

UNIVERZITET U BEOGRADU

FIZIČKI FAKULTET

Almedina H. Modrić-Šahbazović

**STRUKTURNA I OPTIČKA SVOJSTVA
PLAZMONSKIH NANOČESTICA SREBRA
DOBIJENIH JONSKIM BOMBARDOVANJEM
MONOKRISTALNOG SILICIJUMA**

doktorska disertacija

Beograd, 2020.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF PHYSICS

Almedina H. Modrić-Šahbazović

**STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES
OF PLASMONIC SILVER NANOPARTICLES
FORMED BY ION BOMBARDMENT OF
MONOCRYSTALLINE SILICON**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2020.

Komisija za ocjenu i odbranu doktorske disertacije:

MENTOR:

1. dr Mirjana Novaković, viši naučni saradnik, Institut za Nuklearne nauke "Vinča",
Univerzitet u Beogradu

ČLANOVI KOMISIJE:

2. prof. dr Jablan Dojčilović, redovni profesor, Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu
3. prof. dr Dušan Popović, vanredni profesor, Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane: _____, Beograd

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija je urađena u Laboratoriji za atomsku fiziku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ kao dio projekta 45005 Ministarstva prosvjete i nauke Republike Srbije pod nazivom „Funkcionalni, funkcionalizovani i usavršeni nano materijali“ te jednim dijelom na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Tuzli.

Svoje zahvale ću krenuti od osobe koja mi je pružila mnogo korisnih informacija vezanih za akademske doktorske studije na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu, a to je dr. Maja Burić, redovni prof. Fizičkog fakulteta. Nakon razgovora s njom o području istraživanja kojim se želim baviti, ona me je uputila na dr. Natašu Bibić, naučnog savjetnika Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ u penziji kojoj dugujem ogromnu zahvalnost. Osim što je bila moj mentor doktorskih studija, usmjeravajući me ka konačnom izboru teme doktorske disertacije, ona je neko bez koga sav ovaj uspjeh ne bi bio moguć. Svoje zahvale dugujem i direktoru Laboratorije za atomsku fiziku dr. Zlatku Rakočeviću, naučnom savjetniku koji me prihvatio kao dio svog istraživačkog tima, te sam se u Laboratoriji za atomsku fiziku uvijek osjećala kao kod kuće.

Posebnu zahvalnost dugujem svojoj mentorici dr. Mirjani Novaković, za nesebičnu pomoć i angažman tokom izrade ove doktorske disertacije.

Želim da zahvalim kolegama iz Laboratorije za atomsku fiziku, Instituta za nuklearne nauke Vinča, dr. Maji Popović za XPS analizu, dr. Jeleni Potočnik za SEM analizu, dr. Davoru Peruško za Ion Miller, i Igoru Peterki za veliki angažman prilikom rada na jonskom implanteru. Hvala dr. Izetu Gazdiću, vanrednom prof. Univerziteta u Tuzli koji je pratio moj rad i pomogao mi prilikom rada na spin coateru, i dr. Carstenu Ronningu sa Instituta za Fiziku čvrstog stanja Univerziteta u Jeni (Republika Njemačka) za RBS analize.

Hvala mojim roditeljima, prijateljima, kolegama.

Na kraju, posebno bih zahvalila svom sinu Seidu i kćerki Džejlani koji su se morali nekako snalaziti kada je mama išla u Beograd. A najveće zahvale dugujem svom suprugu Edinu, mojoj najvećoj podršci i inspiraciji.

STRUKTURNA I OPTIČKA SVOJSTVA PLAZMONSKIH NANOČESTICA SREBRA DOBIJENIH JONSKIM BOMBARDOVANJEM MONOKRISTALNOG SILICIJUMA

Sažetak

Disertacija se bavi ispitivanjem strukturnih i optičkih svojstava nanočestica srebra u monokristalnom silicijumu, dobijenih metodom jonske implantacije. Monokristalne Si (100) podloge su modifikovane nisko-energijskim jonima srebra u procesu jednostrukih implantacija (60 keV i 75 keV) i višestrukih implantacija (75 keV + 60 keV), u opsegu jonskih doza 10^{13} - 10^{16} jona/cm². Odabrani uzorci su zatim odgrijavani na temperaturama od 500°C, 600°C i 700°C. Struktura i fazni sastav uzoraka su analizirani transmisivnom elektronskom mikroskopijom, fotoemisionom spektroskopijom X-zracima i spektrometrijom Rutherford-ovim povratnim rasijanjem. Optička svojstva modifikovanih Si podloga i promjene u položaju karakteristične rezonancije površinskog plazmona (SPR) određeni su iz elipsometrijskih mjerenja. Pokazano je da se definisanjem parametara implantacije (doze implantacije i energije jona) mogu postići uslovi za formiranje uniformno raspoređenih Ag nanočestica u pod-površinskoj oblasti Si matrice. Uzorci su pokazali prisustvo intenzivnog SPR maksimuma u oblasti većih talasnih dužina (>650 nm). Promjene u strukturnim svojstvima, kao što su broj i veličina Ag čestica i stepen oštećenja Si matrice, indukovane jonskim snopom direktno se manifestuju na oblik i položaj SPR maksimuma nanočestica srebra. Eksperimentalno uočene promjene položaja SPR maksimuma su poređene sa teorijskim vrijednostima, predviđenim Mie-ovom i Maxwell-Garnett-ovom teorijom. Odstupanje od teorijskih SPR položaja se može objasniti snažnim efektom okolne matrice, koji nije uključen u teorijske analize. Konačno, predstavljeni su rezultati nanostrukturiranja Si podloga korišćenjem metode selektivne jonske modifikacije (implantacijom kroz polistirensku nanomasku) i ispitana optička svojstva ovako formiranih sistema.

Ključne riječi: silicijum, jonska implantacija, Ag nanočestice, spektroskopska elipsometrija, SPR efekat, PS nanomaska, TEM, RBS, XPS.

Naučna oblast: prirodno-matematička

Uža naučna oblast: fizika

STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF PLASMONIC SILVER NANOPARTICLES FORMED BY ION BOMBARDMENT OF MONOCRYSTALLINE SILICON

Abstract

The dissertation deals with the structural and optical properties of silver nanoparticles formed in monocrystalline silicon by using ion implantation process. Monocrystalline Si (100) substrates were modified by single (60 keV and 75 keV) or multiple (75 keV + 60 keV) low energy silver ion irradiation with fluences in the range 10^{13} - 10^{16} ions/cm². Selected samples were then annealed at 500°C, 600°C and 700°C. Structural and compositional characterization of the samples was done by transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and Rutherford backscattering spectrometry. The optical properties of the irradiated Si substrates and the position of the surface plasmon resonance peak (SPR) were determined from ellipsometric measurements. By defining implantation parameters (irradiation fluence and ion energy) conditions for the formation of uniformly distributed Ag nanoparticles in the sub-surface region of Si could be achieved. The samples showed the presence of an intense SPR peak in the high-wavelengths region (> 650 nm). Changes in structural properties, such as the number and size of Ag particles and also the ion-beam induced damage in Si substrate directly impact the shape and position of the SPR peak of silver nanoparticles. The experimentally observed changes in the SPR peak position are compared with the theoretical values predicted by Mie's and Maxwell-Garnett's theory. The deviation from the theoretical SPR positions can be explained by the strong effect of the surrounding medium, which is not included in the theoretical predictions. Finally, the results of nanostructuring of Si substrates using the selective ion-beam modification method (implantation through polystyrene nanomask) are presented together with the optical properties examination.

Key words: silicon, ion implantation, Ag nanoparticles, spectroscopic ellipsometry, SPR effect, PS nanomask, TEM, RBS, XPS.

Scientific field: natural sciences

Scientific subfield: physics

SIMBOLI I SKRAĆENICE

at. %	atomski procenat
BCA	aproksimacija binarnog sudara
e	elementarno naelektrisanje ($1,602 \times 10^{-19}$ C)
E	energija
eV	elektronvolt ($1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19}$ J)
JCPDS	zajednički komitet za praškaste difrakcione standarde
K	kinematički faktor
keV	kiloelektronvolt (10^3 eV)
MD	molekulsko-dinamička (simulacija)
MeV	megaelektronvolt (10^6 eV)
obr/min	obrtaja po minuti (jedinica za brzinu rotiranja)
R	domet jona
RBS	spektrometrija Rutherford-ovim povratnim rasijanjem
R_p	projektovani domet jona
SE	spektroskopska elipsometrija
SRIM	kompjuterski program za određivanje dometa jona u materiji
SEM	skanirajuća elektronska mikroskopija
SPR	rezonancija (lokalizovanog) površinskog plazmona
TEM	transmisiona elektronska mikroskopija
HRTEM	visokorezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija
IC	infracrvena (oblast zračenja, spektrofotometrija, itd)
UV	ultraljubičasta (oblast zračenja)
UV-VIS	oblast ultraljubičaste i vidljive svjetlosti
Z	atomski broj
WiNDF	kompjuterski program za simulaciju RBS spektara
wt. %	težinski procenat
XPS	fotoelektronska spektroskopija X-zracima

SADRŽAJ

1. Uvod	1
2. Osnove plazmonike	4
2.1. Lokalizovani površinski plazmoni i metalne nanočestice	5
2.2. Mie-ova teorija	6
2.2.1. Metalna čestica u kvazi-statičkom režimu	6
2.2.2. Metalna čestica izvan elektrostatickog ograničenja	9
2.3. Efekat spajanja metalnih nanočestica (Maxwell-Garnett-ova teorija)	10
3. Modifikacija materijala jonskim snopom	13
3.1. Energijski gubici.....	14
3.2. Domet jona	16
3.3. Uticaj jonske implantacije na nastanak defekata u čvrstom materijalu – radijaciono oštećenje	18
3.4. Simulacioni programi koji opisuju kretanje jona kroz čvrsti materijal	20
4. Cilj rada	21
5. Eksperiment	22
5.1. Modifikacija monokristalnog silicijuma	22
5.1.1. Jonska implantacija monokristalnog silicijuma.....	22
5.1.2. Odgrijavanje implantiranih Si podloga.....	24
5.1.3. Formiranje polistirenske nanomaske metodom rotirajućeg diska	26
5.2. Metode za analizu modifikovanog monokristalnog silicijuma	28
5.2.1. Spektrometrija Rutherford-ovim povratnim rasijanjem	28
5.2.2. Fotoelektronska spektroskopija X-zracima	30
5.2.3. Transmisiona elektronska mikroskopija	32
5.2.4. Skanirajuća elektronska mikroskopija.....	35
5.2.5. Spektroskopska elipsometrija	38
6. Rezultati i diskusija	41
6.1. Strukturna i optička svojstva monokristalnog silicijuma: efekat jednostruke i dvostruke implantacije Ag jona.....	41
6.1.1. Mikrostrukturna i hemijska svojstva	43
6.1.2. Optička svojstva.....	51

6.2. Odgrijavanje monokristalnog silicijuma nakon implantacije jonima srebra: veza između strukturnih i optičkih svojstava	59
6.2.1. Mikrostrukturalna svojstva	59
6.2.2. Optička svojstva.....	64
6.3. Nanostrukturiranje monokristalnog silicijuma implantacijom Ag jona kroz polistirensku nanomasku	68
6.3.1. Uticaj jonske implantacije na oštećenje PS nanomaske	69
6.3.2. Mikrostrukturalna svojstva	70
6.3.3. Optička svojstva.....	76
7. Zaključak	81
Literatura.....	83
Prilog A	90
Biografija autora	97

1. Uvod

Zbog ekstremno malih dimenzija na nivou nanometra, svojstva nanostrukturnih materijala se fundamentalno razlikuju, a često su i superiorna, u odnosu na konvencionalne polikristalne i amorfne strukture [1-5]. Na primjer, nanokristalni materijali pokazuju bolja mehanička svojstva, povećanu difuzivnost, porast koeficijenta toplotnog širenja, superiorna magnetna, optička, elektrohemijska, katalitička i strukturna svojstva u poređenju sa konvencionalnim polikristalnim materijalima [6-11]. Kod ovakvih sistema nanometarskih dimenzija do izražaja posebno dolaze pojačana površinska interakcija ili kvantno-mehanički efekti [12,13]. Posebna pažnja u ovoj oblasti nauke je usmjerena ka istraživanju nanočestica plemenitih metala, jer omogućavaju pojavu fenomena poznatog kao rezonancija površinskog plazmona (surface plasmon resonance - SPR) [14]. SPR je rezultat kolektivnog oscilovanja provodnih elektrona u metalnim nanostrukturama i njihove interakcije sa upadnim elektromagnetnim poljem. Rezultat ovog efekta je pojava rezonancije u optičkim spektrima apsorpcije, transmisije ili refleksije plazmonskih materijala. Izučavanja plazmonskih nanočestica daju nova rješenja u oblasti visokih tehnologija kao što su optoelektronski uređaji, nanofotonika, fleksibilna elektronika, memorije, senzori [15-27], itd. Nanočestice srebra (Ag), zlata (Au) i bakra (Cu) su od posebnog interesa i najčešće korišćeni plazmonski materijali zbog toga što pokazuju intenzivnu plazmonsku rezonanciju u vidljivoj i bliskoj infracrvenoj oblasti [28-31].

Proteklih nekoliko godina naučna istraživanja su usmjerena na sintezu nanostrukture prelaznih metala (npr. Ag, Cu, Au, Fe) u površinskim i pod-površinskim oblastima silicijuma (Si) i silicijum-dioksida (SiO₂). Osnovni cilj ovih istraživanja je bolje razumijevanje dobijenih struktura kako sa fundamentalnog aspekta, tako i sa aspekta tehnološke primjene i poboljšanja njihovih elektronskih i optičkih svojstava [32-39]. Uočeno je da optička, magnetna, električna i mnoga druga svojstva ovih sistema značajno zavise od veličine i oblika čestica, kao i njihove raspodjele u silicijumskoj matrici [40-45]. Stoga je jedan od glavnih izazova u sintezi plazmonskih nanočestica mogućnost kontrole njihovog rasta, oblika, zapreminske zastupljenosti i prostorne organizacije u matrici. Među različitim metodama sinteze, kao što je rasprašivanje, jonska implantacija, sol-gel metoda, laserska ablacija [46-51] itd, posebno je pogodna tehnika nisko-energijske jonske implantacije. Ova metoda praćena naknadnim termičkim odgrijavanjem (u vakuumu ili atmosferi nekog gasa) omogućuje kontrolu nad dubinom i koncentracijom implantiranih jona u datoj matrici. Pored toga, metodom jonske implantacije je moguće dostići koncentracije metalnih jona koje su znatno iznad njihove ravnotežne rastvorljivosti u datoj matrici. Implantirani nisko-energijski joni se ugrađuju plitko u blizini površine podloge, pri čemu dolazi do amorfizacije silicijumske matrice. Nakon procesa odgrijavanja ugrađeni joni aglomeriraju i formiraju nanočestice i/ili klasterne različitih dimenzija i na različitim dubinama, zavisno od doze implantacije i energije jona. Međutim, modifikacija implantiranog materijala nije samo rezultat prisustva stranih jona i formiranih nanočestica i/ili klastera, već i drugih fenomena, kao što je efekat smanjenja debljine

uslijed raspršivanja atoma sa površine podloge i oštećenje materijala indukovano jonskim snopom. Takođe, sinteza metalnih nanočestica metodom jonske implantacije dovodi do široke raspodjele njihove veličine, pa veličina čestica pomoću parametara implantacije kao što su energija, doza, fluks, itd. nije u potpunosti kontrolisana [52-56].

Upotreba jonskih snopova u sintezi metalnih nanočestica datira još od 1973. godine, kada je Davenas sa saradnicima [57] objavio prvi rad o formiranju nanočestica alkalnih metala u kristalnim LiF matricama. Motivacija ovog istraživanja bila je ispitivanje uticaja defekata nastalih tokom procesa jonske implantacije na optička svojstva LiF. Ipak, uočeno je da nakon odgrijavanja dolazi do pojave karakterističnih apsorpcionih linija u vidljivoj i bliskoj infracrvenoj oblasti spektra. Pojava ovih linija je objašnjena plazmansom rezonancijom usljed aglomeracije implantiranih jona i formiranja kvazi-metalnih čestica. Iako je još u tom periodu postojalo interesovanje za plazmonske materijale, istraživanja u ovoj naučnoj oblasti su postala aktuelna tek početkom 2000-ih godina. Do sada je izveden veliki broj eksperimenata u kojima su metodom jonske implantacije formirane različite plazmonske nanostrukture [58-62]. Posljednjih godina, nekoliko naučnih grupa je fokusirano na ispitivanja optičkih svojstava monokristalnih Si i SiO₂ podloga koristeći u istraživanjima uglavnom jonske snopove energije iz oblasti keV-a. U nastavku teksta su ukratko predstavljeni rezultati autora koji su do sada dali značajan doprinos u ovoj oblasti istraživanja.

M.S. Dhoubhadel sa saradnicima [50] je ispitivao strukturalna i optička svojstva Ag nanoklastera u kristalnoj Si (100) matrici nakon implantacije Ag jonima i naknadnog termičkog tretmana. Silicijumske podloge su ozračivane sa energijama < 100 keV, a doze zračenja su bile u opsegu 1×10^{15} - 1×10^{16} jona/cm². Nađeno je da nakon implantacije površina Si podloge postaje hrapavija i da se zona implantacije, debljine ~80 nm, potpuno amorfizuje. Narušavanje kristalne strukture silicijuma i formiranje defekata uzrokuje pomjeranje karakterističnih maksimuma u apsorpcionom spektru ka većim vrijednostima talasnih dužina. Nanočestice srebra (veličine do 15 nm) su uočene nakon odgrijavanja implantiranih uzoraka na temperaturi od 500°C. Formiranje metalnih nanočestica dovodi do pojačane apsorpcije u vidljivoj i bliskoj infracrvenoj oblasti spektra. Slične promjene u optičkim svojstvima su takođe uočene ranije u refleksionim Si spektrima od strane S. Kurtin-a i saradnika [63], koji su ispitivali uticaj oštećenja izazvanog snopovima Sb, Ar i Xe jona na svojstva monokristalne silicijumske podloge.

Y. Battie sa saradnicima [64] je ispitivao plazmonska svojstva Ag nanočestica u SiO₂ matrici. Slojevi su bombardovani jonima srebra energije 180 keV do doza u opsegu 5×10^{15} - 5×10^{16} jona/cm² i naknadno odgrijavani na različitim temperaturama. Kao tehnika za karakterizaciju optičkih svojstava u ovom eksperimentu korišćena je spektroskopska elipsometrija, a praćene su promjene u dielektričnoj funkciji nakon implantacije. Autori ovog rada su pokazali da je elipsometrija veoma pouzdana optička metoda i ukazali na prednosti ove tehnike u analizi plazmonskih sistema u odnosu na standardna refleksiona i transmisiona mjerenja. Za analizu dielektrične funkcije korišćena je metoda efektivnog medijuma, što je omogućilo direktno određivanje zapreminskog udjela Ag nanočestica u SiO₂ matrici. Nađeno je da se pri implantaciji manjih doza Ag jona (do 2×10^{16} jona/cm²) u optičkom spektru javlja širok i asimetričan rezonantni maksimum, kao posljedica formiranja plazmonskih čestica malih dimenzija (< 4 nm). Sa porastom doze zračenja do 5×10^{16} jona/cm², formirane su čestice većih dimenzija, što odgovara intenzivnom SPR maksimumu na energiji ~2,85 eV. Ovo je ukazalo na činjenicu da intenzitet plazmonske rezonancije direktno zavisi od koncentracije čestica, odnosno od jonske doze implantiranog metala. Druga grupa naučnika [65] je koristila snop 2 MeV Cu jona i doze zračenja do $2,2 \times 10^{17}$ jona/cm², a uzorci su nakon implantacije odgrijavani na temperaturama 600°C, 800°C i 1050°C. Rezultati su takođe pokazali da intenzitet SPR maksimuma zavisi od koncentracije implantiranih Cu jona i da raste sa porastom jonske doze. Optički spektar apsorpcije, izmjeren između 200 nm i 800 nm, je pokazao prisustvo maksimuma na oko 560 nm, koji potiče od formiranih Cu nanočestica. Sa porastom doze zračenja intenzitet apsorpcije u oblasti rezonancije raste, usljed povećanja

koncentracije metalnih čestica. Pored toga, autori ovog rada su uočili da na oblik SPR maksimuma (na položaj i širinu) znatno utiče veličina Cu čestica i njihov oblik.

Grupa ruskih naučnika iz Kazana je izvela niz eksperimenata na monokristalnim Si podlogama, koristeći jone srebra energije 30 keV i jonske doze u opsegu od 10^{12} jona/cm² do 10^{17} jona/cm² [66-71]. Ispitivanja su prvenstveno bila fokusirana na oštećenje silicijuma izazvano jonskim snopom i efekat strukturnih promjena na optička svojstva ovog sistema. Pokazano je da joni srebra pri dozi $6,24 \times 10^{13}$ jona/cm² amorfizuju ~25 nm površinske oblasti Si podloge (a-Si). Sa porastom jonske doze do $6,24 \times 10^{15}$ jona/cm², a usljed značajnog doprinosa efekta sudarnih kaskada, oštećenje je mnogo izraženije i debljina a-Si sloja raste na ~55 nm. Pri ovim parametrima implantacije dolazi do formiranja Ag nanočestica u a-Si sloju. Ovakve strukturne promjene imaju direktan uticaj na optička svojstva materijala. Pored toga, u slučaju implantacije visokih jonskih doza ($\sim 1 \times 10^{16}$ - 1×10^{17} jona/cm²) efekat smanjenja debljine usljed rasprašivanja atoma sa površine podloge postaje značajan. Kada je jonska doza $> 10^{17}$ jona/cm² dolazi do formiranja poroznog Si, pri čemu se Ag nanočestice raspoređuju po ivicama pora. Ista grupa autora je takođe razvila teorijski model za opisivanje uticaja metalnih „uključaka” na rezonantna svojstva Si nanočestica. Na osnovu ovog modela, poprečni presek ekstinkcije sfernih čestica silicijuma, veličine 100-200 nm, pokazuje dva karakteristična rezonantna maksimuma u vidljivom dijelu optičkog spektra. Pokazano je da poprečni presek ekstinkcije značajno varira u zavisnosti od koncentracije Ag „nano-uključaka” i njihove distribucije unutar Si čestica.

U ovoj disertaciji su ispitivani uslovi za formiranje nanočestica srebra u monokristalnom silicijumu metodom jonske implantacije i analizirana su strukturna i optička svojstva ovako dobijenih sistema. Strukturna svojstva su karakterisana sa više tehnika, a analizirana je veličina Ag čestica, njihov broj i raspodjela, kao i stepen oštećenja Si matrice. Mikrostrukturne promjene su korelisane sa elipsometrijskim mjerenjima optičkih konstanti i položajem SPR maksimuma u spektrima modifikovanih Si podloga. Eksperimentalno istraživanje čine tri cjeline. U prvom dijelu su definisani parametri jonske implantacije (energija jona i jonska doza) za formiranje plazmotskih nanočestica u pod-površinskoj oblasti silicijuma i ispitan je efekat jednostrukih i dvostrukih implantacija na položaj karakterističnog SPR maksimuma Ag čestica. Drugi dio istraživanja se odnosi na ispitivanje efekta naknadnog termičkog tretmana implantiranih slojeva na rast Ag čestica i uticaj njihove veličine na pojačanu apsorpciju u optičkim spektrima sistema. U trećem dijelu eksperimenta su ispitivani uslovi nanostrukturiranja Si podloga korišćenjem polistirenske nanomaske i procesa selektivne modifikacije silicijuma korišćenjem Ag jonskog snopa i definisani su uslovi pri kojima se formiraju Ag nanostrukture sa specifičnim plazmotskim svojstvima.

Disertacija je organizovana na sljedeći način. U **poglavlju 2** su opisane osnove plazmonike kao relativno nove naučne oblasti, a u **poglavlju 3** je data teorijska osnova interakcije čvrstih materijala sa energijskim jonima i modifikacije čvrstih materijala korišćenjem jonskih snopova. U **poglavlju 4** je predstavljen osnovni cilj ovih istraživanja. **Poglavlje 5** je posvećeno opisu metoda za modifikaciju i karakterizaciju korišćenih u okviru eksperimenta. Rezultati dobijeni u okviru ovog istraživanja su prezentovani i diskutovani u **poglavlju 6**. Konačno, zaključak i mogući pravci daljeg istraživanja su dati u **poglavlju 7**.

2. Osnove plazmonike

Plazmonika je dio fascinantnog polja nanofotonike koji se bavi manipulacijom svjetlosti na nanoskali. Ova oblast nauke se temelji na fenomenu koherentnog sprezanja fotona sa rezonantnim oscilacijama slobodnih elektrona na površini metala. Pri sprezanju svjetlosti i nosilaca naelektrisanja dolazi do pojačanja lokalnih polja na dimenzijama nekoliko puta manjim od talasne dužine upadnog talasa, što je daleko ispod granične rezolucije u konvencionalnoj optici difrakcionog ograničenja. Kofiniranjem (ograničavanjem) svjetlosti u zapremine nanometarskih dimenzija, plazmonske strukture mogu veoma uspješno da posreduju u interakciji između svjetlosti i objekata nanometarskih dimenzija [72].

Plazmonika kao oblast nauke i tehnologije je relativno novijeg datuma. Ipak, njeno porijeklo potiče već krajem 19. i početkom 20. stoljeća. Prvo, Sommerfeld je teorijski proučavao elektromagnetne površinske modove na metalnim žicama [73] i izračunao rješenje Maxwell-ovih jednačina za širenje talasa duž cilindrične metalne površine. Ovi površinski modovi, koji se nazivaju i površinski talasi za radio talase, su elektromagnetno ekvivalentni i na taj način su direktni prethodnik površinskih plazmona u vidljivom dijelu spektra. Nešto kasnije, 1908. godine, Gustav Mie [74] je uspostavio jasnu matematičku osnovu rasijavanja svjetlosti na malim sfernim česticama. Taj formalizam je kasnije korišćen kao osnova za opisivanje lokalizovanih površinskih plazmonske rezonancije u metalnim nanočesticama.

Danas, plazmonika predstavlja veoma razvijenu oblast nauke, kako sa eksperimentalnog, tako i sa stanovišta teorijskih ispitivanja. Veliko interesovanje za razvoj plazmonike djelimično proizlazi iz širokog spektra njene potencijalne primjene u raznim oblastima nauke i tehnologije. Naime, koncentrisanje i kanaliziranje svjetlosti pomoću struktura mnogo manjih od njene talasne dužine nudi mogućnost minaturizacije komponenata koje se koriste u optičkim komunikacijama i optičkom računarstvu [75,76]. Takođe, usljed jake konfiniranosti polja u blizini razdvojne površi površinski plazmoni su izuzetno osjetljivi na stanje površine, što se može iskoristiti za pojačanje efekta koji se koriste u nekim analitičkim tehnikama, za ispitivanje adhezije atoma, jona ili molekula na površini i sličnih fenomena, kao i za različite primjene u oblasti biologije, medicine, inženjerstva, ekologije itd. Iako su istraživanja u oblasti plazmonike bila aktuelna još početkom prošlog stoljeća, za njenu potpunu ekspanziju bio je neophodan razvoj nanotehnologija (prije svega razvoj različitih metoda sinteze sistema nanometarskih dimenzija), razvoj računara koji je omogućio implementaciju snažnih numeričkih alata za kvalitetno modelovanje plazmonske strukture i dostupnost visoko-osjetljivih tehnika za karakterizaciju plazmonske sistema, a koje su nezaobilazni dio njihovog izučavanja.

U zavisnosti od geometrije, sprezanje optičkih talasa sa elektronima može biti u formi površinskih plazmona (engl. *Surface Plasmon* - SP) i lokalizovanih površinskih plazmona (engl.

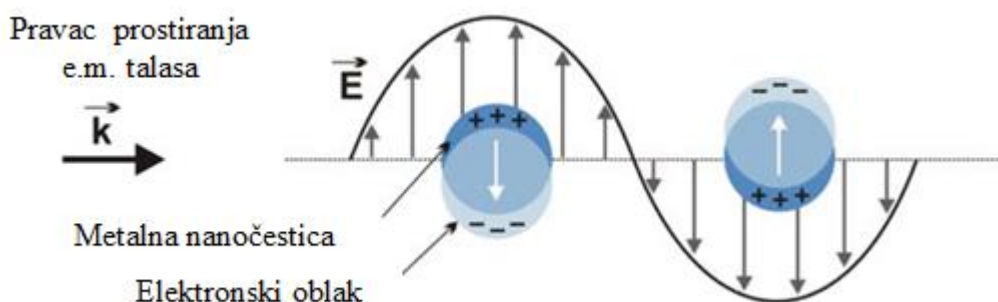
Localized Surface Plasmon - LSP). SP su polarizovani elektromagnetni talasi (polaritoni) koji se prostiru na graničnoj površini između provodnika i dielektrika, te su u provodnom dijelu spregnuti sa rezonantnim oscilacijama slobodnih elektrona. Za razliku od SP, lokalizovani površinski plazmoni su ekscitacije koje ne propagiraju (ne prostiru se), već su lokalizovani u određenoj zapremini. LSP predstavljaju kolektivne oscilacije elektrona u metalnim nanočesticama. Budući da se u ovom radu bavimo metalnim nanočesticama srebra i analizom njihove interakcije sa zračenjem, te da za izlaganje rezultata detaljno poznavanje uslova za pojavu SP fenomena nije potrebno, u nastavku teksta ćemo se ograničiti na analizu uslova za pojavu rezonancije lokalizovanih površinskih plazmona.

2.1. Lokalizovani površinski plazmoni i metalne nanočestice

Pri interakciji metalnih čestica malih dimenzija sa elektromagnetnim talasom dolazi do oscilovanja provodnih elektrona. Ove oscilacije se nazivaju plazmonske oscilacije, a rezultat su dejstva promjenjivog električnog polja upadnog zračenja na slobodne elektrone metala. Usljed dejstva polja dolazi do pomjeranja centra naelektrisanja slobodnih elektrona u odnosu na jezgra atoma (slika 2.1) i pojave Coulomb-ove interakcije između elektrona i jezgra. Kao rezultat ove interakcije dolazi do oscilovanja elektronskog oblaka oko njegovog osnovnog položaja. Pri određenim vrijednostima frekvencije upadnog zračenja svi elektroni osciluju koherentno, što dovodi do pojave rezonancije. Kod makroskopskih metala, gdje u oscilacijama učestvuju elektroni iz cijele zapremine kristala, izraz za plazmonsku rezonanciju je jednak:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_0}} \quad (2.1)$$

Iz prethodne jednačine vidimo da vrijednost plazmonske frekvencije zavisi od koncentracije slobodnih elektrona n i efektivne mase elektrona u kristalu m_0 , kao i od dielektrične konstante materijala ϵ_0 . Plazmonska rezonancija kod makroskopskih metala se javlja između 6 eV i 10 eV.



Slika 2.1. Šematski prikaz pomjeranja centra negativnog naelektrisanja u metalnim nanočesticama pod dejstvom elektromagnetnog zračenja, i formiranje lokalizovanog površinskog plazmona.

U slučaju malih metalnih čestica, u kolektivnim oscilacijama elektronskog gasa pod dejstvom upadnog elektromagnetnog zračenja učestvuju samo elektroni koji se nalaze na površini čestice. Kao što je već rečeno u uvodnom dijelu ovog teksta, ove kolektivne oscilacije su

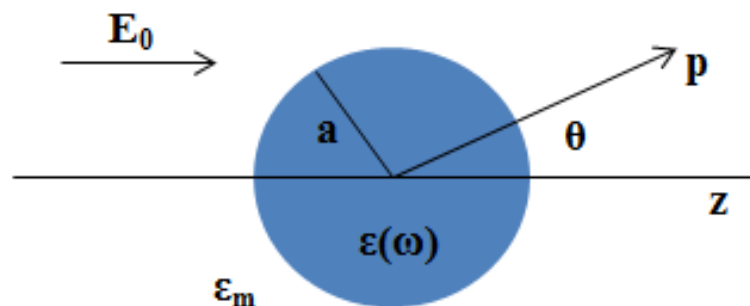
lokalizovane u određenoj zapremini i nazivaju se lokalizovani površinski plazmoni. Pobuda plazmona iz površine metalnih čestica koja dovodi do koherentnog oscilovanja površinskih elektrona naziva se rezonancija lokalizovanog površinskog plazmona (engl. *Localized Surface Plasmon Resonance* - LSPR). U literaturi se, međutim, vrlo često za ovu rezonanciju koristi naziv rezonancija površinskog plazmona (engl. *Surface Plasmon Resonance* - SPR). Ovaj termin, iako ne sasvim tačan (jer se može odnositi i na rezonanciju površinskih plazmonskih polaritona) je opšte prihvaćen, i biće korišćen u daljem tekstu. Rezonancija površinskog plazmona u prvom redu zavisi od koncentracije slobodnih elektrona, njihove efektivne mase i distribucije naelektrisanja u kristalu. Plazmonske rezonancije nanočestica plemenitih metala (srebra, zlata, bakra, itd.) javljaju se na energijama iz oblasti ultraljubičastog i vidljivog dijela spektra. Zahvaljujući tome, ove nanočestice predstavljaju dobre kandidate za brojne primjene [13] i predmet su mnogih istraživanja.

2.2. Mie-ova teorija

Teorijsku osnovu za opisivanje uslova za pojavu rezonancija lokalizovanih površinskih plazmona u metalnim nanočesticama dao je njemački fizičar Gustav Mie, 1908. godine, pokušavajući da objasni crvenu boju koloidnih rastvora zlata [74]. Ova teorija je danas poznata kao *Mie-ova teorija*. Ona se zasniva na razvoju unutrašnjih i rasijanih polja u skup ortogonalnih modova koje opisuju vektorski harmonici. Rješavanjem Maxwell-ovih jednačina sa graničnim uslovima dobija se analitički izraz za poprečni presjek ekstinkcije sfernih metalnih nanočestica.

2.2.1. Metalna čestica u kvazi-statičkom režimu

Kako bismo izložili mehanizme koji dovode do apsorpcije svjetlosti pri njenom prolasku kroz materijalnu sredinu u kojoj se nalaze nanočestice metala, prvo ćemo razmotriti elementarni slučaj u kome se ograničavamo na interakciju elektromagnetnog zračenja sa individualnim česticama. Kada su čestice dovoljno male, dakle nekoliko puta manje od talasne dužine upadne svjetlosti ($a \ll \lambda$), može se pretpostaviti da je elektromagnetno polje konstantno u cijeloj zapremini čestice. U tom slučaju čestice se ponašaju kao električni dipoli i analiza ovakvog sistema se svodi na rješavanje raspodjele polja za česticu u elektrostatičkom polju. Ovakav pristup se naziva *kvazi-statička aproksimacija* [77].



Slika 2.2. Homogena metalna sfera u elektrostatičkom polju.

Uzmimo sada u obzir homogenu izotropnu sfernu česticu poluprečnika a u uniformnom elektrostatičkom polju, kao što je prikazano na slici 2.2. Dielektrična konstanta metalne sfere je ε . Pretpostavimo dalje da je okolni medijum (matrica) homogeni dielektrik bez gubitaka, sa dielektričnom konstantom ε_m , i da je izvor električnog polja dovoljno daleko da na česticu pada paralelni zrak. Odziv metalnih čestica se u ovom slučaju može opisati pomoću Laplace-ove jednačine, za potencijal $\nabla^2 \Phi = 0$. Rješenja za potencijal unutar (Φ_{in}) i izvan (Φ_{out}) sfere dobio je Jackson [78]:

$$\Phi_{in}(r, \theta) = -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 r \cos(\theta) \quad (2.2)$$

$$\Phi_{out}(r, \theta) = -E_0 r \cos(\theta) + \frac{p \cdot r}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m r^3} = -E_0 r \cos(\theta) + \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 a^3 \frac{\cos(\theta)}{r^2}$$

Na osnovu prethodne relacije može se zaključiti da spoljašnje polje indukuje dipolni momenat p unutar čestice, čiji je intenzitet proporcionalan amplitudi polja E_0 . Ako uvedemo polarizabilnost α , definisanu kao $p = \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha E_0$, dobijamo slijedeći izraz:

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (2.3)$$

Polarizabilnost α ima maksimum za minimalnu vrijednost imenioca $|\varepsilon + 2\varepsilon_m|$, odnosno za slučaj malih gubitaka. To znači da će do rezonantnog pojačanja doći kada je ispunjen uslov:

$$\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_m \quad (2.4)$$

Kada je ispunjen uslov dat izrazom (2.4) dolazi do pojave lokalizovanog površinskog plazmona, sa rezonantnom frekvencijom:

$$\omega_{SPR} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m}} \quad (2.5)$$

gdje je ω_p plazmonska frekvencija komadnog materijala („bulk“) (jednačina 2.1). Na osnovu prethodnog izraza može se zaključiti da položaj SPR maksimuma jako zavisi od optičkih svojstava sredine u kojoj se nalaze metalne nanočestice. Tako je za metalne nanočestice u vazduhu uslov za plazmonsku rezonanciju: $\omega_{SPR} = \omega_p / \sqrt{3}$, dok se rezonantna frekvencija pomjera ka nižim frekvencijama (*red shift*) sa povećanjem permitivnosti okolnog medijuma.

Kada ravanski talas E naiđe na metalnu nanočesticu, električno polje talasa indukuje dipolni momenat p . Zračenje ovog dipola dovodi do rasijanja svjetlosti na metalnoj čestici. Raspodjela električnog polja unutar (E_{in}) i izvan (E_{out}) sferne čestice je tada dato kao:

$$E_{in} = -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 \quad (2.6)$$

$$E_{out} = E_0 + \frac{3n(n \cdot p) - p}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m r^3}$$

Iz izraza (2.6) se može zaključiti da rezonantno pojačanje polarizabilnosti istovremeno znači i pojačanje električnog polja unutar i izvan metalne čestice. Sa tačke gledišta optike je, međutim, značajnije odrediti kako rezonantno pojačanje polarizabilnosti utiče na efikasnost rasijanja i apsorpcije svjetlosti na metalnoj nanočestici. Odgovarajući efektivni presjeci za rasijanje i apsorpciju, C_{sca} i C_{abs} , se mogu izračunati korišćenjem slijedećih izraza:

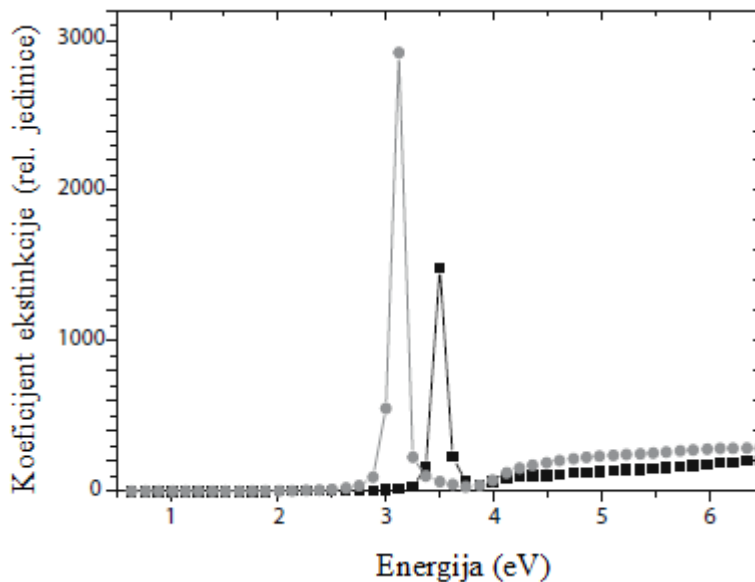
$$C_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + \varepsilon_m} \right|^2 \quad (2.7)$$

$$C_{abs} = k \operatorname{Im}[\alpha] = 4\pi k a^3 \operatorname{Im} \left[\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + \varepsilon_m} \right]$$

Iz prethodne jednačine se vidi da male čestice ($a \ll \lambda$) mnogo više apsorbuju (proporcionalno sa a^3), dok za veće čestice rasijanje svjetlosti (proporcionalno sa a^6) postaje dominantan efekat. Kada je postignut uslov plazmonske rezonancije, dolazi do rezonantnog pojačanja rasijanja i apsorpcije na metalnim česticama. Izraz za presjek ekstinkcije sferne čestice, $C_{ext} = C_{sca} + C_{abs}$, čija je dielektrična permitivnost jednaka $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, je dat kao:

$$C_{ext} = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_m^{3/2} V \frac{\varepsilon_2}{[\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2^2} \quad (2.8)$$

gdje je V zapremina čestice. Na slici 2.3 su prikazani spektri rezonantnog pojačanja ekstinkcije za nanočestice srebra u kvazi-statičkoj aproksimaciji, dobijeni korišćenjem prethodne relacije, za dva različita okolna medijuma.



Slika 2.3. Rezonantno pojačanje efektivnog presjeka nanočestica srebra, izračunato korišćenjem jednačine (2.8) za različite okolne sredine: u vazduhu (crna linija) i u staklu (siva linija). Prilagođeno iz [79].

Sve prethodne relacije, vezano za interakciju zračenja sa metalnim česticama, su izvedene uz pretpostavku da je metalna čestica sfera. U praksi se, međutim, često dešava da nanočestice

imaju različit oblik od sfernog. U tom slučaju, u analizi je neophodno koristiti jednačine sa dodatnim faktorima koji uzimaju u obzir različitu geometriju čestice. Tako je za elipsoidnu metalnu česticu u dielektričnoj matrici polarizabilnost α_i duž osnovnih osa ($i=1,2,3$) jednaka [80]:

$$\alpha_i = 4\pi a_1 a_2 a_3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{3\varepsilon_m + 3L_i(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m)} \quad (2.9)$$

gdje su koeficijenti a_1 , a_2 i a_3 poluose nanočestice, a L_i depolarizacioni faktor koji zavisi od geometrije čestice. Sličnom analizom, za strukture sa metalnim jezgrom i dielektričnom ljuskom (tzv. „core-shell” strukture), dolazimo do sljedećeg izraza za polarizabilnost:

$$\alpha = 4\pi a_2^3 \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_m)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) + f(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_m + 2\varepsilon_2)}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m) + f(2\varepsilon_2 - 2\varepsilon_m)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \quad (2.10)$$

gdje faktor f predstavlja zapreminu jezgra čestice, odnosno zapreminu metalne faze.

2.2.2. Metalna čestica izvan elektrostatičkog ograničenja

Kao što smo vidjeli iz prethodnog izlaganja, čestica se može posmatrati kao električni dipol u slučajevima kada je njena veličina mnogo manja od talasne dužine upadne svjetlosti ($a \ll \lambda$). Tada, na osnovu kvazi-statičke aproksimacije, dolazi do pojačanja rezonantnog polja usljed rezonancije polarizabilnosti α (jednačina 2.3), kada je ispunjen uslov dat jednačinom 2.4. U tim okolnostima, nanočestica rezonantno apsorbuje i rasijava elektromagnetno zračenje. Ova teorija rezonancije plazmona sa dipolnim česticama je strogo važeća samo za veoma male čestice. U praksi, međutim, gore navedeni proračuni daju relativno dobru aproksimaciju samo za sferne ili elipsoidne čestice dimenzija ispod 100 nm, za svjetlost iz oblasti vidljivog ili bliskog infracrvenog zračenja.

Za čestice većih dimenzija, gdje kvazi-statička aproksimacija nije opravdana zbog značajnih faznih promjena upadnog zračenja unutar čestice, potreban je rigorozan elektrodinamički pristup. Tada se rješavanjem Maxwell-ovih jednačina sa sferičnim graničnim uslovima dobija jednačina koja opisuje poprečni presek ekstinkcije:

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n) \quad (2.11)$$

gdje je $k = 2\pi/\lambda$ talasni vektor upadne svjetlosti, dok su a_n i b_n Mie-ovi koeficijenti:

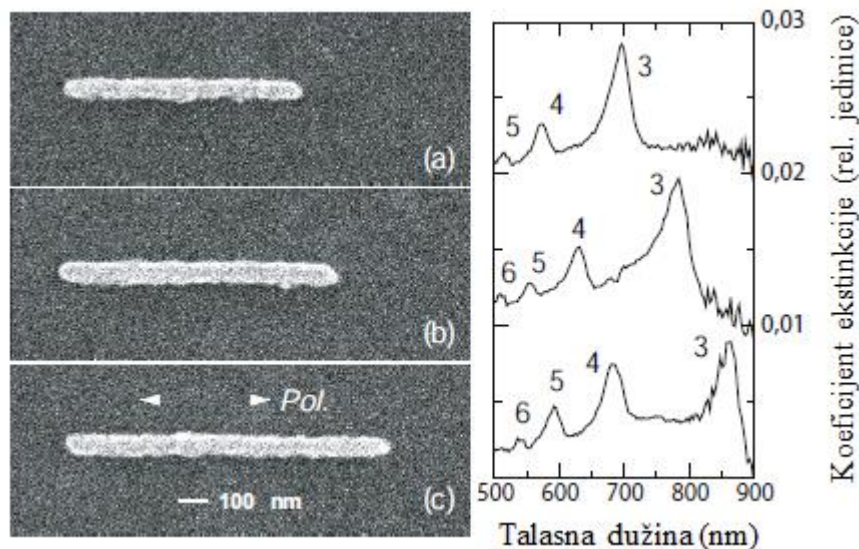
$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\psi'_n(mx)} \quad (2.12)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(mx)}$$

U gornjim relacijama, funkcije ψ_n i ξ_n predstavljaju Riccati-Bessel-ove funkcije [81] prvog i drugog reda u kojima su $m = \sqrt{\varepsilon(\omega)/\varepsilon_m}$ i $x = \sqrt{\varepsilon_m}ka$, gdje je a poluprečnik čestice.

Za slučaj metalnih nanočestica čiji je poluprečnik a mnogo manji od talasne dužine upadne svjetlosti x je mnogo manji od jedinice, pa se u razvoju jednačine (2.11) u obzir uzima samo prvi član $n = 1$, i značajan doprinos imaju samo dipolni članovi iz jednačina (2.12). Tada se kao rješenje za koeficijent apsorpcije i rasijanja dobijaju isti izrazi kao u kvazi-statičkom modelu. Za slučaj većih čestica, rješavanje ovih jednačina je veoma kompleksno i u svrhu njihovog rješavanja razvijeni su različiti softverski algoritmi [82], pomoću kojih se izračunava pojačanje efekta ekstinkcije, rasijavanja i apsorpcije i drugi parametri, kao što su parametri asimetrije.

Mie-ova teorija predviđa da sa povećanjem veličine čestice dolazi do pomjeranja rezonancije prema većim talasnim dužinama. Ovo se objašnjava činjenicom da sa porastom veličine čestice raste i rastojanje između pozitivnog i negativnog naelektrisanja unutar čestice, što dovodi do smanjenja Columb-ove interakcije između elektrona i jezgra, i do smanjenja rezonantne frekvencije. Takođe, ova teorija uzima u obzir uticaj faze upadnog polja unutar čestice i predviđa, pored osnovne LSP rezonancije, pojavu rezonancija višeg reda. Pojava rezonancija višeg reda je dokazana i eksperimentalno. Kao primjer, na slici 2.4 je prikazan uticaj dužine zlatnih nanožica na njihov optički odziv, pri čemu su vrijednosti dužine uporedive sa talasnom dužinom upadnog zračenja. Kao što možemo vidjeti, u sva tri slučaja je došlo do pobude rezonancija višeg reda. Za vrijednost dužine nanožice od 790 nm javljaju se rezonancije trećeg, četvrtog i petog reda. Sa daljim povećanjem dužine na 940 nm ili 1090 nm dolazi do pojave i rezonancije šestog reda.

