

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе
Сибирского отделения Российской академии наук
(ИТ СО РАН)

Николаев Иван Владимирович

Злик

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД
об основных результатах подготовленной научно-квалификационной работы
(диссертации)

«Модификация поверхности оптических материалов ионно-кластерным пучком аргона»

Направление подготовки:
01.06.01 – Математика и механика

Специальность подготовки: 01.02.05 – механика жидкости, газа и плазмы.

Научные руководители
к.ф.-м.н. Коробейщиков Н.Г.
д.ф.-м.н., академик РАН,
Ребров А.К.

Новосибирск 2020

Актуальность темы. Результаты, полученные в последние годы, показали, что обработка поверхности различных материалов газофазным ускоренным ионно-кластерным пучком (gas cluster-ion beam, GCIB) является перспективным способом модификации и диагностики поверхности [1–3]. За счёт изменения не только полной кинетической энергии кластера, но и его размера, можно сформировать интенсивный поток частиц с очень малой энергией, приходящийся на один атом в кластере (единицы электрон-вольт), сравнимой с энергией связи частиц на поверхности. Из-за наличия кулоновского расталкивания ионов-мономеров сформировать интенсивный мономерный ионный пучок с такой малой энергией частиц невозможно.

Принципиальным отличием взаимодействия кластерных ионов с твердым телом от облучения пучком ионов-мономеров является коллективное практически одновременное взаимодействие большого количества низкоэнергетичных атомов кластера с примерно таким же количеством частиц мишени в малой приповерхностной области. Это сопровождается высоким локальным энерговыделением и приводит к распылению атомов мишени преимущественно вдоль поверхности мишени, в отличие от традиционного ионного пучка мономеров, который имеет сферическую индикатрису рассеяния атомов мишени [4]. Это позволяет получать сверхгладкие поверхности с малым повреждением (единицы нм) структуры обрабатываемого материала даже сверхтвердых материалов, таких как поликристаллический алмаз и карбид кремния. Ионно-кластерные пучки уже эффективно применяются для сглаживания и травления поверхностей различных материалов, SIMS- и XPS-профилирования органических материалов [5, 6].

В современной оптике используют большое количество разнообразных оптических материалов, которые по строению можно разделить на две большие группы: кристаллические и аморфные. Плавленный кварц является одним из наиболее популярных аморфных материалов, широко используемый при изготовлении оптических элементов для различных областей применения. При изготовлении элементов рентгеновской многослойной оптики и

коротковолновой оптики дифракционного качества необходимо контролировать шероховатость и большое внимание уделяется латеральной части микронеровностей с поперечным размером 0,01–1 мкм. Было показано, что полировка поверхности плавленого кварца с использованием низкоэнергетичного ионного пучка не позволяет получить поверхности с необходимыми параметрами [7]. Среди кристаллических оптических материалов на сегодняшний день большое внимание уделяется нелинейно-оптических монокристаллическим материалам. Благодаря уникальным оптическим и физико-механическим свойствам таких материалов, приборы на их основе способны модулировать лазерное излучение, преобразовывать его частоту (длину волны), менять направление распространения [8].

Сегодня наноструктуризация функциональных поверхностей признана полноправным инструментом управления свойствами различных материалов. Доказано, что структуры наноразмерных топографических элементов придают поверхности уникальную анизотропию свойств, включая смачивание, адгезию, термическую и/или электрическую проводимость, оптическую активность, способность направлять рост клеток и др. Одним из перспективных способов наноструктурирования без использования маски являются самоорганизующиеся структуры, формирующиеся при бомбардировке поверхности ионным пучком при наклонных углах падения. Обработка традиционными ионами-мономерами проводится при энергиях частиц 1 кэВ и выше, что неизбежно приводит к значительному повреждению структуры мишени. Механизм формирования наноструктур в таких условиях хорошо описывается полуэмпирическими моделями Bradley-Harper, Carter-Vishnyakov и др. [9, 10]. В случае кластерных ионов, состоящих из сотен или тысяч низкоэнергетичных атомов, эффекты существенно отличаются от эффектов для мономерных пучков, поэтому не могут быть описаны указанными моделями. Публикации по использованию кластерных ионов для формирования наноструктур немногочисленны, а для нелинейно-оптических кристаллов – отсутствуют.

Считается, что в результате технологической обработки материала на поверхности готовых оптических элементов неизбежно формируется приповерхностный поврежденный слой (subsurface damage, SSD) [11], который является областью повышенной концентрации структурных несовершенств материала, как в виде механических дефектов, так и в виде примесных химических загрязнений. Этот слой чаще всего является основным ограничивающим фактором для ключевых характеристик оптических приборов. Для максимального уменьшения приповерхностного повреждения материалы обрабатываются в несколько этапов с постепенным снижением степени воздействия (размера абразива, прикладываемой силы и т.д.), но при этом всё равно возникает деформация и/или механическое разрушение поверхности при воздействии на нее микрочастиц полировального вещества [12]. Считается, что именно эти дефекты являются причиной того, что порог поверхностного лазерного повреждения существенно (почти на порядок) ниже объёмного значения [13].

В связи со всем вышеизложенным, апробация метода обработки поверхности оптических материалов с использованием газоструйного ионно-кластерного пучка аргона для получения сверхгладких поверхностей и формирования наноструктур является актуальным. Очевидно, для оптимизации эффективности процессов, важно понимать механизм распыления в различных условиях, в том числе при различных параметрах кластеров и режимах обработки.

Целью настоящей работы является установление закономерностей воздействия ускоренных газоструйных ионно-кластерных пучков аргона на морфологию поверхности аморфных и монокристаллических оптических материалов.

Для достижения данной цели поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Обработать поверхности оптических материалов в различных режимах: средний размер кластерных ионов $N_{mean}=180-1000$ атомов/кластер,

кинетическая энергия $E=5-22$ кэВ, угол падения $0-80^\circ$, дозах облучения от 10^{13} до 10^{17} кластер.ионов/см².

2. Проанализировать морфологию поверхности оптических материалов до и после обработки ионно-кластерным пучком аргона на различных размерах областей сканирования атомно-силового микроскопа (2×2 , 10×10 , 40×40 , 128×128 мкм²) с использованием функции спектральной плотности мощности шероховатости.

3. Определить коэффициенты распыления и скорости травления оптических материалов при нормальном и наклонном падении несепарированного по размерам ионно-кластерного пучка аргона.

4. Исследовать особенности формирования и характеристики самоупорядоченных наноструктур при различных условиях обработки.

Объектом исследования являются оптические материалы, в частности: плавленый кварц, оптическое стекло и нелинейные монокристаллы: КТР (KTiOPO_4 , калий титанил фосфат), LBO (LiB_3O_5 , триборат лития), ВВО ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, бета-борат бария). Эти монокристаллы обладают превосходными оптическими характеристиками, благодаря чему являются наиболее широко используемыми для различных приложений: для преобразования частоты излучения мощных лазеров, электрооптической модуляции и параметрической генерации излучения видимого и инфракрасного диапазонов, создания элементов интегральной оптики и др.

Предметом исследования является воздействие ускоренных газоструйных ионно-кластерных пучков на морфологию поверхности аморфных и монокристаллических оптических материалов.

Научная новизна:

1. Доказано, что коэффициенты распыления поверхности оптических материалов несепарированным по размерам ионно-кластерным пучком аргона при нормальном и наклонном падении обобщаются в виде нелинейной зависимости удельного коэффициента распыления Y/N от удельной энергии E/N , приходящейся на один атом в кластере. Продемонстрировано, что

коэффициенты распыления для сепарированных и несепарированных ионно-кластерных пучков аналогичны при использовании эффективного среднего размера кластеров.

2. Установлено, что, комбинируя различные режимы обработки, можно обеспечить эффективное сглаживание поверхности оптических материалов в широком диапазоне пространственных частот шероховатости ($0.2-100 \text{ мкм}^{-1}$), т.е. с латеральными размерами неровностей 5 мкм и менее.

3. Обнаружен эффект аномального распыления кластерами поверхности гигроскопичных монокристаллов LBO и ВВО, приводящий к формированию кратеров с диаметром до 500 нм, что почти на два порядка больше диаметра обычных ударных кратеров. Указанные кратеры формируются только при больших ионных дозах в режимах с высокой ($E/N \sim 100$ эВ/атом Ar) и низкой ($E/N \sim 10$) удельной энергиях кластерных ионов. Предложен механизм, описывающий аномальное распыление.

