ISSN 1561-8358 (Print) ISSN 2524-244X (Online)

# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, МЕТАЛЛУРГИЯ

MATERIALS ENGINEERING, METALLURGY

УДК 539.216.2:539.23:621.793.18 https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-135-144 Поступила в редакцию 16.11.2020 Received 16.11.2020

# Е.Н. Галенко<sup>1</sup>, С.А. Шарко<sup>2</sup>, Н.Н. Новицкий<sup>2</sup>, О.И. Иваш<sup>2</sup>, В.А. Кецко<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Мозырский государственный педагогический университет им. И. П. Шамякина, Мозырь, Гомельская область, Республика Беларусь <sup>2</sup>Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Минск, Республика Беларусь <sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация

# ВЛИЯНИЕ АВТООБЛУЧЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ ЗОЛОТА ПРИ ИОННО-ЛУЧЕВОМ НАПЫЛЕНИИ

Аннотация. Методом ионно-лучевого напыления получены пленки золота толщиной 2–13 нм на кремниевых и кварцевых подложках. Показано, что применение дополнительной операции напыления с последующим распылением слоя золота толщиной 2-3 нм позволяет снизить электрическое сопротивление и поверхностную шероховатость получаемых металлических пленок по сравнению с аналогичными пленками, полученными без ее использования. Результаты измерения температурного коэффициента сопротивления образцов наноразмерных пленок золота на кремниевых подложках позволили заключить, что напыляемые пленки становятся сплошными при толщине 6-8 нм. Результаты оптических измерений пленок золота толщиной 10 нм, полученных на кварцевых подложках, показали, что коэффициент отражения электромагнитного излучения на длине волны 850 нм на 2,8 % выше соответствующего коэффициента для таких же пленок, полученных без использования данной операции, и составляет 83 %. Важную роль в формировании наноразмерных слоев золота играют процессы автооблучения растущего слоя высокоэнергетической составляющей потока атомов золота. При использовании дополнительной операции напыления/распыления происходит внедрение в подложку высокоэнергетических атомов золота на глубину до 2 нм. С одной стороны, эти атомы являются источниками точечных дефектов в приповерхностном нарушенном слое подложки; а с другой – они служат дополнительными центрами кластерообразования. За счет этого обеспечивается высокая адгезия слоя металла к подложке, и, как следствие, пленки золота становятся сплошными и более однородными по микроструктуре. Метод ионно-лучевого напыления может быть успешно применен для получения качественных проводящих оптически прозрачных наноразмерных пленок золота.

Ключевые слова: ионно-лучевое напыление/распыление, наноразмерные слои золота, электрическое сопротивление, шероховатость поверхности, автооблучение

Для цитирования: Влияние автооблучения на формирование наноразмерных слоев золота при ионно-лучевом напылении / Е. Н. Галенко [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2021. – Т. 66, №2. – С. 135–144. https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-135-144

# Evgeni N. Galenko<sup>1</sup>, Sergei A. Sharko<sup>2</sup>, Nikolay N. Novitskii<sup>2</sup>, Olga I. Ivash<sup>2</sup>, Valerii A. Ketsko<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Mozyr State Pedagogical University named after I. P. Shamyakin, Mozyr, Gomel Region, Republic of Belarus <sup>2</sup>Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Science of Belarus, Minsk, Republic of Belarus <sup>3</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

## INFLUENCE OF THE AUTOIRRADIATION ON NANOSIZED GOLD LAYERS FORMATION BY THE ION-BEAM DEPOSITION

**Abstract.** 2–13 nm gold films were obtained by the method of ion-beam sputtering on silicon and quartz substrates. It is shown that the use of an additional operation of deposition followed by the sputtering of a gold layer of 2–3 nm thickness makes it possible to reduce the electrical resistance and surface roughness of the metal films, in comparison with similar films

obtained without its use. The results of measuring the temperature coefficient of resistance of nanosized gold films on silicon substrates allowed us to conclude that the films deposited become continuous at a thickness of 6-8 nm. The results of optical measurements of 10 nm gold films, obtained on quartz substrates, showed that the reflection coefficient of electromagnetic radiation at a wavelength of 850 nm is 2.8 % higher than the corresponding coefficient for the same films obtained without using this operation, and is 83 %. An important role in the formation of nanoscale gold layers is played by the processes of self-irradiation of the growing layer of the high-energy component of the gold atoms flux. When using an additional operation of deposition/sputtering, high-energy gold atoms are implanted into the substrate to a depth of about 2 nm. On the one hand, these atoms are point defects in the surface damaged layer of the substrate; on the other hand, they serve as additional centers of cluster formation. This ensures strong adhesion of the metal layer to the substrate and, therefore, the gold films become continuous and more homogeneous in microstructure. The method of ion-beam deposition can be successfully applied to obtain high-quality conductive optically transparent nanosized gold films.

Keywords: ion-beam sputtering/deposition, nanosized gold layers, electric resistance, surface roughness, autoirradiation

**For citation:** Galenko E. N., Sharko S. A., Novitskii N. N., Ivash O. I., Ketsko V. A. Influence of the autoirradiation on nanosized gold layers formation by the ion-beam deposition. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnych navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2021, vol. 66, no. 1, pp. 135–144 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-135-144

Введение. Наноразмерные слои металлов толщиной в несколько единиц – десятков нанометров представляют собой большой научный и практический интерес. В частности, особое внимание к золоту, связанное с его повышенной стойкостью к коррозии и высокой электропроводностью, обусловило его широкое применение в различных областях электроники и приборостроении в качестве проводящих и защитных покрытий. Кроме того, способность наноразмерных слоев золота [1, 2] пропускать более половины падающего света при поглощении в 10–20 % [3] позволяет их использовать в устройствах плазмоники и нанофотоники [4, 5], например, в плазмонных цепях [6], нанолазерах [7], оптических метаматериалах [8], фотонных гиперкристаллах [9] и т. д. В связи с этим получение качественных слоев золота нанометровых толщин является важной научно-технической задачей.

