

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Mirjana M. Novaković

**NANOSTRUKTURNA
KARAKTERIZACIJA TANKIH SLOJEVA
CrN I Co NA PODLOZI OD SILICIJUMA,
MODIFIKOVANIH BOMBARDOVANJEM
JONIMA**

doktorska disertacija

Beograd, 2012

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Mirjana M. Novaković

**NANOSTRUCTURAL
CHARACTERIZATION OF CrN AND Co
THIN FILMS ON SILICON SUBSTRATE,
MODIFIED BY ION BOMBARDMENT**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2012

Komisija za ocjenu i odbranu doktorske disertacije:

MENTORI:

1. Dr Šćepan Miljanić, redovni profesor, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu
2. Dr Nataša Bibić, naučni savjetnik, Institut za nuklearne nauke VINČA, Univerzitet u Beogradu

ČLAN KOMISIJE:

3. Dr Nikola Cvjetičanin, vanredni profesor, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: _____, Beograd

Ova doktorska teza je urađena u Laboratoriji za atomsku fiziku Instituta za nuklearne nauke "Vinča" pod rukovodstvom dr Nataše Bibić. Istraživanja su započeta u okviru Projekta 141013 Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, a završetak je finansiran od strane Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije (Projekat III 45005). Jedan dio rezultata je realizovan u okviru bilateralnih projekata: Srbija–Njemačka ("Vinča"–Georg-August-Universität Göttingen) i Srbija–Francuska ("Vinča"–Université de Paris Sud).

Željela bih da se zahvalim svima koji su doprinijeli da ovaj rad dobije konačnu formu. Hvala dr Nataši Bibić na izboru teme i cjelokupnoj pomoći koju mi je pružila u toku izrade rada; dr Šćepanu Miljaniću što je prihvatio da bude mentor ove teze; dr Nikoli Cvjetićaninu na pregledu i ocjeni rada; dr Klaus Peter Lieb-u što je omogućio da dio eksperimenta bude odrađen na Fizičkom institutu II Univerziteta u Göttingen-u; dr Kun Zhang-u na pomoći oko eksperimentalnih mjerenja tokom mog boravka u Njemačkoj; dr Agnes Traverse na urađenoj IR analizi; Igoru Peterki na velikom angažovanju prilikom izvođenja eksperimenta na jonskom implanteru; dr Davoru Perušku na pomoći koju mi je pružio u toku procesa deponovanja uzoraka; dr Miodragu Mitriću na mjerenju difrakcionih spektara X-zračenja; mr Maji Popović i ostalim kolegicama i kolegama na podršci i pomoći u toku izrade ove teze i mojoj porodici koja je čitavo vrijeme bila uz mene.

M. N.

NANOSTRUKTURNA KARAKTERIZACIJA TANKIH SLOJEVA CrN I Co NA PODLOZI OD SILICIJUMA, MODIFIKOVANIH BOMBARDOVANJEM JONIMA

Rezime

Zbog činjenice da posjeduju svojstva koja se znatno razlikuju od komadnog materijala, tankoslojne strukture su našle primjenu u raznim oblastima savremenih nanotehnologija. U posljednjih nekoliko decenija posebna pažnja je posvećena istraživanjima na polju modifikacije tankih slojeva korišćenjem jonskih snopova. Među tehnikama se posebno istakla jonska implantacija, kao metoda koja omogućuje ugrađivanje atoma nečistoća u materijal u strogo kontrolisanim uslovima. Kao neravnotežna tehnika (nije kontrolisana zakonima difuzije), jonska implantacija omogućuje dobijanje novih materijala, koji se drugim postupcima ne mogu formirati.

Osnovni cilj ovog istraživanja je sticanje novih fundamentalnih znanja u oblasti modifikacije sistema tanak sloj/Si primjenom jonskog zračenja. Predstavljeni rad se sastoji iz dva dijela. U prvom dijelu eksperimenta su posmatrane promjene koje jonska implantacija indukuje unutar tankog sloja – ispitivan je efekat različitih jonskih vrsta na mikrostrukturu, optička i električna svojstva hrom-nitrida (CrN). Drugi dio eksperimenta se odnosi na ispitivanje promjena koje uslijed jonske implantacije nastaju na granici tanak sloj/podloga – proučavan je uticaj jonskog bombardovanja na proces atomskog transporta kod Co/Si sistema i mogućnost formiranja kobalt-silicida u toku procesa jonskog zračenja i/ili odgrijavanja uzoraka. Spektrometrija Rutherford-ovim povratnim rasijanjem (RBS) je iskorišćena za dobijanje dubinskih koncentracionih profila elemenata i određivanje stehiometrije slojeva. Za strukturnu analizu i identifikaciju prisutnih faza u uzorcima korišćena je difrakcija X-zračenja (XRD), transmisiona elektronska mikroskopija u kombinaciji sa elektronskom difrakcijom na odabranoj površini (TEM/SAD) i visoko-rezoluciona elektronska mikroskopija uz

analizu pomoću Fourier-ove transformacije (HRTEM/FFT). Optička svojstva modifikovanih CrN slojeva su određena korišćenjem infracrvene spektrofotometrije (IR), a električna otpornost je mjerena metodom "četiri tačke".

Tanki slojevi CrN (debljine ~280 nm) su deponovani metodom reaktivnog jonskog rasprašivanja na kristalnim silicijumskim pločicama, a zatim su implantirani sa 200 keV Ar⁺ i 80 keV V⁺ jonima. U slučaju Ar⁺ jona uzorci su implantirani u opsegu od 5×10¹⁵ – 20×10¹⁵ jona/cm², dok su joni V⁺ implantirani do doze 1×10¹⁷ i 2×10¹⁷ jona/cm². Energije su odabrane tako da se svi joni zaustave u sloju, da bi se izbjeglo atomsko miješanje i moguće reakcije na granici sloj / podloga. Pokazalo se da različite jonske vrste proizvode drugačije efekte u sloju, što se manifestovalo kako u mikrostrukturnim promjenama, tako i u promjenama optičkih i električnih svojstava ovog materijala. Nakon ozračivanja sa jonima Ar⁺ ne dolazi do značajnih promjena u sastavu sloja. Međutim, uočene su promjene u mikrostrukтури uzoraka. U zoni implantacije prvo dolazi do narušavanja, a sa povećanjem doze i do potpunog uništenja prvobitne stubičaste strukture sloja. Nakupljanje defekata unutar ove oblasti proizvodi oštećenja i unutrašnja naprezanja u sloju, što utiče na veličinu kristalnih zrna i na vrijednost konstante CrN rešetke. Za razliku od implantacije inertnog argona gdje dolazi samo do pojave jonskim zračenjem indukovano oštećenja, prisustvo vanadijuma, kao drugog prelaznog metala, dovodi do pojave hemijskih efekata u sloju. Uočeno je da u zoni sloja sa najvećom koncentracijom implantiranog vanadijuma dolazi do formiranja Cr_{0,9375}V_{0,0625}N jedinjenja. Formiranje nove metalne faze ima za posljedicu da deponovani CrN sloj sa metalno / poluprovodničkim svojstvima, nakon V⁺ implantacije pokazuje izraziti metalni karakter.

Dvoslojni sistemi Co(50 nm)/Si su pripremljeni u uslovima visokog vakuuma, korišćenjem metode deponovanja potpomognutog jonskim snopom. Korišćene su dvije vrste silicijumskih podloga: kristalne pločice orijentacije (100) i podloge sa površinom amorfizovanom bombardovanjem sa niskoenergetskim Ar⁺ jonima. Nakon deponovanja slojevi su implantirani sa 400 keV Xe⁺ jonima do doze 2×10¹⁵, 4×10¹⁵, 6×10¹⁵, 8×10¹⁵, 10×10¹⁵, 15×10¹⁵, 20×10¹⁵ i 30×10¹⁵ jona/cm². Energija je odabrana tako da efekti jonske implantacije budu najizraženiji na granici tanak sloj (Co)/podloga

(Si). Deponovani i odabrani implantirani slojevi (20×10^{15} Xe/cm²) su zatim odgrijavani u vakuumskoj peći na 200, 300, 400, 500, 600 i 700 °C, u trajanju od 2 h. Dobile vrijednosti brzine atomskog miješanja su pokazale da struktura podloge ima veliki uticaj na proces atomskog transporta indukovanoj jonskim bombardovanjem. Naime, u slučaju amorfizovane podloge brzina miješanja atoma Co i Si na Co/Si granici je skoro za red veličine manja nego u slučaju kristalnog Si. Pretpostavlja se da je ovo rezultat formiranja velike količine defekata, koji se u toku bombardovanja Ar⁺ jonima stvaraju u neposrednoj blizini površine Si podloge i predstavljaju barijeru za kretanje atoma sa jedne na drugu stranu međupovršine. Slaba pokretljivost ovih defekata onemogućuje i termički aktiviranu difuziju, pa se ni kod najviše temperature odgrijavanja ne uočava formiranje silicida. Kod ozračenih uzoraka, nezavisno od toga da li se radi o kristalnoj ili amorfizovanoj podlozi, uočeno je slično ponašanje: do temperature odgrijavanja od 400 °C slabo izražena difuzija potiče od efekata indukovanih jonskim zračenjem, a na temperaturama od 500–700 °C termalno miješanje postaje dominantan proces i postižu se uslovi za formiranje jedinjenja. Na temperaturi od 500 °C dominantna faza je CoSi, a na temperaturama ≥ 600 °C dolazi do formiranja čiste CoSi₂ faze.

| | |
|---------------------------|---|
| Ključne riječi: | jonska implantacija, tanki slojevi CrN, silicidi, IBM tehnika, TEM analiza, IR spektrofotometrija, XRD, RBS |
| Naučna oblast: | prirodno-matematička |
| Uža naučna oblast: | fizika |
| UDK | 539.1 |

NANOSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF CrN AND Co THIN FILMS ON SILICON SUBSTRATE, MODIFIED BY ION BOMBARDMENT

Abstract

Thin film structures own significantly different properties than the bulk material and consequently they found applications in various fields of modern nanotechnology. In the past few decades, special attention was paid to research in the field of ion beams modification of thin films. Among the techniques ion implantation is particularly emphasized, as a method that allows the incorporation of impurity atoms in the material with the possibility of precise control of process parameters. As non-equilibrium technique (not controlled by diffusion laws), ion implantation enables production of a new materials, that can not be produced with other conventional methods.

The main objective of this research was to gain new fundamental knowledge in the field of modification of thin film/Si systems induced by ion irradiation. The present work consists of two parts. In the first part of the experiment the changes induced by ion implantation inside of the thin layer were examined – effects of different ionic species on the microstructure, optical and electrical properties of chromium nitride (CrN) were investigated. The second part of the experiment refers to the examination of changes at the thin film/substrate interface due to ion implantation – the influence of ion bombardment on the ion beam mixing of Co/Si system was investigated as well as formation of cobalt-silicides during the process of ion irradiation and/or annealing of the samples. Rutherford backscattering spectrometry (RBS) was used to obtain concentration depth profiles of elements and to determine the stoichiometry of the layers. Structural and phase analyses of the systems were performed by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy combined with selected area diffraction (TEM/SAD) and high-resolution electron microscopy analysis together with

fast Fourier transformations (HRTEM/FFT). Optical properties of modified CrN layers were determined using infrared spectroscopy (IR) and electrical resistivity was measured using four point probe method.

CrN thin films (thickness of ~280 nm) were deposited by reactive sputtering on crystalline silicon substrates and then implanted with 200 keV Ar⁺ and 80 keV V⁺ ions. In the case of Ar⁺ ions the samples were implanted in the range of 5×10^{15} – 20×10^{15} ions/cm², while V⁺ ions were implanted to the fluence of 1×10^{17} and 2×10^{17} ions/cm². The energies were chosen in such a way that all ions are stopped inside the layer, to avoid any atomic mixing and possible reactions at the thin film/substrate interface. It turned out that different ionic species produces different effects in the layer, which is manifested in both the microstructural changes, as well as changes in optical and electrical properties of this material. After irradiation with Ar⁺ ions there are no significant changes in the composition of the layer. However, the changes were observed in the microstructure of the samples. In the implantation region the initial columnar structure of the layer firstly becomes broken and with increasing of ion fluence completely destroyed. The accumulation of defects within this area produces damage and the internal stresses in the layer, which affects the size of crystalline grains and the values of the CrN lattice constant. In contrast to the implantation of inert argon which produces only ion irradiation induced damage, the presence of vanadium, as the second transition metal, leads to the generation of chemical effects in the layer. It was observed that in the region of the layer with the highest concentration of implanted vanadium Cr_{0,9375}V_{0,0625}N compound was formed. Due to the formation of a new metallic phase, as deposited CrN layer with metal/semiconductor properties shows a purely metallic character after V⁺ implantation.

Co(50nm)/Si bilayers were prepared in high vacuum conditions, using ion beam assisted deposition technique. Two types of silicon substrates were used: crystalline (100) wafers and Si wafers pre-amorphized by low-energy Ar⁺ ion bombardment. After deposition the layers were implanted with 400 keV Xe⁺ ions to the fluence of 2×10^{15} , 4×10^{15} , 6×10^{15} , 8×10^{15} , 10×10^{15} , 15×10^{15} , 20×10^{15} and 30×10^{15} ions/cm². The energy was chosen so that the effects of ion implantation are most pronounced at the thin film

(Co)/substrate (Si) interface. Then, as deposited and selected implanted samples (20×10^{15} Xe/cm²) were annealed for 2 h in the vacuum furnace at 200, 300, 400, 500, 600 and 700 °C. The values of atomic mixing rates showed that the structure of the substrate has a strong influence on the process of atomic transport induced by ion bombardment. Namely, in the case of pre-amorphized substrate the mixing rate of Co and Si atoms at the Co/Si interface is almost for an order of magnitude lower in comparison with crystalline Si. It is assumed that this is the result of the formation of large amount of defects, created near the surface of Si substrate during the Ar⁺ ions bombardment, which presents a barrier for movement of atoms from one to the other side of the interface. Low mobility of these defects prevents also the thermally activated diffusion, so even at the highest annealing temperature the formation of silicides was not observed. For the irradiated samples, independently on whether it is crystalline or pre-amorphized substrate, it is observed similar behavior: up to annealing temperatures of 400 °C poorly pronounced diffusion comes from the effects induced by ion irradiation, and at temperatures of 500–700 °C thermal mixing becomes dominant process and conditions for the compound formation were fulfilled. At the temperature of 500 °C dominant phase is CoSi, and at temperatures ≥ 600 °C a pure phase CoSi₂ was formed.

Keywords: ion implantation, CrN thin films, silicides, IBM technique, TEM analysis, IR spectroscopy, XRD, RBS

Scientific field: natural sciences

Scientific discipline: physics

UDK 539.1

SIMBOLI I SKRAĆENICE

| | |
|-------|--|
| Å | angstrem (10^{-10} m) |
| a_0 | Bohr-ov radijus ($5,292 \times 10^{-11}$ m) |
| at. % | atomski procenat |
| BCA | aproksimacija dvočestičnih sudara |
| °C | stepen celzijus |
| cm | centimetar (10^{-2} m) |
| D | koeficijent difuzije |
| e | elementarno naelektrisanje ($1,602 \times 10^{-19}$ C) |
| E | energija |
| eV | elektronvolt ($1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19}$ J) |
| FFT | brza Fourier-ova transformacija |
| F_D | energija koju jon deponuje po jedinici pređenog puta |
| FWHM | širina linije na polovini maksimalnog intenziteta |
| fcc | površinski centrirana kubna rešetka |
| hcp | heksagonalna gusto pakovana rešetka |
| hkl | Miller-ovi indeksi |
| HRTEM | visokorezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija |
| IBAD | deponovanje potpomognuto jonskim snopom |
| IBM | atomsko miješanje indukovano jonskim bombardovanjem |
| IR | infracrvena (oblast zračenja, spektrofotometrija, itd) |

| | |
|--------------------|---|
| JCPDS | zajednički komitet za praškaste difrakcione standarde |
| K | kinematički faktor |
| keV | kiloelektronvolt (10^3 eV) |
| M | relativna atomska masa |
| mbar | milibar ($1 \text{ mbar} = 1 \times 10^2 \text{ Pa}$) |
| MD | molekulsko-dinamička (simulacija) |
| MeV | megaelektronvolt (10^6 eV) |
| N | atomska gustina materijala |
| nm | nanometar (10^{-9} m) |
| R | domet jona, reflektanca |
| RBS | spektrometrija Rutherford-ovim povratnim rasijanjem |
| RED | difuzija potpomognuta jonskim zračenjem |
| R_p | projektovani domet jona |
| SAD | elektronska difrakcija na odabranoj površini |
| SRIM | kompjuterski program za određivanje dometa jona u materiji |
| TEM | transmisiona elektronska mikroskopija |
| v | brzina |
| v_0 | Bohr-ova brzina |
| Z | atomski broj |
| WiNDF | kompjuterski program za simulaciju RBS spektara |
| XRD | difrakcija X-zračenja |
| ΔR_p | standardna devijacija projektovanog dometa jona |
| ϵ_0 | dielektrična propustljivost vakuuma ($8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$) |
| $\epsilon(\omega)$ | dielektrična funkcija |
| μm | mikrometar (10^{-6} m) |
| π | Ludolf-ov broj, pi ($\approx 3,14159\dots$) |
| ρ | specifična električna otpornost |
| $\sigma(\omega)$ | električna provodljivost |
| Φ | broj jona po jedinici površine, doza |
| \hbar | Dirack-ova konstanta, h sa crtom ($\hbar = h/2\pi = 6,582 \times 10^{-16} \text{ eV}\cdot\text{s}$) |
| msr | milisteradian (jedinica prostornog ugla, $1 \text{ msr} = 10^{-3} \text{ sr}$) |

SADRŽAJ

| | |
|---|------------|
| Rezime | i |
| Abstract | iv |
| Simboli i skraćenice | vii |
| 1 Uvod | 1 |
| 2 Interakcija čvrstog materijala sa ubrzanim jonima | 7 |
| 2.1 Energijski gubici | 8 |
| 2.1.1 Nuklearni energijski gubici | 10 |
| 2.1.2 Elektronski energijski gubici | 12 |
| 2.2 Domet jona | 14 |
| 2.3 Radijaciono oštećenje | 16 |
| 2.4 Kompjuterske simulacije usporavanja jona u čvrstom materijalu | 19 |
| 2.5 Atomsko miješanje izazvano jonskim bombardovanjem | 20 |
| 2.5.1 Balistički model | 23 |
| 2.5.2 Modeli "termičkih šiljaka" | 25 |

| | |
|---|-----------|
| 2.5.2.1 Model lokalnih "termičkih šiljaka" | 25 |
| 2.5.2.2 Model globalnih "termičkih šiljaka" | 26 |
| 2.5.3 Ostali efekti IBM-a | 28 |
| 2.5.3.1 Difuzija potpomognuta jonskim zračenjem | 28 |
| 2.5.3.2 Formiranje jedinjenja u toku procesa atomskog miješanja | 29 |
| 3 Cilj rada | 31 |
| 4 Eksperimentalne metode | 32 |
| 4.1 Priprema uzoraka | 32 |
| 4.1.1 Deponovanje tankih slojeva | 32 |
| 4.1.1.1 Reaktivno jonsko rasprašivanje | 33 |
| 4.1.1.2 Deponovanje potpomognuto jonskim snopom | 34 |
| 4.1.2 Modifikacija tankih slojeva metodom jonske implantacije | 36 |
| 4.1.3 Odgrijavanje uzoraka | 39 |
| 4.2 Metode analize uzoraka | 39 |
| 4.2.1 Spektrometrija Rutherford-ovim povratnim rasijanjem | 40 |
| 4.2.2 Difrakcija X-zračenja | 43 |
| 4.2.3 Transmisiona elektronska mikroskopija | 46 |
| 4.2.4 Infracrvena spektrofotometrija | 50 |
| 4.2.5 Metoda "četiri tačke" | 53 |
| 5 Rezultati i diskusija | 57 |
| 5.1 Mikrostrukturalna i optoelektrična svojstva tankih slojeva CrN: efekat implantacije 200 keV Ar ⁺ i 80 keV V ⁺ jona | 57 |
| 5.1.1 Mikrostrukturalna svojstva | 58 |
| 5.1.2 Električna i optička otpornost | 73 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.2 | Uticaj implantacije 400 keV Xe ⁺ jona na proces atomskog miješanja na granici Co (tanak sloj) / Si (podloga) sistema | 79 |
| 5.2.1 | Atomsko miješanje: efekat strukture površine Si podloge | 81 |
| 5.2.2 | Formiranje silicida u toku procesa jonskog zračenja i /ili odgrijavanja uzoraka | 94 |
| 6 | Zaključak | 105 |
| | Literatura | 109 |
| | Biografija | 115 |

1 UVOD

Primjena jonskih snopova u modifikaciji materijala i njihovoj analizi je posljednjih nekoliko decenija privukla veliko interesovanje, kako na naučnom tako i na tehnološkom nivou. Poznato je da bombardovanje ubrzanim jonima utiče na strukturalna, mehanička, hemijska, električna i optička svojstva čvrstih tijela. Proces koji vode do promjena nastalih uslijed ozračivanja materijala mogu se podijeliti u dvije kategorije:

- 1) modifikacija materijala zavisi od hemijske prirode atoma deponovanih procesom implantacije
- 2) jonski snop se ponaša kao pokretač procesa atomskog transporta, koji vodi do mikrostrukturnih promjena i/ili promjena sastava ozračenog materijala

Tehnološki potencijali jonske implantacije su odavno poznati. Naime, još prije 60 godina jonska implantacija je korišćena za uvođenje električno aktivnih dopanata u germanijum [1]. Danas, razvoj visoko-strujnih i visoko-naponskih implantera omogućuje ne samo precizno ubacivanje relativno malog broja atoma nečistoća, već i formiranje slojeva jedinjenja primjenom visokih doza implantacije. Pošto se pravim izborom jonskih vrsta u bilo kojoj matrici mogu formirati slojevi izolatorskog,

poluprovodničkog ili metalnog karaktera [2-6], široki spektar primjena ove metode se može naći u mikroelektronskoj tehnologiji. Formiranje nove faze uslijed jonske implantacije ne utiče samo na promjene električnih svojstava materijala, već može značajno poboljšati i mehanička svojstva ozračenih površina. Na primjer, implantacija azota u metale često dovodi do značajnog porasta tvrdoće površine, što se u mnogim slučajevima može pripisati formiranju odgovarajućih nitrida [7-9]. Implantacija hemijski aktivnih atoma može takođe biti upotrebljena za poboljšanje visokotemperaturne korozivne zaštite različitih tipova keramika. Tako je oksidacija Cr-implantiranog Si_3N_4 tokom odgrijavanja na vazduhu usporena formiranjem Cr_2O_3 sloja [10].

Pored ugrađivanja dodatnih atoma, jonska implantacija čvrstih materijala izaziva izmještanja i promjene položaja velikog broja atoma. Joni srednje mase i energije od nekoliko stotina keV pomjere par hiljada atoma iz njihovih ravnotežnih položaja. Ovako velika brzina izmještanja proizvodi ogroman broj defekata koji, čak i pri malim dozama zračenja, dovode do promjene mikrostrukture i ostalih svojstava ozračenih površina.

Veliki broj naučnih radova je posvećen ispitivanju promjena koje jonski snopovi indukuju u nitridima prelaznih metala. Zbog odličnih fizičkih svojstava, kao što su: velika tvrdoća, mehanička čvrstoća, otpornost na koroziju i habanje, mali koeficijent frikcije, kao i visokotemperaturna stabilnost [11,12], oni su postali vodeći materijali u mašinskoj industriji [13-16]. Uopšteno rečeno, svojstva ovih materijala zavise od mikrostrukture, tj. od veličine kristalnih zrna, preferencijalne orijentacije, kristalnih defekata, kao i od morfologije površine i međupovršine. Fizičkim i hemijskim procesima deponovanja moguće je dobiti stehiometrijske slojeve nitrida dobrog kvaliteta. Međutim, savremeni površinski tretmani uključuju korišćenje jonskih snopova u procesima kao što su jonska implantacija, ugrađivanje jona iz plazme ili deponovanje potpomognuto jonskim snopom. Pokazalo se da je jonska implantacija ovih materijala veoma pogodna tehnika u poboljšanju njihovih triboloških svojstava [17].

Među pomenutim nitridima hrom-nitrid (CrN) je značajan zbog velike tvrdoće, dobre otpornosti na koroziju i habanje, kao i visokotemperaturne otpornosti na oksidaciju

[18-20]. Grupa naučnika iz Taiwan-a je izvela niz eksperimenata u kojima su ispitivali tribološka svojstva i tvrdoću CrN slojeva. Koristili su jonske snopove V, C, Nb, Ti i kombinacije ovih jonskih vrsta [21-24]. Nađeno je da atomi V, Nb i Ti zamjenjuju Cr atome u CrN rešeci, pri čemu dolazi do formiranja novih faza. Ove faze utiču na porast tvrdoće i povećavaju otpornost CrN slojeva na proces habanja. U slučaju C-implantacije ugljenični atomi zamjenjuju N atome, obezbjeđujući formiranje niza jedinjenja: Cr₇C₃, Cr₃C₂, Cr₂₃C₆ i Cr₆C₃N. Vrijednosti tvrdoće slojeva zavise od broja ugrađenih ugljeničnih atoma. Pri dozama zračenja od 1×10^{17} jona/cm² površine postaju tvrđe uslijed formiranja pomenutih faza, a sa daljim porastom broja C atoma dolazi do karbonizacije (ugljenizacije) površine sloja, što dovodi do smanjenja tvrdoće CrN. Zavisnost od doze zračenja je uočena i kod otpornosti na koroziju CrN slojeva ozračenih sa Nb jonima. Pri dozi zračenja od 1×10^{17} jona/cm² u zoni implantacije dolazi do pojave amorfizacije i do formiranja CrNbN faze. Ovakva mikrostruktura čini sloj manje podložnim interakcijama sa okolinom. Sa povećanjem broja upadnih jona na 2×10^{17} jona/cm² nije moguće dalje povećati otpornost na koroziju zbog stvaranja velike gustine defekata. Slično ponašanje je A. Shokouhy-i sa saradnicima uočio u slučaju N-implantacije CrN slojeva [25].

Značajni su i efekti koje je D. Zanghi sa saradnicima [26] uočio kod ZrN sistema uslijed implantacije Co jonima. Nađeno je da je ZrN stabilan i da nakon implantacije nije došlo do amorfizacije sloja. Ugrađeni Co joni se nakupljaju i formiraju klastere. Ovo je objašnjeno činjenicom da je ZrN matrica veoma stabilna i da Co-N veza nije hemijski favorizovana. Slična istraživanja su vršena na AlN sistemu sa različitim jonskim vrstama (Ti, Co, Ni, Cu i Er) [27-28]. Rezultati su pokazali da je ključni faktor za ponašanje sistema toplota formiranja (ΔH_f) nitrida implantiranog jona. Kada je ΔH_f negativno kao u slučaju TiN ili ErN dolazi do formiranja nitrida na račun AlN, a u slučaju pozitivne ΔH_f formiraju se klasteri upadnih jona, čija srednja veličina i raspodjela zavise od uslova implantacije.

Jonskim bombardovanjem indukovano atomsko miješanje na granici tanak sloj/podloga je takođe jedan od efekata jonske implantacije. Miješanje atoma sloja i podloge se javlja kao rezultat deponovanja kinetičke energije jona u sudarima sa

atomima materijala. Ovaj efekat je otkriven 1973. godine od strane Lee-a i saradnika [29], koji su uočili miješanje na granici Pd/Si tokom P⁺ implantacije. Takođe, Weg sa saradnicima [30] je iste godine otkrio da Ar⁺-implantacija Pd sloja, deponovanog na Si podlozi, dovodi do formiranja paladijum-silicida. Ispostavilo se da su promjene sastava na A/B granici (gdje A i B označavaju različite materijale) kod atomskog miješanja indukovanoj jonskim bombardovanjem mnogo brže nego u slučaju implantacije A u B. Dok se kod klasične jonske implantacije u materijal dodaje samo jedan atom, bombardovanje međupovršine dvoslojnog sistema obično dovodi do miješanja nekoliko stotina atoma sloja i podloge.

Zbog tako velike efikasnosti atomsko miješanje je izazvalo veliko interesovanje, te su ispitivane mnoge dvoslojne i višeslojne strukture. Većina eksperimenata je izvedena na metal/Si tankoslojnim dvoslojnim sistemima u cilju dobijanja metal-silicida [31-33]. Mogućnost rasta silicida na poluprovodničkom materijalu u kontrolisanim uslovima postalo je od velikog interesa za elektronsku industriju (VLSI tehnologija – *very large scale integrated technology*). Tu je važna ne samo kontrola dimenzija slojeva, već i nisko-temperaturni uslovi rasta koji ograničavaju difuziju u toku proizvodnje integrisanih kola. Slojevi silicida pripremljeni korišćenjem tehnike atomskog miješanja indukovanoj jonskim snopom imaju manje hrapave površine i bolja električna svojstva u odnosu na slojeve dobijene procesom temperaturnog odgrijavanja [34]. Zbog toga je ova tehnika postala idealna za proizvodnju metal-silicida, pogotovo metastabilnih faza i homogenog miješanja na međupovršini. U posljednje vrijeme je više naučnih grupa radilo na ispitivanju međupovršinskih reakcija kod različitih metal/Si sistema, koristeći u istraživanjima uglavnom jonske snopove inertnih gasova [35-40].

S. Kumar sa saradnicima [41] je ispitivao mogućnost formiranja silicida u Au/Si sistemu na sobnoj temperaturi. Tanki slojevi su ozračivani sa 1 MeV Xe¹⁰⁺ jonima do doze zračenja $1 \times 10^{15} - 5 \times 10^{15}$ jona/cm². Nađeno je da oblast miješanja raste sa brojem implantiranih jona. Takođe, uočeno je da pri dozi zračenja od 5×10^{15} jona/cm² dolazi do formiranja kristalnih zrna zlato-silicida (Au₂Si, Au₃Si, Au₅Si i Au₅Si₂) veličine ~ 1 μm. Formiranje zlato-silicida je takođe uočeno od strane R. Khalfaoui-a i saradnika [42,43] koji su vršili istraživanja na istom sistemu korišćenjem snopova Ar⁺, Xe⁺ i Kr⁺ jona.

D. K. Sarkar sa saradnicima [44] je ispitivao brzinu miješanja i mogućnost formiranja silicidnih faza kod Ag/Si sistema. Slojevi su bombardovani sa 100 keV Ar⁺ jonima do doze zračenja 1×10^{16} jona/cm², pri različitim temperaturama ozračivanja. Nađeno je da sistem Ag/Si, čak i pri ozračivanju na visokim temperaturama, pokazuje mnogo manji stepen miješanja od Cu/Si i Au/Si sistema. Značajnije miješanje je uočeno tek na temperaturi od 400 °C, gdje dolazi do formiranja Ag₂Si i Ag₃Si faza srebro-silicida. Druga grupa naučnika [45] je koristila snop 400 keV Ar⁺ jona i doze zračenja do 10^{17} jona/cm². Rezultati su pokazali da se u oblasti niskih doza prenos atoma vrši kombinacijom sudarnih kaskada i "termičkih šiljaka". Suprotno tome, pri dozama većim od 5×10^{16} jona/cm² "termički šiljci" i difuzija potpomognuta jonskim zračenjem imaju glavnu ulogu u procesu miješanja. Ovo je ukazalo na činjenicu da kod Ag/Si sistema postoji zavisnost procesa miješanja od doze zračenja.

Grupa naučnika iz Göttingen-a je, zajedno sa saradnicima iz Beograda, izvela niz eksperimenata na Co/Si, Fe/Si, Ta/Si i Ni/Si sistemima, koristeći različite energije i vrste upadnih jona [46-50]. Debljina sloja koji nastaje procesom atomskog miješanja raste linearno sa dozom i karakteristična je za sve navedene sisteme. Brzine miješanja prevazilaze teorijska predviđanja dobijena balističkim modelom i daju dobro slaganje sa globalnim modelom "termičkih šiljaka" u slučaju teških jona i materijala velike atomske mase odnosno lokalnim modelom "termičkih šiljaka" za slučaj lakih jona (npr. Ar, Kr). Podešavanjem parametara procesa kao što su debljina sloja, energija i masa jona, doza zračenja i temperatura u toku procesa ozračivanja Fe/Si sistema nastaje specifični silicid FeSi₂. Ovaj silicid je interesantan jer predstavlja poluprovodničku fazu gvožđe-silicida. A. H. Hamdi i M. A. Nicolet [51] su istakli da Xe⁺-implantacijom indukovano miješanje kod Co/Si sistema dovodi do pojave slijedećeg faznog redoslijeda: Co → Co₂Si → CoSi → CoSi₂. Isti redoslijed faza se javlja tokom procesa odgrijavanja ovog sistema. Druga grupa naučnika [52] je ispitivala strukturna i električna svojstva Co/Si sistema primjenom snopa brzih jona (120 MeV Au jona). Uočeno je da se na granici Co/Si javlja intenzivno miješanje, koje pri malim dozama zračenja vodi do formiranja amorfne strukture. Ovakva struktura utiče na povećanje električne otpornosti materijala. Sa porastom doze implantiranih jona formiraju se kristali silicida i otpornost sistema se smanjuje.

Eksperimentalna istraživanja u ovom radu čine dvije cjeline. U prvom dijelu je ispitivan efekat implantacije različitih vrsta jona (inertnih Ar^+ i metalnih V^+ jona) na svojstva tankih slojeva CrN. Posmatrane su mikrostrukturne promjene unutar sloja, ali i optička i električna svojstva materijala. Drugi dio istraživanja se odnosi na ispitivanje jonskim snopom indukovano atomskog miješanja komponenata u dvoslojnom sistemu Co/Si. Takođe, deponovani slojevi i odabrani Xe^+ -implantirani uzorci su podvrgnuti termičkom tretmanu u cilju ispitivanja mogućnosti formiranja jedinjenja CoSi_2 .

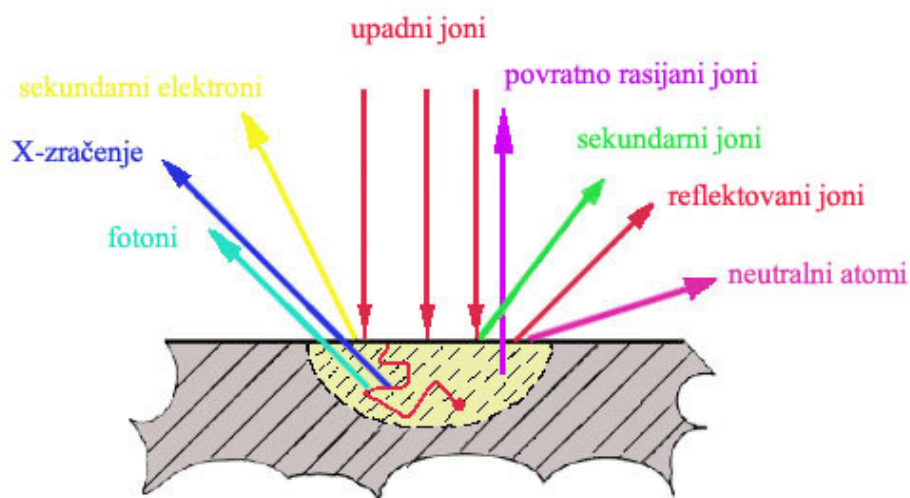
Rad je organizovan na slijedeći način. U **poglavlju 2** je data teorijska osnova jonske implantacije. Opisana je interakcija čvrstih materijala sa energetskim jonima i mehanizmi gubitka energije pri kretanju upadnog jona kroz uzorak. U **poglavlju 3** je predstavljen osnovni cilj ovih istraživanja. **Poglavlje 4** je posvećeno procedurama formiranja i modifikacije ispitivanih tankih slojeva, kao i metodama njihove karakterizacije. Rezultati dobijeni u okviru ovog istraživanja su prezentovani i diskutovani u **poglavlju 5**. Konačno, zaključni komentari su navedeni u **poglavlju 6**.

2 INTERAKCIJA ČVRSTOG MATERIJALA SA UBRZANIM JONIMA

U toku procesa bombardovanja čvrstih materijala ubrzanim jonima javljaju se različiti fenomeni (slika 2.1). 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.

Prisustvo stranih atoma, čak i u tragovima, ima veliki uticaj na široki spektar fizičkih svojstava čvrstog materijala. Tako su mehanička, električna, optička, magnetna i superprovodna svojstva nekada potpuno određena prisustvom takvih stranih atoma. Ovo omogućuje veliku rasprostranjenost jonske implantacije u oblasti modifikacije materijala.

Upotreba dobro definisanih snopova ubrzanih jona omogućuje ugrađivanje atoma bilo kog elementa u čvrsti materijal. Najčešće se koriste energije od nekoliko eV do nekoliko MeV. Nezavisno od termodinamičkih faktora, jonskom implantacijom je moguće postizanje koncentracija i raspodjela ubačenih atoma koje se drugim postupcima ne mogu dobiti. Na taj način se pruža mogućnost dobijanja novih materijala sa potencijal-



Slika 2.1. Osnovni procesi interakcije jona sa čvrstim materijalom.

nom primjenom u raznim oblastima industrije. Da bi se kontrolisala svojstva implantiranih slojeva moraju se razumijeti mehanizmi gubitka energije pri kretanju upadnog jona kroz čvrsti materijal. Ovo je važno ne samo zbog kontrolisanja raspodjele implantiranih jona po dubini materijala, već i zbog određivanja nastalog oštećenja kristalne strukture.

2.1 Energijski gubici

Gubitak energije ubrzanog jona (dE/dx) je određen interakcijama jona sa atomima i elektronima materijala. Najčešće korišćena teorija za opisivanje gubitaka energije jona pri prolasku kroz čvrsti materijal jeste teorija koju su razvili Lindhard, Scharff i Schiott (*LSS teorija*) [53,54].

Na osnovu ove teorije prenos energije sa upadne čestice na uzorak se vrši putem tri osnovna procesa, a to su:

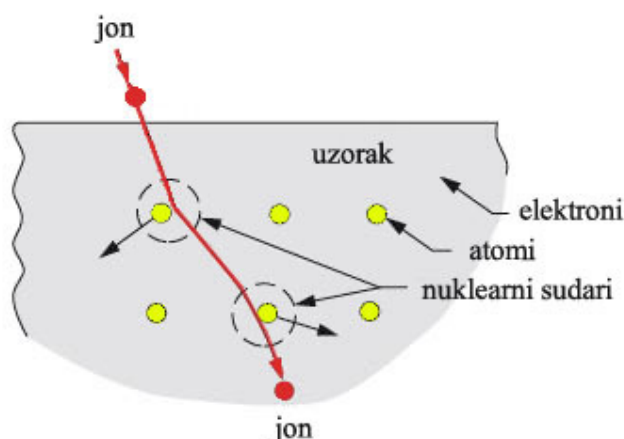
- 1) nuklearni sudari, gdje se u direktnim sudarima upadnog jona i zaklonjenih jezgara materijala dio energije sa jona prenosi na atom kao cjelinu
- 2) elektronski sudari, u kojima upadni jon ekscituje ili jonizuje elektrone vezane za atome materijala
- 3) energijski gubici uslijed razmjene naelektrisanja između jona i atoma materijala

Posljednji proces je relativistički efekat koji obično predstavlja svega nekoliko procenata od ukupnih gubitaka, pa se može zanemariti [54]. Tako se brzina gubitka energije jona može prikazati kao [53,54]:

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_n + \left(\frac{dE}{dx} \right)_e \quad (2.1)$$

gdje indeksi n i e označavaju nuklearne odnosno elektronske gubitke. Za većinu potreba ova podjela je pogodna i, iako ne sasvim tačna, predstavlja dobru aproksimaciju.

U toku nuklearnih sudara može doći do velikih gubitaka energije upadnog jona i do značajne promjene njegovog pravca kretanja (slika 2.2). Uslijed predaje velike količine energije dolazi do izmještanja atoma materijala iz njihovih ravnotežnih položaja, pa se ovaj proces smatra odgovornim za stvaranje oštećenja unutar materijala. Nasuprot tome, u elektronskim sudarima gubici energije po sudaru su mnogo manji, a promjena pravca kretanja jona i oštećenje rešetke zanemarljivi. 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.