4. Экспериментально показано, что максимальная эффективность формирования периодических наноструктур достигается при малых удельных энергиях кластерных ионов $E/N \sim 10$ эВ/атом Ar, что объясняется малым распылением и интенсивным перемещением материала в приповерхностном слое мишени. Подтверждено, что характеристики формируемых наноструктур (амплитуда и период) могут регулироваться не только углом падения и ионной дозой, но и массовой дозой облучения и удельной энергией кластеров.

5. Доказано, что угловая зависимость коэффициента отражения плоскополяризованной волны вблизи угла Брюстера может использоваться для оперативного контроля приповерхностного поврежденного слоя в оптических материалах.

Методы и методология исследования

Формирование ионно-кластерного пучка и обработка поверхности оптических материалов выполнялись с помощью специализированного стенда КЛИУС Отдела прикладной физики физического факультета Новосибирского

государственного университета. Общий вид стенда КЛИУС приведен на рисунке 1.



Рис. 1. Общий вид стенда КЛИУС: а – со стороны монтажного люка, б – со стороны высоковольтных вводов.

Для исследования морфологии поверхности образцов до и после обработки использовался атомно-силовой микроскоп Ntegra Prima – HD HT-МДТ, с помощью которого были получены изображения поверхности образцов и параметры шероховатости. Основные результаты были получены при сканировании контактным методом с числом точек 1024×1024 .

Также предложена оригинальная методика, которая позволяет максимально точно и корректно измерять коэффициент отражения лазерного излучения от поверхностей оптически прозрачных диэлектриков вблизи угла Брюстера для данного материала. Согласно способу, описанному в патенте на изобретение № 2703830 от 29.03.2019г, полученные таким образом зависимости позволяют оперативно и неразрушающее контролировать качество поверхностей любых (как аморфных, так и кристаллических) оптических материалов [14]. Способ основан на интерференции на приповерхностном поврежденном слое монохроматического излучения, падающего на контролируемую поверхность. Качество поверхности определяется путем сопоставления характеристик (минимального угла и минимума абсолютной величины) угловой зависимости коэффициента отражения, измеренного на

контролируемой поверхности и поверхности эталона или расчетной зависимости для идеальной поверхности. Принципиальная схема приведена на рисунке 2.

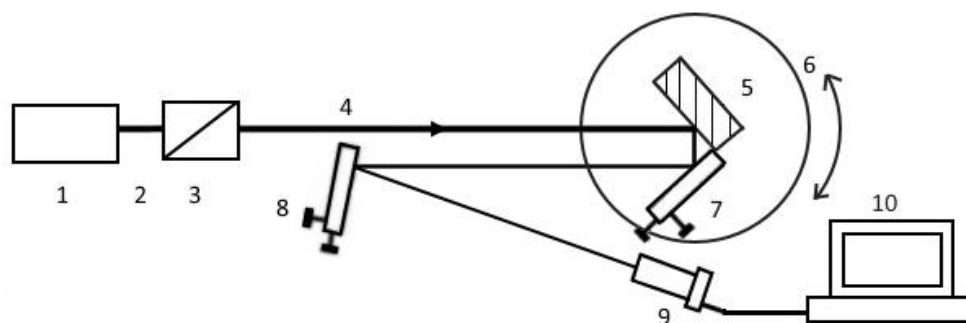


Рис. 2. Принципиальная схема измерений: 1 – лазер, 2 – исходный луч, 3 – поляризатор, 4 – плоскополяризованный луч (р-поляризация), 5 – контролируемый образец, 6 – гониометр, 7, 8 – зеркала, 9 – фотоприёмник с диафрагмой, 10 – компьютер.

Теоретическая и практическая значимость

Полученные фундаментальные знания о механизмах сглаживания, распыления и формирования самоупорядоченных наноструктур позволяют более подробно и точно описать изучаемые процессы, благодаря вариации широкого спектра условий обработки: угла падения, дозы облучения и различных параметров кластерных ионов. Полученные результаты демонстрируют как качественные (АСМ-изображения), так и количественные (амплитудные и спектральные параметры шероховатости, глубина травления) изменения морфологии поверхности. Получены обобщающие данные, позволяющие сравнивать коэффициенты распыления сепарированных и несепарированных ионно-кластерных пучков. Благодаря результатам по формированию самоупорядоченных наноструктур на поверхности монокристаллов КТР, можно подбирать оптимальные режимы обработки, чтобы получить наноструктуры с определёнными параметрами (амплитудой и периода). Предложена методика оценки качества поверхности оптических материалов с помощью зависимости коэффициента отражения R_p , на примере образцов плавленого кварца.

Результаты востребованы в производстве приборов и устройств управления лазерным излучением, т.к. являются основой для создания новой технологии суперфинишной обработки нелинейных монокристаллов, позволяющей существенно улучшить рабочие характеристики выпускаемого оборудования.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментального исследования влияния режимов обработки на топографию поверхности оптических материалов при нормальном падении ионно-кластерного пучка аргона.

2. Обобщённые зависимости коэффициентов распыления оптических материалов от удельной кинетической энергии кластеров при нормальном и наклонном падении ионно-кластерного пучка.

3. Результаты исследования процесса формирования самоупорядоченных наноструктур на поверхности монокристалла КТР при наклонном падении ионно-кластерного пучка аргона.

4. Результаты аномального распыления поверхности гигроскопичных боратных монокристаллов кластерными ионами аргона.

5. Способ оценки качества поверхности оптических материалов с различной степенью повреждения приповерхностного слоя.

Достоверность результатов обеспечивается: использованием современных измерительных методик, анализом погрешностей измерений, сравнением с экспериментальными и теоретическими результатами других исследователей, проведением тестовых и калибровочных измерений, воспроизводимостью результатов.

Личный вклад автора состоял в постановке и проведении серии экспериментов в составе научного коллектива, самостоятельной обработке экспериментальных данных, анализе и интерпретации результатов, а также подготовке докладов и тезисов для конференций и написании статей для публикации в рецензируемых журналах.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Russia-Japan conference “Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures – 2016” (October 30 – November 3, 2016, Novosibirsk, Russia); 7-й международной научно-технической конференции «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (24-28 апреля 2017 г., Омск, Россия); всероссийской конференции с международным участием «Физика низкотемпературной плазмы» (5-9 июня 2017 г., Казань, Россия); XXIV научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника» (16-23 сентября 2017 г., Судак, Россия); Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодых учёных «XXXIV Сибирский теплофизический семинар», посвящённый 85-летию академика А.К. Реброва (27-30 августа 2018 г., Новосибирск, Россия); 6th International Congress “Energy Fluxes and Radiation Effects” (September 16-22, 2018, Tomsk, Russia); 24th International Conference on Ion-Surface Interactions (ISI-2019, August 19-23, Moscow, Russia); Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодых учёных «XXXV Сибирский теплофизический семинар», посвящённый 75-летию Заслуженного деятеля науки РФ В.И. Терехова (27-29 августа 2019 г., Новосибирск, Россия).

Публикации. Список публикаций по теме включает 17 работ, в том числе 9 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК для представления основных результатов диссертации, 1 патент, 7 материалов и тезисов конференций.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

На рисунке 3 показана общая схема формирования ионно-кластерного пучка, начиная от образования нейтральных кластеров при сверхзвуковом истечении с последующей их эффективной ионизацией, формированием ускоренного ионно-кластерного пучка, и заканчивая транспортировкой кластерных ионов к поверхности мишени.



Рис. 3. Общая схема формирования ионно-кластерного пучка.

Особенности формирования ионно-кластерного пучка выходят за рамки данной работы, но основные характеристики кластерных пучков будут представлены в результатах данной работы.