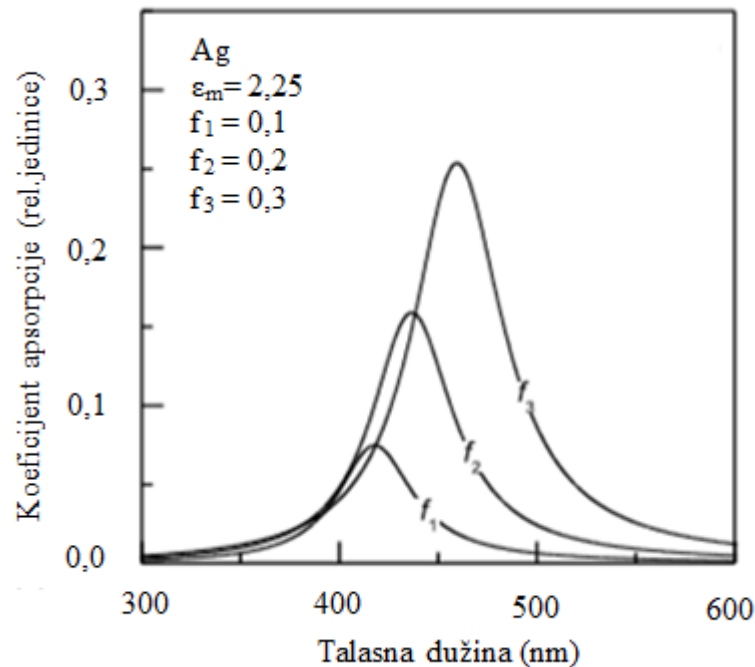


Slika 2.4. SEM mikrofotografije (lijevo) i odgovarajući optički spektri (desno) zlatnih nanožica dužine: 790 nm (a), 940 nm (b) i 1090 nm (c). Širina i visina nanožica u sva tri slučaja je ista i iznosi 85 nm odnosno 25 nm. Brojevi na spektrima ekstinkcije označavaju red rezonancije. Prilagođeno iz [83].

2.3. Efekat spajanja metalnih nanočestica (Maxwell-Garnett-ova teorija)

Generalno, Mie-va teorija vrijedi samo za vrlo niske koncentracije nanočestica u matrici. Pretpostavlja se da su čestice odvojene jedna od druge te da međusobno ne interaguju, pa se električno polje stvoreno oko jedne čestice eksitacijom površinske plazmonske rezonancije ne osjeća kod drugih, okolnih čestica. Međutim, kada je udaljenost između čestica manja od dimenzije

čestica ili ako dolazi do agregacije, plazmonska rezonancija se pomjera, a često se primjećuje i drugi apsorpcijski maksimum na manjoj talasnoj dužini. To se može smatrati longitudinalnom apsorpcionom rezonancijom sličnom nanoštapićima u slučaju lančane agregacije pojedinačnih nanočestica. Uticaj međusobne interakcije nanočestica na apsorpcione spektre može se objasniti preko različitih *teorija efektivnog medijuma*. Najpoznatija i najčešće korišćena teorija efektivnog medijuma je *Maxwell-Garnett (M-G) teorija* [84-87].



Slika 2.5. Koeficijenti apsorpcije za sistem nanočestica srebra dobijeni primjenom Maxwell-Garnett teorije (jednačina 2.15). Prilagođeno iz [88].

Prema M-G teoriji, sistem koji se sastoji od metalnih čestica raspoređenih u okolnom medijumu se može posmatrati kao homogeni materijal efektivne dielektrične konstante:

$$\varepsilon_{av}(\omega) = \varepsilon_m \frac{(1 + 2f)\varepsilon(\omega) + 2(1 - f)\varepsilon_m}{(1 - f)\varepsilon(\omega) + (2 + f)\varepsilon_m} \quad (2.13)$$

gdje $\varepsilon(\omega)$ i ε_m predstavljaju dielektrične konstante nanočestice i medijuma, a faktor f definiše zapreminsku zastupljenost nanočestica u matrici i jednak je:

$$f = \frac{m/V - \rho_m}{\rho_c - \rho_m} \quad (2.14)$$

gdje je ρ_c i ρ_m gustina metala odnosno okolnog medijuma, m je ukupna masa nanočestica koje se nalaze u matrici, a V zapremina materijala. Apсорpcioni koeficijent α_{abs} je u tom slučaju jednak:

$$\alpha_{abs} = \alpha_{av}(\omega) = \frac{\omega}{c} \frac{\text{Im } \varepsilon_{av}}{\sqrt{\text{Re } \varepsilon_{av}}} \quad (2.15)$$

Iz uslova rezonancije dobija se izraz za maksimum apsorpcije elektromagnetnog zračenja sistema sa metalnim česticama:

$$\omega_{SPR} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_\infty + \frac{2+f}{1-f} \epsilon_m}} \quad (2.16)$$

gdje je ω_p plazmonska frekvencija komadnog materijala (jednačina 2.1). Uočava se da za $f = 0$, gornji izraz postaje jednak izrazu za metalne čestice koje ne interaguju (jednačina 2.5). Sa povećanjem zastupljenosti metalne faze (povećanje koncentracije nanočestica) u matrici, rezonantna frekvencija se pomjera prema većim talasnim dužinama. Kao primjer, na slici 2.5 su prikazani koeficijenti apsorpcije (jednačina 2.15), za nanočestice srebra u sredini dielektrične konstante $\epsilon_m = 2,25$, za različite vrijednosti faktora f .

3. Modifikacija materijala jonskim snopom

U ovom poglavlju je predstavljena osnova koncepta metode jonske implantacije i njene ključne primjene u oblasti modifikacije materijala. Jonska implantacija je metoda koja se bazira na interakciji energijskog jonskog snopa sa čvrstim materijalom. Od 1950-ih godina do nekoliko decenija unazad, jonski snopovi su bili korišćeni uglavnom za formiranje različitih tipova oštećenja na površini komadnih materijala, ili za modifikaciju poluprovodničkih materijala u cilju formiranja p-tipa ili n-tipa poluprovodnika. Međutim, u nedavnim istraživanjima jonska implantacija je dokazana kao veoma pouzdana tehnika za modifikaciju svojstava širokog spektra čvrstih materijala, od komadnih uzoraka, preko tankih filmova i nanostrukturnih materijala, do biokompatibilnih materijala za specifične primjene [89-91]. Svojstva implantiranog materijala zavise od niza parametara samog procesa, te je za dobijanje određene specifične strukture potrebno jasno definisati vrstu jona, energiju jona, temperaturu materijala u toku procesa implantacije, kao i jonsku dozu.

U toku procesa jonske implantacije dolazi do ugrađivanja stranih atoma u čvrsti materijal, čije prisustvo, čak i u tragovima, ima veliki uticaj na fizička svojstva tog materijala. Tako su optička, električna, mehanička, magnetna i superprovodna svojstva nekada potpuno određena prisustvom takvih stranih atoma. Međutim, treba napomenuti da je sam proces jonskog bombardovanja praćen stvaranjem visoke koncentracije strukturnih defekata (povećanje hrapavosti) ili elektronskih defekata (površinska elektronska stanja), kao što su dislokacije, intersticije i druge nehomogenosti, kao i moguć proces amorfizacije pod-površinskog sloja materijala [92]. Ovi, implantacijom indukovani defekti mogu takođe značajno uticati na svojstva materijala, posebno na električne i transportne karakteristike nosilaca u poluprovodnicima.

Jonska modifikacija materijala danas predstavlja jedan od ključnih tehnoloških procesa zbog niza prednosti u odnosu na druge, konvencionalne metode modifikacije. Osnovne prednosti procesa jonske implantacije su:

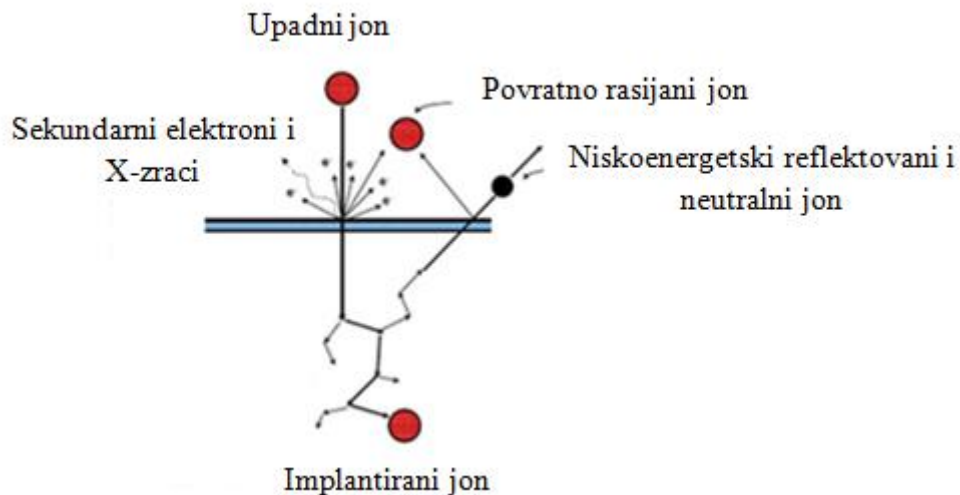
- precizna kontrola koncentracije (doze) jona koji se implantira u metu,
- široki opseg doza implantacije od 10^{11} jona/cm² do 10^{18} jona/cm²,
- mogućnost implantacije jona kroz slojeve koji se nalaze na površini materijala (kao što su različiti slojevi koji se koriste kao nanomaske),
- proces jonske implantacije je niskotemperaturni proces,
- profili implantiranih jona su uniformni,
- mogućnost implantacije više različitih jona, ili više jona različite energije,
- precizna kontrola energije jona kojom se definiše implantaciona dubina, itd.

Postoje i određeni problemi i ograničenja koja prate proces jonske implantacije, i to:

- proces jonske implantacije uzrokuje oštećenja kristalne strukture materijala, što je najčešće neželjeni efekat, pa u cilju otpuštanja defekata jonska implantacija mora biti praćena termičkim tretmanom materijala,
- maksimalna dubina implantiranih jona je za energije ispod 500 keV relativno mala, naročito kod implantacije „teških” jona, i povećanje dubine prodiranja zahtjeva primjenu većih energija, reda nekoliko MeV,
- pri implantaciji većih doza proces jonske implantacije može biti dugotrajan,
- pojava efekta rasprašivanja materijala može biti ograničavajući faktor za postizanje visokih doza implantacije,
- oprema potrebna za realizaciju procesa jonske implantacije je veoma složena i skupa.

U toku procesa jonske implantacije koriste se dobro definisani snopovi ubrzanih jona, čime se omogućuje ugrađivanje atoma bilo kog elementa u čvrsti materijal. Najčešće se koriste energije od nekoliko eV do nekoliko MeV. Nezavisno od termodinamičkih faktora, ovom metodom je moguće postizanje koncentracija i raspodjela stranih (ubačenih) atoma koje se drugim postupcima ne mogu dobiti. Na taj način se pruža mogućnost dobijanja novih materijala sa potencijalnom primjenom u raznim oblastima industrije.

Prilikom bombardovanja čvrstih materijala ubrzanim jonima javljaju se različiti fizički fenomeni (slika 3.1). Na samoj površini dolazi do reflektovanja upadnih čestica, emisije elektrona i fotona, kao i izbacivanja atoma i molekula materijala. Unutar uzorka čestica predaje energiju atomima materijala i izbacuje ih iz njihovih ravnotežnih položaja. Nakon gubitka energije joni se zaustavljaju u materijalu i ostaju ugrađeni (implantirani) u njemu. Da bi se kontrolisala svojstva implantiranog materijala potrebno je poznavati mehanizme gubitka energije pri kretanju upadnog jona kroz čvrsti materijal. Ovo je važno kako zbog kontrolisanja raspodjele jona po dubini materijala, tako i zbog određivanja oštećenja nastalog u toku procesa implantacije.



Slika 3.1. Osnovni procesi interakcije jona sa čvrstim materijalom.

3.1. Energijski gubici

Joni koji se kreću kroz čvrsti materijal gube energiju kroz niz sudara sa atomima i elektronima materijala (mete). Energijski gubitak jona se kreće od nekoliko eV po nanometru do nekoliko stotina eV po nanometru, u zavisnosti od energije i mase jona, ali i od vrste materijala.

Najčešće korišćena teorija za opisivanje gubitaka energije jona pri prolasku kroz čvrsti materijal, jeste teorija koju su razvili Lindhard, Scharff i Schiott, poznata pod nazivom LSS teorija [93,94]. Na osnovu ove teorije, prenos energije sa jona na metu se vrši putem tri osnovna mehanizma bazirana na tipu čestica koje učestvuju u sudaru:

- nuklearni, pri kojem se u direktnim sudarima upadnog jona i zaklonjenih jezgara materijala dio energije jona prenosi na atom kao cjelinu,
- elektronski, pri kojem upadni jon ekscituje ili jonizuje elektrone vezane za atome materijala,
- energijski gubici izmjenom naelektrisanja između upadnog jona i atoma materijala.

U toku nuklearnih sudara može doći do velikih gubitaka energije upadnog jona i do značajne promjene njegovog pravca kretanja. Usljed predaje velike količine energije dolazi do izmještanja atoma materijala iz njihovih ravnotežnih položaja, pa se ovaj proces smatra odgovornim za stvaranje oštećenja unutar implantiranog materijala. Nasuprot tome, u elektronskim sudarima gubici energije po sudaru su mnogo manji, a promjena pravca kretanja jona i oštećenje rešetke zanemarljivi. Međutim, pošto jon u bilo kom trenutku interaguje sa velikim brojem elektrona, ukupan efekat ovih sudara je kontinualno smanjenje brzine jona. Relativan značaj ova dva mehanizma energijskih gubitaka se mijenja sa energijom i atomskim brojem upadnog jona. Pri velikim energijama su dominantni elektronski gubici, a nakon usporavanja čestice preovlađuju nuklearni gubici. Za slučaj veoma lakih upadnih čestica uticaj nuklearnih gubitaka je manji od elektronskih na svim energijama. Posljednji mehanizam energijskih gubitaka usljed izmjene naelektrisanja je relativistički efekat, koji obično predstavlja svega nekoliko procenata od ukupnih gubitaka i može se zanemariti.

Gubitak energije ubrzanog jona obično definiše *moć zaustavljanja* (dE/dx), koja je jednaka prenosu energije po jedinici puta upadnog jona. Kako se gubitak energije izmjenom naelektrisanja zanemaruje, onda izraz za ukupni energijski gubitak ima oblik:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{ukupno} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{jezgra} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{elektroni} \quad (3.1)$$

gdje prvi član predstavlja doprinos od nuklearnih sudara, a drugi član doprinos usljed elektronskih sudara.

Prilikom određivanja energijskih gubitaka usljed nuklearnih sudara, interakcija jon-jezgro atoma materijala se posmatra kao klasičan elastičan sudar dva tijela. U toku ove interakcije jon će predati jezgru energiju jednaku:

$$T = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot E_1 \cdot \sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right) \quad (3.2)$$

gdje je M_1 - masa upadne čestice, M_2 - masa atoma materijala, E_1 - energija upadnog jona i φ - ugao rasijanja. Kao što se može vidjeti iz jednačine, prenos energije je veći ukoliko je razlika u masama jona i atoma mala, i u slučaju istih masa, jon u toku elastičnog sudara može izgubiti svu svoju energiju.

Da bi se izračunao nuklearni energijski gubitak potrebno je poznavati izraz za interakcioni potencijal između jezgra i upadnog jona. Na veoma malim rastojanjima interakcioni potencijal je Coulomb-ov potencijal. Međutim, na rastojanjima većim od Bohr-ovog radijusa elektroni zaklanjaju jezgra jedan od drugog, pa tada interakcioni potencijal po LSS teoriji ima oblik:

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \phi_{TF} \left(\frac{r}{a} \right) \quad (3.3)$$

gdje je: ϵ_0 - dielektrična propustljivost vakuumu, Z_1 - atomski broj upadnog jona, Z_2 - atomski broj bombardovanog uzorka, r - rastojanje između jona i atoma materijala, a - radijus zaklanjanja i $\phi_{TF} \left(\frac{r}{a} \right)$ Thomas-Fermi-jeva funkcija zaklanjanja koja ima oblik:

$$\phi_{TF} \left(\frac{r}{a} \right) = 1 - \left(\frac{r}{a} \right) \left[\left(\frac{r}{a} \right)^2 + 3 \right]^{-1/2} \quad (3.4)$$

Konačno, izraz za nuklearne energijske gubitke koje daje LSS teorija glasi:

$$\left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{jezgra}} = \sigma \frac{M_1 + M_2}{4\pi e^2 Z_1 Z_2 M_1} \quad (3.5)$$

gdje je σ - efikasni presjek prenosa energije sa upadne čestice na atom materijala.

Doprinos elektronskih gubitaka (drugi član u jednačini 3.1) ukupnim energijskim gubicima potiče od neelastičnih sudara jona sa elektronima, pri prolasku jona kroz elektronski omotač atoma materijala. Proces elektronskog energijskog gubitka značajno zavisi od brzine jona. U slučaju malih brzina, kada je brzina upadnog jona manja od $v_0 Z_1^{2/3}$, gdje je v_0 Bohr-ova brzina elektrona, gubitak energije je proporcionalan brzini jona (odnosno $E_1^{1/2}$). Za brzine znatno veće od $v_0 Z_1^{2/3}$, elektronski energijski gubitak opada sa $1/E_1$.

Za izračunavanje elektronskog energijskog gubitka razvijeno je nekoliko modela, a najprecizniji i opšte prihvaćen jeste model koji uključuje LSS teorija. LSS teorija pretpostavlja da su elektronski gubici proporcionalni brzini upadnih jona i daje izraz:

$$\left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{elektroni}} = f \cdot \frac{8\pi e^2 N a_0 Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \frac{v_1}{v_0} \quad (3.6)$$

gdje je: f – numerički faktor ($\sim Z_1^{1/6}$), a_0 - Bohr-ov radijus, N - broj atoma materijala po jedinici zapremine v_1 – brzina upadnog jona i v_0 - Bohr-ova brzina.

3.2. Domet jona

Kada ubrzani jon prolazi kroz materijal dešavaju se različiti mehanizmi koji umanjuju njegovu početnu energiju i usporavaju njegovo kretanje. Tokom ovih procesa upadna čestica gubi energiju brzinom dE/dx i, na nekoj određenoj dubini, jon izgubi svu svoju energiju i zaustavi se. Rastojanje koje upadni jon pređe od površine do tačke zaustavljanja se zove domet (R). Domet jona je dat izrazom:

$$R = \int_{E_1}^0 \frac{dE}{\left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{ukupno}}} \quad (3.7)$$

gdje je E_1 - energija upadnog jona.

Pri velikim energijama upadnih jona dominiraju energijski gubici usljed interakcije sa elektronima materijala, te jon neznatno skreće sa prvobitnog pravca kretanja. Međutim, u niskoenergijskoj jonskoj implantaciji (nekoliko desetina do nekoliko stotina keV) dominiraju nuklearni energijski gubici, te upadni jon više neće imati pravolinijsku putanju, već će se usljed rasijanja pod velikim uglovima kretati cik-cak putanjom (slika 3.2). Zbog toga će dubina prodiranja u pravcu kretanja upadnog jona biti znatno manja od ukupne dužine pređenog puta. Parametar kojim se definiše dubina prodiranja jona se naziva srednja dubina prodiranja ili *projektovani domet* (R_p). Projektovani domet se po LSS teoriji može izračunati korišćenjem sljedeće jednačine [94]:

$$R_p \approx \frac{R}{1 + \left(\frac{M_2}{3M_1}\right)} \quad (3.8)$$

gdje su M_1 i M_2 masa upadnog jona odnosno masa atoma materijala. Korišćenjem ove teorije dobija se projektovani domet sa tačnošću od 20%. Iako je ovo sasvim prihvatljivo za većinu praktičnih primjena, češće se koristi simulacija procesa interakcije od kojih je najzastupljeniji program SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) [95].



Slika 3.2. Šematski prikaz putanje upadnog jona: prikaz ukupnog dometa R i projektovanog dometa R_p .

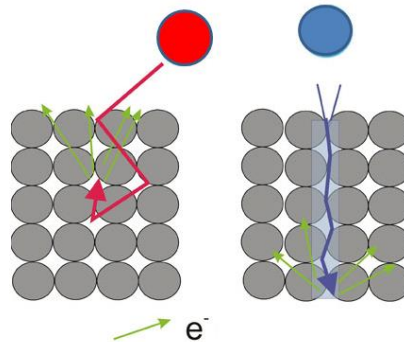
Zaustavljanje jona je statistički proces, što znači da joni sa istom energijom i istim upadnim uglom na površinu istog materijala ne moraju da se zaustave na istom mjestu. Ako bi se posmatrao domet više jona, vidjelo bi se statističko širenje raspodjele dubina na kojima dolazi do zaustavljanja upadnog jona. Ova raspodjela dometa se naziva *standardna devijacija projektovanog dometa* ΔR_p . Amorfni i sitnozrni polikristalni materijali imaju Gauss-ov oblik projektovanog dometa. Ako su svi joni obuhvaćeni Gauss-ovom krivom, može se približno izračunati koncentracija implantiranih jona na dubini R_p :

$$N_p \approx \frac{\Phi}{2,5\Delta R_p} \quad (3.9)$$

gdje je Φ - broj implantiranih jona po jedinici površine odnosno doza implantacije.

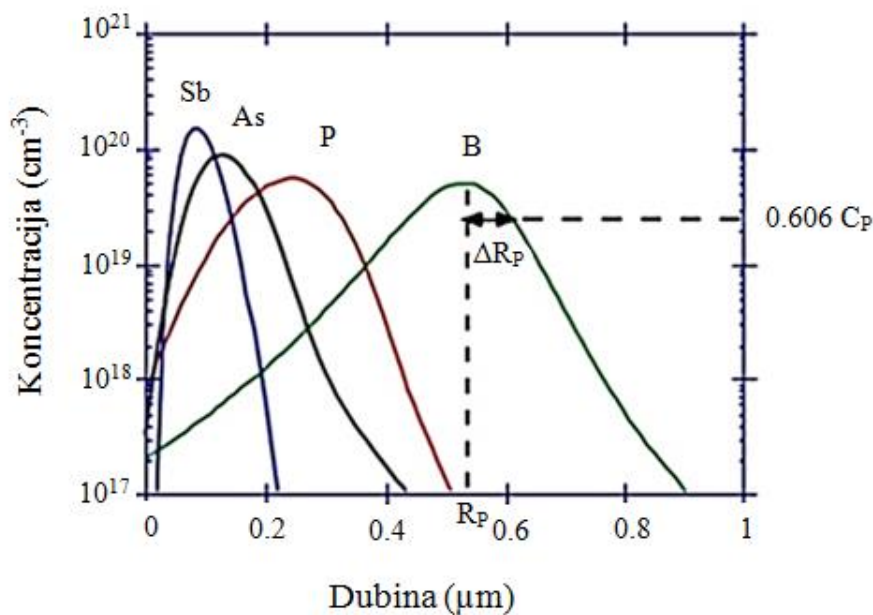
Kod monokristalnih materijala, u toku procesa jonske implantacije može doći do tzv. efekta kanalsanja (engl. *channeling*) [96,97]. Ovaj efekat se sastoji u tome da jon, koji je upao u kanale između kristalnih ravni, gubi energiju uglavnom u interakciji sa elektronima. Takav jon će duž čitave svoje putanje neznatno skrenuti sa prvobitnog pravca kretanja, i proći znatno dublje u

materijal u odnosu na predviđeni domet. Da bi se izbjegao efekat kanalisanja, implantacija monokristalnih materijala se vrši pod određenim uglom u odnosu na normalu površine materijala (slika 3.3).



Slika 3.3. Prikaz efekta kanalisanja (plava sfera) i izbjegavanje tog efekta implantacijom pod uglom u odnosu na normalu (crvena sfera).

Raspodjela projektovanog dometa zavisi od mase upadnog jona, ali i vrste podloge. Tako će prilikom implantacije u istu podlogu lakši joni imati dužu pređenu putanju i širu raspodjelu u odnosu na teže jone iste početne energije (slika 3.4).

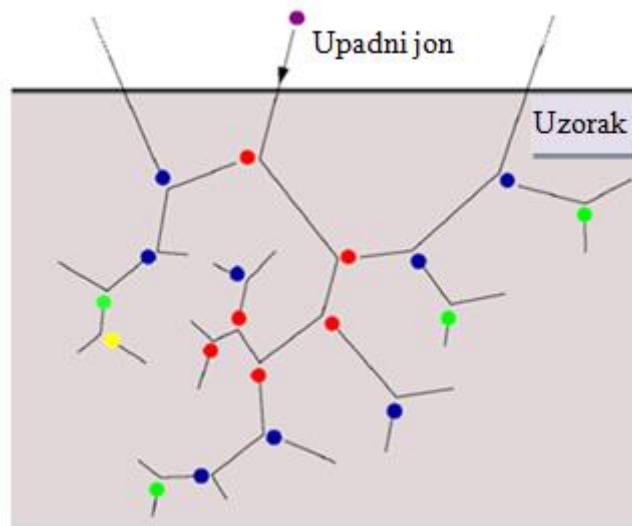


Slika 3.4. Zavisnost projektovanog dometa od mase različitih vrsta implantiranih jona, za iste vrijednosti energije upadnih jona.

3.3. Uticaj jonske implantacije na nastanak defekata u čvrstom materijalu – radijaciono oštećenje

Upadni jon određene energije, krećući se kroz čvrsti materijal, gubi energiju u nizu sudara. U tim sudarima, određena količina energije se prenosi atomima tog materijala, pri čemu dolazi do

pobuđivanja ili jonizacije elektrona. Svaki atom je vezan za ravnotežni položaj rešetke preko sila interakcije sa susjednim atomima. Ako jon utiče na ciljani atom i prenese količinu energije dovoljno veliku da raskine veze koje drže taj atom, trajno će ga pomjeriti sa njegovog mjesta u rešetki. Količina energije potrebna za pomjeranje atoma na takav način poznata je kao *energija pomjeranja* (E_d). Tipična vrijednost energije potrebne za pomjeranje atoma rešetke je 20-30 eV [94]. Ova energija se sastoji iz dva dijela: jedan dio je energija koja se koristi za raskidanje veze i jednaka je energiji veze atoma, a drugi dio je rad potreban za savladavanje potencijala koji drži atom na datom položaju u rešetki. Primarno uzmakli atom se kretanjem kroz rešetku sudara sa susjednim atomom i ako posjeduje dovoljno veliku energiju ($E \gg E_d$) može u toj interakciji da preda energiju susjednom atomu i da dovede do njegovog pomjeranja iz prvobitnog položaja u rešetki. Tako primarno uzmakli atom uzrokuje nastanak sekundarno uzmaklog atoma. Sekundarno uzmakli atom može dovesti do formiranja tercijarno uzmaklog atoma i niz se nastavlja sve dok je energija koja se predaje u toku sudara veća od E_d . Tako nastaje tzv. *sudarna kaskada* (slika 3.5). Implantirani jon, tokom svog kretanja, može proizvesti mnogo takvih kaskada pomjeranja. Kao posljedica toga, nuklearni energijski gubitak dovodi do stvaranja velikog broja pomjerenih atoma unutar određene zapremine koja okružuje putanju jona. Ovakve strukturne promjene, nastale tokom procesa jonske implantacije, nazivaju se *radijaciono oštećenje*.



Slika 3.5. Šematski prikaz sudarne kaskade: ● upadna čestica, ● primarno uzmakli atom, ● sekundarno uzmakli atom, ● tercijarno uzmakli atom i ● kvartarno uzmakli atom.

Broj i raspodjela pomjerenih atoma mete u toku procesa jonske implantacije može se odrediti na osnovu modela koji su razvili Kinchin i Pease [98]. U ovom modelu se pretpostavlja da do pomjeranja atoma iz čvorova rešetke dolazi kada on primi energiju koja iznosi najmanje E_d . Ako je u interakciji predata energija veća od $2E_d$, onda dolazi do višestrukih pomjeranja, srazmjerno dijelu energije iznad $2E_d$. Oni su pokazali da je za lake jone ukupan broj pomjerenih atoma jednak [94,98]:

$$C_d = \Phi t \frac{\pi M_1 Z_1^2 Z_2^2 e^4}{2 M_2 E_1 E_d} \log \left[\frac{4 M_1 M_2 E_1}{(M_1 + M_2)^2 E_d} \right] \quad (3.10)$$

gdje je Φ - fluks upadnih jona, a t - vrijeme trajanja implantacije. Za teže jone, izraz za ukupan broj pomjerenih atoma je dat kao [94,98]:

$$C_d = \Phi t \frac{\pi^2 (0,885)^2 M_1 e (Z_1 Z_2)^{7/6}}{4 (M_1 + M_2) (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}) E_d} \quad (3.11)$$

Iz prethodnih jednačina se vidi da broj pomjeranja, tj. broj stvorenih defekata zavisi od odnosa mase projektila i mase atoma mete, M_1/M_2 . Dalje, za slučaj lakih jona, broj pomjerenih atoma je približno proporcionalan E_1^{-1} . Za razliku od ovoga, u slučaju implantacije težih jona, broj pomjeranja ne zavisi od energije projektila. Zbog toga se u ovom drugom slučaju očekuje uniformna koncentracija pomjerenih atoma duž putanje jona.

Prilikom implantacije malim jonskim dozama, koncentracija formiranih defekata je mala i dominiraju jednostavniji defekti (kao što su vakancije i intersticijski atomi). Sa porastom doze, koncentracija defekata raste i defekti postaju složeniji. Pojedinačne vakancije se kombinuju i nastaju dvostruke vakancije, trostruke i kompleksnije višestruke vakancije. Na isti način, intersticijski atomi se mogu kombinovati u složenije komplekse. Na kraju, kada je jonska doza visoka, nastaju ozbiljna oštećenja rešetke; dolazi do preklapanja velikog broja defekata što u potpunosti narušava uređenost atoma u rešetki i implantirana oblast može postati potpuno neuređena (amorfna).

3.4. Simulacioni programi koji opisuju kretanje jona kroz čvrsti materijal

Simulacioni programi koji opisuju kretanje jona kroz čvrsti materijal razvijeni su 60-tih godina prošlog stoljeća. Prvi kompjuterski program bio je zasnovan na aproksimaciji binarnog sudara (BCA - *Binary Collision Aproximation*), koji interakciju upadnog jona i jezgra atoma materijala tretira kao sukcesivne dvočestične interakcije. Najpoznatiji BCA program je SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*), u njegovim različitim verzijama, a razvijen je od strane J.F. Ziegler-a i J.P. Biersack-a [95]. Ovaj program pretpostavlja da je uzorak homogena sredina u kojoj su atomi nasumično raspoređeni. Na svakom položaju atoma materijala program izračunava gubitak energije jona, kao i raspodjelu defekata, procese sudarnih kaskada, izmještanje atoma, nastanak vakancija, ekscitacija i jonizacija. Uzastopno izračunavanje za veliki broj implantiranih jona daje statističko usrednjavanje kretanja jona kroz materijal. Postoje i drugi BCA programi, a jedan od njih je TRIDYN program koji radi simulaciju dinamičkih promjena debljine i sastava višekomponentne mete u toku implantacije visokim dozama [99].

Iako BCA metode dobro opisuju mnoge fizičke procese, one ne daju realnu sliku usporavanja upadnog jona. Najveći nedostatak potiče od pretpostavke da su sudari dvočestični, zanemarujući višestruke interakcije. Pored toga, kod većine ovih programa uzorak se posmatra kao amorfan materijal, pa se zanemaruje potencijalni doprinos kanalisanja i drugih fenomena koji zavise od kristalne orijentacije čvrstog materijala. Bolji opis kretanja jona kroz čvrsti materijal omogućava molekulsko-dinamička (*MD - Molecular Dynamics*) simulacija [100]. Ona razmatra interakciju upadnog jona sa velikim brojem atoma u njihovom kretanju, izračunavajući vremensku evoluciju sistema atoma rješavanjem jednačine kretanja numerički.

4. Cilj rada

Optička svojstva i primjena plazmotskih nanočestica zavise od metode sinteze i mogućnosti kontrolisanja njihove strukture, oblika i veličine, kao i svojstava materijala koji ih okružuje. Cilj ovog istraživanja je bio formiranje nanočestica srebra u monokristalnom silicijumu metodom jonske implantacije i ispitivanje strukturnih i optičkih svojstava ovako dobijenih sistema. Ag nanočestice različite veličine su sintetisane implantacijom jona srebra primjenom jednostrukih i dvostrukih implantacija sa ciljem da se formiraju Ag nanostrukture u pod-površinskoj oblasti silicijuma. Ispitana su strukturna i optička svojstva modifikovanih Si podloga i definisani su parametri jonske implantacije (doze implantacije i energije jona) za formiranje plazmotskih Ag nanočestica, sa karakterističnim SPR apsorpcionim maksimumima u optičkim spektrima. Takođe, kombinovanjem različitih analitičkih tehnika analizirane su sličnosti i razlike procesa homogenog jonskog ozračivanja materijala i naknadnog termičkog tretmana, sa selektivnim ozračivanjem korišćenjem nanomaske i definisani su uslovi pri kojima se formiraju Ag nanostrukture sa specifičnim plazmotskim svojstvima.

5. Eksperiment

5.1. Modifikacija monokristalnog silicijuma

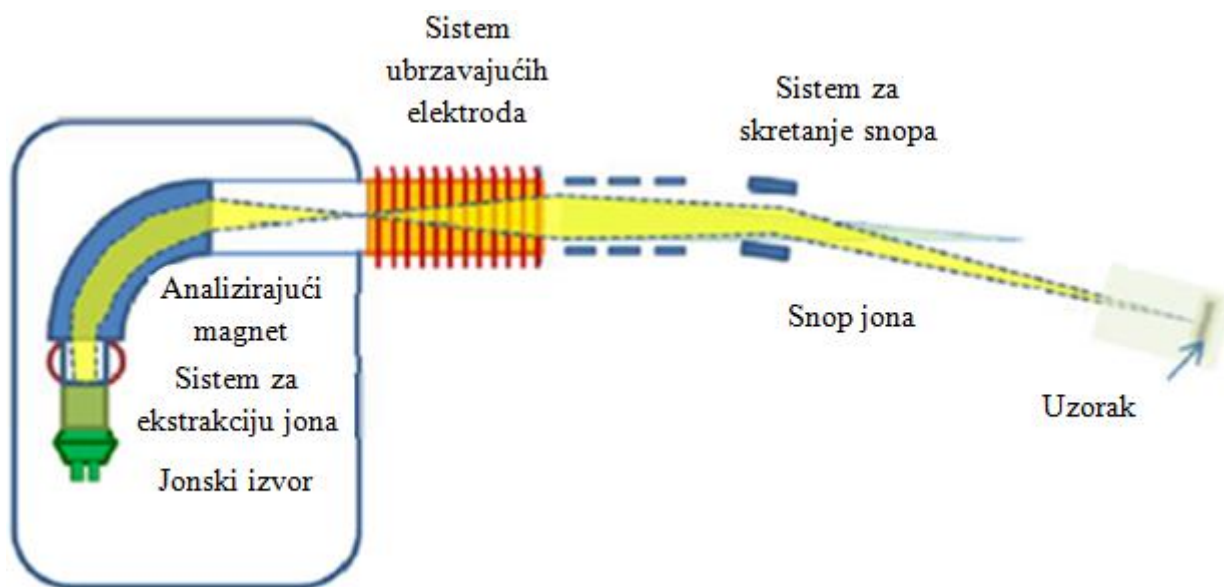
U okviru ove disertacije, monokristalne Si podloge su modifikovane bombardovanjem nisko-energijskim jonima srebra, primjenom metode jonske implantacije. Eksperiment se sastoji od tri cjeline. Jedan dio eksperimenta je baziran na homogenom ozračivanju silicijumskih podloga jonima srebra, u uslovima različitih energija i doza implantacije, u procesu jednostrukih i dvostrukih implantacija. U drugom dijelu eksperimenta Si podloge su modifikovane jonima srebra, a nakon implantacije podloge su odgrijavane u vakuumu, na različitim temperaturama odgrijavanja. Treći dio eksperimenta se odnosi na selektivno ozračivanje monokristalnih Si podloga jonima srebra, korišćenjem metode „maskiranja”. U tu svrhu, prije samog procesa implantacije Ag jona, na površinu silicijumskih podloga je nanesen sloj polistirenskih (PS) sfera, formirajući nanomasku sa dobro definisanim i prostorno uređenim otvorima.

Za modifikaciju Si podloga jonima srebra korišćena je metoda jonske implantacije, a odabrani uzorci su nakon implantacije termički tretirani u konvencionalnoj peći za odgrijavanje. PS nanomaska je na površinu silicijumskih podloga formirana korišćenjem metode rotirajućeg diska, dok je za njeno uklanjanje nakon modifikacije Si podloga korišćena metoda nagrizanja u plazmi kiseonika. U narednom dijelu teksta je dat kratak opis ovih metoda, sa detaljnim pregledom parametara eksperimenta.

5.1.1. Jonska implantacija monokristalnog silicijuma

Jonska implantacija je metoda koja upotrebom dobro definisanih snopova ubrzanih jona omogućava ugrađivanje atoma bilo kog elementa u čvrsti materijal. Nezavisno od termodinamičkih parametara, zbog velike gustine energije koja se u kratkom vremenu deponuje, jonskom implantacijom je moguće postizanje koncentracija i raspodjela ubačenih atoma koje se drugim postupcima ne mogu dobiti. U uslovima kada koncentracija implantiranih jona prevazilazi granicu rastvorljivosti u datom materijalu, tokom samog procesa implantacije dolazi do izdvajanja nove faze i formiranja nanočestica unutar date matrice. Teorijska osnova vezana za interakciju ubrzanih jona sa čvrstim materijalom je data u glavi 3.

Na slici 5.1 je predstavljen šematski prikaz osnovnih dijelova jonskog implantera. U jonskom izvoru dolazi do jonizacije datih atoma ili molekula, usljed sudara sa elektronima emitovanim sa zagrijavanog vlakna i izbacivanja elektrona iz njihovih atomskih orbitala. Formirani pozitivni joni se zatim ekstrahuju i uvode u magnetni analizator, gdje se vrši odvajanje određenog jona definisane mase. Nakon izlaska iz magnetnog analizatora jonski snop se uz pomoć sistema elektroda ubrzava u akceleratorskoj koloni do zadate vrijednosti energije. Snop jona se zatim fokusira sistemom za kolimaciju što omogućava dobijanje jonskog snopa određenog prečnika koji ulazi u interakcionu komoru. Uz pomoć elektroda za vertikalno i horizontalno skretanje vrši se brzo skanovanje snopa, tako da snop pokriva cijelu površinu uzorka. U interakcionoj komori se nalazi nosač na koji se može postaviti veći broj uzoraka. Nosač uzoraka može da sadrži elemente koji omogućavaju hlađenje ili grijanje uzoraka u toku implantacije. Broj detektovanih upadnih čestica i položaj udara u metu određuje se pomoću elektronskih impulsa iz interakcione komore, preko sistema elektronskih uređaja.



Slika 5.1. Šematski prikaz osnovnih dijelova jonskog implantera. Prilagođeno iz [101].

U ovom eksperimentu monokristalne Si podloge su modifikovane korišćenjem jonskog implantera 500 kV, u Laboratoriji za atomsku fiziku Instituta za nuklearne nauke „Vinča”, Beograd (slika 5.2). Silicijumske podloge su implantirane jednostruko naelektrisanim Ag jonima, energije 60 keV i 75 keV. Korišćene su slijedeće doze implantacije: 1×10^{13} jona/cm², 1×10^{14} jona/cm², 1×10^{15} jona/cm² i 1×10^{16} jona/cm². Na osnovu simulacija urađenih korišćenjem kompjuterskog programa SRIM 2008 (The Stopping and Range of Ions in Matter) [95], dobijeno je da će pri ovim energijama najveći broj jona biti zaustavljen u neposrednoj blizini površine Si podloge; srednji domet za 60 keV i 75 keV jone srebra iznosi 37 ± 11 nm odnosno 44 ± 13 nm. Pored jednostrukih implantacija izvedene su i dvostruke implantacije jona srebra u silicijumske podloge. Dvostruke implantacije Ag jona su izvedene sukcesivno, prvo sa jonima srebra energije 75 keV, a potom sa energijom od 60 keV. Primjenjene doze za svaku energiju su bile iste kao u slučaju jednostrukih implantacija, pa su ukupne doze bile: 2×10^{13} jona/cm², 2×10^{14} jona/cm², 2×10^{15} jona/cm² i 2×10^{16} jona/cm². Ono što je karakteristično za višestruke implantacije jeste da su izvedene u toku jednog procesa, bez vađenja uzoraka iz komore. Pored implantacija monokristalnih Si podloga, izvedene su i implantacije jona srebra u Si podloge sa polistirenskom nanomaskom. Sistemi su implantirani jonima srebra, energije 60 keV i dozama implantacije od 1×10^{15} jona/cm², 5×10^{15} jona/cm², 1×10^{16} jona/cm² i 2×10^{16} jona/cm².



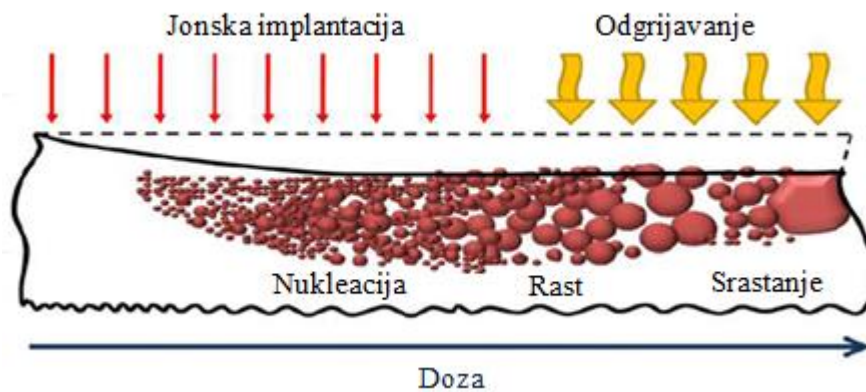
Slika 5.2. Izgled jonskog implantera (akceleratorско postrojenje u Laboratoriji za atomsku fiziku INN „VINČA”).

U toku svih implantacija korišćeni su jednostruko naelektrisani joni srebra, izotopa ^{107}Ag , koji su dobijeni isparavanjem atoma srebra iz Ag pločica (čistoće 99 %), a potom jonizovanjem gasovitog srebra u jonskom izvoru. Si podloge su bile postavljene pod uglom od 7° u odnosu na upadni snop jona, u cilju izbjegavanja tzv. efekta kanalsanja jona (vidjeti u poglavlju 3.2). Takođe, da bi se izbjeglo zagrijavanje uzoraka i moguće otpuštanje nastalih defekata, struja snopa tokom implantacija je održavana na $\sim 1 \mu\text{A}$. Implantacije su izvedene u vakuumskim uslovima, pri pritisku u opsegu 10^{-4} Pa.

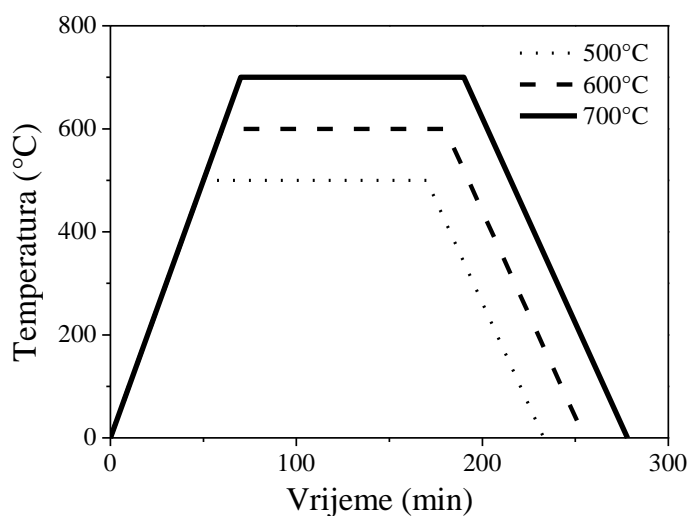
5.1.2. Odgrijavanje implantiranih Si podloga

Odgrijavanje je proces koji se često koristi u kombinaciji sa metodom jonske implantacije. Naime, u toku procesa odgrijavanja sistemu se dovodi energija koja omogućava pojačanu difuziju atoma. Kao posljedica toga dolazi do rekombinacije i otpuštanja defekata koji su indukovani u interakciji jona sa datom podlogom. Drugi, mnogo važniji efekat, je preraspodjela implantiranih jona. Rezultat ovoga je spajanje atoma i malih čestica implantiranog materijala sa većim česticama i njihov rast. To znači da se nakon procesa odgrijavanja formiraju veće nanočestice u sistemu. Šematski prikaz formiranja nanočestica u toku procesa jonske implantacije i njihovog rasta usljed naknadnog termičkog tretmana je dat na slici 5.3.

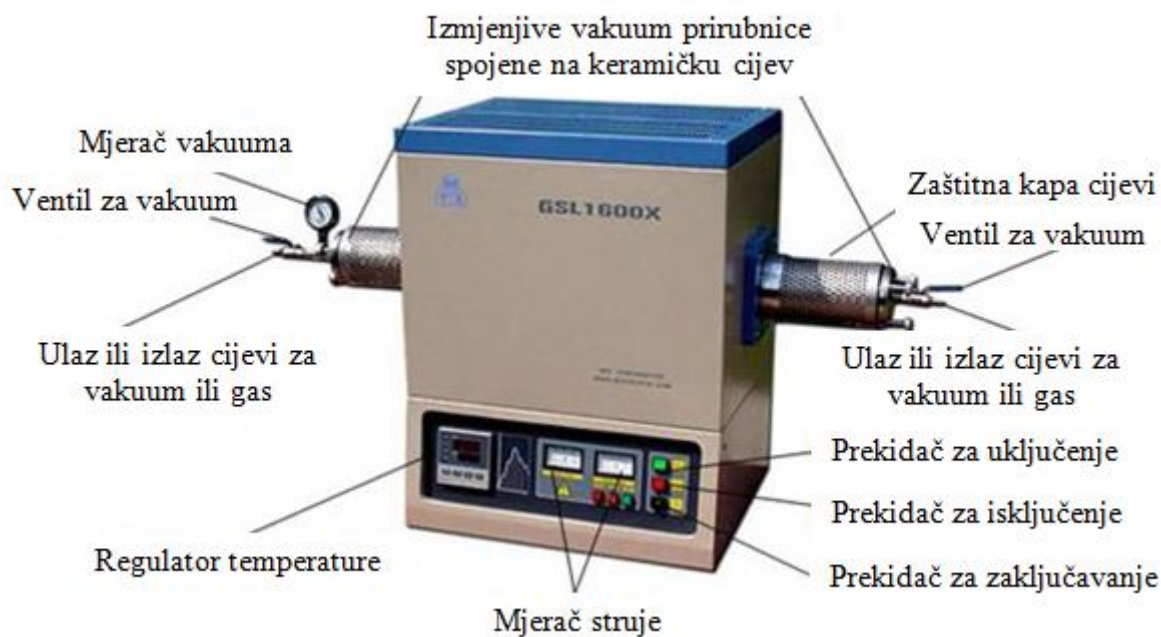
Si podloge modifikovane jonima srebra su odgrijavane u trajanju od 2 h, na temperaturama od 500°C , 600°C i 700°C . Ove temperature su izabrane zato što se nalaze ispod temperature



Slika 5.3. Efekat termičkog tretmana nakon procesa jonske implantacije. Prilagođeno iz [102].



