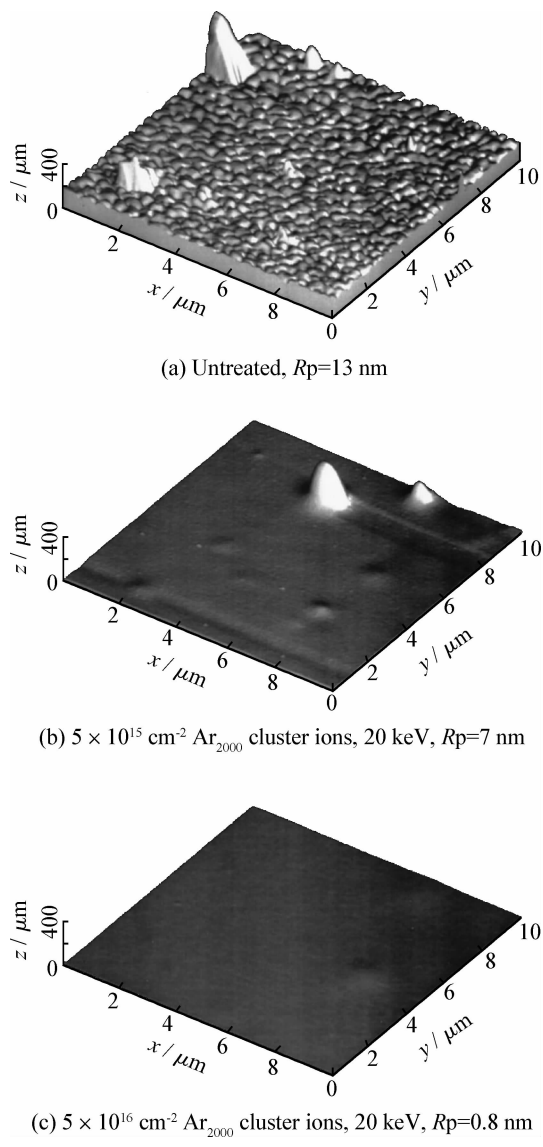


图 11 Ar 团簇离子束表面平化前后 YBCO 形貌^[25]
Fig. 11 Morphologies of the YBCO films before and after surface smoothing by Ar cluster ion beams^[25]

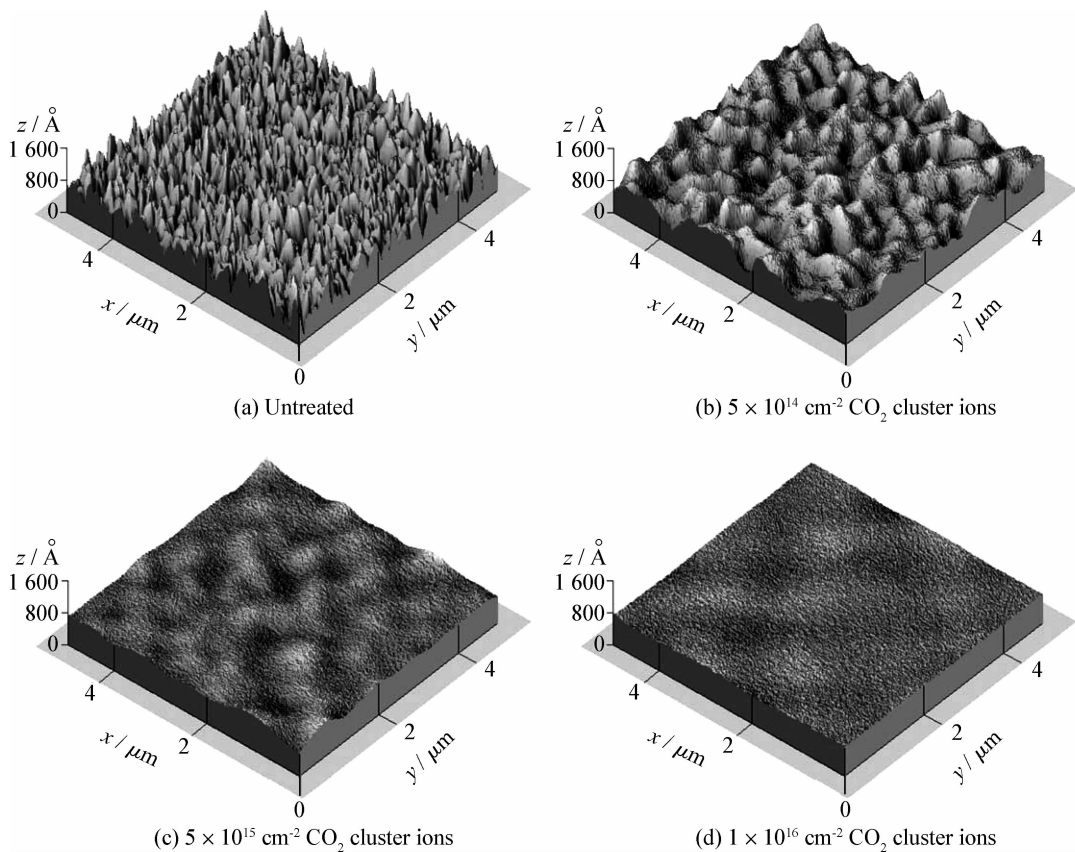


图 12 CO_2 团簇离子束辐照处理前后 ZnO 薄膜的 AFM 形貌^[26]

Fig. 12 AFM morphologies of the ZnO films before and after treated by CO_2 gas cluster ion beams^[26]