Коэффициенты распыления и скорости травления поверхности SiO_2 ионно-кластерным пучком аргона. Коэффициенты распыления определялись путем измерения глубины травления однородных тонких аморфных пленок SiO_2 . Распыление SiO_2 проводилось с использованием кластерных ионов Ar путем изменения среднего размера кластера (от 200 до 1000 атомов/кластер) и энергии кластера (от 5 до 23 кэВ) при нормальном и наклонном (45°) углах падения кластерных ионов к образцу. Использовались два образца с пленками SiO_2 толщиной 400 и 70 нм, полученными термическим окислением кремниевой пластины при $T=1150^\circ\text{C}$ со временем окисления $t = 20$ и 3,5 мин, соответственно. Толщины пленок до и после облучения измерялась с помощью лазерного эллипсометра Scan-150 (ИФП СО РАН, г. Новосибирск) на длине волны $\lambda=0,6328$ мкм (He-Ne-лазер). Для расчетов толщины использовалась модель отражения (воздух)–(изотропный однородный прозрачный слой SiO_2)–(Si-подложка) [15, 16]. Доза облучения кластерными ионами была в диапазоне $1,5 \times 10^{15} - 9 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

На рисунке 4 обобщены результаты, полученные в рамках данной работы, и литературные данные по распылению поверхности SiO_2 кластерными и атомарными ионами. Как видно, коэффициенты распыления для сепарированных (из литературных источников) и несепарированных ионно-

кластерных пучков имеют аналогичную тенденцию и обобщаются нелинейной зависимостью Y/N от E/N :

$$\frac{Y}{N} = k \frac{(E/(AN))^q}{1 + (E/(AN))^{q-1}}$$

где k , A , q – эмпирические коэффициенты – для SiO_2 указаны в Таблице 1.

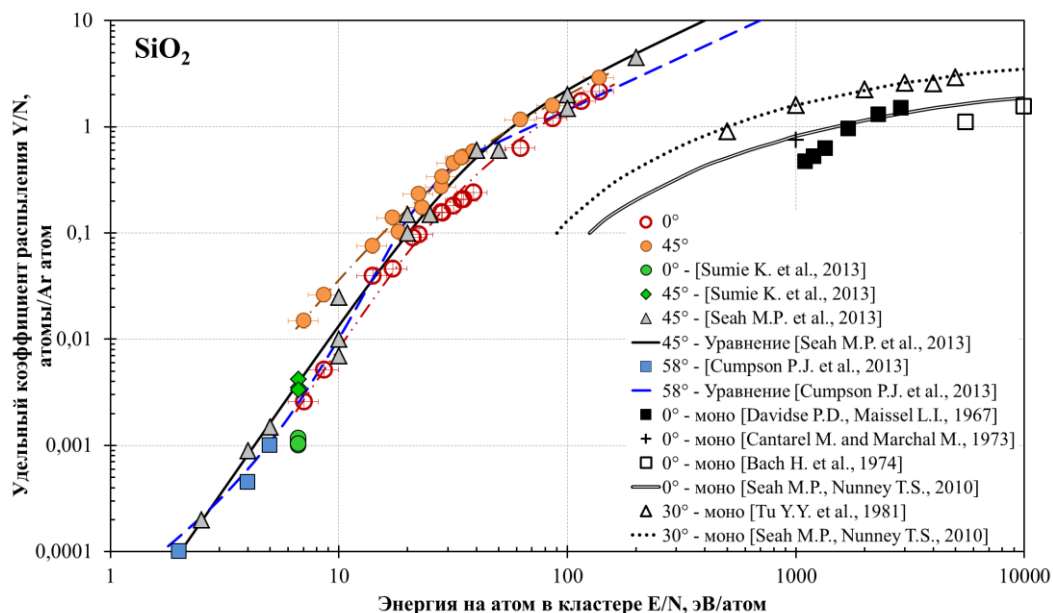


Рис. 4. Зависимость удельного коэффициента распыления SiO_2 от энергии атома в кластере.

Таблица 1 – Эмпирические коэффициенты для SiO_2

Эмпирические коэффициенты		k	A	q
Сепарированный	45° [17]	1	39,5	3,1
Несепарированный кластерный пучок	45°	0,6	27	2,65
	0°		37	3,24

Видно, что с увеличением энергии, приходящейся на 1 атом в кластере, E/N разница значений коэффициентов для нормального и наклонного углов падений уменьшается. При удельной кинетической энергии кластеров около 100 эВ и выше коэффициент распыления Y/N имеет тенденцию к линейной зависимости от E/N , и его значение слабо зависит от угла падения кластеров на поверхности SiO_2 [18].

Т.к. скорость травления является важным параметром при обработке материалов для оценки технологической эффективности конкретного метода, была исследована зависимость скорости травления SiO_2 от удельной энергии кластерных ионов E/N . Плотность ионного тока варьировалась в зависимости от режима обработки, т.к. пучки различных размеров кластеров фокусируются по-разному. Поэтому для корректного сравнения скоростей травления в разных режимах они пересчитывались для одинаковой плотности тока $j = 1 \text{ мкА/см}^2$. Как видно из рисунка 5, энергия на атом в кластере в наших условиях изменяется в диапазоне от 5 до 130 эВ/атом. Скорость травления изменяется также нелинейно и увеличивается на 2 порядка при изменении энергии на атом Ar в 26 раз [19].

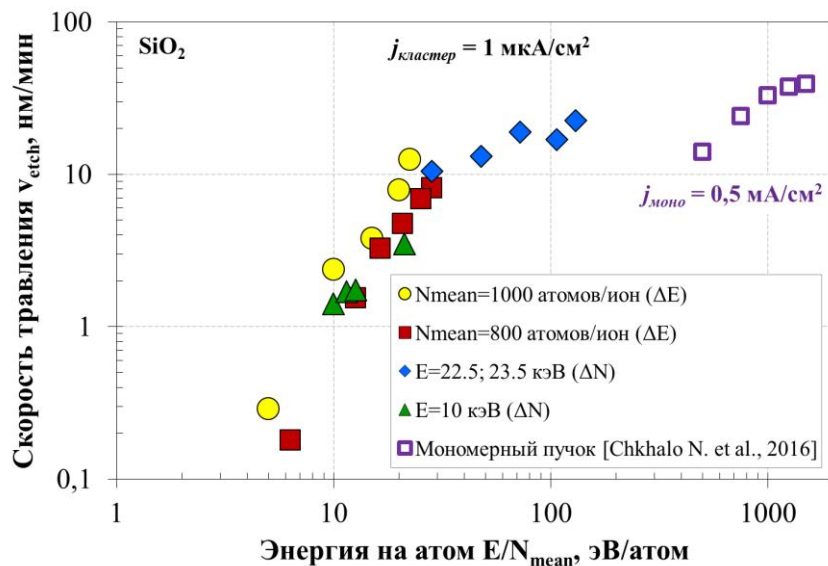


Рис. 5. Зависимость скорости травления от удельной энергии кластера.

Необходимо отметить, что ионно-кластерный пучок обладает такими же коэффициентами распыления и скоростями травления, как атомарный ионный, при меньшей удельной энергии, что, очевидно, приводит к меньшему повреждению поверхности, эффективному травлению и, в тоже время, сопровождается меньшим накоплением заряда (из-за меньшей плотности тока кластерного пучка) на поверхности диэлектриков, к которым относятся многие оптические материалы.

Сглаживание поверхности оптических материалов. Полученные в рамках данной работы результаты доказывают эффективность сглаживания ионно-кластерным пучком поверхности как аморфных (оптическое стекло [20], плавленый кварц [19, 21]), так и монокристаллических оптических материалов (LBO, ВВО, КТР) [22].

Наиболее наглядным примером сглаживания ионно-кластерным пучком аргона является обработка монокристалла КТР при низкоэнергетичном режиме со следующими параметрами: средний размер кластеров $N_{mean}=800$ атомов/кластер, кинетическая энергия кластеров $E=10$ кэВ. На рисунке 6 видно, что шероховатость заметно уменьшилась, особенно на области сканирования 2×2 мкм². Максимальная высота неровностей R_z составляет всего $\approx 0,9$ нм.

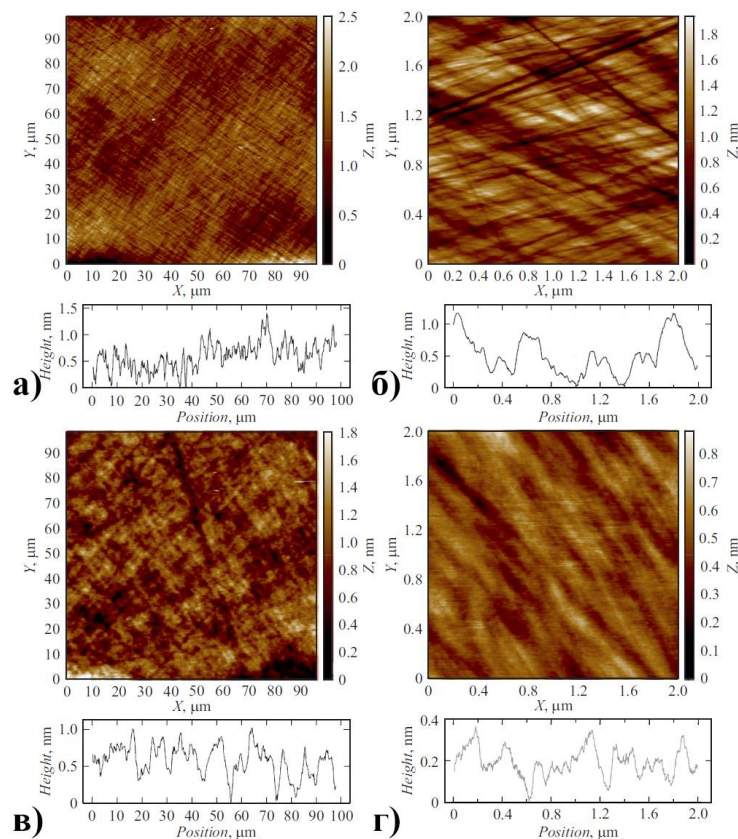


Рис. 6. АСМ-изображения поверхности монокристалла КТР для областей сканирования 100×100 и 2×2 мкм²: а, б — до обработки; в, г — после обработки.