Slika 2.2. Kretanje jona kroz uzorak – nakon sudara sa jezgrima materijala jon skreće sa prvobitnog pravca kretanja, a u elektronskim sudarima dolazi samo do gubitka energije.

2.1.1 Nuklearni energijski gubici

Pod nuklearnim gubicima se podrazumijevaju gubici energije u elastičnim sudarima upadnog jona sa jezgrima atoma bombardovanog materijala. Pretpostavka da su sudari elastični omogućuje nam da primjenom zakona o održanju energije i impulsa dobijemo izraz za energiju koju je atom uzorka primio u toku sudara. Nadalje, zahvaljujući činjenici da su energije koje se koriste u jonskoj implantaciji male za primjenu relativističkih mehanizama, ovaj tip sudara možemo posmatrati klasično. Tako se za energiju koju jon u toku sudara predaje jezgru atoma materijala dobija slijedeći izraz:

$$T = \frac{4 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot E_1 \cdot \sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right) \quad (2.2)$$

gdje je M_1 - masa upadne čestice, M_2 - masa atoma materijala, a E_1 i φ energija odnosno ugao rasijavanja upadnog jona. Iz prethodne jednačine se vidi da za slučaj istih masa,

jon u toku elastičnog sudara može izgubiti svu energiju, dok se kod velikih razlika u masama atomu materijala predaje samo dio energije.

Za izračunavanje nuklearnog energijskog gubitka neophodno je poznavanje oblika interakcionog potencijala između jezgra i upadnog jona. Na veoma malim rastojanjima interakcija odbijanja se može opisati Coulomb-ovim potencijalom. Međutim, na rastojanjima većim od Bohr-ovog radijusa elektroni zaklanjaju jezgra jedan od drugog, pa se potencijal odbijanja dobija množenjem Coulomb-ovog potencijala sa odgovarajućom funkcijom zaklanjanja [55]:

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \cdot \phi\left(\frac{r}{a}\right) \quad (2.3)$$

gdje je ϵ_0 - dielektrična propustljivost vakuuma, Z_1 - atomski broj upadnog jona, Z_2 - atomski broj bombardovanog uzorka, r - rastojanje između jona i atoma materijala, a - radijus zaklanjanja i $\phi(r/a)$ - zaklanjajuća funkcija. Postoji nekoliko jednostavnih matematičkih izraza za zaklanjajuću funkciju: Tomas-Fermi-jev, Bohr-ov, Lenz-Jensen-ov i Moliere-ov izraz [56]. Zavisnost različitih funkcija zaklanjanja od redukovano rastojanja (r/a) je data na slici 2.3. Puna linija na pomenutoj slici predstavlja "univerzalnu" funkciju zaklanjanja dobijenu kvantno-mehaničkim postupkom.

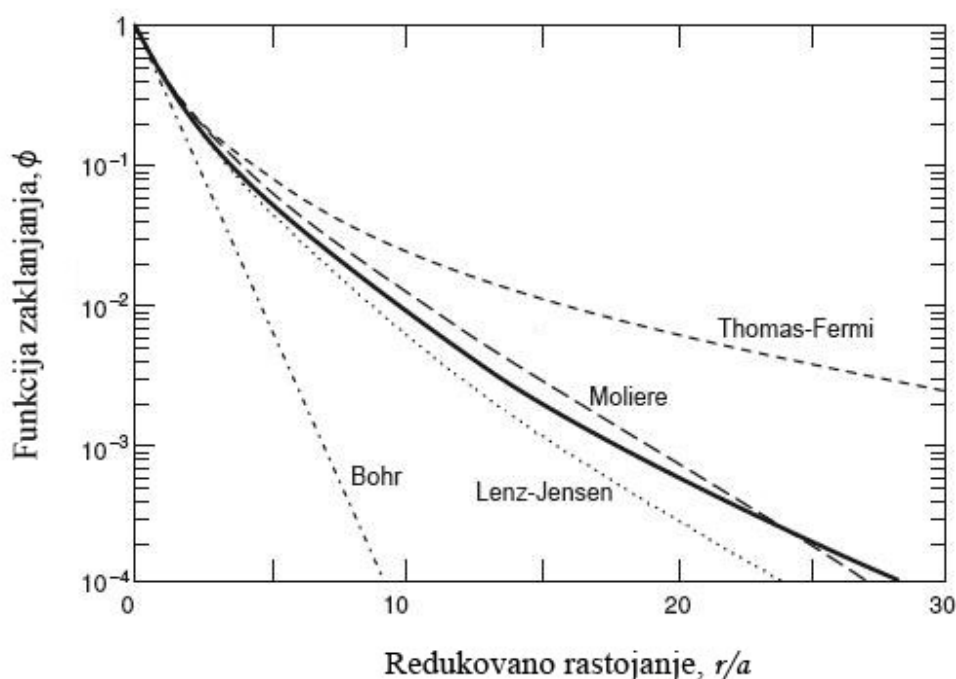
LSS teorija koristi zaklanjajuću funkciju koju su razvili Tomas i Fermi [55]:

$$\phi_{TF}\left(\frac{r}{a}\right) = 1 - \left(\frac{r}{a}\right) \cdot \left[\left(\frac{r}{a}\right)^2 + 3 \right]^{-1/2} \quad (2.4)$$

Tako se dobija da je nuklearni energijski gubitak jednak [53,54]:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = \sigma \cdot \frac{M_1 + M_2}{4\pi e^2 Z_1 Z_2 M_1} \quad (2.5)$$

gdje je σ - efikasni presjek za prenos energije sa upadne čestice na atom uzorka.



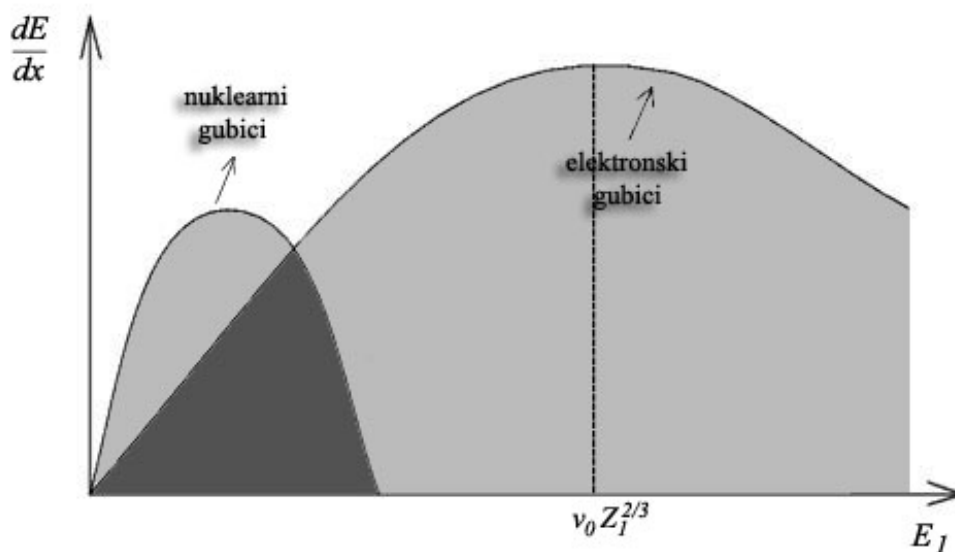
Slika 2.3. Zaklanjajuće funkcije dobijene klasičnim putem u poređenju sa kvantno-mehaničkom "univerzalnom" zaklanjajućom funkcijom (puna linija).

2.1.2 Elektronski energijski gubici

Pri prolasku ubrzanog jona kroz elektronski omotač atoma materijala dolazi do neelastičnih sudara jona sa elektronima. Iako sudari upadne čestice sa elektronima nemaju značajan uticaj na putanju jona, oni se ne mogu zanemariti kada se radi o energijskim gubicima. U toku ovih sudara elektroni dobijaju energiju dovoljnu za ekscitaciju ili jonizaciju. Rezultat svakog sudara je smanjenje energije upadnog jona. Pošto jon u bilo kom trenutku interaguje sa mnogo elektrona, ukupan efekat ovih sudara je kontinualno smanjenje njegove brzine do trenutka zaustavljanja.

Gubitak energije uslijed interakcije sa elektronima može se podijeliti u dvije oblasti, odvojene brzinom $v_0 Z_I^{2/3}$, gdje je v_0 Bohr-ova brzina. Kada je brzina upadnog jona (v_I)

manja od $v_0 Z_1^{2/3}$, elektronski energijski gubitak je približno proporcionalan sa v_1 (ili sa $E_1^{1/2}$). Za brzine $v_1 > v_0 Z_1^{2/3}$ elektronski energijski gubitak je proporcionalan sa $1/v_1^2$ (ili $1/E_1$). Šematski prikaz zavisnosti elektronskih gubitaka od energije upadne čestice je dat na slici 2.4.



Slika 2.4. Odnos elektronskog i nuklearnog energijskog gubitka i njihova zavisnost od energije upadne čestice. Maksimum nuklearnog gubitka se javlja na energijama od 10–100 keV, a elektronskog na energijama iz oblasti MeV.

LSS teorija pretpostavlja da su energijski gubici nastali uslijed interakcije jona sa elektronima materijala proporcionalni brzini upadne čestice, i daje slijedeći izraz za elektronske gubitke [53, 57]:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = f \cdot \frac{8\pi e^2 N a_0 Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \cdot \frac{v_1}{v_0} \quad (2.6)$$

gdje je a_0 - Bohr-ov radijus, N - broj atoma materijala po jedinici zapremine i f - numerički faktor.

2.2 Domet jona

U toku procesa jonskog bombardovanja unutar čvrstog materijala se dešavaju različiti mehanizmi koji umanjuju energiju jona i usporavaju ga. Ovi mehanizmi se, kao što je rečeno u prethodnom poglavlju, mogu podijeliti u dvije osnovne kategorije: nuklearne energijske gubitke i elektronske energijske gubitke. Tokom ovih sudara upadna čestica gubi energiju brzinom dE/dx koja se kreće od nekoliko eV/nm do 100 eV/nm, što zavisi od energije, mase i atomskog broja jona kao i od mase, atomskog broja i gustine bombardovanog materijala. Kada se energija jona smanji na oko 20 eV on postaje zarobljen kohezivnim silama materijala i prestaje da se kreće kroz uzorak.

Rastojanje koje je jon prešao od površine do tačke zaustavljanja naziva se *domet* (R). Domet je određen brzinom gubitka energije jona duž njegove putanje [54]:

$$R = \int_{E_1}^0 \frac{1}{dE/dx} dE \quad (2.7)$$

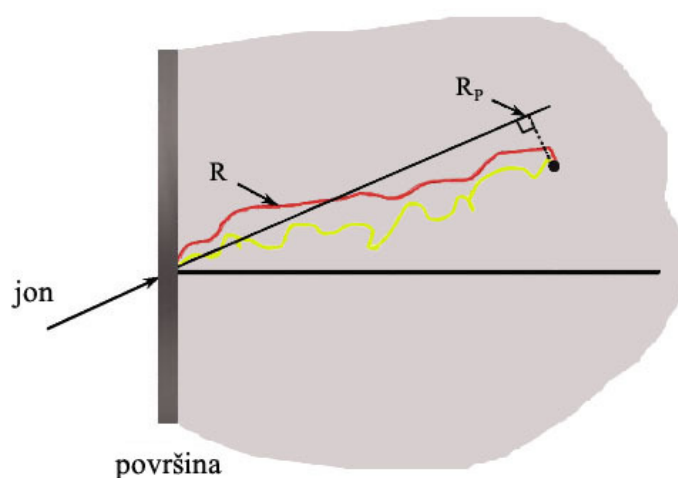
Vrijednosti dE/dx su date u tabelama [58,59] za različite energije i različite parove upadnih jona i atoma materijala.

Pri velikim energijama, kod kojih dominiraju gubici uslijed interakcije sa elektronima, jon neznatno skreće sa upadnog pravca. Međutim, pri kraju putanje elastični sudari sa jezgrima atoma materijala uzrokuju rasijavanje jona pod velikim uglovima. To znači da će putanja upadne čestice u početku biti skoro prava, dok će se pri kraju puta jon kretati cik-cak putanjom. Zbog toga će srednja dubina prodiranja, odnosno dubina prodiranja posmatrana u pravcu kretanja upadnog jona, biti znatno manja od ukupne dužine pređenog puta (slika 2.5). Srednja dubina prodiranja se naziva *projektovani domet* (R_p), i on predstavlja mnogo važniji parametar od ukupnog dometa.

Za oblast energija u kojoj dominiraju nuklearni gubici energije LSS teorija daje približnu vezu između ukupnog i projektovanog dometa [54]:

$$\frac{R}{R_p} \approx 1 + \frac{M_2}{3M_1} \quad (2.8)$$

Ukoliko se izuzme efekat orijentacije kristalne rešetke, osnovne veličine od kojih zavisi brzina kojom jon gubi energiju su početna energija jona, atomski broj jona i atomski broj bombardovanog materijala. Kada jon prolazi kroz uzorak on doživljava veliki broj sudara sa atomima i elektronima. Rastojanje koje pređe između dva sudara, kao i ener-



Slika 2.5. Šematski prikaz putanje jona kroz uzorak: domet jona (R) i projektovani domet (R_p).

gija koju izgubi po sudaru, su slučajni procesi. To znači da joni iste mase i upadne energije neće imati isti domet, već će postojati široka raspodjela dubina do kojih joni prodiru u uzorak. Ova raspodjela dometa se naziva standardna devijacija projektovanog dometa (ΔR_p). U amornim i polikristalnim materijalima raspodjela projektovanog dometa je približno Gauss-ovska [53]. Ako su svi joni obuhvaćeni Gauss-ovom krivom, može se približno izračunati koncentracija implantiranih jona na dubini R_p [54]:

$$N_p \approx \frac{\Phi}{2,5 \Delta R_p} \quad (2.9)$$

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

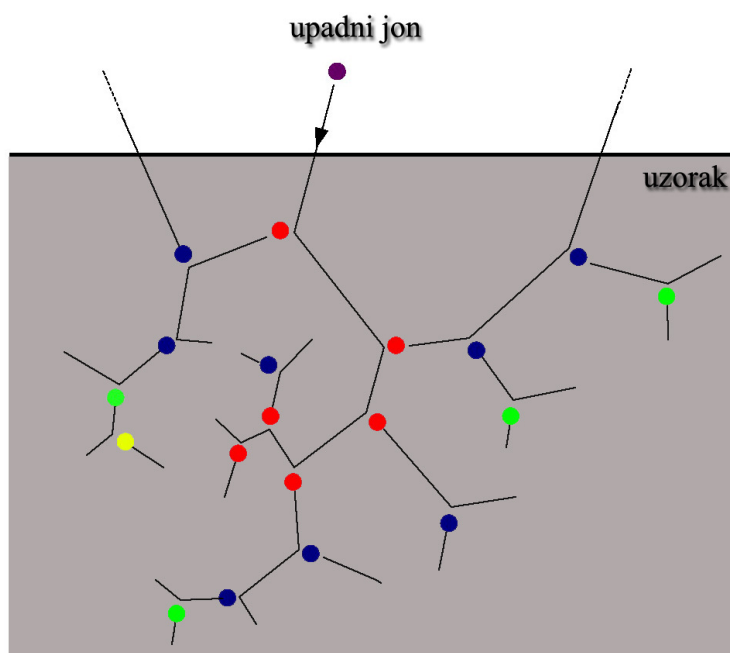
U slučaju monokristalnih materijala, prilikom implantacije može doći do tzv. efekta kanalisanja [60-62]. Ovaj efekat se sastoji u tome da jon, koji je upao u kanale između kristalnih ravni, gubi energiju uglavnom u interakciji sa elektronima. Takav jon će duž čitave svoje putanje samo neznatno skretati sa prvobitnog pravca kretanja, i prodreti 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 na površinu uzorka.

2.3 Radijaciono oštećenje

Energija koju jonski snop deponuje (predaje) atomima bombardovanog materijala dovodi do promjena i narušavanja strukture. Promjene strukturnih svojstava indukovanih jonskim snopom nazivaju se *radijaciono oštećenje*.

Ukoliko atom materijala u sudaru sa upadnim jonom dobije dovoljno energije da prevaziđe potencijal kojim je vezan na određenoj lokaciji u rešeci on će napustiti svoj prvobitni položaj i slobodno se kretati kroz rešetku. Ovaj fenomen se naziva *atomska pomjeranje*. Minimalna energija potrebna za pomjeranje atoma se naziva *energija pomjeranja* (E_d) i iznosi 20-30 eV [54]. Ako se u toku sudara atomu materijala preda energija koja je manja od E_d pogođeni atom će pretrpjeti vibracije velike amplitude bez napuštanja svog položaja. Vibraciona energija pogođenog atoma se brzo prenosi na najbliže susjede i predstavlja lokalizovani toplotni izvor.

Kada primarno uzmakli (pomjereni) atom u sudaru dobije mnogo veću energiju od E_d on se može sudarati sa drugim atomima i izazvati njihovo izmještanje iz ravnotežnog položaja. Pomjeranje drugih atoma (sekundarnih, tercijarnih, kvartarnih, itd) predstavlja neku vrstu kaskadnog procesa i naziva se (*linearna sudarna kaskada* (slika 2.6).



Slika 2.6. Šematski prikaz sudarne kaskade: ● upadna čestica, ● primarno uzmakli atom, ● sekundarno uzmakli atom, ● tercijarno uzmakli atom i ● kvartarno uzmakli atom.

Broj i raspodjela pomjerenih atoma uzorka određuje se korišćenjem modela koji su razvili Kinchin i Pease [63]. U ovom modelu se pretpostavlja da kaskada nastaje kao posljedica elastičnih sudara dva tijela, da je uzorak amorfan i da do pomjeranja atoma iz čvorova rešetke dolazi samo 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 [54,63]:

$$C_d = F \cdot t \cdot \frac{\pi M_1 Z_1^2 Z_2^2 e^4}{2 M_2 E_1 E_d} \cdot \log \left[\frac{4 M_1 M_2 E_1}{(M_1 + M_2)^2 E_d} \right] \quad (2.10)$$

gdje je F - fluks upadnih jona, a t - vrijeme trajanja implantacije. Za teže jone, izraz za ukupan broj pomjerenih atoma je dat kao [54,63]:

$$C_d = F \cdot t \cdot \frac{\pi^2 (0,885)^2 M_1 e (Z_1 Z_2)^{7/6}}{4(M_1 + M_2) (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}) E_d} \quad (2.11)$$

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

U slučaju bombardovanja materijala velike atomske mase sa teškim energetskim jonima može doći do formiranja kaskada velike prostorne gustine, koje se nazivaju "termički šiljci". Za ove oblasti je karakteristično da se svi atomi nalaze u stanju kretanja i da imaju približno iste brzine. Istovremeni sudari velikog broja atoma unutar "termičkog šiljka" dovode do razvoja visokih temperatura koje prevazilaze tačku topljenja materijala.

Iz prethodnog teksta se jasno vidi da u toku bombardovanja, unutar materijala dolazi do izmještanja velikog broja atoma rešetke. Izmješteni atom ostavlja za sobom vakanciju i zauzima intersticijski ili supstitucijski položaj. Pored toga, implantirani jon će se zaustaviti na intersticijskom položaju ili će zauzeti vakantno mjesto i postati supstitucijska nečistoća.

Dakle, u toku jonske implantacije u čvrstom materijalu se formiraju tri vrste defekata: vakancije, intersticijske nečistoće i supstitucijske nečistoće. U slučaju male doze implantacije koncentracija defekata je mala i dominiraju jednostavni defekti (kao što su vakancije i intersticijski atomi). Sa povećanjem jonske doze raste i koncentracija defekata i defekti postaju složeniji. Pojedinačne vakancije se mogu kombinovati i formirati dvostruke, trostruke i višestruke vakancije. Na sličan način, intersticijski atomi se mogu kombinovati u složenije oblike. Konačno, kada je doza implantacije velika dolazi do preklapanja defekata i do potpunog narušavanja uređenosti rešetke. Na taj način implantirana oblast postaje potpuno neuređena (amorfna).

2.4 Kompjuterske simulacije usporavanja jona u čvrstom materijalu

Kompjuterske metode za simulaciju kretanja jona kroz materiju su se razvijale još od 60-ih godina prošlog vijeka i danas predstavljaju dominantan način tretiranja ovog problema. Osnovna ideja ovih metoda jeste da se prati kretanje jona kroz uzorak simulirajući sudare sa jezgrima materijala. Sudari sa elektronima se obično posmatraju kao sila trenja koja usporava jon.

Konvencionalne metode za proračun dometa jona se baziraju na aproksimaciji binarnih sudara (*BCA – Binary Collision Approximation*) [64], odnosno kretanje jona posmatraju kao niz individualnih sudara jona i izmještenih atoma sa stacionarnim atomima materijala. Najpoznatiji BCA program je SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*), u njegovim različitim verzijama [65]. 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 uzorak. Na taj način se dobija fizička slika procesa sudarne kaskade.

Iako BCA metode dobro opisuju mnoge fizičke procese, one ne daju realnu sliku usporavanja energetskog jona. Najveći nedostatak potiče od pretpostavke da su sudari dvočestični, što onemogućuje da se uzmu u obzir višestruke interakcije. Pored toga, kod većine ovih programa uzorak se posmatra kao amorfan materijal, pa se zanemaruje potencijalni doprinos kanalsanja i drugih fenomena koji zavise od kristalne orijentacije. Bolji opis kretanja jona kroz čvrsti materijal omogućuje molekulsko-dinamička (*MD – Molecular Dynamics*) simulacija [66,67]. Ona prati prostornu i vremensku evoluciju atoma u sudarnoj kaskadi i interakciju upadnog jona sa materijalom dijeli na tri faze: sudarnu fazu, fazu "termičkog šiljka" i relaksacionu fazu [68-70]. Sudarna faza traje oko $10^{-13} - 10^{-12}$ s. Započinje sudarom upadnog jona i atoma materijala i traje sve dok uzmakli atomi imaju energiju veću od E_d . Kod sudarnih kaskada velike gustine

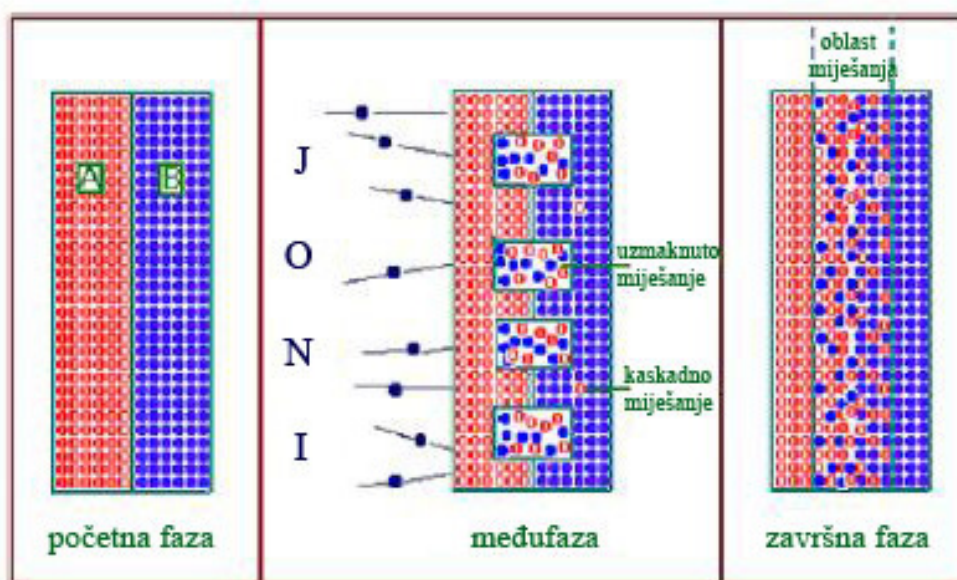
deponuje se energija dovoljna da temperatura na tim mjestima prevaziđe tačku topljenja materijala. Zapremina materijala u zoni povišene temperature se naziva "termički šiljak". Za fazu "termičkog šiljka", koja traje oko 10^{-11} s, karakteristično je da se većina atoma nalazi u stanju privremenog kretanja. U zadnjoj fazi sudarnog procesa dolazi do kretanja nastalih defekata i njihove moguće rekombinacije.

2.5 Atomsko miješanje izazvano jonskim bombardovanjem

Fenomen *atomske miješanja indukovane jonskim bombardovanjem (IBM – Ion Beam Mixing)* nastaje na granici koja razdvaja dva različita materijala [29,30]. Ovaj proces je prvi put uočen na sistemu tanak sloj Pd/Si od strane Lee-a i saradnika [29].

Šematski prikaz IBM-a je dat na slici 2.7. Prije početka bombardovanja sistem se sastoji od dva različita materijala sa dobro definisanom granicom razdvajanja (početna faza). Na početku procesa bombardovanja, kada su putanje jona međusobno potpuno razdvojene, svaki upadni jon oko svoje putanje razvija sudarnu kaskadu. U kratkom vremenskom periodu, u okviru svake kaskade, dolazi do izmještanja atoma i do miješanja materijala *A* i materijala *B*. U ovoj fazi proces miješanja se može posmatrati kao skup velikog broja lokalizovanih zapremina miješanja u oblasti u blizini međupovršine (međufaza). Sa povećanjem broja upadnih jona dolazi do širenja lokalizovanih zapremina i do njihovog preklapanja. Za veće doze zračenja na granici dva materijala se formira kontinualni sloj miješanja (završna faza).

Veliko interesovanje za IBM-om se javilo zbog činjenice da je ova tehnika mnogo efikasnija u odnosu na klasičnu jonsku implantaciju. Ovo se jasno vidi iz eksperimenta koji su izveli Mayer i saradnici [62]. Sistem koji se sastojao od tankog sloja platine deponovanog na silicijumskoj podlozi je bombardovan jonima ksenona, energije 300 keV, do doze 1×10^{15} jona/cm². Tom prilikom se na Pt/Si granici formirao sloj platina-



Slika 2.7. Atomsko miješanje na granici dva različita materijala.

-silicida debljine 20 nm. Formiranje tog sloja je posljedica velikog broja uzmaklih atoma Pt i Si uslijed prodiranja Xe^+ jona. S druge strane, oni su pokazali da je za formiranje istog sloja silicida, direktnom implantacijom Pt^+ jona u silicijum, neophodna doza od 10^{17} jona/cm².

IBM tehnika koristi kinetičku energiju snopa jona za atomsko miješanje materijala sloja sa materijalom podloge. Efikasnost atomskog miješanja ($\Delta\sigma^2$) zavisi od ukupne energije koja je deponovana na granici dva materijala. To znači da će miješanje dva materijala biti efikasnije za slučaj većih nuklearnih energijskih gubitaka (odnosno veće mase upadnog jona), ali i da će rasti sa brojem jona koji su prošli kroz međupovršinu, tj. sa dozom zračenja (Φ). Nezavisno od vrste upadnih jona, opšti izraz za količinu atomskog miješanja je jednak:

$$\Delta\sigma^2 = k \cdot \Phi \quad (2.12)$$

gdje je k -brzina miješanja. Broj implantiranih jona raste sa vremenom, pa zavisnost količine miješanja od doze ukazuje na zavisnost od vremena trajanja procesa miješanja. Slična proporcionalnost se dobija u slučaju termalnog odgrijavanja datog sistema:

$$\Delta\sigma^2 = 2 \cdot D \cdot t \quad (2.13)$$

gdje je D - koeficijent difuzije, a t - vrijeme trajanja difuzije. Ovo nas vodi do uopštenog zaključka da atomsko miješanje indukovano jonskim bombardovanjem ima karakteristike slične procesu difuzije. Koeficijent difuzije je dat slijedećom relacijom:

$$D = \frac{v \lambda^2}{6} \quad (2.14)$$

gdje je v - srednja brzina pomjeranja atoma, a λ^2 - srednje kvadratno rastojanje termalno aktiviranog atomskog skoka. Poredeći jednačine (2.12) i (2.13) i zamjenjujući v sa brojem izmještenih atoma po jedinici doze (n_r/N), gdje je n_r - broj izmještenih atoma po upadnom jonu i jedinici dužine puta jona, a N - atomska gustina materijala, dobija se relacija za brzinu atomskog miješanja:

$$k = \frac{\Delta\sigma^2}{\Phi} = \frac{n_r \lambda^2}{3 N} \quad (2.15)$$

Da bi se objasnio proces atomskog miješanja potrebno je naći pogodne izraze za n_r i λ^2 koji će uspješno opisati dobijene eksperimentalne rezultate. Osnovni teorijski modeli koji se koriste za objašnjenje IBM procesa su:

- 1) balistički model
- 2) model lokalnih "termičkih šiljaka"
- 3) model globalnih "termičkih šiljaka"

Pored osnovnih veličina od kojih zavisi interakcija upadni jon-čvrsti materijal, na efekat IBM-a utiču i spoljni parametri, kao što je temperatura uzorka tokom ozračivanja. Na niskim temperaturama količina miješanja je relativno nezavisna od temperature uzorka – ovaj temperaturni interval se naziva temperaturno-nezavisan režim miješanja. Iznad određene (prelazne) temperature brzina miješanja veoma brzo raste sa

temperaturom i ova oblast predstavlja temperaturno-zavisan režim [71]. Navedeni modeli opisuju IBM proces u temperaturno-nezavisnom režimu. O atomskom miješanju u temperaturno-zavisnom režimu će biti riječi u podpoglavlju 2.5.3.

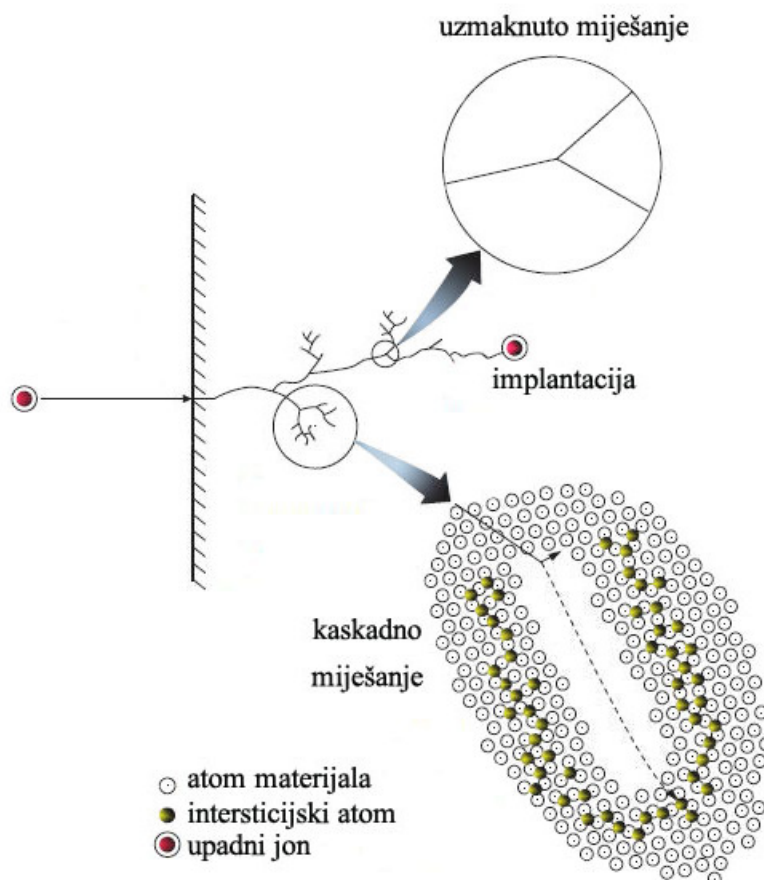
2.5.1 Balistički model

Balistički model atomskog miješanja predstavlja najjednostavniji model kod koga se brzina atomskog miješanja izvodi uzimajući u obzir samo nezavisne dvoatomske sudare [72]. Po ovom modelu, procesu miješanja doprinose sudari upadne čestice sa atomima materijala i sudari uzmaklih atoma sa susjednim atomima u toku sudarne kaskade.

Kada ubrzana čestica pogodi atom materijala u blizini granice sloj/podloga dio kinetičke energije upadnog jona se prenosi na pogođeni atom. U slučaju visoko-energetskog sudara pogođeni atom će uzmaknuti daleko od svog ravnotežnog položaja. Ovaj proces, koji se naziva *uzmaknuta implantacija* ili *uzmaknuto miješanje*, predstavlja najjednostavniji oblik balističkog miješanja (slika 2.8). Da bi miješanje uslijed ovog procesa bilo efikasno, uzmak pogođenog atoma bi trebao biti maksimalno moguć, a to se dešava u slučaju čeonog sudara. Vjerovatnoća za čeonu sudar je vrlo mala i znatno je veći broj tzv. "mekih" sudara (sudara koji se dešavaju pod nekim uglom), kod kojih se uzmak ne poklapa sa pravcem upadnog jona. To znači da će broj atoma materijala koji doprinose atomskom miješanju, a koji su nastali mehanizmom uzmaknute implantacije, biti mali.

Značajno veći doprinos procesu miješanja daju sudari primarno uzmaklih atoma sa susjednim atomima, izazivajući nastanak sudarne kaskade. Za razliku od uzmaknutog miješanja, gdje jedan atom prima veliki dio kinetičke energije za jedan pomjeraj, atomi u sudarnoj kaskadi trpe višestruke nekorelisane niskoenergijske pomjeraje. Ovakvo atomsko miješanje se zove *kaskadno miješanje*.

Balistički model, razvijen od strane Sigmund-a i Gras-Marti-ja [72], pretpostavlja da



Slika 2.8. Balističke interakcije energetskog jona sa čvrstim materijalom.

brzina miješanja zavisi od energije koju jon deponuje po jedinici pređenog puta (F_D), ali je nezavisna od fizičkih i hemijskih svojstava bombardovanog materijala. Izraz za brzinu miješanja je dat kao [72,73]:

$$k_{bal} = \frac{1}{3} \cdot \Gamma_0 \cdot K \cdot \frac{F_D R_d^2}{N E_d} \quad (2.16)$$

gdje je Γ_0 -konstanta koja iznosi 0,608, K -kinematički faktor jednak $[4M_1M_2 / (M_1+M_2)^2]^{1/2}$, N -atomska gustina materijala, a R_d -minimalno rastojanje potrebno za nastanak stabilnog para vakancija-intersticijal (~ 1 nm).

Rezultati eksperimentalnih ispitivanja su pokazali da se za mnoge sisteme primjenom balističkog modela ne dobijaju zadovoljavajuća slaganja [74]. To je bio razlog razvijanja drugih modela.

2.5.2 Modeli "termičkih šiljaka"

U većini IBM eksperimenata izvedenih na metalnim dvoslojnim sistemima utvrđeno je da brzina atomskog miješanja prevazilazi vrijednosti predviđene balističkim modelom za faktor 10 i više [74-76]. Pored toga, primjećeno je da termodinamički efekti i hemijska svojstva uzorka, kao što su entalpija miješanja i kohezivna energija, jako utiču na efekat IBM-a. Ovakvi rezultati se nisu mogli razumijeti uzimajući u obzir čisto balističke procese miješanja i došlo se do zaključka da kod ovakvih sistema miješanje nije rezultat samo dvočestičnih sudara, već "kolektivne" pobuđenosti atoma unutar kaskadne zapremine u toku faze "termičkog šiljaka". Bez obzira na kratko vrijeme života ove faze, znatan broj pomjeranja atoma može biti indukovano difuzionim procesima unutar "termičkih šiljaka", kao posljedica visokih temperatura koje se javljaju u ovoj fazi. Nadalje, gradijent hemijskog potencijala na granici dva sloja postaje tada aktivan, te dolazi do hemijski aktivirane difuzije atoma unutar zapremine "šiljaka".

Postoje dva modela "termičkih šiljaka". Oba modela pretpostavljaju da hemijska svojstva materijala jako utiču na efekat IBM-a.

2.5.2.1 Model lokalnih "termičkih šiljaka"

Model lokalnih "termičkih šiljaka" su razvili Børgeesen i njegovi saradnici da bi objasnili linearnu zavisnost brzine atomskog miješanja od gustine deponovane energije, koja se javlja kod metalnih sistema srednjih vrijednosti atomskog broja [77,78]. Ovaj model je zasnovan na pretpostavci da u sistemu A/B na granici dolazi do formiranja

prostorno odvojenih (lokalnih) sfernih "šiljaka". Brzina miješanja je jednaka:

$$k_{ls} = k_1 \cdot \frac{Z_2^{1,5}}{N^{4/3} \Delta H_{koh}^{5/3}} \cdot \left(1 + \frac{5}{6} \cdot k_2 \cdot \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{koh}} \right) \cdot F_D \quad (2.17)$$

gdje su k_1 i k_2 konstante koje ne zavise od vrste materijala. Ovim je pokazano da linearna zavisnost $\Delta\sigma^2/\Phi \approx F_D$ ne ukazuje samo na balistički proces transporta materije. Glavna razlika između balističkog i ovog modela je što model lokalnih "šiljaka" zavisi od hemijske prirode materijala A i B , tj. od entalpije miješanja (ΔH_m) i kohezivne energije elemenata na međupovršini (ΔH_{koh}), kao i od atomskog broja materijala (Z_2). Kod sistema sa negativnim vrijednostima ΔH_m termodinamički je favorizovan proces miješanja, jer je sistem $A-B$ stabilniji od sistema $A-A$ odnosno $B-B$. Brzina miješanja će zavisiti od hemijskih efekata koji postaju značajniji od balističkih procesa. Za slučaj sistema sa pozitivnom ΔH_m jonsko bombardovanje može izazvati miješanje samo na dovoljno niskim temperaturama, gdje dominiraju sudarni procesi. Sa povećanjem temperature sistem se vraća u prvobitno stanje, tj. dolazi do procesa anti-miješanja indukovanog termodinamičkim efektima. Takođe, proces miješanja će biti otežan kod materijala sa većom ΔH_{koh} . Kohezivna energija je povezana sa energijom aktivacije za difuziju, pa će materijali sa visokom vrijednošću ΔH_{koh} imati veću barijeru za atomsko miješanje u odnosu na one sa manjom ΔH_{koh} . Pored toga, materijali sa visokom kohezivnom energijom uglavnom imaju visoku tačku topljenja, što uzrokuje kraće vrijeme trajanja faze "termičkog šiljka". Zbog toga će kod materijala sa niskom kohezivnom energijom povećana atomska difuzija trajati duže vrijeme i proces atomskog miješanja će biti izraženiji.