Slika 5.4. Šematski prikaz procesa odgrijavanja implantiranih Si podloga.



Slika 5.5. Peć za odgrijavanje uzoraka, GSL-1600-60X.

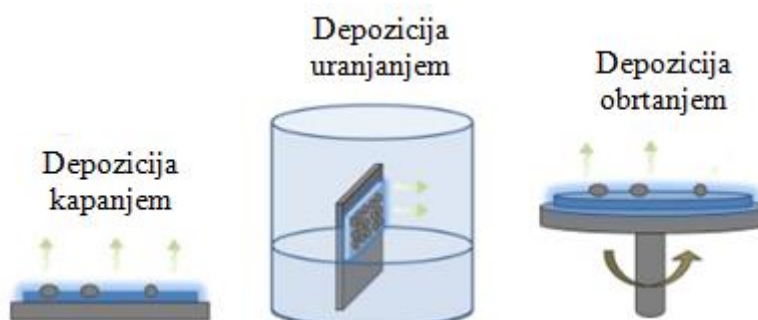
eutektika Ag-Si sistema (830°C) [103], u cilju sprečavanja formiranja silicida. Šematski prikaz procesa odgrijavanja je dat na slici 5.4. Brzina zagrijavanja je bila $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, dok je brzina hlađenja bila nešto niža i iznosila oko $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Pritisak u toku odgrijavanja uzoraka je bio $\sim 10^{-3}$ Pa.

Za odgrijavanje Si podloga u ovom eksperimentu je korišćena konvencionalna peć, model GSL-1600-60X, prikazana na slici 5.5. Ova peć za zagrijavanje koristi MoSi_2 element i pruža mogućnost odgrijavanja na temperaturama do 1400°C . Takođe, tehničke mogućnosti peći omogućavaju uvođenje gasa u toku procesa odgrijavanja, što daje mogućnost termičkog tretmana uzoraka u atmosferi odgovarajućeg gasa (npr. O_2 , N_2).

5.1.3. Formiranje polistirenske nanomaske metodom rotirajućeg diska

Za formiranje nanomaske na Si podlogama korišćene su nanosfere polistirena koje imaju sposobnost samouređenja. „Maskiranje” podloge pomoću PS monosloja predstavlja jednostavnu i veoma jeftinu metodu. Princip je takav da se na površini oblikuje heksagonalno gusto pakovani sloj čestica, uglavnom sfernih, a prostor između tri susjedne čestice se koristi kao otvor maske.

Samouređenje (engl. *self-assembly* ili *selforganization*) se definiše kao spontana (bez pomoći spoljnih sila ili prostornog ograničenja) organizacija dvije ili više komponenti u veće agregate pomoću kovalentnih i/ili nekovalentnih veza. Osnovni nedostatak samouređenja je nastajanje defekata iz čega proizlazi i činjenica da su dobro uređena područja bez defekata relativno mala, pa je stoga teško postići dobru ponovljivost. Poboljšanje kvaliteta monoslojeva je tokom proteklih godina bila tema mnogih istraživanja [104-107]. Neke od tehnika kojima se nanosfere u monosloju deponuju na čvrstu podlogu su: depozicija nakapavanjem (engl. *drop coating*), uranjanjem (engl. *dip coating*), obrtanjem (rotiranjem) (engl. *spin coating*), itd. (slika 5.6).



Slika 5.6. Šematski prikaz različitih metoda depozicije nanosfera u monosloj. Prilagođeno iz [108].

Monosloj PS nanosfera na Si podlogama je formiran pomoću uređaja sa rotirajućim diskom (SPIN COATER, Model P-6708D, Specialty Coating Systems, Indianapolis, IN) (slika 5.7). Korišćene su sferne PS čestice, prečnika ~ 150 nm. Prije početka deponovanja, Si podloge su isječene na dijelove 7×7 mm², nakon čega su oprane u destilovanoj vodi, etanolu, pa opet u destilovanoj vodi. Nakon toga, podloge su čišćene 15 minuta sa „pirania” rastvorom ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:3$) u ultrazvučnom kupatilu, a potom isprane destilovanom vodom i osušene na vazduhu. Na Si podloge je nakapano 20 μl PS rastvora, gdje je kao rastvarač korišćena smješa vode i etanola (v:v = 1:1).

U cilju postizanja optimalnih uslova za dobijanje homogenog monosloja na velikoj površini, slojevi su formirani pri različitim parametrima deponovanja: i) koncentracija PS rastvora - 2 wt.%, 3 wt.%, 4 wt.%, 5 wt.%, 7 wt.% i 10 wt.%, ii) brzina rotiranja - 2000 obr/min, 4000 obr/min, 6000 obr/min i 8000 obr/min, iii) vrijeme rotiranja - 60 s i 210 s. Pokazalo se da se uniforman i homogen PS monosloj formira kada se koristi rastvor koncentracije 2 wt.%, brzina rotiranja podloge 2000 obr/min i vrijeme rotiranja 210 sekundi.



Slika 5.7. Spin-coater- model P-6708D.

Nakon modifikacije Si podloga, nanomaska od polistirena je uklonjena metodom nagrizanja u plazmi kiseonika (engl. *oxygen plasma etching*). U toku ovog procesa ugljenik, koji je formiran tokom procesa implantacije, reakcijom karbonizacije polistirena reaguje sa kiseonikom i isparava u obliku CO₂. Na slici 5.8 je prikazan uređaj u kojem je vršen proces uklanjanja PS nanomaske nagrizanjem u plazmi kiseonika. Uzorci su bili izloženi plazmi kiseonika u trajanju od 10 minuta, što je bilo optimalno vrijeme nagrizanja za potpuno uklanjanje PS nanomaske sa površine Si podloga.



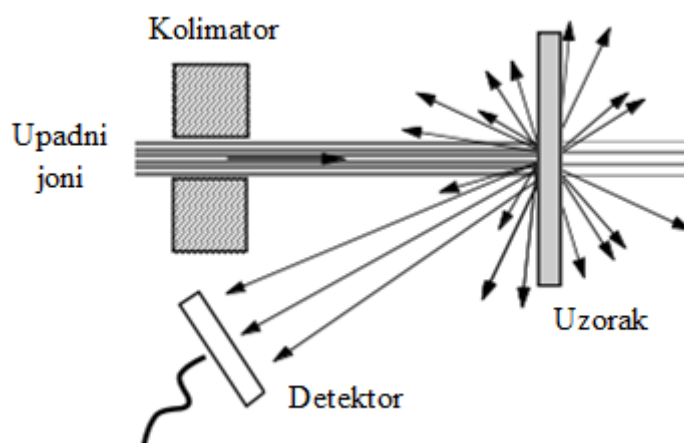
Slika 5.8. Uređaj za uklanjanje PS monosloja nagrizanjem O₂ plazmom.

5.2. Metode za analizu modifikovanog monokristalnog silicijuma

Karakterizacija Si podloga nakon procesa modifikacije izvršena je pomoću nekoliko eksperimentalnih tehnika za analizu sastava, strukture i optičkih svojstava materijala. Struktura, veličina nanočestica srebra i fazni sastav uzoraka su određeni korišćenjem spektrometrije Rutherford-ovim povratnim rasijanjem (RBS), fotoemisione spektroskopije X-zracima (XPS) i transmisione elektronske mikroskopije (TEM), dok je za analizu optičkih svojstava i ispitivanje efekta površinske plazmonske rezonancije Ag nanočestica korišćena spektroskopska elipsometrija (SE). Za ispitivanje kvaliteta formiranog PS monosloja na Si podlogama korišćena je skanirajuća elektronska mikroskopija (SEM). U narednom dijelu teksta je dat kratak opis navedenih analitičkih tehnika.

5.2.1. Spektrometrija Rutherford-ovim povratnim rasijanjem (RBS - Rutherford Backscattering Specrometry)

Spektrometrija Rutherford-ovim povratnim rasijanjem se koristi za određivanje dubinskih koncentracionih profila elemenata prisutnih u ispitivanom materijalu. Ova metoda se zasniva na sudarima upadnih (primarnih) jona i jezgara atoma analiziranog uzorka. Kao primarni joni koriste se joni lakih elemenata (H^+ , He^+ i He^{++}) ubrzani do velikih energija od 0,5 MeV do 4,0 MeV. Pri sudaru dolazi do rasijavanja upadnih jona koji se potom analiziraju po energijama. Intenzitet rasijavanja zavisi od udjela i mase nekog elementa uzorku. U okviru RBS analize, vrši se određivanje broja i energije povratno rasijanih jona. Na osnovu ovih podataka moguće je odrediti atomsku masu elemenata u uzorku i raspodjelu elemenata po dubini uzorka. Osnove analize RBS metode su prikazane na slici 5.9.



Slika 5.9. Osnovni princip RBS metode. Prilagođeno iz [109].

Pri elastičnom sudaru jona mase M_1 i energije E_0 sa jezgrom atoma mete mase M_2 , energija povratno rasijanih jona E_1 se smanjuje i iznosi:

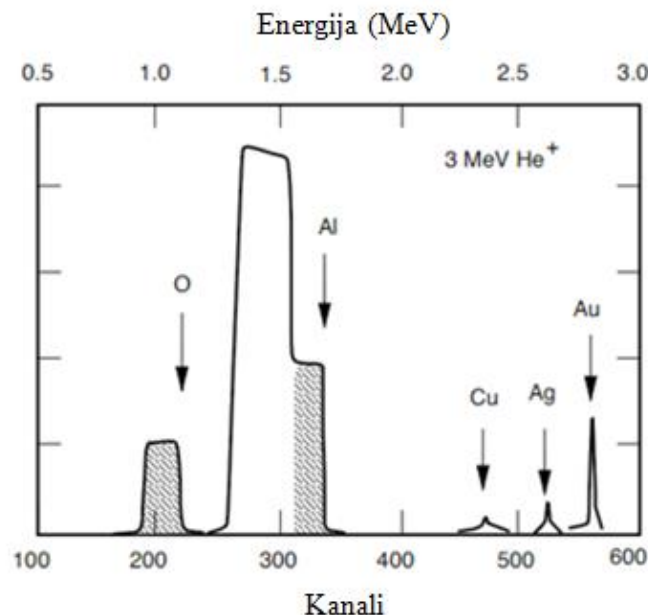
$$E_1 = K \cdot E_0 \quad (5.1)$$

Faktor umanjenja energije K , koji je predstavljen izrazom:

$$K = \frac{M_1^2}{(M_1 + M_2)^2} \left\{ \cos \theta \pm \left[\left(\frac{M_2}{M_1} \right)^2 - \sin^2 \theta \right]^{1/2} \right\}^2 \quad (5.2)$$

naziva se kinematički faktor i predstavlja odnos energije upadne čestice poslije i prije elastičnog sudara. U prethodnom izrazu θ je ugao rasijanja upadnih jona nakon interakcije. Na osnovu jednačina (5.1) i (5.2), poznavajući početnu energiju i masu upadnih jona i mjerenjem energije povratno rasijanih jona možemo odrediti masu atoma u uzorku.

Signali koji odgovaraju težim elementima pojavljuju se na visokim energijama u RBS spektru, dok se na nižim energijama nalaze signali lakših elemenata (slika 5.10). Površina ispod signala predstavlja ukupan broj atoma datog elementa koji se nalazi u uzorku, a širina signala se može iskoristiti za određivanje debljine uzorka.



Slika 5.10. RBS spektar višeslojnog sistema koji se sastoji od tankih slojeva Au, Ag i Cu formiranih na djelimično oksidovanom tankom sloju aluminiijuma. Prilagođeno iz [109].

Prilikom prolaska kroz ispitivani materijal upadni joni gube energiju zbog neelastičnih sudara sa elektronima ispitivanog materijala. Kao rezultat ove interakcije, jon koji je povratno rasijan na dubini uzorka x će imati znatno manju energiju od jona koji je povratno rasijan sa površine uzorka. Energija povratno rasijanog jona sa dubine x , kada stigne do detektora, biće jednaka:

$$E_i = K \cdot (E_0 - \Delta E(x)) - \Delta E \cdot \left(\frac{x}{\cos \theta} \right) \quad (5.3)$$

gdje su $\Delta E(x)$ i $\Delta E \left(\frac{x}{\cos \theta} \right)$ gubici energije upadnih jona prilikom prolaska kroz uzorak prije odnosno poslije rasijanja sa atoma ispitivanog uzorka.

U interakciji jonskog snopa sa jezgrima atoma mete samo jedan dio jona se povratno rasijava pod određenim uglom θ i detektuje u elementu prostornog ugla detektora $d\Omega$. Vjerovatnoća rasijavanja upadne čestice tj. prinos povratno rasijanih čestica se određuje pomoću diferencijalnog efikasnog preseka za rasijanje ($d\sigma/d\Omega$). Uzimajući da je sila između upadne čestice i jezgara atoma mete Coulomb-ova, dobijamo izraz za Rutherford-ov diferencijalni efikasni presjek:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left\{ \left[1 - \left((M_1 / M_2) \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2} + \cos \theta \right\}^2}{\left[1 - \left((M_1 / M_2) \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (5.4)$$

gdje je Z_1 - atomski broj upadne čestice, Z_2 - atomski broj atoma ispitivanog materijala, a e - naelektrisanje elektrona.

Iz jednačine (5.4) se vidi da sa porastom Z_2 , diferencijalni efikasni presjek raste kvadratno. To znači da će se veći broj čestica povratno rasijati sa atoma težeg elementa, nego sa atoma lakšeg elementa. Sa druge strane, diferencijalni efikasni presjek opada kvadratno sa povećanjem energije upadnih čestica, što znači da je na manjim energijama RBS prinos veći. Ukupan broj detektovanih čestica dat je izrazom:

$$A = \sigma \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \cdot d \quad (5.5)$$

gdje je: σ - ukupni efikasni presjek za rasijanje, Ω - prostorni ugao detektora, Q - ukupan broj upadnih jona, N - koncentracija atoma uzorka i d - debljina uzorka.

Prolaskom kroz uzorak, upadni joni gube energiju u velikom broju interakcija sa atomima uzorka. To dovodi do statističkih fluktuacija u procesu gubitka energije, pa upadni joni sa istom početnom energijom neće imati potpuno istu energiju kada prođu kroz uzorak. Ova pojava je poznata pod imenom energijsko širenje i dovodi do ograničenja rezolucije koja se može postići za jone povratno rasijane sa većih dubina uzorka.

RBS analiza uzoraka je urađena sa 1 MeV He^{++} jonskim snopom na jonskom akceleratoru Tandetron Accelerator JULIA Instituta za Fiziku čvrstog stanja na Univerzitetu u Jeni, Njemačka (*Physikalisch-Astronomische Fakultät, Friedrich-Schiller-Universität Jena*). Povratno rasijane čestice su detektovane pod uglom 170° sa detektorom čiji je prostorni ugao 2,5 msr, a rezolucija oko 20 keV. Analize svih spektara su urađene korišćenjem programskog paketa WiNDF [52].

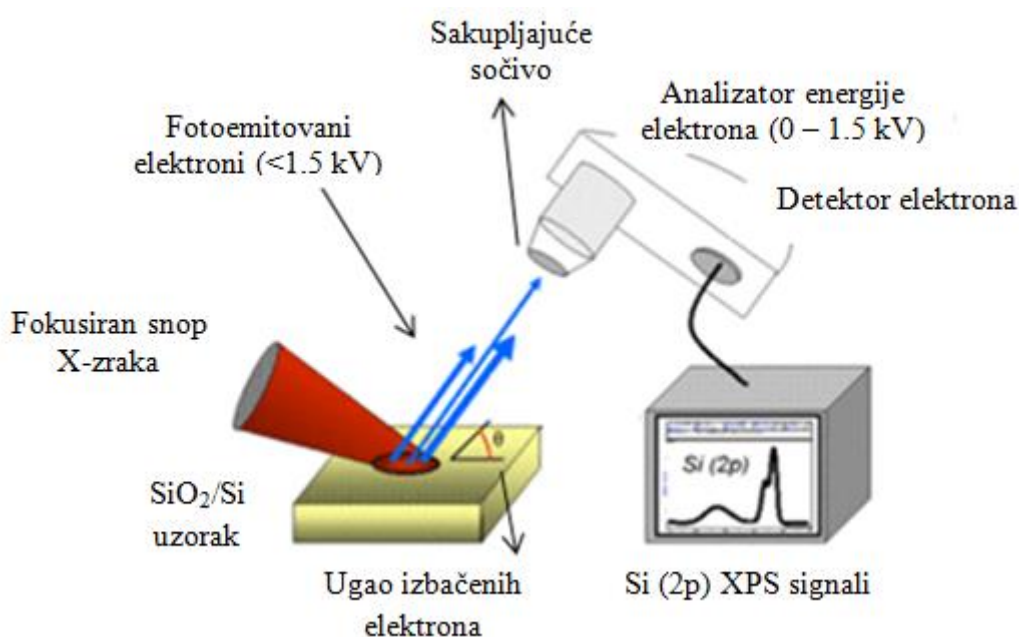
5.2.2. Fotoelektronska spektroskopija X-zracima (XPS - X-ray Photoelectron Spectroscopy)

Fotoelektronska spektroskopija X-zracima je analitička tehnika koja se koristi za proučavanje hemijskog sastava površine materijala. Pomoću ove metode može se odrediti sastav, empirijska formula, kao i hemijska i elektronska stanja elemenata koji se nalaze u ispitivanom materijalu. Informaciona dubina XPS metode ne prelazi 5 nm, mjereno u odnosu na površinu uzorka. Ovom metodom mogu se dobiti informacije o svim elementima u periodnom sistemu sa rednim brojem (Z) većim od 2. Za vodonik ($Z = 1$) i helijum ($Z = 2$) se ne može koristiti, jer je prečnik njihovih orbitala toliko mali, da smanjuje vjerovatnoću interakcije X-zračenja sa elektronima koji se nalaze u njihovim orbitalama skoro na nulu.

XPS je tehnika koja se zasniva na fotoelektričnom efektu. Na površinu koja se analizira usmjeravaju se X-zranci energije $h\nu$ (E_{fotona}) koji mogu dovesti do izbacivanja elektrona iz atoma. Da bi došlo do fotoefekta potrebno je da energija upadnog fotona bude veća od energije veze elektrona u atomu (E_{veze}). Izbačeni elektron (fotoelektron) putuje kroz material sve dok ne dođe do površine. Pri izlasku u vakuum elektron treba da prevaziđe površinsku barijeru koju nazivamo izlazni rad. Kinetička energija elektrona E_{kin} koja se ovom metodom mjeri iznosi:

$$E_{kin} = E_{fotona} - E_{veze} - \varphi \quad (5.6)$$

gdje je φ izlazni rad spektrometra (reda nekoliko eV). Mjerenjem kinetičke energije emitovanih elektrona i poznavanjem izlaznog rada spektrometra kao i energije upadnog X-zračenja, može se odrediti energija veze elektrona, što omogućava identifikaciju elemenata prisutnih u uzorku.

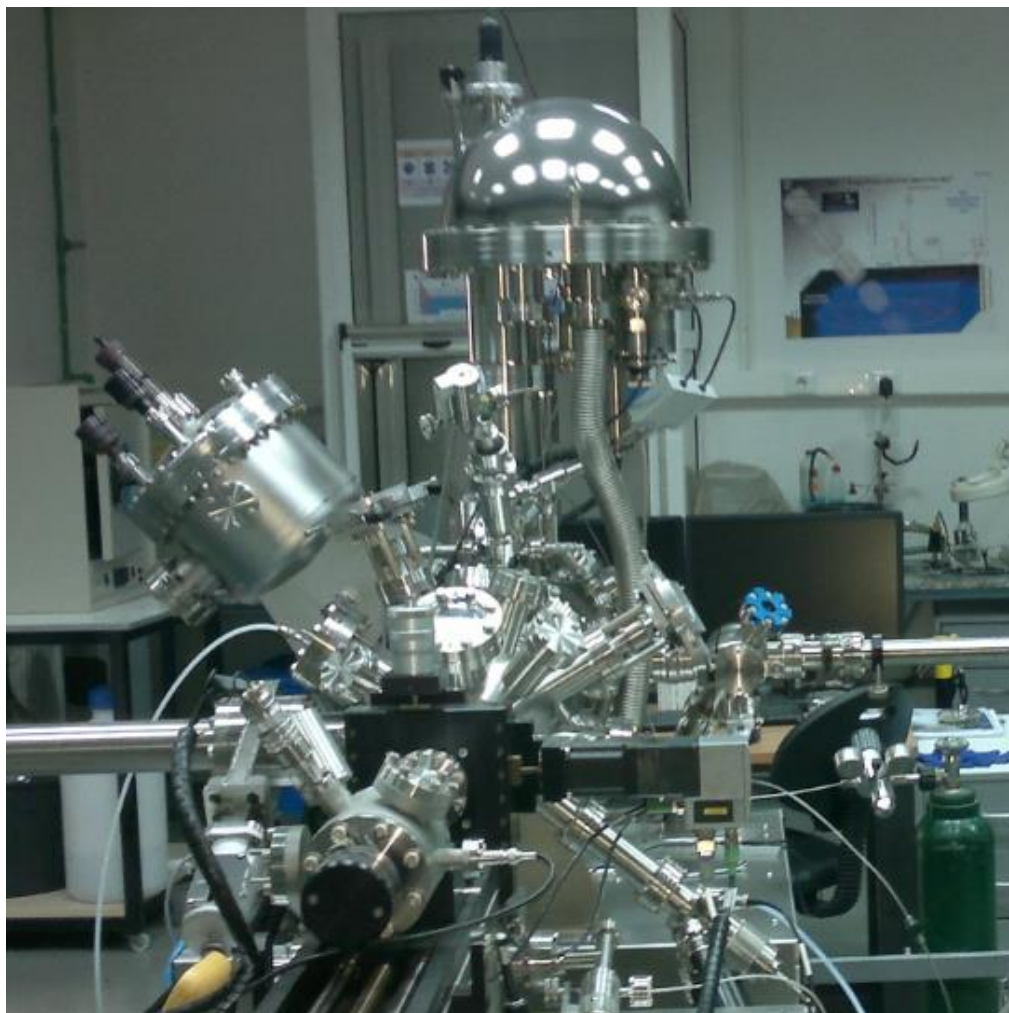


Slika 5.11. Osnovne komponente XPS sistema. Prilagođeno iz [110].

XPS spektar se najčešće predstavlja kao zavisnost broja detektovanih elektrona (y-osa) od njihove energije vezivanja (x-osa). Svakom elementu odgovara karakterističan skup XPS linija od kojih svaka odgovara energijama veze elektrona u atomu, tj. elektronskoj konfiguraciji elemenata. Broj detektovanih elektrona direktno je povezan sa količinom elementa koji se nalazi unutar određene oblasti (zapremine) koja se analizira.

Osnovni dijelovi XPS uređaja su: izvor X-zraka, nosač uzorka, komora za analizu, energijski analizator sa pratećom optikom, sistem za detekciju elektrona i računar za kontrolu uređaja i sakupljanje podataka (slika 5.11). Izvor zračenja koji obično sadrži dvije anode može biti sa monohromatorom, što čini energiju X-zračenja bolje definisanom, a linije užim. Energijski analizator je najčešće elektrostatički sa hemisferičnim elektrodama i pratećom optikom koja usporava elektrone prije njihove energijske analize. Tako se postiže visoka rezolucija analizatora koja ne zavisi od energije detektovanih elektrona. Detektor radi na principu elektronske multiplikacije. Elektroni se mogu direktno detektovati odgovarajućom elektronikom ili prevesti (konvertovati) u svjetlost, da bi se detekcija svjetlosti obavila CCD kamerom.

Za analizu sastava modifikovanog monokristalnog silicijuma i identifikaciju implantiranog srebra korišten je uređaj SPECS sa XP50M izvorom X-zračenja i PHOIBOS 100/150 hemisfernim energijskim analizatorom (Institut za nuklearne nauke "Vinča", Beograd) (slika 5.12). Uzorci u obliku pločica su lijepljeni na bakarnu dvostruko ljepljivu traku kako bi se obezbedio električni kontakt i mehanička stabilnost. Fotoelektroni su pobuđivani monohromatskim zračenjem AlK_{α} linije (1486,7 eV) i analizirana je površina od $\sim 200 \mu m^2$. Za uklanjanje površinskih nečistoća, vršeno je rasprašivanje materijala sa površine uzorka, korišćenjem jona argona energije 5 keV.



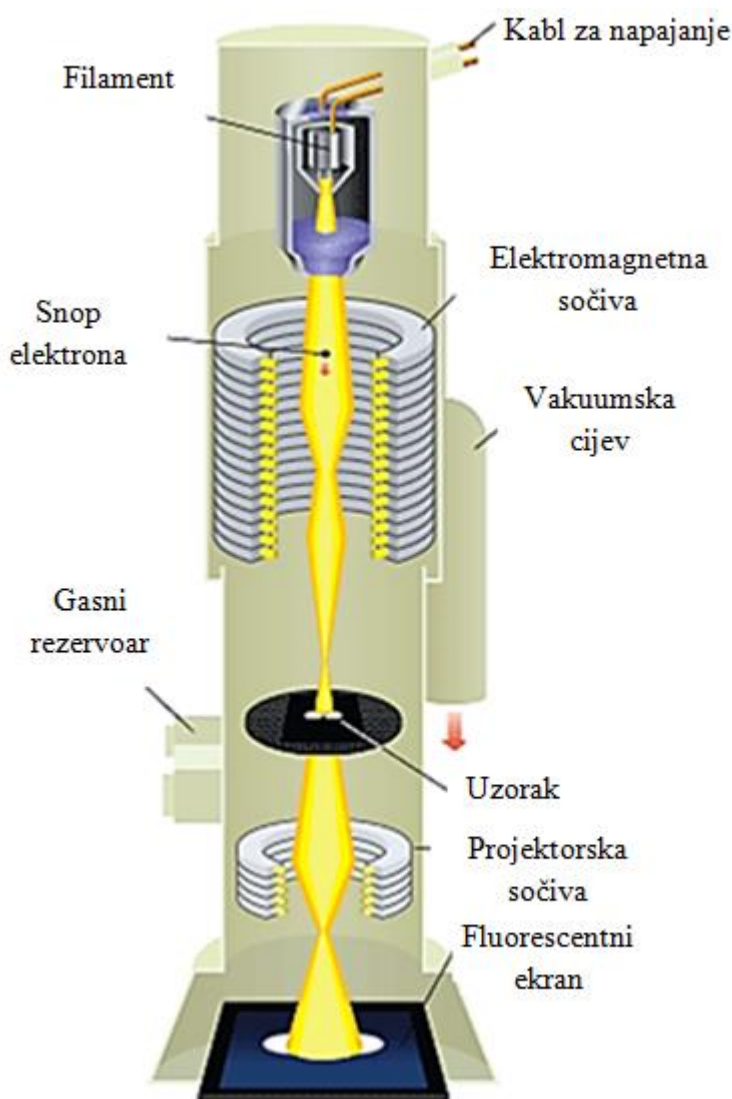
Slika 5.12. Uređaj za fotoelektronsku spektroskopiju X-zracima - SPECS System.

5.2.3. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM - Transmission Electron Microscopy)

Transmisiona elektronska mikroskopija je metoda koja za analizu uzoraka koristi snop ubrzanih elektrona. Ovom metodom dobijaju se morfološke informacije o ispitivanom uzorku, kao što su veličina, oblik i uređenje nanočestica. Takođe, mogu se dobiti i kristalografske informacije, odnosno detekcija defekata na atomskom nivou i uređenje atoma u uzorku.

Šema osnovnih dijelova transmisionog elektronskog mikroskopa data je na slici 5.13. Elektroni nastaju u elektronskom topu koji se nalazi na vrhu kolone. Formiranje elektronskog snopa

moguće je na dva načina. Prvi je termički, kada se kroz vlakno (filament) koje je obično tanka žica W ili LaBr_6 propušta struja, usljed čega dolazi do njenog zagrijavanja i emisije elektrona. Drugi način je da primjenom jakog električnog polja reda 10^9 V/m (tzv. *Field Emission Gun* - FEG) dolazi do emisije elektrona sa vlakna. Emitovani elektroni se ubrzavaju prema anodi, koja se nalazi na znatno pozitivnijem potencijalu u odnosu na vlakno. Ubrzani elektroni se kroz kružni otvor anode usmjeravaju u kolonu mikroskopa i sistemom kondenzorskih sočiva fokusiraju, čija je osnovna funkcija da reguliše prečnik elektronskog snopa. Na taj način se na uzorak dovodi snop elektrona definisanog prečnika. Elektroni koji su prošli kroz uzorak formiraju sliku na fluorescentnom ekranu. Različita uvećanja se postižu sistemom projektorskih sočiva i kreću se od nekoliko puta do 10^6 puta. Kao sočiva u elektronskoj mikroskopiji se koriste elektromagnetna sočiva, jer su elektroni naelektrisane čestice i mogu dobro da se fokusiraju električnim ili magnetnim poljem. Pošto elektroni lako interaguju sa materijom, kolona mikroskopa se nalazi pod vakuumom (najmanje 10^{-4} Pa).



Slika 5.13. Šematski prikaz osnovnih dijelova transmisionog elektronskog mikroskopa. Prilagođeno iz [111].

Rezolucija (moć razlaganja) mikroskopa direktno je proporcionalna talasnoj dužini elektrona, pa porast energije upadnog snopa omogućava bolje razdvajanje elemenata na slici.

U zavisnosti od brzine (energije) snopa elektrona odnosno od vrijednosti primjenjenog napona vrši se podjela TEM uređaja na: konvencionalne i visokorezolucione (engl. *High Resolution TEM* - HRTEM). Tipične vrijednosti ubrzavajućeg napona kod konvencionalnih uređaja su ispod 200 kV, a kod visokorezolucioni 200 kV i veće. Pri ovim vrijednostima napona visokorezolucioni uređaji imaju rezoluciju bolju od 0,2 nm, što omogućava direktno posmatranje atomske strukture uzoraka. Slika koja se dobija pomoću transmisionog elektronskog mikroskopa nastaje zahvaljujući rasijanju elektrona prilikom prolaska kroz uzorak i predstavlja 2D projekciju unutrašnje strukture materijala.

Za dobijanje uvećane slike uzorka najčešće se koristi mikroskopija svijetlog polja (engl. *Bright Field imaging* - BF). Međutim, ova tehnika omogućava dobijanje dodatnih informacija o uzorku koristeći druge režime rada, kao što su: mikroskopija tamnog polja (engl. *Dark Field imaging* - DF), elektronska difrakcija ili kvalitativna i kvantitativna analiza elemenata energijski-disperzivnim spektrometrom (engl. *Energy Dispersive Spectrometer* - EDS). TEM uređaji novije generacije imaju mogućnost rada i u režimu skanirajuće transmisione elektronske mikroskopije tamnog polja (engl. *Scanning Transmission Electron Microscopy - High-Angle Annular Dark-Field imaging* - STEM - HAADF), gdje dobro fokusirani snop elektrona u kombinaciji sa EDS analizom daje mogućnost hemijske analize površine uzorka, tzv. mapiranje površine uzorka.



Slika 5.14. Transmisioni elektronski mikroskop FEI - Talos F200X G2.

Interakcija između brzih elektrona i uzorka je složena i praćena nizom fenomena. Jedan dio elektrona prolazi kroz uzorak (propušteni elektroni), dok se ostali povratno rasijavaju ili u sudarima gube svu energiju i ostaju zarobljeni u uzorku. Pošto se informacije o uzorku dobijaju korišćenjem propuštenih elektrona, za TEM analizu je potrebno da debljina uzorka bude takva da najveći broj elektrona iz elektronskog snopa bude propušten. Optimalne debljine zavise od vrste uzorka i energije snopa elektrona, a tipične vrijednosti su ~ 100 nm. Za različite vrste materijala razvijene su različite tehnike pripreme uzoraka transparentnih za transmisiju elektronsku mikroskopiju. Kod metala i keramika se obično počinje sa mehaničkim tanjenjem, kao što su sječenje i poliranje (kojim se debljina uzorka smanji do ~ 50 μm), a dovršava se nekom finijom metodom. Kao finije metode mogu se koristiti: elektrohemijsko nagrizanje, hemijsko nagrizanje i jonsko bombardovanje u vakuumu. Informacije o veličini, obliku i strukturi nanočestica srebra, kao i analiza mikrostrukture modifikovanog monokristalnog silicijuma dobijene su u standardnom TEM režimu, dok je visokorezolucionom transmisijom elektronskom mikroskopijom analiziran fazni sastav i definisanje strukture uzorka na atomskom nivou. Za analizu je korišćen mikroskop FEI - Talos F200X G2 (Institut za nuklearne nauke "Vinča", Beograd) (slika 5.14), sa ubrzavajućim radnim naponom od 200 kV.

Uzorci su analizirani u poprečnom presjeku, a za pripremu uzoraka korišćena je konvencionalna metoda pripreme čvrstih uzoraka za TEM analizu. Debljina uzoraka je mehaničkim poliranjem smanjena na ~ 50 μm , a uzorci su zatim bombardovani jonima Ar^+ u uređaju GATAN PIPS-691 Ion-Miller. Korišćena su dva jonska snopa, ubrzavana naponom od 5 kV i usmjeravana na uzorak pod uglom od 4° u odnosu na normalu na površinu uzorka. Snimane su BF i STEM - HAADF mikrofotografije uzoraka u konvencionalnom i visoko-rezolucionom režimu, u kombinaciji sa EDS analizom. Kristalna struktura uzoraka je ispitivana analizom elektronske difrakcije.

5.2.4. Skanirajuća elektronska mikroskopija (SEM - scanning electron microscopy)

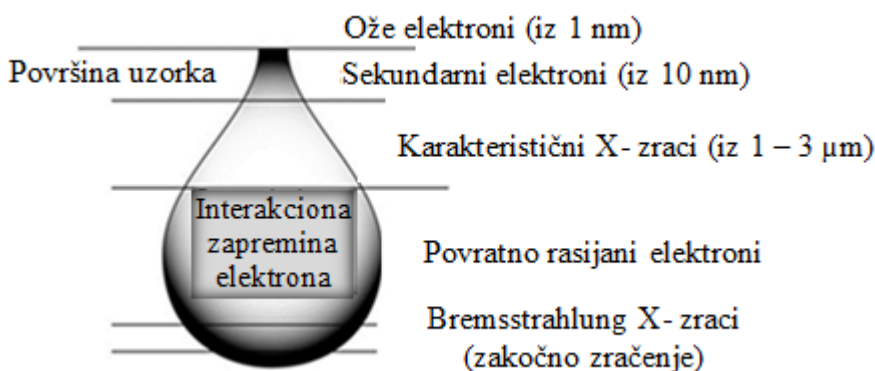
Škanirajući elektronski mikroskop je vrsta elektronskog mikroskopa koji formira sliku uzorka skaniranjem njegove površine, pomoću dobro fokusiranog elektronskog snopa. Upadni elektroni u interakciji sa elektronima u uzorku proizvode sekundarne elektrone, povratno rasijane elektrone i karakteristične X-zrake, koji se mogu detektovati i koji sadrže informacije o topografiji površine uzorka i njegovom sastavu.

Šematski prikaz osnovnih dijelova SEM mikroskopa dat je na slici 5.15. Osnovni dijelovi SEM uređaja su: elektronska kolona, detektor elektrona, sistem za vizualizaciju ispitivane površine, sistem za napajanje komponenata i vakuumski sistem. Glavna komponenta mikroskopa je elektronska kolona u kojoj se nalazi elektronski top i sistem sočiva, i služi za stvaranje elektronskog snopa i njegovo usmjeravanje na površinu uzorka. Elektronski top predstavlja izvor elektronskog snopa i smešten je na vrhu kolone gde se stvaraju slobodni elektroni. Slično kao kod TEM mikroskopa, izvor može raditi na principu termičke emisije ili može biti tipa FEG izvora. Neposredno ispod izvora elektrona nalazi se anoda koja, u kombinaciji sa Wheneltonov-im cilindrom, služi za ubrzavanje elektrona i formiranje elektronskog snopa. Snop elektrona se zatim sistemom elektromagnetnih sočiva sužava na konačan prečnik od $\sim 0,4-5$ nm. Snop prolazi kroz sistem skanirajućih kalemova ili sistem deflektorskih ploča čime se omogućuje pomjeranje (skaniranje) snopa po uzorku. Mali prečnik snopa je jedan od osnovnih uslova za dobijanje kvalitetne slike uzorka.



Slika 5.15. Šematski prikaz osnovnih dijelova skanirajućeg elektronskog mikroskopa. Prilagođeno iz [112].

Kada primarni elektronski snop interaguje sa uzorkom, elektroni gube energiju, usljed slučajnog rasijanja i apsorpcije. Interakcija elektrona sa atomima uzorka odvija se unutar interakcione zapremine, koja je oblika kruške (suze) i prostire se od oko 100 nm do 5 μm ispod površine uzorka (slika 5.16). Veličina interakcije unutar zapremine zavisi od energije upadnih elektrona, atomske mase i gustine uzorka. U interakciji elektrona sa uzorkom dolazi do razmjene energije, što rezultuje emisijom visoko-energijskih elektrona nastalih elastičnim rasijanjem, emisijom sekundarnih elektrona usljed neelastičnog rasijanja i pobuđivanjem karakterističnog X-zračenja, pri čemu svaku od datih vrsta interakcije može da registruje posebna vrsta specijalizovanih detektora. Kod najčešćeg režima snimanja SEM mikroskopom prikupljaju se nisko-energijski sekundarni elektroni (*Secondary Electrons - SE*), čija je energija ispod 50 eV. Zbog svoje niske energije, ovi elektroni potiču isključivo iz površinskog sloja uzorka, i daju informaciju sa dubine od svega nekoliko nanometara. Pored SE elektrona, za analizu se mogu koristiti i drugi signali. Tako se koristi i nekoliko vrsta detektora: detektori za sekundarne elektrone

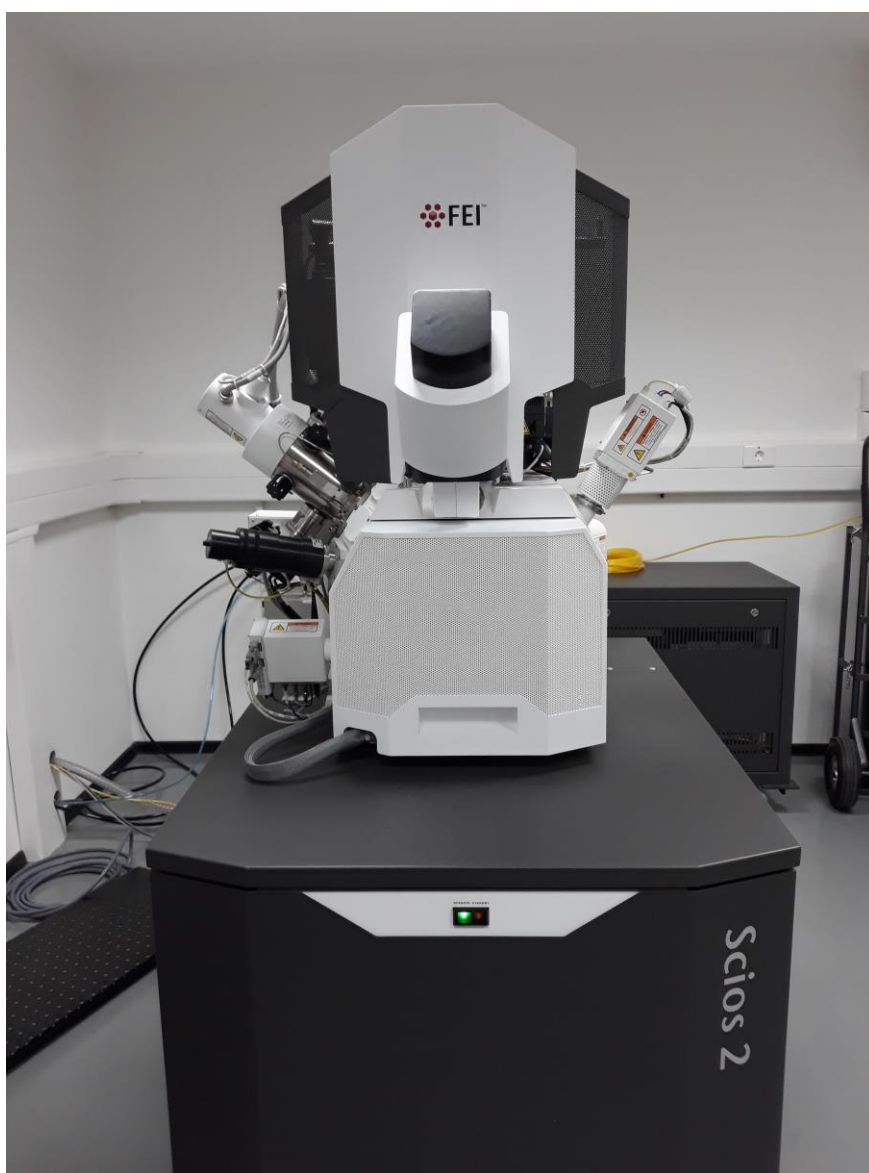


Slika 5.16. Interakciona zapremina i efekti interakcije elektrona i atoma komadnog („bulk”) uzorka.

(SE), detektori za povratno rasijane elektrone (engl. *Backscattered Electrons* - BSE), detektori za karakteristične X-zrake (engl. *Energy Dispersive Spectrometry* - EDS), itd.

Ispitivanje karakteristika materijala SEM metodom vrši se bez posebne pripreme uzorka. Dovoljno je da ispitivana površina bude električno provodna i da je prinos elektrona (sekundarnih i reflektovanih) veći od jedinice. Ukoliko je uzorak neprovodan na površinu se deponuje tanak sloj provodnog materijala (Au ili Pt, debljine do 10 nm) koji može da odvede višak naelektrisanja sa površine i ima visok prinos sekundarne elektronske emisije.

U ovom eksperimentu SEM mikroskop je korišćen za ispitivanje kvaliteta PS monosloja, koji je formiran na podlozi od silicijuma i služio je kao nanomaska u toku procesa jonske implantacije. Snimanja su vršena na skanirajućem elektronskom mikroskopu, FESEM Tescan MIRA3 (Tehnološko metalurški fakultet u Beogradu) i FEI mikroskopu model QUANTA 250 FEG (Institut za nuklearne nauke "Vinča", Beograd) (slika 5.17). Ubrzavajući napon između katode i anode tokom snimanja je bio 30 kV. Zbog slabe provodljivosti polistirena, uzorci su prije snimanja preparani tankim slojem zlata.



Slika 5.17. Skanirajući elektronski mikroskop FEI QUANTA 250 FEG.

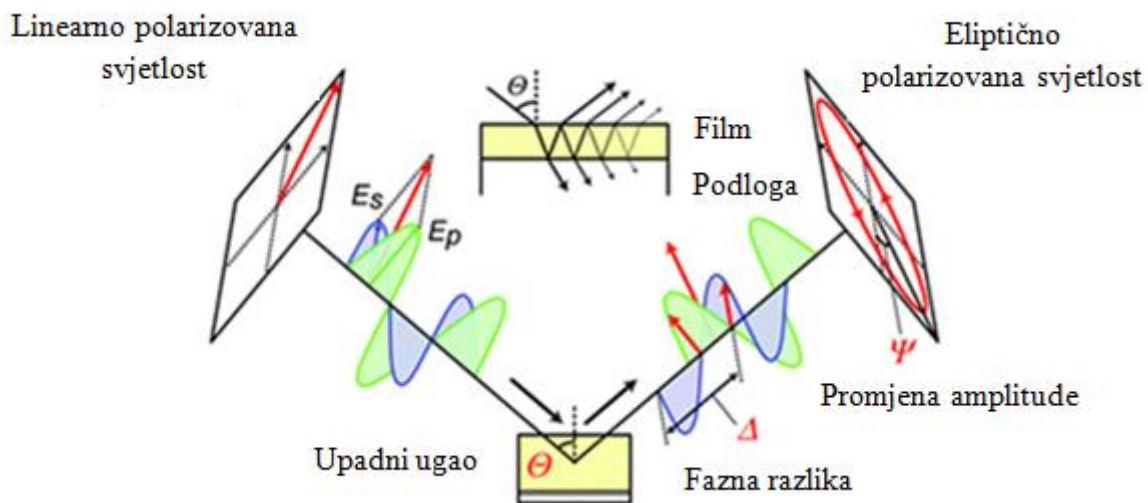
5.2.5. Spektroskopska elipsometrija (SE - Spectroscopic Ellipsometry)

Spektroskopska elipsometrija je optička metoda za analizu površina i tankoslojnih struktura. Bazira se na mjerenju promjene stanja polarizacije svjetlosti usljed refleksije sa površine materijala ili transmisije (propuštanja) svjetlosti kroz materijal. Usljed interakcije svjetlosti sa uzorkom dolazi do promjene polarizacije svjetlosti, pri čemu ona u opštem slučaju prelazi u eliptično polarizovanu svjetlost, pa otuda i naziv za ovu tehniku, elipsometrija. Iz promjene stanja polarizacije svjetlosti određuju se optička svojstva materijala i debljina tankih slojeva. Ova tehnika se može koristiti i za određivanje sastava, hrapavosti, kristalne strukture, koncentracije dopanata, električne provodljivosti i drugih svojstava materijala.

Veličine koje se mjere tokom snimanja su tzv. elipsometrijski uglovi *psi* (Ψ) i *delta* (Δ). Polarizovana svjetlost koja pada na uzorak može biti rastavljena na dvije komponente: komponentu *s* koja osciluje normalno i komponentu *p* koja osciluje paralelno u odnosu na ravan upadnog snopa (slika 5.18). Inteziteti *s* i *p* komponenti nakon refleksije su određeni koeficijentom refleksije R_s i R_p . Elipsometrijskim mjerenjem dobija se odnos koeficijenata refleksije *s* i *p*:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\Psi) e^{i\Delta} \quad (5.7)$$

gdje je $\tan(\Psi)$ vezan za promjenu amplitude i nalazi se u rasponu $0^\circ \leq \Psi \leq 90^\circ$, a Δ za promjenu u fazi talasa i u rasponu je od $0 \leq \Delta \leq 360^\circ$.



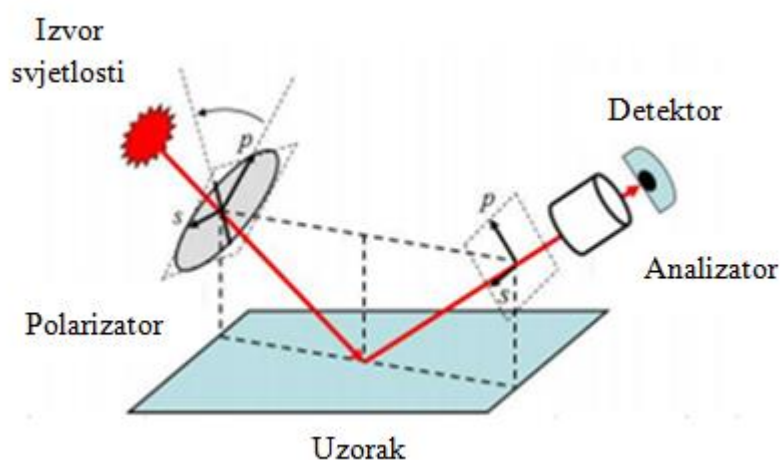
Slika 5.18. Osnove metode spektroskopske elipsometrije. Prilagođeno iz [113].