Одним из ключевых факторов, определяющих степень качества получаемых тонких слоев металлов, диэлектриков и полупроводников и влияющих на характер протекающих в них физических процессов, например связанных с процессами токопереноса, является шероховатость поверхности. С уменьшением толщины этот параметр начинает вносить все более заметный вклад в электросопротивление металлических пленок через зеркальное отражение электронов от обеих поверхностей пленки.

Для получения наноразмерных слоев металлов применяется целый ряд методов, среди которых особое место занимает метод ионно-лучевого напыления [3, 10]. Данный метод был впервые предложен в Научно-практическом центре по материаловедению для субнаноразмерного полирования оптических поверхностей [11] для экстремальной оптики (астрономия, лазерные зеркала и гироскопы), а также планаризации керамических подложек сегнетоэлектриков [12] при формировании слоистых магнитоэлектрических структур [13], используемых в качестве сенсоров магнитных полей. Он имеет ряд преимуществ перед другими вакуумными методами. С одной стороны, распыление является низкотемпературным процессом, что позволяет в качестве исходной мишени использовать тугоплавкие материалы и синтезировать соединения, которые практически невозможно получить термическим испарением. Кроме того, при напылении обеспечивается высокая адгезия наносимых пленок к подложке, их однородность по толщине и постоянство химического состава. С другой стороны, малые скорости напыления материалов позволяют контролировать процесс их нанесения и проводить исследования как на начальных стадиях зарождения, так и при образовании сплошной пленки [3, 14–17].

Данное исследование представляет собой продолжение работ, начатых в [3, 14, 17], по формированию тонких слоев металлов ионно-лучевым методом и изучению их свойств. В частности, развитие идей, связанных с воздействием высокоэнергетической составляющей потока распыляемых атомов (автооблучение) на растущий слой металла, позволяет объяснить получение качественных слоев в наноразмерном состоянии на различных подложках.

*Цель данной работы* – исследование слоев золота толщиной 2–13 нм, полученных на подложках кремния и кварца методом ионно-лучевого напыления [3, 17] с применением дополнительной операции напыления и последующего распыления слоя золота толщиной несколько нанометров. **Методика эксперимента.** Для получения тонких слоев золота использовался метод ионнолучевого напыления. Перед напылением производилась очистка кремниевых и кварцевых подложек от посторонних поверхностных примесей в течение 120 с пучком ионов кислорода энергией менее 0,3 кэВ и током пучка 0,10–0,15 мА. Нанесение слоя золота на подложку осуществлялось распылением мишени золота ионами кислорода с энергиями 1,5–1,6 кэВ и током ионного пучка 0,10–0,25 мА в вакууме не хуже 0,2 Па. Скорость напыления составляла 0,15 мкм/ч.

Для напыления наноразмерных слоев золота использовались три режима: непосредственное напыление (режим 1), напыление с вращением подложки без дополнительного распыления (режим 2) и напыление с вращением подложки и дополнительным напылением/распылением наноразмерного слоя золота (режим 3). При использовании дополнительной операции напыления/распыления перед напылением основного слоя на подложку наносился первоначальный слой золота толщиной 2–4 нм в течение 50–100 с. Распыление этого слоя осуществлялось ионами кислорода с энергией менее 0,3 кэВ и током пучка 0,10–0,15 мА до исчезновения металлической проводимости.

Электрические измерения проводились с помощью стандартного линейного четырехзондового метода [18] на основе установки измерения удельного сопротивления ИУС-3. По результатам измерений рассчитывалось поверхностное сопротивление  $R_s$  (Ом/ $\Box$ ). Определение толщины наноразмерных слоев золота всех образцов проводилось по экспериментальной зависимости толщины от времени напыления при фиксированных режимах напыления. Температурный коэффициент сопротивления (ТКС) рассчитывался в температурном интервале от 293 до 373 К согласно выражению  $\alpha = 1/R_0(R-R_0)/(T-T_0)$ .

Поверхностная морфология образцов исследовалась методами атомно-силовой микроскопии (ACM) на сканирующем зондовом микроскопе NanoEducator. Программный комплекс MTM Surface Explorer на основании данных ACM позволил получить изображения профиля поверхности и рассчитать значения ее среднеарифметической  $R_a$  и среднеквадратической  $R_z$  шероховатости. Для наглядности неровности поверхности программой были искусственно увеличены.

Спектры отражения и пропускания пленок золота на кварцевых подложках были получены на спектрофотометре HITACHI-340 в интервале длин волн от 200 до 1000 нм.