超声膨胀气体团簇离子源产生的大尺寸气体团簇离子束还被用于材料的表面刻蚀。Yamada 小组^[27]研究了 Ar 、 O_2 团簇对 Pt 、 Ru 、 Ta 、 CoFe 材料的刻蚀作用,两种团簇都有显著的刻蚀作用, O_2 团簇的刻蚀深度更大,而且在醋酸气氛中刻蚀作用更显著,刻蚀后的表面也更加平滑。这说明 Ar 、 O_2 团簇轰击有助于增强醋酸分子与金属材料的化学反应,从而提高刻蚀效率。XPS 测试表明, O_2 团簇离子束刻蚀的 Pt 表面形成了 PtO_x 层, PtO_x 与醋酸分子反应,导致刻蚀深度增加。另一方面, Ar 、 O_2 团簇轰击对 SiO_2 和 Si_3N_4 的刻蚀深度没有影响,因此, SiO_2 和 Si_3N_4 可以用作这些金属材料刻蚀的掩膜材料,与现有的半导体器件工艺相兼容。

上述研究表明超声膨胀气体团簇源产生的大尺寸气体团簇离子束兼具增强刻蚀和平化作用。Toyoda 等人^[28]对 Ar 和 Ar_n 的辐照效应进行了对比研究。首先用 Ar 离子束辐照 Fe_7CO_3 薄膜,这时 Ar 离子束起刻蚀作用,磁性测量发现

其矫顽力明显增加,这是因为高能 Ar 离子产生了辐射损伤和薄膜溅射。然后用 Ar_n 团簇离子束辐照 Fe_7CO_3 薄膜,发现矫顽力减小,并且同等条件下团簇离子束能量越低,矫顽力越小,这表明团簇离子束可以在一定程度上恢复已经存在的辐照损伤。透射电镜测试表明,低能团簇离子辐照起到平复表面的作用,而且没有引起表面原子的溅射。

4 团簇离子注入的应用

4.1 团簇离子注入制备超浅结

对于超大规模集成电路的制造,超浅结器件是必不可少的核心器件,如 22 nm 栅长的金属氧化物半导体场效应晶体管(Metal-oxide-semiconductor field-effect transistor, MOSFET)要求源极和漏极掺杂深度在 10 nm,常规的低能离子注入很难达到如此浅的掺杂。低能离子束的一个主要问题是来自等离子体源的最大束流密度与吸极电压有关,并且受到朗缪尔定律的限

制,即随着吸极电压的降低,引出离子的束流按 $V^{3/2}$ 的规律降低。另一方面,低能条件下离子之间的空间电荷效应(库仑排斥)导致离子横向加速,引起较大的角发散,从而影响离子束的传输和离子注入的均匀性。

制备超浅结所用团簇一般为 $B_{10}H_{14}$,日本京都大学、美国 Epion 公司等进行了广泛研究^[29-31]。图 13 是硅中硼杂质分布的测量结果^[18],为了对比能量效应和团簇效应,图中给出了 0.5 keV 和 5 keV 的单原子离子、5 keV 的 BF_2 离子和 5 keV 的 $B_{10}H_{14}$ 离子注入 Si 形成的硼杂质分布。由图可见,为了达到所需杂质浓度,单个硼离子和 BF_2 离子的剂量是 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $B_{10}H_{14}$ 离子的剂量可以低一个数量级($1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$)。而且在相同能量下,重离子的注入深度较小,5 keV 的 $B_{10}H_{14}$ 离子注入形成的 B 原子的分布与 500 eV 的 B 单离子的基本相同。结果表明团簇离子束技术可用于超浅结离子制备。

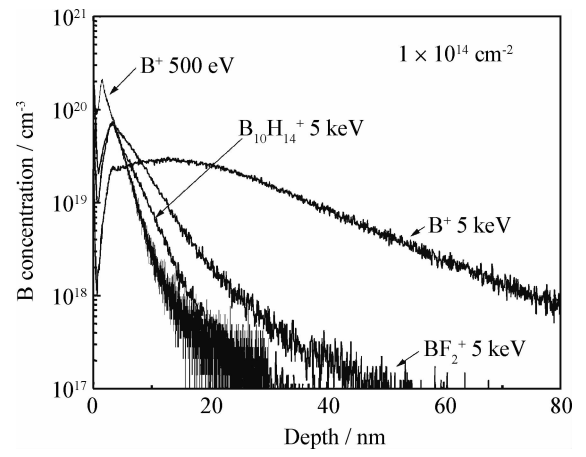


图 13 B、 BF_2 和 $B_{10}H_{14}$ 离子注入单晶硅形成的 B 杂质的深度分布^[18]

Fig. 13 Depth profiles of boron in single crystal Si implanted with B, BF_2 and decaborane ($B_{10}H_{14}$) ions^[18]

在传统的浅结注入过程中,一般是把 B、 BF_2 、P、As 或 Sb 离子的能量降低到几百个 eV 的水平。但其束流强度偏低,而且存在空间电荷限制,批处理能力较小。制备超浅结必须使用较低的注入能量,很多试验采用重元素代替轻元素进行注入,例如 n 型结用 As 和 Sb 代替 P, p 型结用 BF_2 代替 B。较重注入元素(As, Sb, BF_2)的使用意味着可以采用较高的注入能量,因此注入电流也会变大。有研究者用 As 注入形成 n 型源/漏极,得到了 20 nm 重掺杂结^[32]。

团簇离子注入制备超浅结的研究始于 20 世纪 90 年代,得到了有效栅长为 40 nm 的三极管^[33],如图 14 所示。所用团簇为 $B_{10}H_{14}$,能量为 30 keV,注入剂量为 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$,注入后在 1 000 °C 快速退火 10 s,形成 p 型源极和漏极,器件结深达到 20 nm。对源漏极前延,用能量为 2 keV 的 $B_{10}H_{14}$ 进行剂量为 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 的离子注入,900 °C 退火 10 s,得到结深为 7 nm 的超浅结,且没有瞬态扩散(Transient diffusion, TD)或瞬态增强扩散(Transient enhanced diffusion, TED)。用 SiB_n 和 GeB_n 团簇离子也有可能形成超浅结^[34],结深可以达到 6 nm,而且含 Ge 的团簇离子注入还可以在硅中形成薄的应变层。