В Таблице 2 приведены усреднённые значения шероховатости до и после обработки кластерными ионами.

Таблица 2 – Шероховатость поверхности монокристаллов КТР до и после обработки ионно-кластерным пучком аргона

Размеры области сканирования	До обработки		После обработки	
	R_q , нм	σ_{eff} , нм	R_q , нм	σ_{eff} , нм
100x100 мкм ²	0,28	0,28	0,25	0,24
40x40 мкм ²	0,26	0,30	0,25	0,22
2x2 мкм ²	0,28	0,27	0,12	0,10

На рисунке 7 продемонстрированы функции спектральной плотности мощности шероховатости исходной поверхности монокристаллов КТР и после обработки кластерами. Видно, что в результате обработки шероховатость значительно понизилась как в среднечастотном ($\nu=0.2-1$ мкм⁻¹), так и в высокочастотном ($\nu=1-100$ мкм⁻¹) диапазонах шероховатости [22].

В результате обработки в низкоэнергетичном режиме как монокристалла КТР, так и плавленого кварца [21] и монокристаллов LBO и ВВО, кластерами аргона эффективно сглаживаются неровности с характерными размерами 5 мкм и меньше ($\nu > 0.2$ мкм⁻¹), что особенно актуально для оптических материалов.

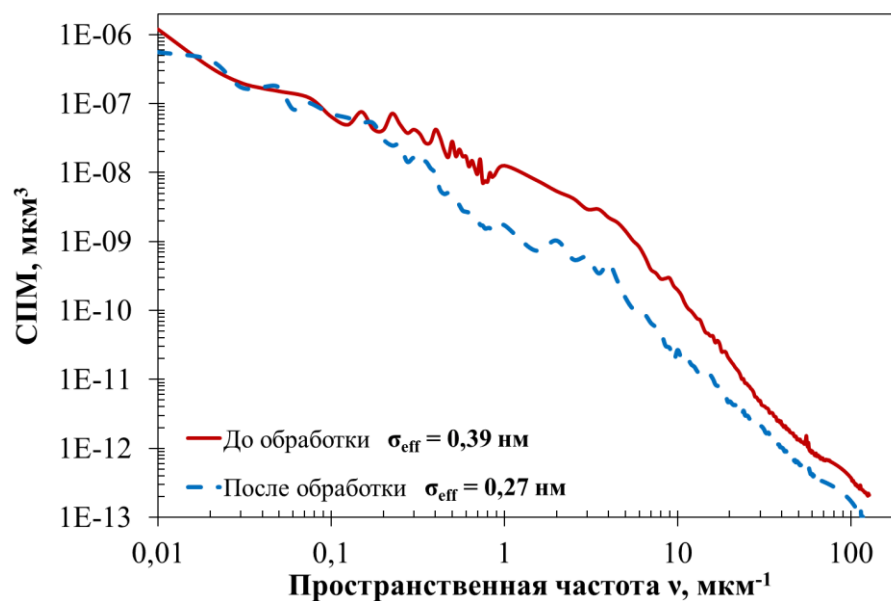


Рис. 7. СПМ-функции шероховатости исходной поверхности монокристаллов КТР до и после обработки кластерами на различных масштабах сканирования.

Также было установлено, что после высокоэнергетичного режима шероховатость монокристаллов LBO и ВВО снижается ($E/N_{mean}=110$ эВ/атом Ar) в диапазоне пространственных частот шероховатости $\nu = 0.05-0.3$ мкм⁻¹.

Аномальное распыление гигроскопичных нелинейных монокристаллов LBO и ВВО. Образцы LBO и ВВО были предварительно обработаны методом химико-механической полировки с помощью абразивной суспензии на водной основе. Данный метод широко применяется как конечный этап обработки поверхности оптических материалов.

Образцы LBO были обработаны кластерными ионами при двух различных режимах: низкоэнергетичном ($N_{mean}=1000$ атомы/кластер и энергия кластеров 10 кэВ) и высокоэнергетичном ($N_{mean}=200$ атомы/кластер и энергия кластеров 22 кэВ), в обоих случаях на поверхности формируются кратеры диаметром, превышающим диаметр обычных ударных кратеров кластеров на порядок и более, но почти такой же глубины.

На рисунке 8 представлены АСМ-изображения поверхности монокристалла LBO в масштабах 40×40 и 10×10 мкм², на которых наглядно показаны формируемые кратеры.

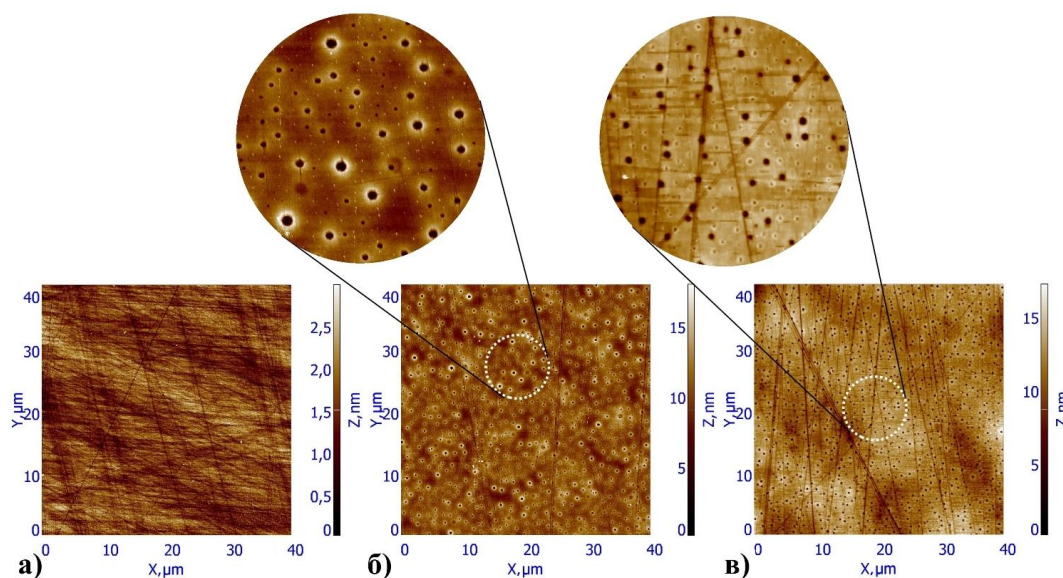


Рис. 8. 2D АСМ-изображения шероховатости поверхности монокристалла LBO до и после обработки дозой облучения $\Phi = 7,5 \times 10^{14}$ класт.ионов Ar/см² с различной удельной энергией кластеров: а) исходная поверхность, б) 110 эВ/атом Ar, в) 10 эВ/атом Ar.

Для выявления индивидуальной формы кратера были проведены АСМ-измерения в масштабе 2×2 мкм². На рисунке 9 представлены поперечные сечения кратеров на поверхности монокристалла LBO после обработки при различных режимах. Средние диаметры больших кратеров составили 260 и 290 нм при высоко- и низкоэнергетичном режимах, соответственно. Маленькие кратеры, характерные для второго режима обработки, окружены бугорками и имеют средний диаметр 70 нм. Глубина как больших, так и малых кратеров не превышает 10 нм в обоих режимах. Таким образом, найденные кратеры имеют форму усеченного конуса с отношением диаметра к высоте от 20 до 50.