Fazna mjerenja se koriste za određivanje debljine tankih slojeva i temelje se na principu interferencije. Svjetlost koja je reflektovana od prvog sloja prisutnog u uzorku interferira sa svjetlosnim snopom koji se reflektuje od drugog sloja u uzorku. Isti princip mjerenja debljine se koristi i u slučaju višeslojnih sistema. Maksimalna debljina sloja koja se može odrediti iz elipsometrijskih mjerenja mora biti manja od koherentne talasne dužine izvora svjetlosti.

Pored informacija o debljini sloja, elipsometrija je veoma precizna tehnika za određivanje optičkih svojstava materijala (optičke konstante - indeks prelamanja n i koeficijent ekstinkcije k , apsorpcioni koeficijent, širina zabranjene zone, itd), jer koristi konstantan odnos promjene

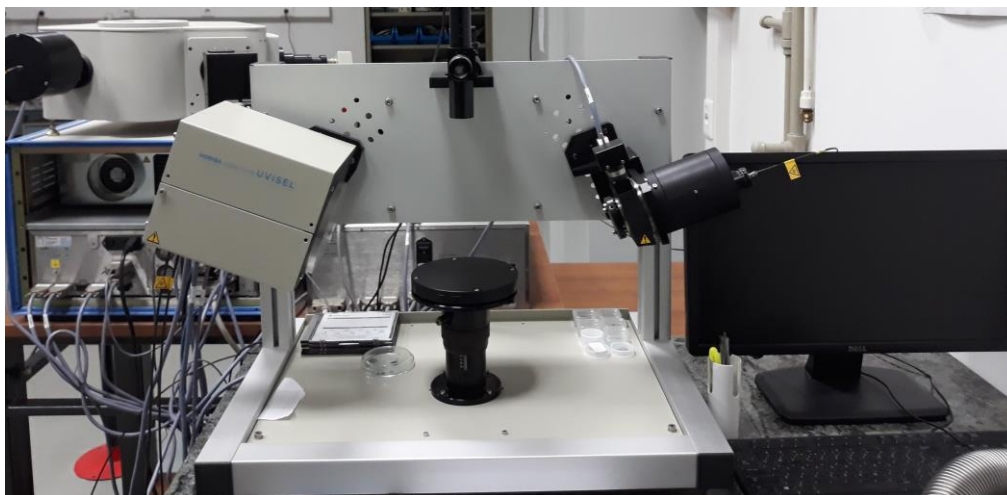
amplitude i faze, čime se umanjuje mogućnost pojave greške mjerenja. Zahvaljujući tome spektroskopska elipsometrija predstavlja veoma preciznu i reproduktivnu tehniku. Pored toga, elipsometrija je nedestruktivna i neinvazivna metoda, a mjerenja se vrše veoma brzo, što je čini odličnim kandidatom za primjene u procesima koji se odvijaju u realnom vremenu. Iz mjerenih parametara Ψ i Δ optička i strukturna svojstva materijala se dobijaju korištenjem odgovarajućeg modela i fitovanjem eksperimentalnih rezultata.

Osnovne komponente elipsometra su: izvor svjetlosti, polarizator, analizator i detektor (slika 5.19). U slučaju karakterizacije anizotropnih uzoraka ili kada je potrebno povećati osjetljivost mjerenja, koriste se dodatne optičke komponente kao što su modulatori i kompenzatori. Kompenzatori mijenjaju fazu, a samim tim i polarizaciju svjetlosti koja kroz njih prođe. Sa druge strane, modulator omogućava znatno veću brzinu snimanja i znatno širu spektralnu oblast od infracrvene (IC) do ultraljubičaste (UV). Emitovana svjetlost se pomoću polarizatora linearno polarizuje i kao takva interaguje sa uzorkom. Nakon refleksije sa površine uzorka eliptično polarizovani snop stiže do analizatora i detektora, gdje se analizira promjena polarizacije svjetlosti.



Slika 5.19. Šematski prikaz konfiguracije standardnog elipsometra. Prilagođeno iz [114].

U ovom eksperimentu je korišćen HORIBA-Jobin Yvon UVIS elipsometar (Institut za nuklearne nauke "Vinča", Beograd) (slika 5.20). Izvor zračenja je 75 W ksenonska lampa koja



Slika 5.20. Spektroskopski elipsometar HORIBA-Jobin Yvon UVIS.

emituje svjetlost iz bliske IC do UV oblasti. Spektri su snimani u refleksionom modu pod upadnim uglom od 70° . Za detekciju svjetlosti nakon refleksije korišćena su dva tipa detektora: u UV-VIS oblasti korišćen je fotomultiplikator, a za blisku IC oblast poluprovodnički InGaAs detektor. Sva mjerenja su vršena na sobnoj temperaturi u opsegu energija od 0,6-4,8 eV (odnosno talasnih dužina od 260-2066 nm), sa korakom od 0,1 eV. Za analizu spektara korišćen je DeltaPsi2 program [115]. Ispitivana su optička svojstva, tj. promjena optičkih konstanti n (indeksa refrakcije) i k (koeficijenta ekstinkcije), monokristalnog silicijuma nakon implantacije Ag jona.

6. Rezultati i diskusija

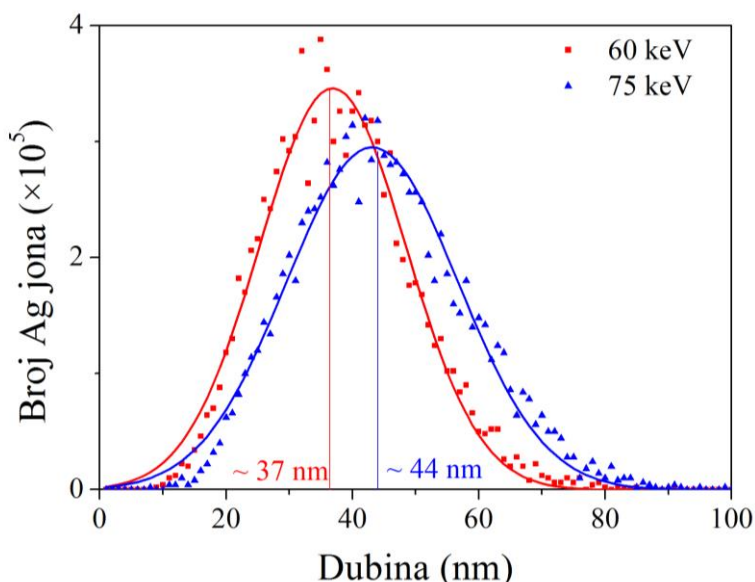
U narednom dijelu teksta su prikazani rezultati dobijeni u okviru ovog istraživanja, njihova interpretacija i diskusija. Analizirana su strukturna i optička svojstva monokristalnog silicijuma modifikovanog bombardovanjem Ag jonima - ispitane su sličnosti i razlike procesa homogenog jonskog ozračivanja materijala i naknadnog termičkog tretmana, sa selektivnim ozračivanjem korišćenjem nanomaske, i definisani su uslovi pri kojima se dobijaju Ag nanostrukture sa specifičnim plazmanskim svojstvima. Poglavlje je podjeljeno u tri cjeline. U poglavlju 6.1 su prikazani rezultati analize uzoraka i efekat izazvan primjenom različitih energija jona, jonske doze, i načina izvođenja procesa implantacije (jednostruke i dvostruke implantacije). Rezultati korišćenja jonskih snopova za ozračivanje silicijuma i kombinovanje sa termičkim tretmanom su prikazani u poglavlju 6.2. U poglavlju 6.3 su predstavljeni rezultati nanostrukturiranja Si podloga korišćenjem polistirenske nanomaske i procesa selektivne modifikacije jonima srebra.

Karakterizacija Si podloga je izvršena pomoću nekoliko eksperimentalnih tehnika za analizu sastava, strukture i optičkih svojstava materijala. Struktura i fazni sastav uzoraka su analizirani transmisijom elektronskom mikroskopijom (TEM), fotoemisionom spektroskopijom X-zracima (XPS) i spektrometrijom Rutherford-ovim povratnim rasijanjem (RBS), dok su optička svojstva ispitana korišćenjem spektroskopske elipsometrije (SE). Za ispitivanje kvaliteta dobijenog PS monosloja na Si podlogama korišćena je skanirajuća elektronska mikroskopija (SEM).

6.1. Strukturna i optička svojstva monokristalnog silicijuma: efekat jednostruke i dvostruke implantacije Ag jonima

U narednom dijelu teksta su prikazani rezultati ispitivanja uticaja bombardovanja jonima srebra na svojstva monokristalnog silicijuma. Pokazano je da zavisno od energije jona, kao i od načina izvođenja procesa implantacije (jednostruke ili višestruke implantacije), dolazi do različitih efekata u materijalu, što se manifestuje kako u mikrostrukturnim promjenama, tako i u promjenama optičkih svojstava ovog materijala.

Monokristalne Si podloge (dopirane borom p-tip, debljine $\sim 550 \mu\text{m}$) su implantirane jednostruko naelektrisanim nisko-energijskim jonima srebra. Kod jednog tipa uzoraka implantacije su izvedene tako da je u toku bombardovanja energija jona bila nepromijenjena (jednostruke implantacije), dok su kod drugog tipa uzoraka u toku procesa bombardovanja silicijumskih podloga korišćene različite energije Ag jona (višestruke implantacije).



Slika 6.1. Raspodjele implantiranih jona srebra u monokristalnom silicijumu, za energije 60 keV i 75 keV, dobijene korišćenjem kompjuterskog programa SRIM-2008. Rezultati pokazuju da sa porastom energije upadnih jona raste dubina prodiranja jona u silicijumu.

Kod jednostrukih implantacija Si podloge su bombardovane Ag jonima, energije 60 keV odnosno 75 keV, do doze 1×10^{13} jona/cm², 1×10^{14} jona/cm², 1×10^{15} jona/cm² i 1×10^{16} jona/cm². Ispitana su strukturna i optička svojstva modifikovanih Si podloga i definisani su parametri jonske implantacije (doze implantacije i energije jona) za formiranje plazmotskih Ag nanočestica, sa karakterističnim SPR apsorpcionim maksimumima u optičkim spektrima. Energija jona je određena tako da se najveći broj jona zaustavi u blizini površine podloge, u cilju pojačanja efekta bombardovanja na ispitivana svojstva materijala. Na osnovu proračuna urađenog korišćenjem kompjuterskog programa SRIM-2008 [95] (The Stopping and Range of Ions in Matter), dobijeno je da je srednji projektovani domet za 60 keV Ag jone u silicijumu $R_p = 37$ nm, a za 75 keV Ag jone $R_p = 44$ nm (slika 6.1).

Tabela 6.1. Parametri jednostrukih i dvostrukih implantacija Ag jona u Si podloge.

Parametri	Jednostruke implantacije
Jon	$^{107}\text{Ag}^+$
Energija (keV)	60 ili 75
Jonska doza (jona/cm ²)	1×10^{13} , 1×10^{14} , 1×10^{15} , 1×10^{16}
Struja jonskog snopa ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	1
Pritisak u komori (Pa)	10^{-4}
	Dvostruke implantacije
Jon	$^{107}\text{Ag}^+$
Energija (keV)	75 + 60
Jonska doza za svaku energiju (jona/cm ²)	1×10^{13} , 1×10^{14} , 1×10^{15} , 1×10^{16}
Ukupna jonska doza (jona/cm ²)	2×10^{13} , 2×10^{14} , 2×10^{15} , 2×10^{16}
Struja jonskog snopa ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	1
Pritisak u komori (Pa)	10^{-4}

Višestruke (dvostruke) implantacije Si podloga su izvedene sukcesivno, tako što su prvo bombardovane jonima srebra energije 75 keV, a potom sa jonima energije 60 keV. Na ovaj način je ispitan uticaj kombinovanja različitih energija jona u toku procesa implantacije (75 keV + 60 keV) na položaj SPR maksimuma u optičkom spektru sistema. Primjenjene doze za svaku energiju su bile iste kao i u slučaju jednostrukih implantacija, pa su ukupne doze bile 2×10^{13} jona/cm², 2×10^{14} jona/cm², 2×10^{15} jona/cm² i 2×10^{16} jona/cm². Parametri jednostrukih i dvostrukih implantacija Ag jona u Si podloge su dati u Tabeli 6.1.

Strukturne i fazne promjene modifikovanih Si podloga indukovane jonskom implantacijom su ispitivane spektrometrijom Rutherford-ovim povratnim rasijanjem (RBS), (visoko-rezolucionom) transmisijom elektronskom mikroskopijom (TEM i HRTEM) i fotoemisionom spektroskopijom X-zracima (XPS). Promjene u optičkim spektrima uzoraka su analizirane metodom spektroskopske elipsometrije (SE).

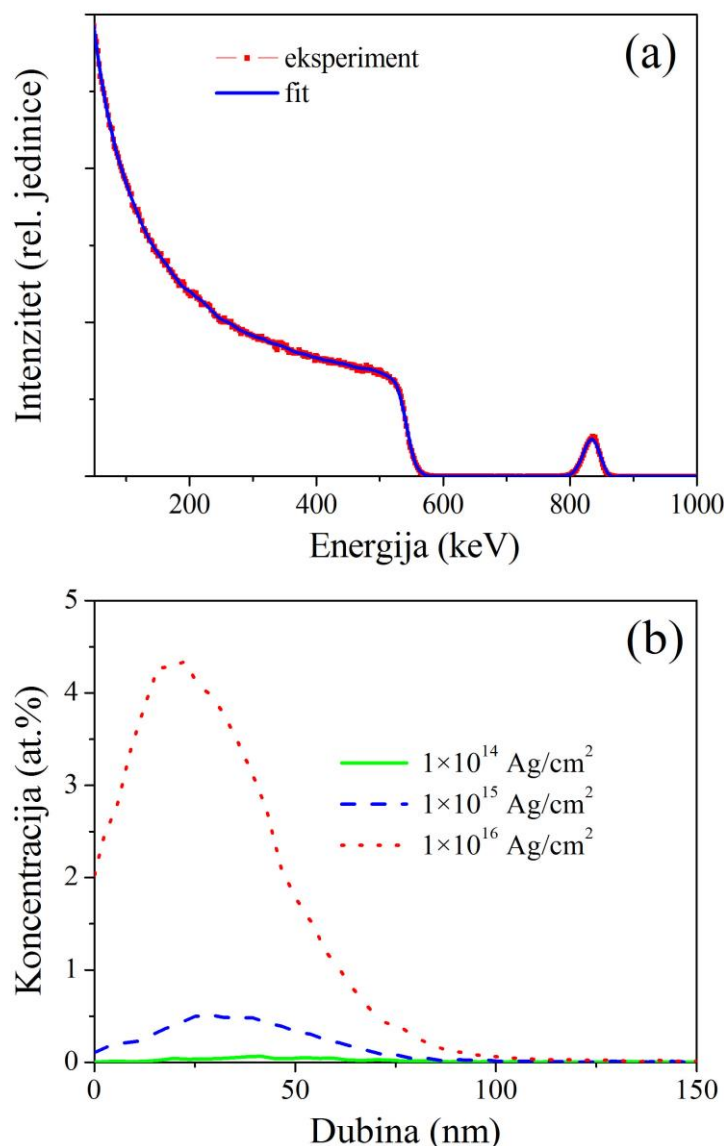
6.1.1. Mikrostrukturalna i hemijska svojstva

RBS analiza je korišćena za određivanje sastava implantiranih Si podloga odnosno za određivanje dubinskih koncentracionih profila srebra u silicijumu.

Na slici 6.2.(a) je prikazan eksperimentalni 1MeV ${}^4\text{He}^{++}$ RBS spektar silicijuma implantiranog Ag jonima energije 75 keV, do doze implantacije 1×10^{16} jona/cm². Spektar se sastoji od Si i Ag signala, gdje se Ag signal nalazi u oblasti većih energija (sa početkom na 862 keV) i potpuno je odvojen od signala povratno rasijanih jona sa Si podloge. Slični RBS spektri su dobijeni za Si uzorke implantirane jonima srebra sa nižim vrijednostima jonskih doza. U cilju dobijanja dubinskih koncentracionih profila elemenata, eksperimentalni RBS spektri su fitovani korišćenjem odgovarajuće simulacije pomoću programskog paketa WinDF [52]. Dobijeni koncentracioni profili srebra za energiju 75 keV i različite doze implantacije su prikazani na slici 6.2.(b) (doza 1×10^{13} jona/cm² je izostavljena zbog niske vrijednosti koncentracije srebra). Sa slike se može vidjeti da se srebro nalazi u pod-površinskoj oblasti silicijuma, sa maksimalnom dubinom implantacije do ~100 nm. Kao što je očekivano, koncentracija srebra se povećava sa povećanjem jonske doze i dostiže maksimalnu vrijednost od ~4,3 at.% za najveću dozu implantacije od 1×10^{16} jona/cm². Takođe, može se uočiti da sa porastom doze implantacije dolazi do pomjeranja maksimuma koncentracionog profila prema površini uzorka. Ovo je rezultat efekta smanjenja debljine podloge usljed rasprašivanja atoma sa površine silicijuma (u toku procesa implantacije površinski atomi primaju energiju od upadnih jona, pri čemu jedan dio tih atoma napusti površinu materijala). Efekat rasprašivanja postaje izraženiji sa porastom jonske doze i najveći je za dozu implantacije od 1×10^{16} jona/cm². Ovo je u saglasnosti sa teorijskim predviđanjima [95], na osnovu kojih je dobijeno da se usljed rasprašivanja površinskih atoma za dozu od 1×10^{16} jona/cm² debljina Si podloga smanji za ~8 nm. Kao posljedica ovog efekta srebro je u određenoj koncentraciji prisutno na površini uzoraka, npr. koncentracioni profil implantiranog srebra koji odgovara najvećoj dozi implantacije pokazuje prisustvo ~2 at.% srebra na površini Si podloge.

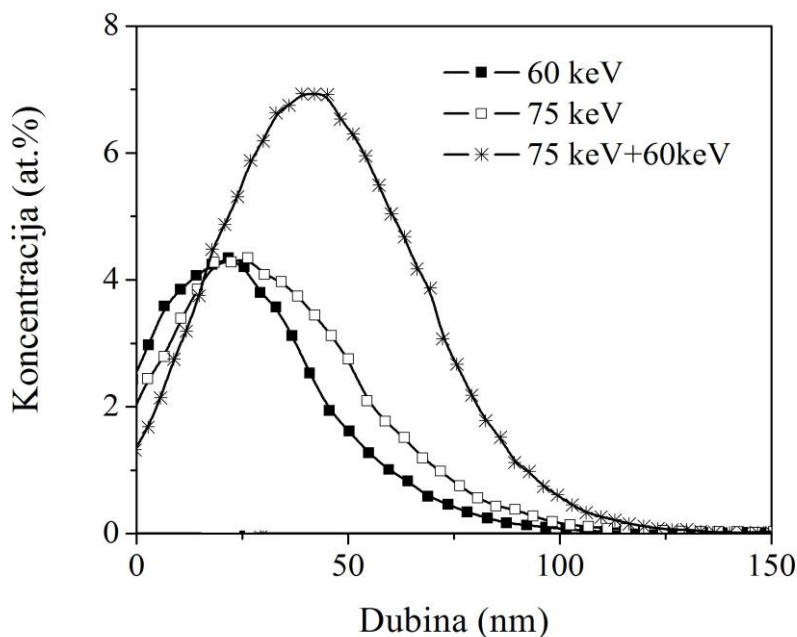
Zavisnost raspodjele implantiranih Ag jona po dubini Si podloga od energije implantacije je prikazana na slici 6.3. Na slici su prikazani dubinski koncentracioni profili srebra za dozu implantacije 1×10^{16} jona/cm² i energiju implantacije 60 keV odnosno 75 keV. Jasno se uočava da je visina maksimuma raspodjele u oba slučaja ista (koncentracija ~4,3 at. % na maksimumu koncentracionog profila), dok se njihov položaj mijenja sa energijom upadnih jona; za energiju implantacije od 60 keV maksimum koncentracionog profila srebra se nalazi na dubini od ~20 nm, a za energiju 75 keV na ~26 nm. Porast dubine prodiranja jona veće energije je u skladu sa teorijskim

predviđanjima dobijenim SRIM-2008 simulacijom [95] (slika 6.1). Međutim, dobijene vrijednosti položaja maksimuma raspodjele srebra su niže u odnosu na teorijske vrijednosti projektovanog dometa od 37 nm (60 keV) i 44 nm (75 keV). Razlika između eksperimentalno dobijenih vrijednosti i teorijskih predviđanja može se objasniti sa jedne strane velikim oštećenjem podloge, što rezultira značajnim promjenama gustine materijala ili, sa druge strane, već pomenutim efektom rasprašivanja koji dovodi do smanjenja debljine podloge i pomjeranja koncentracionog profila prema površini uzorka. Na istoj slici je predstavljen i koncentracioni profil srebra nakon dvostruke implantacije (75 keV + 60 keV) Ag jonima do doze 2×10^{16} jona/cm². Sa slike se jasno vidi razlika između dubinskih koncentracionih profila srebra za jednostruke i dvostruke implantacije. Zbog veće jonske doze u slučaju dvostruke implantacije koncentracija srebra u silicijumu je veća, i dostiže maksimalnu vrijednost od približno 7 at.%. Može se primjetiti da se kombinovanjem dvije različite energije implantacije formira znatno širi koncentracioni profil implantiranog srebra u poređenju sa implantacijama pojedinačnih energija (jednostruke implantacije). To se može objasniti amorfizacijom Si podloge nastalom bombardovanjem jonima srebra energije 75 keV, prije



Slika 6.2. (a) Eksperimentalni RBS spektar Si podloge implantirane jonima srebra energije 75 keV, do doze 1×10^{16} jona/cm² i odgovarajuća WiNDF simulacija. (b) Dubinski koncentracioni profili srebra energije 75 keV, koji odgovaraju različitim dozama implantacije.

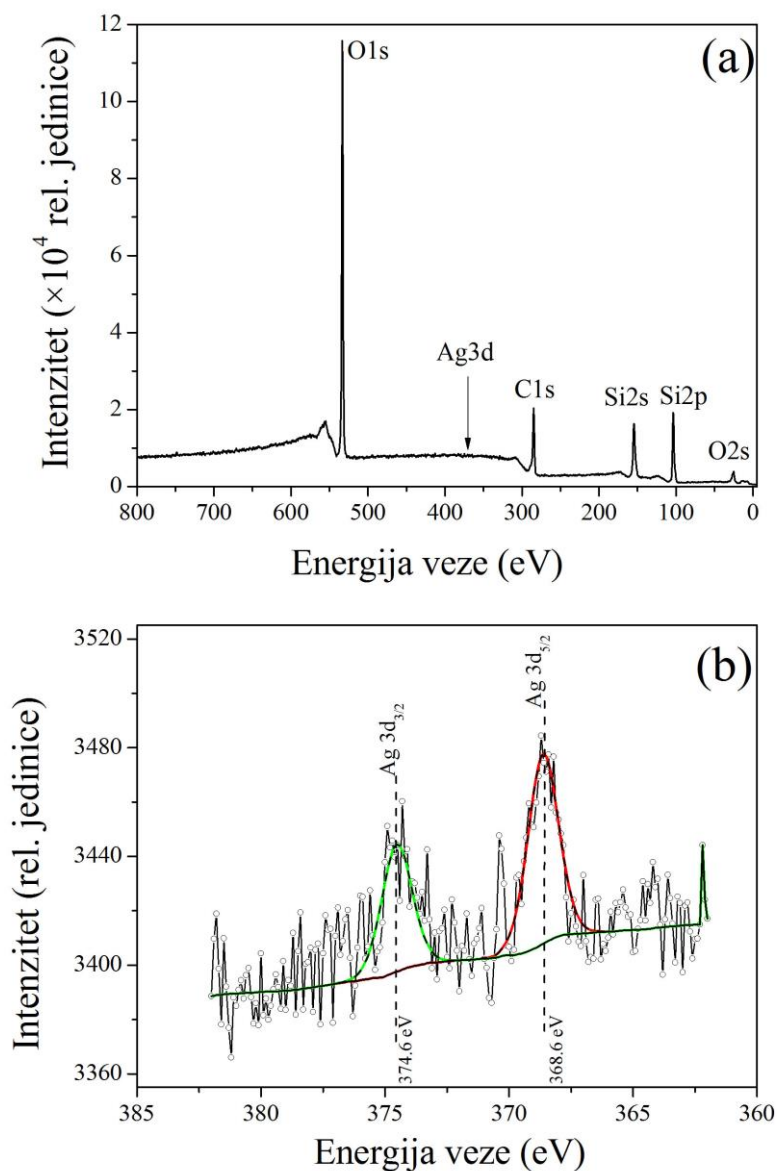
implantacije jonima energije 60 keV, o čemu će biti riječi kasnije u tekstu. Naime, prema nekim teorijskim predviđanjima [116], atomi u amorfnom Si su međusobno jače vezani nego u slučaju kristalne Si podloge, jer je njihov prosječni koordinacioni broj veći i ne mogu se lako rasprašiti sa površine podloge. Sa druge strane, treba uzeti u obzir i pojačane difuzione procese u amorfnom silicijumu [117]. U slučaju amorfne Si atomi srebra su pokretljiviji i lako mogu difundovati u dublje oblasti silicijuma tokom procesa implantacije, što vjerovatno predstavlja dominantan efekat i prevazilazi efekat pomjeranja profila ka površini uzorka usljed rasprašivanja. Kao rezultat, profil Ag jona se ne može predstaviti kao zbir dva odvojena profila dobijena jednostrukim implantacijama pri energijama 60 keV i 75 keV, već se nalazi dublje u silicijumu, odnosno kod dvostrukih implantacija atomi srebra se preferentno kreću prema većim dubinama implantirane Si podloge, sa maksimalnom raspodjelom na dubinama od ~50 nm.



Slika 6.3. Dubinski koncentracijski profili srebra u Si podlogama nakon jednostrukih implantacija Ag jonima energije 60 keV i 75 keV do doze 1×10^{16} jona/cm² i nakon dvostruke implantacije (75 keV+60 keV) jonima srebra do doze 2×10^{16} jona/cm² [118].

U cilju određivanja hemijskog sastava Si podloga nakon implantacije Ag jona i identifikacije hemijskih veza, uzorci su analizirani metodom fotoelektronske spektroskopije X-zracima, slika 6.4. Na slici 6.4.(a) je prikazan pregledni XPS spektar Si podloge implantirane jonima srebra energije 60 keV, do doze implantacije 1×10^{16} jona/cm². Na spektru su uočene i identifikovane fotoelektronske linije ugljenika (C1s), kiseonika (O1s, O2s) i silicijuma (Si2s, Si2p). Prisustvo ugljenika i kiseonika na površini uzorka potiče od organskih nečistoća koje predstavljaju adsorbovane ugljovodonike i vodenu paru. Ovakav tip površinskih nečistoća je prisutan kod bilo koje vrste uzoraka i nastaje usljed izloženosti uzoraka vazduhu. Na preglednom spektru je označen položaj na kojem se očekuje pojavljivanje osnovne fotoelektronske linije koja pripada srebru (Ag3d). Odsustvo linije srebra je rezultat kontaminacije površine uzorka gore pomenutim organskim nečistoćama. Nakon čišćenja uzorka snopom jona Ar niske energije opseg energija veza gdje se očekuje linija Ag3d, od 382 eV do 362 eV, snimljen je detaljno u visokoj rezoluciji. Dobijeni detaljni spektar Ag3d linije je prikazan na slici 6.4.(b). Na spektru se jasno uočava prisustvo karakterističnih Ag linija, što potvrđuje prisustvo srebra u uzorku. Usljed efekta spin-orbitne interakcije linija je dvostruka i sastoji se od dvije komponente, Ag3d_{5/2} linije koja se nalazi na oko 368,5 eV i Ag3d_{3/2} linije približno na položaju 374,5 eV. Ono što se jasno uočava je

simetričnost obje linije, što ukazuje da je u pitanju jedinstvena hemijska faza. U tom smislu, linija $\text{Ag}3d_{5/2}$ je fitovana na jedan uzak pseudo-Voigt GL(30) pik (30% Lorentzian, 70% Gaussian), sa maksimumom na poziciji energije od 374,6 eV. Ovaj položaj pika je tipičan za metalno srebro, što je u skladu sa rezultatima koji su ranije objavljeni od strane drugih autora [119,120]. Na osnovu toga može se zaključiti da se nakon implantacije Ag jona u silicijumsku podlogu srebro nalazi u elementarnom stanju i da ne formira hemijska jedinjenja sa drugim elementima prisutnim u uzorku. Slični rezultati su dobijeni za Si uzorke implantirane jonima srebra sa nižim vrijednostima jonskih doza.

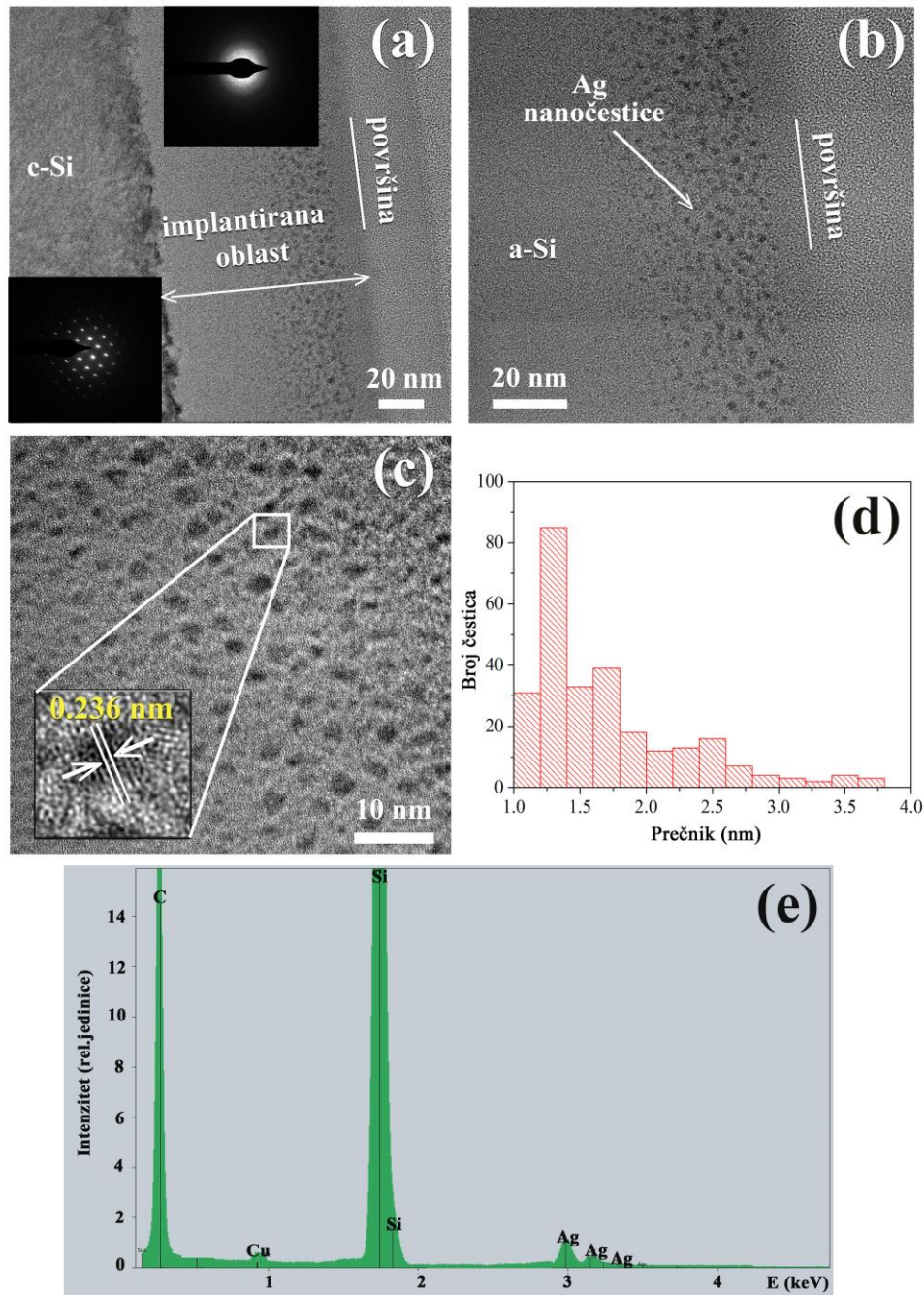


Slika 6.4. (a) Pregledni XPS spektar Si uzorka implantiranog jonima srebra energije 60 keV do doze 1×10^{16} jona/cm², na kojem se uočava prisustvo linije silicijuma, kao i linija ugljenika i kiseonika koji predstavljaju adsorbovane nečistoće. (b) Visoko-rezolucioni spektar Ag3d linije snimljen nakon uklanjanja organskih nečistoća [118].

Da bismo ispitali promjene u mikrostrukturi nakon implantacije Ag jona, modifikovane Si podloge su analizirane pomoću transmisiona elektronske mikroskopije (TEM/HRTEM) u poprečnom presjeku, u kombinaciji sa energijsko-disperzivnom analizom (EDS). TEM analiza je dala odgovor na pitanje da li u toku implantacije dolazi do formiranja nanočestica srebra. Takođe,

ispitane su promjene nastale kao rezultat jednostruke implantacije i uticaj kombinovanja različitih energija jona (dvostruka implantacija) na strukturu silicijuma bombardovanog Ag jonima.

Na slici 6.5 su prikazane TEM mikrofotografije i EDS spektar Si podloge implantirane jonima srebra energije 75 keV, do jonske doze 1×10^{16} jona/cm². Slika 6.5.(a) predstavlja TEM mikrofotografiju snimljenu na malim uvećanjima i prikazuje pod-površinsku oblast silicijuma. Sa slike se jasno vidi da je nakon implantacije došlo do izdvajanja nove faze u uzorku, odnosno do

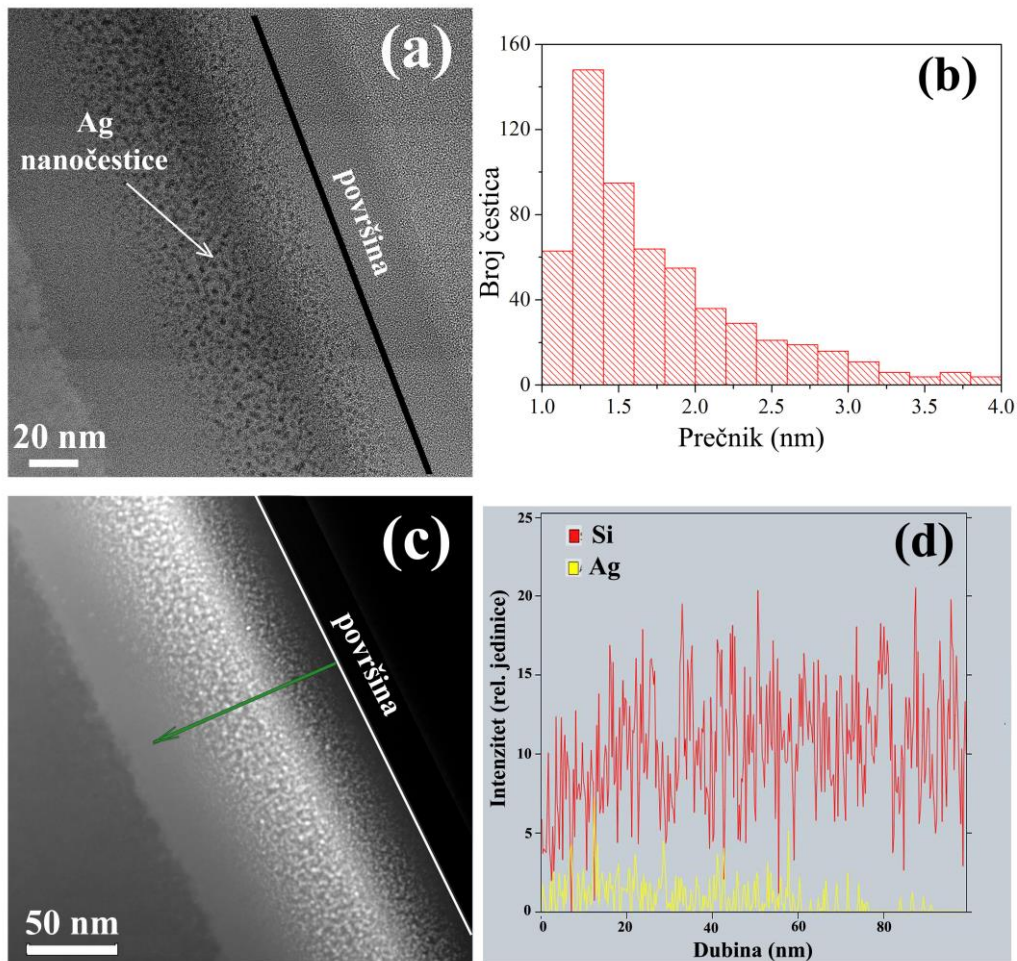


Slika 6.5. TEM analiza Si uzorka implantiranog jonima srebra energije 75 keV do doze 1×10^{16} jona/cm²: (a) TEM mikrofotografija pod-površinske oblasti silicijuma sa elektronskim difrakcijama odabranih područja; (b) TEM mikrofotografija implantirane Si oblasti sa nanočesticama; (c) HRTEM mikrofotografija nanočestica srebra i određenim međuravanskim rastojanjem izolovane čestice; (d) raspodjela veličine formiranih nanočestica srebra; (e) EDS spektar koji odgovara oblasti uzorka prikazanoj pod (a) [118].

formiranja nanočestica. Nanočestice su raspoređene na dubinama od 10-60 nm od površine Si podloge. Ovo je u skladu sa rezultatima RBS-a (slika 6.2), prema kojima je u slučaju implantacije 75 keV jona srebra najveći dio jona zaustavljen na dubinama do 60 nm od površine uzorka. Pored toga, na slici se mogu uočiti i različiti stepeni oštećenja silicijuma nastali implantacijom jona srebra. Pod-površinsku, implantiranu oblast silicijuma debljine ~100 nm, karakteriše svijetli kontrast i ova oblast je amorfizovana (a-Si). Pojava amorfizacije podloge je rezultat oštećenja nastalog usljed procesa implantacije. Zona tamnijeg kontrasta (zona silicijuma ispod implantirane oblasti) predstavlja oblast silicijuma koja nije oštećena implantacijom i koja je zadržala prvobitnu kristalnu strukturu (c-Si). Ovo je potvrđeno korišćenjem analize elektronske difrakcije. Elektronske difrakcije snimljene sa različitih područja Si podloge su prikazane unutar TEM mikrofotografije. Difuzni prsten na difrakciji odgovara amorfnoj strukturi implantirane oblasti Si podloge (označene sa a-Si) i potvrđuje da je tokom implantacije došlo do amorfizacije. Sa druge strane, prisutnost svijetlih tačaka na difrakciji koja odgovara neimplantiranoj oblasti (označenoj kao c-Si) ukazuje na kristalnu strukturu silicijumske podloge. Implantirana oblast silicijuma sa formiranim nanočesticama je dodatno analizirana na većim uvećanjima, slika 6.5.(b). Sa slike se može vidjeti da su čestice sfernog oblika i da su slične veličine. Struktura čestica je analizirana u visoko-rezolucionom režimu i tipična HRTEM mikrofotografija je data na slici 6.5.(c). Slika jasno pokazuje kristalnu strukturu formiranih nanočestica. U donjem lijevom uglu slike prikazana je struktura jedne izolovane nanočestice, sa jasno definisanim kristalnim ravnima. Izmjereno međuravansko rastojanje od ~0,236 nm odgovara (111) ravnima površinski centrirane kubne (FCC) rešetke srebra (JCPDS kartica br. 893722). Ovo potvrđuje da je tokom implantacije došlo do izdvajanja srebra u silicijumu i do formiranja Ag nanočestica. Slika 6.5.(d) prikazuje raspodjelu srednje veličine formiranih nanočestica srebra. Prema rezultatima najveći prečnik čestica je 4 nm, ali većina čestica ima prečnik u rasponu od 1-2 nm. Prisustvo srebra u uzorku potvrdila je i EDS analiza elementarnog sastava uzorka. EDS spektar koji odgovara oblasti uzorka prikazanoj pod (a), slika 6.5.(e), pokazuje prisustvo Si i Ag maksimuma, u energetskom rasponu od 1,5-3,5 keV. Signali bakra i ugljenika, koji se pojavljuju na EDS spektru, potiču od bakarnog nosača i ljepka, koji se koriste u toku pripreme uzorka za TEM analizu.

Na slici 6.6 je prikazana TEM mikrofotografija sa odgovarajućom raspodjelom veličine nanočestica, STEM-HAADF mikrofotografija i EDS linijski profili Si podloge nakon dvostruke (75 keV + 60 keV) implantacije jonima srebra do doze 2×10^{16} jona/cm². Sa TEM mikrofotografije, 6.6.(a), se jasno uočava da je nakon implantacije u pod-površinskoj oblasti silicijuma došlo do formiranja nanočestica. Međutim, u odnosu na dubinsku raspodjelu uočenu kod jednostruke implantacije, ovdje su nanočestice formirane na širem području Si podloge. Ovo je u skladu sa rezultatima RBS-a (slika 6.3), prema kojima dvostruka jonska implantacija daje mnogo širi dubinski koncentracioni profil srebra, sa maksimalnom raspodjelom pomjerenom prema većim dubinama u poređenju sa rezultatima jednostruke implantacije. Pored toga, uzimajući u obzir veličinu čestica, uočava se nehomogenost raspodjele nanočestica po dubini: veće nanočestice se raspoređuju u dubljim područjima (na dubinama od 30-70 nm), a one sa manjim prečnikom u plitkim područjima (~10-20 nm ispod površine) Si podloge. Značajno je uočiti da je zona amorfizovanog Si šira u poređenju sa jednostrukim implantacijama, i iznosi ~120 nm. Na slici se takođe uočava tamna oblast na dubini od ~30 nm ispod površine uzorka. Razlika u kontrastu vjerovatno potiče od defekata indukovanih tokom procesa jonske implantacije. Naime, na osnovu SRIM simulacije, ova oblast odgovara dubini gdje se usljed implantacije Ag jona formira velika koncentracija vakancija u silicijumu. Ovo ukazuje na činjenicu da se kombinovanjem različitih energija upadnih jona kod višestruke implantacije, u samu Si matricu unosi veći stepen oštećenja u poređenju sa jednostrukim implantacijama. Na osnovu TEM mikrofotografije određena je veličina formiranih čestica i raspodjela srednje veličine Ag nanočestica data je na slici pod (b). Kao što se može vidjeti sa slike, formirane nanočestice su malog prečnika, a najveći broj ima prečnik ispod 2 nm. Dobijena raspodjela je veoma slična onoj dobijenoj za jednostruku implantaciju jonima srebra energije od 75 keV (slika 6.5.d). Da bismo obezbjedili dodatni uvid u elementarni sastav uzorka i analizirali

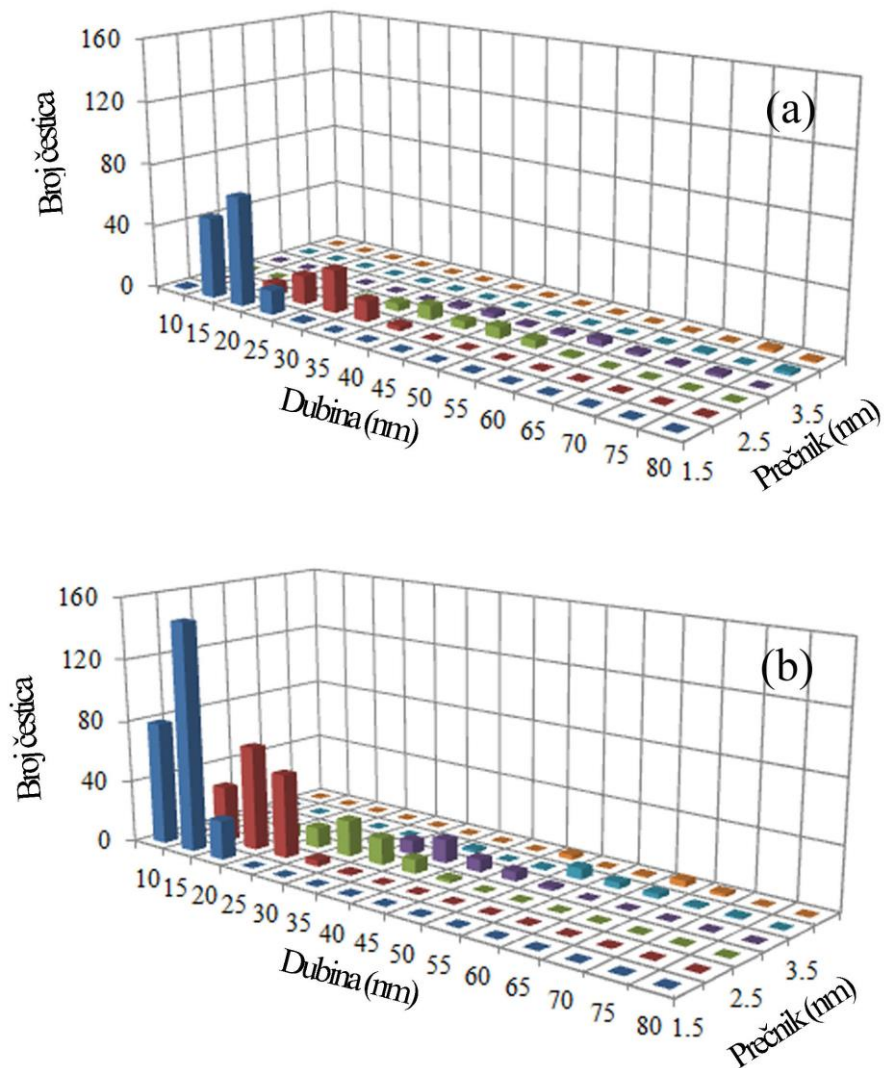
prostornu raspodjelu srebra, urađena je TEM analiza uzoraka u STEM- HAADF režimu. Varijacije kontrasta na STEM-HAADF mikrofotografiji, slika 6.6.(c), ukazuju na razlike u atomskom broju (osvjetljenost je približno proporcionalna kvadratu atomskog broja, Z^2). Na slici se jasno razlikuje oblast formiranih čestica i okolne podloge. Na osnovu HAADF intenziteta možemo zaključiti da svijetli regioni na slici odgovaraju elementu veće mase u uzorku, tj. metalnim nanočesticama srebra. Sa druge strane, intenzitet Si je zanemarljiv u poređenju sa Ag intenzitetom, i predstavljen je kao tamna oblast. Ovo zapažanje je potvrđeno linijskim profilima, slika 6.6.(d), koji predstavljaju relativne koncentracione profile srebra i silicijuma u oblasti uzorka označenog zelenom linijom na slici pod (c). Profili silicijuma i srebra su predstavljeni različitim bojama: silicijum crvenom, a srebro žutom bojom. Analiza potvrđuje da svijetle oblasti na STEM-HAADF mikrofotografiji potiču od Ag faze, dok okolne tamne oblasti odgovaraju silicijumu.



Slika 6.6. TEM analiza Si podloge nakon dvostruke implantacije (75keV + 60 keV) jonima srebra do doze od 2×10^{16} jona/cm²: (a) TEM mikrofotografija pod-površinske oblasti silicijuma, (b) raspodjela veličine Ag nanočestica, (c) STEM-HAADF mikrofotografija pod-površinske oblasti silicijuma; (d) EDS linijski profili srebra i silicijuma koji odgovaraju oblasti uzorka označene zelenom linijom na slici pod (c) [118].