2.5.2.2 Model globalnih "termičkih šiljaka"

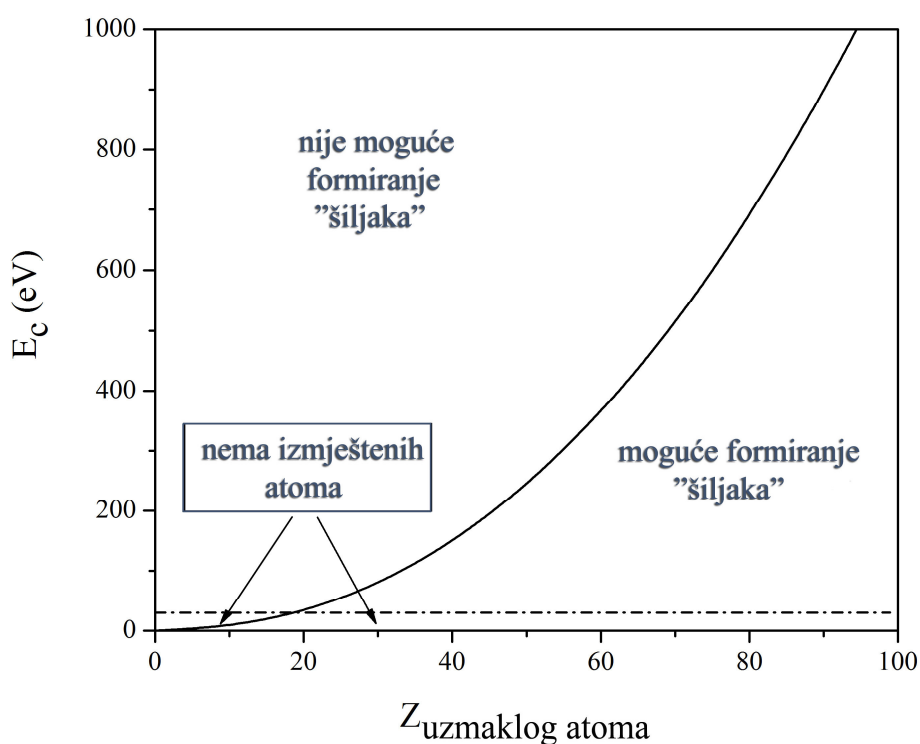
Kada dolazi do preklapanja lokalnih "termičkih šiljaka" formiraju se globalni "termički šiljci". Model globalnih "termičkih šiljaka" je fenomenološki model koji je razvio Cheng, a zasnovan je na pretpostavci da se pri kretanju jona kroz materijal oko njegove

putanje formira cilindrični "termički šiljak" [79,80]. Brzina miješanja zavisi od entalpije miješanja (ΔH_m), kohezivne energije elemenata na međupovršini (ΔH_{koh}) i kvadrata gustine deponovane energije (F_D^2):

$$k_{g\check{s}} = k_1' \cdot N^{-5/3} \cdot \left(\frac{F_D}{\Delta H_{koh}} \right)^2 \cdot \left(1 + \frac{k_2' \Delta H_m}{\Delta H_{koh}} \right) \quad (2.18)$$

U prethodnoj jednačini k_1' i k_2' su konstante čije su vrijednosti jednake 0,0035 nm odnosno 27,4.

Uočeno je da kod nekih sistema dolazi do odstupanja od brzine miješanja predviđene jednačinama (2.17) i (2.18). Objašnjenje za ovakvo ponašanje jeste da kod ovih sistema ne dolazi do formiranja "šiljaka". Cheng je pronašao kriterijum za nastanak "šiljaka" polazeći od pretpostavke da oni mogu nastati samo unutar prostorno popunjenih kaska-



Slika 2.9. Zavisnost kritične energije formiranja "šiljka" od atomskog broja materijala. Isprekidana linija se odnosi na energiju pomjeranja E_d .

da [79]. Po ovom kriterijumu do formiranja "šiljka" može doći samo ako je energija uzmaklih atoma materijala ($E_{uz. atoma}$) manja od kritične kinetičke energije:

$$E_C = 3,923 \cdot 10^{-2} \cdot Z_2^{2,23} \quad (2.19)$$

jer je samo tada zadovoljen uslov prostorne popunjenosti. Pošto je za održavanje sudarne kaskade potrebno da energija atoma materijala bude veća od energije pomjeranja, dobija se da će se "termički šiljak" formirati samo u slučaju zadovoljenja uslova $E_C > E_{uz. atoma} > E_d$. Na slici 2.9. je data zavisnost E_C od atomskog broja materijala. Jasno se vidi da kod materijala sa atomskim brojem manjim od 20 ne može doći do formiranja "šiljaka". Ovo je zbog toga što u ovom slučaju uslov $E_{uz. atoma} > E_d$ nije zadovoljen i sudarna kaskada se zaustavlja. Kod ovih sistema proces miješanja neće zavistiti od termodinamičkih i hemijskih efekata, već samo od balističkih procesa.

2.5.3 Ostali efekti IBM-a

Pokazalo se da ponašanje nekih sistema ne može biti opisano nijednim od prethodno navedenih modela. To je slučaj kada se ozračivanje vrši na dovoljno visokim temperaturama da do izražaja dođe difuzija potpomognuta jonskim zračenjem (*RED – Radiation Enhanced Diffusion*) ili kada se u toku ozračivanja na granici A/B formira jedinjenje A_bB_a . Modeli koji opisuju ove dodatne efekte IBM-a su dati u narednom dijelu teksta.

2.5.3.1 Difuzija potpomognuta jonskim zračenjem

Po završetku sudarne kaskade u zoni ozračivanja će postojati neravnotežni broj defekata. Ukoliko je temperatura okoline dovoljno visoka defekti mogu postati pokretljivi uzrokujući pojačanu difuziju i povećanje atomskog transporta. Difuzija

potpomognuta zračenjem u stvari predstavlja povećanje normalne termalne difuzije, koje se dešava posredstvom jonske implantacije.

Za razliku od kaskadnog miješanja koje ne zavisi od temperature, RED je temperaturno-zavisan mehanizam. Myers je utvrdio da izraz za parametar miješanja koji potiče od RED-a zavisi od fluksa upadnih jona ($d\Phi/dt$) i koeficijenta potpomognute difuzije (D^*). Brzina miješanja je jednaka [81]:

$$k_{RED} = \frac{4D^*}{d\Phi/dt} \quad (2.20)$$

Koeficijent D^* zavisi od broja defekata i njihove pokretljivosti. Na jako niskim temperaturama difuzija postaje zanemarljiva, pa je brzina miješanja određena kaskadnim procesima ili efektima "termičkih šiljaka". Eksperimentalno je utvrđeno da RED postaje dominantan mehanizam kada temperatura okoline prevazilazi određenu kritičnu vrijednost T_c [82].

Ispitivanjem velikog broja dvoslojnih sistema nađeno je da prelazna temperatura zavisi od srednje kohezivne energije sistema. Što je veća ΔH_{koh} veća je i kritična temperatura na kojoj difuzija postaje izražena. Veza između T_c i ΔH_{koh} je skoro linearna [78]:

$$T_c \approx 100 \cdot \Delta H_{koh} \quad (2.21)$$

Pošto je kohezivna energija karakteristika materijala, to znači da će T_c za svaki sistem imati drugačiju vrijednost.

2.5.3.2 Formiranje jedinjenja u toku procesa atomskog miješanja

Kada se u oblasti miješanja javlja hemijska reakcija, odnosno kada dolazi do formiranja jedinjenja, brzina reakcije može imati snažan uticaj na koncentracione gradijente i tako može postati dominantan izvor modifikacije materijala. Pretpostavljajući da se tokom

jonskog bombardovanja na granici A/B formira jedinjenje A_bB_a , brzina miješanja se može napisati kao [83]:

$$\frac{\Delta\sigma^2}{\Phi} = k_m \cdot f_{jed} \quad (2.22)$$

Faktor povećanja atomskog miješanja, f_{jed} , potiče od formiranja jedinjenja i jednak je:

$$f_{jed} = 2 \cdot \left[\frac{N_A}{aN/(a+b)} + \frac{N_B}{bN/(a+b)} \right] \quad (2.23)$$

gdje N_A i N_B označavaju atomske gustine komponenata A i B , a N predstavlja gustinu formiranog jedinjenja A_bB_a . Faktor k_m predstavlja atomsku difuziju u toku balističkih transportnih procesa ili procesa unutar "termičkih šiljaka".

3 CILJ RADA

Osnovni cilj ovih istraživanja je doprinos boljem razumijevanju fundamentalnih fizičkih procesa na atomskoj skali indukovanih jonskim snopovima, pri energijama gdje energijski gubici u nuklearnim sudarima preovlađuju.

U prvom dijelu eksperimenta je ispitivan efekat različitih jonskih vrsta na mikrostrukturna, optička i električna svojstva tankih slojeva CrN. Korišćeni su joni inertnog gasa argona i joni metalnog vanadijuma. Analizirali smo razliku između efekata koji su posljedica oštećenja izazvanog ugrađivanjem implantiranih jona argona i hemijskih efekata nastalih zbog prisustva vanadijuma.

Drugi dio eksperimenta se odnosi na ispitivanje atomskog transporta u Co/Si sistemu indukovanoj jonskim bombardovanjem. Ispitali smo uticaj strukture površine Si podloge na brzinu miješanja komponenata na granici tanak sloj/Si. Takođe, interesovala nas je mogućnost formiranja kobalt-silicida u toku procesa implantacije i naknadnog termičkog tretmana uzoraka.

4 EKSPERIMENTALNE METODE

4.1 Priprema uzoraka

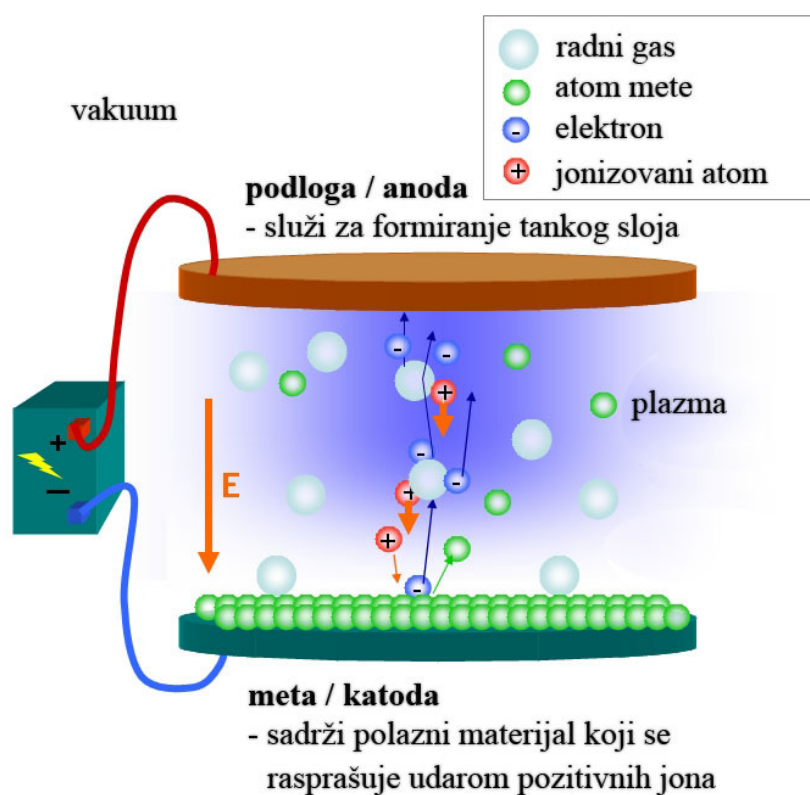
U ovom dijelu teksta je dat detaljan opis pripreme ispitivanih uzoraka. Pripremljena su dva seta uzoraka: tanki slojevi hrom-nitrida (debljine ~ 280 nm) i tanki slojevi kobalta (debljine ~ 50 nm), oba na podlozi od silicijuma. CrN je deponovan na kristalnoj Si podlozi metodom reaktivnog rasprašivanja. Za dobijanje sistema Co/Si korišćena je metoda deponovanja potpomognutog jonskim snopom. Kobalt je deponovan na dva tipa Si podloge: kristalnoj i preamorfizovanoj. Nakon deponovanja uzorci su modifikovani metodom jonske implantacije. Sistem Co/Si je bombardovan jonima Xe⁺ (400 keV), a odabrani implantirani uzorci su zatim, zajedno sa deponovanim slojevima, odgrijavani 2 sata u vakuumu na 200, 300, 400, 500, 600 i 700 °C. Tanki slojevi CrN su implantirani sa Ar⁺ (200 keV) i V⁺ (80 keV) jonima.

4.1.1 Deponovanje tankih slojeva

Tanki slojevi CrN su deponovani metodom reaktivnog jonskog rasprašivanja, a slojevi Co metodom deponovanja potpomognutog jonskim snopom.

4.1.1.1 Reaktivno jonsko rasprašivanje

Rasprašivanje je proces koji dovodi do izbacivanja atoma sa površine materijala u toku bombardovanja energijskim česticama. Kada upadni jon udari u površinu materijala on će se sudariti sa atomima površine i predati im dio ili cjelokupnu svoju energiju. Površinski atom može u sudaru dobiti dovoljnu energiju da savlada sile veze sa okolnim atomima i da napusti površinu. Šematski prikaz procesa jonskog rasprašivanja je dat na slici 4.1.



Slika 4.1. Formiranje tankog sloja procesom jonskog rasprašivanja.

Proces deponovanja se odvija u vakuumskim komorama, gdje se elektroni emitovani sa zagrijanog vlakna sudaraju sa atomima radnog gasa i dolazi do formiranja plazme. Kao radni gas se najčešće koristi argon. Pozitivno naelektrisani joni iz plazme udaraju u metu (polazni materijal) i izbacuju atome sa površine materijala. Nakon napuštanja

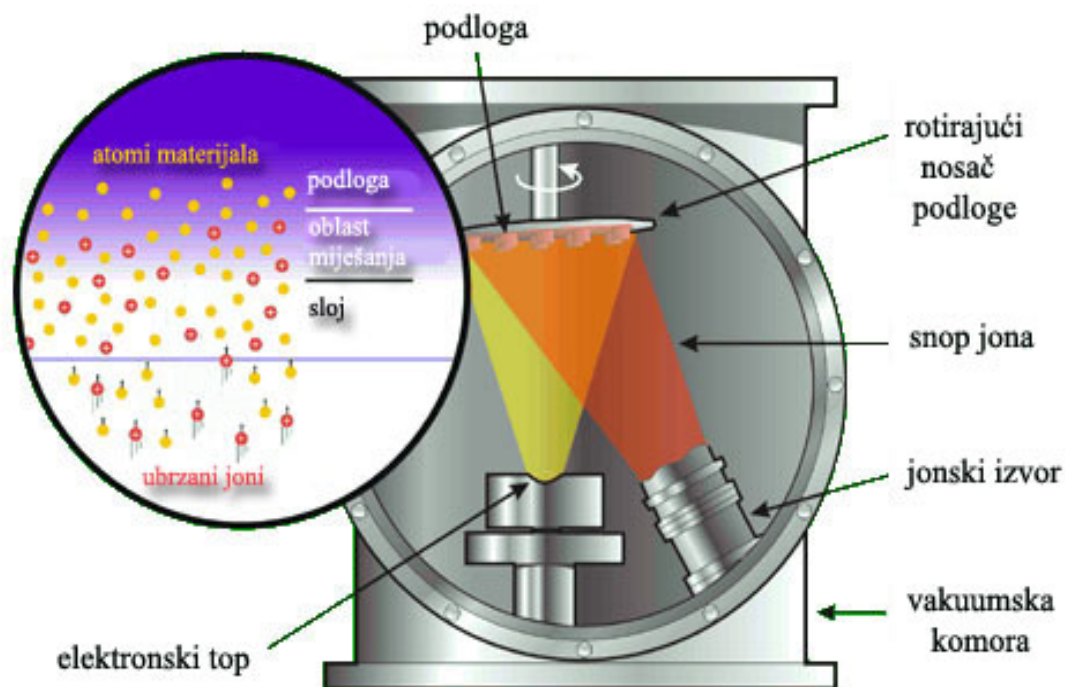
površine izbačeni atomi prolaze kroz vakuum i kondenzuju se na podlozi. Na taj način se formira tanak sloj.

Kod reaktivnog jonskog rasprašivanja u komoru za deponovanje se u toku procesa rasprašivanja uvodi reaktivni gas. Tada rasprašeni atomi materijala reaguju sa atomima reaktivnog gasa i dolazi do formiranja tankog sloja jedinjenja.

Tanki slojevi CrN su deponovani metodom reaktivnog rasprašivanja do debljine od ~ 280 nm. Deponovanje je vršeno u uređaju BALZERS SPUTTRON II u Institutu za nuklearne nauke "Vinča", Beograd. Meta hroma (čistoće 99,9 %, dimenzija 6 cm u prečniku i 6 mm debljine) je rasprašivana jonima argona. U cilju formiranja nitrida u komoru je u toku deponovanja uveden azot. Kao podloge za deponovanje su korišćene monokristalne silicijumske pločice orijentacije (100). Da bi se sa podloga otklonile nečistoće i sloj oksida silicijuma (SiO_2), one su prije unošenja u komoru čišćene u razblaženoj fluorovodoničnoj kiselini i ispirane u destilovanoj vodi. Temperatura podloge u toku deponovanja je održavana na ~ 150 °C. Osnovni pritisak u komori je bio 7×10^{-6} mbar, a parcijalni pritisak argona i azota 1×10^{-3} mbar odnosno 5×10^{-4} mbar. Napon i struja na meti hroma tokom deponovanja su održavani na slijedećim vrijednostima: $U = 1$ kV i $I = 0,6$ A. Pri navedenim uslovima tanki slojevi CrN su deponovani brzinom od ~ 10 nm/min.

4.1.1.2 Deponovanje potpomognuto jonskim snopom

Deponovanje potpomognuto jonskim snopom (*IBAD – Ion Beam Assisted Deposition*) je metoda deponovanja tankih slojeva kod koje se proces isparavanja kombinuje sa bombardovanjem jonskim snopom u uslovima visokog vakuuma. Materijal za deponovanje se prevodi u stanje pare bombardovanjem snopom elektrona proizvedenih u elektronskom topu. Atomi i molekuli isparenog materijala prolaze kroz prostor vakuumske komore i stižu do podloge, gdje se kondenzuju i formiraju tanak sloj. Istovremeno, površina podloge se bombarduje snopom nisko-energetskih (100 – 2000 eV) jona. Šematski prikaz IBAD procesa je dat na slici 4.2.



Slika 4.2. Šematski prikaz IBAD procesa.

Dodatno bombardovanje podloge u toku procesa deponovanja izdvaja IBAD metodu od ostalih tehnika deponovanja. Ovo obezbeđuje znatno bolju adheziju sloja, ali i kontrolu svojstava deponovanih slojeva, kao što su: morfologija, gustina, kristaličnost i hemijski sastav. Jonsko bombardovanje dovodi do miješanja atoma sloja i podloge, i omogućuje dobijanje veoma gustih tankoslojnih struktura.

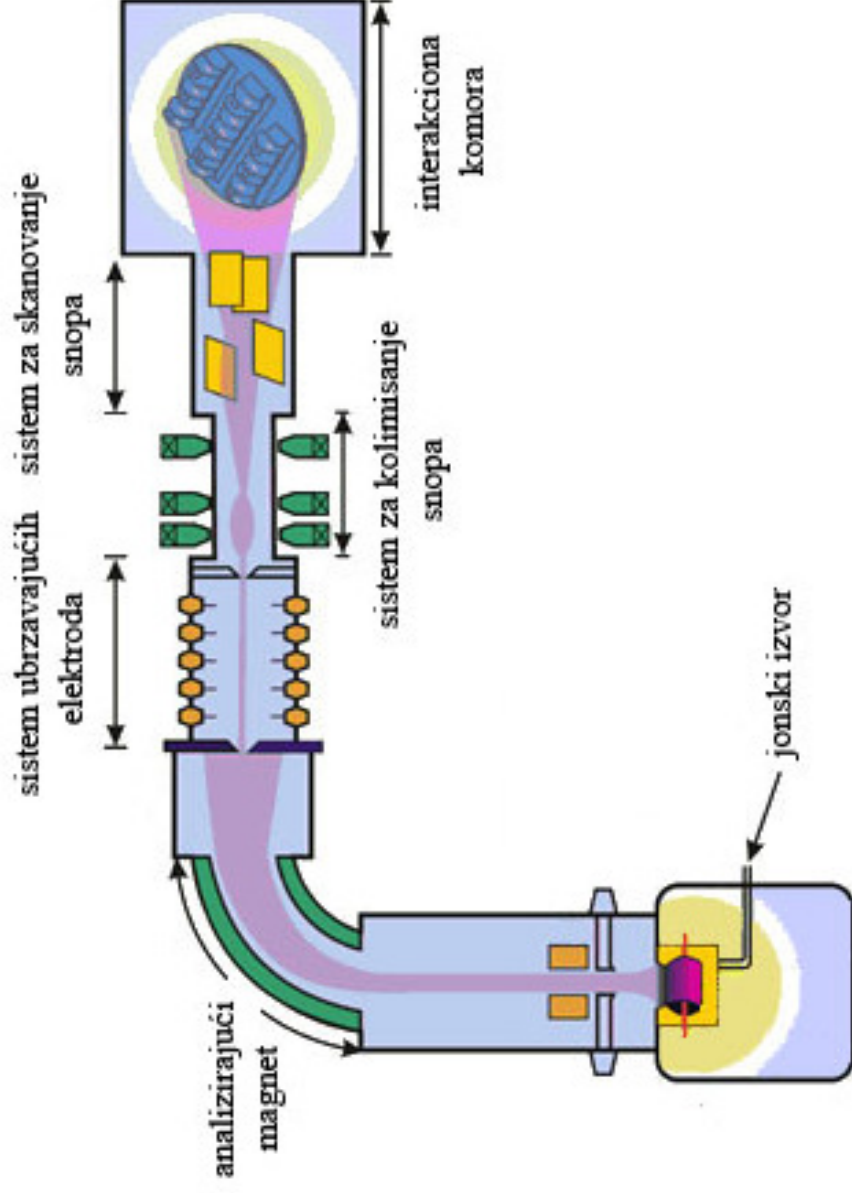
Tanki slojevi Co, debljine ~ 50 nm, su deponovani u IBAD komori, koja je sastavni dio akceleratorne instalacije TESLA u Institutu za nuklearne nauke "Vinča", Beograd [84]. Kobalt je isparavan pomoću elektronskog topa i istovremeno je vršeno bombardovanje podloge energijskim jonima argona. Kao podloge su korišćene Si (100) pločice: kristalne i preamorfizovane. Kod drugog tipa Si pločica je, prije početka deponovanja, bombardovana sa 1 keV Ar^+ jonima, u trajanju od 15 minuta. Na taj način je površinski sloj podloge amorfizovan. U toku deponovanja struja na meti Co je održavana na 40 mA, a osnovni pritisak u IBAD komori je bio u opsegu 10^{-6} mbar.

4.1.2 Modifikacija tankih slojeva metodom jonske implantacije

Dvoslojni sistemi CrN/Si i Co/Si, korišćeni u ovom eksperimentu, su modifikovani metodom jonske implantacije. Teorijska osnova vezana za interakciju čvrstog materijala sa ubrzanim jonima je data u glavi 2.

Šematski prikaz osnovnih dijelova jonskog implantera je dat na slici 4.3. U jonskom izvoru dolazi do jonizacije atoma elementa koji želimo implantirati. Joni se formiraju uslijed sudara datih atoma sa elektronima emitovanim sa zagrijavanog vlakna, pri čemu dolazi do izbacivanja elektrona iz njihovih atomskih orbitala. Analizirajući magnet nam omogućuje da izdvojimo jone koji su nam od interesa, definisane energije i mase. Pozitivni joni se zatim, pomoću sistema ubrzavajućih elektroda, ubrzavaju do zadate vrijednosti energije jonskog snopa. Snop se po izlasku iz kolone za ubrzavanje fokusira sistemom za kolimisanje i uvodi u interakcionu komoru. Pomoću elektroda za horizontalno i vertikalno skretanje vrši se skenovanje snopa, tako da pokriva cijelu površinu za bombardovanje uzorka. Broj implantiranih čestica (doza bombardovanja) se određuje pomoću detekcionog sistema, smještenog u interakcionoj komori.

Implantacije sistema Co/Si izvedene su na IONAS jonskom akceleratoru [85] (II. Physikalisches Institut, Univerzitet u Göttingen-u, Njemačka), a sistema CrN/Si na jonskom implanteru 500 kV u Institutu za nuklearne nauke "Vinča", Beograd. Parametri implantacija su dati u tabeli 4.1. Kod CrN/Si sistema je posmatran uticaj jonske implantacije na svojstva i stabilnost CrN faze. Uzorci su bombardovani različitim vrstama jona (Ar^+ i V^+), pri različitim energijama i dozama zračenja. U slučaju 200 keV Ar^+ jona uzorci su implantirani do doze 5×10^{15} , 10×10^{15} , 15×10^{15} i 20×10^{15} jona/cm². Joni V^+ su implantirani do doze 1×10^{17} jona/cm² i 2×10^{17} jona/cm², pri energiji snopa od 80 keV. Na osnovu simulacija urađenih korišćenjem kompjuterskog programa SRIM2011 [65], pokazalo se da je srednji domet 200 keV Ar^+ jona 105 ± 36 nm odnosno u slučaju 80 keV V^+ jona 35 ± 14 nm. Energije su odabrane tako da se svi joni zaustave unutar sloja i izbjegnu moguće reakcije na međupovršini. Kod sistema Co/Si je



Slika 4.3. Šematski prikaz osnovnih dijelova jonskog implantera.

ispitivan uticaj bombardovanja 400 keV Xe⁺ jona na proces miješanja atoma Co i Si na granici tanak sloj / podloga. Stoga je odabrana takva energija snopa da većina Xe⁺ jona prođe kroz sloj kobalta i zaustavi se na međupovršini Co/Si. Srednja vrijednost dometa 400 keV Xe⁺ jona u Co/Si sistemu je 80 nm, sa širokom standardnom devijacijom od 48 nm. Pod istim uslovima su bombardovani slojevi deponovani na kristalnim Si pločicama (Co/c-Si) i slojevi deponovani na prethodno amorfizovanoj podlozi (Co/a-Si). Korišćene su slijedeće doze implantacije: 2×10^{15} , 4×10^{15} , 6×10^{15} , 8×10^{15} , 10×10^{15} , 15×10^{15} , 20×10^{15} i 30×10^{15} jona/cm².

Tabela 4.1. Parametri implantacija sistema CrN/Si i Co/Si, dometi i projektovani dometi jona.

| Uzorak | Jon | Energija (keV) | Doza (jona/cm ²) | R_p (nm) | ΔR_p (nm) |
|----------------------|-----------------|----------------|------------------------------|------------|-------------------|
| CrN/Si | Ar ⁺ | 200 | 5×10^{15} | 105 | 36 |
| | | | 10×10^{15} | | |
| | | | 15×10^{15} | | |
| | | | 20×10^{15} | | |
| | V ⁺ | 80 | 1×10^{17} | 35 | 14 |
| | | | 2×10^{17} | | |
| Co /c-Si /a-Si | Xe ⁺ | 400 | 2×10^{15} | 80 | 48 |
| | | | 4×10^{15} | | |
| | | | 6×10^{15} | | |
| | | | 8×10^{15} | | |
| | | | 10×10^{15} | | |
| | | | 15×10^{15} | | |
| | | | 20×10^{15} | | |
| 30×10^{15} | | | | | |

* Vrijednosti R_p i ΔR_p su dobijene korišćenjem kompjuterskog programa SRIM 2011 [65].

Joni vanadijuma su dobijeni iz čvrstog VCl_3 , a Ar^+ i Xe^+ jonizovanjem gasovitog argona odnosno ksenona u jonskom izvoru. Da bi se izbjeglo zagrijavanje uzoraka i moguće otpuštanje nastalih defekata, struja snopa je tokom svih implantacija održavana na 1–2 μA . U cilju homogenog ozračivanja, snop jona je pomoću sistema za horizontalno i vertikalno skretanje skaniran po čitavoj površini slojeva. Co/Si sistemi su implantirani pri vakuumu od 2×10^{-7} mbar. Pritisak u komori tokom implantacija tankih slojevi CrN je bio u opsegu 10^{-6} mbar.

4.1.3 Odgrijavanje uzoraka

Sistemi Co/Si (deponovani uzorci i uzorci implantirani do doze 20×10^{15} Xe/cm²) su odgrijavani u vakuumskoj peći. Za vrijeme zagrijavanja komore uzorci su se nalazili u pretkomori, a ubacivani su u komoru tek nakon postizanja zadate temperature. Po završetku odgrijavanja uzorci su vraćani u pretkomoru, gdje su se hladili do sobne temperature. Sistemi su odgrijavani 2 h na 200, 300, 400, 500, 600 i 700 °C. Vakuum u komori tokom svih odgrijavanja je bio u opsegu 10^{-8} mbar.

4.2 Metode analize uzoraka

Za analizu sistema CrN/Si i Co/Si su korišćene različite tehnike karakterizacije. Strukturna svojstva uzoraka (homogenost, kristaličnost, koncentracija defekata, itd) su ispitivana metodom Rutherford-ovog povratnog rasijanja (RBS), difrakcijom X-zračenja (XRD) i transmisijom elektronskom mikroskopijom (konvencionalnom – TEM i visokorezolucijom – HRTEM).

Metoda "četiri tačke" i infracrvena spektrofotometrija (IR) su korišćene za ispitivanje električnih odnosno optičkih svojstava CrN uzoraka.

4.2.1 Spektrometrija Rutherford-ovim povratnim rasijanjem

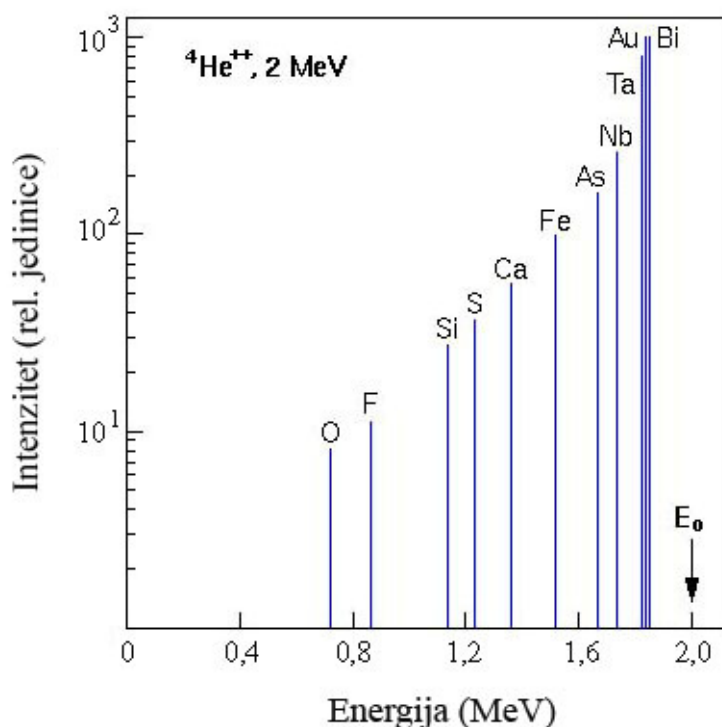
Spektrometrija Rutherford-ovim povratnim rasijanjem (*RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry*) se koristi za određivanje dubinskih koncentracionih profila elemenata prisutnih u ispitivanom materijalu. Metoda se temelji na elastičnim sudarima monoenergetskih lakih jona (najčešće He^{++} , 1–2 MeV) sa jezgroma atoma materijala. Uslijed ovih sudara dolazi do smanjivanja energije upadnih jona i do promjene pravca njihovog kretanja. Joni koji su povratno rasijani se analiziraju po energijama. U ovom radu RBS analiza je korišćena za analizu strukturnih svojstava sistema CrN/Si i Co/Si kao što su: homogenost, stehiometrija i raspodjela implantiranih jona.

Kada jon mase M_1 i energije E_0 pretrpi elastičan sudar sa jezgrom atoma materijala mase M_2 , dolazi do smanjivanja energije upadnog jona i do promjene pravca njegovog kretanja. Energija jona poslije sudara zavisi od mase M_2 i iznosi:

$$E_1 = K \cdot E_0 = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2 \cdot E_0 \quad (4.1)$$

gdje je θ -ugao rasijavanja. Veličina K se naziva kinematički faktor [86,87] i predstavlja odnos energije povratno rasijane čestice i energije upadne čestice. Iz prethodne jednačine vidimo da mjerenjem energije povratno rasijanih jona možemo odrediti masu atoma uzorka. Ilustracija jednačine (4.1), za alfa čestice ($M_1 = 4$), energije $E_0 = 2$ MeV i za ugao $\theta = 180^\circ$, je data na slici 4.4. Sa slike se vidi da sa povećanjem mase atoma materijala raste energija povratno rasijanih jona, a razlika između susjednih vrijednosti energija se smanjuje.

Pri prolasku kroz uzorak upadni joni gube energiju uslijed interakcije sa elektronima atoma uzorka. To znači da će jon koji je povratno rasijan na dubini uzorka x imati znatno manju energiju od jona koji je povratno rasijan sa površine uzorka. Nakon ra-



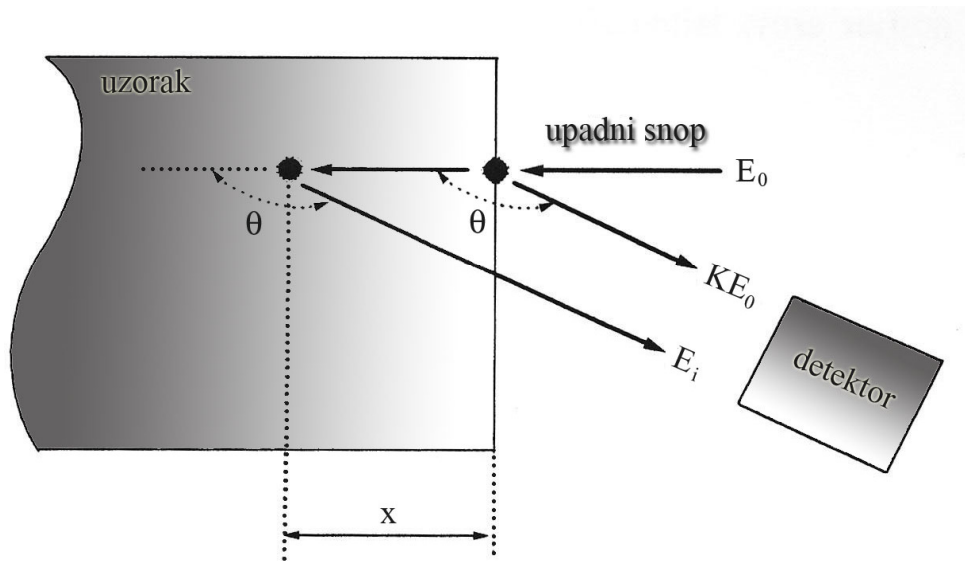
Slika 4.4. Zavisnosti kinematičkog faktora K od mase (ilustracija jednačine 4.1).

sijavanja, na putu ka površini uzorka, jon će takođe izgubiti dio energije. Tako će energija jona povratno rasijanog sa dubine x , kada stigne do detektora, biti jednaka [86,87]:

$$E_i = K \cdot (E_0 - \Delta E(x)) - \Delta E \cdot (x / \cos \theta) \quad (4.2)$$

Veličine $\Delta E(x)$ i $\Delta E(x/\cos\theta)$ predstavljaju gubitak energije upadnog jona pri prolasku kroz uzorak prije odnosno poslije rasijanja sa atoma materijala. Šematski prikaz gubitka energije upadnog jona je dat na slici 4.5.

Prinos povratno rasijanih čestica tj. vjerovatnoća rasijanja upadne čestice pod određenim uglom θ i njenog detektovanja u elementu prostornog ugla $d\Omega$ se određuje pomoću diferencijalnog efikasnog presjeka za rasijanje ($d\sigma/d\Omega$). Ako se pretpostavi da



Slika 4.5. Šematski prikaz gubitka energije.

je sila između upadne čestice i jezgra atoma uzorka Coulomb-ova, dobijamo Rutherford-ovu formulu za diferencijalni efikasni presjek [86,87]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \cdot \frac{4}{\sin^4 \theta} \cdot \frac{\left\{ \left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \sin^2 \theta \right]^{1/2} + \cos \theta \right\}^2}{\left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \sin^2 \theta \right]^{1/2}} \quad (4.3)$$

gdje je Z_1 - atomski broj upadne čestice, Z_2 - atomski broj atoma materijala, a e - naelektrisanje elektrona. Iz prethodne jednačine se vidi da je $d\sigma/d\Omega$ srazmjerno $(Z_2)^2$, što znači da teži elementi imaju veću RBS efikasnost u odnosu na lakše elemente. E^{-2} zavisnost diferencijalnog efikasnog presjeka vodi do povećanja RBS prinosa na manjim energijama. Ukupan broj detektovanih čestica dat je izrazom [86,87]:

$$A = \sigma \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \cdot d \quad (4.4)$$

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.

Proces gubitka energije je podložan statističkim fluktuacijama. Joni sa istom početnom brzinom neće imati potpuno istu energiju na dubini uzorka x . Ovaj fenomen se naziva energijsko širenje i posljedica je velikog broja interakcija koje upadni joni dožive sa atomima duž svoje putanje. Energijsko širenje ograničava rezoluciju koja se može postići za jone povratno rasijane sa većih dubina uzorka.

RBS analiza većine uzoraka je urađena sa 0,9 MeV He^{++} jonskim snopom na IONAS jonskom akceleratoru [85], II. Physikalisches Institut (Univerzitet u Göttingen-u, Njemačka). Povratno rasijane čestice su detektovane na uglu $\theta = 165^\circ$ sa detektorom čiji je prostorni ugao 3,4 msr, a rezolucija 13–14 keV. Za jedan dio CrN slojeva (uzorci implantirani sa V^+ jonima) RBS eksperimenti su urađeni u Laboratoire de Chimie Physique (Univerzitet u Paris-Sud-u, Francuska). Kao upadni snop je korišćen snop jona He^{++} , energije 1,2 MeV. Detektor, sa prostornim uglom 2,13 msr i rezolucijom od 16 keV, se nalazio na $\theta = 165^\circ$. Analize svih spektara su urađene korišćenjem programskog paketa RUMP [88] i WinDF [89].

4.2.2 Difrakcija X-zračenja

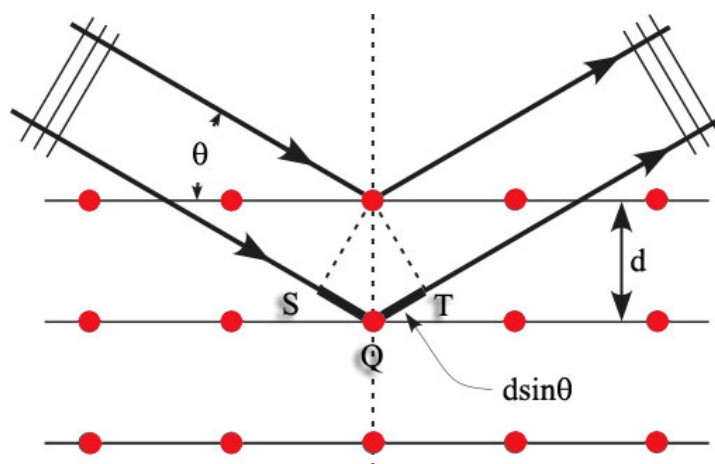
Kristalna struktura uzoraka je analizirana metodom difrakcije X-zračenja (*XRD – X-Ray Diffraction*). Ova metoda omogućuje informacije o strukturi uzoraka, kristalčnosti, prisutnim fazama i preferentnim kristalnim orijentacijama (teksturi). Iz oblika i širine difrakcionih maksimuma dobijaju se strukturni parametri kao što su: srednja veličina kristalnih zrna, konstanta rešetke, koncentracija kristalnih defekata i naprežanje u sloju.

Kristalna struktura čvrstih materijala se karakteriše pravilnim rasporedom atoma, odnosno molekula od kojih se sastoje. Osnovni uslov za pojavu difrakcije elektromagnetnog zračenja na kristalu jeste da talasna dužina zračenja i dimenzije

kristalne rešetke budu bliske. Ovo je zadovoljeno kod X-zračenja. Talasna dužina X-zračenja je $10^{-9} - 10^{-11}$ m, što je istog reda veličine kao i razmak između susjednih ravni u kristalu ($10^{-9} - 10^{-10}$ m).

Kada snop X-zraka padne na kristal atomi (joni) počinju da djeluju kao novi, sekundarni izvori zračenja, tj. dolazi do rasipanja X-zraka na elektronskim oblacima atoma. Između rasutih zraka dolazi do interakcije pri čemu se dio talasa pojačava (konstruktivna interferencija), a dio slabi ili čak poništava (nekonstruktivna interferencija). Do pojave difrakcionog maksimuma će doći samo u slučaju konstruktivne interferencije.