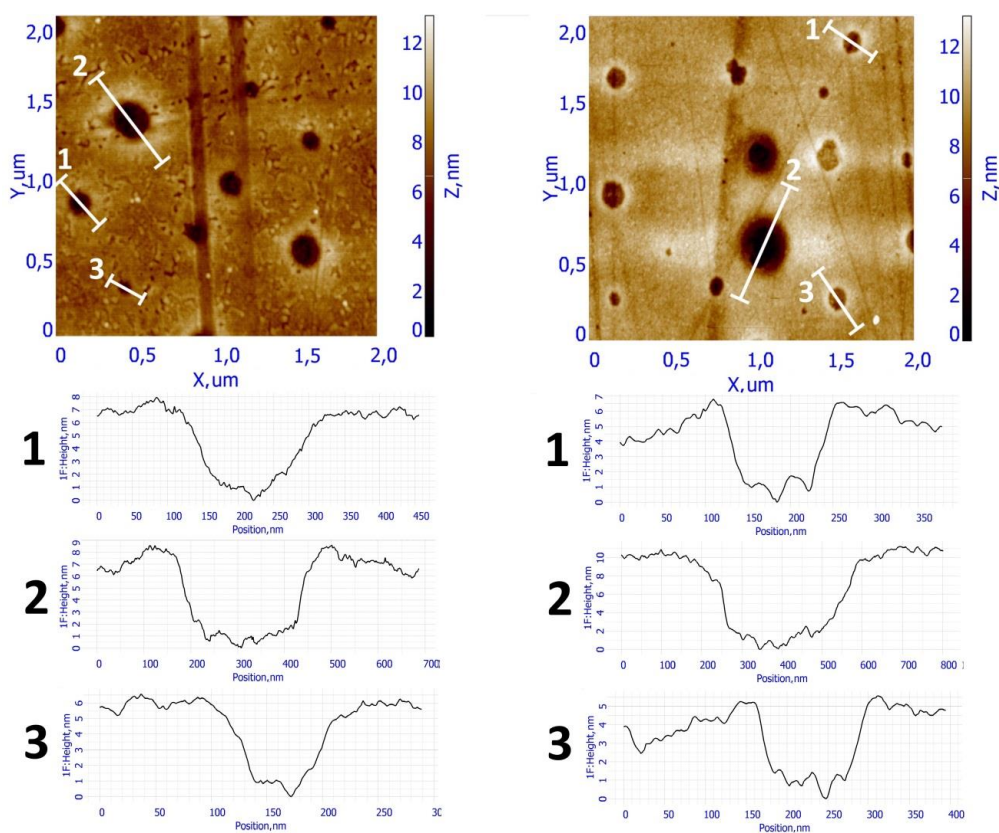


Рис. 9. Поперечное сечение кратеров при высоко- (слева) и низкоэнергетичном (справа) режимах обработки.

Как видно на рисунке 10, на поверхности монокристаллов ВВО после обработки в режиме высоких удельных энергий также присутствуют кратеры, но менее ярко выраженные, чем на LBO. Максимальная высота неровностей R_t на исходной поверхности составляет 5 нм, а на обработанной – 7 нм, за исключением крупных редких царапин, глубина которых достигает ≈ 20 нм.

Глубина кратеров не превышает 4 нм. В таблице 3 показаны параметры экспериментов, скорости травления и коэффициенты распыления для обоих режимом обработки ВВО.

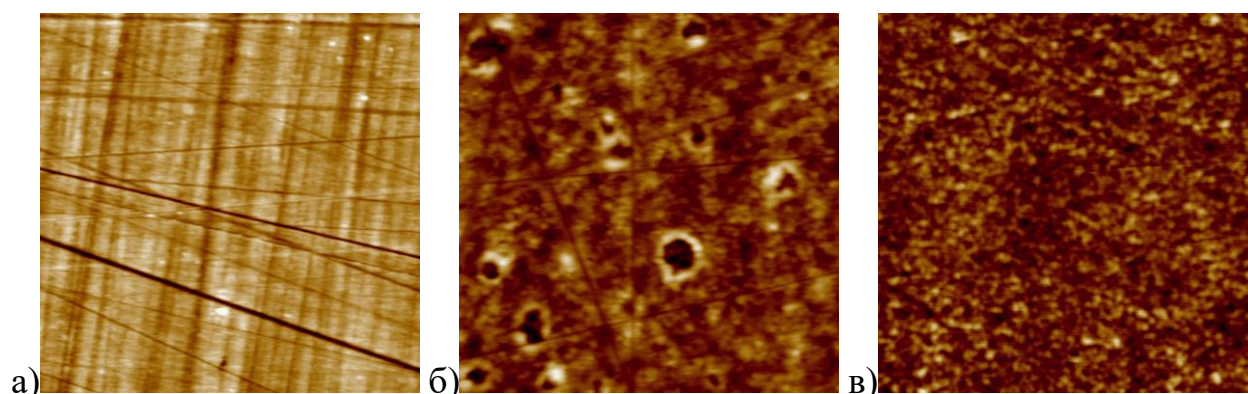


Рис. 10. 2D АСМ-изображения поверхности образца ВВО для масштаба 2x2 мкм²: а) исходной, б) после высокоэнергетического режима, в) после низкоэнергетического режима.

Таблица 3 – Параметры и результатов экспериментов для ВВО

P_0 , кПа	E , кэВ	t , мин	Φ/S , ионы/см ²	$\langle v \rangle_{\text{эксп}}$, нм/мин	$\langle v \rangle_1$, нм/мин при $\langle j \rangle = 1$ мкА/см ²	E/N , эВ/атом Ar	Y/N , атомы/атом Ar
100	22	35	$1,7 \times 10^{15}$	1,8	13,6	105	1,3
300	10	60	$1,9 \times 10^{16}$	1,5	1,7	12,5	0,042

Учитывая различные материалы и режимы обработки, было предположено, что причиной появления кратеров является особенности первоначальной химико-механической полировки с использованием абразивной суспензии на водной основе. Далее были подготовлены специальные образцы, которые предварительно механически полировались суспензией на безводной основе. Наиболее эффективным режимом обработки для таких образцов оказался комбинационный режим (сначала обработка с $E/N_{\text{mean}} = 110$, затем 12,5 эВ/атом Ar), результатом которого стало не только отсутствие кратеров, но и значительное сглаживание исходных борозд на малых масштаба. Для наглядности на рисунке 11 продемонстрированы различные масштабы.

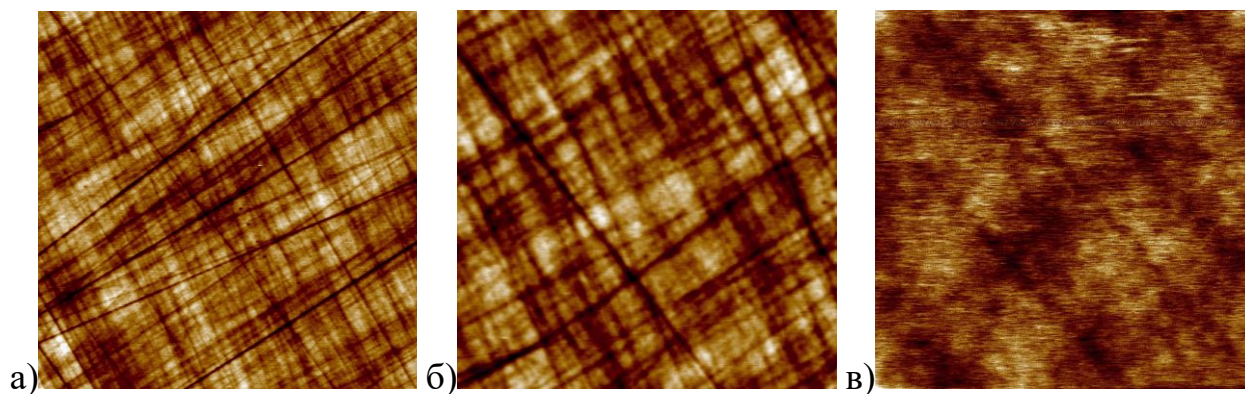


Рис. 11. 2D АСМ-изображения поверхности образца после обработки комбинированным режимом: а) 100x100, б) 40x40, в) 2x2 мкм².

В таблице 4 показаны параметры экспериментов, скорости травления и коэффициенты распыления для LBO.