Na slici 6.7 je data prostorna (3D) raspodjela veličine formiranih nanočestica srebra u Si podlozi nakon jednostruke implantacije jonima srebra energije 75 keV do doze 1×10^{16} jona/cm² (a) i dvostruke (75 keV + 60 keV) implantacije jonima srebra do doze 2×10^{16} jona/cm² (b). Na osnovu slika možemo zaključiti da se kod oba tipa implantacija (jednostruke ili višestruke) formiraju nanočestice koje su slične po veličini, sa prečnikom u opsegu od od 1 nm do 4 nm. Međutim, njihova prostorna raspodjela je različita i zavisi od primjenjenog procesa implantacije. U slučaju

jednostruke implantacije, čestice su gotovo homogeno raspoređene do dubine od ~60 nm od površine uzorka. Sa druge strane, u slučaju dvostruke implantacije raspodjela nanočestica srebra ima dva različita područja: manje čestice se raspoređuju prema površini (na dubinama < 25 nm), dok su veće čestice smještene dublje u Si podlozi (na dubinama od 25-70 nm). Dobijene raspodjele nanočestica srebra su u dobrom slaganju sa rezultatima raspodjela Ag jona u silicijumskoj podlozi, dobijenih RBS analizom.



Slika 6.7. 3D raspodjela (broj nanočestica u funkciji dubine i veličine) nanočestica srebra u Si podlogama nakon jednostruke implantacije 75 keV Ag jonima pri jonskoj dozi 1×10^{16} jona/cm² (a) i nakon dvostruke implantacije (75 keV + 60 keV) pri jonskoj dozi 2×10^{16} jona/cm² (b). 3D raspodjele su dobijene korišćenjem programa ImageJ [118].

Na osnovu TEM analize može se zaključiti da, nezavisno od načina izvođenja procesa implantacije (jednostruka ili dvostruka implantacija) u toku procesa bombardovanja dolazi do formiranja Ag nanočestica u Si podlozi. Formirane čestice su malog prečnika, najčešće 1-2 nm. Međutim, u zavisnosti od energije jona i, posebno u slučaju kombinacije različitih energija implantiranih jona, formirane čestice su raspoređene na različitim dubinama u silicijumu, a raste i stepen oštećenja Si podloge. Postavlja se pitanje da li uočene strukturne promjene utiču na optička svojstva materijala, prvenstveno na oblik i položaj SPR maksimuma u optičkom spektru uzoraka.

6.1.2. Optička svojstva

Promjena optičkih svojstava monokristalnog silicijuma nakon implantacije jonima srebra analizirana je metodom spektroskopske elipsometrije (SE). SE mjeri promjenu polarizacije usljed interakcije polarizovanog svjetlostog snopa sa uzorkom, pri čemu se određuje odnos Fresnelovih koeficijenata refleksije - paralelne (R_p) i normalne (R_s) komponente polarizovane svjetlosti.

Parametri koji se mjere tokom snimanja su tzv. elipsometrijski uglovi Ψ i Δ , koji su povezani sa kompleksnim Fresnelovim koeficijentima preko jednačine 5.7 (vidjeti podpoglavlje 5.2.5). Iz mjerenih parametara Ψ i Δ optička svojstva materijala se dobijaju korišćenjem odgovarajućeg modela i fitovanjem eksperimentalnih rezultata. Fitovanje modela na eksperimentalnu krivu vršeno je pomoću Marquardt algoritma, pri čemu se analitički parametri koji se istovremeno određuju iterativnim postupkom mijenjaju sve dok funkcija greške (jednačina 6.1) ne bude najmanja moguća:

$$\chi^2 = \min \sum_{i=1}^N \left[\frac{(\Psi_{th} - \Psi_{exp})_i^2}{\Gamma_{\Psi,i}} + \frac{(\Delta_{th} - \Delta_{exp})_i^2}{\Gamma_{\Delta,i}} \right] \quad (6.1)$$

gdje N predstavlja ukupan broj snimljenih tačaka, Ψ_{exp} i Δ_{exp} eksperimentalne vrijednosti, Ψ_{th} i Δ_{th} vrijednosti izračunate na osnovu modela, a Γ_i je standardno odstupanje za svako mjerenje.

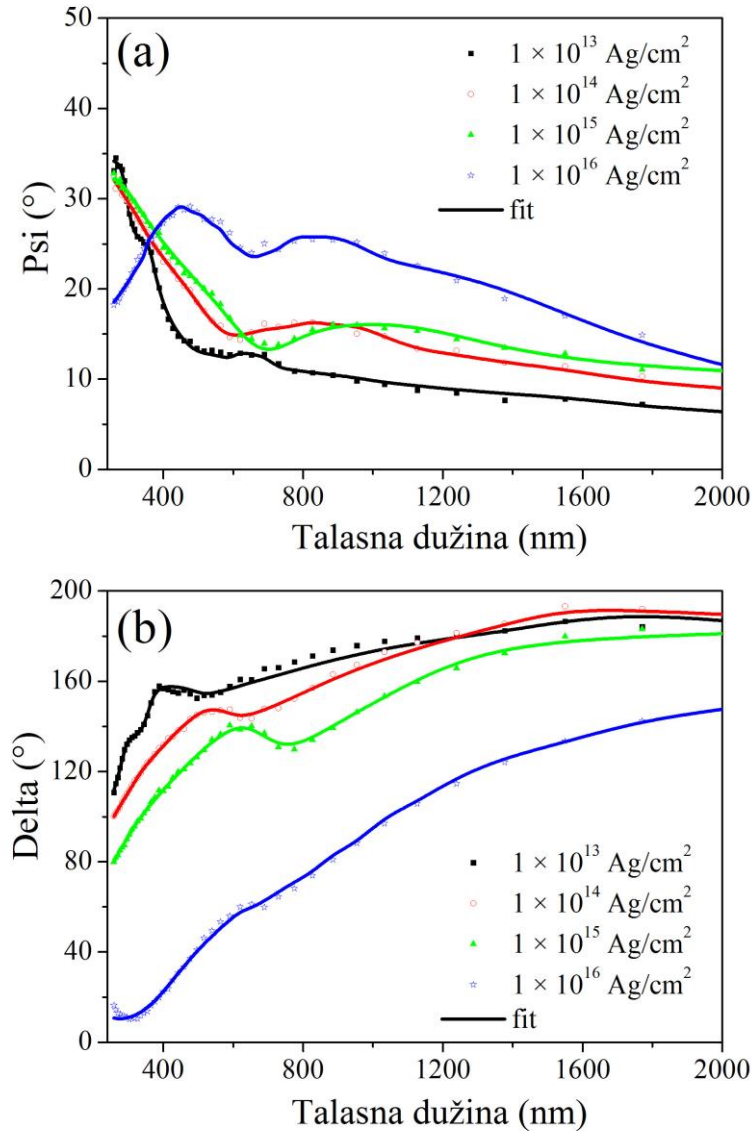
Indeks prelamanja i koeficijent ekstinkcije za komadni materijal predstavljeni su preko Ψ i Δ po sljedećoj formuli i mogu se izračunati direktno, odvajanjem realnog (ε_1) i imaginarnog (ε_2) dijela ove jednačine i rješavanjem sistema dvije jednačine [121]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = n^2 = (n + ik)^2 = \sin^2(\theta) \left[1 + \tan^2(\theta) \left(\frac{1 - \tan(\Psi)e^{i\Delta}}{1 + \tan(\Psi)e^{i\Delta}} \right)^2 \right] \quad (6.2)$$

Da bi se odredile prave vrijednosti indeksa prelamanja i koeficijenta ekstinkcije uzoraka, konstruisani su optički modeli, koji fizički odgovaraju ispitivanim sistemima, a optički parametri su određeni modelovanjem eksperimentalnih rezultata. Na primjer, neimplantirani silicijum je posmatran kao kristalni silicijum sa tankim slojem SiO_2 oksida na površini. Prilikom modelovanja uzoraka silicijuma implantiranih Ag jonima korišćen je kompleksniji model, gdje su u odnosu na prethodni model dodana još dva sloja i to: i) sloj koji predstavlja oblast silicijuma gdje je zaustavljen najveći broj Ag jona i sadrži određenu koncentraciju srebra; ii) sloj koji se nalazi ispod, a predstavlja oštećenu i amorfizovanu oblast Si podloge. Treba napomenuti da svaki od navedenih slojeva u primjenjenim optičkim modelima karakteriše njegova debljina i kompleksna dielektrična funkcija. Za modelovanje optičkih svojstva SiO_2 je na osnovu prethodnih eksperimenata pokazano da se ne mijenjaju značajno pod dejstvom jonskog snopa, npr. promjena indeksa prelamanja SiO_2 ne prelazi 1-2% [122]. U tom smislu, pretpostavljeno je da su optička svojstva ovog sloja nakon implantacije ostala nepromijenjena, te su korišćeni podaci iz baze podataka za silicijum-dioksid [123]. Model oštećenih (implantiranih) slojeva Si podloge je zasnovan na optičkim svojstvima amornog Si, kao oblast silicijuma amorfizovana uslijed jonske implantacije (a-Si) ili, kao mješavina a-Si i metalne faze implantiranog srebra. U posljednjem slučaju je za opisivanje optičkih svojstava sloja korišćena aproksimacija efektivne sredine (engl. *Effective Medium Approximation* - EMA), koja predstavlja fizički model zasnovan na udjelu komponenti i opisuje makroskopska svojstva nehomogenog materijala. Kako dielektrična funkcija amornog silicijuma nije jedinstvena, mogu se odabrati razni optički modeli da bi se opisala njegova optička svojstva; na primjer, dobro utvrđeni Tauc-Lorentz-ov (TL) optički model [123] je najčešće korišćena optička funkcija za amorfne materijale. Prema ovom modelu, opšti oblik za imaginarni dio dielektrične funkcije, $\varepsilon_2(E)$, opisan je relacijom:

$$\varepsilon_2(E) = \left[\frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} \frac{1}{E} \right] \Theta(E - E_g) \quad (6.3)$$

gdje su A i C , intenzitet i širina maksimuma, E_0 je energija prelaza, a E_g je širina zabranjene zone.



Slika 6.8. Eksperimentalne (geometrijski simboli) i izračunate vrijednosti (pune linije) elipsometrijskih uglova Ψ (a) i Δ (b) za Si podloge implantirane jonima srebra energije 60 keV u opsegu doza od 1×10^{13} jona/cm²- 1×10^{16} jona/cm² [118].

Da bi se pronašlo jedinstveno rješenje, odnosno da bi se sa pouzdanošću odredila sva nepoznata svojstva uzorka u procesu modelovanja neophodno je posjedovati odgovarajuće informacije o uzorku, tj. potrebno je da model sadrži poznate i konstantne parametre. Dakle, za pouzdano korišćenje SE analize za karakterizaciju ispitivanih materijala, neophodno je poznavanje svojstava uzoraka, i to strukturnih i morfoloških svojstava, koji su implementirani u optički model. Naime, u tu svrhu su u okviru ovog eksperimenta iskorišćeni rezultati TEM analize, koja je omogućila direktno određivanje debljine amorfnih slojeva unutar silicijumskih podloga nakon modifikacije Ag jonima. Promjenjivi parametri tokom modelovanja su bili zapreminski udio srebra i debljina sloja silicijum-dioksida na površini uzoraka. Za debljinu nativnog SiO₂ sloja su uzete

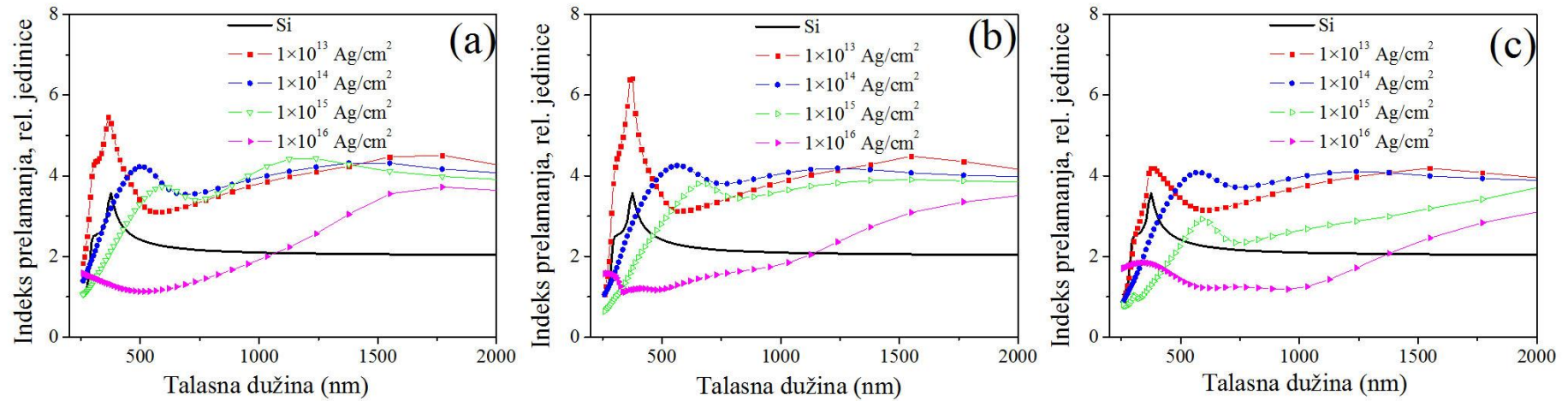
vrijednosti između 1-10 nm. Na slici 6.8 su prikazani eksperimentalni i modelovani (Ψ , Δ) spektri, za monokristalne Si podloge implantirane Ag jonima energije 60 keV, za različite doze implantacije. Simboli odgovaraju eksperimentalno dobijenim podacima, a pune linije vrijednostima dobijenim korišćenjem gore opisanog modela. Vrijednosti optimiziranih parametara modela za sve uzorke, zajedno sa χ^2 vrijednostima i debljinama oštećenih slojeva silicijuma određenim na osnovu TEM analize, date su u tabeli 6.2.

Spektroskopska elipsometrija nam omogućava izračunavanje n i k vrijednosti uzoraka, uključujući podlogu+sloj (slojeve), pri čemu se na osnovu disperzione jednačine koja daje najbolje slaganje sa eksperimentalnim vrijednostima mogu dobiti pojedinačne vrijednosti n i k za svaki sloj. Zavisnost indeksa prelamanja i koeficijenta ekstinkcije za neimplantirane Si podloge i Si slojeve oštećene Ag jonima (oblasti Si sa formiranim nanočesticama srebra) nakon procesa jednostruke i dvostruke implantacije, u opsegu talasnih dužina od 260 nm do 2000 nm, je prikazana na slikama 6.9 i 6.10. Za neimplantirani silicijum, zavisnost n i k od talasne dužine je vrlo slična onima u literaturi [124]. Međutim, jasno se uočava da se optičke konstante silicijuma značajno mijenjaju sa prisustvom srebra u sloju i da su određene koncentracijom ovog metala u uzorku. Ovo zapravo ukazuje da se mijenja optička gustina, kao i apsorpcija svjetlosti uzoraka nakon implantacije Ag jona. Primjećeni porast indeksa prelamanja, koji je povezan s gustinom materijala, može se objasniti povećanjem oštećenja Si strukture tokom implantacije jona srebra. Osim prisustva novog elementa u uzorku, složeni procesi interakcije jon-čvrsti materijal dovode do deformacije rešetke i sve većeg broja defekata (oštećenja). U cilju praćenja promjene optičke apsorpcije silicijuma fokusiraćemo se na analizu spektara zavisnosti koeficijenta ekstinkcije, slika 6.10. Spektar neimplantiranog silicijuma karakteriše prisustvo karakterističnih apsorpcionih maksimuma u oblasti manjih talasnih dužina, na 272 nm i 365 nm, uzrokovanih među-zonskim (engl. *interband*) prelazima provodnih elektrona [125]. Spektri ekstinkcionog koeficijenta implantiranog jonima srebra za sve primjenjene energije (a-c) drastično se mijenjaju sa porastom jonske doze. Za najmanju primjenjenu jonsku dozu od 1×10^{13} jona/cm² koeficijent ekstinkcije gotovo odgovara k vrijednostima neimplantiranog Si, osim u oblasti talasnih dužina na ~ 365 nm, gdje dolazi do smanjenja intenziteta apsorpcionog maksimuma. Značajne promjene ove optičke konstante se uočavaju kod većih doza implantacije od 1×10^{14} jona/cm² do 1×10^{16} jona/cm², kako u obliku spektara, tako i u intenzitetu. Intenzitet apsorpcionog maksimuma na 272 nm se smanjuje i pomjera ka većim talasnim dužinama, a maksimum koji odgovara položaju od 365 nm potpuno nestaje. Uočene promjene se mogu objasniti postepenim degradiranjem kristalne strukture Si podloge, što u slučaju primjenjenih jonskih doza dovodi do amorfizacije implantirane oblasti i makrostrukturiranja površine silicijuma. Slične promjene u optičkim spektrima silicijumskih podloga ranije su uočene u eksperimentima izvedenim sa teškim jonima, kao što su Ag, As, Sb ili Xe, gdje su korišćene energije ispod 100 keV i jonske doze ispod 1×10^{15} jona/cm² [50,63,126-128]. Osim toga, vidljive su promjene i u oblasti spektra na većim talasnim dužinama. Posebno su važne promjene u vidu pojačane apsorpcije uočene na $\lambda > 650$ nm. Pojava ovog maksimuma predstavlja doprinos površinske plazmonske rezonancije Ag nanočestica, kao što je predviđeno Mie-ovom teorijom [74]. To je u skladu sa strukturnim promjenama uočanim na TEM mikrofotografijama uzoraka (slika 6.5 i 6.6), gdje je potvrđeno formiranje nanočestica srebra nakon implantacije jona srebra. Ovaj SPR maksimum postaje širi i pomjera se prema većim vrijednostima talasnih dužina sa povećanjem jonske doze, što je vjerovatno posljedica formiranja većeg broja nanočestica i dominantniji efekat Ag čestica sa većim dijametrom. Slično ponašanje je uočio Stepanov sa saradnicima [68,71] za plazmonske nanočestice srebra dobijene jonskom implantacijom u silicijumu.

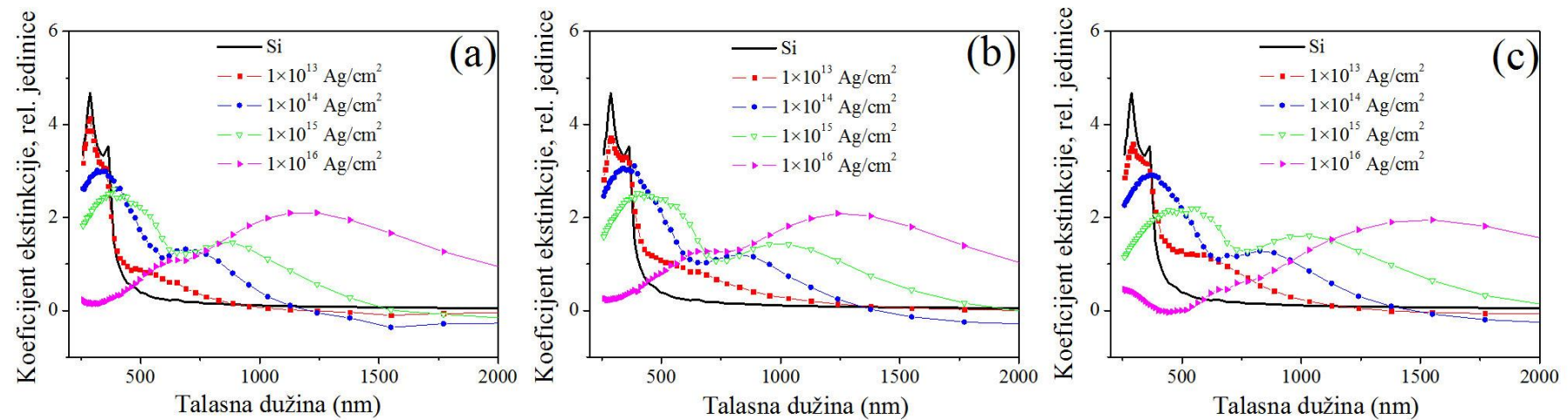
Da bismo dobili bolji uvid u promjene plazmonske svojstava Ag nanočestica u silicijumskoj matrici, na slici 6.11 je prikazana zavisnost položaja SPR maksimuma od jonske doze nakon jednostruke implantacije jonima srebra energija 60 keV i 75 keV i dvostruke implantacije (75 keV + 60 keV). Sa grafika se jasno uočava da se kod energije od 60 keV položaj SPR maksimuma mijenja u širokom opsegu talasnih dužina, od 693 nm do 1186 nm, a intenzitet maksimuma se

Tabela 6.2. Parametari modelovanja eksperimentalnih Ψ , Δ spektara Si podloga prije i poslije implantacije Ag jonima, dobijeni korišćenjem Tauc-Lorentz-ovog modela. Debljine oštećenih slojeva Si podloga, $d_{a-Si+Ag}$ i d_{a-Si} , su određene sa TEM mikrografija [118].

Energija (keV)	Jonska doza (jona/cm ²)	TEM					Elipsometrija				
		$d_{a-Si+Ag}$ (nm)	d_{a-Si} (nm)	d_{SiO_2} (nm)	f_{Ag}	E_g (eV)	ϵ_∞	A (eV)	E_0 (eV)	C (eV)	χ^2
	0	/	/	2,6	/	/	/	/	/	/	/
60	1×10^{13}	50	50	2,5	0	2,04	1,56	137,46	4,1	2,10	2,01
	1×10^{14}	50	50	3,7	0,09	2,03	1,89	98,53	3,1	2,62	3,10
	1×10^{15}	50	50	4,0	0,67	2,04	2,44	42,71	2,6	2,92	1,90
	1×10^{16}	50	50	2,8	4,90	2,01	2,48	26,50	1,9	6,44	1,20
75	1×10^{13}	60	40	3,2	0	2,16	1,46	127,14	4,1	2,05	3,10
	1×10^{14}	60	40	1,9	0,08	2,08	1,72	99,10	2,9	2,58	1,90
	1×10^{15}	60	40	2,8	0,65	2,09	2,10	44,25	2,4	2,89	2,52
	1×10^{16}	60	40	3,5	4,86	2,07	2,38	25,48	1,7	6,46	3,21
75 + 60	2×10^{13}	70	50	4,8	0	2,14	2,15	117,50	4,0	1,95	1,70
	2×10^{14}	70	50	2,9	0,18	2,06	2,93	95,57	2,7	2,11	1,89
	2×10^{15}	70	50	2,4	1,20	2,16	3,16	39,08	2,1	2,53	2,50
	2×10^{16}	70	50	3,0	7,50	2,08	5,16	22,16	1,4	3,90	2,30

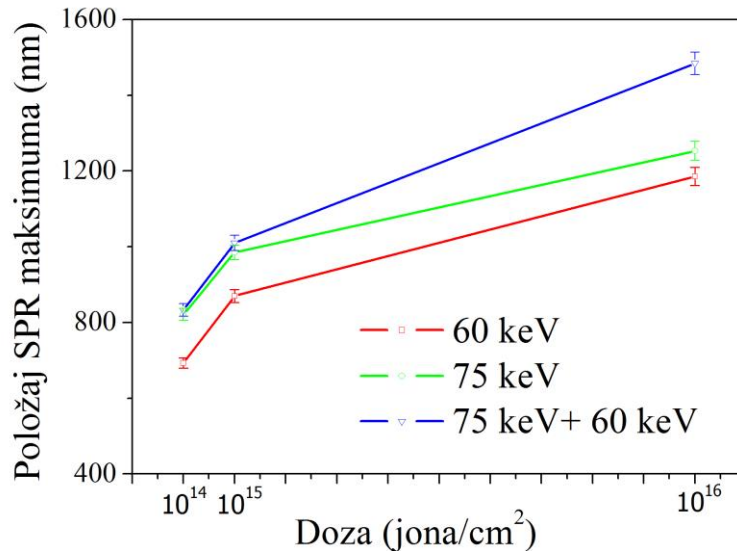


Slika 6.9. Zavisnost indeksa prelamanja od talasne dužine za Si uzorke nakon jednostruke implantacije jonima srebra energije 60 keV (a), 75 keV (b) i nakon dvostruke implantacije (75 keV + 60 keV) (c). Vrijednosti indeksa prelamanja za neimplantirni silicijum su prikazane crnom linijom na graficima [118].



Slika 6.10. Zavisnost koeficijenta ekstinkcije od talasne dužine za Si uzorke nakon jednostruke implantacije jonima srebra energije 60 keV (a), 75 keV (b) i nakon dvostruke implantacije (75 keV + 60 keV) (c). Vrijednosti koeficijenta ekstinkcije za neimplantirni silicijum su prikazane crnom linijom na graficima [118].

kontinualno povećava sa povećanjem doze implantacije, odnosno sa povećanjem koncentracije srebra u uzorku. Slično ponašanje rezonantnog položaja uočeno je za uzorke nakon implantacije pri energiji 75 keV ili nakon dvostruke implantacije (75 keV + 60 keV). Ipak, u slučaju veće energije Ag jona od 75 keV, dolazi do blagog pomjeranja maksimuma na veće talasne dužine u odnosu na implantaciju Ag jonima energije 60 keV. Još izraženije pomjeranje je uočeno za slučaj dvostruke jonske implantacije. Iako je u slučaju dvostrukih implantacija doza dva puta veća u odnosu na jednostruke implantacije, pomjeranje SPR-a značajno prevazilazi efekat koji potiče od jonske doze.



Slika 6.11. Zavisnost položaja SPR maksimuma od jonske doze za Si podloge nakon Ag jednostrukih implantacija jonima srebra energije 60 keV (a) ili 75 keV (b) i nakon dvostruke implantacije (75 keV + 60 keV). Položaji SPR maksimuma su očitani sa slike 6.10.

Na osnovu klasične Mie-ove teorije [74], položaj SPR maksimuma metalnih nanočestica zavisi od veličine nanočestica. Relacija koja dovodi u vezu srednju vrijednost radijusa čestica R i položaj rezonantnog maksimuma je jednaka:

$$R = \frac{v_F}{2\pi c (\Delta\lambda / \lambda_{SPR}^2)} \quad (6.4)$$

gdje je λ_{SPR} talasna dužina SPR maksimuma, v_F Fermi-jeva brzina elektrona u metalu i $\Delta\lambda$ je širina na polovini visine rezonantnog maksimuma. Uopšteno gledano, klasična Mie-ova teorija [74] se može koristiti za određivanje položaja SPR maksimuma metalnih nanočestica samo za slučaj izolovanih čestica, tj. za sisteme u kojima je udaljenost između čestica dovoljno velika da ne dolazi do njihove međusobne interakcije. Sa povećanjem jonske doze povećava se i zapreminski udio čestica u matrici, tako da dolazi do smanjenja rastojanja između čestica, pa se njihove međusobne interakcije više ne mogu zanemariti (uporediti sa rezultatima TEM-a). U takvim sistemima Mie-ovom teorijom se ne mogu dobro interpretirati optička svojstva uzoraka. Ponašanje takvih sistema mnogo bolje predviđa Maxwell-Garnett-ova teorija (M-G) [85,86,129], koja uzima u obzir ne samo dielektrična svojstva čestica i matrice, već i oblik nanočestica i interakciju čestica-čestica. Prema M-G teoriji, položaj SPR maksimuma je dat relacijom:

$$\lambda_{SPR} = \lambda_P \left(\frac{2+q}{1-q} \varepsilon_{ext} + 1 \right)^{1/2} \quad (6.5)$$

gdje je $\lambda_p = 134,76$ nm talasna dužina plazmona za komadno srebro, ϵ_{ext} je dielektrična konstanta matrice i q zapreminski udio metalnih čestica u uzorku. Ova teorija predviđa povećanje SPR talasne dužine sa povećanjem koncentracije nanočestica odnosno sa povećanjem q faktora. Iskoristili smo jednačinu (6.5) da bismo izračunali položaj SPR maksimuma, gdje su za određivanje zapreminskog udjela Ag čestica iskorišćeni RBS koncentracioni profili. Rezultati su prikazani u Tabeli 6.3, zajedno sa eksperimentalno dobijenim vrijednostima i položajima koje predviđa Mie-ova teorija. Kao što se vidi iz rezultata, najbolje slaganje eksperimentalnih SPR položaja sa rezultatima dobijenim M-G teorijom je za jonsku implantaciju energije 60 keV. Sa povećanjem energije jona na 75 keV, a posebno u slučaju dvostruke implantacije (75 keV + 60 keV), odstupanje od teorijskih vrijednosti postaje značajno. Neslaganje eksperimentalnih SPR položaja sa teorijskim može biti rezultat različite raspodjele nanočestica po veličini i po dubini u uzorku, u zavisnosti od energije jona. Zaista, poređenjem TEM mikrofotografija odgovarajućih uzoraka (slike 6.5 i 6.6) može se uočiti da se čestice raspoređuju do različitih dubina u zavisnosti od energije Ag jona i načina izvođenja procesa implantacije. Sa druge strane, treba imati u vidu da se korišćenjem veće energije jona, a posebno kod višestrukih implantacija, zbog veće količine deponovane energije u sistemu, proizvode i veća oštećenja Si podloge. Ovo je u saglasnosti sa rezultatima koji su dobijeni u nedavnim eksperimentima Bazarova i saradnika [69], gdje je uočeno da svojstva silicijumske matrice jako zavise od oštećenja nastalih tokom implantacije jonima srebra, što se direktno manifestuje na promjene u optičkim spektrima sistema. Efekti oštećenja podloge i njenog uticaja na optička svojstva plazmonske nanočestice nisu uključeni u Maxwell-Garnett-ovu teoriju i uočeno pojačanje SPR rezonancije znatno prevazilazi teorijska predviđanja.

Tabela 6.3. Položaji SPR maksimuma izračunati korišćenjem Mie-ove i Maxwell-Garnett-ove teorije i eksperimentalno dobijene vrijednosti izmjerene spektroskopskom elipsometrijom. Zapreminski udjeli Ag nanočestica i njihova srednja veličina su određeni na osnovu RBS i TEM rezultata.

Energija jona (keV)	Jonska doza (jona/cm ²)	Veličina Ag čestica (nm)	Zapreminski udio čestica (%)	Položaj SPR maksimuma (nm)		
				Mie-ova teorija	M-G teorija	Eksperiment (±2%)
60	1×10 ¹⁴	1,5	0,05	819	669	689
	1×10 ¹⁵	1,5	0,50	819	737	860
	1×10 ¹⁶	1,5	4,30	819	998	1186
75	1×10 ¹⁴	1,5	0,05	819	669	809
	1×10 ¹⁵	1,5	0,50	819	737	970
	1×10 ¹⁶	1,5	4,30	819	998	1271
75 + 60	2×10 ¹⁴	1,5	0,11	819	673	846
	2×10 ¹⁵	1,5	1,10	819	759	1010
	2×10 ¹⁶	1,5	7,00	819	1314	1515

6.2. Odgrijavanje monokristalnog silicijuma nakon implantacije jonima srebra: veza između strukturnih i optičkih svojstava

U narednom dijelu teksta prikazani su rezultati ispitivanja uticaja termičkog tretmana na strukturna i optička svojstva Si podloga modifikovanih jonima srebra. Pokazano je da termičko odgrijavanje dovodi do rasta formiranih nanočestica srebra, smanjenja broja defekata i rekristalizacije silicijumske matrice. Ove strukturne promjene se direktno manifestuju na optička svojstva sistema i na položaj karakterističnog SPR maksimuma.

Monokristalne Si podloge (dopirane borom p-tip, debljine $\sim 550 \mu\text{m}$) su modifikovane jednostrukom implantacijom jonima srebra energije 75 keV do doza 1×10^{13} jona/cm², 1×10^{14} jona/cm², 1×10^{15} jona/cm² i 1×10^{16} jona/cm² i naknadno odgrijavane u vakuumu, na temperaturama od 500°C, 600°C i 700°C u trajanju od 2 h. Ove temperature su izabrane jer se nalaze ispod temperature eutektika Ag-Si (830°C) [103], na kojoj dolazi do formiranja silicida.

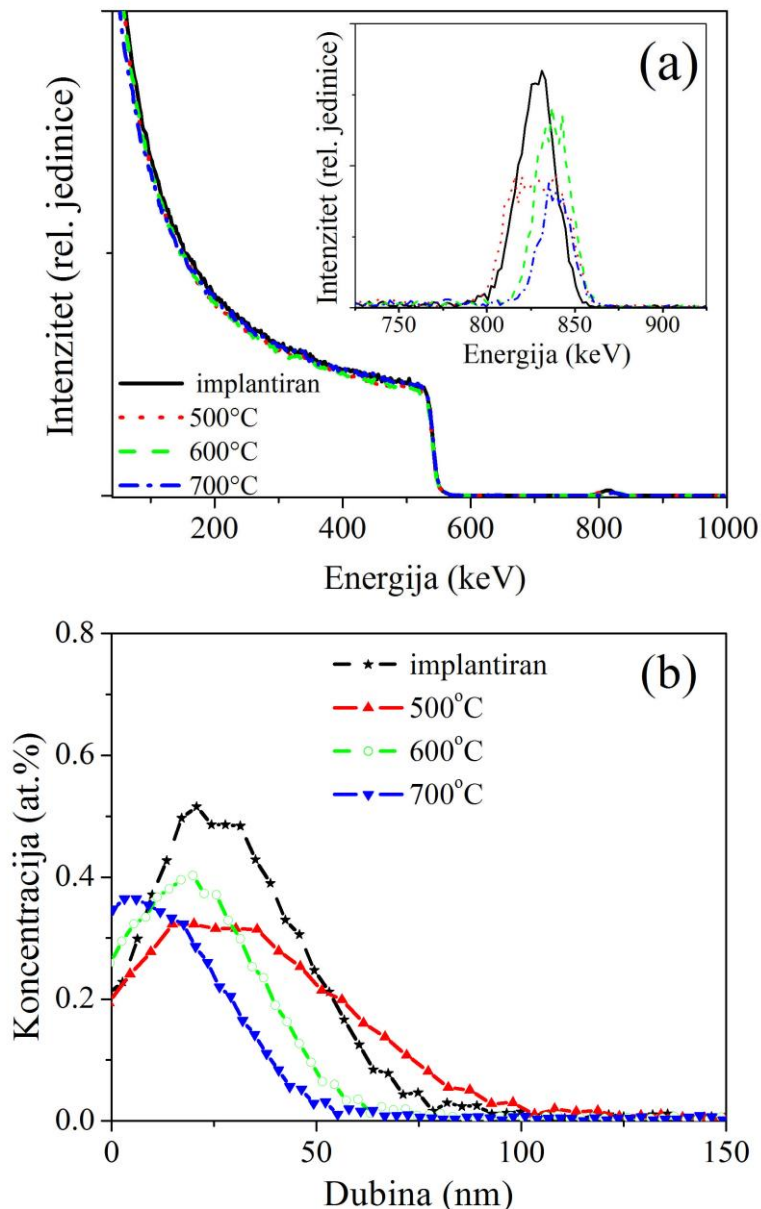
Strukturne promjene Si podloga indukovane jonskom implantacijom i naknadnim termičkim tretmanom su ispitivane spektrometrijom Rutherford-ovim povratnim rasijanjem (RBS), kao i konvencionalnom i visoko-rezolucionom transmisijom elektronskom mikroskopijom (TEM i HRTEM). Za ispitivanje optičkih svojstava uzoraka i analizu položaja SPR maksimuma korišćena je metoda spektroskopske elipsometrije (SE).

6.2.1. Mikrostrukturalna svojstva

Elementarni sastav i dubinski koncentracijski profili srebra za različite temperature odgrijavanja implantiranih Si podloga određeni su RBS metodom.

Na slici 6.12.(a) je prikazan eksperimentalni 1 MeV ${}^4\text{He}^{++}$ RBS spektar Si podloga implantiranih jonima srebra energije 75 keV do doze 1×10^{15} jona/cm², prije i poslije odgrijavanja na temperaturama od 500°C, 600°C i 700°C. Signali koji potiču od srebra se nalaze u oblasti većih energija (uvećani dio unutar slike), dok se signali od povratno rasijanih jona sa Si podloge, zbog manje mase, nalaze na nižim vrijednostima energija. Eksperimentalni RBS spektri su modelovani pomoću WinDF programa [52], a dobijeni dubinski koncentracijski profili srebra prikazani su na slici 6.12.(b). Analizom slike se može vidjeti da se u implantiranom uzorku srebro uglavnom nalazi u pod-površinskoj oblasti silicijuma, sa maksimalnom dubinom raspodjele do ~ 100 nm i sa maksimalnom koncentracijom od oko 0,5 at.% na dubini od ~ 26 nm. Dobijena raspodjela implantiranih jona se nalazi na znatno manjoj dubini u odnosu na srednji projektovani domet, $R_p = 44$ nm, određen na osnovu SRIM-2008 simulacije [95]. Razlika između eksperimentalnih i teorijski izračunatih vrijednosti nastaje usljed činjenice da SRIM ne uzima u obzir toplotne efekte i difuziju, kao i devijaciju energijskih gubitaka i smanjenje debljine podloge usljed efekta rasprašivanja.

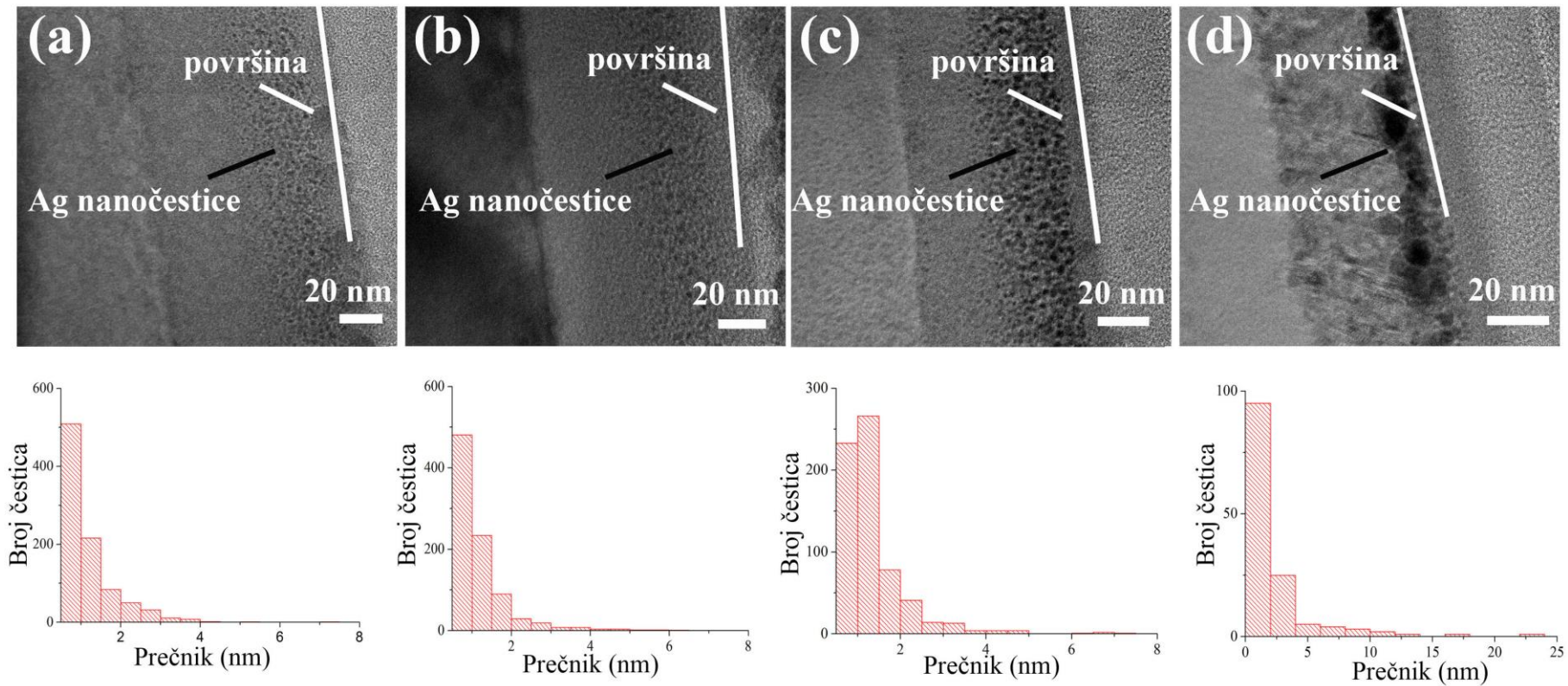
Nakon odgrijavanja uzorka na temperaturi od 500°C maksimalna koncentracija srebra opada na $\sim 0,3$ at.%. Takođe, može se uočiti da koncentracijski profil srebra postaje potpuno izmjenjen nakon odgrijavanja, tj. postaje značajno širi u odnosu na profil neodgrijavanog uzorka. Sa daljim porastom temperature odgrijavanja na 600°C i 700°C površina Ag koncentracionog profila se smanjuje i maksimum se pomjera ka površini Si podloge. Ovo ukazuje na nedostatak srebra u uzorku, vjerovatno usljed difuzije atoma prema površini podloge i napuštanja površine. Slično ponašanje su uočili i drugi autori za uzorke implantirane jonima srebra nakon odgrijavanja na temperaturama iznad 500°C [130].



Slika 6.12. (a) 1 MeV 4He^{++} RBS spekter Si podloga implantiranih jonima srebra energije 75 keV do doze 1×10^{15} Ag/cm² prije i poslije odgrijavanja na 500°C, 600°C i 700°C. (b) Odgovarajući dubinski koncentracijski profili srebra dobijeni pomoću WinDF programa.

Da bismo ispitali mikrostrukturne promjene monokristalnih Si podloga modifikovanih bombardovanjem jonima srebra energije 75 keV i naknadno odgrijanih na različitim temperaturama, korišćena je transmisiona elektronska mikroskopija u poprečnom presjeku. TEM analiza nam je dala odgovor na pitanje da li nakon odgrijavanja dolazi do formiranja većih nanočestica srebra i kako različite temperature utiču na njihov rast. Takođe, analiziran je uticaj odgrijavanja na strukturu Si matrice.

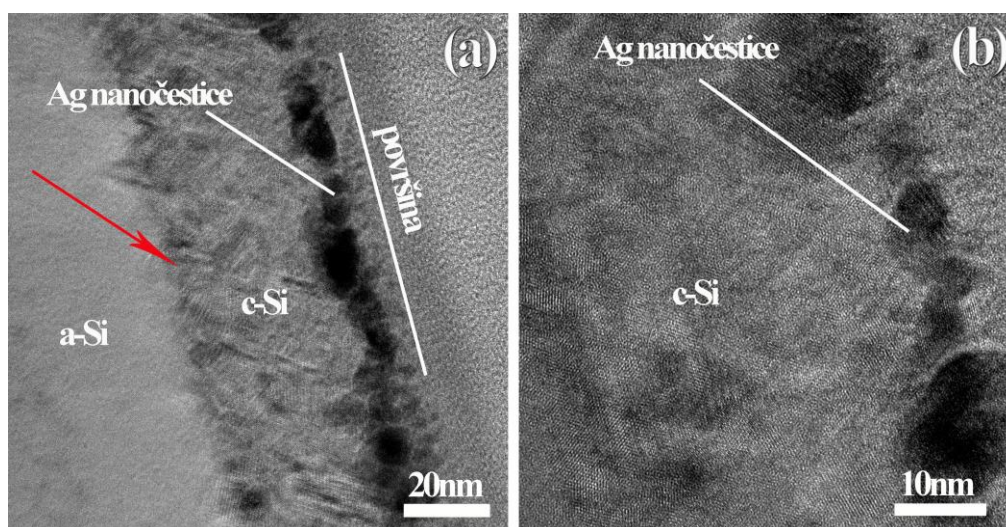
Na slici 6.13 prikazane su TEM mikrofotografije poprečnog presjeka pod-površinskog područja Si podloga implantiranih jonima srebra energije 75 keV do doze 1×10^{16} Ag/cm² (a) i nakon odgrijavanja na 500°C (b), 600°C (c) i 700°C (d). Sa TEM mikrofotografije implantiranog uzorka (a) jasno se uočava da je nakon procesa modifikacije silicijumske podloge Ag jonskim snopom došlo do formiranja nanočestica. Ag nanočestice se nalaze ispod površine Si podloge, na dubinama od oko 10-60 nm. Ovo je u saglasnosti sa dubinskim koncentracionim profilima srebra,



Slika 6.13. TEM mikrografije poprečnog presjeka pod-površinskog područja Si podloga implantiranih jonima srebra energije 75 keV do doze 1×10^{16} Ag/cm² (a), nakon odgrijavanja na 500°C (b), 600°C (c), 700°C (d). Ispod mikrografija su odgovarajuće raspodjele veličine nanočestica.

dobijenim RBS analizom (slika 6.12.b), prema kojima je najveći dio Ag jona zaustavljen do dubine ~60 nm od površine silicijuma. Takođe, može se uočiti da procesom 75 keV implantacije Ag jonima nastaju različiti stepeni oštećenja silicijuma. Pod-površinska oblast silicijuma do dubine od oko 100 nm je amorfizovana (svijetli kontrast na mikrofotografiji), što je uočeno ranije i detaljno opisano u podpoglavlju 6.1.1. TEM mikrofotografija je korišćena za određivanje prosječne veličine Ag nanočestica. Na osnovu dobijene raspodjele može se uočiti da su čestice male veličine (najveći broj čestica je prečnika ~1,5 nm), sa maksimalnim prečnikom 4 nm. Slični rezultati su dobijeni pri odgrijavanju na 500°C (b) i 600°C (c), gdje se uočava početak rasta čestica. Sa daljim povećanjem temperature odgrijavanja na 700°C (d) veličina nanočestica se drastično mijenja; čestice postaju veće, sa maksimalnim prečnikom do 25 nm.