Результаты и их обсуждение. Зависимость поверхностного электросопротивления  $R_s$  от толщины d для пленок золота в области толщин 2–13 нм имеет характерный вид убывающей функции (рис. 1). Поверхностное электросопротивление также уменьшается как при вращении подложки, так и введении дополнительной операции напыления/распыления наноразмерного слоя золота (рис. 1, табл. 1), причем в последнем случае это уменьшение является более



Рис. 1. Зависимость поверхностного электросопротивления  $R_s$  от толщины d слоев золота, полученных непосредственным напылением (l), с вращением подложки (2), с вращением подложки и применением операции напыления/распыления наноразмерного слоя золота (3) Fig. 1. Dependence of surface resistance  $R_s$  on a thickness d of the gold layers obtained by the direct deposition (l) with a substrate rotation (2), with substrate rotation and additional application of a nanosized gold layer deposition/sputtering (3)

Таблица 1. Значения поверхностного электросопротивления R<sub>s</sub> наноразмерных слоев золота, а также среднеарифметической R<sub>a</sub> и среднеквадратической R<sub>z</sub> шероховатости их поверхности в зависимости от толщины d и условий напыления

T a b l e 1. Surface resistance  $R_s$  of nanosized gold layers, arithmetic-mean  $R_a$  and root-mean-square  $R_z$ roughness of their surface in dependence on a thickness dand deposition conditions

Толщина слоя	Параметры слоев золота	Режим получения		
золота, нм		режим 1	режим 2	режим 3
2,5	$R_s$ , Ом/ $\square$	19,4	17,5	14,7
	$R_a/R_z$ , нм	_	-	0,2/0,3
5,0	$R_s$ , Ом/ $\square$	8,7	7,6	6,2
	$R_a/R_z$ , нм	-	-	0,1/0,2
10,0	$R_s$ , Ом/ $\square$	4,9	4,0	3,3
	$R_a/R_z$ , нм	-	0,6/0,8	0,3/0,4
13,3	$R_s$ , Ом/ $\square$	4,0	3,3	2,8
	$R_a/R_z$ , нм	0,2/0,3	_	0,2/0,3

значительным. Наименьшее значение удельного электросопротивления, полученное как произведение поверхностного сопротивления на толщину пленки, оказалось равным  $\approx 31$  Ом  $\cdot$  нм, что превышает соответствующее значение  $\rho_0$  для золота в массивном состоянии, которое при 293 К составляет 2,35 · 10<sup>-8</sup> Ом · м (23,5 Ом · нм) [19].

Относительный вклад поверхности в электрофизические свойства проводящих пленок увеличивается с уменьшением их толщины, поэтому поверхностное электросопротивление  $R_s$  характеризует способность не только приповерхностных областей, но и всей нанометровой пленки в целом противодействовать протеканию электрического тока. Следовательно, оно отражает степень качества пленки в смысле ее сплошности и однородности как по глубине, так и вдоль поверхности, а уменьшение  $R_s$  с ростом толщины свидетельствует об увеличении степени однородности при переходе от несплошных пленок к массивным образцам. Толщина массивного образца достаточно велика по сравнению с размером характерной неоднородности на его поверхности, поэтому состояние последней не играет сколько-нибудь значимой роли. В этом случае удельное электрическое сопротивление  $\rho_0$  постоянно и поверхностное электросопротивление уменьшается по закону  $R_s = \rho_0/d$  с ростом толщины d слоя (см. рис. 1, прерывистая линия). Однако в случае тонких пленок существенно большие значения удельного электросопротивления р приводят, соответственно, к большим значениям поверхностного электросопротивления.

Очень важную информацию об ультратонких слоях металлов могут предоставить данные о ТКС. Уменьшение температурного коэффициента α пленок золота толщиной 10 нм с  $4,07 \cdot 10^{-3}$  K<sup>-1</sup> до  $2,72 \cdot 10^{-4}$  K<sup>-1</sup>, полученных при использовании дополнительной операции напыления/распыления, свидетельствует об улучшении их термостабильности в данной области толщин наноразмерных пленок. При этом с ростом толщины пленки ТКС стремится к своему значению, характерному для объемного материала (рис. 2), что свидетельствует о формировании сплошной проводящей пленки. Значение данного коэффициента для золота в массивном состоянии при комнатной температуре на порядок выше и составляет  $3.9 \cdot 10^{-3}$  K<sup>-1</sup> [20].

Смена знака у ТКС с «--» на «+» в области толщин 6-7 нм (см. рис. 2) свидетельствует о переходе пленки от островкового типа микроструктуры к сетчатому [21]. В области с отрицательным ТКС характерна островковая проводимость, которая определяется расстоянием между островками, их размерами и температурой. Температурная зависимость удельной электропроводности имеет активационный характер и отвечает уравнению Аррениуса [20]

водности.



Рис. 2. Зависимость температурного коэффициента электросопротивления α от толшины d слоев золота, полученных напылением с применением операции напыления/распыления наноразмерного слоя золота

Fig. 2. Dependence of the temperature coefficient of resistance  $\alpha$  on the thickness d of gold layers obtained by the deposition with additional application of a nanosized gold layer deposition/sputtering

где А – не зависящая от температуры постоянная, Е<sub>0</sub> – энергия активации электропро-

(1)

Основными механизмами в этой области, ответственными за перенос заряда, являются термоэлектронная эмиссия и туннелирование электронов, расположенных выше уровня Ферми. С ростом температуры происходит увеличение размеров металлических островков и в некоторых областях несплошной пленки происходит их слияние, приводя к резкому возрастанию электропроводности. Удельное электросопротивление и его температурный коэффициент зависят от относительного объема сплошных участков пленки и являются суммой двух составляющих, связанных со сплошной и несплошной частями пленки. Однако в отличие от тонких слоев, представленных химически активными материалами,

в случае пленок золота это не может быть связано с образованием полупроводящих оксидов вследствие геттерирования газов из атмосферы [20]. При переходе в область с положительным коэффициентом α начинает преобладать физически несплошная, сетчатая структура, когда островки или гранулы электрически соединяются друг с другом, образуя проводящие мостики.