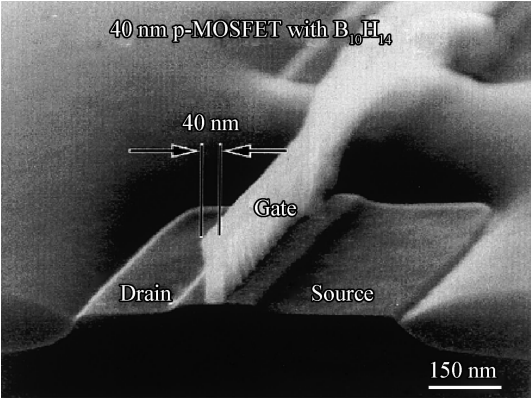


图 14 用 $B_{10}H_{14}$ 团簇离子注入制备 p-MOSFET 的截面形貌^[33]

Fig. 14 Cross section morphology of p-MOFET fabricated by $B_{10}H_{14}$ cluster ion implantation^[33]

4.2 瞬态增强扩散

在退火过程中,由于硅间隙的存在,硼会发生瞬态增强扩散(Transient enhanced diffusion, TED),而在含有高浓度硼的硅层,还出现硼增强扩散(Boron enhanced diffusion, BED),这归因于退火过程中间隙位注入了硅的硼化物。无论采用何种方法掺杂,高浓度的 B 区总是存在的,都会出现 TED 和 BED,从而限制结深。研究表明^[35],将空位和填隙原子合理地安排在不同的深度,可以抑制硼扩散,这开辟了在半导体中形成浅 p^+n 结的一种新方法。即首先在硅衬底中注入 50 keV 或 500 keV 的 Si 离子,形成表面富含空位的区域,然后在这种注入形成的损伤表面进行硼沉积,形成极薄的硼层。在退火的样品中观察到硼的扩散受到延迟。而在高温退火后,

50 keV注入的样品,硼的扩散得到增强。因此,选择较高能量的离子注入,将空位和填隙原子分离,可以显著减少硼的扩散。注入剂量越大,抑制作用越明显,可形成小于 10 nm 的超浅结。

一般来讲,晶体中的空位和间隙在辐照过程或随后的退火过程中会发生复合,大剂量注入的离子必然导致瞬态增强扩散。但由于前驱动量转移给了间隙原子,使得间隙原子的分布比空位更深。因此,由于空间分离而形成弗伦克尔对,在表面附近形成大量富含空位的区域,而大量的间隙原子留在较深的区域。随着注入能量提高,空位分布和间隙原子分布之间的距离增大。图 15是用物质中的离子运输(Transport of ion in matter, TRIM)模拟计算得到的 Si 离子注入单

晶硅引起过量缺陷的分布,可以看出,在表面附近形成了最大浓度的空位区域。由于 Si 注入是在 7°倾角下进行的,可以把 Si 衬底当做多晶结构。虚线是注入引入的额外原子,实线是来自空间分离的弗伦克尔对的缺陷分布,其中负浓度表示空位,正浓度表示 Si 自身的间隙原子,或者过量的 Si 注入原子。用能量分别为 50 keV 和 500 keV、剂量为 $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 的 Si 离子注入到 n-Si(100),低能注入的样品其空位和间隙原子都分布在近表面区。较高能量注入的样品其空位也分布在近表面区,但间隙原子分布在 $0.7 \sim 1.0 \text{ }\mu\text{m}$ 深的区域,并由一个中性区分开。因此,空位和 Si 间隙原子的深度分布可以通过选择 Si 的注入能量来确定。

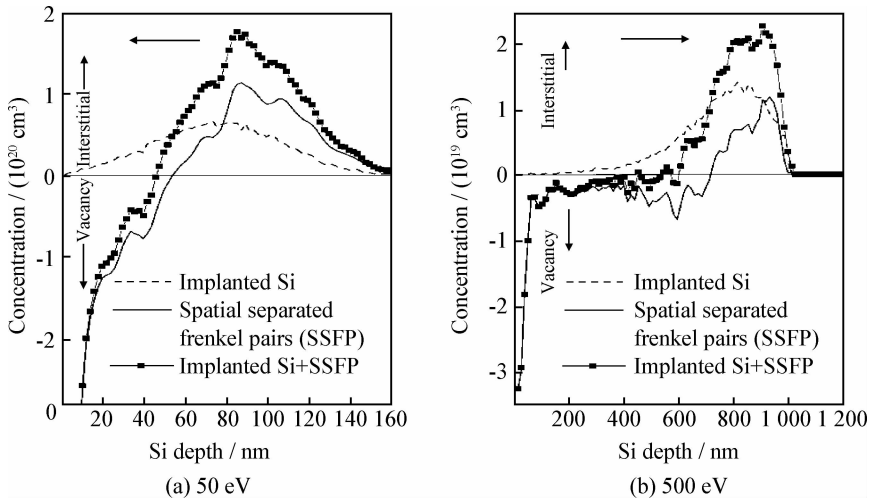


图 15 TRIM 模拟的 Si 离子注入单晶硅的深度分布^[35]

Fig. 15 TRIM simulation of the Si ions implanted into single crystal Si^[35]