Britanski naučnik W.L. Bragg je dao objašnjenje za difrakciju i uslov za njenu pojavu. Prema njegovom tumačenju, difrakcija je ekvivalentna refleksiji sa sistema paralelnih ravni u kristalu. Neka monohromatsko zračenje pada na kristal (slika 4.6). Dijelom se



Slika 4.6. Difrakcija X-zraka na ravnima atoma.

reflektuje sa prve ravni, a dijelom sa druge. Uslov za konstruktivnu interferenciju dva ovako dobijena zraka jeste da je njihova putna razlika (tj. $\overline{SQ} + \overline{QT}$) jednaka cjelobrojnom umnošku talasnih dužina zračenja:

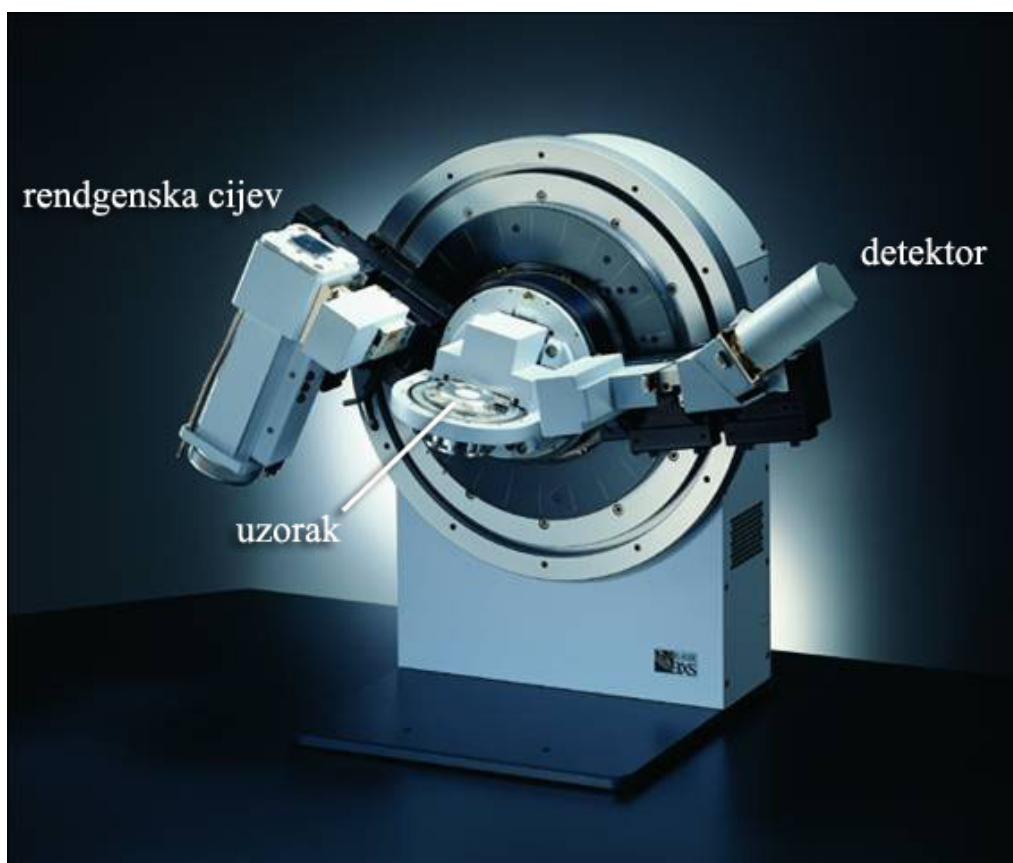
$$n \cdot \lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (4.5)$$

Iz ovog uslova slijedi Bragg-ov zakon [90]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (4.6)$$

gdje je n - cijeli broj, λ - talasna dužina X-zračenja, d - rastojanje između kristalnih ravni, a θ - upadni ugao X-zračenja. Ovaj zakon nameće tačno određene uslove za θ i λ da bi došlo do difrakcije X-zraka. Različitim eksperimentalnim tehnikama ove dvije veličine se variraju na različite načine i tako se stvaraju uslovi za pojavu difrakcije na kristalu.

Na slici 4.7 su dati osnovni elementi uređaja za XRD analizu. X-zračenje se dobija pomoću rendgenske cijevi i usmjerava se na uzorak (najčešće se koristi X-zračenje talasne dužine $\sim 1 \text{ \AA}$, tj. $\sim 10^{-10} \text{ m}$). Mijenjanjem θ i λ , u zavisnosti od tehnike, ostvaru-



Slika 4.7. Osnovni elementi uređaja za XRD analizu.

ju se uslovi za dobijanje difrakcione slike. Difrakcioni maksimumi se detektuju (snimaju) pomoću proporcionalnog detektora, scintilacionog brojača ili nekog drugog detektora. XRD spektri prikazani u ovom radu su dobijeni pomoću difraktometra tipa Philips PW 1050 (Institut za nuklearne nauke "Vinča", Beograd) i Philips 1059 difraktometra (II. Physikalisches Institut, Univerzitet u Göttingen-u, Njemačka). Spektri su snimani u uslovima Bragg-Brentano geometrije (θ - 2θ varijanta), a kao upadno zračenje je korišćena K_α linija bakra talasne dužine $\lambda = 0,15418$ nm.

Kod CrN slojeva mjerenja su vršena u simetričnom režimu, gdje se izvor X-zračenja i detektor istovremeno pomjeraju. Difrakcioni spektri su snimljeni za oblast uglova 2θ od 30° do 70° , gdje se javljaju karakteristični maksimumi ove faze. Vrijeme prikupljanja signala po koraku 2θ od $0,05^\circ$ je iznosilo 20 s. Položaji i intenziteti dobijenih difrakcionih maksimuma su upoređeni sa odgovarajućim referentnim podacima. U cilju određivanja srednje veličine kristalnih zrna i ostalih strukturnih parametara (konstanta kristalne rešetke, rastojanje između kristalnih ravni, itd), difrakcioni maksimumi su fitovani Gauss-ovom funkcijom.

Spektri sistema Co/Si su, u cilju povećanja osjetljivosti mjerenja, snimani u uslovima fiksiranog izvora, pod uglom od 2° u odnosu na površinu uzorka. Difrakcioni spektri su snimljeni za oblast uglova 2θ od 35° do 90° . Vrijeme prikupljanja signala po koraku 2θ od $0,02^\circ$ je iznosilo 31 s.

4.2.3 Transmisiona elektronska mikroskopija

Mikrostruktura tankih slojeva CrN i sistema Co/Si analizirana je pomoću transmisiona elektronske mikroskopije (*TEM – Transmission Electron Microscopy*), dok je visokorezolucionom transmisionom elektronskom mikroskopijom (*HRTEM – High-Resolution Transmission Electron Microscopy*) izvršena potvrda faznog sastava i preciznije definisanje prisutnih kristalnih struktura. Na mikrofotografijama dobijenim primjenom HRTEM analize urađena je i Fourier-ova transformacija (*FFT – Fast*

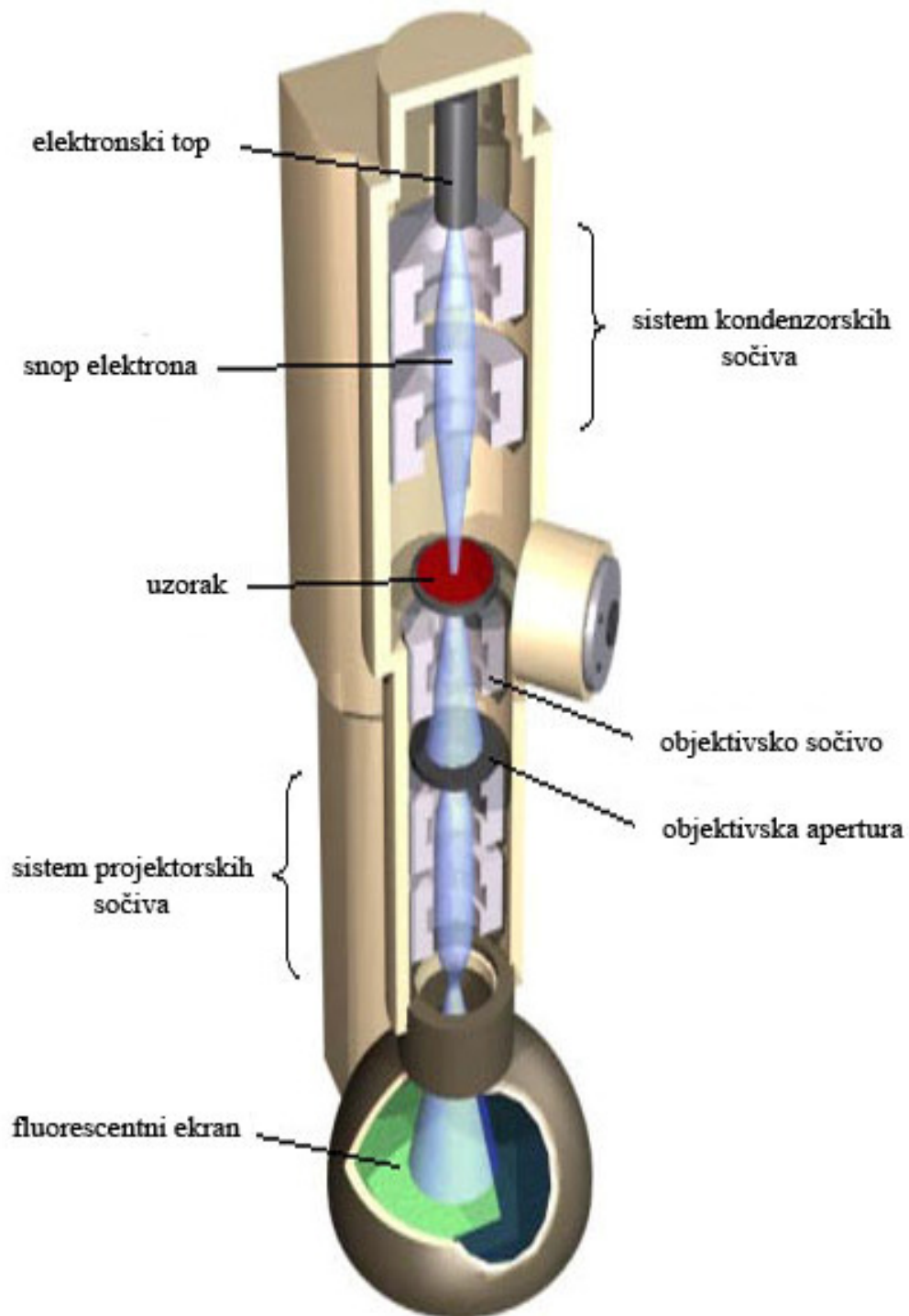
Fourier Transform) radi potvrde kristalne strukture čestica. Elektronska difrakcija na odabranoj površini (*SAD – Selected Area Diffraction*) je, takođe, korišćena za detaljnu analizu strukture i sastava ispitivanih slojeva.

Transmisiona elektronska mikroskopija je tehnika koja se zasniva na korišćenju snopa elektrona za dobijanje slike strukture uzorka. Šema osnovnih komponenata uređaja za TEM analizu je data na slici 4.8. Na vrhu kolone se nalazi elektronski top, koji služi kao izvor elektrona. Postoje dva osnovna tipa elektronskih topova: termički topovi i topovi sa primjenom jakog električnog polja (FEG topovi). Oni se međusobno razlikuju po načinu na koji se formira snop elektrona. Kod prvih se kroz vlakno (napravljeno od W ili LaB_6) propušta struja, uslijed čega dolazi do njegovog zagrijavanja i emitovanja elektrona. Drugi način je da do emisije elektrona sa površine vlakna dođe uslijed primjene ekstremno jakog električnog polja (10^9 V/m). Snop elektrona, stvoren u uslovima visokog vakuuma, se zatim ubrzava i sistemom apertura i elektromagnetnih sočiva usmjerava na uzorak. Elektroni koji su nakon interakcije prošli kroz uzorak formiraju uvećanu sliku na fluorescentnom ekranu. Pošto je rezolucija (moć razlaganja) mikroskopa srazmjerna talasnoj dužini elektrona, porast energije upadnog snopa omogućuje bolje razdvajanje elemenata na slici. U zavisnosti od brzine (energije) snopa elektrona odnosno od vrijednosti primjenjenog ubrzavajućeg napona vrši se podjela TEM uređaja na:

- konvencionalne TEM uređaje
- visokorezolucionne TEM uređaje – HRTEM uređaje

Tipične vrijednosti ubrzavajućeg napona kod konvencionalnih uređaja su ispod 200 kV, a kod visokorezolucionnih 200 kV i veće. Pri ovim vrijednostima napona HRTEM uređaji imaju rezoluciju bolju od 0,2 nm, što omogućuje direktno posmatranje atomske strukture uzoraka.

Pored formiranja uvećane slike uzorka, TEM uređaji omogućuju dobijanje informacije o njegovoj kristaličnosti. Ovo je moguće zahvaljujući činjenici da se ubrzani elektroni ponašaju kao snop talasa, pa će u slučaju zadovoljenja Bragg-ovog zakona (jednačina (4.6)) doći do pojave difrakcije sa kristalnih ravni. Difrakciona slika monokristala se



Slika 4.8. Šematski prikaz osnovnih komponenata transmisionog elektronskog mikroskopa.

sastoji od tačaka, pravilno raspoređenih oko centralne tačke. Rastojanje svake tačke od centra je obrnuto proporcionalno rastojanju između ravni kristala. Ako se uzorak sastoji od velikog broja zrna, tj. ako je polikristalan, tačke se međusobno spajaju i formiraju se prstenovi. Difrakciona slika sa difuznim prstenom odgovara amorfnim materijalima.

Detaljnije informacije o kristalnoj strukturi uzoraka obezbjeđuje FFT analiza HRTEM mikrofotografija. Fourier-ova transformacija predstavlja matematičku operaciju kojom se slika razlaže na njene sinusne i kosinusne komponente. Kao rezultat ovoga slika se iz prostornog domena prevodi u domen frekvencija.

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. Pogodne debljine 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.

Za TEM analizu CrN/Si i Co/Si sistema korišćen je mikroskop PHILIPS EM400 (Institut za nuklearne nauke "Vinča", Beograd) i JEOL 100CX (Tehnološko-Metalurški Fakultet, Beograd). Elektroni su emitovani iz zagrijavanog volframskog vlakna i ubrzavani radnim naponom od 120 kV odnosno 100 kV. HRTEM analiza je urađena na mikroskopu PHILIPS CM200/FEG (II. Phisikalisches Institut, Univerzitet u Göttingenu, Njemačka), pri ubrzavajućem naponu od 200 kV. Softverski paket Digital Micrograph je iskorišćen za izvođenje Furijeovih transformacija sa dobijenih HRTEM mikrofotografija. U cilju dobijanja difrakcione slike na put snopa su postavljane aperture (veličine ~ 100 μm i ~ 200 μm) i izdvajani samo oni elektroni koji su difraktovani sa odgovarajućih kristalnih ravni. Za pripremu uzoraka je korišćena metoda

poprečnog presjeka uzorka za transmisionu elektronsku mikroskopiju [91]. Debljina uzoraka je mehaničkim poliranjem smanjena na $\sim 50 \mu\text{m}$, 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.

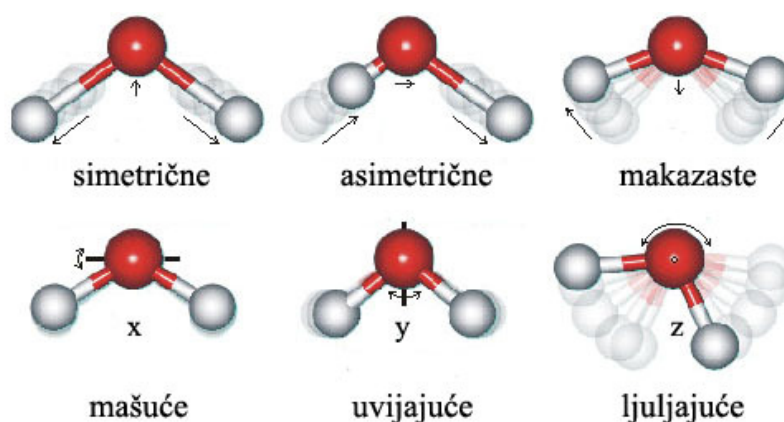
4.2.4 Infracrvena spektrofotometrija

Spektrofotometrijske metode su metode ispitivanja materije kod kojih se koristi svojstvo atoma ili molekula da apsorbuju, emituju ili skreću elektromagnetna zračenja (svjetlost) kako bi se kvantitativno i kvalitativno odredila svojstva atoma i molekula, ili izučili fizički i hemijski procesi.

Spektar atoma ili molekula zavisi od njegove energetske strukture koja je kvantnog karaktera. Svaki atom ili molekul ima tačno definisana i karakteristična energetska stanja. To su energetska stanja elektrona u atomima ili energetska stanja molekula uslijed translacije (kretanje samog molekula), rotacije (kretanje atoma oko centra molekula) i vibracije (kretanje atoma u odnosu na osu između atoma). Ta energetska stanja se mogu pobuđivati djelovanjem elektromagnetnog zračenja, a promjene koje nastaju su u direktnoj vezi sa strukturom atoma ili molekula i na osnovu toga se vrši njihova identifikacija.

Apsorpciona infracrvena spektrofotometrija (*IR – Infrared Spectroscopy*) se zasniva na mjerenju apsorpcije infracrvenog zračenja od strane uzorka. Infracrveno zračenje pobuđuje vibracije u molekulima. Vibracije atoma u višeatomskim (tri i više) molekulima (slika 4.9) mogu biti istežuće (valentne), kada se dešavaju u pravcu hemijske veze, ili savijajuće (deformacione), kada dolazi do promjene ugla veze. Istežuće vibracije mogu biti simetrične ili asimetrične. Kod simetričnih se obje veze jednog atoma u isto vrijeme produžavaju ili skraćuju. Vibracije su asimetrične kada se jedna veza skraćuje, a druga produžava. Savijajuće vibracije mogu biti makazaste, ma-

šuće, uvijajuće i ljujajuće. Kod dvoatomskih molekula postoje samo istežuće vibracije.



Slika 4.9. Vibracije atoma u molekulu.

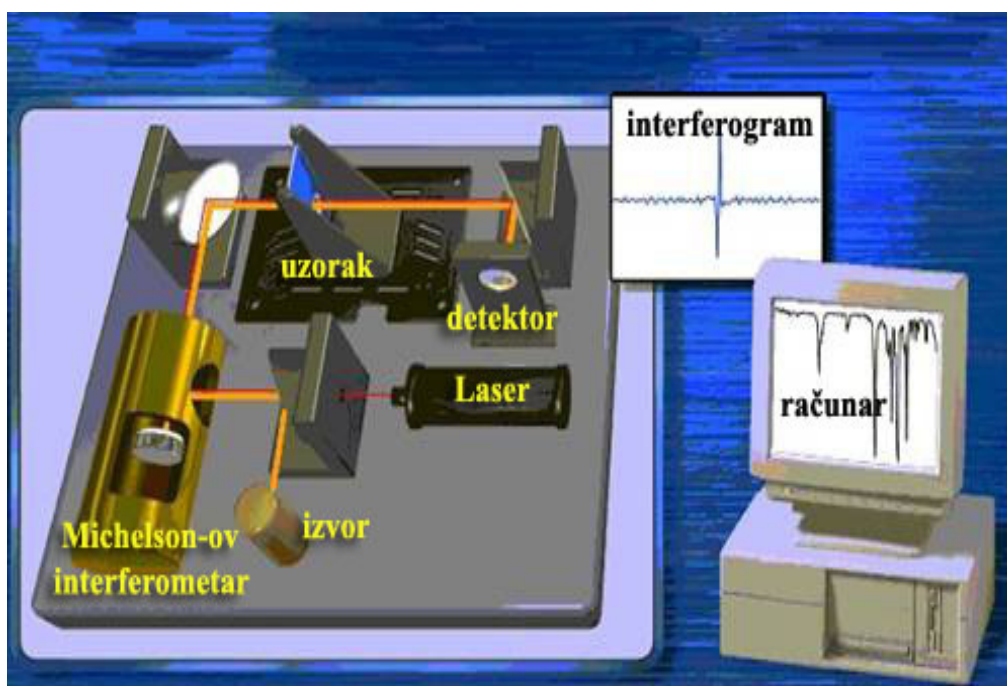
Međutim, neće sve vibracije biti aktivne u IR oblasti. Osnovni uslov da data vibracija bude aktivna u infracrvenom dijelu spektra jeste da proizvodi promjenu dipolnog momenta molekula. Ovaj vibracioni dipolni momenat proizvodi električno polje koje je u stanju da apsorbuje kvantne jedinice energije karakteristične za dati molekul i za vrstu veze između atoma.

Oblast infracrvenog zračenja se rasprostire u rasponu talasnih dužina od 700 do 500 000 nm, tj. talasnih brojeva od 14 000 do 20 cm^{-1} . Zbog primjene i instrumentalnih razloga zgodno je podijeliti ga na sljedeće oblasti:

| | Talasna dužina, λ | Talasni broj, $\tilde{\nu}$ |
|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| <u>Bliska IR oblast</u> | 700 – 2 500 nm | 14 000 – 4000 cm^{-1} |
| <u>Srednja IR oblast</u> | 2 500 – 20 000 nm | 4 000 – 500 cm^{-1} |
| <u>Daleka IR oblast</u> | 20 000 – 500 000 nm | 500 – 20 cm^{-1} |

Podjela IR oblasti nije samo formalne prirode već i suštinske, pošto se u svakoj od njih javljaju trake različitih vibracionih prelaza. Za primjenu IR spektara u spektrohemijske svrhe najznačajnija je srednja oblast, u kojoj se javljaju osnovne trake normalnih vibracija.

IR analiza se vrši pomoću infracrvenih spektrofotometara. Danas se uglavnom koriste dva tipa IR spektrofotometara: *dvoznačni spektrofotometri*, sa difrakcionom rešetkom (rjeđe prizmom) kao disperzionim elementom, i *spektrofotometri sa Fourier-ovom transformacijom (FT-IR spektrofotometri)*, koji koriste Michelson-ov interferometar. Na slici 4.10 su dati osnovni elementi FT-IR spektrofotometra. Zračenje se iz izvora usmje-



Slika 4.10. Šema FT-IR spektrofotometra.

rava na djelatelj snopa zračenja Michelson-ovog interferometra koji polovinu zračenja reflektuje u pravcu pokretnog ogledala, a drugu polovinu propušta na nepokretno ogledalo. Poslije refleksije na ogledalima zraci se vraćaju na djelatelj zračenja gdje dolazi do njihove interferencije poslije čega prolaze kroz uzorak i padaju na detektor. Signal koji daje detektor, interferogram, je funkcija pomjeranja pokretnog ogledala, a

Fourier-ovom transformacijom pomoću brzih računara prevodi se u spektar uobičajenog oblika, tj. kao apsorbanca, reflektanca ili transmitanca u funkciji talasne dužine ili talasnog broja.

Infracrveni spektri CrN slojeva su dobijeni pomoću spektrofotometra Bruker Vertex 70 u Laboratoire de Chimie Physique (Univerzitet u Paris-Sud-u, Francuska), korišćenjem dva detektora: DTGS (*Deuterated Triglycine Sulfate*) detektor za oblast frekvencija od 60–650 cm⁻¹ i MCT (*Mercury Cadmium Tellurium*) detektor za oblast od 500–4000 cm⁻¹. Spektri su snimani u refleksionom modu pod upadnim uglom od 30°. Kao referentni materijal je korišćeno ogledalo zlata, a reflektanca uzorka je izračunavana kao intenzitet snopa reflektovanog sa uzorka u odnosu na intenzitet snopa reflektovanog sa referentnog ogledala. Mjerenja su izvršena sa instrumentalnom rezolucijom od 4 cm⁻¹.

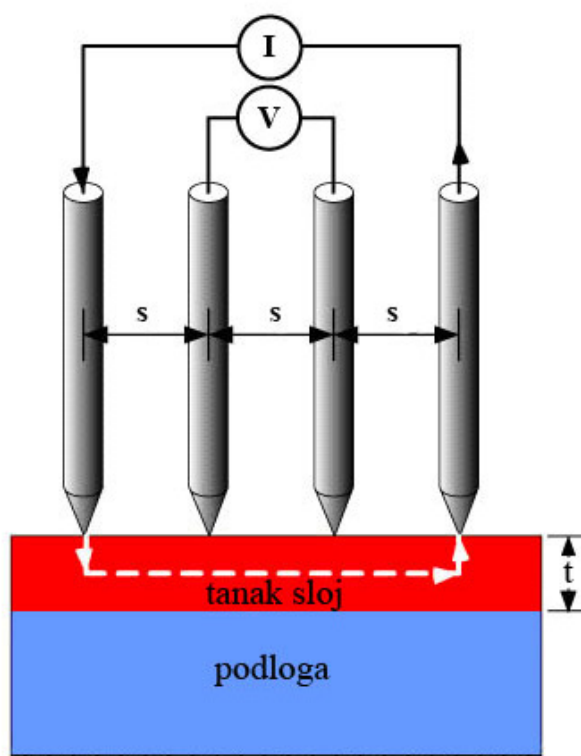
4.2.5 Metoda "četiri tačke"

Metoda "četiri tačke" se koristi za određivanje specifične otpornosti materijala. Ova veličina predstavlja mjeru otpora materijala protoku električne struje. Pokretljivost nosilaca naelektrisanja (jona i elektrona) zavisi od temperature materijala, gustine kristalnih defekata i svih prisutnih nečistoća. Stoga, specifična otpornost predstavlja veoma važan parametar, jer se može direktno povezati sa sadržajem defekata u uzorku.

Šema uređaja i princip mjerenja su prikazani na slici 4.11. Uređaj se sastoji od četiri kolinearne sonde, na međusobno jednakom rastojanju s . Kroz dvije spoljašnje sonde se propušta zadata struja jačine I , a na dvije unutrašnje se mjeri napon V .

Kada su sonde dovedene u kontakt sa polu-beskonačnim (komadnim) uzorkom specifična otpornost je jednaka [92]:

$$\rho_o = 2 \cdot \pi \cdot s \cdot \frac{V}{I} \quad (4.7)$$

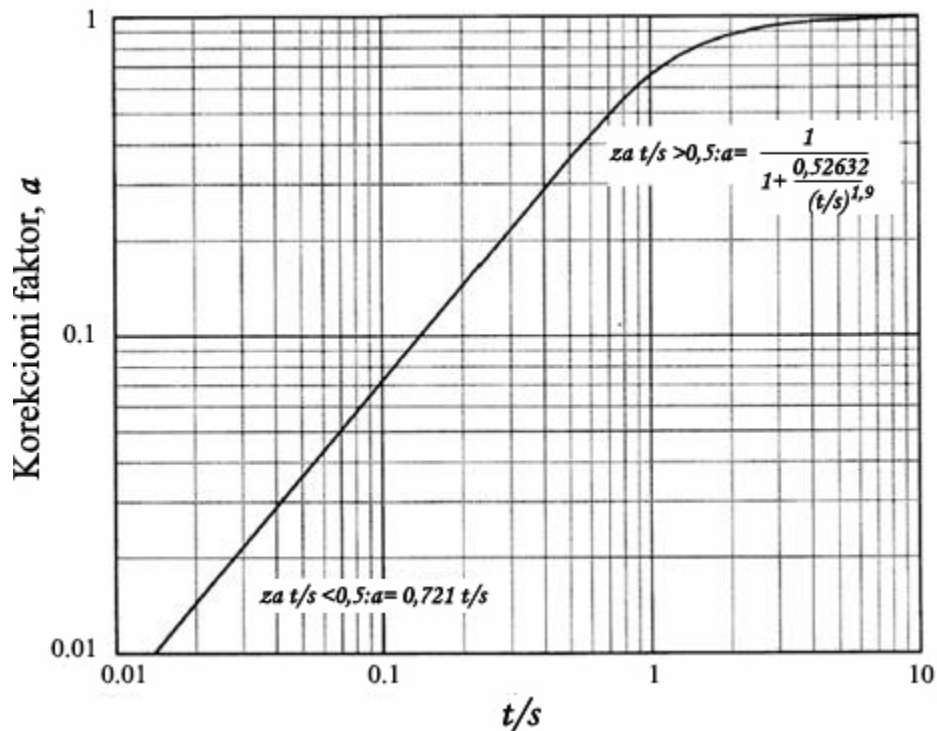


Slika 4.11. Šematski prikaz mjerenja specifične otpornosti metodom ”četiri tačke”.

Supskript 0 ukazuje da se radi o mjerenoj vrijednosti specifične otpornosti, koja je jednaka pravoj vrijednosti ρ samo kada je uzorak polu-beskonačan. U praksi su, međutim, uzorci konačnih dimenzija i kod njih je $\rho \neq \rho_0$. Da bi se dobila prava vrijednost otpornosti moraju se koristiti odgovarajući korekcionni faktori. Tako je specifična otpornost tankog sloja debljine t jednaka:

$$\rho = a \cdot 2 \cdot \pi \cdot s \frac{V}{I} = a \cdot \rho_0 \quad (4.8)$$

gdje je a -korekcionni faktor za debljinu uzorka. Vrijednosti ovog faktora u funkciji odnosa t/s su prikazane na slici 4.12. Može se uočiti da za vrijednosti $t/s \geq 5$ korekcionni faktor a postaje jednak jedinici. To znači da korekcija nije potrebna za uzorke čija je debljina najmanje 5 puta veća od rastojanja između sonde. Tipične vri-



Slika 4.12. Zavisnost korekcionog faktora a od odnosa t/s .

jednosti s su 1–2 mm, a debljine tankih slojeva se kreću od nekoliko dijelova nanometra do nekoliko mikrometara. Iz ovoga se vidi da za tanke slojeve ovaj uslov nije ispunjen i da se korekcionni faktor ne može ignorisati.

Nađeno je da se vrijednost ovog faktora može uzeti iz oblasti pravolinijske zavisnosti, jer je ispunjen uslov $t/s \leq 0,5$. Za taj dio krive se dobija da je:

$$a = 0,72 \cdot \frac{t}{s} \quad (4.9)$$

Kada ovaj izraz uvrstimo u jednačinu (4.8) dobijamo da je specifična otpornost tankog sloja jednaka:

$$\rho = a \cdot 2 \cdot \pi \cdot s \cdot \frac{V}{I} = 4,532 \cdot \frac{V}{I} \cdot t \quad (4.10)$$

Eksperimentalno je utvrđeno da na rezultat mjerenja utiču dimenzije uzorka (širina i dužina) i rastojanje između sonde. Zbog toga je potrebno u izraz (4.10) uvesti dodatni korekcionni faktor, pa se množitelj 4,532 zamjenjuje konstantom čije vrijednosti zavise od širine i dužine uzorka. Vrijednosti ove konstante su date tabelarno [93].

5 REZULTATI I DISKUSIJA

5.1 Mikrostrukturna i optoelektrična svojstva tankih slojeva CrN: efekat implantacije 200 keV Ar⁺ i 80 keV V⁺ jona

U narednom dijelu teksta su prikazani rezultati ispitivanja uticaja jonskog bombardovanja na svojstva tankih slojeva hrom-nitrida. Pokazano je da različite jonske vrste proizvode različite efekte u sloju, što se manifestuje kako u mikrostrukturnim promjenama, tako i u promjenama optičkih i električnih svojstava ovog materijala.

Tanki slojevi CrN, debljine ~280 nm, su deponovani metodom reaktivnog jonskog rasprašivanja. Meta hroma je rasprašivana jonima argona, u prisustvu reaktivnog N₂ gasa. Kao podloge za formiranje sloja su korišćene monokristalne Si (100) pločice, koje su prije unošenja u komoru čišćene u razblaženoj fluorovodoničnoj kiselini i ispirane u destilovanoj vodi. Temperatura podloge u toku deponovanja je održavana na ~150 °C, osnovni pritisak u komori je bio 7×10^{-6} mbar, a parcijalni pritisak argona i azota 1×10^{-3} mbar odnosno 5×10^{-4} mbar.

Nakon deponovanja CrN slojevi su modifikovani bombardovanjem jonima Ar⁺ i V⁺,

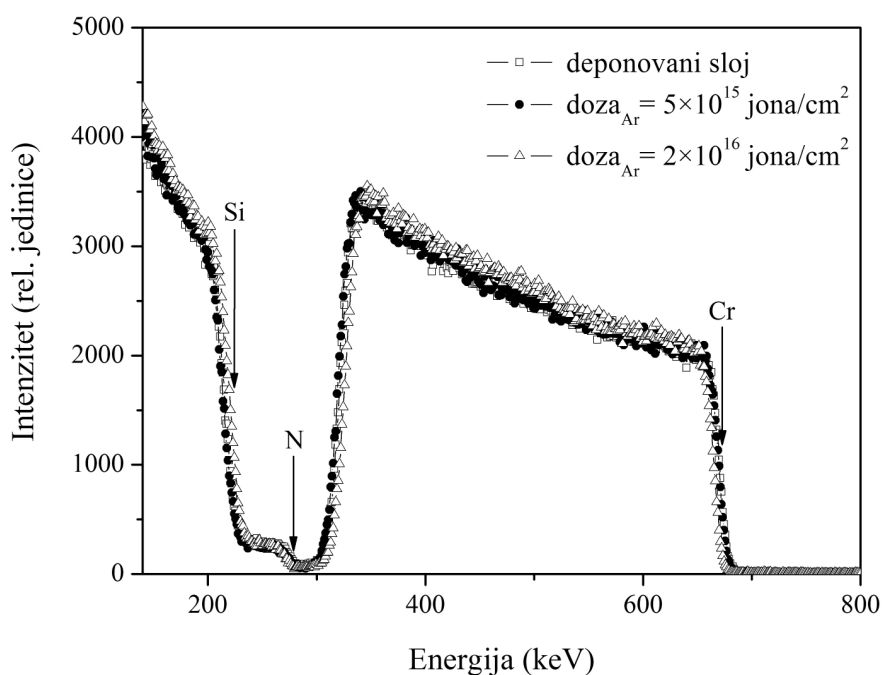
energije 200 keV odnosno 80 keV. Implantacije su izvedene u uslovima sobne temperature i pri vakuumu od 1×10^{-6} mbar. U slučaju Ar^+ jona uzorci su implantirani u opsegu od 5×10^{15} – 20×10^{15} jona/cm², dok su joni V^+ implantirani do doze 1×10^{17} i 2×10^{17} jona/cm². Energije su odabrane tako da se svi joni zaustave u sloju, da bi se izbjeglo atomsko miješanje i moguće reakcije na granici sloj / podloga. Na osnovu simulacija urađenih korišćenjem kompjuterskog programa SRIM2011, pokazalo se da je srednji domet 200 keV Ar^+ jona 105 nm odnosno u slučaju 80 keV V^+ jona 35 nm.

Za strukturnu karakterizaciju uzoraka je korišćena spektrometrija Rutherford-ovim povratnim rasijanjem (RBS), (visoko-rezoluciona) transmisiona elektronska mikroskopija (TEM i HRTEM) i difrakcija X-zračenja (XRD). Optička svojstva CrN slojeva su analizirana metodom infracrvene spektrofotometrije (IR), a električna otpornost je mjerena metodom "četiri tačke".

5.1.1 Mikrostrukturalna svojstva

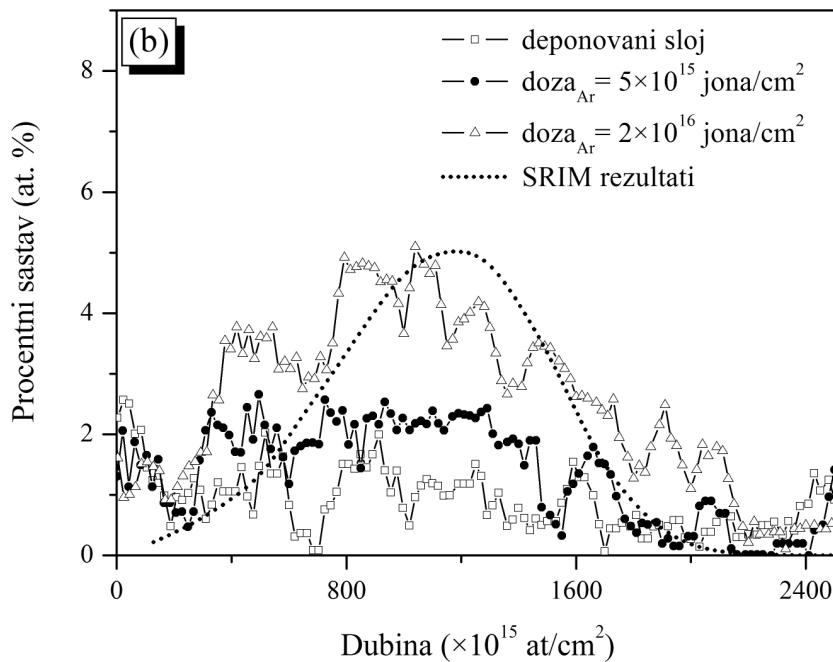
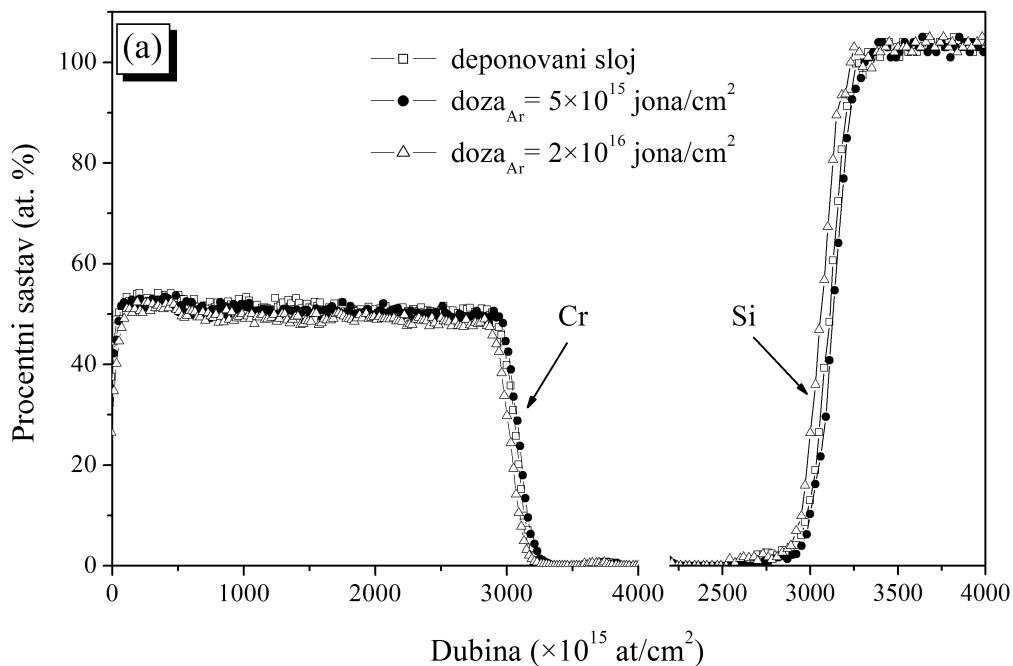
RBS analiza je iskorišćena za dobijanje dubinskih koncentracionih profila elemenata i određivanje stehiometrije slojeva. Pokazano je da pri parcijalnom pritisku azota od 5×10^{-4} mbar i na temperaturi podloge od 150 °C dolazi do formiranja sloja sa odnosom koncentracije $\text{Cr:N} \approx 1:1$. Ovo ukazuje da se pri datim uslovima deponovanja formira CrN faza hrom-nitrida. Na slici 5.1 su prikazani eksperimentalni RBS spektri deponovanog sloja i uzoraka implantiranih sa 200 keV Ar^+ jonima. Uočava se izdvojeni signal Cr (sa početkom na 665 keV), dok je signal koji potiče od atoma N skoro potpuno prekriven signalom Si podloge.

Nakon implantacije spektar ostaje nepromjenjen osim blagog porasta intenziteta na vrhu Cr signala u okolini energije od ~500 keV, tj. u oblasti maksimalnog prinosa implantiranog argona. WinDF analizom eksperimentalnih spektara su dobijeni dubinski koncentracioni profili za Cr, Si i Ar, prikazani na slici 5.2. Koncentracija hroma od ~50 at.% je konstantna po čitavom sloju, što ukazuje na homogenost deponovanog sloja. Po-



Slika 5.1. Eksperimentalni RBS spektri CrN/Si sistema: prije i poslije implantacije sa 200 keV Ar⁺ jonima.