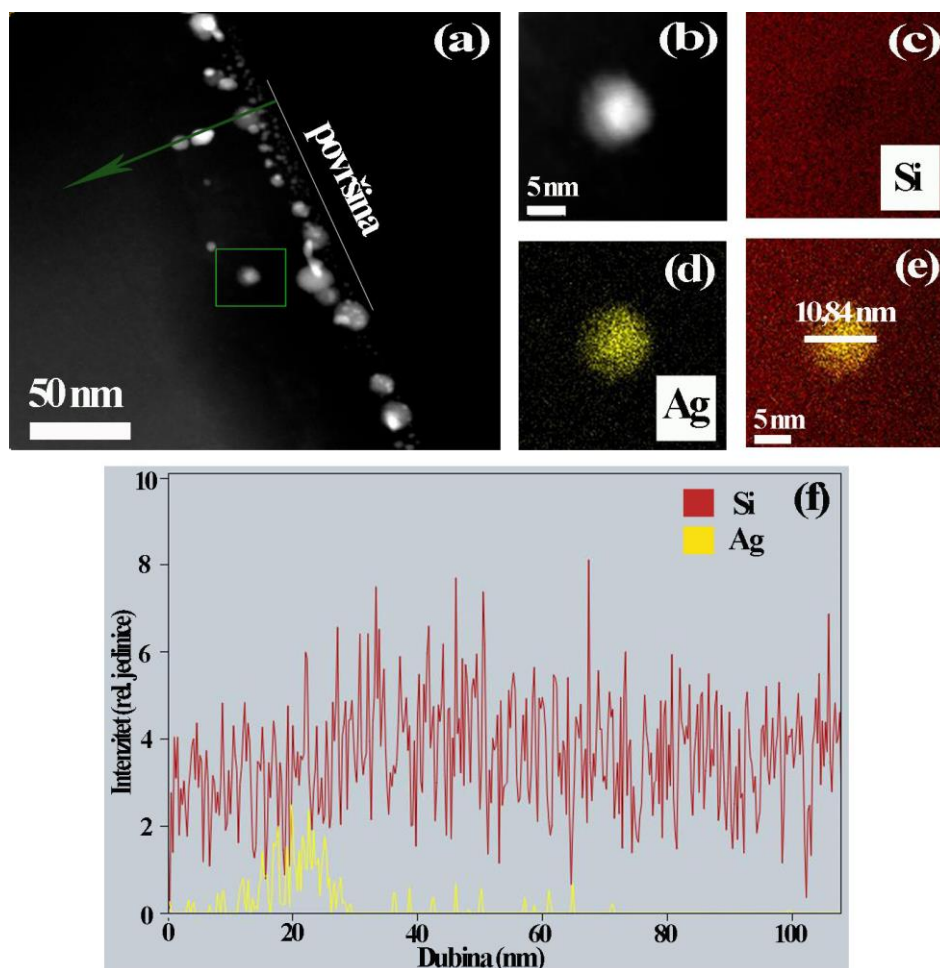
Da bi se obezbjedio detaljan uvid u strukturu oblasti sa nanočesticama, Si podloge su analizirane na većim uvećanjima. Kao primjer, na slici 6.14 su prikazani rezultati dobijeni za uzorak implantiran sa 75 keV jonima srebra do doze 1×10^{16} jona/cm² i odgrijan na 700°C. Sa slike 6.14.(a) se može vidjeti da su čestice različite veličine i da su skoro sferne. Pored toga, može se uočiti da su na datoj temperaturi odgrijavanja čestice raspoređene u vrlo uskom području, na dubinama od oko 10-20 nm ispod površine silicijuma. Rast čestica, a takođe i njihova lokalizacija u pod-površinskoj oblasti Si matrice su rezultat pojačane difuzije potpomognute visoko-temperaturnim odgrijavanjem [131,132]. Naime, pri odgrijavanju na visokim temperaturama dolazi do spontanog „topljenja” malih čestica i njihovog spajanja sa većim česticama u područjima blizu površine (tzv. Ostwald-ovo sazrijevanje). Na većim dubinama uzorka, na ~50 nm od površine silicijuma, uočava se granica između dvije različite oblasti Si podloge (na slici 6.14.a označena strelicom). Ova oblast zapravo predstavlja međupovršinu između kristalnog Si, oblasti koja je usljed difuzionih procesa tokom odgrijavanja rekristalisala i oblasti silicijumske podloge koja je i poslije odgrijavanja zadržala amorfnu strukturu. Na osnovu ovoga možemo zaključiti da u dubljim slojevima podloge difuzija nije toliko izražena kao u površinskim slojevima, pa se rekristalizacija dešava samo u prvih 50 nm Si podloge, dok ostatak podloge ostaje amorfizovan. Oblast Ag nanočestica je dalje analizirana u visoko-rezolucionom režimu i tipična HRTEM mikrofotografija je prikazana na slici 6.14.(b). Sa slike se može vidjeti da formirane nanočestice imaju kristalnu strukturu. Izmjereno međuravansko rastojanje od ~0,236 nm je u veoma dobrom slaganju sa teorijskom vrijednošću (111) ravni površinski centrirane kubne (FCC) rešetke srebra (JCPDS kartica br. 893722). Sa slike se takođe uočava da je struktura okolne silicijumske matrice polikristalna, čime je potvrđeno da je u ovoj



Slika 6.14. TEM mikrofotografija silicijuma implantiranog jonima srebra energije 75 keV do doze 1×10^{16} Ag/cm² i odgrijanog 2 h na temperaturi 700°C: a) pri malom uvećanju, b) pri velikom uvećanju, pokazujući rekristalizaciju silicijuma [133].

oblasti došlo do rekristalizacije silicijuma. Međuravansko rastojanje rešetke, mjereno na nekoliko različitih područja, iznosi 0,315 nm, 0,195 nm i 0,166 nm. Ove vrijednosti su nešto veće od referentnog ravanskog rastojanja za silicijum (JCPDS 00-003-0529), što ukazuje na prisustvo određenog stepena napreznja unutar Si rešetke.

Na slici 6.15.(a) je prikazana STEM-HAADF mikrofotografija silicijuma implantiranog sa 75 keV jonima srebra do doze 1×10^{16} jona/cm² i naknadno odgrijanog na temperaturi od 700°C. Pri analizi HAADF mikrofotografije jasno se uočava oblast svijetlog kontrasta, na dubinama od oko 20 nm od površine Si podloge. Kontrast na HAADF mikrofotografiji je povezan sa atomskim brojem Z elemenata u uzorku. Osvijetljenost je približno proporcionalna kvadratu atomskog broja, Z^2 , pa svijetla područja na slici odgovaraju najtežem elementu u uzorku, tj. implantiranim nanočesticama srebra. Tokom snimanja korišćeni su takvi uslovi da je intenzitet silicijuma zanemarljiv u poređenju sa intenzitetom srebra, pa oblast silicijuma karakteriše tamni kontrast. Da bi se odredila raspodjela hemijskih elemenata sa visokom preciznošću, urađena je analiza izolovane čestice u visoko-rezolucionom režimu (označena kvadratom na slici 6.15.a), a odgovarajuće STEM-EDS mikrofotografije su prikazane na slici 6.15.(b-e). Srebro je na slikama predstavljeno žutom, a silicijum crvenom bojom. Na osnovu ove analize utvrđeno je da prečnik nanočestice iznosi 10,84 nm. Prema raspodjeli hemijskih elemenata, može se vidjeti da su Ag atomi lokalizovani u nanočesticama, dok oblast oko nanočestica predstavlja Si matricu. Slika 6.15.(f) prikazuje linijski

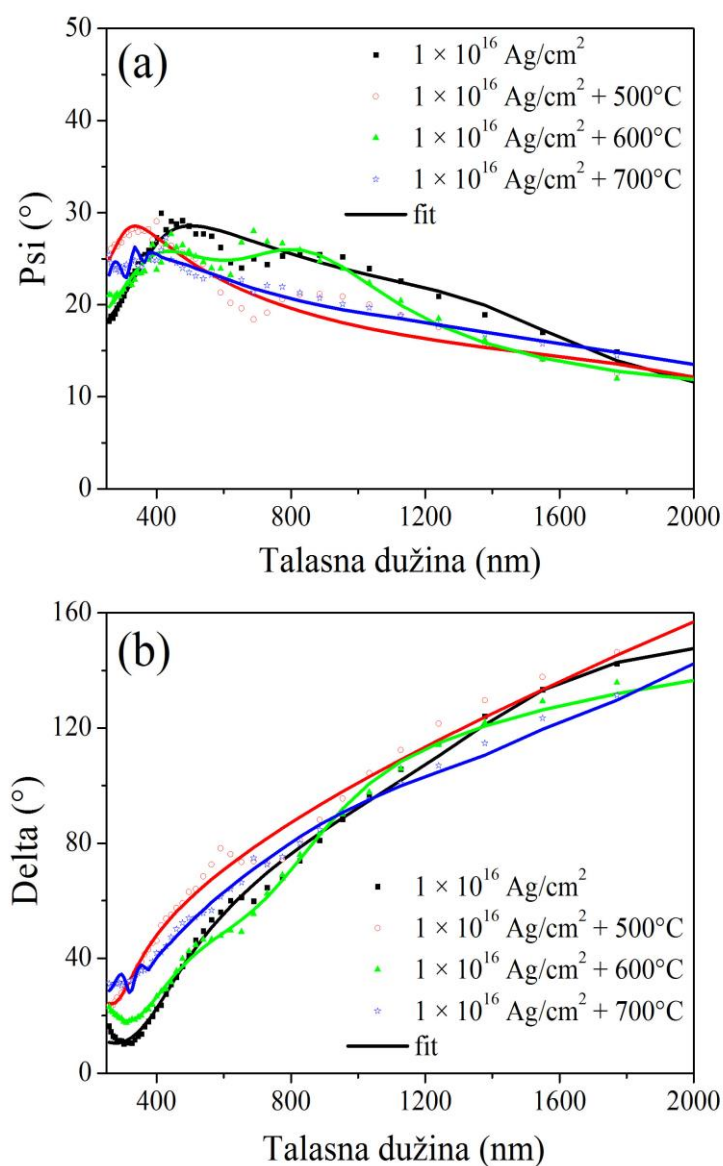


Slika 6.15. (a) HAADF-STEM mikrofotografija silicijuma implantiranog jonima srebra energije 75 keV do doze 1×10^{16} Ag/cm², odgrijanog 2 h na temperaturi 700°C, (b-e) visoko-rezolucionona STEM EDS raspodjela hemijskih elemenata jedne izolovane nanočestice, (f) linijski profil označen zelenom linijom pod (a). Crvena boja odgovara silicijumu, a žuta srebru [133].

profil pod-površinskog područja silicijuma označenog zelenom linijom na STEM-HAADF mikrofotografiji. Crvena i žuta boja odgovaraju silicijumu odnosno srebru. Analiza potvrđuje da su Ag atomi raspoređeni u pod-površinskom području silicijuma, na dubini ~20 nm.

6.2.2. Optička svojstva

Promjena optičkih svojstava Si podloga implantiranih jonima srebra i naknadno odgrijanih na različitim temperaturama, analizirana je spektroskopskom elipsometrijom. Dobijene eksperimentalne vrijednosti, elipsometrijski uglovi Ψ i Δ , predstavljaju odnos koeficijenata refleksije za svjetlost polarizovanu paralelno odnosno normalno na upadnu ravan. Mjereni (Ψ , Δ) spektri Si podloga implantiranih sa 75 keV jonima srebra do doze 1×10^{16} Ag/cm² i nakon odgrijavanja na 500°C, 600°C i 700°C, prikazani su na slici 6.16. Za dobijanje optičkih parametara



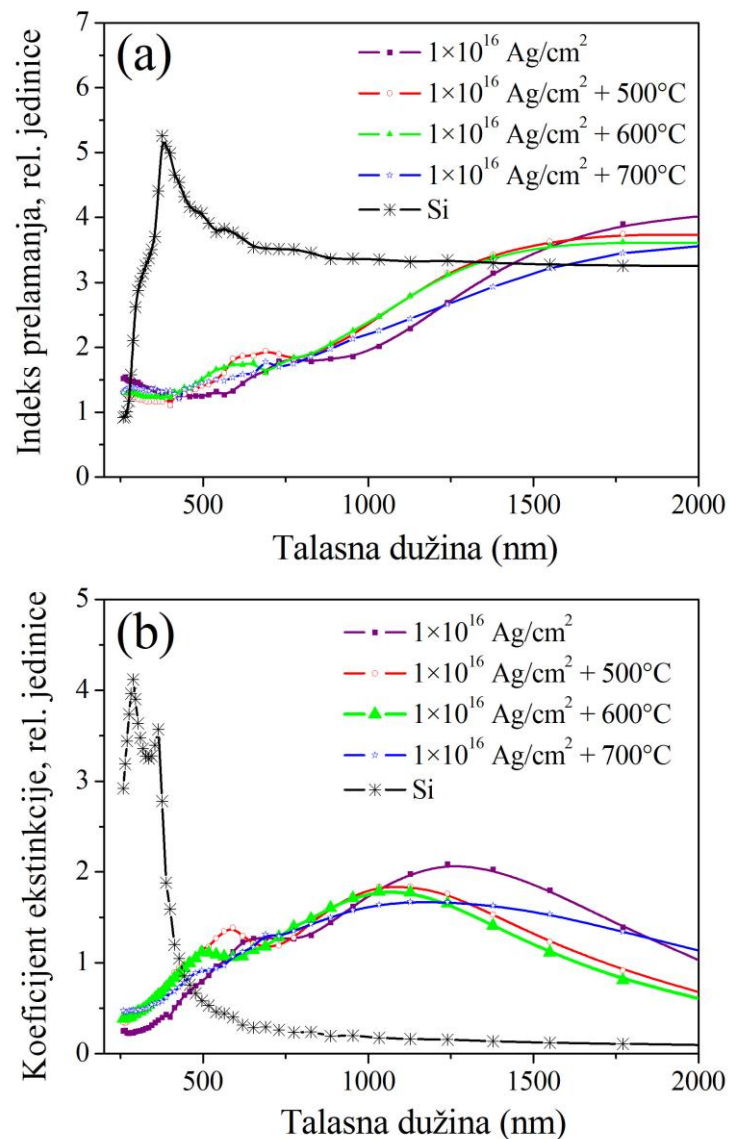
Slika 6.16. Eksperimentalne (geometrijski simboli) i izračunate vrijednosti (pune linije) elipsometrijskih uglova Ψ (a) i Δ (b) za Si podloge implantirane jonima srebra energije 75 keV do jonske doze 1×10^{16} Ag/cm² i naknadno odgrijane na temperaturama 500°C, 600°C i 700°C.

Tabela 6.4. Parametari modelovanja eksperimentalnih Ψ , Δ spektara Si podloga prije i poslije implantacije Ag jonima energije 75 keV, dobijeni korišćenjem Tauc-Lorentz-ovog modela. Debljine oštećenih slojeva Si podloga, $d_{a-Si+Ag}$, d_{a-Si} i d_{p-Si} , su određene sa TEM mikrografija.

Temperatura (°C)	TEM		Elipsometrija							
	$d_{a-Si+Ag}$ (nm)	$d_{a-Si/p-Si}$ (nm)	d_{SiO_2} (nm)	f_{Ag}	E_g (eV)	ϵ_∞	A (eV)	E_0 (eV)	C (eV)	χ^2
0	60	40	3,5	4,86	2,07	2,38	25,48	1,70	6,46	3,21
500	60	40	3,8	4,00	2,12	8,21	15,00	0,59	5,22	1,82
600	60	40	4,0	3,82	2,14	8,05	16,50	1,19	5,08	2,12
700	20	30	4,5	3,20	2,18	7,61	76,43	3,37	4,74	1,03

iz izmjerenih vrijednosti potrebno je napraviti odgovarajući model uzoraka i parametre ovog modela prilagoditi izmjerenim podacima. Svaki uzorak je posmatran kao četvoroslojni sistem, kao i u slučaju ispitivanja uticaja različite energije Ag jona na optička svojstva sistema (za detaljan opis modela pogledati podpoglavlje 6.1.2). Rezultati fitovanja koji odgovaraju korišćenom modelu su takođe predstavljeni na slici 6.16. (označene punom linijom) i pokazuju dobro slaganje sa izmjerenim (Ψ , Δ) vrijednostima. Optimizirani parametri modela za sve uzorke, zajedno sa χ^2 vrijednostima i debljinama oštećenih slojeva silicijuma određenim na osnovu TEM analize, dati su u tabeli 6.4.

Kao što je već rečeno, elipsometrijska analiza nam omogućuje izračunavanje n i k vrijednosti uzoraka, uključujući podlogu+sloj (slojeve) i nezavisnu interpretaciju rezultata svakog sloja pojedinačno. Rezultati modelovanja, tj. indeks prelamanja (n) i koeficijent ekstinkcije (k) Si slojeva sa Ag nanočesticama, za uzorak implantiran jonima srebra do doze 1×10^{16} jona/cm² i uzorke naknadno odgrijane na 500°C, 600°C i 700°C, su predstavljeni na slici 6.17. Kao što se može vidjeti, indeks prelamanja (a) implantiranog uzorka je značajno promjenjen u odnosu na spektar čistog Si. Spektar ima minimalnu vrijednost na ~ 500 nm, a potom raste sa porastom talasne dužine i



Slika 6.17. Indeks prelamanja (a) i koeficijent ekstinkcije (b) za Si podloge implantirane jonima srebra energije 75 keV do doze 1×10^{16} jona/cm² prije i poslije odgrijavanja na 500°C, 600°C i 700°C.

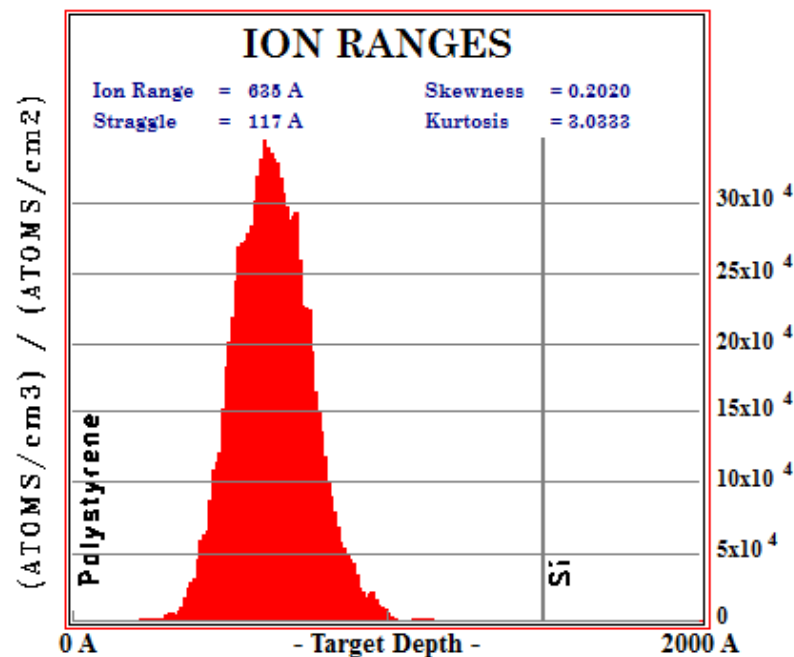
dostiže maksimum na ~ 1500 nm. Nakon odgrijavanja na 500°C i 600°C intenzitet ove optičke konstante se mijenja dok nagib krive ostaje skoro nepromijenjen. Značajne promjene n vrijednosti se uočavaju za uzorak odgrijan na temperaturi od 700°C , gdje indeks prelamanja raste za sve talasne dužine. Kako ova optička konstanta direktno zavisi od gustine materijala i njegove strukture, a imajući u vidu da su strukturne promjene (porast veličine Ag čestica, rekristalizacija silicijumske matrice, itd) najviše izražene kod temperature od 700°C , potpuno je jasno da su promjene optičke konstante n najveće za ovu temperaturu odgrijavanja.

U cilju praćenja promjene optičke apsorpcije silicijuma i analiziranja uticaja odgrijavanja na položaj SPR rezonantnog maksimuma, fokusiraćemo se na analizu spektara zavisnosti koeficijenta ekstinkcije, slika 6.17.(b). Na k spektru implantiranog uzorka uočava se prisustvo dva apsorpciona maksimuma, gdje je prvi malog intenziteta i nalazi se u oblasti manjih talasnih dužina (<600 nm), dok je drugi veoma intenzivan i obuhvata široku oblast talasnih dužina, sa centrom na ~ 1200 nm. Na osnovu rezultata prikazanih u podpoglavlju 6.1.2, gdje smo se bavili ispitivanjem uticaja energije i doze zračenja na strukturna i optička svojstva modifikovanog silicijuma, zaključeno je da apsorpcija u oblasti nižih talasnih dužina predstavlja karakteristiku Si matrice i potiče od oštećenja i/ili amorfizacije kristalne strukture izazvane jonskim snopom. Sa druge strane, pojava maksimuma u oblasti većih talasnih dužina potiče od doprinosa površinske plazmonske rezonancije Ag nanočestica, kao što je predviđeno Mie-ovom teorijom [74]. Značajne promjene optičke konstante k uočavaju se nakon odgrijavanja na temperaturama od 500°C , 600°C i 700°C . Za temperaturu od 500°C položaj SPR maksimuma se pomjera ka nižim talasnim dužinama u poređenju sa implantiranim uzorkom i nastavlja sa sličnim trendom pri odgrijavanju na 600°C . Sa daljim porastom temperature odgrijavanja na 700°C , položaj SPR maksimuma se pomjera na veće talasne dužine, dok se njegov intenzitet kontinualno smanjuje. Iako bi se na osnovu TEM analize (slika 6.13), gdje je uočen značajan rast Ag čestica do 25 nm, očekivalo pomjeranje SPR maksimuma ka nižim vrijednostima talasnih dužina, rezultati su pokazali suprotno ponašanje. Očigledno, na ovoj temperaturi odgrijavanja postaju dominantni efekti promjene optičkih svojstava okolne matrice, što je ranije uočeno od strane drugih autora. Naime, Alabastri, Bouillard i Yeshchenko [134-136] su nezavisno ispitivali uticaj temperature na rezonantna svojstva plazmonske nanočestice. Oni su utvrdili da rast čestica dovodi do pomjeranja SPR maksimuma ka nižim talasnim dužinama za $\sim 0,3$ % i širenja za $\sim 0,5$ % sa porastom temperature za 100 Kelvina. Međutim, ustanovili su takođe da pojačanju SPR rezonancije može značajno doprinjeti promjena dielektrične konstante okolne matrice. Zaista, poređenjem TEM mikrofotografija (slika 6.13 i 6.14) može se uočiti da termičkim odgrijavanjem na 700°C dolazi do rekristalizacije Si matrice i formiranja sloja debljine ~ 50 nm sa polikristalnom strukturom. Na osnovu ovoga možemo pretpostaviti da na temperaturi odgrijavanja od 700°C strukturne promjene Si matrice predstavljaju dominantan doprinos na položaj SPR maksimuma i prevazilaze efekat rasta čestica. Metalne nanočestice i polikristalni silicijum djeluju kao optički aktivni centri koji interaguju sa upadnom svjetlošću i pojačavaju apsorpciju svjetlosti [137]. Ipak, u našem slučaju uočeno je ukupno smanjenje optičke apsorpcije za sve temperature. Smanjenje intenziteta SPR maksimuma može poticati od smanjene koncentracije srebra u uzorku sa odgrijavanjem, što je u skladu sa RBS rezultatima (slika 6.12.b). Pored toga, razlog za ovakvo ponašanje može biti interdifuzija Ag i Si atoma, koja nastaje usljed visoko-temperaturnog odgrijavanja. To je u skladu sa ranijim istraživanjima Gould-a i saradnika [138] koji su ispitivali termičku stabilnost nanočestica srebra ugrađenih u amorfni silicijum. Oni su uočili da je interdifuzija Ag i Si atoma prisutnija u slučaju sitnih čestica, kao i slučaju prisustva površinske nesavršenosti, poput defekata. Ova zapažanja su podržana teorijskim proračunima. Naime, na osnovu teorijskih predviđanja difuzija Si atoma u Ag nanočestice je očekivan proces, pošto je Ag-Si veza za $0,75$ eV/atomu jača od veze Ag-Ag ($2,95$ eV) [138]. Oba pomenuta efekta utiču na smanjenje intenziteta SPR maksimuma i postaju značajni na najvećoj temperaturi odgrijavanja od 700°C , gdje je i uočeni pad optičke apsorpcije najizraženiji.

6.3. Nanostrukturiranje monokristalnog silicijuma implantacijom Ag jona kroz polistirensku nanomasku

U narednom dijelu teksta su prikazani rezultati ispitivanja uticaja selektivne modifikacije (implantacijom kroz polistirensku nanomasku) monokristalnog silicijuma Ag jonskim snopom na njegova strukturna i optička svojstva. Pokazano je da se definisanjem parametara implantacije mogu postići uslovi za formiranje uniformno raspoređenih i modifikovanih Si oblasti nanometarskih dimenzija, sa specifičnim plazmonskim svojstvima. Takođe, analiziran je uticaj jonskog snopa na deformaciju polistirenskih sfera i definisan opseg doza pri kojima se PS nanomaska može koristiti za selektivnu jonsku modifikaciju.

U cilju izvođena procesa selektivnog modifikovanja, na površini monokristalne Si podloge (dopirane borom p-tip, debljine $\sim 550 \mu\text{m}$) je formirana nanomaska od polistirenskih sfera (PS), prečnika $\sim 150 \text{ nm}$. Za formiranje PS nanomaske korišćena je metoda rotirajućeg diska, gdje su optimiziranjem parametara, kao što su brzina rotiranja, koncentracija PS rastvora i trajanje procesa rotiranja, postignuti uslovi za dobijanje uniformnog i kontinualnog monosloja PS sfera. Tako formiran sloj predstavlja uređenu strukturu, gdje prostor između tri susjedne sfere predstavlja otvore nanomaske. Detaljan opis uslova za dobijanje homogenog monosloja polistirena na Si podlozi pomoću metode rotirajućeg diska dat je u dodatku A.



Slika 6.18. Raspodjela projektovanog dometa jona srebra energije 60 keV u polistirenskoj podlozi, dobijena korišćenjem kompjuterskog programa SRIM 2008. Raspodjela pokazuje da je srednji projektovani domet Ag jona u polistirenu $\sim 64 \text{ nm}$.

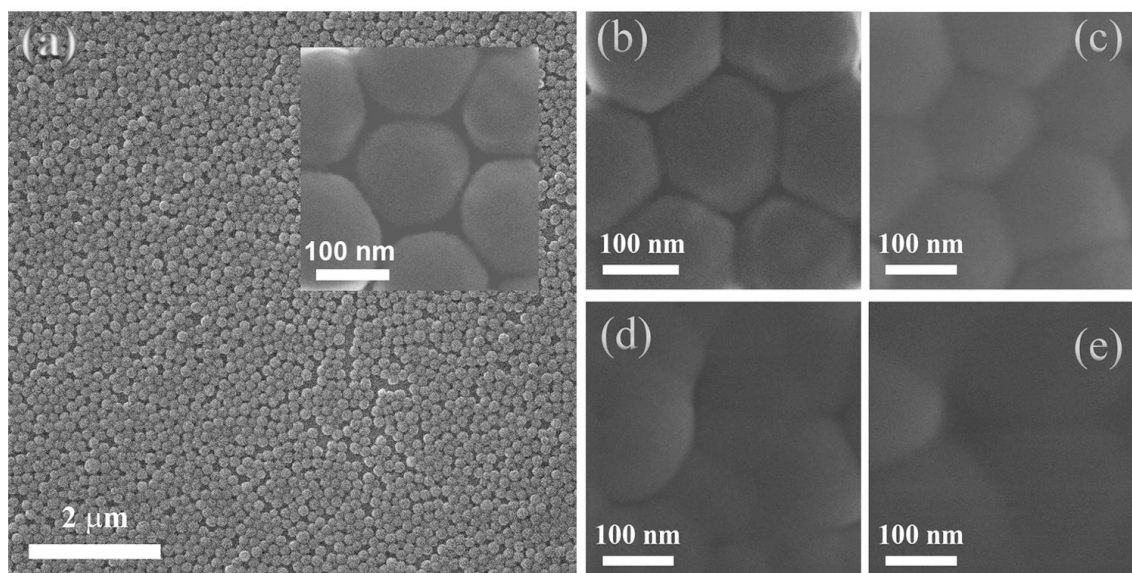
Nakon nanošenja nanomaske, Si podloge su podvrgnute procesu jonske implantacije Ag jonima, energije 60 keV. Primjenjene doze implantacije su bile 1×10^{15} jona/cm², 5×10^{15} jona/cm², 1×10^{16} jona/cm² i 2×10^{16} jona/cm². Energija implantacije je odabrana tako da joni koji naiđu na PS sferu budu zaustavljeni u njoj, i da samo oni koji prođu kroz otvore nanomaske modifikuju silicijumsku podlogu. Energija Ag jona je odabrana na osnovu teorijskih simulacija, dobijenih korišćenjem kompjuterskog programa SRIM 2008 [95]. Na osnovu proračuna (slika 6.18), najveći

broj Ag jona se zaustavlja na dubini projektovanog dometa $R_p = 64$ nm, sa standardnom devijacijom projektovanog dometa $\Delta R_p = 12$ nm. Na osnovu ovih rezultata, pretpostavljeno je da će do silicijumske podloge doći samo oni joni koji prolaze kroz otvore nanomaske (i eventualno po ivicama PS sfera), a da će ostatak jona biti zaustavljen polistirenskom maskom. Nakon modifikacije Si podloga, nanomaska od polistirena je uklonjena metodom nagrivanja u plazmi kiseonika.

Za analizu mikrostrukturnih svojstava selektivno modifikovanih Si podloga korišćena je spektrometrija Rutherford-ovog povratnog rasijanja (RBS) i transmisiona elektronska mikroskopija (TEM), dok su optička svojstva određena na osnovu elipsometrijskih mjerenja (SE). Kvalitet formirane PS nanomaske na Si podlogama, kao i strukturne promjene usljed dejstva jonskog snopa i njeno deformisanje, su ispitivani korišćenjem skanirajuće elektronske mikroskopije (SEM).

6.3.1. Uticaj jonske implantacije na oštećenje PS nanomaske

Na samom početku eksperimenta bilo je neophodno ispitati kvalitet polistirenske nanomaske na Si podlogama, kao i uticaj 60 keV jonskog snopa na oštećenje i stepen deformisanja PS sfera.



Slika 6.19. SEM mikrofotografija PS nanomaske, formirane od sfera prečnika ~150 nm na Si podlozi, snimljena pri malom uvećanju (a), SEM mikrofotografije PS maske, snimljene pri visokim uvećanjima, nakon implantacije Ag jonima energije 60 keV i jonskih doza: 1×10^{15} jona/cm² (b), 5×10^{15} jona/cm² (c), 1×10^{16} jona/cm² (d) i 2×10^{16} jona/cm² (e).

Na slici 6.19.(a) je prikazana SEM mikrofotografija površine samo-organizirajuće maske formirane od PS sfera, prečnika ~150 nm, na monokristalnoj silicijumskoj podlozi. Može se uočiti da je prikazana površina skoro homogeno prekrivena PS sferama, sa veoma malom količinom strukturnih defekata (uglavnom tačkasti defekti kao što su vakancije nanosfera). Uvećani dio slike (vidjeti unutar mikrofotografije) jasno pokazuje da su PS sfere gusto pakovane u heksagonalnu strukturu, sa pravilno raspoređenim prazninama između tri susjedne sfere, koji služe kao otvori nanomaske u toku procesa modifikacije jonskim snopovima. SEM mikrofotografije PS monoslojeva implantiranih Ag jonima do doza 1×10^{15} jona/cm², 5×10^{15} jona/cm², 1×10^{16} jona/cm² i 2×10^{16} jona/cm² su prikazane na slici 6.19.(b-e). Sa slike se može uočiti da nakon implantacije jonima

srebra pri energiji 60 keV dolazi do velikih strukturnih promjena PS nanomaske, čak i pri niskim dozama zračenja. Pri dozi 1×10^{15} jona/cm² (slika 6.19.b), primjećuje se djelimična deformacija i spajanje susjednih PS sfera. Geometrijska deformacija PS nanomaske je još izraženija poslije izlaganja dozi 5×10^{15} jona/cm² (slika 6.19.c). Pri ovoj dozi implantacije, PS sfere poprimaju gotovo cilindričan oblik, potpuno su međusobno spojene, a otvori između njih zatvoreni. Pri visokim dozama jonske implantacije od 1×10^{16} i 2×10^{16} jona/cm² (slika 6.19.d i e), sfere se potpuno međusobno spajaju i formiraju gotovo kontinuirani PS sloj na površini Si podloge. Dakle, sa porastom doze implantacije dolazi do smanjenja veličine otvora nanomaske. Ovaj efekat potpuno se razlikuje od rezultata Song-a i saradnika [139] koji su modifikovali PS sfere pomoću 15 keV jona srebra i uočili da su morfologija i veličina PS sfera gotovo nepromijenjene sa povećanjem doze do 7×10^{16} jona/cm². Jedno od mogućih objašnjenja za takvo ponašanje je veći prinos rasprašivanja od 3 atoma/ion pri energiji 60 keV u poređenju sa 2 atoma/ion pri energiji jona srebra od 15 keV. Sa druge strane, treba uzeti u obzir i dodatni doprinos rasprašivanja izazvan termičkim efektima, koji postaje dominantan kada su sferni objekti izloženi energijskim jonskim snopovima [54,56]. Prema teorijskim proračunima [140-142], u ovom slučaju „eksplozivno” izbacivanje nanoklastera usljed razvoja visokih temperatura na lokalnom nivou može doprinijeti povećanju efekta rasprašivanja na površini bombardovanog materijala. Izbačeni klasteri će se ponovo deponovati na površinu, što rezultira pojavom spajanja sfera i zatvaranja otvora nanomaske.

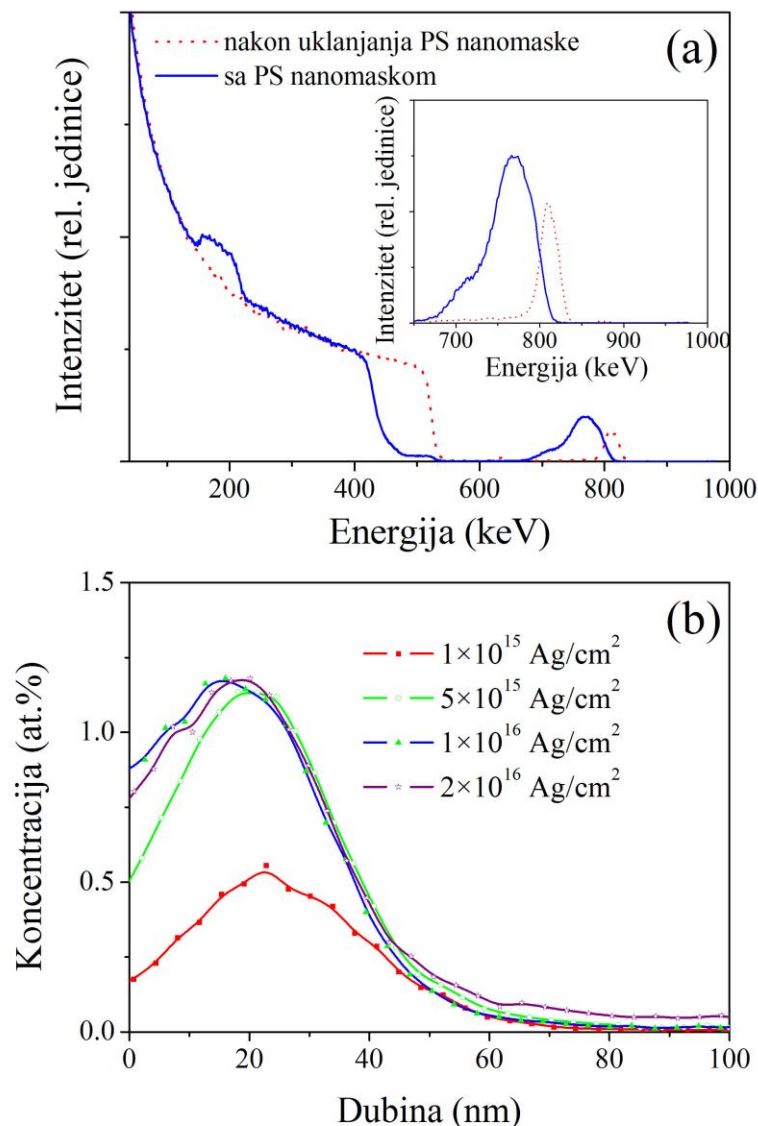
6.3.2. Mikrostrukturna svojstva

Dubinski koncentracioni profili srebra implantiranog u monokristalni silicijum određeni su metodom Rutherford-ovog povratnog rasijanja.

Na slici 6.20.(a) je prikazan eksperimentalni 1 MeV ${}^4\text{He}^{++}$ RBS spektar silicijuma implantiranog jonima srebra energije 60 keV do doze 2×10^{16} jona/cm², prije i poslije uklanjanja PS nanomaske. Oba spektra karakteriše prisustvo signala koji potiču od Si i Ag atoma, dok je C signal prisutan samo u spektru snimljenom prije uklanjanja maske, budući da potiče iz PS sfera. Kao što se može vidjeti, Ag signal se nalazi u oblasti većih energija i dobro je odvojen od signala povratno-rasijanih jona od Si podloge. Poređenjem oba spektra, vidimo da je signal srebra širi i mnogo intenzivniji prije uklanjanja PS maske sa Si podloge (uvećana oblast visokih energija se nalazi u okviru slike). Na osnovu toga možemo zaključiti da je samo određeni broj jona srebra implantiran u silicijum, dok su ostali joni zaustavljeni unutar PS sfera i uklonjeni zajedno sa nanomaskom. Eksperimentalni RBS spektri simulirani su pomoću programa WiNDF [52] i dobijeni su koncentracioni profili srebra.

Na slici 6.20.(b), prikazani su koncentracioni profili srebra koji odgovaraju uzorcima implantiranim različitim Ag jonskim dozama, a snimljeni su nakon uklanjanja PS maske. U principu, efektivna debljina implantiranog sloja je ista za sve primjenjene jonske doze, a procjenjena je na ~20 nm. Ova vrijednost je znatno niža od teorijskih predviđanja za projektovani domet. Naime, na osnovu simulacija dobijenih korišćenjem kompjuterskog programa SRIM-2008 [95], najveći broj 60 keV Ag jona u silicijumu se zaustavlja na dubini od 37 nm, sa standardnom devijacijom od 11 nm. Na osnovu prikazanih rezultata, takođe se može uočiti da su eksperimentalni koncentracioni profili značajno širi u odnosu na simulirane. To se može objasniti činjenicom da dubinski koncentracioni profil srebra sadrži dva doprinosa; jedan potiče od Ag jona koji su implantirani direktno kroz otvore nanomaske i drugi, koji potiče od jona koji su prošli kroz ivice PS sfera. Ovi joni su prolaskom kroz ivicu polistirenske sfere izgubili dio energije i zaustavili se u znatno plićim područjima od predviđenih. Na osnovu SEM analize (slika 6.19) može se uočiti da je mnogo veća površina Si podloge prekrivena PS sferama, nego što je površina koju zauzimaju otvori

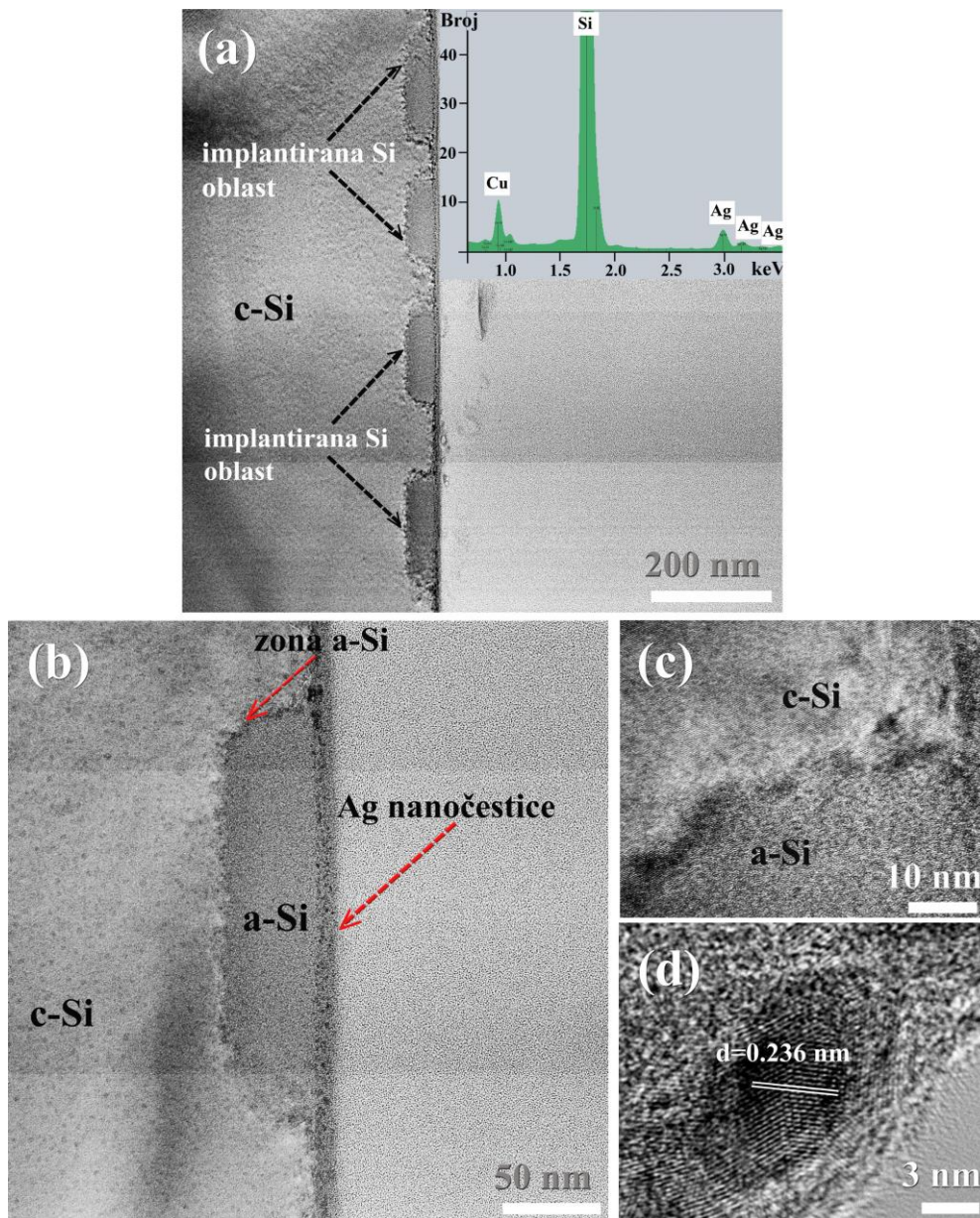
nanomaske, pa je ovaj doprinos dominantan u ukupnom Ag koncentracionom profilu. Iz tog razloga, najveći broj implantiranih Ag jona se nalazi veoma plitko u pod-površinskoj oblasti silicijumske podloge.



Slika 6.20. Eksperimentalni RBS spektri Si uzorka implantiranog sa 60 keV Ag jonima do doze 2×10^{16} jona/cm², prije i poslije uklanjanja PS nanomaske (a) i dubinski koncentracioni profili srebra u silicijumu nakon uklanjanja PS maske za različite doze implantacije (doze su naznačene u okviru slike) (b).

Sa slike pod (b) se takođe vidi da se koncentracija srebra povećava od 0,5 at.% do 1,2 at.% sa povećanjem jonske doze od 1×10^{15} jona/cm² do 5×10^{15} jona/cm². Međutim, sa daljim povećanjem jonske doze do 2×10^{16} jona/cm² koncentracioni profili srebra ostaju gotovo nepromijenjeni. Ovakvo ponašanje je rezultat oštećenja i deformacije PS nanomaske, izazvanih bombardovanjem jonima srebra (vidjeti sliku 6.19). Pri jonskoj dozi od 1×10^{15} jona/cm² dolazi do malih promjena u geometriji maske, ali joni srebra i dalje prolaze kroz otvore maske i koncentracija srebra u sloju raste. Međutim, jonska doza od 5×10^{15} jona/cm² dovodi do potpunog zatvaranja otvora maske. Kao rezultat, joni više ne stižu do Si podloge i dalje povećanje jonske doze do 1×10^{16} jona/cm² i 2×10^{16} jona/cm² ne daje nikakve promjene u koncentracionim profilima srebra.

Strukturne promjene Si podloge izazvane selektivnom modifikacijom jonima srebra, energije 60 keV, su analizirane nakon uklanjanja maske korišćenjem transmisiona elektronske mikroskopije, slika 6.21. Sa TEM mikrofotografije poprečnog presjeka uzorka implantiranog jonima srebra energije 60 keV do doze 1×10^{16} jona/cm², slika 6.21.(a), jasno se uočava da je nakon implantacije došlo do formiranja specifične strukture unutar Si matrice. Velika površina uzorka od nekoliko stotina nanometara ukazuje na periodičnu mikrostrukturu sa homogeno raspoređenim polu-kvadratnim dijelovima, koji odgovaraju položajima otvora PS maske, i predstavljaju Si oblasti modifikovane snopom Ag jona. Ove oblasti su sličnih dimenzija, sa širinom od oko 190 nm, a raspoređene su na rastojanju od 60-100 nm, što u suštini potvrđuje predviđanje da Ag joni stižu do podloge ne samo kroz otvore nanomaske, već i kroz ivice PS sfera. EDS mikroanaliza koja odgovara području sa mikrofotografije je prikazana u okviru slike. Spektar karakterišu Si i Ag karakteristični maksimumimi (linije) u opsegu energija od 1,5-3,5 keV (Cu maksimum potiče od bakarnog nosača na koji je uzorak postavljen), i potvrđuju prisustvo srebra u uzorku.



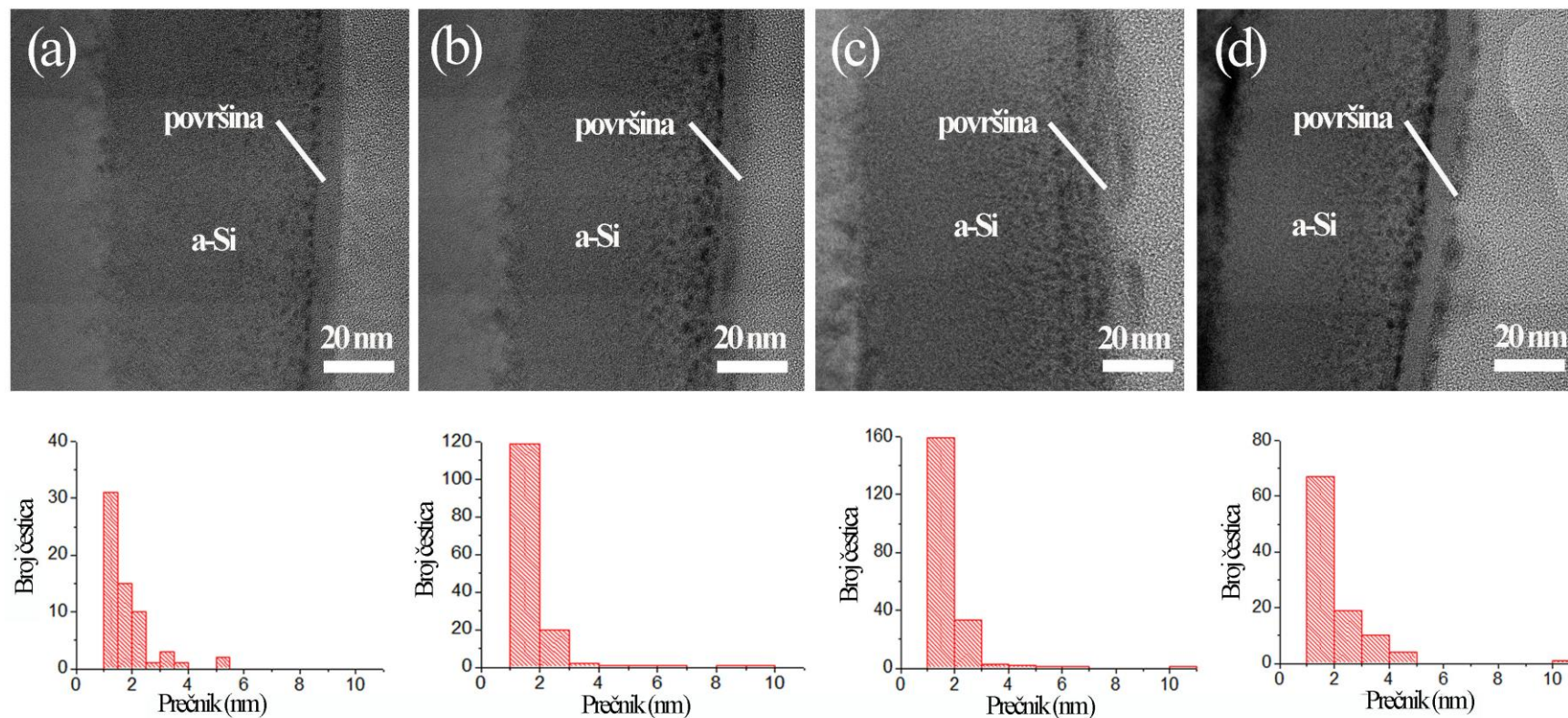
Slika 6.21. TEM mikrofotografija Si podloge selektivno modifikovane Ag jonima energije 60 keV do doze 1×10^{16} jona/cm² sa EDS spektrom u okviru slike (a); mikrofotografija Si oblasti modifikovane Ag jonima (b); visoko-rezoluciona TEM mikrofotografija snimljena na periferiji amorfizovanog područja (a-Si) (c) i tipične Ag nanočestice (d). [143]

Uticaj Ag jona na strukturu silicijuma dalje je analizirana pri većim uvećanjima. Rezultati su prikazani na slici 6.21.(b). TEM mikrofotografija predstavlja uvećani dio uzorka i prikazuje modificovanu oblast silicijuma, sa dijelom neimplantirane oblasti Si podloge. U pod-površinskoj zoni implantirane oblasti uočava se prisustvo nanočestica. Čestice su raspoređene do dubine od oko 15 nm od površine uzorka, što je u skladu s rezultatima RBS-a (slika 6.20), gdje je pokazano da se najveći broj implantiranih Ag jona nalazi na dubini od 15-20 nm ispod površine Si podloge. Si oblast, debljine ~60 nm je amorfizovana (a-Si) i po kontrastu se lako razlikuje od neimplantirane oblasti sa kristalnom strukturom (c-Si). Ova oblast je dalje analizirana pomoću visoko-rezolucione transmisionne elektronske mikroskopije. Visoko-rezoluciona TEM mikrofotografija snimljena na periferiji amorfizovanog silicijuma, prikazana je na slici 6.21.(c). Kao što se može vidjeti, površina između a-Si i c-Si je karakterizirana kao zona bogata defektima (područje tamnog kontrasta), debljine nekoliko nanometara. Ova defektna zona nastaje usljed prisustva tačkastih defekata kao što su supstitucijski i intersticijski atomi, koji su rezultat kaskadnih procesa u toku procesa jonske implantacije. Slika 6.21.(d) prikazuje visoko-rezolucionu mikrofotografiju tipične Ag nanočestice u uzorku. Možemo vidjeti da nanočestice srebra imaju kristalnu strukturu. Izmjereno međuravansko rastojanje od ~0,236 nm odgovara (111) ravnima površinski centrirane kubne (FCC) rešetke srebra (JCPDS kartica br. 893722).