Таблица 4 – Параметры и результаты экспериментов для LBO

P_0 , кПа	E , кэВ	t , мин	Φ/S , ионы/см ²	$\langle v \rangle_{\text{эксп}}$, нм/мин	$\langle v \rangle_1$, нм/мин при $\langle j \rangle = 1$ мкА/см ²	E/N , эВ/атом Ar	Y/N , атомы/атом Ar
100	22	40	2×10^{15}	2,2	16	110	2,3
300	10	45	$1,1 \times 10^{16}$	0,8	1,7	12,5	0,044

Как видно из результатов, предварительная химико-механическая полировка на безводной основе позволяет избежать формирования кратеров после обработки ионно-кластерным пучком. Монокристаллы LBO и ВВО гигроскопичны, т.е. способны поглощать влагу. Предполагается, что именно на этапе химико-механической полировки на водной основе приповерхностный слой насыщается водой. В нормальных условиях в кристаллах LBO поглощенные молекулы воды нестабильны и склонны диссоциировать на Н- и ОН-группы [23]. Локальное высокое энерговыделение при столкновении кластера с поверхностью приводит к генерации ударных волн в твердом теле [24, 25], распространение которых способствуют активной диссоциации поглощенных молекул воды в приповерхностном слое, что, в свою очередь,

приводит к деформации кристаллической решетки и, наконец, к аномальному локальному распылению поверхности.

Формирование самоупорядоченных наноструктур на поверхности монокристалла КТР при наклонном падении кластерных ионов. Известно, что самоупорядоченные наноструктуры наиболее эффективно формируются на поверхности различных материалов при величине угла падения мономерных и кластерных ионов около 60° [26, 27]. С учётом этого факта был проведён комплекс экспериментов по формированию наноструктур в различных режимах с вариацией основных параметров:

1. при различных углах падения кластерных ионов и фиксированных удельных энергиях [28];
2. при различной энергии, приходящейся на 1 атом в кластере и фиксированном угле падения кластеров $\alpha \approx 60^\circ$ и ионной дозе облучения;
3. с одинаковой массовой дозой аргона ($\alpha \approx 60^\circ$) при различной энергии и размере кластеров;
4. различными режимами обработки при одинаковой глубине травления и фиксированном угле ($\alpha \approx 60^\circ$);
5. при низкоэнергетичном режиме обработки ($E/N_{mean} = 10$ эВ/атом Ar) с различными дозами кластерных ионов и фиксированном угле ($\alpha \approx 60^\circ$).

Для наглядности влияния различных режимов обработки на формирование наноструктур на рисунке 12 продемонстрированы АСМ-изображения поверхности КТР после обработки. Для проведения экспериментов с различной удельной энергией кластера варьировалась не только энергия кластеров, но и размер кластеров. Эксперименты показали, что размер кластеров тоже влияет на формирование наноструктур. Стоит отметить, что как при малой, так и при большой удельной энергии кластера $E/N_{mean} = 8$ и 110 эВ/атом Ar, формирование периодических наноструктур не наблюдается.

Не считая качественных оценок, также был проведён количественный анализ изменений топографии поверхности КТР с помощью СПМ-функций. На рисунке 13 при удельной энергии кластеров 10 эВ/атом Ar наблюдается ярко

выраженный пик, который характеризует частоту (период) самоупорядоченных наноструктур.

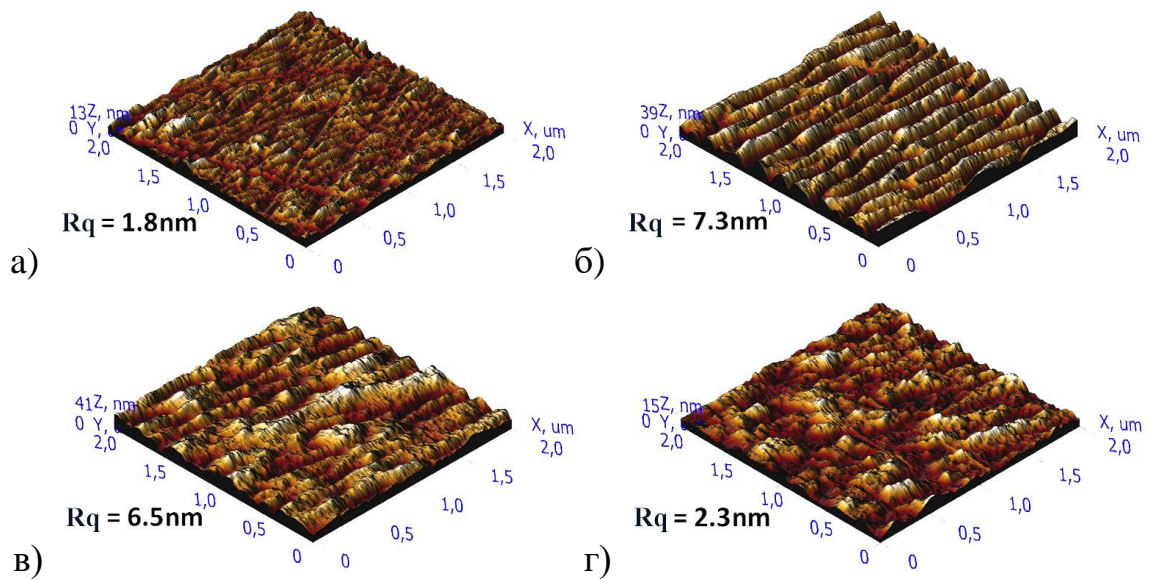


Рис. 12. 3D АСМ-изображения после обработки под углом падения кластерных ионов $\alpha \approx 60^\circ$ и дозой облучения $\Phi \approx 6 \times 10^{15}$ класт.ионов/см² с различной энергией, приходящейся на один атом в кластере E/N_{mean} : а) 8, б) 10, в) 28, г) 110 эВ/атом Ag.

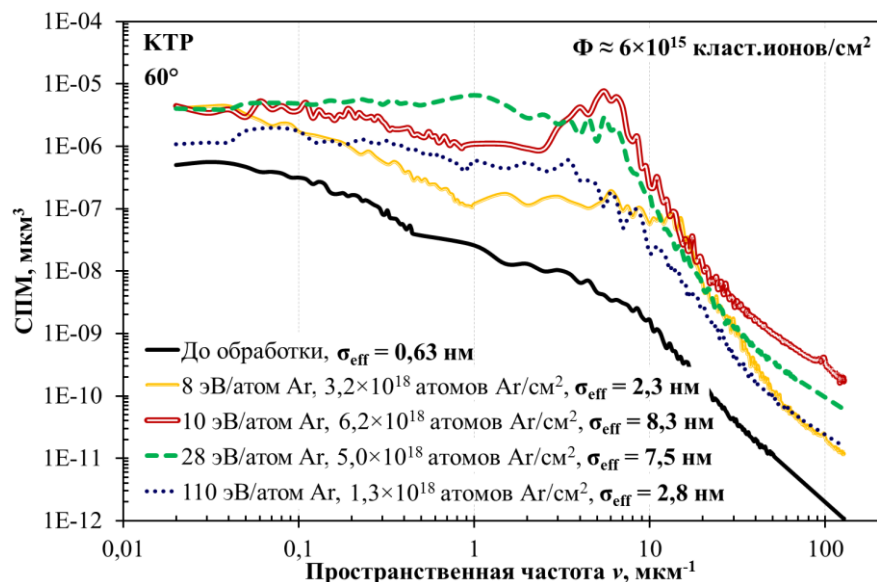


Рис. 13. Функция СПМ поверхности КТР до и после обработки под углом 60° при различной удельной энергии кластеров.

В зависимости от режимов обработки пик у СПМ-функции может быть более пологим – характерен для неровностей с различной частотой (периодом)

в близком диапазоне, либо более крутым – преобладает определённая частота (период) – это характерно для периодических структур на поверхности, также сдвиг и амплитуда пика характеризует смещение частоты и амплитуды наноструктур на поверхности.

На основе проведённых экспериментов сделаны следующие выводы: с помощью угла падения кластеров на поверхность и дозы облучения можно регулировать период и амплитуду формируемых наноструктур; эффективность формирования наноструктур предположительно определяется массовой дозой облучения и энергией, приходящейся на 1 атом в кластере; кластеры большего размера при одинаковых массовых дозах наиболее эффективно формируют наноструктуры; максимальная эффективность формирования наноструктур достигается при удельных энергиях кластерных ионов $E/N \sim 10$ эВ/атом Ag.