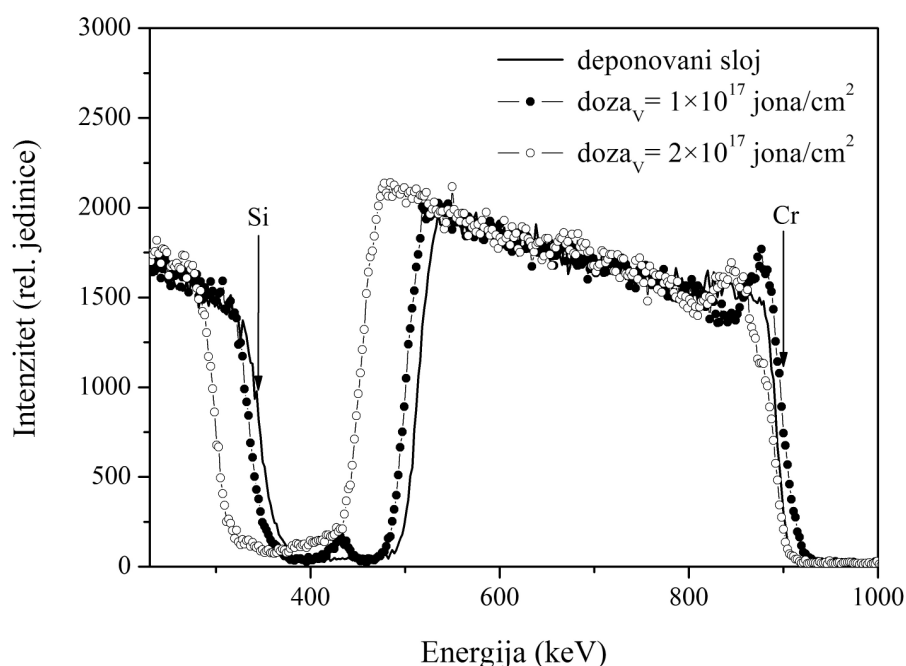
red toga, treba napomenuti da se tokom deponovanja u sloj ugrađuje ~2 at.% argona, koji je raspoređen od površine sloja do granice sa Si. Kod implantiranih slojeva koncentracija argona raste i za najveću dozu zračenja dostiže ~5 at.% u okolini projektovanog dometa jona. Sem toga, implantacija jona Ar⁺ ne dovodi do značajnih promjena u sloju, kao ni do miješanja na međupovršini tanak sloj/podloga. Uočena razlika u debljini implantiranih slojeva u odnosu na neimplantirani uzorak je rezultat rasprašivanja površinskih Cr i N atoma. Naime, u toku implantacije površinski atomi primaju energiju od upadnih jona, pri čemu jedan dio tih atoma napusti površinu materijala. Kao što se može vidjeti, u slučaju implantacije CrN sa 200 keV Ar⁺ jonima, smanjenje debljine sloja uslijed ovog efekta je neznatno. Ovo je u saglasnosti sa eksperimentalnim rezultatima ispitivanja rasprašivanja nitrida jonima plemenitih gasova – za TiN slojeve bombardovane sa 150 keV jonima Ar⁺ nađeno je da je brzina rasprašivanja svega 0,4 atoma/jon [94,95]. Na slici 5.2 b su takođe prikazani SRIM proračuni kretanja jona Ar⁺ u CrN sloju. Jasno se vidi da dobijeni koncentracioni profili daju dobro slaganje sa teorijskim predviđanjima.



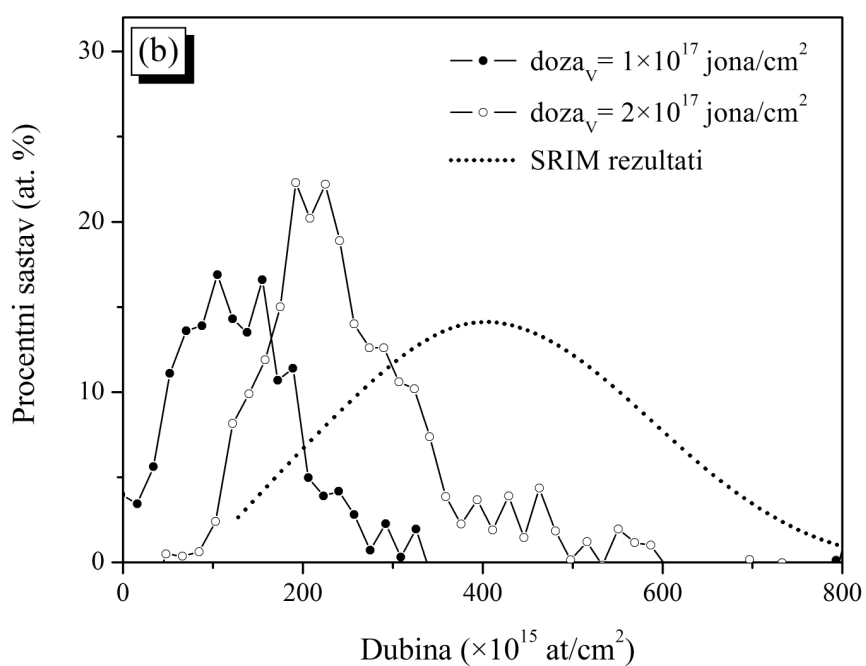
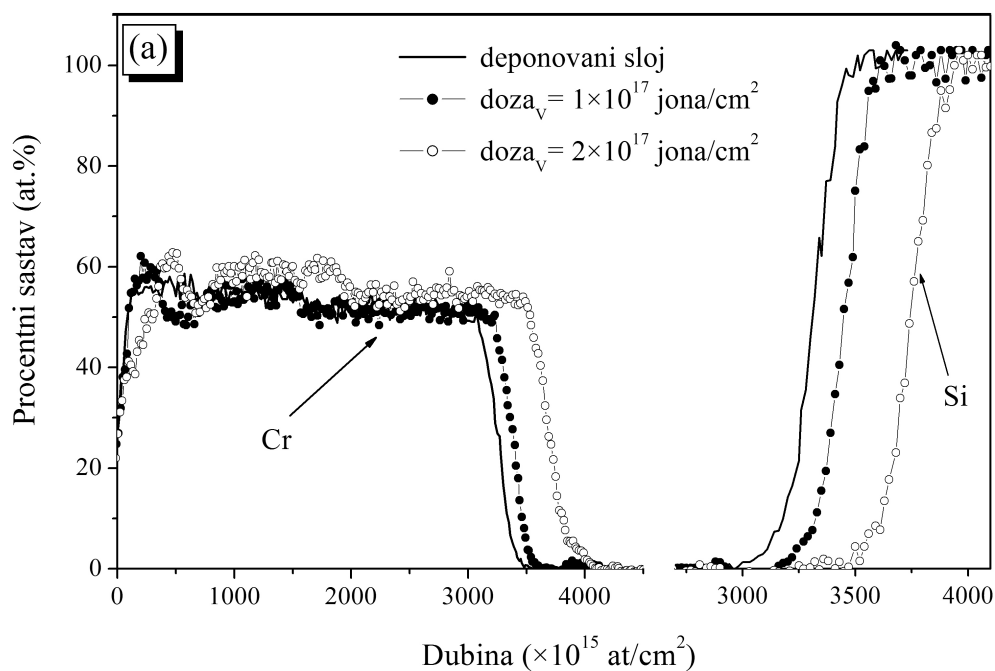
Slika 5.2. Dubinski koncentracijski profili dobijeni WiNDF analizom RBS spektara CrN/Si sistema prije i poslije implantacije sa 200 keV Ar⁺ jonima: Cr i Si (a); Ar (b). Na slici (b) su prikazani i rezultati SRIM simulacije.

Značajne promjene unutar sloja su uočene kod uzoraka implantiranih sa 80 keV V^+ jonima. Na slici 5.3 i 5.4 su dati eksperimentalni RBS spektri i odgovarajući koncentracioni profili komponenata (Cr, Si i V) CrN slojeva implantiranih do doze 1×10^{17} jona/cm² i 2×10^{17} jona/cm². Zbog poređenja su prikazani i rezultati RBS analize deponovanog sloja. Zbog bliskih vrijednosti mase atoma hroma i vanadijuma došlo je do preklapanja njihovih signala, što se uočava kao porast intenziteta eksperimentalnog spektra na energijama od 800 – 900 keV.

Prva uočljiva promjena jeste značajan porast debljine implantiranih slojeva. Izračunato je da se kod manje doze zračenja debljina mijenja za ~ 10 nm, dok je promjena za četiri puta veća kod doze implantacije od 2×10^{17} jona/cm². Ovakvo ponašanje je suprotno od onog uočenog kod CrN sistema ozračenog jonima argona. To je zbog toga što se u toku implantacije istovremeno dešavaju dva konkurentna procesa: sa jedne strane dolazi do smanjenja debljine sloja uslijed rasprašivanja površinskih atoma uzorka, a sa druge



Slika 5.3. RBS analiza CrN/Si sistema ozračenog sa 80 keV V^+ jonima: eksperimentalni spektri deponovanog sloja i uzoraka implantiranih do doze 1×10^{17} jona/cm² i 2×10^{17} jona/cm².



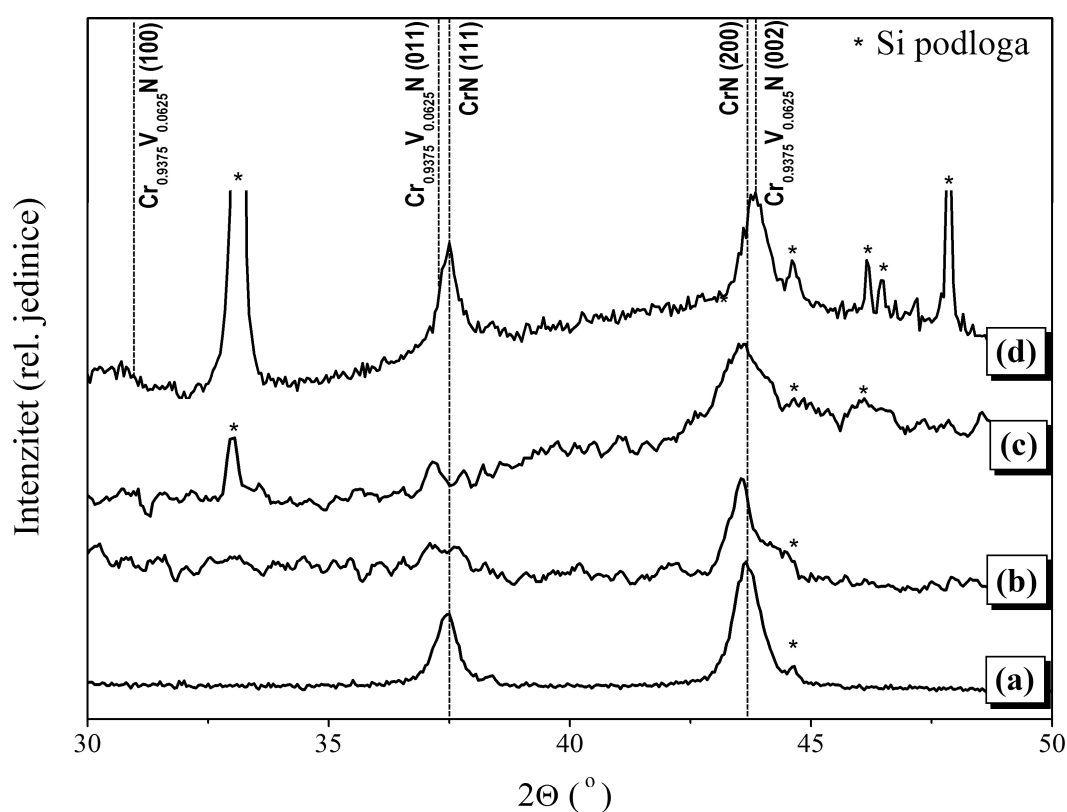
Slika 5.4. Dubinski koncentracioni profili dobijeni WiNDF analizom RBS spektara CrN/Si sistema prije i poslije implantacije sa 80 keV V⁺ jonima: Cr i Si (a); V (b). Na slici (b) su prikazani i rezultati SRIM simulacije.

strane debljina sloja raste zbog ugrađivanja jona iz upadnog snopa. U slučaju implantacije CrN slojeva jonima V^+ očigledno je ugrađivanje materijala dominantan proces, što rezultira u porastu ukupne debljine sloja.

Pored toga, koncentracijski profili implantiranih uzoraka pokazuju nestehiometrijski sastav unutar ~ 50 nm površinskog sloja. Promjena sastava se odražava kroz nedostatak atoma Cr u oblasti koja odgovara zaustavljanju najvećeg broja atoma vanadijuma. Rezultati pokazuju da za veću dozu zračenja koncentracija V raste do ~ 20 at.%. Međutim, u poređenju sa SRIM rezultatima, koncentracijski profil vanadijuma je pomjeren ka površini sloja. Projektovani domet na osnovu SRIM proračuna je $R_p = 35$ nm. S druge strane, mjerena maksimalna koncentracija vanadijuma dobijena WiNDF analizom se javlja na 10 nm i 20 nm, za dozu zračenja od 1×10^{17} jona/cm² odnosno 2×10^{17} jona/cm². Očigledna razlika može biti rezultat činjenice da SRIM ne uzima u obzir dinamičke promjene strukture i sastava uzorka tokom procesa implantacije. To može dovesti do greške u dobijenim dubinskim profilima, posebno kada se radi o visokim dozama zračenja (reda veličine 10^{17} jona/cm²). Takođe, ovaj program ne predviđa moguće hemijske reakcije u sloju. Uopšteno rečeno, pomenute promjene sastava mogu biti odraz jonskim zračenjem indukovano oštećenja, procesa amorfizacije ili formiranja novih faza u sloju, kao što su C_xV_yN ili CrN+VN.

Naravno, RBS podaci ne daju nedvosmisleno informaciju o formiranju jedinjenja u sloju. Fazna analiza nakon deponovanja i naknadne jonske implantacije je izvedena pomoću XRD-a i TEM-a. Rezultati XRD analize su prikazani na slici 5.5 (a–d). Slika 5.5 a prikazuje relativne intenzitete deponovanog sloja. Spektar potvrđuje da se tokom deponovanja formirala čista CrN faza, na šta ukazuje prisustvo karakterističnih (111) i (200) linija na $2\theta \approx 37,52^\circ$ odnosno $2\theta \approx 43,72^\circ$. Na većim uglovima je takođe uočeno prisustvo (220) linije, koja zbog slabog intenziteta nije prikazana na slici. Pojava različitih orijentacija u toku rasta zrna nitridnih slojeva se može predvidjeti i objasniti na osnovu principa o smanjenju ukupne energije sistema. Kada je ukupna energija sloja uglavnom kontrolisana energijom naprezanja javlja se (111) orijentacija, dok se pri energetskim uslovima, odnosno uslovima koji omogućuju veću površinsku pokretljivost, može očekivati rast kristalita duž [200] ravni. U slučaju prelaznog režima

dolazi do njihovog "nadmetanja", pa se na spektru javljaju obje orijentacije. Nakon implantacije jonima argona do doze 5×10^{15} jona/cm² (b) i 2×10^{16} jona/cm² (c) uočava se postepeno pomjeranje i širenje Bragg-ovih refleksija. Ovo može biti nagovještaj distorzije (iskrivljenosti) CrN rešetke. Nastale promjene se mogu pripisati visokoj koncentraciji defekata formiranih uslijed implantacije argona.

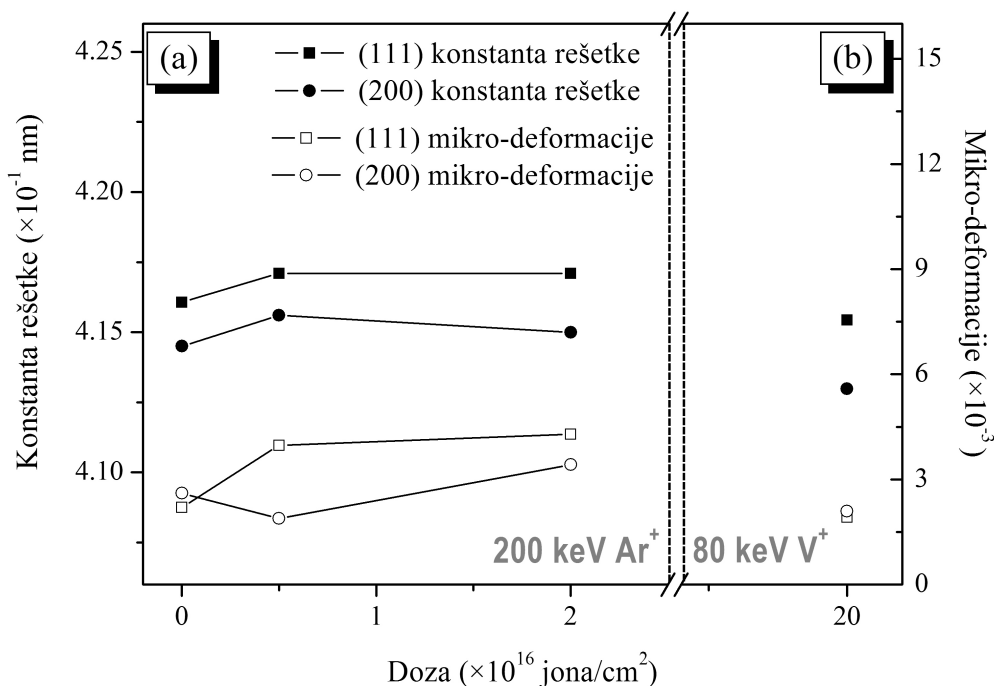


Slika 5.5. XRD spektri CrN/Si sistema: deponovani sloj (a); 5×10^{15} Ar/cm² (b); 2×10^{16} Ar/cm² (c); 2×10^{17} V/cm² (d).

Spektar CrN/Si sistema implantiranog sa 80 keV V^+ jonima do doze 2×10^{17} jona/cm² je prikazan na slici 5.5d. Može se uočiti da se (200) linija pomjera ka većim uglovima, dok se u neposrednoj blizini (111) linije javlja izbočina na $2\theta \approx 37,29^\circ$. Ovo može biti posljedica dva različita efekta: promjene unutrašnjeg napreznja u CrN sloju ili formiranja $\text{Cr}_x\text{V}_y\text{N}$ faze. Naime, nađeno je da difrakcioni položaji na spektru takođe

odgovaraju referentnim vrijednostima $\text{Cr}_{0,9375}\text{V}_{0,0625}\text{N}$ faze (na osnovu JCPDS baze podataka – br. 01-077-0052).

Na osnovu XRD rezultata izračunate su vrijednosti parametara rešetke implantiranih CrN slojeva. Promjene konstante rešetke i mikro-deformacija u funkciji jonske doze su prikazane na slici 5.6 (a i b). Kao što se vidi na slici 5.6 a izračunata vrijednost konstante rešetke deponovanog sloja je u opsegu vrijednosti nađenih u literaturi za polikristalne CrN slojeve (0,4133–0,4185) [12,21,96]. Nakon ozračivanja jonima Ar^+ do doze 5×10^{15} jona/cm² konstanta rešetke raste. Zatim, sa daljim povećanjem doze do vrijednosti 20×10^{15} jona/cm² konstanta rešetke ostaje nepromjenjena. Vrlo je vjerovatno



Slika 5.6. Zavisnost konstante rešetke i mikro-deformacija u CrN sloju u funkciji doze jona Ar^+ (a) i V^+ (b).

da oštećenja i unutrašnja naprezanja nastala u sloju tokom procesa implantacije utiču na porast konstante rešetke. Kod doze od 20×10^{15} jona/cm² ovi efekti postaju manje izraženi zbog toga što proces otpuštanja tačkastih defekata i smanjivanja naprezanja u

sloju postaje dominantan mehanizam. Takođe se može vidjeti da mikro-deformacije u sloju rastu sa porastom doze implantiranih Ar^+ jona. Izuzetak je (200) refleksija za dozu implantacije od 5×10^{15} jona/cm². Ovakvo ponašanje može biti posljedica različitog otpuštanja tačkastih defekata kod (111) i (200) refleksija. Slika 5.6 b prikazuje konstante rešetke i mikro-deformacije uzorka implantiranog sa 80 keV V^+ jonima do doze 2×10^{17} jona/cm². Izračunata srednja vrijednost konstante rešetke V^+ - implantiranog CrN sloja je 0,4142 nm, što je manje nego kod deponovanog sloja (0,4153 nm). To znači da se tokom implantacije javlja unutrašnje kompresivno naprezanje (sabijanje) CrN rešetke. Ova tendencija nagovještava da V^+ implantacija smanjuje rastojanje unutar CrN rešetke zamjenom Cr atoma sa atomima vanadijuma. Ovaj mehanizam može dovesti do formiranja Cr-V-N faze.

Još jedna posljedica promjene mikrostrukture ozračenog CrN/Si sistema je promjena veličine kristalnih zrna CrN sloja. Srednja veličina kristalnih zrna je određena preko širine na poluvisini (*FWHM – Full Width at Half Maximum*) difrakcionih linija korišćenjem Scherrer-ove jednačine [97]:

$$D = \frac{0,94 \lambda}{\beta_{2\theta} \cos \theta} \quad (5.1)$$

U prethodnoj jednačini veličina λ - predstavlja talasnu dužinu X-zračenja, θ - je Bragg-ov ugao, a $\beta_{2\theta}$ - FWHM karakteristične refleksije. Nađeno je da je veličina kristalnih zrna za deponovani uzorak ~ 14 nm. Nakon implantacije sa jonima Ar^+ do doze 5×10^{15} jona/cm² i 20×10^{15} jona/cm² kristalna zrna se smanjuju na ~ 13 nm odnosno ~ 9 nm. Smanjenje veličine zrna ukazuje na formiranje velike količine strukturnih defekata u sloju. Očigledno je da sa porastom doze ovaj efekat postaje više izražen. U slučaju implantacije jonima V^+ kristalna zrna rastu do ~ 17 nm. Izračunate vrijednosti konstanti rešetke, mikro-deformacija, srednje veličine kristalnih zrna i gustine dislokacija za sve uzorke su date u tabeli 5.1.

Da bismo obezbjedili dodatni uvid u mikrostrukturu deponovanog i implantiranih CrN/Si sistema urađena je TEM analiza uzoraka u poprečnom presjeku. Na slici 5.7

Tabela 5.1. Vrijednosti parametara rešetke deponovanog CrN sloja i uzoraka implaniranih sa Ar⁺ i V⁺ jonima.

| implantirani jon (energija) | doza (jona/cm ²) | Miller-ovi indeksi (hkl) | konstanta rešetke <i>a</i> (nm) | mikro-deformacije ϵ_{def} ($\times 10^{-3}$) | gustina dislokacija δ ($\times 10^{16}$ m ⁻²) | veličina zrna D_{sre} (nm) |
|-----------------------------|--|--------------------------|---------------------------------|---|---|------------------------------|
| | 0 | (111) (200) | 0,4161 0,4145 | 2,20 2,61 | 0,22 0,93 | 14 |
| Ar (200 keV) | 5×10^{15} 2×10^{16} | (111) (200) | 0,4171 0,4156 | 4,00 1,90 | 1,64 0,37 | 13 |
| V (80 keV) | 2×10^{17} | (111) (220) | 0,4154 0,4130 | 1,92 2,10 | 0,38 0,46 | 17 |

* veličina D_{sre} predstavlja srednju vrijednost veličine kristalnih zrna

* mikro-deformacije (ϵ_{def}) i gustina dislokacija (δ) u sloju su izračunate korištenjem sljedećih izraza:

$$\epsilon_{def} = \frac{\beta_{2\theta} \cos \theta}{4};$$

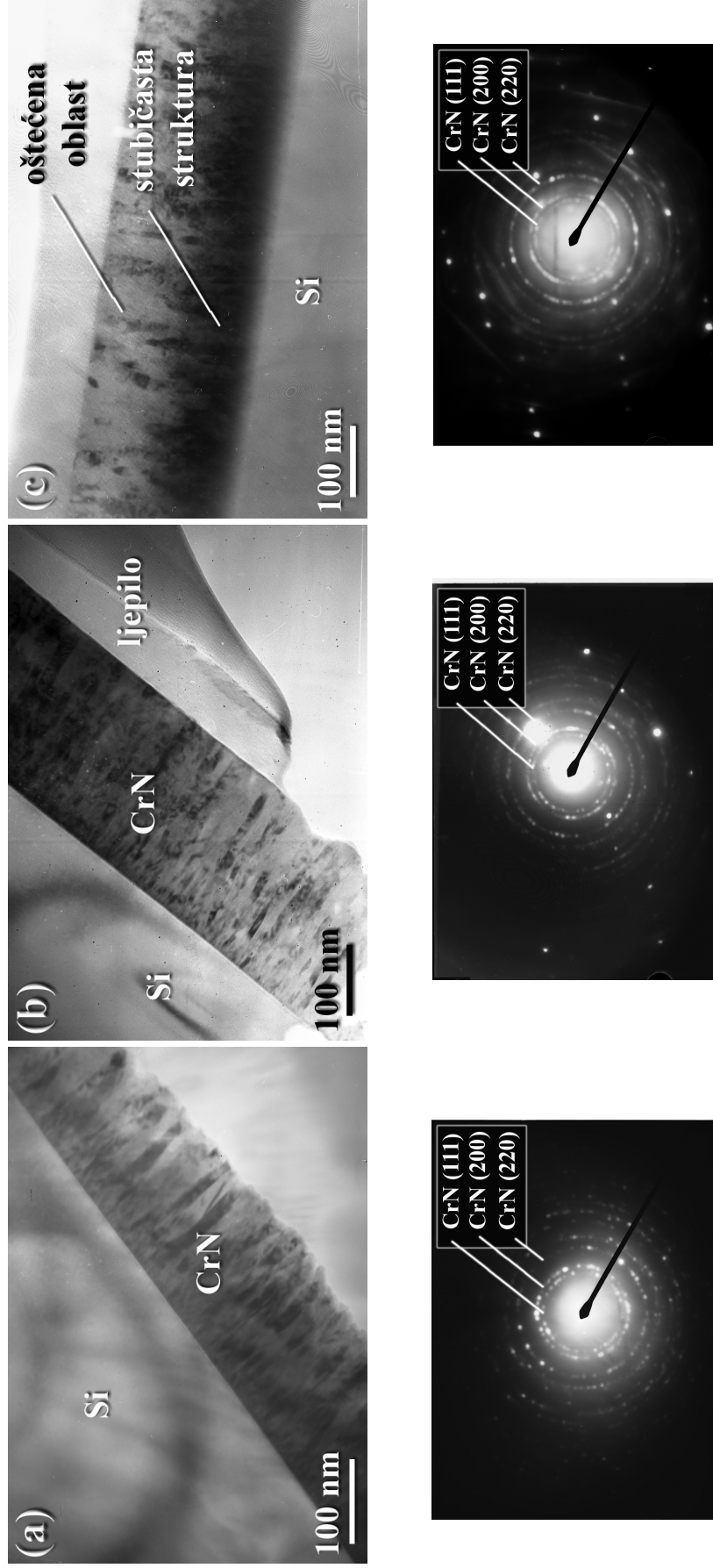
$$\delta = \frac{15 \epsilon_{def}}{a D}$$

gdje je *a* – konstanta rešetke, a *D* – veličina zrna [98].

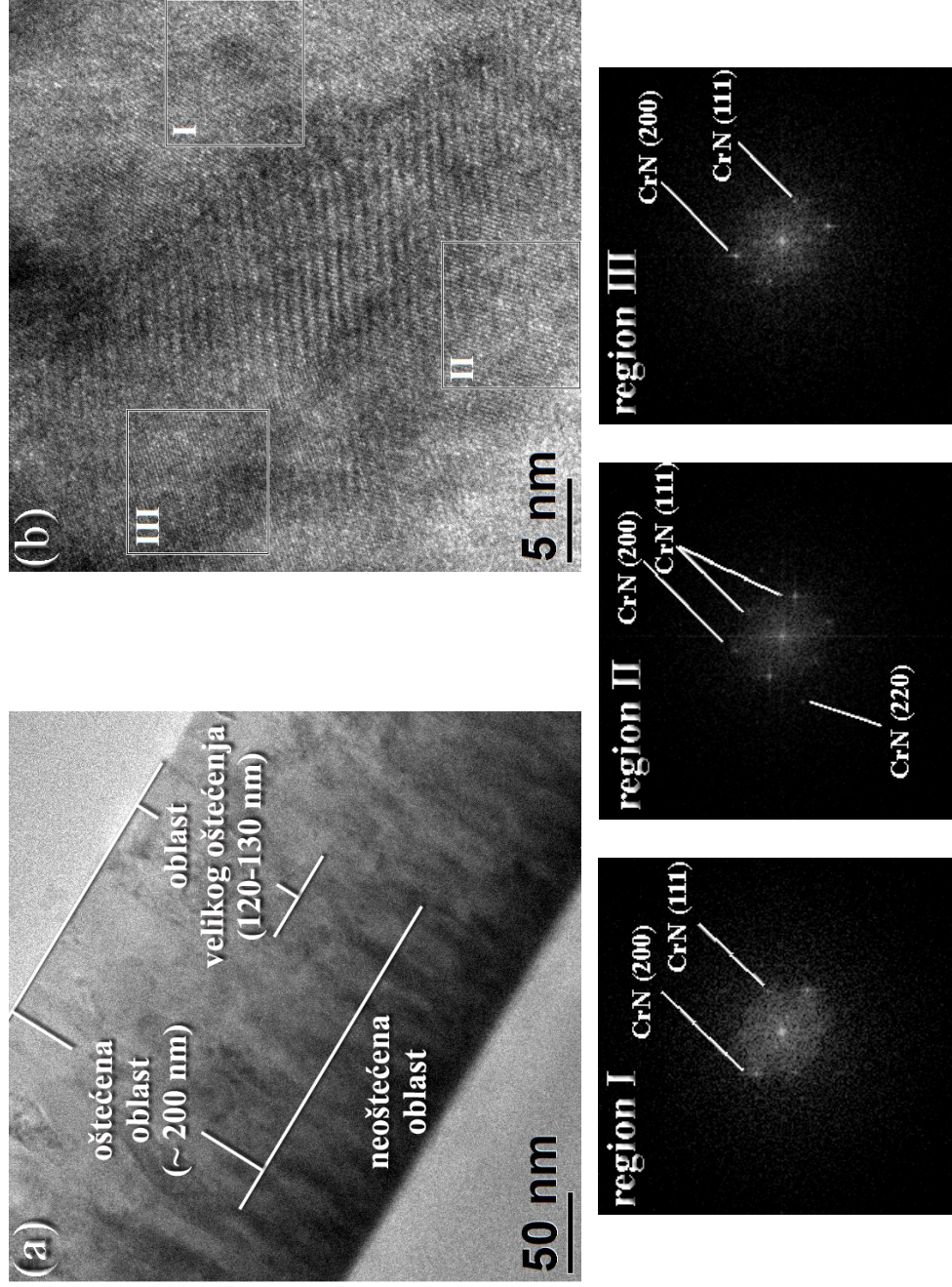
(a–c) su prikazane mikrofotografije i odgovarajuće elektronske difrakcije CrN sloja prije i poslije implantacije do doze 5×10^{15} Ar/cm² i 2×10^{16} Ar/cm². Mikrofotografija deponovanog uzorka (a) pokazuje da CrN sloj ima stubičastu strukturu. "Stubići" se prostiru od podloge do površine sloja i debljine su nekoliko desetina nanometara. Elektronska difrakcija potvrđuje da je sloj polikristalan i da se sastoji od malih zrna različitih orijentacija. Difrakcione tačke koje se nalaze na prvom krugu do centralne tačke odgovaraju (111) CrN refleksiji, pa zatim slijede (200), (220), itd. Prisustvo orijentacija koje nisu uočene na XRD spektrima ukazuje na činjenicu da je elektronska analiza osjetljivija i omogućuje detektovanje zrna veličine ispod 10 nm.

Nakon implantacije sa 200 keV Ar⁺ jonima (b i c) u površinskom dijelu sloja dolazi prvo do narušavanja, a sa povećanjem doze i do potpunog uništenja stubičaste strukture. Prisustvo većeg broja manjih tačaka na difrakcionim prstenovima ukazuje na smanjenje veličine kristalnih zrna, što daje dobro slaganje sa XRD rezultatima. Međutim, čak i kod veće doze implantacije ne dolazi do amorfizacije sloja.

Na slici 5.8 a je prikazana TEM mikrofotografija CrN sloja implantiranog sa 2×10^{16} Ar/cm² snimljena na većim uvećanjima. Na istoj slici (b) je prikazana i HRTEM mikrofotografija oštećenog dijela sloja, sa odgovarajućom FFT analizom. Detaljna analiza je pokazala da nakon implantacije u sloju postoje tri različite oblasti. Na površini se nalazi 120–130 nm sloja sa velikim oštećenjem. Ova oblast odgovara dubini unutar koje se zaustavio najveći broj implantiranih jona. Nakon toga se prostire oblast koju karakteriše manji stepen oštećenja, sa djelimično narušenom strukturom. Donji sloj, označen kao neoštećeni dio, karakteriše kristalna faza sa dobro definisanom stubičastom strukturom. Može se uočiti da neoštećeni dio, koji se na osnovu kontrasta slike lako odvaja od oštećenog dijela, predstavlja ~ 30 % od ukupne debljine CrN sloja. HRTEM slika površinskog oštećenog dijela sloja pokazuje očiglednu promjenu mikrostrukture i znatnu količinu neuređenosti. Takođe, uočavaju se zone koje predstavljaju nakupine defekata. Fourier-ove transformacije sa nekoliko različitih ograničenih oblasti (označenih kao I, II i III) pokazuju da CrN zadržava svoju kristalnu strukturu. Regioni I i III sadrže kristalite orijentisane duž [111] i [200] ravni, dok su u oblasti II prisutne i [220] ravni CrN faze.



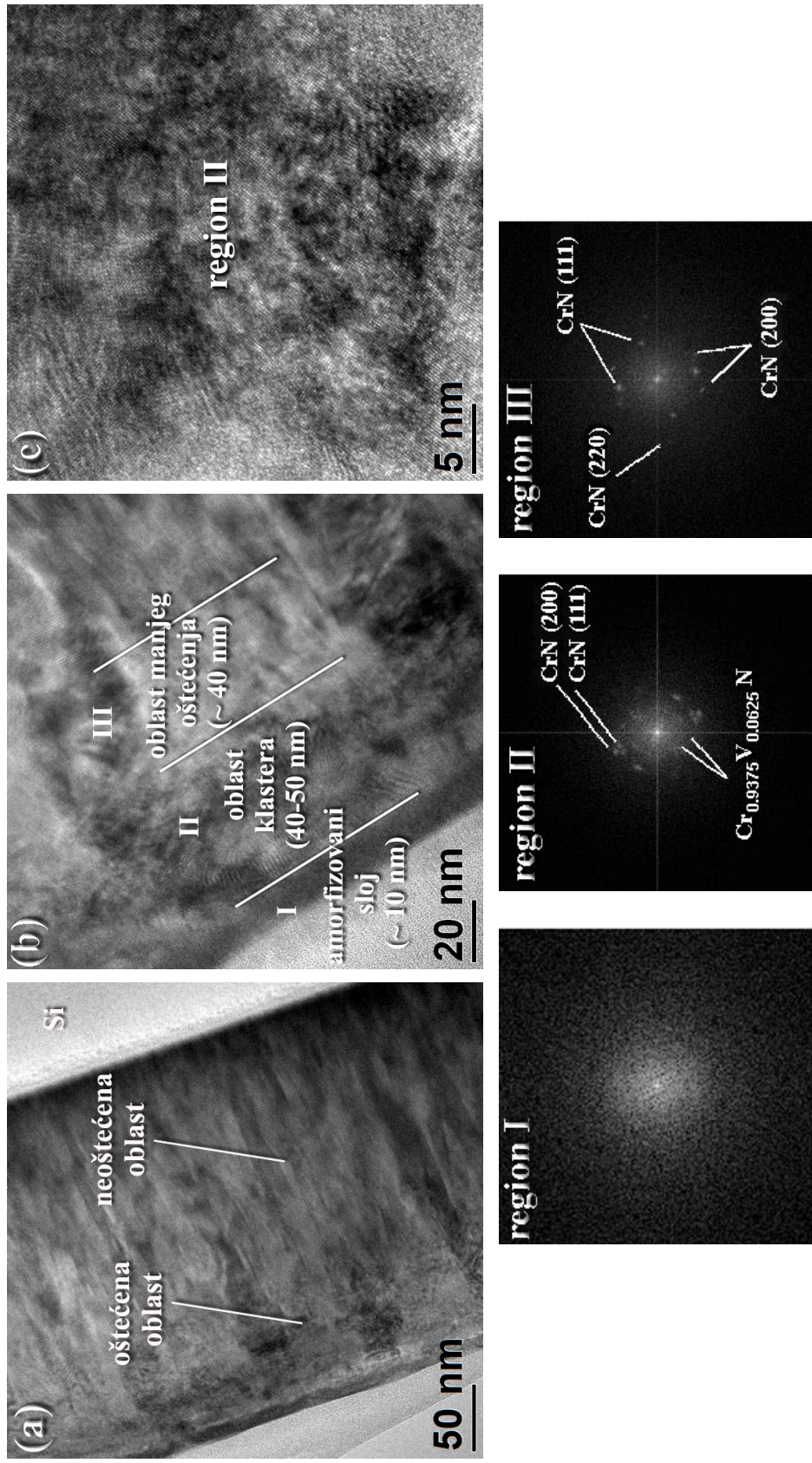
Slika 5.7. TEM mikrofotografije CrN/Si sistema: deponovani sloj (a); uzorak implantiran sa jonima argona do doze 5×10^{15} Ar/cm² odnosno 2×10^{16} Ar/cm² (b i c). Ispod svake mikrofotografije nalazi se odgovarajuća elektronska difrakcija sloja.



Slika 5.8. TEM analiza CrN/Si sistema implantiranog sa 2×10^{16} Ar/cm²: TEM mikrofotografija na većim uvećanjima (a); HRTEM mikrofotografija (b) i odgovarajuće Fourier-ove transformacije.

Transmisiona elektronska mikroskopija CrN slojeva implantiranih sa V^+ jonima je dala odgovor na pitanje da li u toku implantacije dolazi do formiranja nove faze (na šta su ukazali XRD rezultati). TEM i HRTEM mikrofotografije CrN/Si sistema implantiranog do doze 2×10^{17} V/cm² su prikazane na slici 5.9 (a–c). Na slici je takođe prikazana i FFT analiza sloja.

Slika 5.9a predstavlja TEM mikrofotografiju dobijenu na manjim uvećanjima i prikazuje čitav CrN sloj. Jasno se uočava razlika između oštećene i neoštećene oblasti uzorka. Za razliku od donjeg (neoštećenog) dijela sloja, koji karakteriše stubičasta struktura, unutar oštećenog dijela prvobitna struktura je potpuno uništena. Struktura oštećenog dijela je ispitivana na većim uvećanjima (slika 5.9b). Može se uočiti mikrostrukturna nehomogenost idući od površine ka dubini uzorka. Na vrhu se nalazi sloj debljine ~ 10 nm, označen kao region I. Odsustvo tačaka na Fourier-ovoj transformaciji ove oblasti ukazuje na činjenicu da se radi o amorfnoj strukturi. Ovakva struktura površine ukazuje na moguću oksidaciju sloja tokom procesa implantacije ili je rezultat akumulacije velike količine defekata uslijed oslobađanja kompresivnog naprezanja indukovanoj jonskom implantacijom. Slijedećih 40–50 nm sloja se sastoji od visoke koncentracije aglomerisanih klastera defekata. Ova zona sloja, na slici 5.9b označena kao region II, odgovara dijelu sloja sa najvećom koncentracijom atoma vanadijuma (na osnovu RBS rezultata) i može predstavljati početak izdvajanja nove faze. Visoko-rezoluciona TEM mikrofotografija na slici 5.9c i Fourier-ova transformacija ove oblasti zaista pokazuju prisustvo $Cr_{0,9375}V_{0,0625}N$ faze. Međutim, pored prisustva nove faze FFT prikazuje tačke koje odgovaraju CrN fazi. Na osnovu literature [99,100] procesom formiranja višekomponentnih nitrida dominira konkurencija između entalpije i entropije miješanja. Shodno tome, u ovoj zoni se može očekivati mješavina $Cr_{0,9375}V_{0,0625}N$ i CrN faze. Dublje u sloju, ispod ove oblasti se nalazi zona oštećenja, označena kao region III na slici 5.9b. Treba imati u vidu da je razlika u kontrastu slike rezultat oštećenja nastalog uslijed sudarnih kaskada, ali da ova oblast odgovara kraju raspodjele jona vanadijuma. Stoga je koncentracija vanadijuma niska i termodinamički uslovi za formiranje $Cr_{0,9375}V_{0,0625}N$ faze nisu ispunjeni. Očigledan dokaz ovoga su tačke na Fourier-ovoj transformaciji sa ove oblasti koje odgovaraju čistoj CrN fazi.