В области существования сплошных однородных пленок наибольший вклад в удельное электросопротивление вносит рассеяние электронов на структурных дефектах (в основном, на одиночных вакансиях и образованных ими кластерах внутри зерен, а также на границах зерен), если их толщина сравнима или превышает среднюю длину свободного пробега электронов. Для золота длина свободного пробега электронов составляет 37,7 нм [22].

В металлах с низким удельным электросопротивлением форма границ зерен не оказывает значительного воздействия на процесс рассеяния носителей, поскольку границы имеют небольшую толщину по сравнению со средней длиной свободного пробега электронов проводимости.

Результаты АСМ исследований поверхности образцов слоя золота толщиной 10 нм (рис. 3), полученных в разных режимах, показали, что включение дополнительной операции напыления наноразмерного слоя золота и его последующего распыления приводит к улучшению качества поверхности, о чем свидетельствует снижение ее шероховатости (см. табл. 1). Образец, полученный с использованием дополнительной операции напыления/распыления, при визуально более гладкой поверхности и, соответственно, более низких показателях шероховатости R<sub>a</sub> и R<sub>z</sub> (см. табл. 1) обладает меньшим значением поверхностного электросопротивления по сравнению с образцом, полученным без применения данной операции (см. рис. 1).

На рис. 4 представлены спектры отражения и пропускания двух образцов слоев золота толщиной 10 нм на кварцевой подложке, полученных в разных условиях. Из графиков следует, что образец, полученный с использованием операции напыления/распыления, начиная примерно с 700 нм (красный и ближний ИК-спектр) имеет значения коэффициентов отражения R и поглощения A выше, а коэффициента пропускания T – ниже, чем аналогичный



Рис. 3. Топография поверхности образцов слоев золота толщиной 10 нм, полученных напылением с вращением подложки (*a*), с вращением подложки и применением операции напыления/распыления наноразмерного слоя золота (*b*)

Fig. 3. Surface topography of the 10 nm gold layers, obtained by the deposition with substrate rotation (*a*), with substrate rotation and additional application of a nanosized gold layer deposition/sputtering (*b*)



Рис. 4. Спектры отражения и пропускания на образцах золота толщиной 10 нм на кварцевой подложке, полученных напылением с вращением подложки (1) и с применением напыления/распыления наноразмерного слоя золота (2)

Fig. 4. Reflection and transmission spectra of 10 nm gold samples on the quartz substrate, obtained by the deposition with substrate rotation (1), with substrate rotation and additional application of a nanosized gold layer deposition/sputtering (2)

образец, полученный без применения данной операции. Причем анализ соотношений между оптическими коэффициентами на длине волны 850 нм для слоев золота, полученных с применением дополнительной операции напыления/распыления (R = 83,0 %, T = 4,6 %, A = 12,4 %) и без его применения (R = 80,7 %, T = 6,8 %, A = 12,5 %), позволяет заключить, что отражение увеличивается в основном за счет уменьшения пропускания, а не поглощения волн. Это свидетельствует о более качественной структуре наноразмерных слоев, что подтверждается данными исследований АСМ и электрических измерений.

Такое же соотношение между оптическими коэффициентами отражения и пропускания наблюдается в этих же слоях на длине волны менее 300 нм (ближний УФ-диапазон), однако их абсолютные значения гораздо меньше из-за большего поглощения электромагнитного излучения. Анализ оптических характеристик на длине волны 308 нм (образец, полученный с применением вышеуказанной операции, имеет значения соответствующих коэффициентов R = 29,8 %, T = 8,2 %, A = 62,0 %, а без ее применения – R = 28,7 %, T = 10,4 %, A = 60,9 %) показал, что в данной области длин волн отражение незначительно увеличивается за счет ослабления пропускания при относительно небольшом возрастании поглощения (см. рис. 4).

Для объяснения формирования качественного сплошного слоя металла на поверхности подложки необходимо учесть, что распределение распыленных атомов металла по энергии, согласно [23], имеет непрерывный спектр от минимальной энергии  $E_{\min}$  до максимальной  $E_{\max}$ , передаваемой неподвижному атому мишени налетающей частицей при центральном упругом столкновении.

Согласно модифицированной теории Фальконе и Зигмунда (теория линейных каскадов), предложенной в 1981 г. и учитывающей роль поверхности в распылении [24], пороговая энергия распыления определяется следующим выражением:

$$E_{\min} = \frac{U}{A_1} = \frac{U}{\gamma(1-\gamma)},\tag{2}$$

где *U* – энергия сублимации; *A*<sub>1</sub> – максимальная доля энергии первичных частиц, которая может быть передана атомам мишени для их дальнейшего распыления в одном столкновении;

$$\gamma = \frac{4M_1M_2}{\left(M_1 + M_2\right)^2}$$
(3)

 максимальная доля энергии налетающей частицы, передаваемая первоначально покоящемуся атому мишени в одном столкновении; *M*<sub>1</sub> и *M*<sub>2</sub> – соответственно массы налетающего и покоящегося атомов.

Максимальная энергия распыленных частиц равна

$$E_{\max} = AE - U. \tag{4}$$

Для золота при средней энергии распыляющих ионов кислорода 1,5 кэВ и выбранном значении энергии сублимации U = 3,8 эВ расчеты по формулам (2)–(4) дают  $E_{\min} = 19$  эВ и  $E_{\max} = 297$  эВ.