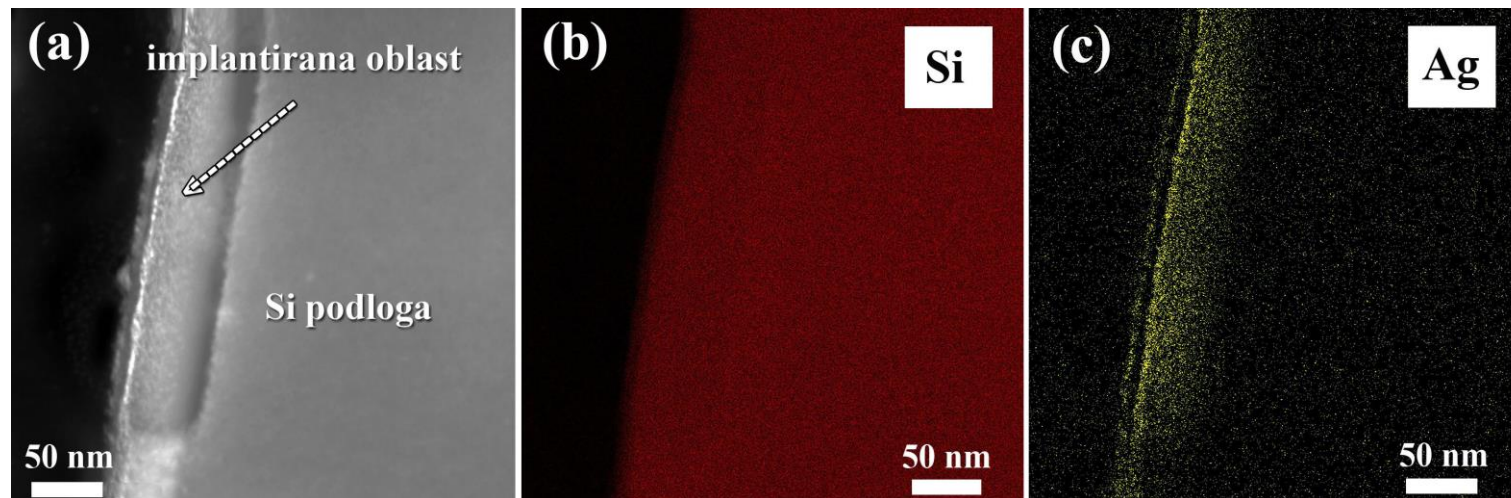
Zavisnost veličine nanočestica srebra od primjenjene jonske doze je predstavljena na slici 6.22, gdje su prikazane TEM mikrofotografije poprečnog presjeka implantiranih područja Si podloga, za jonske doze 1×10^{15} jona/cm², 5×10^{15} jona/cm², 1×10^{16} jona/cm² i 2×10^{16} jona/cm². Može se uočiti da su za najnižu jonsku dozu od 1×10^{15} Ag/cm² (a) čestice gotovo sferne i raspoređene su nehomogeno po dubini Si podloge. Manje nanočestice su raspoređene u dubljim područjima (od ~20-40 nm), a veće se raspoređuju u plićim područjima, do dubine ~15 nm ispod površine, što odgovara maksimumu raspodjele srebra u uzorku. TEM mikrofotografija je iskorišćena za određivanje veličine čestica, a odgovarajuća raspodjela je prikazana na istoj slici. Može se uočiti da je maksimalni prečnik Ag nanočestica 5,5 nm, ali većina čestica je manja od ove vrijednosti. Zapravo, 95% prebrojanih nanočestica srebra imaju prečnik manji od 4 nm. Takođe se može primijetiti da su čestice raspoređene na malom međusobnom rastojanju, što ukazuje na jaku interakciju čestica-čestica.

Slični rezultati su dobijeni i za jonsku dozu od 5×10^{15} jona/cm², slika 6.22.(b). Međutim, u poređenju sa nižom jonskom dozom od 1×10^{15} jona/cm², u ovom slučaju se formira veći broj Ag nanočestica. Takođe, određeni broj čestica ima veći prečnik, sa maksimalnim vrijednostima između 8 nm i 10 nm. Dalje povećanje jonske doze do 2×10^{16} jona/cm² (d) ne pokazuje značajnu promjenu u veličini nanočestica, ali se uočava nešto drugačija morfologija. Uopšteno gledano, nanočestice su još uvijek vrlo male, sa prosječnim prečnikom od 2-5 nm, ali su raspoređene u strukturu sličnu „lancu”. Kako smo ranije uočili, iznad jonske doze od 5×10^{15} jona/cm² dolazi do deformacije i zatvaranje otvora PS maske, pa Ag joni ne prolaze u Si podlogu (slika 6.20). Na osnovu toga možemo zaključiti da uočene promjene u mikrostrukturi ne mogu poticati od promjene koncentracije srebra u Si podlozi, već su vjerovatno posljedica jonskim snopom indukovanih difuzijskih procesa [131,132]. Naime, tokom procesa jonskog bombardovanja, dolazi do spontanog „topljenja” malih čestica i njihovog spajanja sa većim česticama u područjima blizu površine (tzv. Ostwald-ovo sazrijevanje, ranije pomenuto i uočeno u podpoglavlju 6.1.2).

Na slici 6.23 je prikazana STEM-HAADF mikrofotografija silicijuma implantiranog jonima srebra do doze 2×10^{16} jona/cm² sa odgovarajućom EDS analizom. Na osnovu intenziteta STEM-HAADF mikrofotografije možemo odrediti položaj atoma srebra, budući da ono daje svijetli kontrast, u odnosu na okolnu Si matricu, okarakterisanu tamnim kontrastom. Na osnovu raspodjele hemijskih elemenata (silicijum je označen crvenom, a srebro žutom bojom) može se zaključiti da se srebro raspoređuje samo unutar modificovane oblasti silicijuma i da je raspoređeno na veoma malim dubinama, neposredno ispod površine Si podloge.



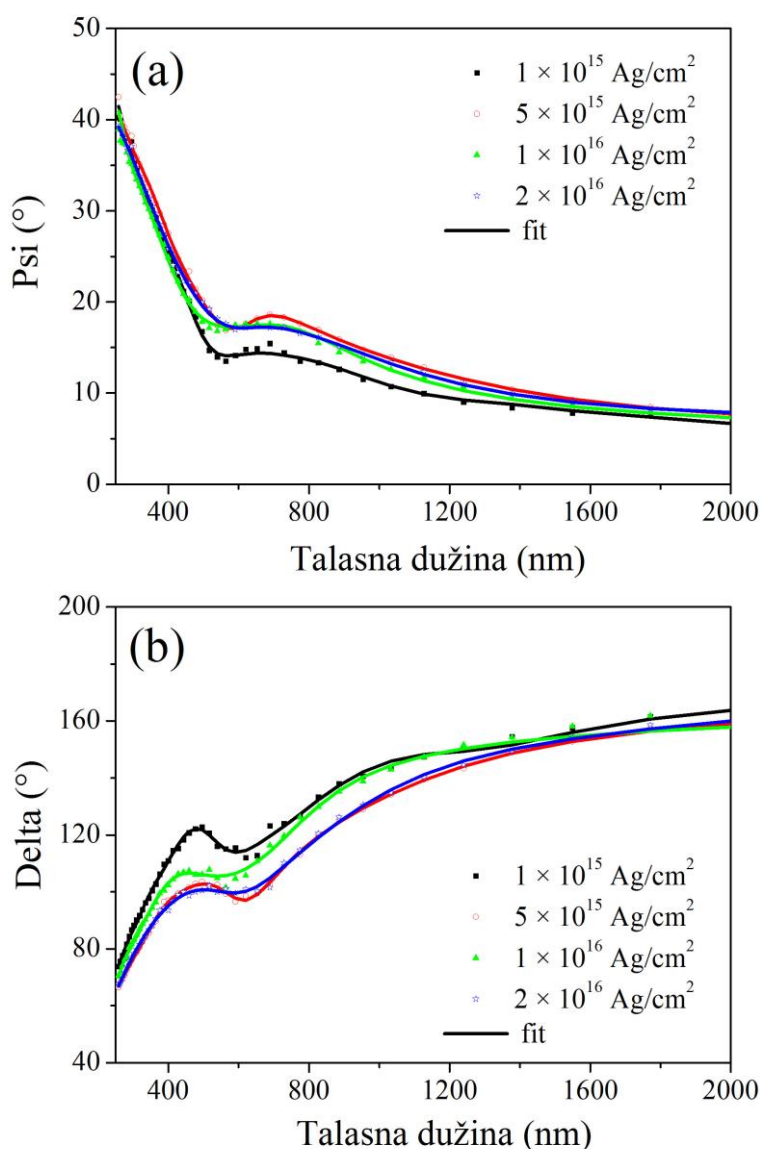
Slika 6.22. TEM mikrografije Si podloga selektivno modificovanih jonima srebra energije 60 keV do jonskih doza: 1×10^{15} jona/cm² (a), 5×10^{15} jona/cm² (b), 1×10^{16} jona/cm² (c) i 2×10^{16} jona/cm² (d), nakon uklanjanja PS maske. U donjem dijelu slike su odgovarajuće raspodjele veličine nanočestica. [143]



Slika 6.23. STEM-HAADF mikrofotografija (a) i odgovarajuće raspodjele hemijskih elemenata: Si - crvena (b) i Ag - žuta (c) za Si podloge selektivno modifikovane jonima srebra energije 60 keV do jonske doze 2×10^{16} jona/cm², snimljene nakon uklanjanja maske. [143]

6.3.3. Optička svojstva

Za ispitivanje optičkih svojstava Si podloga selektivno modificovanih Ag jonima, korišćena je metoda spektroskopske elipsometrije. Mjereni i modelovani (Ψ , Δ) spektri silicijuma implantiranog jonima srebra energije 60 keV u opsegu doza od 1×10^{15} jona/cm²- 2×10^{16} jona/cm², dobijeni nakon skidanja PS nanomaske, prikazani su na slici 6.24. Simboli odgovaraju eksperimentalno dobijenim podacima, a linije vrijednostima dobijenim korišćenjem teorijskog modela. Za modelovanje eksperimentalnih spektara korišćen je model ranije opisan u podpoglavljju 6.1.2.



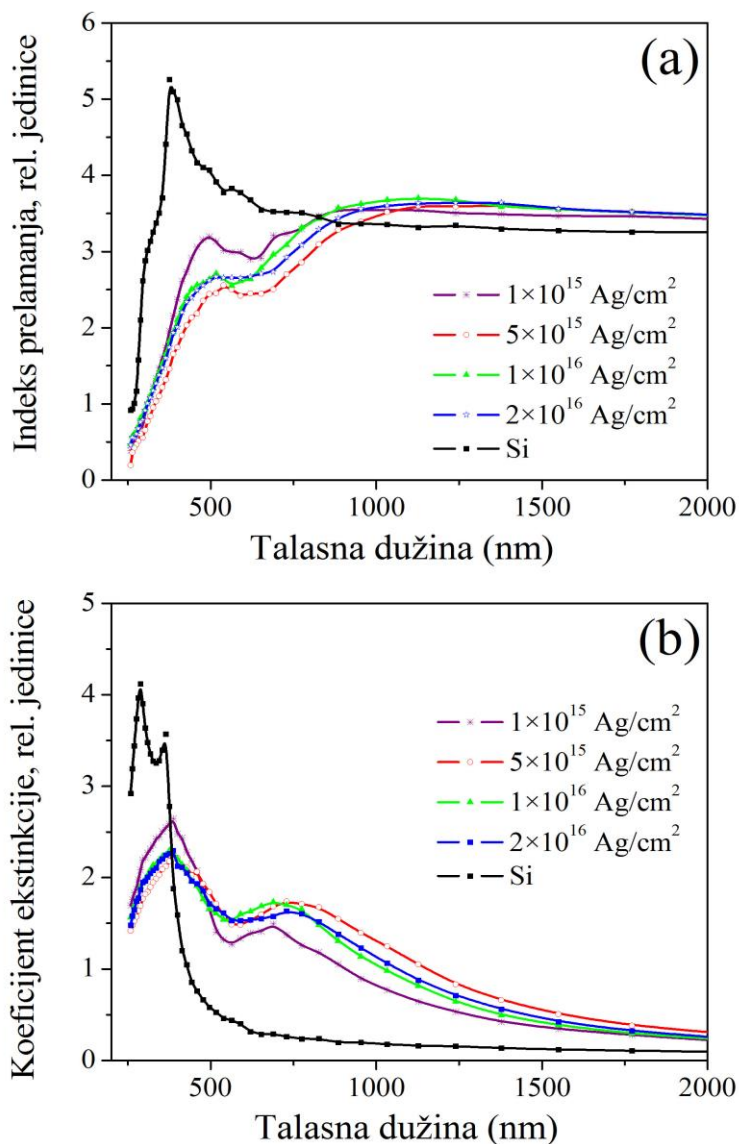
Slika 6.24. Eksperimentalne (geometrijski simboli) i izračunate vrijednosti (pune linije) elipsometrijskih uglova Ψ (a) i Δ (b) za Si podloge sa nanomaskom od polistirena implantirane jonima srebra energije 60 keV u opsegu doza od 1×10^{15} jona/cm²- 2×10^{16} jona/cm², nakon skidanja nanomaske.

Vrijednosti optimiziranih parametara modela za sve uzorke, zajedno sa χ^2 vrijednostima i debljinama oštećenih slojeva silicijuma određenim na osnovu TEM analize, date su u tabeli 6.5.

Tabela 6.5. Parametari modelovanja eksperimentalnih Ψ , Δ spektara Si podloga selektivno modifikovanih Ag jonima energije 60 keV, nakon skidanja PS nanomaske, dobijeni korišćenjem Tauc-Lorentz-ovog modela. Debljine oštećenih slojeva Si podloga, $d_{a-Si+Ag}$ i d_{a-Si} , su određene sa TEM mikrografija.

Jonska doza (jona/cm ²)	TEM		Elipsometrija							
	$d_{a-Si+Ag}$ (nm)	d_{a-Si} (nm)	d_{SiO_2} (nm)	f_{Ag}	E_g (eV)	ϵ_∞	A (eV)	E_0 (eV)	C (eV)	χ^2
1×10^{15}	15	45	1,8	0,80	2,08	4,60	133,97	3,62	2,40	1,56
5×10^{15}	15	45	2,6	3,68	2,07	2,10	76,42	3,19	4,88	0,58
1×10^{16}	15	45	2,4	3,72	2,12	3,43	52,15	4,43	3,57	1,58
2×10^{16}	15	45	1,9	3,70	2,09	0,50	64,29	1,08	6,13	1,10

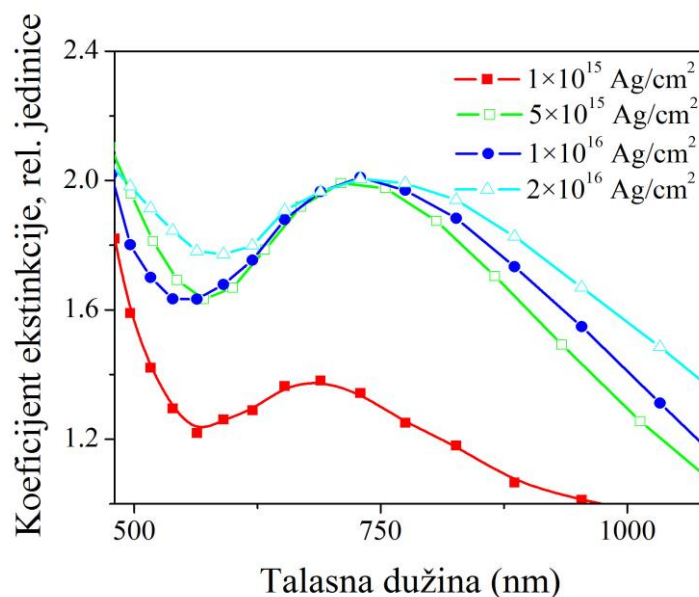
Rezultati modelovanja, tj. optičke konstante - indeks prelamanja (n) i koeficijent ekstinkcije (k) u funkciji talasne dužine, za različite doze implantacije su prikazane na slici 6.25. Na istoj slici su, radi poređenja, prikazani spektri optičkih konstanti nemodifikovanog (čistog) silicijuma. Lako se uočava da implantacija jona srebra značajno mijenja optička svojstva Si matrice. Kod jonske doze od 1×10^{15} jona/cm² promjene su kvalitativno slične onima u slučaju homogene jonske implantacije Si podloge 60 keV jonima srebra (slika 6.9 i 6.10). Sa porastom doze do 5×10^{15} jona/cm² promjene konstanti n i k postaju izraženije. Međutim, sa daljim porastom jonske doze



Slika 6.25. Indeks prelamanja (a) i koeficijent ekstinkcije (b) za Si podloge selektivno modifikovane jonima srebra energije 60 keV u opsegu doza od 1×10^{15} jona/cm²- 2×10^{16} jona/cm². Na slici su zbog poređenja prikazane n i k vrijednosti čistog silicijuma.

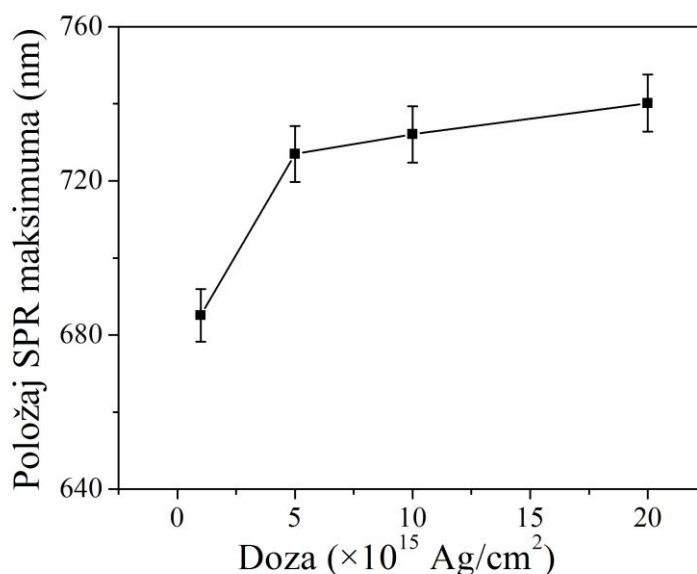
na 1×10^{16} jona/cm² i 2×10^{16} jona/cm² optičke konstante ostaju skoro nepromjenjene u odnosu na dozu 5×10^{15} jona/cm². Ovakvo ponašanje je u skladu sa prethodnim rezultatima RBS i TEM analize, gdje je pokazano da kod većih doza zračenja ($>5 \times 10^{15}$ jona/cm²) PS nanomaska postaje potpuno deformisana i maksimalna koncentracija Ag jona u silicijumu sa daljim porastom jonske doze ostaje nepromjenjena. S obzirom da je detaljan opis karakteristika i ponašanja optičkih konstanti u funkciji jonske doze opisan kod homogene implantacije jona srebra (podpoglavlje

6.1.2) u narednom dijelu teksta se nećemo baviti njihovom analizom, već ćemo se ograničiti na ispitivanje položaja SPR maksimuma nanočestica srebra u optičkim spektrima ekstinkcionog koeficijenta modificiranih Si podloga.



Slika 6.26. Koeficijent ekstinkcije sa karakterističnim SPR maksimuma Ag nanočestica selektivno modificiranih Si matrica različitim jonskim dozama. Primjenjene doze zračenja su navedene u okviru slike.

Na slici 6.26 prikazani su spektri ekstinkcionog koeficijenta, u opsegu talasnih dužina od 480-1500 nm, koji odgovara oblasti u kojoj se javljaju karakteristični SPR maksimumi nanočestica srebra. Svi spektri pokazuju vrlo široke SPR maksimume zbog široke raspodjele veličine čestica srebra formiranih procesom jonske implantacije. Za najmanju dozu zračenja od 1×10^{15} jona/cm²



Slika 6.27. Zavisnost položaja SPR maksimuma od jonske doze za Si podloge selektivno modificirane jonima srebra energije 60 keV. Položaji SPR maksimuma su očitani sa slike 6.26.

SPR se nalazi na položaju od 689,3 nm. Sa porastom doze zračenja na 5×10^{15} jona/cm² SPR se pomjera ka većim talasnim dužinama i postaje značajno intenzivniji. Ovo je rezultat povećanja broja Ag čestica u silicijumskoj matrici i formiranja većih čestica. Međutim, daljim porastom doze zračenja do 2×10^{16} jona/cm² oblik i položaj SPR maksimuma ostaju gotovo nepromijenjeni. To ponašanje se može objasniti prethodno razmatranim efektom deformisanja i zatvaranja PS nanomaske. Na slici 6.27 je data zavisnost položaja SPR maksimuma u funkciji jonske doze srebra.

Kao što je rečeno ranije, klasična Mie-ova teorija [74] se može koristiti za određivanje položaja SPR maksimuma metalnih nanočestica samo za slučaj izolovanih čestica, gdje je interakcija između čestica zanemarljiva. U slučaju kada su čestice raspoređene na malom rastojanju (manjem od njihovog prečnika) dolazi do sprežavanja SPR efekata susjednih čestica. Kao rezultat toga mijenja se intenzitet i položaj SPR maksimuma. Kod ovakvih sistema bolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima daje Maxwell-Garnett-ova teorija [84-87,129], koja u proračun položaja SPR maksimuma uključuje i efekte koji potiču od interakcije čestica-čestica. U tabeli 6.6 su date eksperimentalne vrijednosti i upoređene sa teorijskim predviđanjima Mie-ove i M-G teorije (za M-G vrijednosti je korišćena jednačina 6.5, gdje su za određivanje zapreminskog udjela Ag čestica iskorišćeni RBS koncentracioni profili). Rezultati pokazuju dobro slaganje izmjerenih položaja SPR maksimuma sa M-G rezultatima. Uočeno je manje odstupanje za veće jonske doze od 1×10^{16} jona/cm² i 2×10^{16} jona/cm². Razlika između teorijskih i eksperimentalno dobijenih vrijednosti položaja SPR maksimuma može biti povezana sa efektima jonskog zračenja koji utiču na strukturu same Si podloge. Takođe, prisustvo srebra indukuje promene indeksa prelamanja silicijuma. Ovi efekti nisu uključeni u Maxwell-Garnett-ovu teoriju.

Tabela 6.6. Položaji SPR maksimuma izračunati korišćenjem Mie-ove i Maxwell-Garnett-ove teorije i eksperimentalno dobijene vrijednosti izmjerene spektroskopskom elipsometrijom. Zapreminski udjeli Ag nanočestica i njihova srednja veličina su određeni na osnovu RBS i TEM rezultata.

Jonska doza (jona/cm ²)	Srednja veličina nanočestica (nm)	q faktor (%)	Položaj SPR maksimuma (nm)		
			Mie-va teorija	M-G teorija	Eksperiment (±2%)
1×10^{15}	1,5	0,5	819,3	689,5	689,3
5×10^{15}	1,5	1,2	819,3	732,6	730,8
1×10^{16}	1,5	1,2	819,3	732,6	740,2
2×10^{16}	1,5	1,2	819,3	732,6	745,3

7. Zaključak

U ovoj disertaciji su prikazani rezultati ispitivanja strukturnih i optičkih svojstava plazmonskih nanočestica srebra u monokristalnom silicijumu korišćenjem metode jonske implantacije. Ag nanočestice različite veličine su sintetisane u pod-površinskoj oblasti silicijuma implantacijom jona srebra, primjenom jednostrukih i dvostrukih implantacija. Ispitana su strukturna i optička svojstva modifikovanih Si podloga i definisani su parametri implantacije koji utiču na položaj karakterističnog SPR apsorpcionog maksimuma u optičkim spektrima. Takođe, kombinovanjem različitih analitičkih tehnika analizirane su sličnosti i razlike procesa homogenog jonskog ozračivanja materijala i naknadnog termičkog tretmana, sa selektivnim ozračivanjem korišćenjem nanomaske i definisani su uslovi pri kojima se formiraju Ag nanostrukture sa specifičnim plazmonskim svojstvima. Na osnovu prikazanih rezultata možemo donijeti slijedeće zaključke:

- 1) Definisanjem parametara implantacije (doze implantacije i energije jona) mogu se postići uslovi za formiranje uniformno raspoređenih Ag nanočestica u pod-površinskoj oblasti Si matrice. Optičke spektre ovih sistema karakteriše prisustvo intenzivnog SPR maksimuma u širokom opsegu talasnih dužina, od vidljive do bliske infracrvene oblasti.
- 2) Plazmonska svojstva Ag nanočestica u Si matrici, dobijenih metodom nisko-energijske jonske implantacije značajno zavise i mogu se kontrolisati parametrima samog procesa implantacije, kao što su jonska doza i energija upadnih jona. Sa porastom jonske doze SPR maksimum postaje intenzivniji i pomjera se ka većim vrijednostima talasnih dužina. Ovo je rezultat formiranja većeg broja čestica i njihovog rasta sa povećanjem koncentracije srebra u Si podlozi. Sa druge strane, energija jona definiše stepen oštećenja podloge i doprinosi pojačanju efekta rezonancije. Uticaj oštećenja je posebno značajan u slučaju višestrukih implantacija, gdje kombinovanjem različitih energija jonskog snopa oštećena oblast postaje šira, a formirani defekti složeniji.
- 3) Termički tretman, kombinovan sa metodom jonske implantacije, takođe značajno utiče na plazmonska svojstva Ag nanočestica u Si matrici. Položaj karakterističnog SPR maksimuma zavisi od temperature odgrijavanja, i različitih konkurentskih procesa koji doprinose površinskoj rezonanciji nanočestica. Na temperaturama od 500°C i 600°C odgrijavanje utiče na rast čestica i SPR maksimum se pomjera u oblast nižih talasnih dužina u odnosu na neodgrijani uzorak. Sa daljim porastom temperature na 700°C, rezonantni maksimum se pomjera prema većim vrijednostima talasnih dužina. Pretpostavlja se da na ovoj temperaturi do izražaja dolaze doprinosi rekristalizacije Si matrice. Osim toga, termički tretirani uzorci pokazuju sveukupni pad optičke apsorpcije koji raste sa temperaturom odgrijavanja, a pretpostavlja se da je rezultat interdifuzije Ag i Si atoma i/ili smanjenja koncentracije srebra u Si matrici.

- 4) Monosloj polistirenskih sfera može biti korišćen kao nanomaska u procesu selektivne jonske implantacije. Na ovaj način je moguće definisati uslove za formiranje specifičnih Ag nanostruktura u Si matrici. Nanostrukture su prostorno uređene, a pokazuju specifična plazmonska svojstva. Polistirenska nanomaska se deformiše pod dejstvom jonskog snopa, pa je opseg doza za koje se može koristiti ograničen.
- 5) Uočene promjene položaja SPR maksimuma su poređene sa teorijskim vrijednostima, predviđenim Mie-ovom i Maxwell-Garnett-ovom teorijom. Odstupanje eksperimentalno dobijenih od teorijskih SPR položaja se može objasniti snažnim efektom okolne matrice, koji nije uključen u teorijske analize.

Sumirano, u ovom radu su prikazani rezultati formiranja metalnih nanočestica metodom jonske implantacije i analizirani su kompleksni procesi interakcije jonskog snopa sa materijalom koji doprinose efektu plazmonske rezonancije. Značaj ovog istraživanja leži u primjeni jonske implantacije za sintezu plazmonske nanostrukture, kao kontrolisane i veoma precizne tehnike. Budući rad u ovoj oblasti istraživanja će biti usmjeren na ispitivanje mogućnosti sinteze struktura različitog oblika, kao što je formiranje elipsoidnih čestica korišćenjem jonskih snopova iz oblasti MeV-a, i ispitivanje uticaja geometrije na optička svojstva ovako dobijenih plazmonske sistema. Poseban aspekt daljih istraživanja će biti sinteza i analiza čestica sa dva ili više različitih materijala (npr. jezgro od dielektrika sa spoljašnjim omotačem od plazmonske materijala, tzv. „core-shell” strukture), korišćenjem različitih izvora u procesu višestruke jonske implantacije.

Literatura

- [1] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, *The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment*, J. Phys. Chem. B **107** (2003) 668 - 677.
- [2] U. Heiz, F. Vanolli, A. Sanchez, W.D. Schneider, *Size-dependent molecular dissociation on mass-selected, supported metal clusters*, J. Am. Chem. Soc. **120** (1998) 9668 - 9671.
- [3] Y. Volokitin, J. Sinzig, L.J. de Jongh, G. Schmid, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev, *Quantum-size effects in the thermodynamic properties of metallic Nanoparticles*, Nature **384** (1996) 621 - 623.
- [4] S.R. Emory, S. Nie, *Screening and enrichment of metal nanoparticles with novel optical properties*, J. Phys. Chem. B **102** (1998) 493 - 497.
- [5] S.R. Emory, W.E. Haskins, S. Nie, *Direct observation of size-dependent optical enhancement in single metal nanoparticles*, J. Am. Chem. Soc. **120** (1998) 8009 - 8010.
- [6] F. Vaz, J. Ferreira, E. Ribeiro, L. Rebouta, S. Lanceros-Méndez, J.A. Mendes, E. Alves, Ph Goudeau, J.P. Rivière, F. Ribeiro, I. Moutinho, K. Pischow, J. de Rijk, *Influence of nitrogen content on the structural, mechanical and electrical properties of TiN thin films*, Surf. Coat. Technol. **191** (2005) 317 - 323.
- [7] P. Patsalas, S. Logothetidis, *Optical, electronic, and transport properties of nanocrystalline titanium nitride thin films*, J. Appl. Phys. **90** (2001) 4725 - 4734.
- [8] S.C. Street, C. Xu, D.W. Goodman, *The physical and chemical properties of ultrathin oxide films*, Annu. Rev. Phys. Chem. **48** (1997) 43 - 68.
- [9] J.S. Bradley, G. Schmid, *The chemistry of transition metal colloids, Clusters and Colloids from Theory to Applications*, VCH Publishers, New York and Weinheim (1994) 459 - 544.
- [10] R.M.H. New, R.F.W. Pease, R.L.J. White, *Physical and magnetic properties of submicron lithographically patterned magnetic islands*, J. Vac. Sci. Technol. B **13** (1995), 1089 - 1094.
- [11] J. Shi, S. Gider, K. Babcock, D.D. Awschalom, *Magnetic clusters in molecular beams, metals, and semiconductors*, Science **271** (1996) 937 - 941.
- [12] J.A. Scholl, A.L. Koh, J.A. Dionne, *Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles*, Nature **483** (7390) (2012) 421 - 428.
- [13] M. I. Stockman, *Nanoplasmonics: The physics behind the applications*, Physics Today **64(2)** (2011) 39 - 44.
- [14] M.A. Garcia, *Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications*, J. Phys. D **44** (2011) 283001.
- [15] S. Underwood, P. Mulvaney, *Effect of the solution refractive index on the color of gold colloids*, Langmuir **10** (1994) 3427 - 3430.
- [16] E. Kazuma, J. Jung, H. Ueba, M. Trenary, Y. Kim, *Real-space and real-time observation of a plasmon induced chemical reaction of a single molecule*, Sci. **360** (2018) 521 - 526.
- [17] A. Henglein, M. Giersig, *Formation of colloidal silver nanoparticles: Capping action of citrate*, J. Phys. Chem. B **103** (1999) 9533 - 9539.

- [18] M.J. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A.P. Alivisatos, *Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels*, *Science* **281** (1998) 2013 - 2016.
- [19] W.C. Chan, S. Nie, *Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection*, *Science* **281** (1998) 2016 - 2018.
- [20] P.L. Flaugh, S.E. O'Donnell, S.A. Asher, *Development of a new optical wavelength rejection filter: demonstration of its utility in Raman spectroscopy*, *Appl. Spectrosc.* **38** (1984) 847 - 850.
- [21] C.H. Munro, V. Pajcini, S.A. Asher, *Dielectric stack filters for ex situ and in situ UV optical-fiber probe Raman spectroscopic measurements*, *Appl. Spectrosc.* **51** (1997) 1722 - 1729.
- [22] S. Zou, C.T. Williams, E.K.Y. Chen, M.J. Weaver, *Probing molecular vibrations at catalytically significant Interfaces: a new ubiquity of surface-enhanced Raman scattering*, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 3811 - 3812.
- [23] Y. Fang, N.H. Seong, D.D. Dlott, *Measurement of the distribution of site enhancements in surface-enhanced Raman scattering*, *Science* **321** (2008) 388 - 392.
- [24] G. Pan, R. Kesavamoorthy, S.A. Asher, *Nanosecond switchable polymerized crystalline colloidal array bragg diffracting materials*, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 6525 - 6530.
- [25] V.E. Ferry, L.A. Sweatlock, D. Pacifici, H.A. Atwater, *Plasmonic Nanostructure Design for Efficient Light Coupling into Solar Cells*, *Nano Lett.* **8** (2008) 4391.
- [26] H.A. Atwater, A. Polman, *Plasmonics for improved photovoltaic devices*, *Nat. Mater.* **9** (2010) 205 - 213.
- [27] J.A. Dionne, H.A. Atwater, *Plasmonics: Metal-worthy methods and materials in nanophotonics*, *Mrs Bull.* **37** (2012) 717.
- [28] T. Linnert, P. Mulvaney, A. Henglein, *Surface chemistry of colloidal silver: Surface plasmon damping by chemisorbed iodide, hydrosulfide (SH-) and phenylthiolate*, *J. Phys. Chem. B* **97** (1993) 679 - 682.
- [29] A. Henglein, D. Meisel, *Radiolytic control of the size of colloidal gold nanoparticles*, *Langmuir* **14** (1998) 7392 - 7396.
- [30] S. Link, M.A. El-Sayed, *Size and temperature dependence of the plasmon of colloidal gold nanoparticles*, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 4212 - 4217.
- [31] J.R. Hea, C.M. Knobler, D.V. Leff, *Pressure/temperature phase diagrams and superlattices of originally functionalized metal nanocrystal monolayers: The influence of particle size, size distribution, and surface passivant*, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 189 - 197.
- [32] V. Amendola, O.M. Bakr, F. Stellacci, *A Study of the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles by the Discrete Dipole Approximation Method: Effect of Shape, Size, Structure, and Assembly*, *Plasmonics* **5** (2010) 85 - 97.
- [33] X.L. Wu, S.J. Xiong, G.G. Siu, G.S. Huang, Y.F. Mei, Z.Y. Zhang, S.S. Deng, C. Tan, *Optical emission from excess Si defect centers in Si nanostructures*, *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 157402
- [34] S. Raza, S. Kadkhodazadeh, T. Christensen, M. Di Vece, M. Wubs, N. A. Mortensen, N. Stenger, *Multipole plasmons and their disappearance in few-nanometre silver nanoparticles*, *Nat. Commun.* **6** (2015) 8788.
- [35] F. Meriaudeau, T.R. Downey, A. Passian, A. Wig, T.L. Ferrell, *Environment effects on surface-plasmon spectra in gold-island films potential for sensing applications*, *Appl. Opt.* **37** (1998) 8030 - 8037.
- [36] F. Meriaudeau, A. Wig, A. Passian, T. Downey, M. Buncick, T.L. Ferrel, *Gold island fiber optic sensor for refractive index sensing*, *Sens. Actuators B* **69** (2000) 51 - 57.
- [37] T. Okamoto, I. Yamaguchi, T. Kobayashi, *Local plasmon sensor with gold colloid monolayers deposited upon glass substrates*, *Opt. Lett.* **25** (2000) 372 - 374.
- [38] W.A. Murray, W.L. Barnes, *Plasmonic Materials*, *Adv. Mater.* **19** (2007) 3771 - 3782.
- [39] S. Milz, J. Rensberg, C. Ronning, W. Wesch, *Correlation between damage evolution, cluster formation and optical properties of silver implanted lithium niobate*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **286** (2012) 67 - 71.

- [40] R.A. Ganeev, A.I. Ryasnyansky, A.L. Stepanov, T. Usmanov, *Nonlinear optical susceptibilities of copper and silver doped silicate glasses in the ultraviolet range*, Phys. Stat. Sol. B **238** (2003) R5 - R7.
- [41] A. Oliver, J.A. Reyes-Esqueda, J.C. Cheang-Wong, C.E. Román-Velázquez, A. Crespo-Sosa, L. Rodríguez-Fernández, J.A. Seman, C. Noguez, *Controlled anisotropic deformation of Ag nanoparticles by Si ion irradiation*, Phys. Rev. B **74** (2006) 245425.
- [42] S. Link, M.A. El-Sayed, *Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals*, Int. Rev. Phys. Chem. **19**(3) (2000) 409 - 453.
- [43] B. Joseph, S. Mohapatra, H.P. Lenka, P.K. Kuir, D.P. Mahapatra, *Size saturation in low energy ion beam synthesized Au nanoclusters and their size redistribution with O irradiation*, Thin Solid Films **492** (2005) 35 - 40.
- [44] H.W. Seo, Q. Y. Chen, I.A. Rusakova, Z. H. Zhang, D. Wijesundera, S.W. Yeh, X.M. Wang, L.W. Tu, N.J. Ho, Y.G. Wu, H.X. Zhang, W.K. Chu, *Formation of silver nanoparticles in silicon by metal vapor vacuum arc ion implantation*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **292** (2012) 50 - 54.
- [45] L. Yang, G.H. Li, L.D. Zhang, *Effects of surface resonance state on the plasmon resonance absorption of Ag nanoparticles embedded in partially oxidized amorphous Si matrix*, Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 1537 - 1539.
- [46] S. Wolf, J. Rensberg, H. Stöcker, B. Abendroth, W. Wesch, C. Ronning, *Utilizing dynamic annealing during ion implantation: synthesis of silver nanoparticles in crystalline lithium niobate*, Nanotechnology **25** (2014) 135611
- [47] D.G. Kim, E. Koyama, H. Tokuhisa, N. Koshizaki, Y.D. Kim, *Tunable aggregation of Au nanoparticles in Au/SiO₂ composite film and its photo-absorbance*, Appl. Phys A **92** (2008) 1432 - 0630.
- [48] G. De, *Sol-gel synthesis of metal nanoclusters-silica composite films*, J. Sol-Gel Sci. Technol. **11**(3) (1997) 289 - 298.
- [49] D. Bareca, A. Gasparotto, E. Tondello, G. Bruno, M. Losundro, *Influence of process parameters on the morphology of Au/SiO₂ nanocomposites synthesized by radio-frequency sputtering*, J. Appl. Phys. **96**(3) (2004) 1655 - 1665.
- [50] M.S. Dhoubhadel, B. Rout, W.J. Lakshantha, S.K. Das, F.D. Souza, G.A. Glass, F.D. McDaniel, *Investigation of structural and optical properties of Ag nanoclusters formed in Si(100) after multiple implantations of low energies Ag ions and post-thermal annealing at a temperature below the Ag-Si eutectic point*, AIP Conference Proceedings **1607** (2014) 16 - 23.
- [51] E.G. Manoilov, *Optical and photoluminescent properties of Ag/Al₂O₃ nanocomposite films obtained by pulsed laser deposition*, Semicond. Phys. Quant. Electron & Opti **12**(3) (2009) 298 - 301.
- [52] C. Jeynes, N.P. Barradas, P.K. Marriott, G. Boudreault, M. Jenkin, E. Wendler, R.P. Webb, *Elemental thin film depth profiles by ion beam analysis using simulated annealing - a new tool*, J. Phys. D Appl. Phys. **36** (2003) R97 - R126.
- [53] H. Holland-Moritz, J. Graupner, W. Möller, C. Pacholski, C. Ronning, *Dynamics of nanoparticle morphology under low energy ion irradiation*, Nanotechnology **29** (2018) 314002.
- [54] H. Holland-Moritz, A. Ilinov, F. Djurabekova, K. Nordlund, C. Ronning, *Sputtering and redeposition of ion irradiated Au nanoparticle arrays: direct comparison of simulations to experiments*, New J. Phys. **19** (2017) 013023.
- [55] J. Li, D. Stein, C. McMullan, D. Branton, M.J. Aziz, J.A. Golovchenko, *Ion-beam sculpting at nanometre length scales*, Nature **412** (2001) 166 - 169.
- [56] H. Holland-Moritz, S. Scheeler, C. Stanglmair, C. Pacholski, C. Ronning, *Enhanced sputter yields of ion irradiated Au nano particles: energy and size dependence*, Nanotechnology **26** (2015) 325301.
- [57] J. Davenas, A. Perez, P. Thevenard, C.H.S. Dupuy, *Correlation between absorption bands and implanted alkali ions in LiF*, Phys. Status Solidi A **19** (1973).

- [58] J.K.N. Lindner, C. Seider, F. Fischer, M. Weinl, B. Stritzker, *Regular surface patterns by local swelling induced by He implantation into silicon through nanosphere lithography masks*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **267** (2009) 1394 - 1397.
- [59] Z. Liu, H. Wang, H. Li, *Red shift of plasmon resonance frequency due to the interacting Ag nanoparticles embedded in single crystal SiO₂ by implantation*, Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 1823 - 1825.
- [60] M. Novaković, M. Popović, E. Schmidt, P. Schöppe, M. Mitrić, N. Bibić, C. Ronning, Z. Rakočević, *Evolution of structural and optical properties of Ag implanted CrN thin films with annealing temperature*, J. Alloys Compd. **729** (2017) 671 - 678.
- [61] M. Popović, M. Novaković, E. Schmidt, P. Schöppe, N. Bibić, C. Ronning, Z. Rakočević, *Low-loss and tunable near-zero-epsilon titanium nitride*, Opt. Mater. **72** (2017) 775 - 780.
- [62] M. Popović, M. Novaković, Z. Rakočević, N. Bibić, *Tailoring the structural and optical properties of TiN thin films by Ag ion implantation*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **389–390** (2016) 33 - 39.
- [63] S. Kurtin, G. A. Shifrin, T. C. McGill, *Ion Implantation Damage Of Silicon As Observed By Optical Reflection Spectroscopy in the 1 to 6 eV Region*, Appl. Phys. Lett. **14** (1969) 223 - 225.
- [64] Y. Battie, A.E. Naciri, N. Chaoui, Y.L. Gall, D. Muller, M. Carrada, D. Mathiot, *Plasmonic properties of implanted Ag nanoparticles in SiO₂ thin layer by spectroscopic ellipsometry*, J. Appl. Phys. **122** (2017) 085308.
- [65] U. Pal, A. Bautista-Hernandez, L. Rodriguez-Fernandez, J.C. Cheang-Wong, *Effect of thermal annealing on the optical properties of high-energy Cu-implanted silica glass*, J. Non-Cryst. Solids **275** (2000) 65 - 71.
- [66] A.L. Stepanov, A.A. Trifonov, Y.N. Osin, V.F. Valeev, V.I. Nuzhdin, *Fabrication of Nanoporous Silicon By Ag Ion Implantation*, Nanoscience and Nanoengineering **1** (2013) 134 - 138.
- [67] A.L. Stepanov, V.I. Nuzhdin, V.F. Valeev, V.V. Vorobev, A.M. Rogov, Y.N. Osin, *Study of silicon surface implanted by silver ions*, Vacuum **159** (2019) 353 - 357.
- [68] A.L. Stepanov, V.V. Vorobev, V.I. Nuzhdin, V.F. Valeev, Y.N. Osin, *Characterization of the surface of silver ion-implanted silicon by optical reflectance*, J. Appl. Spectrosc. **84(5)** (2017) 785 - 789.
- [69] V.V. Bazarov, V.I. Nuzhdin, V.F. Valeev, A.L. Stepanov, *Characterization of silicon surfaces implanted with silver ions at low energy using spectroscopic ellipsometry*, Vacuum **148** (2018) 254 - 257.
- [70] A.B. Evlyukhin, A.L. Stepanov, A.V. Dmitriev, A.S. Akhmanov, V.N. Bagratashvili, B.N. Chichkov, *Influence of metal doping on optical properties of Si nanoparticles*, Opt. Commun. **316** (2014) 56 - 60.
- [71] A.L. Stepanov, Y.N. Osin, V.V. Vorobev, V.F. Valeev, V.I. Nuzhdin, *Optical reflectance of silicon implanted silver ions*, Optoelectr. Adv. Mater. Rapid Comm. **11(11-12)** (2017) 685 - 690.
- [72] J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White, *Plasmonics for extreme light concentration and manipulation*, Nat. Mater. **9** (2010) 193 - 204.
- [73] A. Sommerfeld, *Über die Fortpflanzung elektrodynamischer Wellen längs eines Drahtes*, Ann. Phys. und Chem. **67** (1899) 233 - 290.
- [74] G. Mie, *Beiträge zur Optik trüber Medien, speiell kolloidaler Metallösungen*, Ann.Phys. **25** (1908) 377 - 455.
- [75] W.L. Barnes, A. Dereux, T.W. Ebbesen, *Surface plasmon subwavelength optics*, Nature **424** (2003) 824 - 830.
- [76] A.V. Zayats, I.I. Smolyaninov, *Near-field photonics: surface plasmon polaritons and localized surface plasmons*, J. Opt. A **5** (2003) S16 - S50.
- [77] U. Kreibig, M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer-Verlag, Berlin, (1995).
- [78] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 3rd edition, (1999).
- [79] P.B. Johnson, R.W. Christy, *Optical constants of the noble metals*, Phys. Rev. B **6(12)** (1972) 4370 - 4379.