图 16 是能量为 50 keV 和 500 keV、剂量为 $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 的 Si 离子注入的样品经快速热退火后的 RBS/C 谱。其中,退火温度为 900 ℃ 和 1 010 ℃,退火时间 15 s,RBS/C 测试所用离子束是 2.0 MeV 和 3.05 MeV 的 He⁺。由图可以看出,50 keV 能量注入的单晶硅样品,900 ℃ 快速热退火条件下不足以消除其 Si 离子束自辐照引起的缺陷,晶格完全恢复需要 1 010 ℃ 的退火温度。对于 500 keV Si 离子注入,由于缺陷较深,退火需要更高的温度或更长的时间。在 1 010 ℃ 退火 15 s 之后,500 keV Si 注入的样品中仍然存在大量缺陷,用透射电镜观察时可以看到大面积的位错环。

图 17 是从表面沉积层到离子注入损伤层硼

扩散的二次离子质谱(Secondary ion mass spectroscopy, SIMS)。首先在 Si 中注入剂量 $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$,能量为 50 keV 和 500 keV 的 Si 离子,然后在 Si 衬底表面沉积 10 nm 厚的 B 层,最后分别在 900,950 和 1 010 ℃ 退火 15 s。在相同工艺的退火处理后,与未注入样品中的扩散相比,可能出现扩散的抑制或增强,具体表现在:900~950 ℃ 退火 15 s 后,观察到 50 keV 和 500 keV Si 辐照过的样品中扩散均受到抑制。但在 1 010 ℃ 退火后,50 keV Si 离子辐照的样品出现了扩散增强。

对于 50 keV 和 500 keV 辐射的样品,不同的扩散行为可以作如下解释:① 硼原子可以更容易地移到表面富含空位区域的 Si 空位。② 表面富含空位区可以提供足够的空位与背散射电子

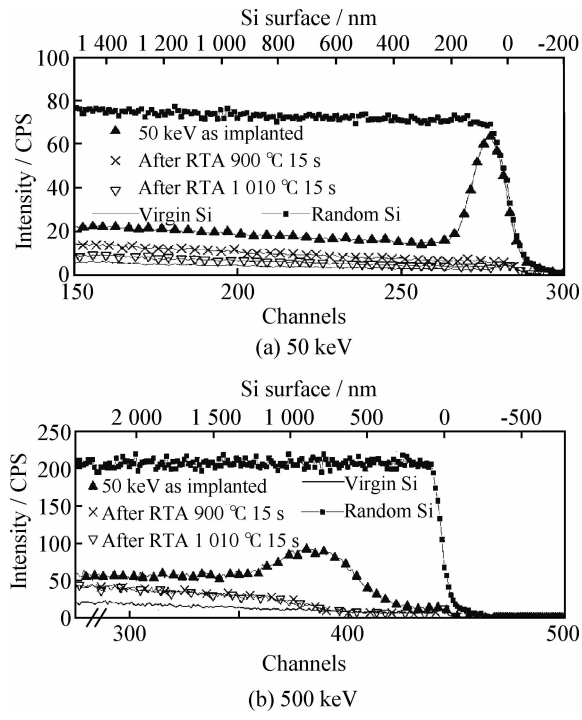


图 16 Si 离子注入的单晶硅退火后的 RBS/C 谱^[35]
Fig. 16 RBS/C analysis of the annealing single crystal Si irradiated with Si ion^[35]

(Back scattered electron, BSE)过程中产生的间隙原子复合。Si 间隙原子有助于抑制硼的增强扩散,由于 Si 间隙原子的减少,BED 将受到抑制。当退火温度升到 1 010 °C 时,50 keV 辐照的样品中缺陷开始恢复,放出的大量间隙原子导致硼的增强扩散。在 500 keV 辐照的样品中,缺陷由于分布较深难以恢复,B 扩散受到更强的抑制。

Saito 等^[36-37]研究了高能离子注入对 B 掺杂超浅结的影响,发现 1 MeV F⁺ 离子辐照导致结深变浅,且载流子的活化与注入元素无关。因此,高能离子辐照有助于超浅结的形成,其本质是对硼增强扩散的控制。

4.3 团簇注入制备石墨烯

团簇中单个原子的能量远低于单体离子的能量,因此可用于较低温度下制备高品质单层及多层薄膜,典型的例子是用离化的 C₆₀ 团簇制备富勒烯、超薄类金刚石薄膜、小团簇沉积或注入制备石墨烯^[38-40]。

作者利用串列加速器的铯溅射负离子源,引出了 5~20 keV 的碳团簇,其中 C₁~C₁₀ 可以获得较大束流。注入到 Ni/SiO₂/Si,得到了 2~4 层石墨烯^[41],如图 18 所示。制备大面积石墨烯层的