Количество распыленных частиц  $d^2S$ , вылетающих в единичном телесном угле  $d\Omega$  и имеющих энергии, заключенные в интервале от *E* до *E* + *dE*, аппроксимируется функцией распределения [24]

$$\frac{d^2S}{d\Omega dE} = \frac{M_2}{2} \frac{E}{\left(E+U\right)^3} \left(1 + \frac{E}{E+U}\right),\tag{5}$$

где U = 3,8 эВ, вид которой показан на рис. 5.

Поток атомов распыленного металла можно условно разбить на две части: основную и высокоэнергетическую [14, 17]. Основная часть состоит из атомов со средней энергией, примерно равной теплоте испарения (для золота ≈ 4 эВ/атом), а высокоэнергетическая включает атомы с энергией ~ 40–200 эВ [23, 25].

Максимум на распределении отвечает энергии 2,5 эВ. Несмотря на то что энергетический спектр (5) атомов распыляемого вещества асимптотически приближается к нулю при  $E \rightarrow \infty$ , ин-

тегрируя его по энергии до наибольшей энергии частиц 300 эВ, можно оценить относительное количество атомов распыляемого вещества в основной и высокоэнергетической частях спектра. Если принять, что низкоэнергетическая группа атомов характеризуется энергиями, заключенными в интервале 0-20 эВ, а энергетический диапазон высокоэнергетических частиц простирается от 40 до 200 эВ, то относительная доля атомов первой области составляет 65 % от общего потока, а второй – 16 % (см. рис. 5). Низкоэнергетические частицы формируют слой золота, тогда как частицы больших энергий проникают в приповерхностную область подложки в виде точечных дефектов.

Согласно оценкам, проведенным методом Монте–Карло с использованием программного пакета SRIM (подробную информацию о программном пакете см. на www.srim.org), средний пробег атомов золота с энергией 50 эВ в массивной матрице кремния составляет 2 нм и сопровождается образованием 0,4 вакансии/ион, а с энергией 200 эВ пробег составляет около 3 нм и образуется 6 вакансий/ион (табл. 2).

В данном случае реализуется режим автооблучения [14, 17] наноразмерного слоя золота высокоэнергетической составляющей потока атомов золота. Приведенные расчеты, а также моделирование с помощью программного пакета SRIM показали, что высокоэнергетические атомы способны внедриться в приповерхностный слой подложки на глубину до четырех постоянных кристаллической решетки [17], что составляет около 2 нм. Глубина внедрения дефектов сравнима с толщиной исходного нарушенного поверхностного слоя подложки естественного происхождения.

В условиях проведенного в работе эксперимента при токе ионного пучка I = 0,10-0,25 мА, площади подложки S = 10 см<sup>2</sup>, времени напыления t = 50-100 с и относительной доле всех вылетающих атомов распыляемого вещества с достаточной энергией для внедрения на заданную глубину  $\langle x \rangle = 2$  нм, равной  $\eta = 0,16$ , концентрация точечных дефектов в приповерхностной области подложки глубиной  $\langle x \rangle$ 



Рис. 5. Распределение атомов распыленного металла по энергиям, согласно (5)

Fig. 5. Energy distribution of scattered atoms according to (5)

Таблица 2. Результаты моделирования с помощью программы SRIM глубины пробега атомов золота в матрице кремния

T a b l e 2. Results of SRIM simulation of gold atoms path in a silicon matrix

Энергия атомов золота, эВ	Продольный пробег атомов золота в кремнии, нм	Количество вакансий на ион
25	1,6±0,2	0
50	2,0±0,2	0,4
100	2,5±0,3	2,2
150	2,9±0,3	4,0
200	3,1±0,3	5,9
250	3,3±0,4	7,6
300	3,5±0,4	9,4

$$a = Y \frac{It}{eS < x >} \eta \tag{6}$$

составит 2,5 ·  $10^{21} - 1,5 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup>, где  $e = 1,6 \cdot 10^{19}$  Кл – элементарный электрический заряд, Y = 1-2 – коэффициент распыления золота.

ľ

Видно, что при концентрации атомов в кремнии  $n = \rho N_A/\mu = 2,33$  г/см<sup>3</sup> · 6,022 · 10<sup>23</sup> моль<sup>-1</sup>/ 28,086 г/моль  $\approx 5 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup> количество точечных дефектов составляет 5–30 % от поверхностной плотности материала подложки.

При количестве этих дефектов менее 10 % от поверхностной плотности материала подложки не происходит ухудшения исходного качества поверхности подложки и ее основных свойств. Внедренные атомы золота являются, с одной стороны, точечными дефектами в приповерхностном нарушенном слое подложки, а с другой стороны, служат дополнительными центрами кластерообразования. Они приводят к улучшению адгезии [14, 16, 17] из-за формирования дополнительных физических связей внедренный атом золота – осажденный адатом золота. При этом для предотвращения гранулирования пленок золота толщиной менее 2 нм производится удаление поверхностного слоя золота распылением ионами кислорода с энергией менее 300 эВ без удаления поверхности подложки, что позволяет сохранить внедренные в подложку атомы золота. Скорость распыления слоя золота медленными ионами кислорода в разы превышает скорость распыления металлооксидных подложек, и удаление слоя золота без затрагивания поверхности подложки может фиксироваться по моменту исчезновения металлической проводимости на поверхности образца. Повторное осаждение слоя золота в указанных выше условиях позволяет не менее чем в 2 раза увеличить число внедренных атомов золота, дополнительно усиливающих адгезионную связь. Это и позволяет сформировать на подложке сплошной слой золота толщиной в несколько атомных слоев.