Slika 5.9. TEM analiza CrN/Si sistema implantiranog sa 2×10^{17} V/cm²: TEM mikrofotografija cijelog sloja (a); TEM mikrofotografija ozraćene oblasti sloja (b); HRTEM mikrofotografija zone klastera (c). Prikazane Fourier-ove transformacije odgovaraju oblastima I, II i III označnim na slici (b).

5.1.2 Električna i optička otpornost

Vrijednosti specifične električne otpornosti uzoraka, dobijene metodom "četiri tačke" (jednačina (4.10)), su date u posljednjoj koloni tabele 5.2. Izmjerena vrijednost za deponovani CrN sloj je jednaka $7,7 \mu\Omega\cdot\text{m}$ i veća je od otpornosti komadnog materijala ($6,4 \mu\Omega\cdot\text{m}$) [11]. Ovo je rezultat činjenice da se unutar tankog sloja, tokom njegovog rasta, formira određena količina strukturnih defekata. Ovi defekti otežavaju kretanje elektrona kroz materijal i doprinose porastu otpornosti. Nakon implantacije slojevi pokazuju bolju provodljivost. Ukupna električna otpornost ozračenih uzoraka je podijeljena na dva člana, gdje jedan član potiče od implantirane oblasti, a drugi od oblasti na koju implantacija nema uticaja. Odgovarajuće debljine "implantirane zone" (x) su dobijene na osnovu TEM analize i prikazane su u drugoj koloni tabele 5.2. Uticaj implantacije je jasno vidljiv kroz smanjenje otpornosti implantirane oblasti. U ovom slučaju strani (implantirani) atomi doprinose porastu broja nosilaca naelektrisanja i njihove pokretljivosti. Promjena je najviše izražena u slučaju $2\times 10^{17} \text{ V/cm}^2$ implantacije, gdje je otpornost duplo manja u odnosu na vrijednost deponovanog sloja. Ovakva efikasnost u poboljšanju metalnog karaktera CrN sistema je vjerovatno posljedica hemijskih efekata indukovanih prisustvom atoma vanadijuma u sloju, tj. formiranja $\text{Cr}_{0,9375}\text{V}_{0,0625}\text{N}$ faze. Naime, Quintela sa saradnicima [101] je uočio smanjenje električne otpornosti čak za faktor 10 pri promjeni sastava od CrN do $\text{Cr}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{N}$.

Optička otpornost CrN/Si sistema je određena na osnovu spektrofotometrijskih mjerenja refleksije IR zračenja. Vrijednosti reflektance deponovanog i implantiranih slojeva su prikazane na slici 5.10 (a i b). U oblasti niskih talasnih brojeva (a) na spektru deponovanog sloja se uočava prisustvo širokog signala na $\sim 435 \text{ cm}^{-1}$, koji ostaje nepromjenjen nakon jonske implantacije. Ova rezonancija je bliska vrijednosti od 427 cm^{-1} , karakterističnoj za vibracije CrN rešetke [102]. Uočava se da implantacija jona Ar^+ ne utiče mnogo na vrijednosti reflektance, dok joni vanadijuma dovode do značajnog porasta u čitavom opsegu talasnih brojeva. Eksperimentalne i fitovane vrijednosti reflektance u opsegu od $500\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ su prikazane na slici 5.10 b. Uzak

Tabela 5.2. Parametri fitovanja krivih reflektance CrN sloja (slika 5.10b); vrijednosti optičke i električne otpornosti.

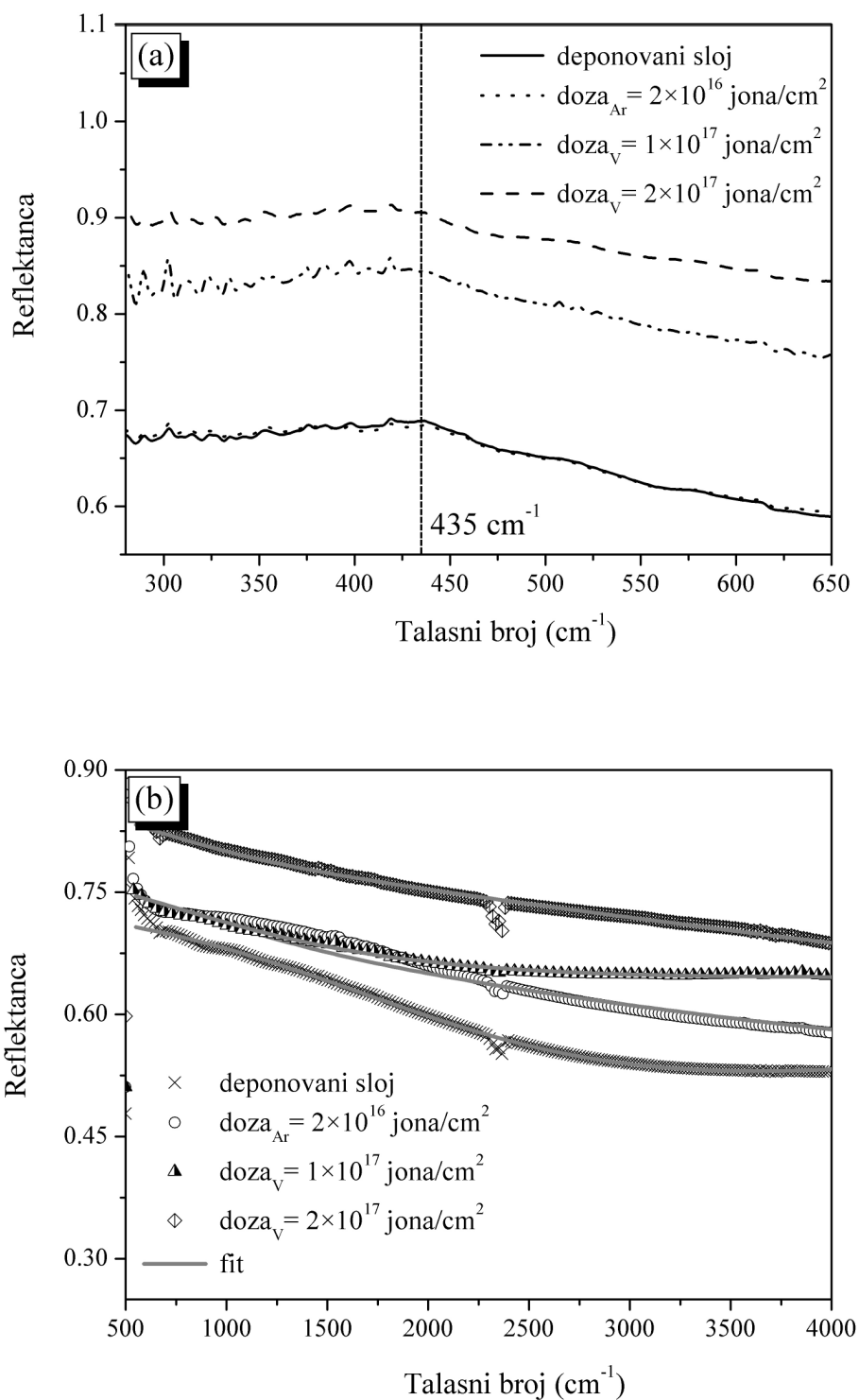
| uzorak | $d^{a)} / x^{a,b)}$ (nm) | ϵ | | ω_p' (10^4 cm^{-1}) ω_t (10^3 cm^{-1}) / E_g (eV) | γ (10^3 cm^{-1}) | optička otpornost ($\mu\Omega \cdot \text{m}$) | električna otpornost ($\mu\Omega \cdot \text{m}$) |
|------------------------------------|-----------------------------|--------------|--------------|---|--|--|---|
| | | ϵ_m | ϵ_d | | | | |
| CrN sloj | | | | | | | |
| deponovani sloj | 280 / ---- | 0,031 | | 11,6 | 8,4 | 960 | 7,7 ^{c)} |
| | | 0,046 | | 6,1 / 0,76 | | | |
| CrN+Ar | | | | | | | |
| $2 \times 10^{16} \text{ Ar/cm}^2$ | 280 / 120 | 0,015 | | 20,6 | 4,3 | 500 | 6,6 ^{c)} 5,5 ^{d)} |
| | | 0,00012 | | / | | | |
| CrN+V | | | | | | | |
| $1 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$ | 290 / 70 | 0,0047 | | 42 | 9,2 | 550 | 6,8 ^{c)} 5,0 ^{d)} |
| | | 0,0048 | | 4,9 / 0,61 | | | |
| $2 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$ | 320 / 75 | 0,031 | | 200 | 560 | 220 | 5,7 ^{c)} 3,2 ^{d)} |
| | | 0 | | / | | | |

* a) TEM analiza

b) IR analiza

c) otpornost čitavog CrN sloja

d) otpornost modifikovanog CrN sloja



Slika 5.10. IR mjerenja reflektance CrN uzoraka: eksperimentalne vrijednosti u opsegu malih talasnih brojeva (a); eksperimentalne i fitovane vrijednosti u opsegu velikih talasnih brojeva (b).

signal na 2300 cm^{-1} potiče od vibracija molekula CO_2 , prisutnog u atmosferi unutar komore za mjerenje. Za fitovanja je korišćen prošireni Drude-ov model [103,104]. Ovaj model uzima u obzir mogućnost da, uslijed lokalne strukturne nehomogenosti i promjene u sastavu, različite oblasti sloja mogu pokazivati izraziti metalni karakter ili se ponašati kao poluprovodnik. Tokom fitovanja deponovani uzorak je posmatran kao dvoslojni sistem, pri čemu je prvi sloj hrom-nitridni film, a drugi Si podloga sa poznatom dielektričnom funkcijom ($\varepsilon = 12$). Kod uzoraka implantiranih jonima Ar^+ i V^+ korišćen je pristup troslojne strukture, gdje svaki sloj karakteriše njegova debljina i dielektrična funkcija, $\varepsilon(\omega)$. Na osnovu ovih pretpostavki dielektrična funkcija nitrida je data kao:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_m \cdot \left[1 - \frac{\omega_p'^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \right] + \varepsilon_d \cdot \left[1 - \frac{\omega_p'^2}{\omega_t^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \right] \quad (5.2)$$

gdje ε_m i ε_d predstavljaju metalni odnosno nemetalni doprinos. Zaklanjajuća frekvencija plazme (odnosno slobodnog elektronskog gasa), ω_p' , zavisi od gustine slobodnih elektrona, naelektrisanja elektrona i efektivne mase. Veličina γ , tj. inverzno vrijeme relaksacije predstavlja mjeru strukturne neuređenosti sistema, a ω_t je povezano sa širinom zabranjene zone (energija potrebna da elektron iz valentnog nivoa pređe u provodni nivo) poluprovodnika, $E_g = \hbar\omega_t$.

U okviru ovog modela smanjenje reflektance može biti posljedica smanjenja debljine uzorka ili niže vrijednosti frekvencije plazme (manja gustina provodnih elektrona). S druge strane, povećanje γ parametra vodi do negativnijeg nagiba reflektance. Grubo govoreći, elektronska svojstva se mijenjaju sa gustinom provodnih elektrona, a strukturna svojstva sa atomskom neuređenošću sistema. Pošto ω_p' i γ na različite načine utiču na dielektričnu funkciju IR reflektanca omogućuje da se napravi razlika između elektronskih i/ili strukturnih svojstava materijala. Suprotno tome, efekat ovih parametara se ne može odvojiti na osnovu mjerenja električne otpornosti uzoraka.

Dielektrična funkcija deponovanog sloja je određena iz reflektance sistema (R) korišćenjem Fresnel-ove formule [105]:

$$R = \left| \frac{1 - \sqrt{\varepsilon(\omega)}}{1 + \sqrt{\varepsilon(\omega)}} \right|^2 \quad (5.3)$$

Optički parametri ε_m , ε_d , ω_p' , ω_t i γ su prikazani u tabeli 5.2. Ukupna reflektanca implantiranih slojeva je zatim fitovana u dva koraka: dielektrična funkcija donjeg dijela CrN/Si sistema je fiksirana na vrijednost deponovanog sloja, a zatim su traženi parametri gornjeg (implantiranog) dijela sloja. Ovakav postupak je omogućio dobijanje optičkih parametara implantiranih oblasti, koje su takođe prikazane u tabeli 5.2.

Konačno, korištenjem Drude-ovog modela, dovedena je u vezu kompleksna dielektrična funkcija, $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, sa kompleksnom električnom provodljivošću sistema, $\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega)$, korišćenjem relacije:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi i \cdot \frac{\sigma(\omega)}{\omega} = 1 - 4\pi \cdot \frac{\sigma_2(\omega)}{\omega} + 4\pi i \cdot \frac{\sigma_1(\omega)}{\omega} \quad (5.4)$$

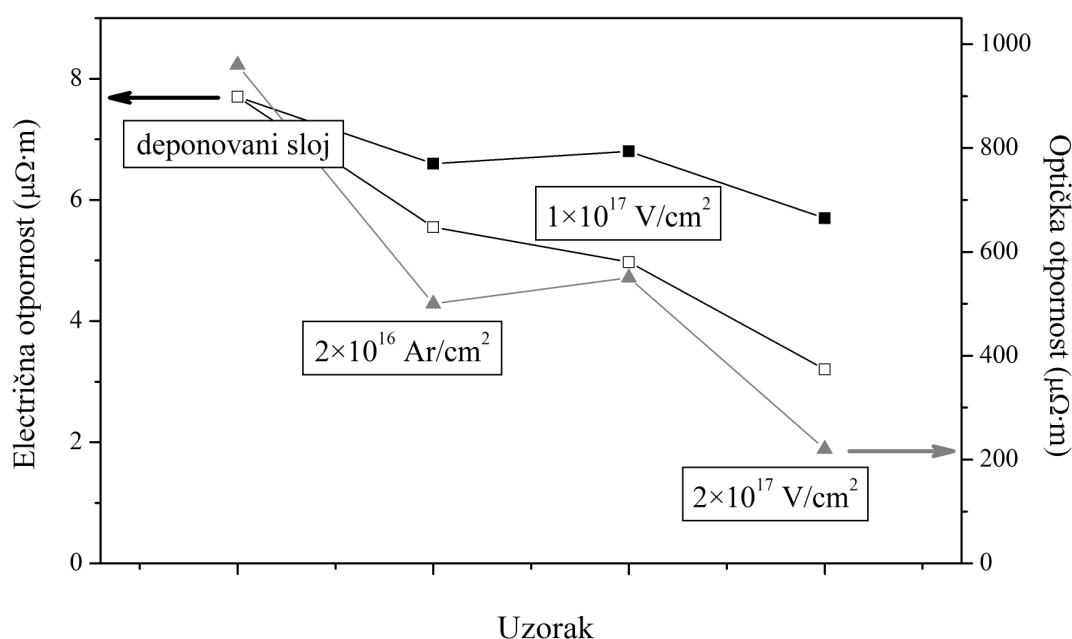
gdje je realni član provodljivosti vezan sa optičkom apsorpcijom preko izraza $\sigma_1(\omega) = \omega \varepsilon_2(\omega) / 4\pi$. Za nultu frekvenciju optička provodljivost se dovodi u vezu sa električnom provodljivošću izračunatom iz mjerene otpornosti slojeva [104]:

$$\sigma_1(0) = \left(\frac{\varepsilon_\infty}{4\pi} \right) \cdot \left(\frac{\omega_p'^2}{\gamma} \right) \quad (5.5)$$

Veličina ε_∞ u prethodnoj jednačini predstavlja dielektričnu konstantu uslijed visoko-energetskih prelaza. Na slici 5.11 su prikazane vrijednosti optičke provodljivosti CrN/Si sistema, zajedno sa vrijednostima električne provodljivosti. Isti trend obe veličine potvrđuje tačnost fitovanja.

Deponovani sloj pokazuje miješani metalni i poluprovodnički karakter sa širinom zabranjene zone $E_g = 0,76 \pm 0,08$ eV. Ova vrijednost je uporediva sa energijom

$E_g = 0,64$ eV, dobijenom za CrN sloj deponovan epitaksijalno na MgO podlozi [96,102]. Glavni rezultat V^+ -implantacije je da u slučaju doze od 2×10^{17} jona/cm² sloj postaje metalniji sa visokom vrijednošću talasnog broja plazmona (plazmon je kolektivno oscilovanje slobodnog elektronskog gasa) od 2×10^6 cm⁻¹ i velikim stepenom neuređenosti. Prelaz metalno / poluprovodničkog CrN sistema u čisto metalni se slaže sa činjenicom da je kao posljedica implantacije u sloju uočeno formiranje nove metalne faze. Za manju dozu V^+ -zračenja, kao i u slučaju implantacije jonima argona, frekvencija plazme je znatno manja i u sloju se uočava prisustvo dielektričnog doprinosa.



Slika 5.11. Optička i električna otpornost CrN/Si sistema prije i poslije implantacije sa Ar^+ i V^+ jonima. Puni kvadrati predstavljaju električnu otpornost cijelog CrN/Si sistema, a prazni izračunate vrijednosti implantirane zone. Vrijednosti optičke otpornosti (trouglovi) se odnose na cijele slojeve.

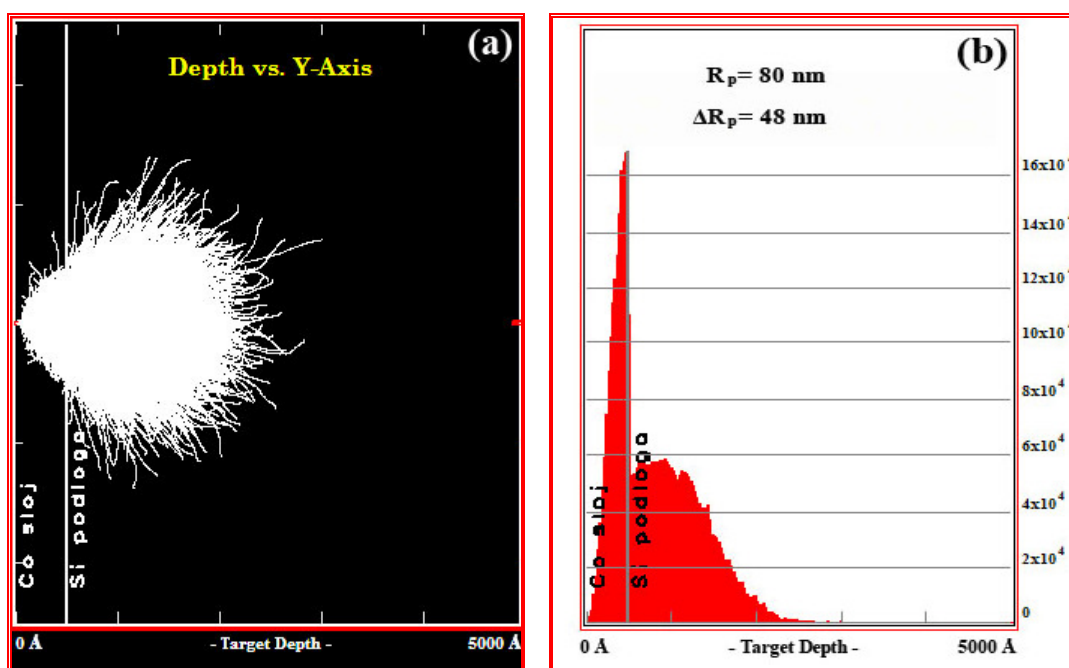
5.2 Uticaj implantacije 400 keV Xe⁺ jona na proces atomskog miješanja na granici Co (tanak sloj) / Si (podloga) sistema

U ovom dijelu teksta su prikazani rezultati ispitivanja procesa atomskog miješanja na granici Co/Si izazvanog jonskim bombardovanjem. Analiziran je uticaj preamorfizacije Si podloge na brzinu miješanja komponenata. Takođe, ispitivana je mogućnost dobijanja CoSi₂ faze korišćenjem procesa jonskog bombardovanja, procesa temperaturnog odgrijavanja i kombinacije ovih metoda.

Dvoslojni sistemi Co/Si su pripremljeni u uslovima visokog vakuuma, korišćenjem metode deponovanja potpomognutog jonskim snopom. Pripremljena su dva tipa uzoraka: Co/c-Si i Co/a-Si. Prvi tip uzoraka je dobijen deponovanjem kobalta na kristalnim Si (100) pločicama, dok je kod Co/a-Si uzoraka površina Si podloge bombardovana sa 1 keV jonima argona do doze $\sim 2 \times 10^{17}$ jona/cm², neposredno prije početka procesa deponovanja. Nakon procesa bombardovanja površina Si podloge je amorfizovana, što je pokazano HRTEM analizom i detaljnije će biti diskutovano u podpoglavlju 5.2.1. U oba slučaja Co slojevi su deponovani do debljine ~ 50 nm, na sobnoj temperaturi i pri pritisku u opsegu 10^{-6} mbar.

Implantacije Co/Si sistema su izvedene korišćenjem snopa Xe⁺ jona, energije 400 keV. Uzorci su implantirani do doze 2×10^{15} , 4×10^{15} , 6×10^{15} , 8×10^{15} , 10×10^{15} , 15×10^{15} , 20×10^{15} i 30×10^{15} jona/cm², pri pritisku od 2×10^{-7} mbar. Temperatura podloge je održavana na sobnoj temperaturi. Da bi se izbjeglo zagrijavanje uzoraka, struja snopa je tokom svih implantacija bila 1–2 μ A. Energija jona je odabrana na osnovu proračuna dobijenih kompjuterskim programom SRIM2011. Rezultati simulacije su prikazani na slici 5.12. Zbog različitih gustina Co sloja i Si podloge implantacioni profil pokazuje dva maksimuma: prvi maksimum se nalazi na 30–50 nm, tj. neposredno ispred Co/Si granice, dok se drugi nalazi na dubini od ~ 100 nm, odnosno unutar Si pločice. Srednja vrijednost dometa 400 keV Xe⁺ jona u Co/Si sistemu je 80 nm, sa širokom standardnom

devijacijom od 48 nm. To znači da većina jona prolazi kroz međupovršinu i zaustavlja se u Si podlozi, a njihova energija je odabrana tako da deponovana energija dostiže maksimum na granici Co/Si. Za gustinu energije F_D , koju svaki Xe^+ jon deponuje na međupovršini, SRIM2011 daje vrijednost $F_D = 4,5$ keV/nm. Deponovani i odabrani implantirani slojevi oba tipa uzoraka (Co/c-Si i Co/a-Si) su zatim odgrijavani u vakuumskoj peći na 200, 300, 400, 500, 600 i 700 °C, u trajanju od 2 h. Vakuum u komori tokom svih odgrijavanja je bio u opsegu 10^{-8} mbar.



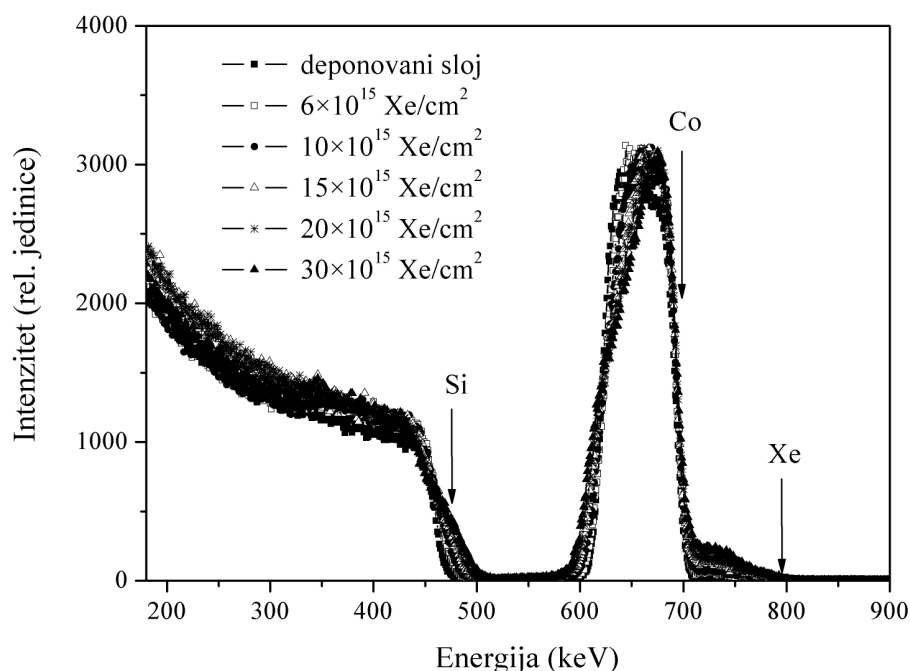
Slika 5.12. Teorijski proračuni dometa 400 keV Xe^+ jona u Co/Si sistemu dobijeni korišćenjem kompjuterskog programa SRIM2011: simulacija kretanja jona kroz uzorak (a); raspodjela implantiranih jona po dubini (b).

Eksperimentalne vrijednosti brzine miješanja su određene na osnovu koncentracionih profila Co i Si dobijenih analizom RBS spektara. Za analizu svih RBS spektara korišćen je kompjuterski program WinDF. Strukturne i fazne promjene dvoslojnih sistema indukovane jonskom implantacijom i/ili procesom odgrijavanja su ispitivane difrakcijom X-zračenja (XRD) i transmissionom elektronskom mikroskopijom (konvencionalnom – TEM i visoko-rezolucionom – HRTEM).

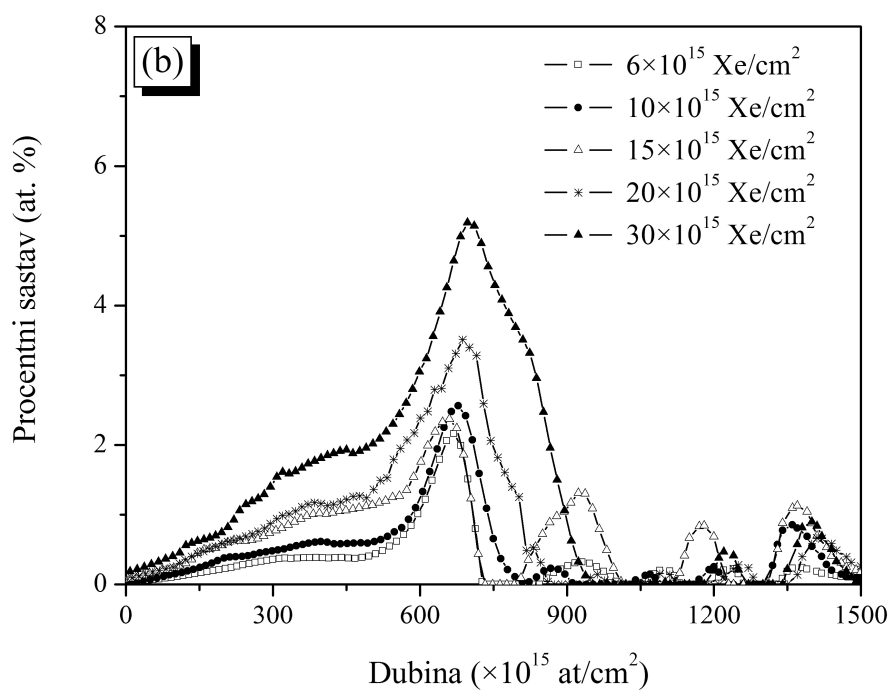
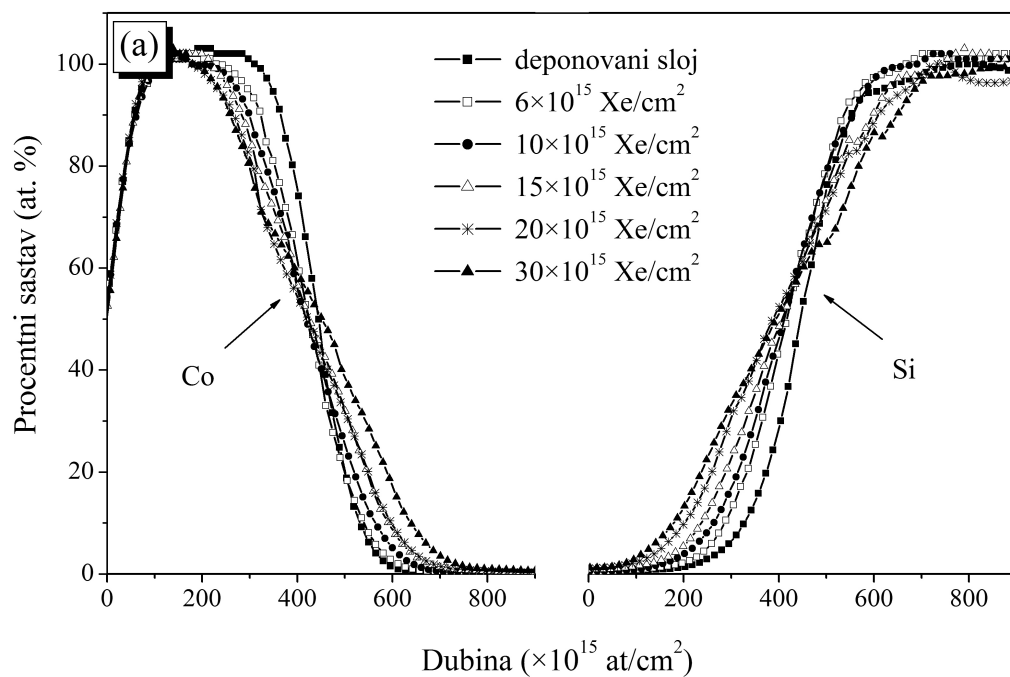
5.2.1 Atomsko miješanje: efekat strukture površine Si podloge

Na koji način bombardovanje površine Si podloge niskoenergetskim Ar^+ jonima utiče na proces miješanja na granici Co/Si indukovano Xe^+ jonima? Da bi se dobio odgovor na postavljeno pitanje potrebno je znati raspodjelu elemenata na obe strane međupovršine datog sistema. Dubinski koncentracioni profili Co i Si atoma kod oba tipa uzoraka (Co/c-Si i Co/a-Si) su određeni analiziranjem RBS spektara.

Na slici 5.13 su prikazani eksperimentalni RBS spektri deponovanog Co(50 nm)/c-Si sistema i uzoraka naknadno implantiranih sa 400 keV Xe^+ jonima do doze zračenja u opsegu od 2×10^{15} – 30×10^{15} jona/cm². Sa slike su zbog jednostavnosti izostavljeni spektri koji odgovaraju uzorcima sa manjim dozama zračenja (2×10^{15} , 4×10^{15} i 8×10^{15} jona/cm²). Na svim spektrima se vide odvojeni signali kobalta i silicijumske podloge,



Slika 5.13. Eksperimentalni RBS spektri dvoslojnog sistema Co/c-Si implantiranog sa 400 keV Xe^+ jona.



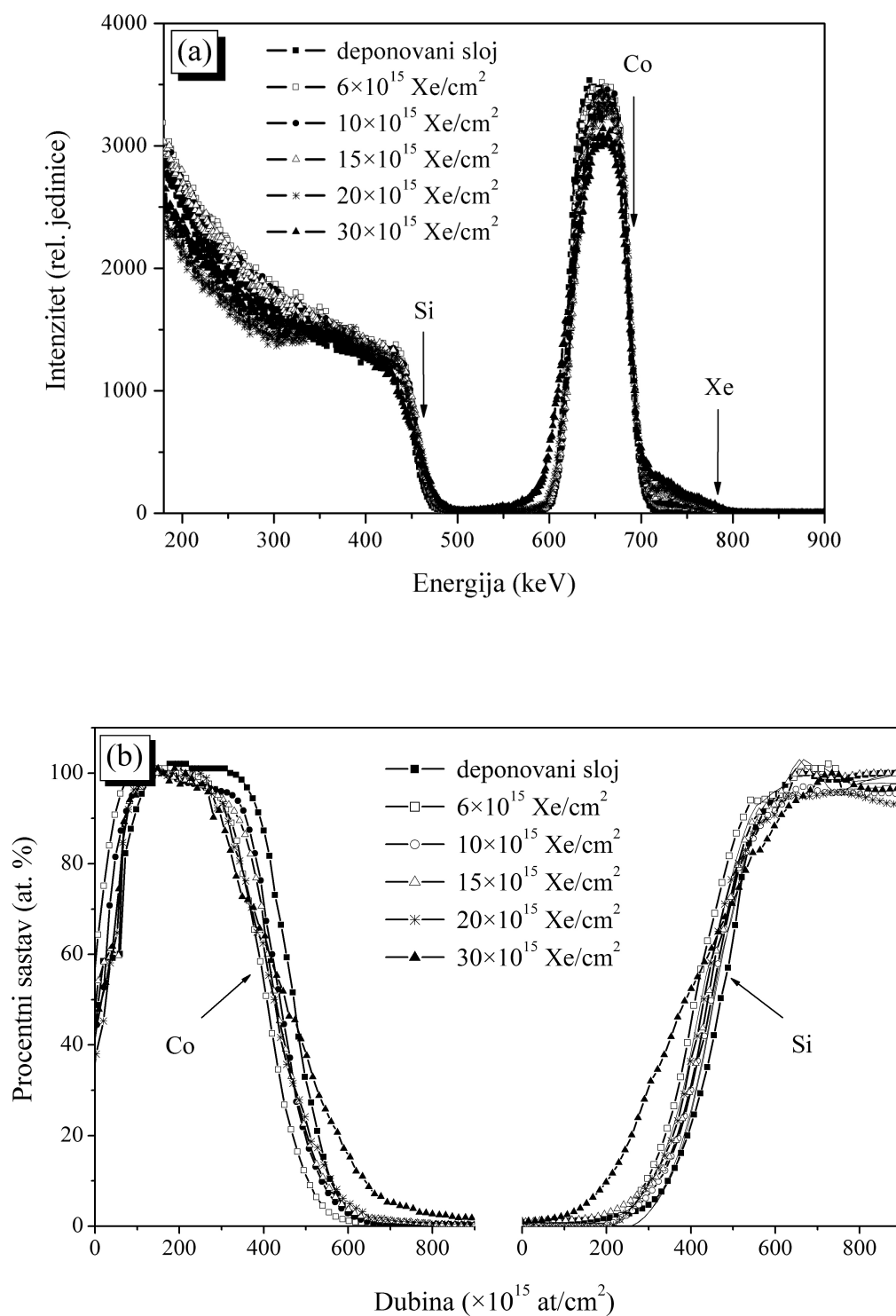
Slika 5.14. Dubinski koncentracijski profili Co/c-Si sistema implantiranog sa 400 keV Xe⁺ jonima: Co i Si (a); Xe (b).

dok je signal koji potiče od atoma ksenona djelimično prekriven signalom Co. RBS spektri jasno pokazuju da jonska implantacija dovodi do promjene sastava i miješanja komponenata na granici Co/c-Si. To se može zaključiti iz smanjenja visine Co signala i odgovarajućeg širenja na međupovršini sa porastom doze zračenja. Ove promjene su jasno vidljive i na koncentracionim profilima Co i Si, prikazanim na slici 5.14 a. Zbog činjenice da nakon implantacije nije poznata tačna gustina na granici Co/Si, dubinska skala nije data u nanometrima, već u jedinicama 10^{15} at/cm². Profili oba elementa pokazuju difuzni izgled i postupno širenje međugranične oblasti sa porastom doze implantiranih Xe⁺ jona.

Koncentracioni profili implantiranog ksenona (slika 5.14 b) pokazuju da veći dio jona prolazi kroz međupovršinu Co/Si. Implantirani joni su raspoređeni unutar čitavog Co sloja, a maksimalnu koncentraciju dostižu na Si strani Co/Si granice. Ukupna koncentracija Xe raste proporcionalno sa dozom zračenja i, za najveću dozu zračenja, na međupovršini dostiže vrijednost od ~ 2 at.%.

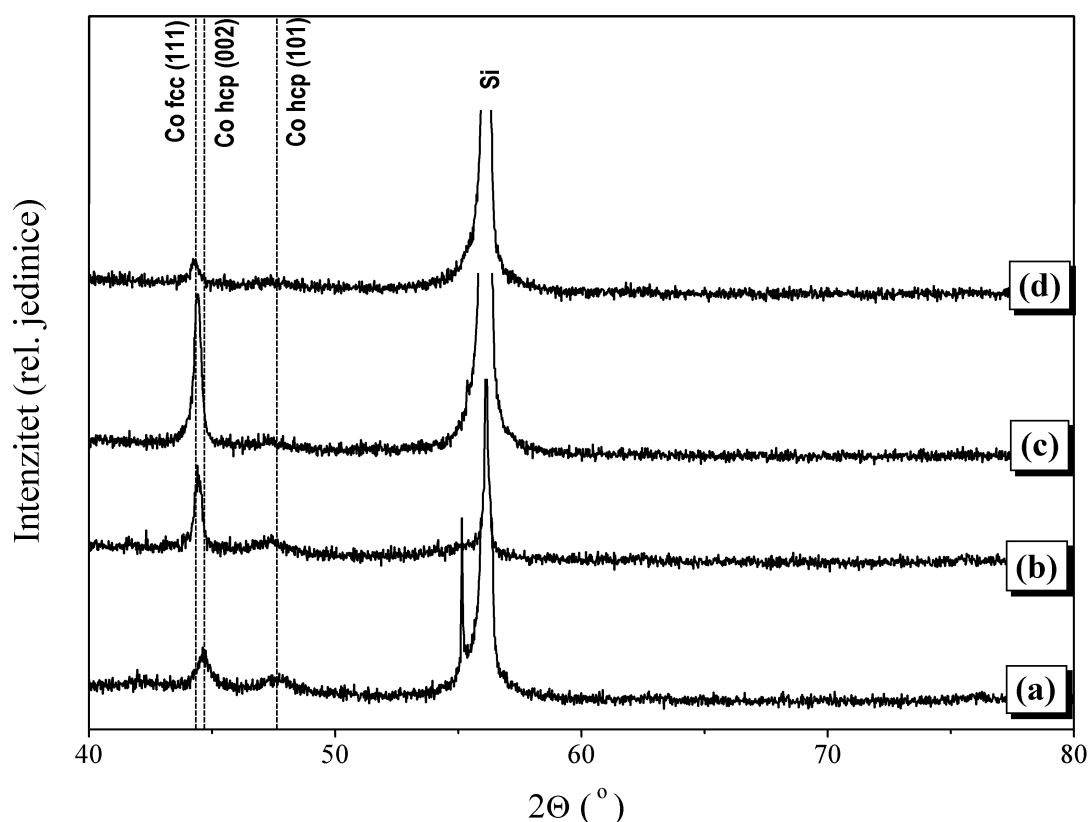
Širenje međupovršine pod dejstvom 400 keV Xe⁺ jona je na isti način određeno i za sistem sa amorfizovanom podlogom. Eksperimentalni RBS spektri i odgovarajući koncentracioni profili Co(50 nm)/a-Si uzoraka nakon deponovanja i naknadne jonske implantacije su prikazani na slici 5.15 (a i b). Kao i u prethodnom slučaju, izostavljeni su spektri uzoraka implantiranih do doze 2×10^{15} , 4×10^{15} i 8×10^{15} jona/cm². Lako se uočava da je efekat jonske implantacije na proces atomskog miješanja kod uzoraka sa amorfnom površinom Si podloge potpuno drugačiji u odnosu na sistem sa kristalnom podlogom. Promjene na eksperimentalnim spektrima (slika 5.15 a) ukazuju da uslijed implantacije dolazi do neznatne modifikacije međugranične oblasti sve do doze 30×10^{15} jona/cm².