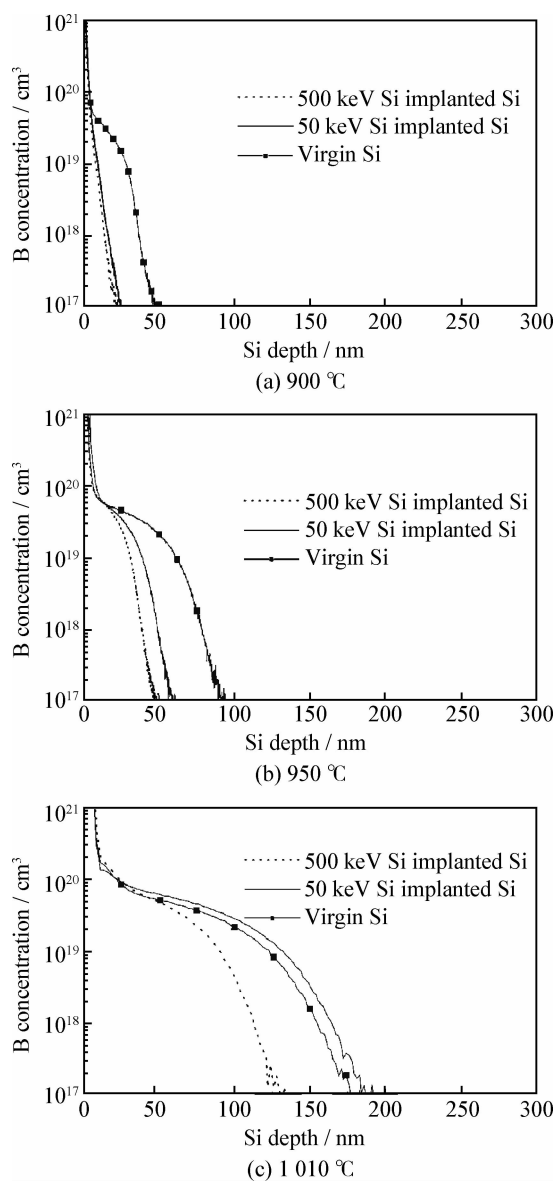


图 17 从表面沉积层到离子注入损伤层硼扩散的 SIMS^[35]
Fig. 17 SIMS of the diffused boron from the deposited layer to the ion beam damaged substrate

关键是控制碳的面密度和均匀性。过渡金属中 C 的体密度可以通过离子注入剂量来控制,精确度达 1%~2%。离子注入的均匀性可通过扫描来控制。新的问题是载能离子引入的损伤,对于 n 层石墨烯,C 离子注入剂量为 $n(3.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2})$,这种浅注入也会破坏金属衬底的晶体结构,在团簇离子注入情况下,由于团簇引起的损伤和溅射的非线性效应,这种辐照过程更加复杂^[42]。所幸的是,由于团簇与固体相互作用的非线性效应,导致石墨烯的无序度降低,表面平整度提高,成为制备高覆盖率大

面积石墨烯的关键因素。

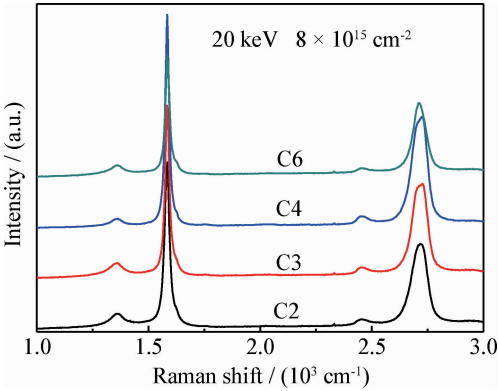


图 18 团簇负离子束制备石墨烯的拉曼光谱^[41]
Fig. 18 Raman spectra of the graphene synthesized from negative cluster ions^[41]

图 19 给出团簇离子注入的非线性损伤模型^[43],团簇离子与衬底晶格碰撞时发生碎裂而形成多个碎片原子,每一个原子都会与晶格碰撞,形成碰撞级联区。与单体离子束不同,团簇碎裂而产生的碎片原子相距很近,产生的碰撞级联必然出现重叠,因此,在衬底表面形成连接成片的级联损伤区。研究表明,在同等能量和剂量条件下,团簇尺寸越大,对衬底表面的损伤越大,但是当团簇尺寸达到一定数值,损伤达到饱和,因此,团簇离子束辐照损伤表现为非线性效应。对于Si_n团簇辐照单晶硅的情况,n>6^[44]。

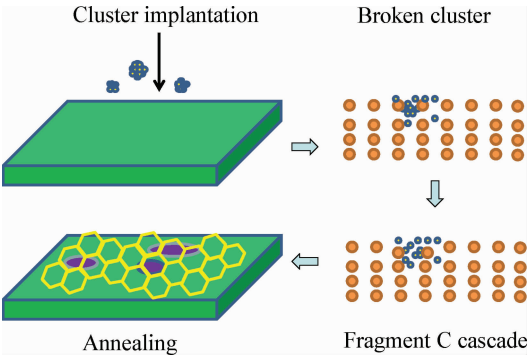


图 19 团簇离子注入引起的碰撞级联叠加效应^[43]
Fig. 19 Collision cascade superposition effects caused by cluster ion implantation^[43]

我们将 20 keV 的 C₄ 团簇离子注入到 Ni(50 nm)/SiO₂/Si 衬底中,再经退火处理,在 Ni 膜表面制备得到了石墨烯,其拉曼光谱如图 20(a) 所示^[45]。剂量为 8×10¹⁵,12×10¹⁵,16×10¹⁵ cm⁻², 分别对应于 2, 3, 4 层石墨烯。拉曼光谱显示石墨

烯的无序度很低,I_D/I_G 分别为 0.09,0.07 和 0.22。假设所有注入的 C 原子都均匀地析出到 Ni 膜表面,应分别得到 2, 3 和 4 层石墨烯。但这 3 种剂量得到的石墨烯的 I_{2D}/I_G 分别为 0.57,0.64 和 0.47,表明这 3 个样品均为 3 层石墨烯。表明注入 C 的析出并不均匀,并且 C 的析出量不能完全由注入剂量来控制,也就是说石墨烯的层数与注入剂量和热处理工艺都有密切关系。图 20(b) 是能量 20 keV、剂量 12×10¹⁵ cm⁻² 的 C₄ 团簇注入后在不同条件下退火得到的石墨烯的拉曼光谱。可以看出,当退火温度和时间固定(900 °C,60 min)时,随着冷却速率降低,石墨烯的无序度减小,且 I_{2D}/I_G 从 0.51 增加到 1.43,这意味着石墨烯厚度变小。当冷却速率保持不变(20 °C/min),退火时间缩短(50~60 min)时,石墨烯厚度不变。因此,冷却速率(而非退火时间)是影响 Ni 膜表面 C 的析出量