Заключение. Таким образом, метод ионно-лучевого напыления в сочетании с дополнительной операцией напыления/распыления наноразмерного слоя и вращения подложки позволяет получать наноразмерные слои золота высокого качества. Они обладают меньшим значением удельного электросопротивления, а их поверхность характеризуется большей однородностью и является менее шероховатой. При этом результаты измерения температурного коэффициента электросопротивления показали, что пленка золота становится сплошной при толщине 6–8 нм. Коэффициент отражения на длине волны 850 нм для пленок золота толщиной 10 нм на 2,8 % выше, чем соответствующий коэффициент для таких же пленок, полученных без использования данной операции, и составляет 83 %. Улучшение качества слоев металла при использовании дополнительной операции напыления/распыления происходит вследствие внедрения в подложку высокоэнергетических атомов золота в условиях автооблучения. С одной стороны, эти атомы являются источниками точечных дефектов в приповерхностном нарушенном слое подложки, а с другой – служат дополнительными центрами кластерообразования. За счет этого обеспечивается высокая адгезия слоя золота к подложке.

## Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке резервного фонда Президента Республики Беларусь на 2021 год, а также Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и Российского фонда фундаментальных исследований в рамках совместного белорусско-российского проекта Ф20Р-115 и грантов РФФИ № 19-08-00643 и 18-29-11026.

#### Acknowledgements

The work was supported by reserve fund of the President of Republic of Belarus for 2021, and also by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (joint Belarusian-Russian project F20R-115) and the Russian Foundation for Fundamental Research (grants No. 19-08-00643 and 18-29-11026).

### Список использованных источников

1. Фотоника 2D-наноразмерных слоев золота на поверхности сапфира / А.Э. Муслимов [и др.] // Кристаллография. – 2017. – Т. 62, № 2. – С. 290–299. https://doi.org/10.7868/S0023476117020199

2. Двухрешетчатые магнитоплазмонные структуры на основе ВІG и перфорированных пленок золота / П.Н. Найденов [и др.] // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61, №9. – С. 1076–1711. https://doi.org/10.21883/ FTT.2019.09.48114.22N

3. Получение методом ионно-лучевого распыления кислородом и оптические свойства ультратонких пленок золота / А.И. Стогний [и др.] // Журн. техн. физики. – 2003. – Т. 73, № 6. – С. 86–89.

4. Optical constants and structural properties of thin gold films / D.I. Yakubovsky [et al.] // Optics Express. – 2017. – Vol. 25, № 21. – P. 25574–25587. https://doi.org/10.1364/OE.25.025574

5. Applications of plasmonics: general discussion / V. Bochenkov [et al.] // Faraday Discuss. – 2015. – Vol. 178. – P. 435–466. https://doi.org/10.1039/c5fd90025e

6. Fang, Y. Nanoplasmonic waveguides: towards applications in integrated nanophotonic circuits / Y. Fang, M. Sun // Light Sci. Appl. – 2015. – Vol. 4 (6). – P. 294. https://doi.org/10.1038/LSA.2015.67

7. Gwo, S. Semiconductor plasmonicnanolasers: current status and perspective / S. Gwo, C.-K. Shih // Rep. Prog. Phys. – 2016. – Vol. 79 (8). – P. 086501. https://doi.org/10.1109/NUSOD.2010.5595670

8. Optical negative refraction by four-wave mixing in thin metallic nanostructures / S. Palomba [et al.] // Nat. Mater. – 2011. – Vol. 11 (1). – P. 34–38. https://doi.org/10.1038/nmat3148

9. Photonic hypercrystals for control of light-matter interactions / T. Galfsky [et al.] // Proc. Nath. Acad. Sci. U.S. A. – 2017. – Vol. 114, №20. – P. 5125–5129. https://doi.org/10.1073/pnas.1702683114

10. Bundesmann, C. Tutorial: The systematics of ion beam sputtering for deposition of thin films with tailored properties / C. Bundesmann, H. Neumann // J. Appl. Phys. – 2018. – Vol. 124. – P. 231102-1-16. https://doi.org/10.1063/1.5054046

11. Стогний, А.И. Ионно-лучевое полирование наноразмерного рельефа поверхности оптических материалов / А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, О.М. Стукалов // Письма в Журн. техн. физики. – 2002. – Т. 28, № 1. – С. 39–48.

12. Interface magnetoelectric effect in the layered heterostructures with Co layers on the polished and ion-beam planarized ceramic PZT substrates / A. I. Stognij [et al.] // Eur. Phys. J. Appl. Phys. – 2015. – Vol. 69. – P. 11301–11305. https:// doi.org/10.1051/epjap/2014140402

13. Interface magnetoelectric effect in elastically linked Co/PZT/Co layered structures / A.I. Stognij [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. - 2019. - Vol. 485. - P. 291-296. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.04.006

14. Стогний, А.И. Особенности перераспределения кобальта по поверхности пленок неоднородных сплавов кобальт – медь / А.И. Стогний, С.В. Корякин, Н.Н. Новицкий // Журн. техн. физики. – 2003. – Т. 73, №4. – С. 117–123.

15. Контролируемое получение наноразмерных пленок Со на Si(100) ионно-лучевым осаждением / А.И. Стогний [и др.] // Неорган. материалы. – 2011. – Т. 47, № 11. – С. 962–968.