Koncentracioni profili Co i Si (slika 5.15 b) se linearno šire sa porastom broja implantiranih jona, ali je oblast miješanja za doze zračenja od 2×10^{15} – 20×10^{15} jona/cm² znatno manja nego kod Co/c-Si sistema. Odstupanje od ovakvog ponašanja se uočava kod uzorka deponovanog do doze zračenja 30×10^{15} Xe/cm², gdje je širenje međupovršine veoma izraženo.

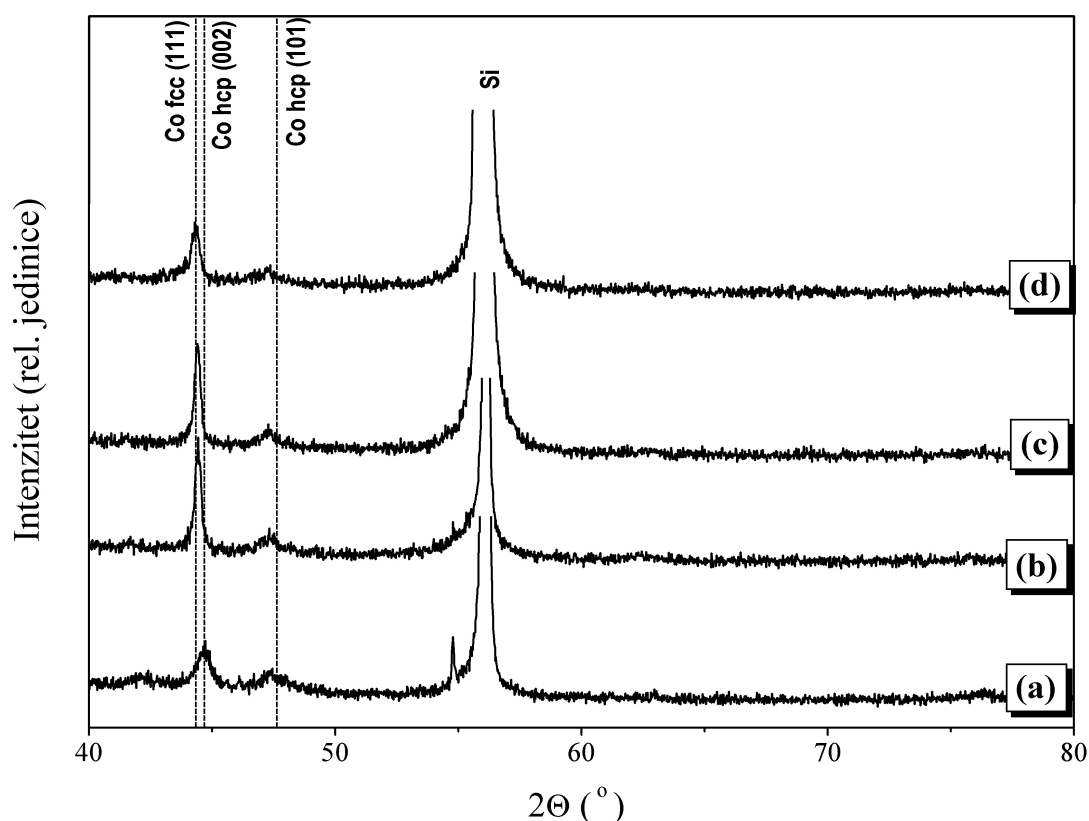


Slika 5.15. RBS analiza dvoslojnog sistema Co/a-Si implantiranog sa 400 keV Xe^+ jona: eksperimentalni spektri (a); dubinski koncentracioni profili Co i Si (b).

RBS analiza je pokazala da u toku procesa Xe^+ implantacije na granici Co/Si dolazi do difuzije atoma, ali nije dala informaciju o tome da li dolazi do hemijske reakcije između Co i Si, tj. da li se u oblasti miješanja formiraju silicidi. U cilju dobijanja informacije o fazama prisutnim u oblastima atomskog miješanja urađena je XRD analiza Co/c-Si i Co/a-Si sistema. Slike 5.16 i 5.17 prikazuju difraktograme deponovanih slojeva i uzoraka implantiranih do doze 15×10^{15} , 20×10^{15} i 30×10^{15} Xe/cm^2 . Na svim spektrima se javlja intenzivna linija na $2\theta \approx 56^\circ$. Ova linija potiče od silicijumske podloge i odgovara refleksiji sa [311] ravni. Pored ove linije spektre deponovanih slojeva karakteriše prisustvo maksimuma koji odgovaraju hcp strukturi Co sloja. Širina linija ukazuje na polikristalnu strukturu formiranih tankih slojeva. Većina kristalnih zrna raste duž [002] ravni, a manji broj je orijentisan paralelno sa [101] ravni. Difraktogrami



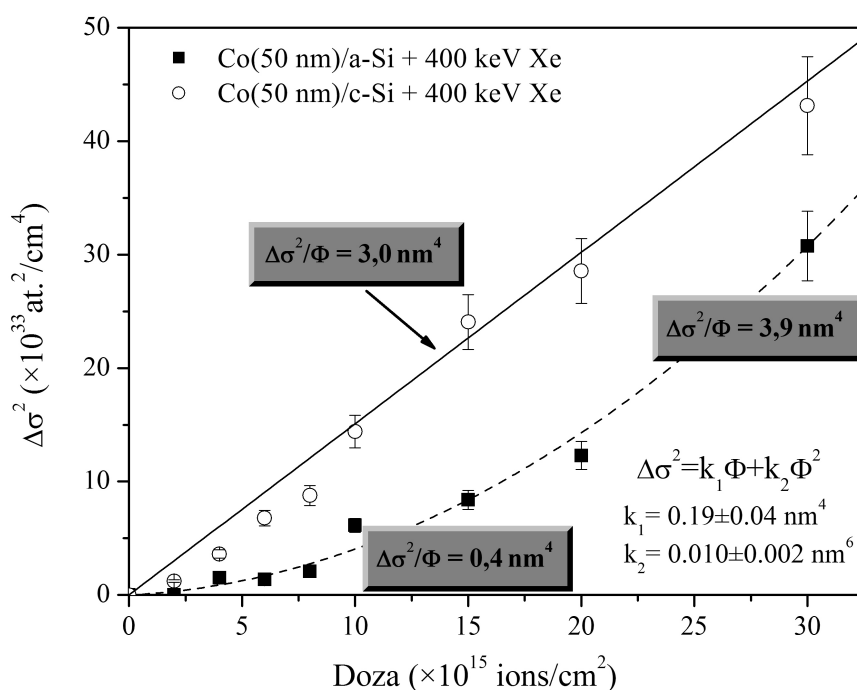
Slika 5.16. XRD spektri Co/c-Si sistema prije i poslije implantacije sa 400 keV Xe^+ jonima: deponovani sloj (a); 15×10^{15} jona/ cm^2 (b); 20×10^{15} jona/ cm^2 (c); 30×10^{15} jona/ cm^2 (d).



Slika 5.17. XRD spektri Co/a-Si sistema prije i poslije implantacije sa 400 keV Xe^+ jonima: deponovani sloj (a); 15×10^{15} jona/cm² (b); 20×10^{15} jona/cm² (c); 30×10^{15} jona/cm² (d).

implantiranih slojeva, kod oba tipa uzoraka, ne pokazuju dodatne linije koje bi ukazale na formiranje kristalne silicidne faze. Umjesto toga, uočava se da sa porastom doze raste intenzitet Co-fcc (111) refleksije, a da Co-hcp (002) i (101) refleksije nestaju. Ovo ukazuje na pojavu faznog prelaza Co-hcp \rightarrow Co-fcc, ranije uočenu od strane Zhang-a i saradnika na Co(75 nm)/c-Si sistemu ozračenim sa 200 keV Xe^+ jonima [106]. Pretpostavlja se da je, jonskim bombardovanjem indukovani fazni prelaz hcp \rightarrow fcc, rezultat nastanka "termičkih šiljaka" u toku sudarne kaskade i njihovog brzog hlađenja do metastabilne fcc faze. Sa povećanjem doze zračenja do 30×10^{15} Xe/cm² dolazi do značajnog smanjenja intenziteta Co-fcc (111) linije. Ovo može biti nagovještaj formiranja amorfnih Co-Si faza u širokoj međupovršinskoj oblasti podvrgnutoj procesu atomskog miješanja.

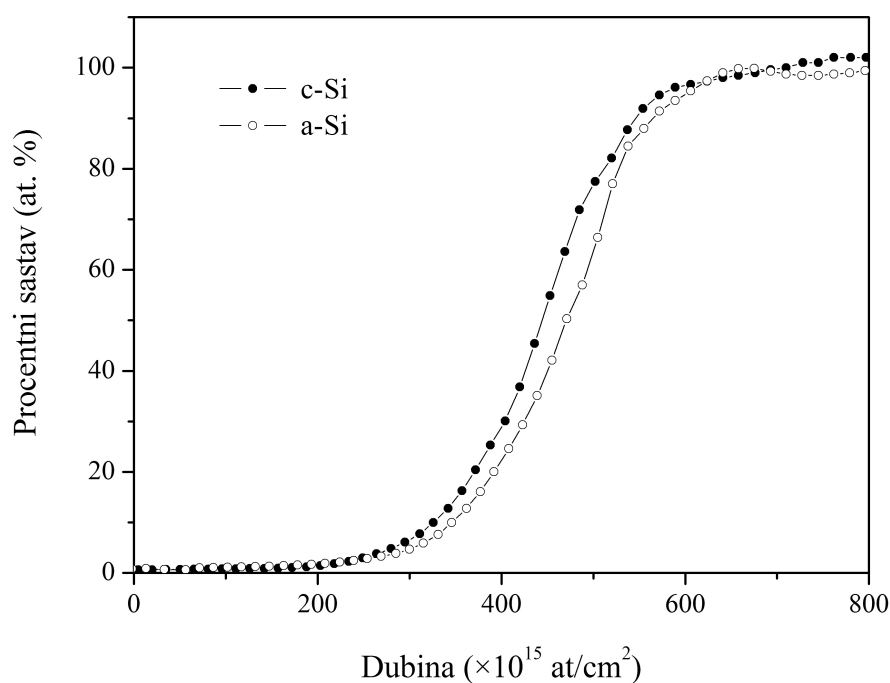
U cilju kvantitativnog određivanja i razumijevanja osnovnih mehanizama atomskog miješanja indukovanoj jonskim bombardovanjem u Co/Si dvoslojnom sistemu potrebno je brzinu miješanja odrediti eksperimentalno i uporediti je sa vrijednostima izračunatim korišćenjem različitih teorijskih modela. Eksperimentalno se parametar miješanja određuje korišćenjem izraza $\Delta\sigma^2 = \sigma^2(\Phi) - \sigma^2(0)$, gdje $\sigma^2(0)$ i $\sigma^2(\Phi)$ predstavljaju promjene na međupovršini (određene sa RBS koncentracionih profila – slika 5.14 i 5.15) prije odnosno poslije implantacije do doze Φ . Po usvojenoj definiciji širina međupovršine (σ) je definisana preko promjene koncentracionih profila od 84 at.% do 16 at.% od vrijednosti koncentracije čistog elementa. Linearna zavisnost $\Delta\sigma^2$ u funkciji Φ obezbjeđuje dobro definisan nagib $\Delta\sigma^2/\Phi$, čija vrijednost predstavlja brzinu miješanja komponenata (k). Na slici 5.18 je prikazana zavisnost parametra miješanja u funkciji doze jona ksenona za Co/c-Si i Co/a-Si sisteme. Prikazane vrijednosti pokazuju razliku u ponašanju ova dva sistema. U slučaju monokristalne Si podloge $\Delta\sigma^2$ raste skoro linearno sa dozom, pri konstantnoj brzini miješanja od $\Delta\sigma^2/\Phi = 3,0 \text{ nm}^4$. Za razliku od toga, u slučaju preamorfizovane Si podloge postoje dva režima sa različitim brzinama miješanja: do doze zračenja $15 \times 10^{15} \text{ jona/cm}^2$ $\Delta\sigma^2$ raste veoma sporo dajući



Slika 5.18. Širenje međupovršine $\Delta\sigma^2$ u funkciji jonske doze Φ za dvoslojne sisteme Co/c-Si i Co/a-Si.

$\Delta\sigma^2/\Phi = 0,4 \text{ nm}^4$, a pri većim dozama zračenja brzina miješanja je jednaka $\Delta\sigma^2/\Phi = 3,9 \text{ nm}^4$. Ova dva režima brzine miješanja se mogu kombinovati uvođenjem kvadratne funkcije zavisnosti od doze $\Delta\sigma^2 = k_1 \Phi + k_2 \Phi^2$, kao što je prikazano na slici 5.18, sa parametrima fitovanja $k_1 = 0,19 \pm 0,04 \text{ nm}^4$ i $k_2 = 0,010 \pm 0,002 \text{ nm}^6$.

Prilikom određivanja eksperimentalne vrijednosti parametra miješanja mora se voditi računa o eventualnom uticaju hrapavosti uzoraka na dobijene vrijednosti. Na slici 5.19 su dati Si koncentracioni profili deponovanog Co/c-Si i Co/a-Si sloja. Može se uočiti da



Slika 5.19. Dubinski koncentracioni profili kristalne i amorfizovane Si podloge kod Co/Si sistema.

je nagib dubinskih profila kod oba uzorka isti. To znači da nema promjene hrapavosti odnosno da amorfizacija ne utiče na hrapavost Si podloge. Jonska implantacija je kod oba sistema izvedena pod istim uslovima, pa je eventualni uticaj jona Xe^+ na hrapavost uzoraka isti. Stoga se može smatrati da je jedini faktor koji utiče na razliku u brzini miješanja Co/c-Si i Co/a-Si sistema razlika u strukturi podloge na međupovršini Co sloj/Si podloga.

Teorijski modeli za proračun brzine atomskog miješanja kod dvoslojnih sistema su opisani u glavi 2. Kao što je rečeno, u oblastima niskih i srednjih temperatura bitan faktor za atomsko miješanje na međupovršini sloj/podloga su balistički efekti, efekti "termičkih šiljaka" i hemijska svojstva materijala [72,77,79]. Na višim temperaturama glavnu ulogu ima difuzija potpomognuta jonskim zračenjem. Kritična temperatura T_c iznad koje RED postaje dominantna određuje se preko izraza $T_c \approx 100 \cdot \Delta H_{koh}$, gdje je ΔH_{koh} srednja kohezijska energija dvoslojnog sistema. U ovom slučaju izračunata vrijednost $T_c \approx 178^\circ\text{C}$ je iznad vrijednosti temperatura pri kojima su izvedene implantacije. Zbog toga se može pretpostaviti da temperaturno-zavisno miješanje ima veoma mali uticaj, a da je dominantan proces temperaturno-nezavisno miješanje.

Za opisivanje "netermalnog" rasta regiona miješanja, unutar kojeg nastaje čvrsti rastvor ili amorfna odnosno kristalna faza, razvijeno je više teorijskih modela [72,77-80,83]. Klasifikacija modela se vrši na osnovu mikrostrukture regiona miješanja. Ukoliko ova oblast predstavlja čvrsti rastvor može se primijeniti balistički model [72,73], koji uzima u obzir samo dvočestične sudare, ili modeli "termičkih šiljaka", koji uključuju hemijski aktiviranu difuziju atoma uslijed nastanka lokalnih [77,78] odnosno globalnih [79,80] "šiljaka". Sa druge strane, za oblasti miješanja unutar kojih dolazi do nastanka jedinjenja, primjenjuju se modeli koji opisuju proces miješanja kao rezultat difuzije atoma tokom formiranja jedinjenja pri balističkim uslovima [83] ili u prisustvu lokalnih [107] i globalnih [83] "termičkih šiljaka". Eksperimentalni rezultati i proračuni na osnovu fraktalne geometrije urađeni od strane Bolse-a [108] i Cheng-a [79] ukazuju na to da se pojava "šiljaka" može očekivati kod dvoslojnih sistema sa srednjim atomskim brojem (Z_{sre}) većim od 20.

Pošto je u ovom eksperimentu $Z_{sre} \approx 20$, za proračune brzine miješanja korišćeni su izrazi kako balističkog modela (jednačina (2.16)), tako i modela "termičkih šiljaka" (jednačina (2.17) i (2.18)). Efekti koji potiču od formiranja jedinjenja nisu uzeti u obzir, jer identifikacija faza prisutnih u implantiranim slojevima, dobijena XRD analizom, nije pokazala prisustvo kristalne silicidne faze. Za izračunavanje su korišćene slijedeće vrijednosti: $Z_{sre} = 20,5$, srednja atomska gustina $N_{sre} = [N(\text{Co}) + N(\text{Si})]/2 = 70$ atoma/nm³, $\Delta H_m = -0,49$ eV/atom i $\Delta H_{koh} = 4,51$ eV/atom.

Rezultati teorijskih proračuna brzine miješanja, zajedno sa eksperimentalno dobijenim vrijednostima, su prikazani u tabeli 5.3. Balistički model predviđa da se u datim uslovima Co i Si atomi miješaju brzinom od 0,48 nm⁴. U slučaju Co/c-Si sistema izmjerena brzina miješanja značajno prevazilazi balističke proračune i dostiže polovinu vrijednosti dobijene na osnovu pristupa lokalnih ili globalnih "termičkih šiljaka". Ovo

Tabela 5.3. Izmjerene brzine miješanja kod Co/Si sistema i vrijednosti predviđene različitim teorijskim modelima.

| sistem | F _D (keV/nm) | brzina miješanja $\Delta\sigma^2/\Phi$ (nm ⁴) | | | |
|--------------|----------------------------|---|------------|----------------------|---------------------|
| | | eksp. | balistički | globalni "šiljci" | lokalni "šiljci" |
| Co/c-Si + Xe | | 3,0 | | | |
| | 4,5 | | 0,48 | 8,8 | 7,8 |
| Co/a-Si + Xe | | 0,4 / 3,9 | | | |

* eksp – eksperimentalno dobijene vrijednosti

ukazuje na to da kod ovog sistema kaskadni proces nije dominantan mehanizam pri formiranju oblasti miješanja. Kao što je i pretpostavljeno, ovdje su kaskade guste i dolazi do formiranja "šiljaka", gdje termodinamički faktori imaju snažan uticaj na proces atomskog transporta. Kvalitativno, ovo je u slaganju sa rezultatima dobijenim kod drugih sličnih sistema [46-48,50]. S druge strane, kod Co/a-Si sistema, za vrijednosti doze zračenja od $2 \times 10^{15} - 15 \times 10^{15}$ jona/cm² uočava se dobro slaganje sa rezultatima dobijenim korišćenjem balističkog modela. U ovom slučaju struktura podloge na međupovršini onemogućuje da do izražaja dođu hemijska svojstva materijala, pa je miješanje rezultat čisto sudarnih efekata. Za veće doze zračenja očigledno dolazi do stvaranja uslova za hemijski aktiviranu difuziju, pa oblast miješanja postaje mnogo veća od one predviđene balističkim modelom. Ovakav uticaj amorfizacije površine Si podloge je suprotan od ponašanja Fe/Si sistema. Naime, kod

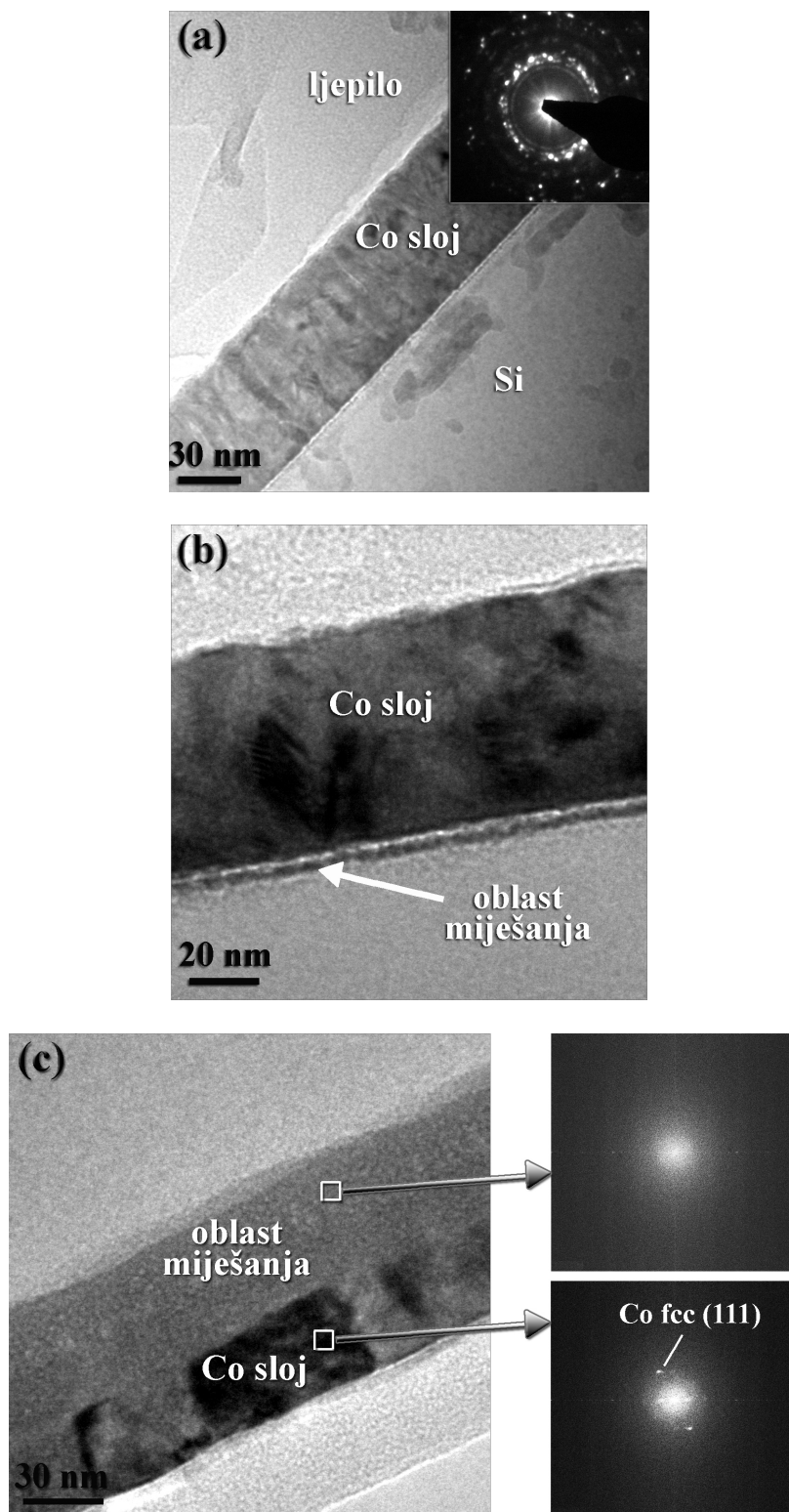
Fe/a-Si sistema je nađeno da amorfizovana struktura podloge obezbjeđuje skoro duplo veću brzinu miješanja u odnosu na Fe/c-Si sistem [109,110].

Detaljan uvid u mikrostrukturu Co/c-Si i Co/a-Si uzoraka prije i poslije implantacije sa Xe⁺ jonima je dala TEM analiza. Slika 5.20 prikazuje mikrofotografiju deponovanog Co/c-Si sloja (a) i uzorka naknadno implantiranog do doze 2×10^{15} jona/cm² (b). Na istoj slici je takođe prikazana i TEM mikrofotografija uzorka implantiranog sa 20×10^{15} Xe/cm² (c), zajedno sa FFT analizom.

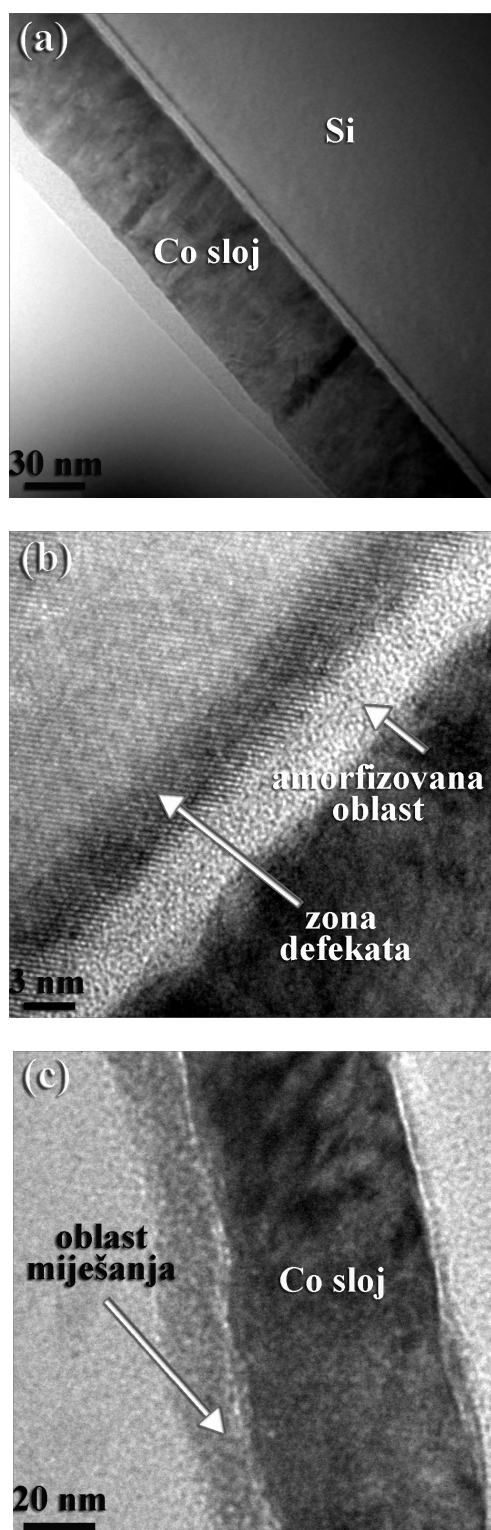
Slika deponovanog uzorka (a) prikazuje 50 nm Co sloja odvojenog jasno definisanom granicom od Si podloge. Ljepilo koje se vidi na vrhu sloja je rezultat pripreme uzorka. Na difrakcionoj slici sloja (umetnuta slika) se uočava prisustvo prstenova oko centralne tačke, što ukazuje na njegovu polikristalnu strukturu.

Nakon implantacije uzorka do doze 2×10^{15} Xe/cm² (b) jasna granica između sloja i podloge se gubi i dolazi do formiranja oblasti miješanja, debljine ~ 5 nm. Sa porastom doze zračenja ova oblast se linearno širi i za dozu od 20×10^{15} jona/cm² (c) dostiže vrijednost od ~ 50 nm. Odgovarajuća FFT analiza pokazuje da unutar oblasti miješanja nema prisutnih kristalnih faza, već se radi o potpuno amorfnoj strukturi. Pored toga, pokazalo se da je preostali dio Co sloja zadržao svoju polikristalnu strukturu.

TEM mikrofotografija Co sloja deponovanog na preamorfizovanoj Si podlozi je prikazana na slici 5.21.a. Na osnovu razlike kontrasta možemo vidjeti da između Co sloja i silicijumske podloge postoji široka međugranična oblast. Struktura ove oblasti je ispitivana na većim uvećanjima. Sa visoko-rezolucione TEM slike (b) se vide jasno definisane [111] ravni Si podloge (rastojanja 0,314 nm). Neposredno pred početak Co sloja nalazi se ~ 6 nm amorfne podloge, kao i zona silicijuma (debljine nekoliko nm) koja sadrži izvjesno oštećenje. Ovakva struktura površine Si podloge otežava kretanje atoma kroz međupovršinu, pa je jasan efekat miješanja uočen tek pri dozi implantacije od 20×10^{15} jona/cm² (slika 5.21.c). Kao što se može vidjeti, debljina amorfne oblasti nastale miješanjem atoma sloja (Co) i podloge (Si) iznosi ~ 15 nm i mnogo je manja u odnosu na kristalnu strukturu Si podloge.



Slika 5.20. TEM mikrofotografije Co/c-Si sistema: deponovani sloj (a); 2×10^{15} Xe/cm² (b); 20×10^{15} Xe/cm² i odgovarajuće Fourier-ove transformacije (c).



Slika 5.21. TEM analiza Co/a-Si sistema: TEM mikrofotografija deponovanog sloja (a); HRTEM mikrofotografija međupovršine (b); TEM mikrofotografija uzorka implantiranog sa 20×10^{15} Xe/cm² (c).

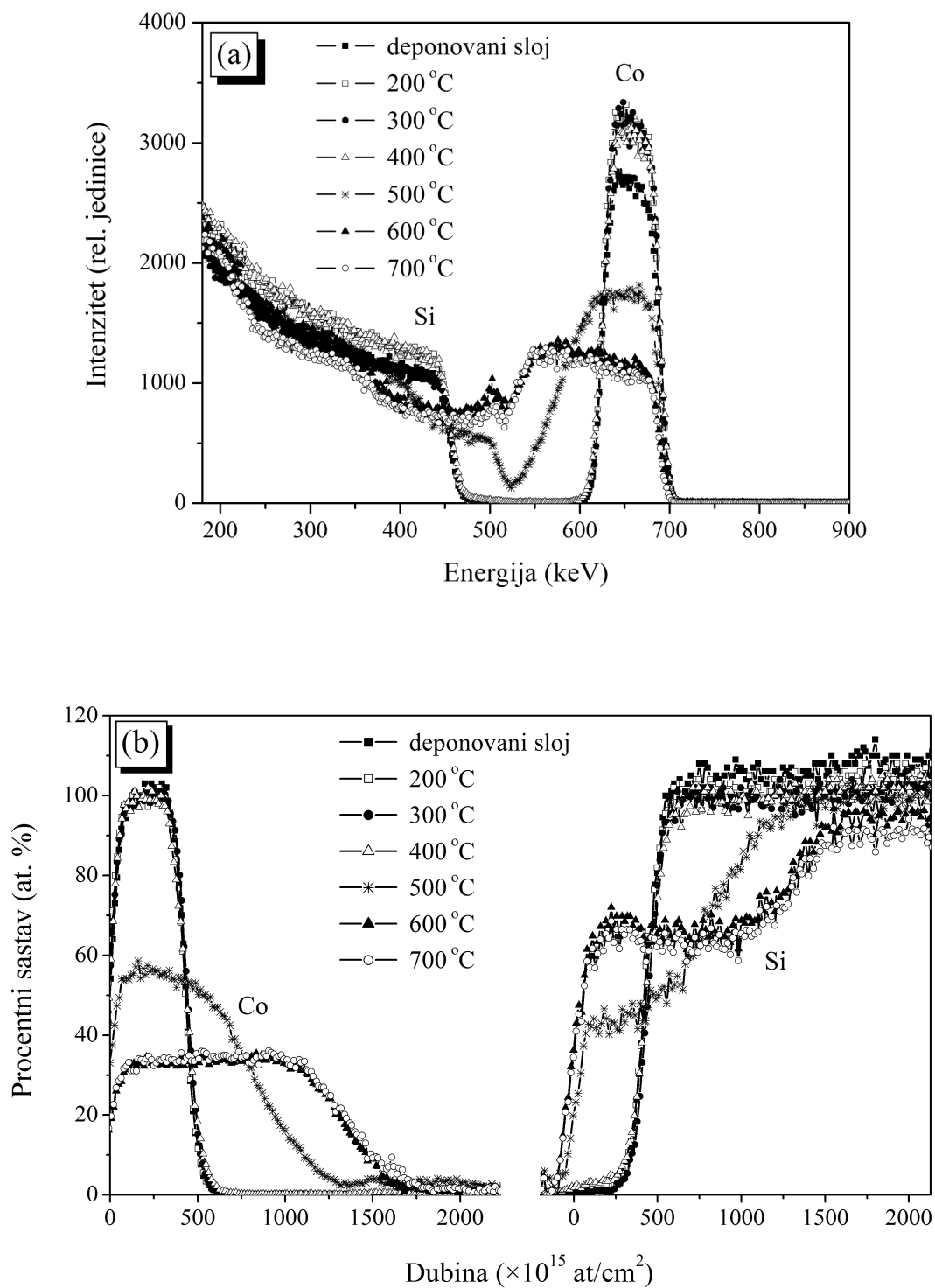
5.2.2 Formiranje silicida u toku procesa jonskog zračenja i /ili odgrijavanja uzoraka

Formiranje jedinjenja tokom procesa temperaturnog odgrijavanja uzoraka i kombinacije ovog tretmana sa jonskim bombardovanjem je ispitivano kod oba tipa Co/Si sistema. Pored deponovanih slojeva, naknadno su odgrijavani i uzorci implantirani do doze 20×10^{15} Xe/cm². Odgrijavanje je vršeno u vakuumu, na temperaturama od 200–700 °C, u trajanju od 2 h.

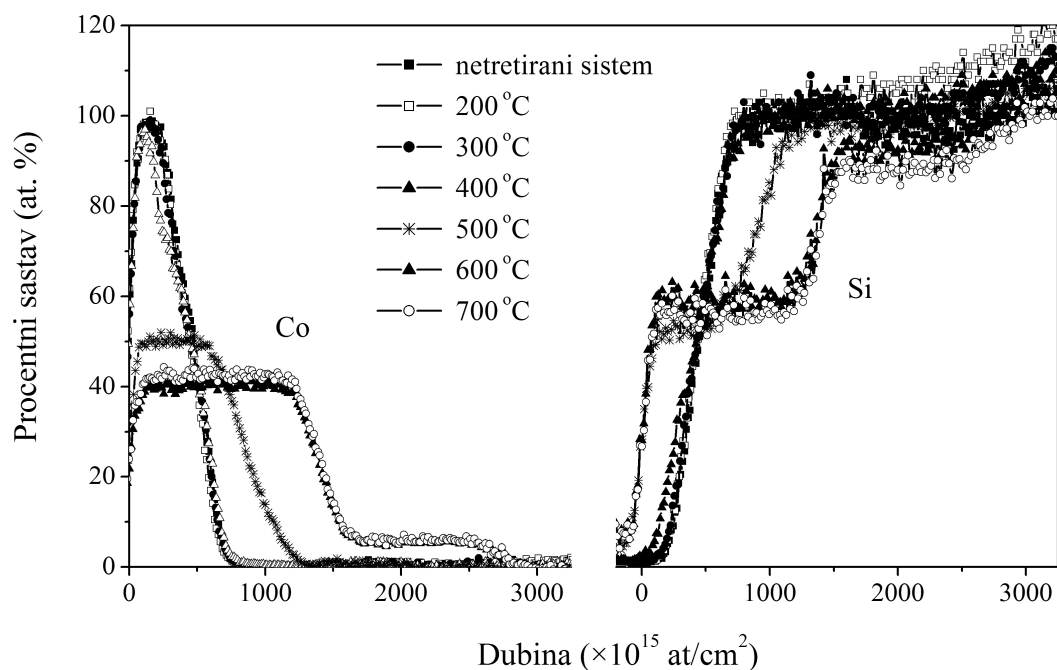
Na slici 5.22 a su prikazani eksperimentalni RBS spektri deponovanog (neimplantiranog) Co/c-Si uzorka prije i poslije odgrijavanja. Spektri uzoraka odgrijanih na 200, 300 i 400 °C ne pokazuju nikakve promjene u odnosu na spektar deponovanog sloja. Modifikacija međupovršine se uočava tek na temperaturi od 500 °C i postaje izraženija na višim temperaturama.

Koncentracioni profili Co i Si, dobijeni analizom RBS spektara, su prikazani na slici 5.22 b. Jasno se vidi da na nižim temperaturama (ispod 500 °C) koncentracija Co ima maksimalnu vrijednost po čitavoj dubini sloja. Na višim temperaturama se postižu uslovi za difuziju atoma, pa se atomi kreću kroz međupovršinu: Co atomi u unutrašnjost podloge, a Si atomi ka površini uzoraka. Tako se koncentracija Co u sloju smanjuje sa 100 at.% na ~ 50 at.% (na temperaturi od 500 °C) odnosno na ~ 30 at.% (na temperaturi od 600 i 700 °C).

Slično ponašanje pokazuju koncentracioni profili dobijeni analizom spektara odgrijanih Co/c-Si uzoraka, prethodno implantiranih jonima Xe⁺ do doze 20×10^{15} jona/cm² (slika 5.23). Kvalitativno se atomski transport kod ovih uzoraka može podijeliti u dvije oblasti. Do temperature odgrijavanja od 400 °C slabo izražena difuzija potiče od efekata indukovanih jonskim zračenjem. Na temperaturama od 500–700 °C termalno miješanje postaje dominantan proces i koncentracioni profili postaju veoma slični onima koji potiču od neimplantiranih uzoraka, odgrijanih na istim temperaturama. Na temperaturi od 500 °C odnos Co:Si postaje jednak 1:1, a za veće temperature 1:2. Ovo ukazuje



Slika 5.22. RBS analiza Co/c-Si sistema prije i poslije procesa odgrijavanja: eksperimentalni spektri (a); dubinski koncentracijski profili Co i Si (b).



Slika 5.23. Dubinski koncentracijski profili Co/c-Si sistema ozračenog sa 20×10^{15} Xe/cm²: netretirani uzorak i uzorci odgrijani 2 h na 200, 300, 400, 500, 600 i 700 °C.

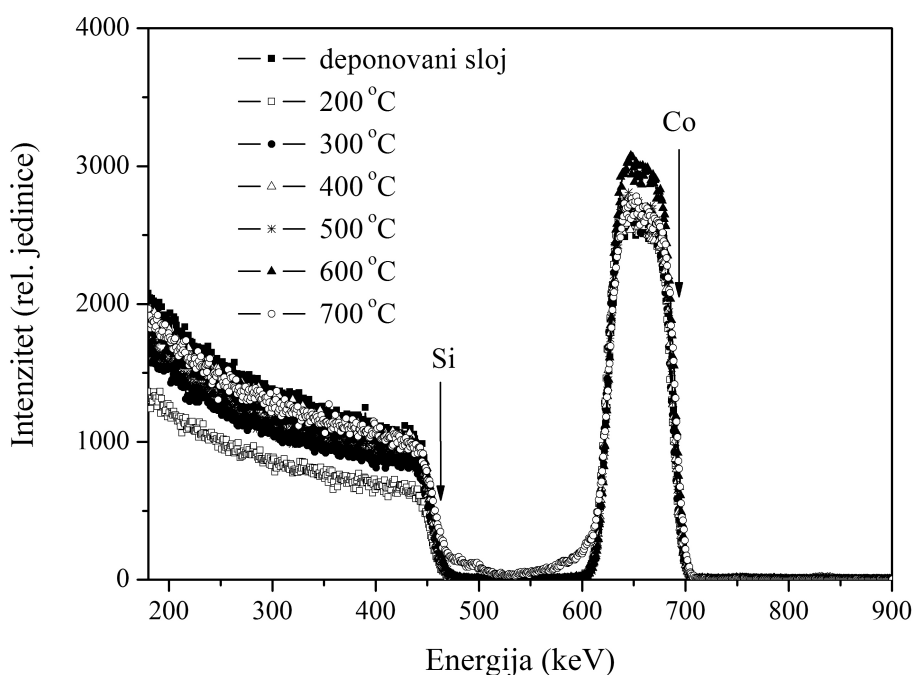
na formiranje kobalt-silicida, pri čemu se u prvom slučaju vjerovatno formira CoSi, a u drugom CoSi₂ faza.

Eksperimentalni RBS spektri Co/a-Si uzoraka odgrijanih 2 h u opsegu od 200–700 °C su prikazani na slici 5.24 (neimplantirani slojevi) i 5.25 (slojevi prethodno implantirani do doze 20×10^{15} Xe/cm²). Na slici 5.25 su također prikazani koncentracijski profili Co i Si dobijeni WiNDF analizom eksperimentalnih spektara.