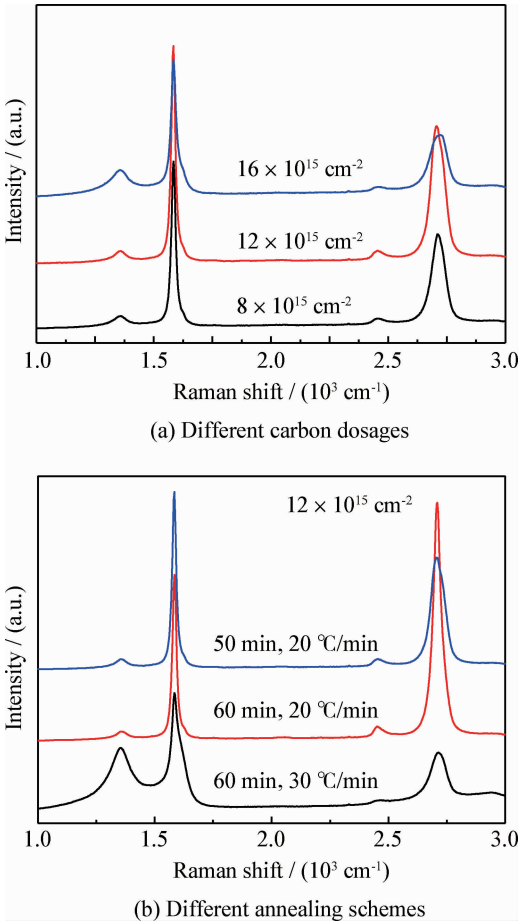


图 20 能量 20 keV 的 C₄ 团簇在不同注入剂量和退火条件下形成的石墨烯的拉曼光谱^[45]
Fig. 20 Raman spectra of the graphene prepared by C₄ cluster ion implantation with different dosages and annealing schemes^[45]

和石墨烯品质的重要因素, 较低的冷却速率 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 更有利于 C 原子的重组和缺陷的恢复, 更有利于形成低缺陷的薄层石墨烯。在这个冷却速率下, 单层和双层石墨烯的覆盖率可能会增加。事实上, 冷却速率较快时, 大量碳原子在非常短时间内析出到表面, 不可能有足够的时间完成横向迁移, 从而达到良好的结晶状态, 结果就形成了缺陷较多、层数较多的石墨烯层。

图 21 是 20 keV C_4 团簇以 $12 \times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$ 的剂量注入到 $\text{Ni}(50\text{ nm})/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底中、退火后以 $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 冷却得到的石墨烯的拉曼成像图。图 21(a)(b)(c) 分别是 G 峰、2D 峰和 G/2D 值的

强度图。G/2D 值的拉曼成像图显示 70% 的区域是 3+L 层石墨烯, 而 30% 的区域得到了 1~2 层石墨烯。这进一步表明, 表面上 C 密度的不均匀性与析出过程紧密相关。

在热处理过程中, 一些 C 原子会析出到 Ni 与 SiO_2 的界面, 或被阻挡在 Ni 晶粒的边界, 从而影响了石墨烯的均匀性, 并造成了石墨烯厚度与预期注入剂量之间的差异。因此, 通过精确控制注入剂量和热处理工艺中的冷却速率, 可以提高石墨烯的均匀性和厚度控制的精确性, 团簇离子注入有望成为制备高质量大面积石墨烯的有效方法。

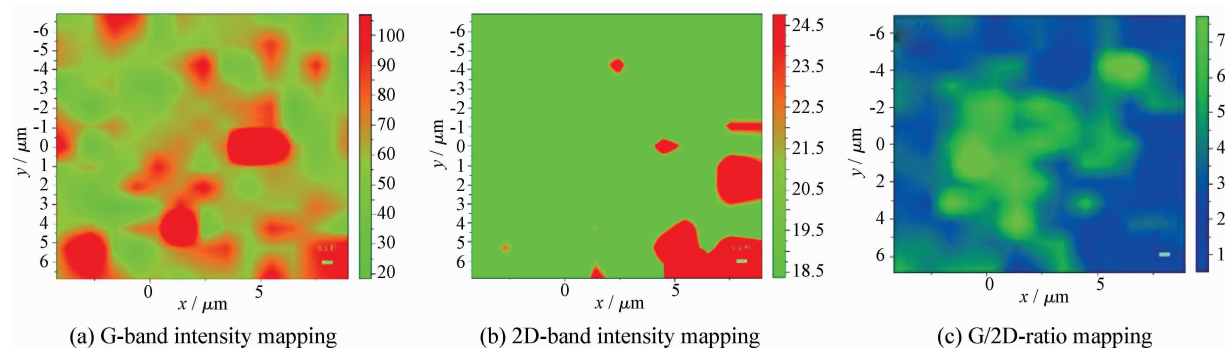


图 21 能量 20 keV 的 C_4 团簇以 $12 \times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$ 的剂量注入所得石墨烯的拉曼成像图^[45]

Fig. 21 Raman mapping of graphene prepared by C_4 cluster ion implantation at 20 keV and $12 \times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$ ^[45]

5 结 论

上述研究表明, 团簇离子束技术在超浅结、表面平化、超薄纳米材料制备等领域具有广阔的应用前景, 文中主要结论如下:

(1) 大尺度团簇离子束须由超声膨胀方法产生, 惰性气体团簇的尺寸可以达到 $1\ 000 \sim 3\ 000\text{ atoms}/\text{cluster}$, 超声膨胀也是产生较大尺寸硼系分子团簇 $\text{B}_{10}\text{H}_{18}$ 、 $\text{B}_{18}\text{H}_{24}$ 的不可替代的方法。