16. Магнитные свойства пленок кобальта на начальной стадии ионно-лучевого осаждения / А.И. Стогний [и др.] // Письма в Журн. техн. физики. – 2009. – Т. 35, № 11. – С. 96–103.

17. О неоднородном характере начальной стадии ионно-лучевого осаждения ультратонких пленок золота / А.И. Стогний [и др.] // Письма в Журн. техн. физики. – 2004. – Т. 30, №6. – С. 87–94.

18. Бурлаков, Р.Б. К вопросу об измерении удельного сопротивления проводящих слоев четырехзондовым методом / Р.Б. Бурлаков, В.С. Ковивчак // Вестн. Ом. ун-та. – 2014. – № 2. – С. 59–68.

19. Эмсли, Дж. Элементы / Дж. Эмсли. – М.: Мир, 1993. – 256 с.

20. Физика тонких пленок / под общ.ред. Г. Хасса, Р.Э. Туна. – М.: Мир, 1967. – Т. 2: Современное состояние исследований и технические применения. – 396 с.

21. Чопра, К. Тонкопленочные солнечные элементы / К. Чопра, С. Дас. – М.: Мир, 1986. – 440 с.

22. Gall, D. Electron mean free path in elemental metals / D. Gall // J. Appl. Phys. - 2016. - Vol. 119. - P. 085101-5. https://doi.org/10.1063/1.4942216

23. Thompson, M. V. The velocity distribution of sputtered atoms / M. V. Thompson // Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res. - 1986. - Vol. B. 18. - P. 411-429. https://doi.org/10.1016/S0168-583X(86)80067-2

24. Фальконе, Д. Теория распыления / Д. Фальконе // Успехи физ. наук. - 1992. - Т. 162, № 1. - С. 71-117.

25. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1962. – 696 с.

# References

1. Muslimov A. E., Butashin A. V., Kanevsky V. M., Nabatov B. V., Konovko A. A., Belov I. V., Gizetdinov R. M., Andreev A. V. Photonics of 2D nanoscale gold layers on a sapphire surface. *Crystallography Reports*, 2017, vol. 62, no. 2, pp. 300–308. https://doi.org/10.1134/s1063774517020195

2. Naydenov P. N., Chekhov A. L., Golikova O. L., Bespalov A. V., Geraskin A. A., Savin S. S., Murzina T. V. Two-lattice magnetoplasmonic structures based on BIG and perforated gold films. *Physics of the Solid State*, 2019, vol. 61, no. 9, pp. 1658–1664. https://doi.org/10.1134/s106378341909018x

3. Stognij A. I., Novitsky N. N., Tushina S. D., Kalinnikov S. V. Preparation of ultrathin gold films by oxygen-ion sputtering and their optical properties. *Technical Physics*, 2003, vol. 43, no. 6, pp. 745–748. https://doi.org/10.1134/1.1583829

4. Yakubovsky D. I., Arsenin A. V., Stebunov Yu. V., Fedyanin D. Yu., Volkov V.S. Optical constants and structural properties of thin gold films. *Optics Express*, 2017, vol. 25, no. 21, pp. 25574–25587. https://doi.org/10.1364/OE.25.025574

5. Bochenkov V., Baumberg J., Noginov M., Benz F., Aldewachi H., Schmid S., Podolskiy V., Aizpurua J., Lin K., Ebbesen T., Kornyshev A. A., Hutchison J., Matczyszyn K., Kumar S., Nijs B. de, Rodríguez Fortuño F., Hugall J. T., de Roque P., Hulst N. van, Kotni S., Martin O., García de Abajo F. J., Flatté M., Mount A., Moskovits M., Ginzburg P., Zueco D., Zayats A., Oh S.-H., Chen Y., Richards D., Belardini A., Narang P. Applications of plasmonics: general discussion. *Faraday Discuss*, 2015, vol. 178, pp. 435–466. https://doi.org/10.1039/c5fd90025e

6. Fang Y., Sun M. Nanoplasmonic waveguides: towards applications in integrated nanophotonic circuits. *Light: Science & Applications*, 2015, vol. 4 (6), p. 294. https://doi.org/10.1038/LSA.2015.67

7. Gwo S., Shih C.-K. Semiconductor plasmonicnanolasers: current status and perspective. *Reports on Progress in Physics*, 2016, vol. 79 (8), p. 086501. https://doi.org/10.1109/NUSOD.2010.5595670

8. Palomba S., Zhang S., Park Y., Bartal G., Yin X., Zhang X. Optical negative refraction by four-wave mixing in thin metallic nanostructures. *Nature Materials*, 2011, vol. 11 (1), pp. 34–38. https://doi.org/10.1038/nmat3148

9. Galfsky T., Gu J., Narimanov E. E., Menon V.M. Photonic hypercrystals for control of light-matter interactions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2017, vol. 114, no. 20, pp. 5125–5129. https://doi.org/10.1073/ pnas.1702683114

10. Bundesmann C., Neumann H. Tutorial: The systematics of ion beam sputtering for deposition of thin films with tailored properties. *Journal of Applied Physics*, 2018, vol. 124, p. 231102-1-16. https://doi.org/10.1063/1.5054046

11. Stognij A. I., Novitsky N. N., Stukalov O.M. Nanoscale ion beam polishing of optical materials. *Technical Physics Letters*, 2002, vol. 28, no. 1, pp. 17–20. https://doi.org/10.1134/1.1448630