- [80] S.A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer Science+Business Media, New York, NY, (2007).
- [81] A.R. Jones, *Calculation of the ratios of complex Riccati-Bessel functions for Mie scattering*, J. Phys. D: Appl. Phys. **16**(3) (1983) L49.
- [82] Ş. Yüzbaşı, *A numerical approximation based on the Bessel functions of first kind for solutions of Riccati type differential–difference equations*, Comput. Math. Appl. **64**(6) (2012) 1691 - 1705.
- [83] J.R. Krenn, G. Schider, W. Rechberger, B. Lamprecht, A. Leitner, *Design of multipolar plasmon excitations in silver nanoparticles*, Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 3379 - 3381.
- [84] A. Heilmann, *Polymer Films with Embedded Metal Nanoparticles*, Springer, Berlin (2003).
- [85] J.C. Maxwell Garnett, *Colours in Metal Glasses and in Metallic Films*, Phil. Trans. Royal Society London **203** (1904) 385 - 420.
- [86] J.C. Maxwell Garnett, *Colours in Metal Glasses, in Metallic Films, and in Metallic Solutions. II*, Phil. Trans. Royal Society London **205** (1906) 237 - 288.
- [87] Z.V. Šaponjić, R. Csencsits, T. Rajh, N.M. Dimitrijević, *Self-assembly of TOPO-derivatized silver nanoparticles into multilayered film*, Chem. Mater. **15** (2003) 4521 - 4526.
- [88] D.K. Božanić, *Fizičke osobine nanokompozita skroba sa metalnim i poluprovodničkim česticama*, Magistarska teza, Beograd (2006).
- [89] W.J. Lakshantha, V.C. Kummari, T. Reinert, F.D. McDaniel, B. Rout, *Depth profile investigation of β -FeSi₂ formed in Si(100) by high fluence implantation of 50 keV Fe ion and post-thermal vacuum annealing*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **332** (2014) 33 - 36.
- [90] A. Meldrum, R.F.J. Haglund, L.A. Boatner, C.W. White, *Nanocomposite Materials Formed by Ion Implantation*, Adv. Mater. **13** (2001) 1431 - 1444.
- [91] D.K. Božanić, I. Draganić, N. Bibić, A.S. Luyt, Z. Konstantinović, V. Djoković, *Morphology and magnetic properties of the ethylene-co-vinyl acetate/iron nanocomposite films prepared by implantation with Fe⁶⁺ ions*, Appl. Surf. Sci. **378** (2016) 362 - 367.
- [92] J.F. Gibbons, *Ion implantation in semiconductors—Part I: Range distribution theory and experiments*, Proc. IEEE **56** (1968) 295.
- [93] J. Lindhard, M. Scharff, H.E. Schiott, *Range concepts and heavy ion ranges*, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. **33** (1963), 1 - 42.
- [94] P.D. Townsend, J.C. Kelly, N.E.W. Hartley, *Ion Implantation, Sputtering and Their Applications*, Academic Press, London (1976).
- [95] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, New York (1984).
- [96] G.R. Piercy, F. Brown, J.A. Davies, M. McCargo, *Experimental Evidence for the Increase of Heavy Ion Ranges by Channeling in Crystalline Structure*, Phys. Rev. Lett. **10** (1963) 399.
- [97] J.W. Mayer, L. Eriksson, J.A. Davies, *Ion Implantation in Semiconductors-Silicon and Germanium*, Academic Press, New York (1970).
- [98] G.H. Kinchin, R.S. Pease, *The Displacement of Atoms in Solids by Radiation*, Rep. Prog. Phys. **18** (1955) 2.
- [99] W. Moeller, W. Eckstein, *code TRIDYN*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **2** (1984) 814.
- [100] K. Nordlund, *Molecular dynamics simulation of ion ranges in the 1-100 keV energy range*, Comput. Mater. Sci. **3** (1995) 448.
- [101] *Introduction to Semiconductor Manufacturing Vol 3*, PHENIRC Technical TEXT, (2017).
- [102] U. Pal, O.P. Rodríguez, *Ion Implantation for the Fabrication of Plasmonic Nanocomposites: A Brief Review*, Ion Implantation, Prof. Mark Goorsky (Ed.), InTech (2012) 327 - 360.
- [103] B. Bokhonov, M. Korchagin, *In-situ investigation of the formation of eutectic alloys in the systems silicon-silver and silicon-copper*. J. Alloys Compd. **335** (2002) 149 - 156.
- [104] L. Li, T. Zhai, H. Zeng, X. Fang, Y. Bando, D. Golberg, *Polystyrene sphere-assisted one-dimensional nanostructure arrays: synthesis and applications*, J. Mater. Chem. **21** (2011) 40 - 56.
- [105] Y. Fu, Z. Jin, G. Liu, Y. Yin, *Self-assembly of polystyrene sphere colloidal crystals by in situ solvent evaporation method*, Synth. Met. **159** (2009) 1744 - 1750.

- [106] J.K.N. Lindner, B. Gehl, B. Stritzker, *Shape modifications of self-organised colloidal silica nanomasks on silicon*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **242** (2006) 167 - 169.
- [107] C. Hahn, N. Yoo, C.H. Oh, *Fabrication of a 3D Photonic Crystal Structure by Using the Wedge-shaped Cell Method*, J. Korean Phys. Soc. **59(6)** (2011) 3363 - 3366.
- [108] A. Muñoz-Bonilla, M. Fernández-García, J. Rodríguez-Hernández, *Towards hierarchically ordered functional porous polymeric surfaces prepared by the breath figures approach*, Prog. Polym. Sci. **39(3)** (2014) 510 - 554.
- [109] R. Kötz, *Rutherford Backscattering Spectroscopy of Electrode Surfaces, Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry*, C. Gutierrez and C. Melendres (eds.), NATO ASI Series C **320(439)**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1990).
- [110] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*. Springer Verlag (1995).
- [111] Atomic world, Basic principle of transmission electron microscope, http://www.hk-physics.org/atomic_world/tem/tem02_e.html.
- [112] M. H. Nada, Scanning Electron Microscopy, BAOJ Microbio **1** (2015).
- [113] D. Yokoyama, *Molecular orientation in small-molecule organic light-emitting diodes*, J. Mater. Chem. **21** (2011) 19187 - 19202.
- [114] E. Garcia-Cauarel, A. De Martino, J.P. Gaston, L. Yan, *Application of Spectroscopic Ellipsometry and Mueller Ellipsometry to Optical Characterization*, Applied Spectroscopy, Appl. Spectrosc. **67(1)** (2013) 1 - 21.
- [115] Horiba Scientific, DeltaPsi2 Software, Reference Manual, NP/DeltaPsi2R.Fm/ 264202-06/01/2010. Part Number: 31 087 - 091.
- [116] J.E. Rubio, L.A. Marqués, M. Jaraíz, L.A. Bailón, J. Barbolla, *Molecular dynamics simulation of amorphous silicon sputtering by Ar⁺ ions*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **102** (1995) 301 - 304.
- [117] S. Dhar, P. Schaaf, K.P. Lieb, N. Bibić, M. Milosavljević, T. Sajavaara, J. Keinonen, A. Traverse, *Ion beam mixing in Fe/Si and Ta/Si bilayers: possible effects of ion charges*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **205** (2003) 741 - 745.
- [118] A. Modrić-Šahbazović, M. Novaković, M. Popović, E. Schmidt, I. Gazdić, N. Bibić, C. Ronning, Z. Rakočević, *Formation of Ag nanoparticles in Si (100) wafers by single and multiple low energy Ag ions implantation*, Surf. Coat. Technol. **377** (2019) 124913.
- [119] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of x-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp.: Eden Prairie, MN, (1992).
- [120] B. Vincent Christ, *Handbook of the Elements and Native Oxides*, XPS International, Inc. Iowa, USA, (1999).
- [121] F. Bernoux, J.P. Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J.H. Lecat, P. Boher, J.L. Stehlé, *Ellipsométrie- Théorie*, Techniques de l'ingénieur, Mesures et contrôle **RD3(R6490)** (2003) 1 - 11.
- [122] A.P. Webb, P.D. Townsend, *Refractive index profiles induced by ion implantation into silica*, J. Phys. D: Appl. Phys. **9(9)** (1976) 1343 - 1345.
- [123] G.E. Jr. Jellison, F.A. Modine, *Parametrization of the optical functions of amorphous materials in the interband region*, Appl. Phys. Lett. **69(3)** (1996) 371 - 373.
- [124] D.E. Aspnes, A.A. Studna, *Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV*, Phys. Rev. B **27** (1983) 985 - 1009.
- [125] J.R. Chelikowsky, M.L. Cohen, *Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors*, Phys. Rev. B **14** (1976) 556 - 582.
- [126] J. Wang, W.M. Lau, Q. Li, *Effects of particle size and spacing on the optical properties of gold nanocrystals in alumina*, J. Appl Phys. **97** (2005) 114303.
- [127] E. Czarnecka-Such, A. Kisiel, *Analysis of reflectivity spectra of silicon implanted with 70 keV B, Si, and Ag ions*, Surf. Sci. **193** (1988) 221 - 234.
- [128] A. Borgesi, G. Guizzetti, L. Nosenzo, *Characterization of Ion-Implanted Heavily-Doped Silicon by Optical Reflection*, Solid. State Phenom. **1-2** (1988) 1 - 9.
- [129] V.A. Markel, *Introduction to the Maxwell Garnett approximation: tutorial*, J. Opt. Soc. Am. A **33(7)** (2016) 1244 - 1256.

- [130] G.W. Arnold, J.A. Borders, *Aggregation and migration of ion-implanted silver in lithia-alumina-silica glass*, J. Appl. Phys. **48** (1977) 1488 - 1496.
- [131] L.E. Rehn, P.R. Okamoto, R.S. Averback, *Relative efficiencies of different ions for producing freely migrating defects*, Phys. Rev. B **30** (1984) 3073.
- [132] A. Iwase, L.E. Rehn, P.M. Baldo, L. Funk, *Intercascade annihilation of freely migrating defects*, Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 229.
- [133] A. Modrić-Šahbazović, M. Novaković, E. Schmidt, N. Bibić, I. Gazdić, C. Ronning, Z. Rakočević, *Thermal annealing of Ag implanted silicon: relationship between structural and optical properties*, Science of Sintering **52(2)** (2020) u štampi.
- [134] A. Alabastri, S. Tuccio, A. Giugni, A. Toma, C. Liberale, G. Das, F.D. Angelis, E.D. Fabrizio, R.P. Zaccaria, *Molding of Plasmonic Resonances in Metallic Nanostructures: Dependence of the Non-Linear Electric Permittivity on System Size and Temperature*, Materials **6** (2013) 4879 – 4910.
- [135] O. Yeshchenko, I. Bondarchuk, V. Gurin, I. Dmitruk, A. Kotko, *Temperature dependence of the surface plasmon resonance in gold nanoparticles*, Surf. Sci. **608** (2013) 275–281.
- [136] J.G. Bouillard, W.O. Dickson, D.P. Connor, G.A. Wurtz, A.W. Zayats, *Low-Temperature Plasmonics of Metallic Nanostructures*, Nano Lett. **12** (2012) 1561–1565.
- [137] Y. Shi, X. Wang, W. Liu, T. Yang, R. Xu, F. Yang, *Multilayer silver nanoparticles for light trapping in thin film solar cells*, J. Appl. Phys. **113** (2013) 176101.
- [138] A.L. Gould, S. Kadkhodazadeh, J.B. Wagner, C.R.A. Catlow, A.J. Logsdail, M.D. Vece, *Understanding the Thermal Stability of Silver Nanoparticles Embedded in a-Si*, J. Phys. Chem. C. **119(41)** (2015) 23767 - 23773.
- [139] X. Song, Z. Dai, X. Xiao, W. Li, X. Zheng, X. Shang, X. Zhang, G. Cai, W. Wu, F. Meng, C. Jiang, *Formation of carbonized polystyrene sphere/hemisphere shell arrays by ion beam irradiation and subsequent annealing or chloroform treatment*, Nature, Sci. Rep. **5** (2015) 17529.
- [140] H.M. Urbassek, M.L. Nietiadi, R.M. Bradley, G. Hobler, *Sputtering of Si_cGe_{1-c} nanospheres*, Phys. Rev. B **97** (2018) 155408.
- [141] M.L. Nietiadi, L. Sandoval, H.M. Urbassek, W. Möller, *Sputtering of Si nanospheres*, Phys. Rev. B **90** (2014) 045417.
- [142] G. Greaves, J.A. Hinks, P. Busby, N.J. Mellors, A. Ilinov, A. Kuronen, K. Nordlund, S.E. Donnelly, *Enhanced sputtering yields from single-ion impacts on gold nanorods*, Phys. Rev. Lett. **111** (2013) 065504.
- [143] A. Modrić-Šahbazović, M. Novaković, E. Schmidt, I. Gazdić, V. Đokić, D. Peruško, N. Bibić, C. Ronning, Z. Rakočević, *Silicon nanostructuring by Ag ions implantation through nanosphere lithography mask*, Opt. Mater. **88** (2019) 508 - 515.

Prilog A

Korišćenje PS sloja kao nanomaske u procesu jonske implantacije zahtijeva formiranje uniformnog, kontinualnog sloja na većim površinama podloge (reda veličine cm^2), sa prostorno uređenim i jasno definisanim otvorima. U tom smislu, PS sfere moraju biti raspoređene u vidu monosloja (kod višeslojnih struktura dolazi do preklapanja PS slojeva i zatvaranja otvora nanomaske), sa PS sferama gusto pakovanim u heksagonalnu strukturu. Tako formiran sloj predstavlja uređenu strukturu, gdje prostor između tri susjedne PS sfere predstavlja otvore nanomaske.

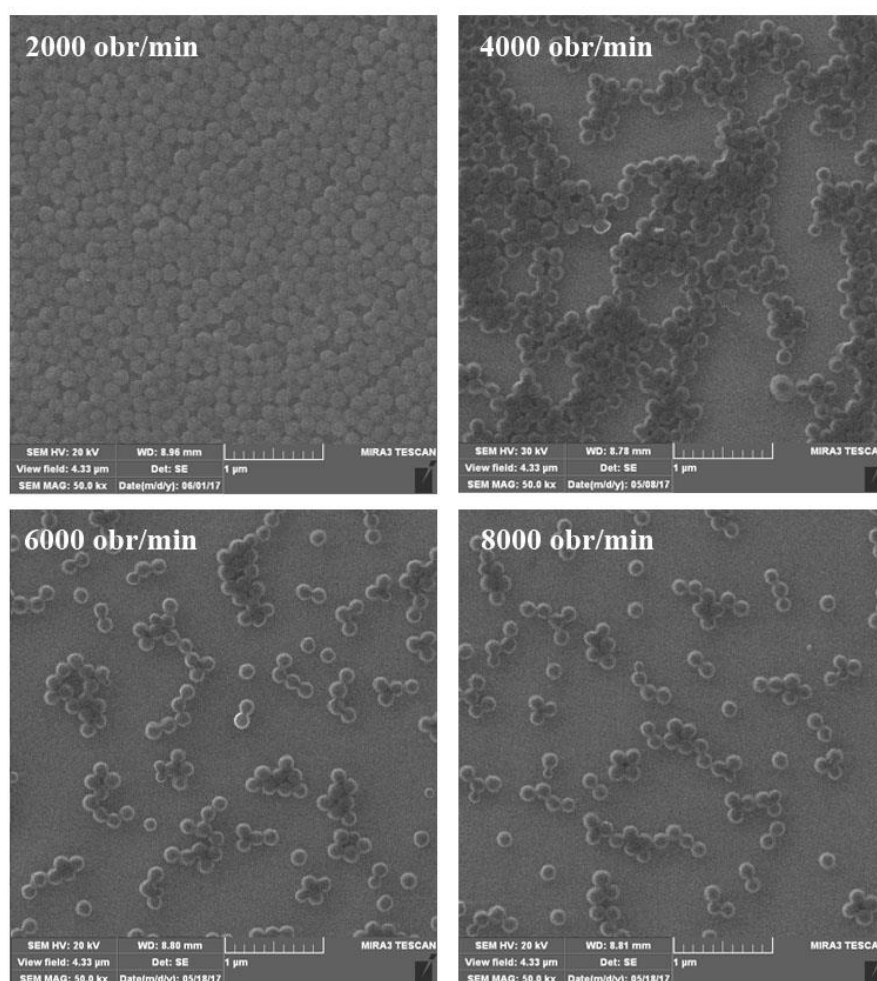
Za dobijanje uniformnih monoslojeva polistirena na podlogama od monokristalnog silicijuma korišćena je metoda rotirajućeg diska. Princip formiranja sloja je slijedeći: mala količina rastvora (reda veličine nekoliko mikrolitara) se mikropipetom nanese na centar podloge koja se vakuumom drži za nosač. Podloga se zatim rotira odgovarajućom brzinom i uslijed velike centrifugalne sile rastvor se širi po njenoj površini, pri čemu jedan dio materijala ostaje na površini, dok višak materijala spadne sa podloge. Nakon isparavanja rastvarača formira se sloj određene debljine. Da bi se formirao kontinualni sloj na velikoj površini podloge, neophodno je postići ravnotežu između centrifugalne sile i viskozne sile smicanja. Viskozna sila smicanja je povezana sa fizičkim i hemijskim svojstvima PS nanosfera na površini podloge i ona je konstantna fizička veličina. Pošto je centrifugalna sila srazmjerna kvadratu brzine rotiranja, brzina rotiranja podloge je važan parametar koji utiče na debljinu i kvalitet formiranog sloja. Pored brzine rotiranja, na kvalitet PS monosloja utiče još nekoliko faktora, a to su: količina i koncentracija PS rastvora, trajanje procesa rotiranja, temperatura prostorije, vlažnost vazduha u prostoriji i čistoća podloge.

U okviru ovog eksperimenta ispitan je uticaj brzine rotiranja, koncentracije PS rastvora i trajanja procesa rotiranja podloge, dok su temperatura i vlažnost vazduha održavani konstantnim, a podloga je pripremana po standardnoj, već ustanovljenoj, proceduri čišćenja podloge. Na osnovu dobijenih rezultata definisani su optimalni uslovi za dobijanje PS monosloja, koji je korišćen kao nanomaska u procesu selektivne modifikacije Si podloga jonima srebra.

1. Efekat brzine rotiranja

Da bi se ispitao uticaj brzine rotiranja podloge na strukturu PS slojeva deponovana je serija slojeva pri različitim brzinama rotiranja: 2000 obr/min, 4000 obr/min, 6000 obr/min i 8000 obr/min, korišćenjem rastvora koncentracije 2.5 wt.%. Vrijeme rotiranja je u toku svih deponovanja bilo isto i iznosilo je 80 s.

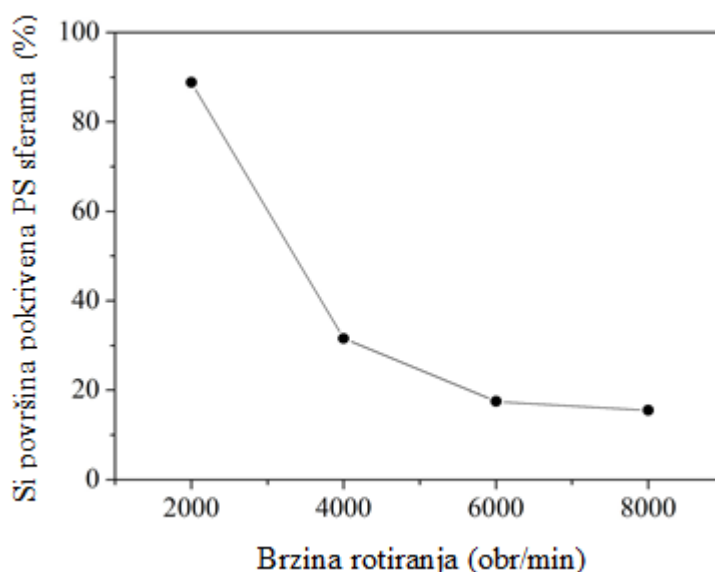
Morfologija formiranih slojeva je analizirana korišćenjem metode skanirajuće elektronske mikroskopije. SEM mikrofotografije PS slojeva dobijenih pri različitim brzinama rotiranja podloge prikazane su na slici P.1. Sa slike se jasno vidi razlika u strukturi formiranih slojeva. U slučaju najmanje brzine rotiranja od 2000 obr/min uočava se da je sloj uniforman i da su PS sfere raspoređene u gusto pakovanu strukturu. Takođe, jasno se uočava da je sloj kontinualan po čitavoj površini Si podloge. Sa porastom brzine rotiranja na 4000 obr/min PS sfere su i dalje gusto pakovane, ali jedan dio podloge ostaje nepokriven odnosno PS sloj nije kontinualan. Broj PS sfera na podlozi se značajno smanjuje sa daljim porastom brzine rotiranja na 6000 obr/min i 8000 obr/min, što dovodi do značajno manjeg stepena pokrivenosti podloge. Na slici P.2 je prikazana zavisnost stepena pokrivenosti površine Si podloge u funkciji brzine rotiranja podloge. Sa slike se vidi da stepen pokrivenosti površine Si podloge opada sa porastom brzine rotiranja. Maksimalna pokrivenost površine je uočena pri brzini od 2000 obr/min, sa ~90 % površine pokriveno PS sferama, dok je pokrivenost Si podloge za veće brzine značajno manja i za najveću brzinu rotiranja od 8000 obr/min pokrivenost podloge je manja od 20 %.



Slika P.1. SEM mikrofotografije PS slojeva formiranih na Si podlogama pri različitim brzinama rotiranja: 2000 obr/min, 4000 obr/min, 6000 obr/min i 8000 obr/min. Slojevi su dobijeni korišćenjem PS rastvora koncentracije 2.5 wt.% i vremena rotiranja 80 s.

Na osnovu dobijenih rezultata pokazano je da kod formiranja PS sloja korišćenjem metode rotirajućeg diska brzina rotiranja podloge predstavlja važan parametar koji utiče na kvalitet sloja. Pretpostavlja se da je ključni faktor koji dovodi do različitog stepena pokrivenosti podloge brzina isparavanja rastvarača. Uopšteno gledano, centrifugalna sila ima glavnu ulogu u toku procesa

rotiranja, uzrokujući protok rastvora od centra prema ivici podloge. U slučaju većih brzina rotiranja (>2000 obr/min), stvara se jaka centrifugalna sila i rastvarač isparava veoma brzo. U ovim uslovima veliki broj čestica spadne sa podloge, što dovodi do formiranja slabo-pokrivenih PS slojeva na Si podlozi.



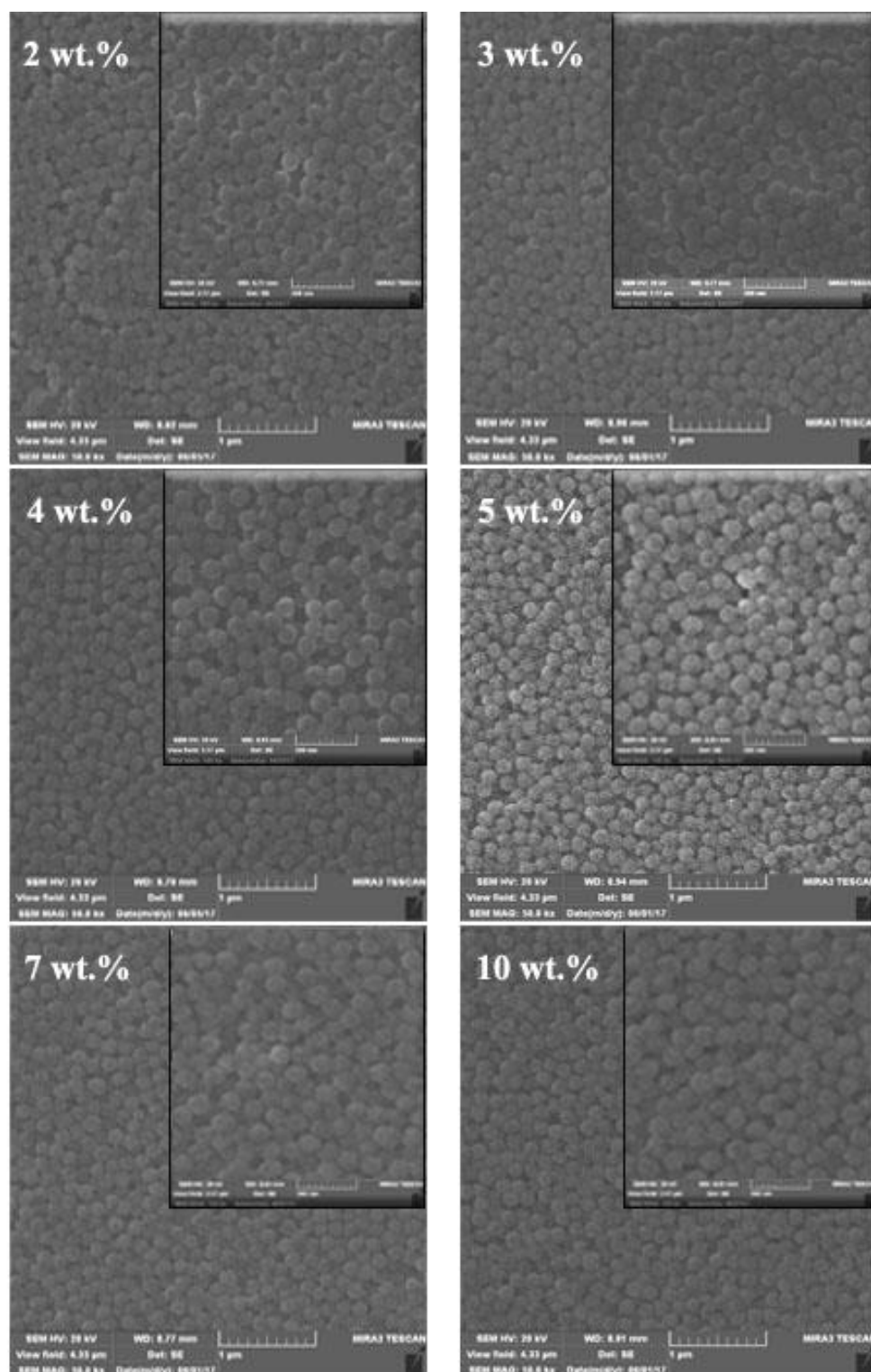
Slika P.2. Zavisnost stepena pokrivenosti površine Si podloge PS sferama od brzine rotiranja podloge u toku procesa formiranja PS sloja.

Imajući u vidu dobijene rezultate, a u cilju definisanja uslova za formiranje PS nanomaske na Si podlogama, brzina rotiranja od 2000 obr/min je izabrana kao optimalna brzina, koja je korišćena u daljnim eksperimentima vezanim za ispitivanje efekta koncentracije rastvora i vremena rotiranja podloge na strukturu formiranih slojeva.

2. Efekat koncentracije PS rastvora

Pri formiranju PS slojeva korišćenjem metode rotirajućeg diska, parametar koji takođe značajno utiče na strukturu i kvalitet formiranog sloja jeste koncentracija PS rastvora. Ovo je pokazano u eksperimentalnim istraživanjima Shinde-a i saradnika [S.S. Shinde, S. Park, *Oriented Colloidal-Crystal thin Films of Polystyrene Spheres via Spin Coating*, J. Semicond., 36 (2015), 02, 023001] koji su ispitivali uticaj koncentracije rastvora SiO₂ sfera na strukturu sloja formiranog na Si podlozi. Pokazalo se da koncentracija prvenstveno utiče na stepen pokrivenosti podloge i da je pokrivenost veća pri većoj koncentraciji SiO₂ rastvora. Na osnovu ovih rezultata, izvedeni su eksperimenti u kojima je ispitan efekta koncentracije PS rastvora na strukturu sloja formiranog na Si podlozi. Deponovano je više slojeva pri različitim koncentracijama PS rastvora: 2 wt.%, 3 wt.%, 4 wt.%, 5 wt.%, 7 wt.% i 10 wt.%. Brzina rotiranja u toku svih deponovanja je održavana konstantnom (2000 obr/min), a vrijeme rotiranja podloge je bilo isto kao i u prethodnim eksperimentima i iznosilo je 80 s.

Struktura i kvalitet formiranih slojeva su analizirani korišćenjem SEM mikroskopije, a dobijene mikrofotografije su prikazane na slici P.3. Sa slike se jasno vidi da su za sve primjenjene koncentracije formirani slojevi kontinualno raspoređeni po površini podloge. Pored toga, uočava se da su PS sfere raspoređene tako da formiraju gusto pakovanu strukturu.



Slika P.3. SEM mikrofotografije PS slojeva formiranih pri različitim koncentracijama PS rastvora: 2 wt.%, 3 wt.%, 4 wt.%, 5 wt.%, 7 wt. % i 10 wt.%. U gornjem desnom uglu svake slike prikazane su mikrofotografije snimljene na većim uvećanjima.

Da bi se detaljnije analizirala struktura formiranih PS slojeva, dobijene strukture su dodatno analizirane na većim uvećanjima (mikrofotografije prikazane u gornjem desnom uglu slika). Može se uočiti da je mikrostruktura na lokalnom nivou veoma slična kod svih formiranih slojeva. Međutim, u zavisnosti od primjenjene koncentracije PS rastvora, sloj može imati strukturu

monosloja ili mogu postojati više ili manje zastupljene oblasti sa višeslojnom strukturom. Tipičan monosloj, gdje je podloga gotovo potpuno pokrivena jednim slojem gusto pakovanih PS sfera, formira se pri nižim vrijednostima koncentracija od 2 wt.% i 3 wt.%. Pri povećanju koncentracije rastvora na 4 wt.% dolazi do promjene strukture i do početka izdvajanja drugog sloja PS sfera. Sa daljnjim porastom koncentracije rastvora na 5 wt.% oblast koja predstavlja višeslojnu strukturu se povećava i za najveću koncentraciju od 10 wt.% Si podloga je potpuno pokrivena višeslojnom strukturom PS sfera.

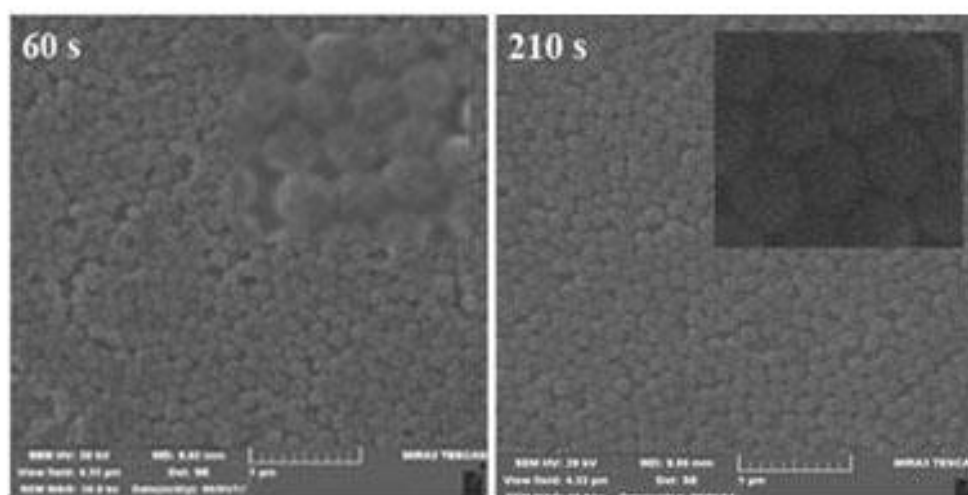
Na osnovu dobijenih rezultata je pokazano da koncentracija rastvora PS sfera značajno utiče na strukturu formiranog sloja i da je za formiranje monoslojne strukture potrebno odabrati odgovarajuću koncentraciju PS rastvora. U uslovima primjenjene brzine rotiranja podloge od 2000 obr/min i vremena rotiranja od 80 s, optimalno je koristiti niže vrijednosti koncentracije PS rastvora od 2 wt.% i 3 wt.%.

3. Efekat vremena rotiranja

U toku formiranja slojeva korišćenjem metode rotirajućeg diska, odabrane vrijednosti brzine rotiranja i vremena rotiranja moraju biti dovoljno velike da obezbjede da se PS rastvor rasporedi po cijeloj površini podloge - od centra do krajeva podloge. Sa druge strane, rastvarač ne smije isparavati suviše brzo da ne bi došlo do razdvajanja nanijetog rastvora na nekoliko odvojenih kapljica, što bi onemogućilo formiranje sloja sa PS sferama raspoređenim u heksagonalnu, gusto pakovanu strukturu. Jedan od parametara koji utiče na brzinu isparavanja rastvarača, a time i na kvalitet sloja formiranog korišćenjem ove metode, je trajanje procesa rotiranja, odnosno vrijeme rotiranja. U cilju ispitivanja uticaja ovog parametra na strukturu PS sloja, deponovani su slojevi pri različitim vrijednostima vremena rotiranja: 60 s i 210 s. Za formiranje slojeva korišćen je rastvor koncentracije 2 wt.%, a brzina rotiranja je održavana na 2000 obr/min.

Na slici P.4 su prikazane SEM mikrofotografije formiranih PS slojeva. Za vrijeme rotiranja od 60 s monosloj polistirena je formiran na skoro čitavoj površini podloge, sa pokrivenošću od ~96 %. Sa porastom vremena rotiranja na 210 s takođe je formiran kontinualan monosloj, sa neznatno manjom pokrivenošću podloge od ~94 %. Na osnovu rezultata možemo zaključiti da vrijeme rotiranja u velikoj mjeri ne utiče na kontinuiranost sloja, tj. ne utiče značajno na stepen pokrivenosti podloge. Međutim, dodatna analiza slojeva na većim uvećanjima (slike prikazane u gornjem desnom uglu mikrofotografija) je pokazala različit stepen uređenosti slojeva u zavisnosti od vremena rotiranja podloge. Naime, iako slojevi imaju sličan stepen pokrivenosti podloge, heksagonalna, gusto pakovana struktura je formirana samo u slučaju vremena rotiranja od 210 s. U ovom slučaju, PS sloj karakteriše struktura sa definisanim i prostorno uređenim otvorima. Ovako uređena struktura nije uočena kod sloja formiranog pri vremenu rotiranja od 60 s. Očigledno, duže vrijeme rotiranja obezbjeđuje da rastvarač isparava sporije, što omogućuje preraspodjelu PS sfera i formiranje uređenog i gusto pakovanog monosloja. Slična zapažanja strukturne uređenosti sloja sa povećanjem vremena rotiranja uočena su ranije kod formiranja SiO₂ sloja deponovanog na Si podlogama [S.S. Shinde, et al., *Spin Synthesis of Monolayer of SiO₂ Thin Films*, J. Semicond., **36** (2002), 04, 04300].

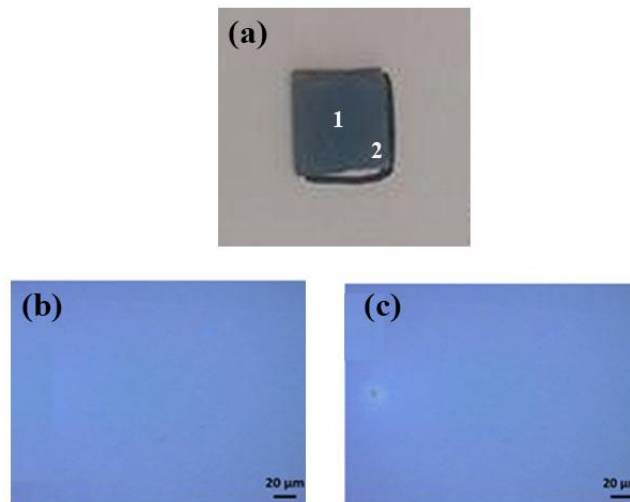
Na osnovu prikazanih rezultata, kao optimalne vrijednosti za formiranje PS monosloja uzete su: brzina rotiranja 2000 obr/min, koncentracija PS rastvora 2 wt.% i vrijeme rotiranja 210 s. Međutim, da bi PS monosloj bio korišćen kao nanomaska potrebno je da bude uniforman i kontinualan na većim površinama podloge. U tom smislu su izvedene dodatne analize odabranog PS sloja.



Slika P.4. SEM mikrofotografije PS slojeva formiranih na Si podlogama pri različitim vremenima rotiranja: 60 s i 210 s. Slojevi su deponovani pri brzini rotiranja od 2000 obr/min, korišćenjem PS rastvora koncentracije 2 wt.%. U gornjem desnom uglu svake slike prikazane su SEM mikrofotografije snimljene na većim uvećanjima.

Na slici P.5 (a) je prikazana fotografija Si podloge sa deponovanim PS slojem, snimljena digitalnim fotoaparatom. Sa slike se uočava izgled cjelokupnog sloja deponovanog na podlozi površine $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Monosloj uredenih PS sfera prikazuje gotovo jednoliku boju pod osvjetljenjem bijele svjetlosti, što ukazuje na ukupnu uniformnost dobijenog sloja na Si podlozi. Različite oblasti sloja su nadalje analizirane pomoću optičkog mikroskopa. Na slici P.5 (b) i (c) su prikazane mikrofotografije koje predstavljaju uvećanu sliku centralnog dijela sloja (označenog sa 1 na slici pod a) odnosno sloja formiranog na jednoj od ivica Si podloge (označenog sa 2 na slici pod a). Ovdje treba naglasiti da boja na slici odražava debljinu sloja i da je svijetlo-plava boja karakteristična za jedan sloj PS sfera, tj. ukazuje na formiranje PS monoslojne strukture na Si podlozi. Homogenost boje unutar slike odražava homogenost sloja na posmatranoj površini. Poređenjem slika, lako uočavamo da nema značajane razlike u kvalitetu i strukturi formiranog sloja u obe ispitane oblasti. Slični rezultati su dobijeni za ostale oblasti snimljene optičkim mikroskopom (slike nisu prikazane). Na osnovu ovih rezultata, možemo zaključiti da PS sloj formiran pri datim uslovima brzine rotiranja, koncentracije PS rastvora i vremena rotiranja predstavlja monoslojnu stukturu; sloj je uniforman i homogeno raspoređen po čitavoj površini silicijumske podloge.

Na osnovu rezultata prikazanih u ovom prilogu, pokazano je da uslovi za formiranje PS nanomaske na Si podlogama korišćenjem metode rotirajućeg diska moraju biti pažljivo odabrani i da se uticaj parametara kao što su brzina rotiranja, koncentracija PS rastvora i vrijeme rotiranja ne mogu posmatrati kao nezavisni parametri. U ovom slučaju, gdje su korišćene PS sfere dijametra $\sim 150 \text{ nm}$, nađeno je da su optimalni uslovi: brzina rotiranja 2000 obr/min, koncentracija PS rastvora 2 wt.% i vrijeme rotiranja 210 s [A. Modrić-Šahbazović, M. Novaković, V. Đokić, I. Gazdić, N. Bibić, Z. Rakočević, *Formation of a large-area monolayer of polystyrene film via the spin-coating method*, Nuclear Technology & Radiation Protection **33(3)**, 246-251, (2018)]. Navedeni uslovi obezbjeđuju formiranje prostorno uređene strukture, na većim površinama podloge, sa PS sferama raspoređenim u heksagonalnu, gusto pakovanu strukturu. Ovako formirani slojevi, sa definisanim otvorima između tri susjedne PS sfere, su korišćeni kao nanomaske u procesu selektivne modifikacije Si podloga jonima srebra.



Slika P.5. Fotografija Si podloge površine $1 \times 1 \text{ cm}^2$ sa deponovanim slojem PS sfera (a). Mikrofotografije dvije različite oblasti sloja dobijene korišćenjem optičkog mikroskopa: (b) mikrofotografija centralnog dijela sloja (označenog sa 1 na slici pod a) i (c) mikrofotografija sloja sa ivice Si podloge (označenog sa 2 na slici pod a)

Biografija autora

Ime: Almedina

Ime oca: Hamid

Prezime: Modrić-Šahbazović

Datum rođenja: 16.09.1986.

Mjesto rođenja: Tuzla, Bosna i Hercegovina

E-mail: almedina.modric-sahbazovic@untz.ba

Osnovnu i srednju Elektrotehničku školu je završila u Banovićima, BiH. Osnovne akademske studije završila je na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Tuzli, odsjek: Fizika. Diplomirala je 2008. godine sa prosječnom ocjenom tokom studija 9,57; zbog čega je i nagrađena priznanjem Zlatni student Univerziteta u Tuzli, dok je postdiplomski studij na istom fakultetu završila 2011. godine. Doktorske akademske studije na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu upisuje 2015. godine. Od dana diplomiranja pa do 2014. godine radila je u osnovnim i srednjim školama kao profesor fizike, dok je istovremeno bila angažovana kao spoljni saradnik Univerziteta u Tuzli. Od 2014. godine do danas je stalni uposlenik Univerziteta u Tuzli u zvanju Viši asistent na užoj naučnoj oblasti: Opća i eksperimentalna fizika.

Autor je ili koautor sljedećih naučnih radova:

1. **A. Modrić-Šahbazović**, M. Novaković, E. Schmidt, N. Bibić, I. Gazdić, C. Ronning, Z. Rakočević, *Thermal annealing of Ag implanted silicon: relationship between structural and optical properties*, Science of Sintering **52(2)** (2020), u štampi,
2. **A. Modrić-Šahbazović**, M. Novaković, M. Popović, E. Schmidt, I. Gazdić, N. Bibić, C. Ronning, Z. Rakočević, *Formation of Ag nanoparticles in Si (100) wafers by single and multiple low energy Ag ions implantation*, Surface & Coatings Technology **377** (2019) 124913, (IF 3.192),
3. **A. Modrić-Šahbazović**, M. Novaković, E. Schmidt, I. Gazdić, V. Đokić, D. Peruško, N. Bibić, C. Ronning, Z. Rakočević, *Silicon nanostructuring by Ag ions implantation through nanosphere lithography mask*, Optical Materials **88**, (2019), 508–515, (IF 2.687),
4. **A. Modrić-Šahbazović**, M. Novaković, V. Đokić, I. Gazdić, N. Bibić, Z. Rakočević, *Formation of a large-area monolayer of polystyrene film via the spin-coating method*, Nuclear Technology & Radiation Protection **33(3)**, (2018), 246-251,
5. **A. Modrić-Šahbazović**, M. Novaković, N. Bibić, I. Gazdić, Z. Rakočević, *Optical Properties of Low-energy Ag Ion Implanted Monocrystalline Silicon*, Tehnika **3**, (2018), 325-329,

6. **A. Modrić-Šahbazović**, I. Gazdić, S. Sulejmanović, *Properties of the Surface Layer of Thin Films of Polyaniline Doped With Phosphoric Acid*, TEM 5(3), (2016), 284-288,
7. **A. Modrić-Šahbazović**, I. Gazdić, *Determination of the surface free energy of thin films of polyaniline doped with sulfuric acid*, IOSR-JAP 8(3), (2016), 68-73,
8. I. Gazdić, **A. Modrić-Šahbazović**, *Testing of Electrical Conductivity of Thin Films of Polyaniline Doped with Phosphoric Acid*, IJEMR 6, (2016), 65-68,
9. I. Gazdić, **A. Modrić-Šahbazović**, S. Sulejmanović, *Analysis of Specific Electric Conductivity of Thin Films of Polyaniline Doped with Sulfuric and Hydrochloric Acid*, TEM 5(1), (2016), 38-43,
10. I. Gazdić, **A. Modrić-Šahbazović**, S. Sulejmanović, *Specific electrical conductivity of thin films of polyaniline doped with sulfuric acid*, IJEMR 5, (2015), 147-151,
11. I. Gazdić, **A. Modrić-Šahbazović**, S. Avdić, S. Sulejmanović, *Reproducibility of Obtaining thin Films of Polyaniline by Direct Doping*, TEM 4(2), (2015), 130-136,
12. I. Gazdić, S. Avdić, S. Sulejmanović, S. Bikić, **A. Modrić-Šahbazović**, *Temperature Dependence of the Conductivity of Polyaniline Samples*, TMT 17(1), (2013), 77-80.

Autor je ili koautor saopštenja sa skupova međunarodnog značaja štampanih u izvodu:

1. **A. Modrić-Šahbazović**, M. Novaković, I. Gazdić, N. Bibić, Z. Rakočević, *Surface plasmon resonance of silver nanoparticles formed in monocrystalline silicon*, Physics Conference in Bosnia and Herzegovina, 25. - 26. October, 2018, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Book of abstracts, pp. 35. (oral presentation).
2. M. Novaković, **A. Modrić-Šahbazović**, E. Schmidt, I. Gazdić, V. Đokić, C. Ronning, N. Bibić, Z. Rakočević, *Formation of silver nanoparticles into silicon with mask-assisted ion implantation process*, 29 Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases (SPIG 2018), Aug. 28 - Sep. 1, 2018, Belgrade, Serbia, Book of abstracts, pp 13.
3. **A. Modrić-Šahbazović**, M. Novaković, I. Gazdić, N. Bibić, Z. Rakočević, *Silicon Nanostructuring by Ag Ions Implantation Through Polystyrene Nanomask*, Electron Microscopy of Nanostructures, (ELMINA 2018), 27. - 29. August, 2018, Belgrade, Serbia, Book of abstracts, pp. 81-83 (poster presentation).
4. **A. Modrić-Šahbazović**, M. Novaković, N. Bibić, Z. Rakočević, *Low energy Ag ion implantation in monocrystalline silicon*, 16. Young Research Conference, 6. - 8. December, 2017, Belgrade, Serbia, Book of abstracts, pp. 47 (oral presentation).
5. **A. Modrić-Šahbazović**, M. Novaković, I. Gazdić, V. Đokić, Z. Rakočević, *Formation of monolayer polystyrene nanospheres by using different deposition methods*, Rosov pinn 2017, 1. - 2. June, 2017., Belgrade, Serbia, Book of abstracts, pp. 82 (poster presentation).

Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora: Almedina Modrić-Šahbazović

Broj indeksa 8012/2015

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom:

Strukturna i optička svojstva plazmonske nanočestice srebra dobijenih
jonskim bombardovanjem monokristalnog silicijuma

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da disertacija u cjelini ni u djelovima nije bila predložena za sticanje druge diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio/la intelektualnu svojinu drugih lica.

U Beogradu, 20.03.2020.

Potpis autora



Izjava o istovjetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora: Almedina Modrić-Šahbazović

Broj indeksa: 8012/2015

Studijski program: doktorske akademske studije Fizičkog fakulteta

Naslov rada: Strukturna i optička svojstva plazmonske nanočestice srebra dobijenih jonskim bombardovanjem monokristalnog silicijuma

Mentor: Dr Mirjana Novaković, viši naučni saradnik, Institut za Nuklearne nauke VINČA, Univerzitet u Beogradu

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovjetna elektronskoj verziji koju sam predao/la radi pohranjivanja u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mjesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

U Beogradu, 20.03.2020.

Potpis autora



Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Strukturna i optička svojstva plazmonske nanočestice srebra dobijenih
jonskim bombardovanjem monokristalnog silicijuma

koja je moje autorsko djelo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo (CC BY)
2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade (CC BY-NC-ND)
4. Autorstvo – nekomercijalno – djeliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)
5. Autorstvo – bez prerade (CC BY-ND)
6. Autorstvo – djeliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci je sastavni dio ove izjave).

U Beogradu, 20.03.2020.

Potpis autora



1. **Autorstvo.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje djela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.

2. **Autorstvo - nekomercijalno.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje djela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu djela.

3. **Autorstvo - nekomercijalno - bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje djela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe djela u svom djelu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu djela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja djela.

4. **Autorstvo - nekomercijalno - djeliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje djela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu djela i prerada.

5. **Autorstvo - bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje djela, bez promjena, preoblikovanja ili upotrebe djela u svom djelu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu djela.

6. **Autorstvo - djeliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje djela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu djela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.