(2) 气体团簇离子束用于电子材料表面平化, 可使其表面粗糙度降低至 0.7 nm 或更低。硼系团簇离子注入用于超浅结制备, 可使器件结深达到 $7 \sim 10\text{ nm}$ 。

(3) 铯溅射离子源可用于引出 C, B, Si 及多种金属元素小团簇, 尺寸一般在 $1 \sim 20\text{ atoms}/\text{cluster}$, 用富勒烯做溅射靶材, 可引出数十个 $\text{atoms}/\text{cluster}$ 的团簇离子。铯溅射离子源还可用于产生硼系分子团簇, 并由此发展了基于硼增强扩散的超浅结制备技术。

(4) 用碳的小团簇离子注入的方法制备了 1~2 层和少层石墨烯, 石墨烯的层数和结晶性取决于离子束参数和热处理工艺条件。团簇离子束引起的非线性辐照损伤有利于少层石墨烯的形成, 其物理机制是值得进一步研究的课题。

(5) 几个原子层的薄膜沉积所需离子剂量很低 (单层石墨烯为 $4 \times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$), 为质量选择的离子束找到了新的用武之地, 对石墨烯、硅烯 (Si-licene)、拓扑绝缘体等二维材料的离子束合成具有重要意义。

参考文献

- [1] Yamada I, Takaoka G H. Ionized cluster beams: physics and technology [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1993, 32: 2121-41.
- [2] Sattler K, Mühlbach J, Recknagel E. Generation of metal clusters containing from 2 to 500 atoms [J]. Physical Review Letters, 1980, 45: 821.
- [3] Hagena O F. Cluster ion sources [J]. Review of Scientific Instruments, 1992, 63: 2374.
- [4] Cheshnovsky O, Taylor K J, Conceicao J, et al. Ultraviolet

- let photoelectron spectra of mass-selected copper clusters; evolution of the 3d band [J]. *Physical Review Letters*, 1990, 64(15): 1785-8.
- [5] Nonose S, Sone Y, Onodera K, et al. Structure and reactivity of bimetallic cobalt-vanadium (Co_nV_m) clusters [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94(7): 2744-6.
 - [6] Haberland H, Karrais M, Mall M, et al. Thin films from energetic cluster impact: a feasibility study [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1992, 10: 3266-71.
 - [7] Haberland H, Mall M, Moseler M, et al. Filling of micron-sized contact holes with copper by energetic cluster impact [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1994, 12(5): 2925-30.
 - [8] Methling R P, Senz V, Klinkenberg E D, et al. Magnetic studies on mass-selected iron particles [J]. *The European Physical Journal D*, 2001, 16: 173-176.
 - [9] Kleibert A, Passig J, Meiwes-Broer K H, et al. Structure and magnetic moments of mass-filtered deposited nanoparticles [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101: 114318.
 - [10] Yamashita M, Fenn J B. Electrospray ion source another variation on the free-jet theme [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1984, 88(20): 4451-9.
 - [11] Radcliffe P, Przystawik A, Diederich T, et al. Excited-state relaxation of Ag_8 clusters embedded in helium droplets [J]. *Physical Review Letters*, 2004, 92 (17): 173403.
 - [12] Diederich T, Döppner T, Fennel T, et al. Shell structure of magnesium and other divalent metal clusters [J]. *Physical Review A*, 2005, 72: 023203.
 - [13] Wang X M, Lu X M, Shao L, et al. Small cluster ions from source of negative ions by cesium sputtering [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2002, 196: 198-204.
 - [14] Vandenbosch R, Ye D, Neubauer J, et al. Fusion yields for carbon-cluster impact on CO_2 targets [J]. *Physical Review A*, 1992, 46(9): 5741-4.
 - [15] 李公平, 包良满, 张小东, 等. 团簇产生的原理及方法 [J]. *真空与低温*, 2003, 9(4): 211-216.
Li G P, Bao L M, Zhang X D, et al. The review of principle and method of clusters source [J]. *Vacuum & Cryogenics*, 2003, 9(4): 211-216(in Chinese).
 - [16] Kirkpatrick A. Gas cluster ion beam applications and equipment [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2003, 206: 830-837.
 - [17] Yamada I. Investigation of ionized cluster beam bombardment and its applications for materials modification [J]. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 1992, 124(1): 69-80.
 - [18] Yamada I, Matsuo J, Toyoda N, et al. Materials processing by gas cluster ion beams [J]. *Materials Science and Engineering R*, 2001, 34: 231-295.
 - [19] Toyoda N, Matsuo J, Yamada I. Surface modification with gas cluster ion beams from fundamental characteristics to applications [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2004, 216: 379-389.
 - [20] Takagi T. Ionized cluster beam technique [J]. *Vacuum*, 1986, 36(1/2/3): 27-31.
 - [21] Takagi T. Ionized cluster beam reposition and epitaxy [M]. Park Ridge: Noyes Publications, 1998.
 - [22] Yamada I, Usui H, Takagi T. The formation and kinetics of ionized cluster beams [J]. *Zeitschrift Fur Physik D: Atoms, Molecules and Clusters*, 1986, 3(2): 137-142.
 - [23] Yasumatsu H, Kondow T. Reactive scattering of clusters and cluster ions from solid surfaces [J]. *Reports on Progress in Physics*, 2003, 66: 1783-1832.
 - [24] Popok V N, Barke I, Campbell E E B, et al. Cluster-surface interaction: from soft landing to implantation [J]. *Surface Science Reports*, 2011, 66: 347-377.
 - [25] Chu W C, Li Y P, Liu J R, et al. Smoothing of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films by ion cluster beam bombardment [J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 72(2): 246-248.
 - [26] Chen H, Liu S W, Wang X M, et al. Smoothing of ZnO films by gas cluster ion beam [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2005, 241: 630-635.
 - [27] Yamaguchi A, Hinoura R, Toyoda N, et al. Gas cluster ion beam etching under acetic acid vapor for etch-resistant material [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2013, 52: 05EB05.
 - [28] Toyoda N, Fujimoto A, Yamada I. Magnetic properties of Fe_7Co_3 films with gas cluster ion beam irradiations [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113: 17A328.
 - [29] Goto K, Matsuo J, Tada Y, et al. A high performance 50 nm PMOSFET using decaborane ($\text{B}_{10}\text{H}_{14}$) ion implantation and 2-step activation annealing process [J]. *International Electron Devices Meeting, Technical Digest, Institute of Electrical and Electronics Engineers*, 1997, 471-474.
 - [30] Goto K, Matsuo J, Sugii T, et al. Novel shallow junction technology using decaborane ($\text{B}_{10}\text{H}_{14}$) [J]. *International Electron Devices Meeting, Technology Digest, IEEE*, 1996: 435-438.
 - [31] Akizuki M, Matsuo J, Yamada I, et al. SiO_2 film formation at room temperature by gas cluster ion beam oxidation [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1996, 112: 83-85.
 - [32] Park B G, Bokor J, Luftman H S, et al. Ultrashallow junctions for ULSI using As_2 implantation and rapid thermal annealing [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 1992, 13(10): 507-509.
 - [33] Rodder M, Hong Q Z, Nandakumar M, et al. A sub-0.18 μm gate length CMOS technology for high performance (1.5V) and low power (1.0 V) [J]. *International Electron Devices Meeting, Technology Digest*, 1996: 563-566.
 - [34] Lu X M, Shao L, Wang X M, et al. Cluster-ion implantation: an approach to fabricate ultrashallow junctions in silicon [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2002, 20: 992.