Диагностика поврежденного приповерхностного слоя аморфных материалов по коэффициенту отражения вблизи угла Брюстера. Для наглядного примера применения данной диагностики был выбран наиболее распространённый аморфный материал – плавленый кварц. На рисунке 14 приведены зависимости коэффициента отражения от поверхности четырёх образцов плавленого кварца КУ-1, измеренные оригинальным способом, на который получен патент. В качестве источника использовался полупроводниковый лазер с длиной волны излучения $\lambda=0,532$ мкм. Образец №1 (эталон) получен с помощью глубокой химико-механической полировки поверхности. Поверхность образцов №2–4 механически отполирована алмазной суспензией на водной основе с размерами зёрен 1, 3 и 6 мкм, соответственно. Все тестовые образцы демонстрируют зеркальную поверхность [14]. Из литературы известно, что при механической полировке чем больше размеры зёрен абразива, тем больше толщина поврежденного слоя и, соответственно, больше остаточная шероховатость поверхности [29, 30].

Угол Брюстера плавленого кварца $\theta_B=55,6043^\circ$ отмечен на рисунке 14 пунктирной линией. Там же приведена угловая зависимость коэффициента, рассчитанная для случая идеальной поверхности без поврежденного слоя.

Коэффициент отражения немонотонно отдалается от идеальной кривой (как по углу, так и по минимальному значению) в сторону более высоких значений, по сравнению с объёмным, показателя преломления [14].

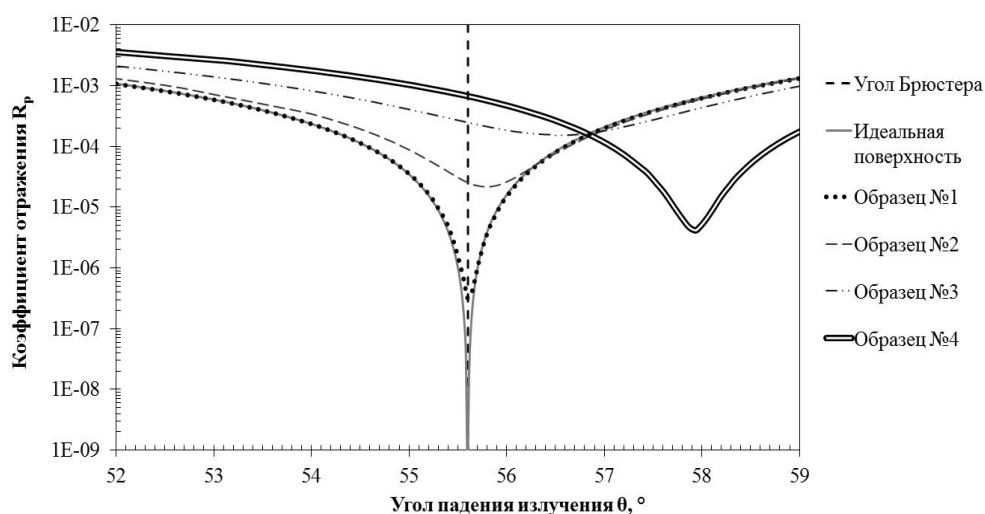


Рис. 14. Зависимости коэффициента отражения от поверхности четырёх образцов плавленного кварца КУ-1 с различной степенью повреждения приповерхностного слоя.

Для данных образцов среднеквадратичная шероховатость поверхности, измеренная с помощью атомно-силового микроскопа на масштабе $40 \times 40 \text{ мкм}^2$, приведена в Таблице 5. Там же приведены значения минимального коэффициента отражения и соответствующего угла $\theta_{\text{мин}}$. Видно, что для эталона (образец №1) минимум кривой коэффициента отражения R_p располагается вблизи идеальной поверхности и имеет конечную величину 4×10^{-7} .

Таблица 5 – Шероховатость и результаты измерений коэффициентов отражения для плавленного кварца КУ-1

№ образца (размер зерна абразива)	идеальная поверхность	1	2 (1 мкм)	3 (3 мкм)	4 (6 мкм)
среднеквадратичная шероховатость, нм	-	0,24	0,35	1,33	3,55
минимальный коэф-т отражения, $R_{p_мин}$	0	4×10^{-7}	2×10^{-5}	2×10^{-4}	4×10^{-6}
угол минимума, $\theta_{\text{мин}}$	$55^\circ 36'$	$55^\circ 38'$	$55^\circ 47'$	$56^\circ 32'$	$57^\circ 56'$

Таким образом, зависимость коэффициента отражения, измеренная вблизи угла Брюстера для конкретного материала, является чувствительным индикатором поврежденного слоя и может использоваться для оперативного неразрушающего контроля качества приповерхностного слоя полированных оптических поверхностей [14].

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Доказано, что коэффициенты распыления поверхности оптических материалов несепарированным по размерам ионно-кластерным пучком аргона при нормальном и наклонном падении обобщаются в виде нелинейной зависимости удельного коэффициента распыления Y/N от удельной энергии E/N , приходящейся на один атом в кластере. Продемонстрировано, что коэффициенты распыления для сепарированных и несепарированных ионно-кластерных пучков аналогичны при использовании эффективного среднего размера кластеров.

2. Установлено, что, комбинируя различные режимы обработки, можно обеспечить эффективное сглаживание поверхности оптических материалов в широком диапазоне пространственных частот шероховатости ($0.2-100 \text{ мкм}^{-1}$), т.е. с латеральными размерами неровностей 5 мкм и менее.

3. Обнаружен эффект аномального распыления кластерами поверхности гигроскопичных монокристаллов LBO и ВВО, приводящий к формированию кратеров с диаметром до 500 нм, что почти на два порядка больше диаметра обычных ударных кратеров. Указанные кратеры формируются только при больших ионных дозах в режимах с высокой ($E/N \sim 100$ эВ/атом Ar) и низкой ($E/N \sim 10$) удельной энергиях кластерных ионов. Предложен механизм, описывающий аномальное распыление.

4. Экспериментально показано, что максимальная эффективность формирования наноструктур достигается при малых удельных энергиях кластерных ионов $E/N \sim 10$ эВ/атом Ar, что объясняется малым распылением и интенсивным перемещением материала в приповерхностном слое мишени. Подтверждено, что характеристики формируемых наноструктур (амплитуда и

период) могут регулироваться не только углом падения и ионной дозой, но и массовой дозой облучения и удельной энергией кластеров.

5. Доказано, что угловая зависимость коэффициента отражения плоскополяризованной волны вблизи угла Брюстера может использоваться для оперативного контроля приповерхностного поврежденного слоя в оптических материалах.

Основные результаты изложены в следующих работах:

1. Патент № 2703830 от 29.03.2019. Горчаков А.В., Коробейщиков Н.Г., Николаев И.В., Федюхин Л.А. Способ неразрушающего контроля качества приповерхностного слоя оптических материалов (Дата гос.регистрации в реестре изобретений РФ: 22 октября 2019).

2. N.G. Korobeishchikov, I.V. Nikolaev, M.A. Roenko, V.V. Atuchin. Precise sputtering of silicon dioxide by argon cluster ion beams // *Applied Physics A*. – 2018. Vol. 124. – Is. 12. – 833-1-6. DOI: 10.1007/s00339-018-2256-3. (из перечня ВАК)

3. N.G. Korobeishchikov, I.V. Nikolaev, M.A. Roenko. Effect of argon cluster ion beam on fused silica surface morphology // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2019. – Vol. 438. – P. 1-5. DOI: 10.1016/j.nimb.2018.10.019. (из перечня ВАК)

4. Н.Г. Коробейщиков, И.В. Николаев, М.А. Роеенко. Финишная обработка поверхности монокристаллов титанил-фосфата калия кластерными ионами аргона // *Письма в ЖТФ*. – 2019. – Том 45, Вып. 6, – С. 30–32. DOI: 10.21883/PJTF.2019.06.47496.17646.