12. Stognij A. I., Novitskii N. N., Poddubnaya N. N., Sharko S. A., Ketsko V. A., Mikhailov V., Dyakonov V., Szymczak H. Interface magnetoelectric effect in the layered heterostructures with Co layers on the polished and ion-beam planarized ceramic PZT substrates. *European Physical Journal Applied Physics*, 2015, vol. 69, 11301-p1 (5 pages). https://doi. org/10.1051/epjap/2014140402

13. Stognij A. I., Novitskii N. N., Trukhanov S. V., Trukhanov A. V., Panina L. V., Sharko S. A., Serokurova A. I., Poddubnaya N. N., Ketsko V. A., Dyakonov V. P., Szymczak H., Singh C., Yang Y. Interface magnetoelectric effect in elastically linked Co/PZT/Co layered structures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, vol. 485, pp. 291–296. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.04.006 14. Stognij A. I., Koryakin S. V., Novitsky N.N. Cobalt redistribution over the surface of inhomogeneous cobalt-copper alloy films. *Technical Physics*, 2003, vol. 48, no. 4, pp. 496–502. https://doi.org/10.1134/1.1568493

15. Stognij A. I., Pashkevich M. V., Novitskii N. N., Gribkov B. A., Mironov V. L., Ketsko V. A., Fettar F., Garad H. Controlled Growth of Co Nanofilms on Si(100) by Ion-Beam Sputtering. *Inorganic Materials*, 2011, vol. 47, no. 8, pp. 869–875. https://doi.org/10.1134/S0020168511080206

16. Stognij A. I., Meshcheryakov V. F., Novitsky N. N., Fettar F., Pashkevich M. V. Magnetic properties of cobalt films at the initial stage of ion-beam deposition. *Technical Physics Letters*, 2009, vol. 35, no. 6, pp. 528–531. https://doi.org/10.1134/s1063785009060145

17. Stognij A. I., Novitsky N. N., Stukalov O. M., Demchenko A. I., Khitko V.I. On the inhomogeneous nature of the initial stage of ion-beam deposition of ultrathin gold films. *Technical Physics Letters*, 2004, vol. 30, no. 3, pp. 256–258. https://doi.org/10.1134/1.1707185

18. Burlakov R. B., Kovivchak V.S. On the question of measuring the resistivity of conducting layers by the four-probe method. *Vestnik Omskogo universiteta = Herald of Omsk University*, 2014, no. 2, pp. 59–68 (in Russian).

19. Emsley J. The Elements. Oxford University Press, 1998. 300 p.

20. Haas G., Thun R. E. (eds.) *Physics of Thin Films. Vol. 2. Advances in Research and Development*. New York; London, Academic Press, 1964. 396 p.

21. Chopra K. L., Das S. R. *Thin Film Solar Cells*. Springer Science – Business Media New York, 1983. 615 p. https://doi. org/10.1007/978-1-4899-0418-8

22. Gall D. Electron mean free path in elemental metals. *Journal of Applied Physics*, 2016, vol. 119, p. 085101-5. https://doi.org/10.1063/1.4942216

23. Thompson M. V. The velocity distribution of sputtered atoms. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, *B*, 1986, vol. 18, pp. 411–429. https://doi.org/10.1016/S0168-583X(86)80067-2

24. Falcone G. Sputtering theory. La Rivista del Nuovo Cimento, 1990, vol. 13, no. 1, pp. 1–52. https://doi.org/10.1007/bf02742981

25. Kittel Ch. Introduction to Solid State Physics. John Wiley and Songs Inc., 1956. 680 p.

#### Информация об авторах

Галенко Евгений Николаевич – аспирант, младший научный сотрудник, Мозырский государственный педагогический университет им. И. П. Шамякина (ул. Студенческая, 28, 247760, Мозырь, Гомельская область, Республика Беларусь). E-mail: dghaer@mail.ru

Шарко Сергей Александрович – кандидат физикоматематических наук, старший научный сотрудник, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). https://orcid. org/0000-0002-7802-7487. E-mail: sharko@physics.by

Новицкий Николай Николаевич – кандидат физикоматематических наук, старший научный сотрудник, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). https://orcid. org/0000-0002-6607-4681. E-mail: novitski@ifttp.bas-net.by

Иваш Ольга Ивановна – младший научный сотрудник, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Кецко Валерий Александрович – доктор химических наук, главный научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (Ленинский пр., 31, 119991, Москва, Российская Федерация). https://orcid.org/0000-0002-2075-1755. E-mail: ketsko@igic.ras.ru

### Information about the authors

*Evgeniy N. Galenko* – Postgraduate Student, Junior Researcher, Mozyr State Pedagogical University named after I.P. Shamyakin (28, Studencheskaya Str., 247760, Mozyr, Gomel Region, Republic of Belarus). E-mail: dghaer@mail.ru

Sergei A. Sharko – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior Researcher, Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Science of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). https:// orcid.org/0000-0002-7802-7487. E-mail: sharko@physics.by

Nikolay N. Novitskii – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior Researcher, Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Science of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072 Minsk, Republic of Belarus). https:// orcid.org/0000-0002-6607-4681. E-mail: novitski@ifttp. bas-net.by

*Olga I. Ivash* – Junior Researcher, Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Science of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072 Minsk, Republic of Belarus).

Valerii A. Ketsko – D. Sc. (Chemistry), Chief Researcher, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (31, Leninskii Ave., 119991, Moscow, Russian Federation). https://orcid. org/0000-0002-2075-1755. E-mail: ketsko@igic.ras.ru