[35] Shao L, Lu X M, Wang X M, et al. Retardation of boron diffusion in silicon by defect engineering [J]. Applied Physics Letters, 2001, 78: 2321-3.

[36] Saito S, Kumagai M, Kondo T. Defect reduction by MeV ion implantation for shallow junction formation [J]. Applied Physics Letters, 1993, 63(2): 197-199.

[37] Saito S, Hamada K, Mineji A. Evaluation and control of defects, formed by keV-MeV implantation [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1996, 120(1/2/3/4): 37-42.

[38] Goldberg R D, Armour D G, Van Den Berg J A, et al. Production and use of ultralow energy ion beams [J]. Review of Scientific Instruments, 2000, 71: 1032.

[39] Fu D J, Lei Y Y, Li J C, et al. Doping and photoelectric properties of C₆₀ films prepared by ionized cluster beam deposition [J]. Applied Physics A, 1998, 67(4): 441-445.

[40] Zhang Z D, Wang Z S, Wang S X, et al. Ultrathin carbon films prepared by negative cluster-beam technology [J]. Chinese Physics Letters, 2012, 29: 078101.

[41] Wang Z S, Zhang R, Zhang Z D, et al. Raman spectroscopy of few-layer graphene prepared by C₂-C₆ cluster ion implantation [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2013, 307: 40-42.

[42] Andersen H H, Bay H L. Nonlinear effects in heavy ion sputtering [J]. Journal of Applied Physics, 1974, 45(2): 953-954.

[43] Zhang R, Zhang Z D, Wang Z S, et al. Nonlinear damage effect in graphene synthesis by C-cluster ion implantation [J]. Applied Physics Letters, 2012, 101: 011905.

[44] Liu J R, Wang X M, Shao L, et al. Non-linear effect on radiation damage of silicon by cluster ion bombardment [J]. Nuclear Instruments and Methods B, 2002, 190: 787-791.

[45] Zhang Z D, Wang Z S, Zhang R, et al. Improvement of graphene quality synthesized by cluster ion implantation [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2013, 307: 260-264.

作者地址: 湖北省武汉市武昌区八一路 299 号 430072
武汉大学物理科学与技术学院
Tel: (027) 6875 3587(付德君)
E-mail: djfu@whu.edu.cn

(责任编辑: 黄艳斐)

• 本刊讯 •

《中国表面工程》2014 年第四届编委会在武汉召开

2014 年 10 月 29 日晚,《中国表面工程》第四届编委会在武汉召开。中科院上海硅酸盐研究所丁传贤院士、广州有色金属研究院周克崧院士等 12 位编委以及 6 位编委代表参加了此次会议。会议特邀中国机械工程学会梅熠处长参加,由编委会副主任委员、中科院兰化所陈建敏教授主持,编辑部常务副主编张伟教授,副主编谭俊教授以及编辑部全体人员参加了会议。

张伟教授首先向编委们汇报了编辑部近 3 年来的工作情况,介绍了期刊已取得的成绩和面临的主要困难,并汇报了编辑部下一步的工作重点。针对期刊的具体情况,编委们积极建言,在充分肯定期刊进步的同时,就期刊的下一步发展提出了诚恳地建议:①充分发挥编委指导办刊的作用;在撰稿、审稿和荐稿等方面给予支持。②把握好“工程类学术期刊”的定位,提高文章的先进性和创新性,使期刊能够更具研究指导性,更好地为作者和读者服务。③跟踪热点,制定年度期刊出版计划,进行主题组稿和约稿。④加强英文摘要的审稿工作,在文章内容和图表数据的准确性方面要进行严格把关。⑤加大期刊宣传力度,提高期刊影响力。

最后由陈建敏教授代表《中国表面工程》编辑部向各位编委致谢。相信在各位编委的指导与帮助下,《中国表面工程》期刊将会越办越好。

(本刊编辑部 供稿)