N.G. Korobeishchikov, I.V. Nikolaev, and M.A. Roenko. Finishing Surface Treatment of Potassium Titanyl Phosphate Single Crystals by Argon Cluster Ions // *Technical Physics Letters*. – 2019. – Vol. 45, No. 3. – P. 274–277. DOI: 10.1134/S1063785019030295. (из перечня ВАК)

5. N.G. Korobeishchikov, P.V. Stishenko, Y.A. Popenko, M.A. Roenko, and I.V. Nikolaev. Interaction of accelerated argon cluster ions with a silicon dioxide surface // *AIP Conference Proceedings*. – 2017. – Vol. 1876. – 020064. DOI: 10.1063/1.4998884. (из перечня ВАК)

6. N.G. Korobeishchikov, I.V. Nikolaev and M.A. Roenko. Materials surface smoothing to sub-nanometer level of roughness by argon cluster ion beam // Journal of Physics: Conf. Series. – 2017. – Vol. 927. – 012026. DOI: 10.1088/1742-6596/927/1/012026. (из перечня ВАК)

7. I.V. Nikolaev, N.G. Korobeishchikov, M.A. Roenko and A.Kh. Antonenko. Surface processing of amorphous optical materials by argon cluster ion beam // Journal of Physics: Conf. Series. – 2018. – Vol. 1105. – 012134. DOI: 10.1088/1742-6596/1105/1/012134. (из перечня ВАК)

8. N.G. Korobeishchikov, I.V. Nikolaev and M.A. Roenko. Diagnostics of argon cluster ion beam for materials treatment // Journal of Physics: Conf. Series. – 2018. – Vol. 1115. – 032016. DOI: 10.1088/1742-6596/1115/3/032016. (из перечня ВАК)

9. I.V. Nikolaev, N. G. Korobeishchikov, M. A. Roenko. Formation of nanostructures on the surface of KTP single crystals by argon cluster ion beam // Journal of Physics: Conf. Series. - 2019. - V. 1382. - 012162. (из перечня ВАК)

10. Н.Г. Коробейщиков, М.А. Роечко, И.В. Николаев. Диагностика потоков газовых кластеров с помощью поперечных профилей интенсивности молекулярного пучка // «Сибирский физический журнал», 2018. – Т. 13, №1. – С. 80–94. (из перечня ВАК)

Список литературы

1. I. Yamada. Materials Processing by Cluster Ion Beams: History, Technology and Applications. – CRS Press. – 2015. – 237 P.
2. I. Yamada. Historical milestones and future prospects of cluster ion beam technology // Appl. Surf. Sci. – 2014. – Vol. 310. – P.77-88.
3. V. N. Popok. Energetic cluster ion beams: modification of surfaces and shallow layers // Mater. Sci. Eng. R. – 2011. – Vol. 72. – P.137-157.
4. N. Toyoda, H. Kitani, N. Hagiwara, T. Aoki, J. Matsuo, I. Yamada. Angular distributions of the particles sputtered with Ar cluster ions // Mater. Chem. Phys. – 1998. – Vol. 54. – P. 262-265.

5. I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, A. Kirkpatrick. Materials processing by gas cluster ion beams // *Mat Sci Eng R.* – 2001. – Vol. 34. – P. 231-295.
6. V. N. Popok, E. E. B Campbell. Beams of atomic clusters: effect on impact with solid // *Rev. Adv. Mat. Sci.* – 2006. – Vol. 11. – P.19-45.
7. Вайнер Ю. А., Зорина М. В., Пестов А. Е., Салащенко Н. Н., Чхало Н. И. Применение ионно-пучкового травления для "сглаживания" поверхности плавленого кварца // *Известия Российской академии наук. Серия физическая.* – 2014. – Т. 78, №1. – С. 90-94.
8. M. Roth, M. Tseitlin, N. Angert. Oxide Crystals for Electro-Optic QSwitching of Lasers // *Glass Physics and Chemistry.* – 2005. – Vol. 31. – No. 1. – P. 86-95.
9. R. M. Bradley and J. M. E. Harper. Theory of ripple topography induced by ion bombardment // *Journal of Vacuum Science & Technology A.* – 1988. – Vol. 6. – P. 2390–2395.
10. G. Carter and V. Vishnyakov. Roughening and ripple instabilities on ion-bombarded Si // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 54. – №24. – P. 17647–17652.
11. J. Shen et al. Subsurface damage in optical substrates // *Optik.* – 2005. – Vol. 116 – P. 288–294.
12. Ходаков Г. С., Кудрявцева Н. Л. Физико-химические процессы полирования оптического стекла. — М.: Машиностроение, 1985. — 224 с.
13. J. Cheng et al. Effect of Polishing-Induced Subsurface Impurity Defects on Laser Damage Resistance of Fused Silica Optics and Their Removal with HF Acid Etching // *Appl. Sci.* – 2017. – Vol. 7. – 838.
14. Патент № 2703830 от 29.03.2019. Горчаков А.В., Коробейщиков Н.Г., Николаев И.В., Федюхин Л.А. Способ неразрушающего контроля качества приповерхностного слоя оптических материалов (Дата гос.регистрации в реестре изобретений РФ: 22 октября 2019).
15. V. H. Mudavakkat et al. Structure, morphology and optical properties of nanocrystalline yttrium oxide (Y_2O_3) thin films // *Opt. Mater.* – 2012. – Vol. 34. – P. 893–900.

16. V. N. Kruchinin et al. Optical properties of TiO₂ films deposited by reactive electron beam sputtering // J. Electr. Mater. – 2017. – Vol. 46. – P. 6089–6095.
17. M. P. Seah. Universal equation for argon gas cluster sputtering yields // J. Phys. Chem. C. – 2013. – Vol. 117. – P. 12622–12632.
18. N.G. Korobeishchikov, I.V. Nikolaev, M.A. Roenko, V.V. Atuchin. Precise sputtering of silicon dioxide by argon cluster ion beams // Applied Physics A. – 2018. Vol. 124. – Is. 12. – 833-1-6. DOI: 10.1007/s00339-018-2256-3.
19. I.V. Nikolaev, N.G. Korobeishchikov, M.A. Roenko and A.Kh. Antonenko. Surface processing of amorphous optical materials by argon cluster ion beam // Journal of Physics: Conf. Series. – 2018. – Vol. 1105. – 012134. DOI: 10.1088/1742-6596/1105/1/012134.
20. N.G. Korobeishchikov, I.V. Nikolaev and M.A. Roenko. Materials surface smoothing to sub-nanometer level of roughness by argon cluster ion beam // Journal of Physics: Conf. Series. – 2017. – Vol. 927. – 012026. DOI: 10.1088/1742-6596/927/1/012026.
21. N.G. Korobeishchikov, I.V. Nikolaev, M.A. Roenko. Effect of argon cluster ion beam on fused silica surface morphology // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2019. – Vol. 438. – P. 1-5. DOI: 10.1016/j.nimb.2018.10.019.
22. Н.Г. Коробейщиков, И.В. Николаев, М.А. Роенко. Финишная обработка поверхности монокристаллов титанил-фосфата калия кластерными ионами аргона // Письма в ЖТФ. – 2019. – Том 45, Вып. 6, – С. 30–32. DOI: 10.21883/PJTf.2019.06.47496.17646.
- N.G. Korobeishchikov, I.V. Nikolaev, and M.A. Roenko. Finishing Surface Treatment of Potassium Titanyl Phosphate Single Crystals by Argon Cluster Ions // Technical Physics Letters. – 2019. – Vol. 45, No. 3. – P. 274–277. DOI: 10.1134/S1063785019030295.
23. Zh. Lin et al. Ab initio study of the hygroscopic properties of borate crystals // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 70. – 233104.

24. M. Walsh, K. Chau, S. Kirkpatrick, R. Svrluga. Surface damage correction, and atomic level smoothing of optics by Accelerated Neutral Atom Beam (ANAB) Processing // Proc. SPIE. – 2014. – Vol. 9237. – 92372I.
25. V. N. Popok, S. V. Prasalovich, E. E. B. Campbell. Complex crater formation on silicon surfaces by low-energy Ar n+ cluster ion implantation // Surf. Sci. – 2004. – Vol. 566–568. – P. 1179–1184.
26. A. Keller et al. The morphology of amorphous SiO₂ surfaces during low energy ion sputtering // J. Phys. Condens. Matter. – 2009. – Vol. 21. – 495305.
27. K. Sumie, N. Toyoda, I. Yamada. Surface morphology and sputtering yield of SiO₂ with oblique-incidence gas cluster ion beam // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. – 2013. – Vol. 307. – P. 290–293.
28. I.V. Nikolaev, N. G. Korobeishchikov, M. A. Roenko. Formation of nanostructures on the surface of KTP single crystals by argon cluster ion beam // Journal of Physics: Conf. Series. - 2019. - V. 1382. - 012162.
29. Y. Li et al. Morphology and distribution of subsurface damage in optical fused silica parts: Bound-abrasive grinding // Appl. Surf. Sci. – 2011. – Vol. 257. – P. 2066–2073.
30. Sh. Li, Zh. Wang, Y. Wu. Relationship between subsurface damage and surface roughness of optical materials in grinding and lapping processes // J. Mat. Proc. Tech. – 2008. – Vol. 205. – P. 34–41.