U okviru rezolucije RBS metode, na spektrima neozračenih uzoraka se ne uočavaju nikakve promjene na temperaturama odgrijavanja ≤ 600 °C. Sa porastom temperature na 700 °C javlja se porast intenziteta spektra u oblasti između Co i Si signala, što ukazuje na početak atomskog transporta kroz međupovršinu. Ponašanje ozračenih uzoraka je slično uzorcima deponovanim na kristalnoj podlozi: nema značajne difuzije kroz Co/a-

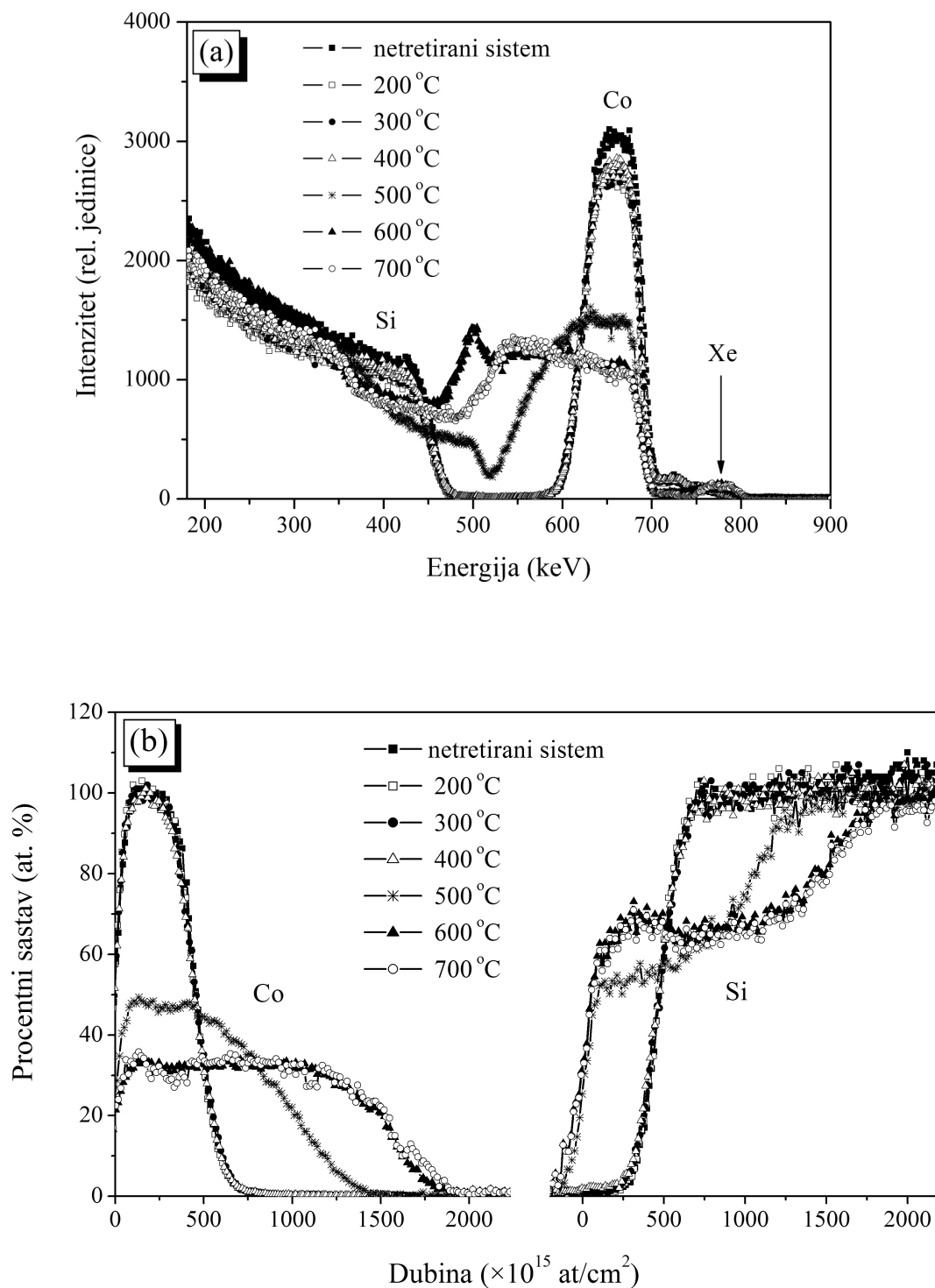
Si međupovršinu na temperaturama odgrijavanja ispod 500 °C, a na ovoj i višim temperaturama koncentracijski profili pokazuju jasan stehiometrijski odnos elemenata i ukazuju na formiranje silicida.

Difuzija Co i Si atoma koja se javlja pri odgrijavanju Co/a-Si sistema se može objasniti na slijedeći način. Tokom bombardovanja Si podloge jonima Ar⁺ u neposrednoj blizini površine dolazi do formiranja oblasti u kojoj je skoncentrisana velika količina defekata (kao što se vidi na slici 5.21). Joni Xe⁺ u toku implantacije "razbijaju" ovu barijeru i omogućuju atomsko kretanje i preuređivanje, koje je potpomognuto naknadnim termičkim tretmanom. Rezultat toga jeste izražena difuzija atoma kroz međupovršinu ozračenih Co/a-Si slojeva, odgrijanih na povišenim temperaturama (500 – 700 °C).



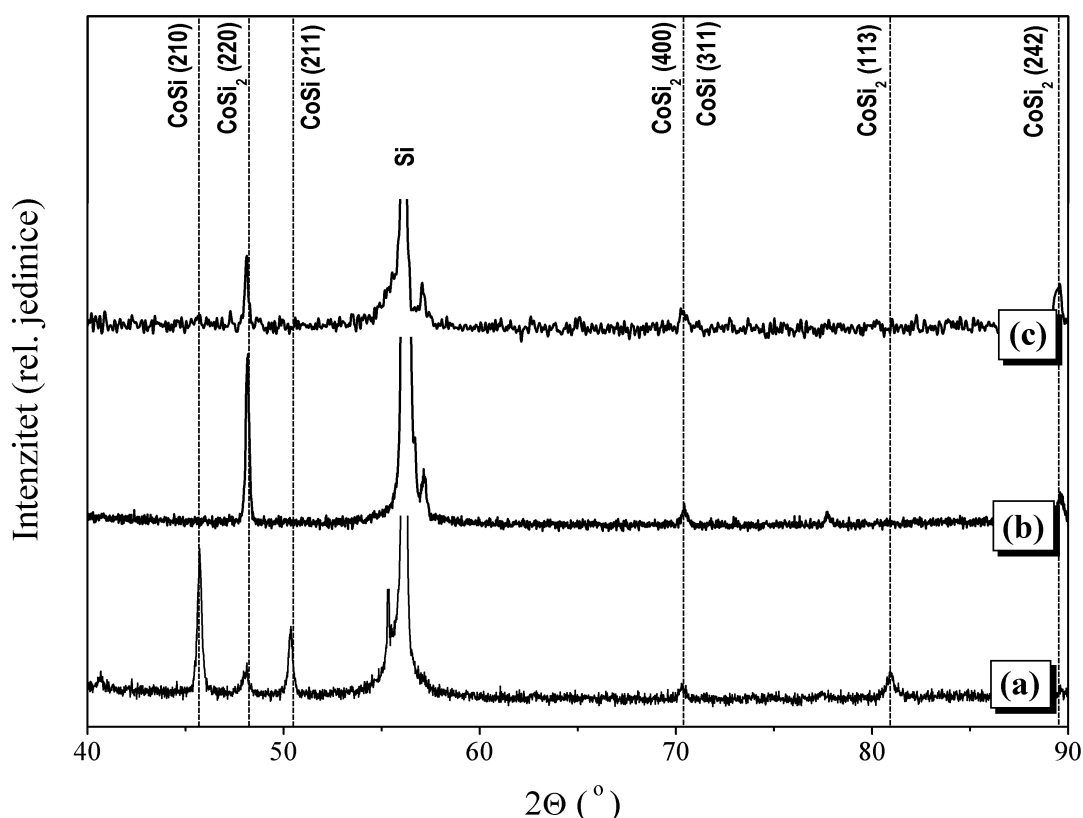
Slika 5.24. RBS analiza Co/a-Si sistema: eksperimentalni spektri deponovanog sloja i uzoraka odgrijanih 2 h na temperaturama od 200, 300, 400, 500, 600 i 700 °C.

U cilju dobijanja jasnije slike o atomskom transportu i procesima reagovanja između Co i Si atoma urađena je fazna analiza uzoraka.

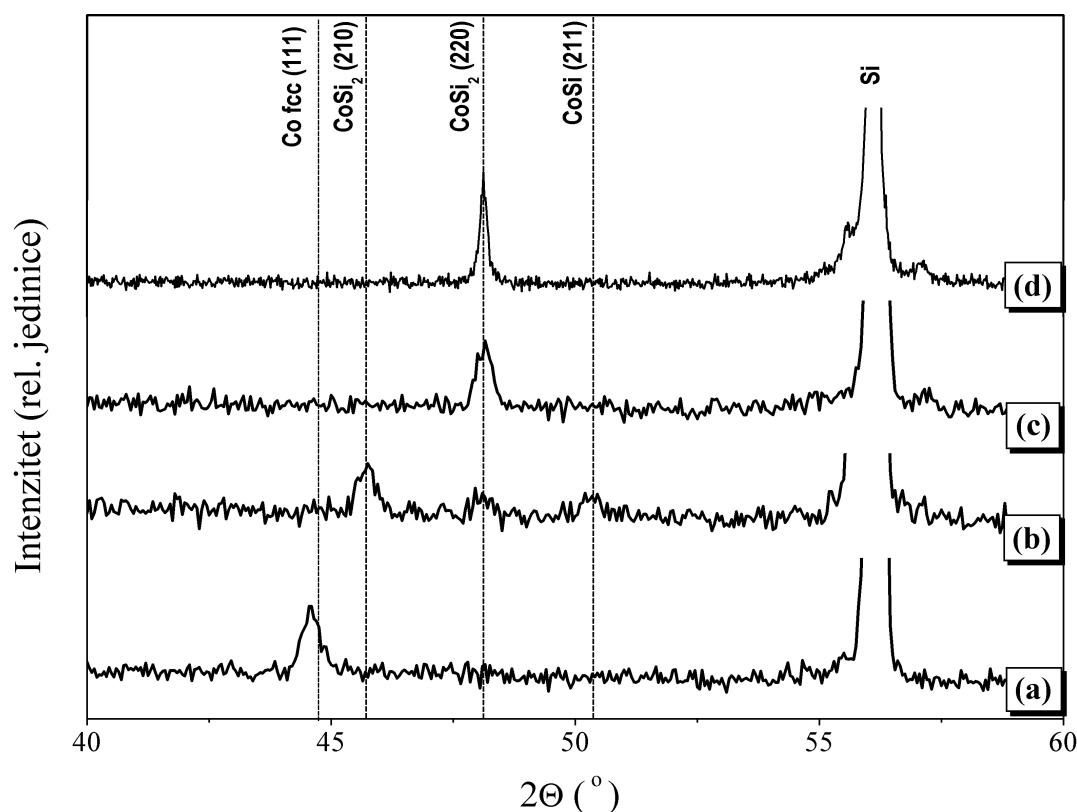


Slika 5.25. RBS analiza Co/a-Si sistema implantiranog sa 20×10^{15} Xe/cm² i odgrijanog 2 h na 200–700 °C: (a) eksperimentalni RBS spektri; (b) dubinski koncentracioni profili Co i Si.

Identifikacija faza prisutnih u Co/c-Si i Co/a-Si uzorcima je urađena pomoću XRD analize. Slika 5.26 prikazuje difraktogramе koji odgovaraju Co/c-Si sistemu ozračenom jonima Xe⁺ i odgrijanom na 500, 600 °C (a i b) i spektar neimplantiranog uzorka odgrijanog na 700 °C (c). Spektri potvrđuju da na ovim temperaturama odgrijavanja zaista dolazi do formiranja kobalt-silicida. Na temperaturi od 500 °C dominantna faza je CoSi, uz prisustvo manje količine CoSi₂ jedinjenja. Refleksija koja potiče od neizreagovanog Co nije vidljiva, što znači da u ovim uslovima dolazi do potpunog miješanja Co i Si. Odgrijavanje na višim temperaturama omogućuje dodatnu koncentraciju Si atoma, potrebnu za rast CoSi₂ kristala. Tako se na spektima uzoraka odgrijanih na 600 i 700 °C uočavaju samo reflesije koje odgovaraju CoSi₂ fazi. Ovo je u skladu sa odnosom koncentracija Co:Si dobijenim RBS metodom: 1:1 (500 °C) i 1:2 (≥ 600 °C).



Slika 5.26. XRD spektri Co/c-Si sistema: uzorak implantiran sa 20×10^{15} Xe/cm² i odgrijan na 500 °C (a); uzorak implantiran sa 20×10^{15} Xe/cm² i odgrijan na 600 °C (b); uzorak odgrijan na 700 °C (c).



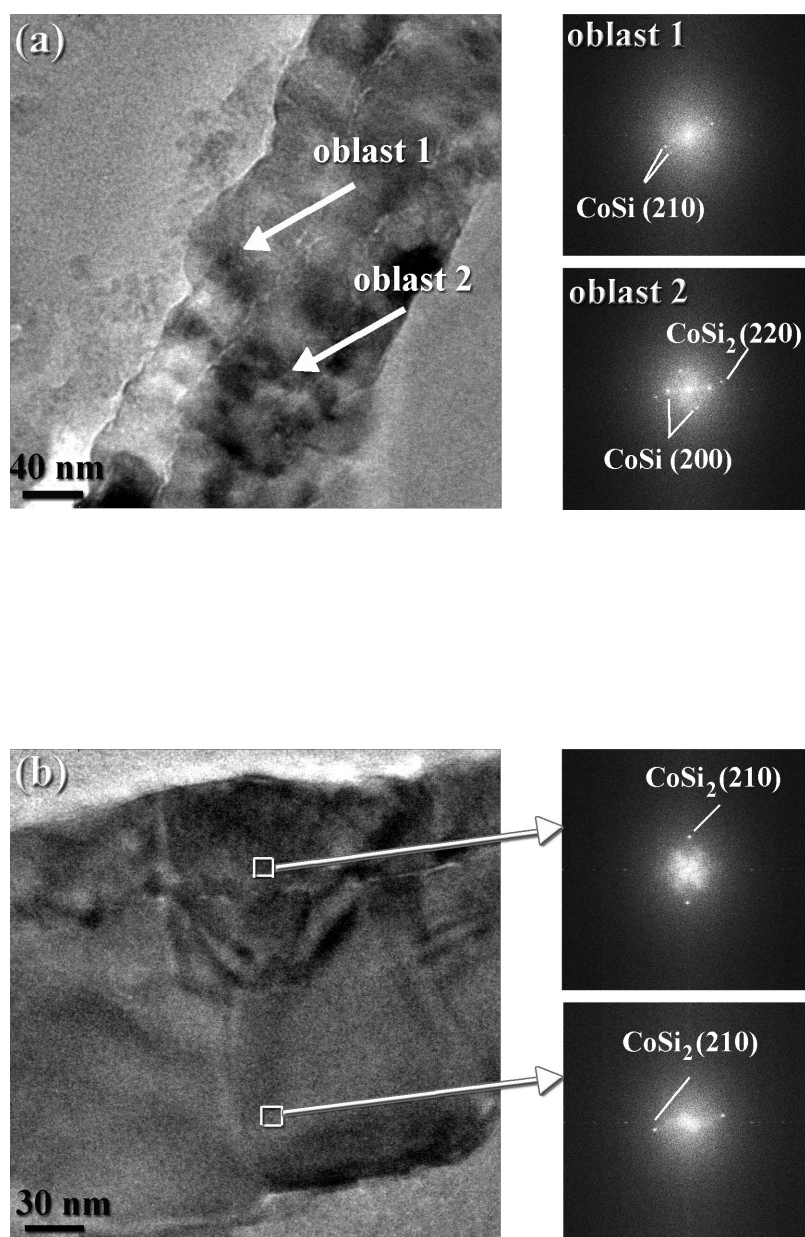
Slika 5.27. XRD spektri Co/a-Si sistema implantiranog sa 20×10^{15} Xe/cm² i odgrijanog 2 h na temperaturi od: 400 °C (a); 500 °C (b); 600 °C (c); 700 °C (d).

Ponašanje ozračenih i naknadno odgrijanih Co/a-Si uzoraka (slika 5.27 a–d) je veoma slično sistemu sa kristalnom podlogom. Na spektru uzorka implantiranog sa 20×10^{15} Xe/cm² i odgrijanog na temperaturi od 400 °C (a) nema linija koje odgovaraju fazama kobalt-silicida. Pored linije koja potiče od silicijumske podloge, prisutan je samo difrakcioni maksimum koji odgovara Co-fcc (111) orijentaciji. Sa povećanjem temperature od 500–700 °C (b–d) uočava se slijedeći redosljed faznih prelaza Co-fcc → CoSi → CoSi₂. Redosljed kojim se slojevi hemijskih jedinjenja formiraju obično je povezan sa termodinamičkim svojstvima i strukturnim karakteristikama faznog dijagrama datog binarnog sistema. Ukoliko prenos atomskih vrsta preko međupovršine nije ograničen, ili brzina reakcije nije ograničena na neki drugi način, kod ovakvih sistema se sa porastom temperature prvo formira najstabilnija faza (faza sa

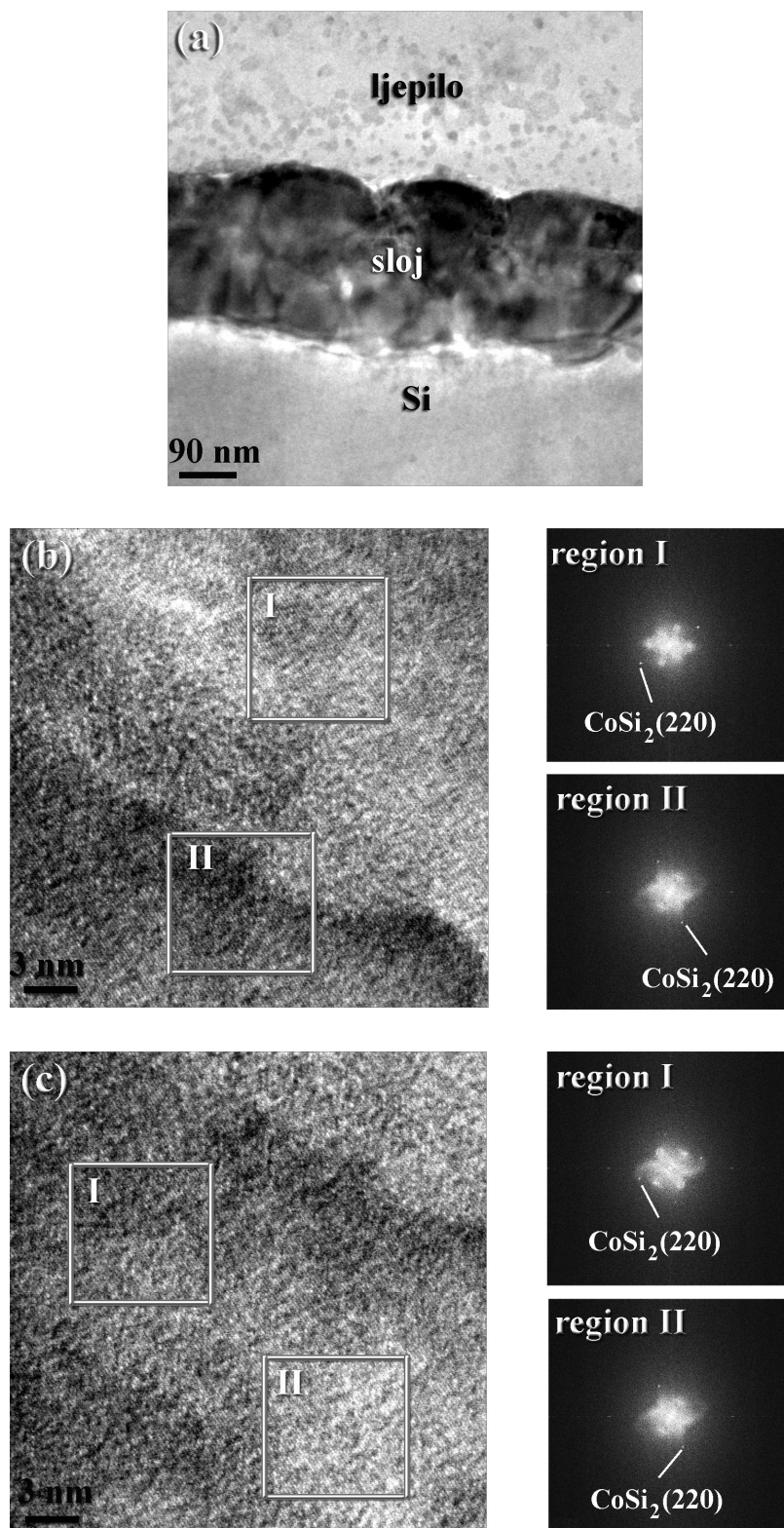
najnegativnijom entalpijom formiranja) [111]. Kod Co/Si sistema se mogu nagraditi tri različita silicida: Co_2Si , CoSi i CoSi_2 . Prvo se formira CoSi , kao termodinamički najpovoljnija faza ($\Delta H_f(\text{Co}_2\text{Si}) = -38$ kJ/mol; $\Delta H_f(\text{CoSi}) = -48$ kJ/mol; $\Delta H_f(\text{CoSi}_2) = -33$ kJ/mol) [112]. Sa porastom temperature na $\geq 600^\circ\text{C}$ formira se jedinjenje "bogato" silicijumom, tj. CoSi_2 faza.

U cilju detaljnijeg ispitivanja mikrostrukturnih promjena nastalih uslijed procesa odgrijavanja termički tretirani uzorci su analizirani konvencionalnom i visokorezolucionom transmisijom elektronskom mikroskopijom u poprečnom presjeku. Rezultati analize su prikazani na slici 5.28 i 5.29. Na slici 5.28 a je prikazana TEM mikrofotografija Co/c-Si uzorka odgrijanog 2 h na 500°C . Lako se uočava da međupovršinska oblast uslijed odgrijavanja raste na račun originalnog Co sloja (50 nm) i da dostiže debljinu od 160–180 nm. Sloj nije homogen po dubini i na osnovu kontrasta mogu se razlikovati dvije oblasti (na slici označene kao 1 i 2). FFT analiza je pokazala da se one međusobno razlikuju po sastavu. Na Fourier-ovoj transformaciji dobijenoj sa dijela sloja iz oblasti 1 se uočavaju tačke koje potiču samo od CoSi faze. Za razliku od toga, u slučaju oblasti 2 identifikacija prisutnih tačaka na FFT mikrofotografiji je pokazala prisustvo dvije faze: CoSi i CoSi_2 . Prisustvo manje količine CoSi_2 jedinjenja ukazuje na činjenicu da u toku odgrijavanja termički aktivirana difuzija kontroliše brzinu hemijske reakcije. Zbog blizine Si podloge, u zoni međupovršine postoji veća koncentracija Si atoma u odnosu na Co, pa su na lokalnom nivou ispunjeni uslovi za rast CoSi_2 kristalita. Rezultati analize uzorka odgrijanog 2 h na 600°C , prikazani na slici 5.28 b, pokazuju da sa povećanjem temperature odgrijavanja sloj postaje homogen i da se po čitavoj dubini sloja formira CoSi_2 faza.

Slično ponašanje tokom odgrijavanja je uočeno i kod uzoraka prethodno implantiranih jonima Xe^+ , nezavisno od toga da li su uzorci deponovani na kristalnoj ili amorfizovanoj Si podlozi. Na slici 5.29 su predstavljeni rezultati TEM analize Co/a-Si uzorka implantiranog do doze 20×10^{15} Xe/cm² i naknadno odgrijanog na 600°C . TEM mikrofotografija na slici 5.29 a je snimljena na manjem uvećanju i prikazuje čitav sloj, ljepilo i dio Si podloge. Uočava se da debljina sloja nije konstantna i da se kreće od 240–280 nm. Struktura sloja je ispitivana na većim uvećanjima. Sa HRTEM mikrofotografijom



Slika 5.28. TEM mikrofotografije i Fourier-ove transformacije Co/c-Si sistema nakon procesa odgrijavanja: 500 °C (a); 600 °C (b). Kvadratima na slici (b) su označene oblasti sloja sa kojih su dobijene Fourier-ove transformacije.



Slika 5.29. TEM analiza Co/a-Si sistema implantiranog sa 20×10^{15} Xe/cm² i odgrijanog 2 h na 600 °C: TEM mikrografija čitavog sloja (a); HRTEM mikrografije površinskog i srednjeg dijela sloja i odgovarajuće FFT analize (b i c).

grafije površinskog dijela sloja (slika 5.29 b) se uočava jasno definisana kristalna struktura ove oblasti. Rastojanje između atomskih ravni i položaji tačaka na Fourierovim transformacijama odgovaraju (220) orijentaciji CoSi_2 faze. Analiza srednjeg dijela sloja je takođe pokazala prisustvo ove faze. To je potvrdilo rezultate XRD analize da se u toku procesa odgrijavanja na temperaturama $\geq 600^\circ\text{C}$ formira čista CoSi_2 faza kobalt-silicida.

6 ZAKLJUČAK

U ovoj doktorskoj disertaciji su ispitivana dva različita efekta jonske implantacije na tankoslojnim strukturama CrN/Si i Co/Si. Posmatrane su promjene koje jonska implantacija indukuje unutar sloja, gdje je ispitivan uticaj 200 keV Ar⁺ jona i 80 keV V⁺ jona na mikrostrukturna i optoelektrična svojstva tankih slojeva CrN. Promjene koje uslijed jonske implantacije nastaju na granici dva različita materijala su ispitivane kod Co/Si sistema, gdje je proučavan uticaj implantacije 400 keV Xe⁺ jona na proces atomskog transporta na granici tanak sloj/podloga. Ispitivan je efekat strukture površine Si podloge na proces atomskog miješanja i mogućnost formiranja kobalt-silicida u toku procesa jonskog zračenja i naknadnog odgrijavanja uzoraka.

Promjene sastava i strukture CrN slojeva su analizirane korišćenjem RBS-a, XRD-a i TEM-a, dok su optička i električna svojstva ispitivana na osnovu električne otpornosti uzoraka i mjerenja refleksije IR zračenja. Dobijeni rezultati su pokazali slijedeće:

- Implantacija jonima argona dovodi do mikrostrukturnih promjena u CrN sloju, ali ne i do promjena sastava uzoraka. Unutar oblasti implantacije dolazi do "razbijanja" prvobitne stubičaste strukture i do formiranja nakupina defekata. Nastala oštećenja i naprezanja u sloju utiču na smanjenje veličine kristalnih zrna i na promjene vrijednosti konstante CrN rešetke. U ovom slučaju CrN zadržava svoju kristalnu strukturu i ne dolazi do amorfizacije sloja.

• Za razliku od implantacije inertnog argona, gdje dolazi samo do pojave jonskim zračenjem indukovano oštećenja, ugrađivanje jona V^+ , kao drugog prelaznog metala u sloju, dovodi do pojave hemijskih efekata u CrN/Si sistemu. Implantacija do doze zračenja od 2×10^{17} jona/cm² dovodi do formiranja zone "bogate" vanadijumom (prisutno je ~ 20 at.% vanadijuma) na dubini od ~ 20 nm, postavljene unutar 90–100 nm široke oštećene oblasti, ostavljajući ~ 200 nm neoštećenog CrN sloja. Uslijed hemijskih efekata unutar ove zone dolazi do formiranja $Cr_{0,9375}V_{0,0625}N$ faze. Preostali dio oštećene oblasti karakteriše narušena stubičasta struktura. Ovo oštećenje je rezultat sudarnih kaskada indukovanih jonskim zračenjem. U ovoj oblasti koncentracija vanadijuma je niska i termodinamički uslovi za formiranje $Cr_{0,9375}V_{0,0625}N$ faze nisu ispunjeni. Neoštećeni dio CrN sloja karakteriše dobro definisana stubičasta struktura.

• Efekti implantacije CrN slojeva jonima Ar^+ i V^+ se jasno odražavaju na električna i optička svojstva ovog materijala. Strani (implantirani) atomi doprinose porastu broja nosilaca naelektrisanja i njihove pokretljivosti, što dovodi do smanjenja električne otpornosti unutar implantirane oblasti sa $7,7 \mu\Omega \cdot m$ na $5,5 \mu\Omega \cdot m$ (2×10^{16} Ar/cm^2) odnosno na $3,2 \mu\Omega \cdot m$ (2×10^{17} V/cm^2). Optička mjerenja su pokazala da u slučaju implantacije jonima argona CrN sistem pokazuje metalno/poluprovodnički karakter. Glavni rezultat V^+ -implantacije je da za dozu zračenja od 2×10^{17} jona/cm² sloj pokazuje svojstva metala. Prelaz metalno/poluprovodničkog CrN sistema u čisto metalni je rezultat formiranja nove metalne faze.

RBS, XRD i TEM analizom Co/Si sistema je pokazano da struktura površine Si podloge utiče na efekat miješanja indukovano jonskim bombardovanjem. Takođe, pokazano je da je u određenim uslovima na granici Co/Si moguće formirati CoSi odnosno CoSi₂ fazu kobalt-silicida. Na osnovu dobijenih rezultata mogu se donijeti slijedeći zaključci:

• U slučaju monokristalne Si podloge $\Delta\sigma^2$ raste linearno sa dozom zračenja, pri konstantnoj brzini miješanja od $\Delta\sigma^2/\Phi = 3,0 \text{ nm}^4$. Ova vrijednost značajno prevazilazi balističke proračune i dostiže polovinu vrijednosti dobijene na osnovu pristupa lokalnih ili globalnih "termičkih šiljaka". Kod ovog sistema termodinamički faktori imaju snažan uticaj na proces atomskog transporta.

• Kod Co/Si sistema sa preamorfizovanom Si podlogom nađeno je da postoje dva režima sa različitim brzinama miješanja: do doze zračenja od 15×10^{15} jona/cm² $\Delta\sigma^2$ raste veoma sporo dajući $\Delta\sigma^2/\Phi = 0,4$ nm⁴, a pri većim dozama zračenja brzina miješanja je jednaka $\Delta\sigma^2/\Phi = 3,9$ nm⁴. Oblast niskih vrijednosti brzine miješanja daje dobro slaganje sa rezultatima dobijenim korišćenjem balističkog modela. U ovom slučaju hemijska svojstva materijala ne dolaze do izražaja, pa je miješanje rezultat čisto sudarnih efekata. Kod većih doza zračenja kaskade postaju guste i dolazi do formiranja "šiljaka" unutar kojih se javlja hemijski aktivirana difuzija. Ovo vodi do pojačanog atomskog transporta, pa oblast miješanja postaje mnogo veća od one predviđene balističkim modelom.

• Difuzija atoma kroz međupovršinu kod Co/c-Si uzoraka uslijed odgrijavanja je manje izražena od efekta indukovanog jonskim bombardovanjem na temperaturama nižim od 500 °C. Značajan transport atomskih vrsta na granici Co/Si se javlja na temperaturama od 500 – 700 °C, gdje termalno miješanje postaje dominantan proces. Kod neozračenog Co/a-Si sistema nema atomskog transporta uslijed procesa odgrijavanja sve do temperature od 700 °C. Ponašanje ozračenih uzoraka je slično uzorcima deponovanim na kristalnoj podlozi: nema značajne difuzije kroz Co/a-Si međupovršinu na temperaturama odgrijavanja ispod 500 °C, a na ovoj i višim temperaturama Si atomi se kreću ka površini uzoraka i dolazi do formiranja oblasti miješanja sa odnosom Co:Si atoma 1:1 (500 °C) i 1:2 (600 i 700 °C).

• Kao rezultat termičkog odgrijavanja uzoraka unutar oblasti miješanja dolazi do formiranja kobalt-silicida po faznom redoslijedu Co-fcc → CoSi → CoSi₂. Na 500 °C se formira CoSi, uz prisustvo manje količine CoSi₂ faze. Na temperaturama ≥ 600 °C oblast miješanja postaje potpuno homogena i dolazi do formiranja čiste CoSi₂ faze.

U daljem radu na sistemu CrN mogla bi se uključiti implantacija jonima druge vrste prelaznog metala u cilju boljeg razjašnjenja uslova i parametara pri kojima dolazi do hemijske reakcije u sloju. Takođe, zbog primjene ovog materijala u mašinskoj industriji, značajna pažnja bi mogla biti posvećena ispitivanju mehaničkih svojstava (naročito nanotvrdoće) modifikovanih CrN slojeva.

Za razliku od Fe/Si sistema, gdje je preamorfizacija površine Si podloge uticala na porast brzine miješanja, u slučaju amorfizovanog Co/Si sistema dolazi do smanjenja atomskog transporta. Uzrok ovakve razlike za sada nije poznat i svakako bi u budućim eksperimentima trebalo uraditi detaljniju analizu topografije i hemijskog sastava međupovršinske oblasti.

LITERATURA

- [1] W.D. Cussins, *Proc. Phys. Soc.* **368** (1955) 213.
- [2] K. Izumi, M. Doken, H. Ariyoshi, *Electron. Lett.* **14** (1978) 593.
- [3] P.L.F. Hemment, *MRS Symp. Proc.* **53** (1986) 207.
- [4] A.E. White, K.T. Short, R.C. Dynes, J.P. Garino, J.M. Gibson, *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987) 95.
- [5] S. Mantl, *Mater. Sci. Eng. R* **8** (1993) 5.
- [6] N.N. Gerasimenko, V.F. Stas, *Nucl. Instr. Meth. B* **65** (1992) 73.
- [7] G. Dearneley, *Nucl. Instr. Meth. B* **50** (1990) 358.
- [8] A.M. Vredenberg, F.Z. Cui, F.W. Saris, N.M. van der Pers, P.F. Colijn, *Mat. Sci. Eng. A* **115** (1989) 297.
- [9] A.M. Vredenberg, F.Z. Cui, F.W. Saris, N.M. van der Pers, P.F. Colijn, Th.H. de Keijser, E.J. Mittemeijer, *MRS Symp. Proc.* **157** (1990) 853.
- [10] T. Hioki, A. Itoh, S. Noda, H. Doi, J. Kawamoto, O. Kamagoito, *J. Jpn. Soc. Powder Metall.* **35** (1988) 271.
- [11] B. Bushan, B.K. Gupta, *Handbook of Tribology*, McGraw-Hill, New York (1991).
- [12] R.F. Bunshah, *Handbook of Hard Coatings: Deposition Technologies, Properties and Applications*, Noyes Publication, Norwich N. Y. (2001).
- [13] M.A. Djouadi, P. Beer, R. Marchal, A. Sokolowska, M. Lambertin, W.C.

- Nouveau, *Surf. Coat. Techn.* **116/119** (1999) 508.
- [14] S. Veprek, S. Reiprich, *Thin Solid Films* **268** (1995) 64.
- [15] S. Veprek, A.S. Argon, *Surf. Coat. Techn.* **146/147** (2001) 175.
- [16] V. Provenzano, R.L. Holtz, *Mater. Sci. Eng. A* **204** (1995) 125.
- [17] Y.P. Sharkeev, S.J. Bull, A.J. Perry, M.L. Klingenberg, S.V. Fortuna, M. Michler, R.R. Manory, I.A. Shulepov, *Surf. Coat. Techn.* **200** (2006) 5915.
- [18] S. Komiya, S. Ono, N. Umezu, *Thin Solid Films* **45** (1977) 433.
- [19] A.R. Gillet, A. Gaucher, J.P. Terrat, *Thin Solid Films* **108** (1983) 165.
- [20] U. Wilkund, M. Bromark, M. Larsson, P. Hedenqvist, S. Hogmark, *Surf. Coat. Techn.* **91** (1997) 57.
- [21] K.W. Weng, T.N. Lin, D.Y. Wang, *Thin Solid Films* **516** (2008) 1012.
- [22] Y.Y. Chang, D.Y. Wang, W.T. Wu, *Surf. Coat. Techn.* **177/178** (2004) 441.
- [23] D.Y. Wang, K.W. Weng, *Surf. Coat. Techn.* **156** (2002) 195.
- [24] Y.Y. Chang, D.Y. Wang, *Surf. Coat. Techn.* **188/189** (2004) 478.
- [25] A. Shokouhy, M.M. Larijani, M. Ghoranneviss, S.H. Haji Hosseini G, M. Yari, A.H. Sari, M. Gholipur Shahraki, *Thin Solid Films* **515** (2006) 571.
- [26] D. Zanghi, A. Traverse, Maria do Cormo Martins Alves, T. Girardeau, J.P. Dallas, *Nucl. Instr. Meth. B* **155** (1999) 416.
- [27] A. Traverse, P. Parent, J. Mimault, S. Hagège, J. Du, *Nucl. Instr. Meth. B* **84** (1994) 204.
- [28] M. Borowski, A. Traverse, J. Mimault, *Acta Physica Polonica A* **86** (1994) 713.
- [29] D.H. Lee, R.R. Hart, D.A. Kiewit, O.J. Marsh, *Phys. Stat. Sol.* **15a** (1973) 645.
- [30] W.F. van der Weg, D. Sigurd, J.W. Mayer, *Applications of Ion Beams to Metals*, Plenum Press, New York (1974).
- [31] U. Shreter, Frank C.T. So, M.A. Nicolet, *J. Appl. Phys.* **55** (1984) 3500.
- [32] S.B. Ogale, R. Joshee, V.P. Godbole, S.M. Kanetkar, V.G. Bhide, *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 2915.
- [33] R.Y. Lee, C.N. Whang, H.K. Kim, R.J. Smith, *Nucl. Instr. Meth. B* **33** (1988) 661.
- [34] W.L. Johnson, Y.T. Cheng, M. Van Rossum, M.A. Nicolet, *Nucl. Instr. Meth. B* **7/8** (1985) 657.

-
- [35] D.K. Sarkar, S. Dhara, K.G.M. Nair, S. Chowdhury, *Nucl. Instr. Meth. B* **170** (2000) 413.
- [36] Z. Pászti, G. Peto, Z.E. Horvath, O. Geszti, A. Karacs, L. Guzzi, *Appl. Phys. A* **76** (2003) 577.
- [37] M. Strabel, K.H. Henig, W. Möller, A. Meldum, D.S. Zhou, C.S. White, R.A. Zuhr, *Nucl. Instr. Meth. B* **147** (1999) 343.
- [38] W. Bolse, *Mat. Sci. Eng.* **253** (1998) 194.
- [39] A. Vantomme, G. Langouche, *Hyperfine Interactions* **70** (1992) 913.
- [40] J. Ghatak, B. Satpati, M. Umananda, D. Kabiraj, T. Som, B.N. Dev, K. Akimoto, K. Ito, T. Emoto, P.V. Satyam, *Nucl. Instr. Meth. B* **244** (2006) 45.
- [41] S. Kumar, P.K. Sahoo, R.S. Chauhan, D. Kabiraj, U. Tiwari, D. Varma, D.K. Arasthi, *Nucl. Instr. Meth. B* **212** (2003) 238.
- [42] R. Khalifaoui, C. Benazzouz, A. Guittoum, N. Tabet, S. Tobbeche, *Vacuum* **78** (2005) 223.
- [43] R. Khalifaoui, C. Benazzouz, A. Guittoum, N. Tabet, S. Tobbeche, *Vacuum* **8** (2006) 45.
- [44] D.K. Sarkar, S. Dhara, K.G.M. Nair, S. Chowdhury, *Nucl. Instr. Meth. B* **168** (2000) 215.
- [45] N.M. Masoud, D.E. Arafah, K.H. Becker, *Nucl. Instr. Meth. B* **198** (2002) 64.
- [46] V. Milinović, N. Bibić, S. Dhar, M. Šiljegović, P. Schaaf, K.P. Lieb, *Appl. Phys. A* **79** (2004) 2093.
- [47] V. Milinović, N. Bibić, K.P. Lieb, M. Milosavljević, F. Schrempel, *Nucl. Instr. Meth. B* **257** (2007) 605.
- [48] S. Dhar, M. Milosavljević, N. Bibić, K.P. Lieb, *Phys. Rev. B* **65** (2001) 024109.
- [49] N. Bibić, K.P. Lieb, V. Milinović, M. Mitrić, M. Šiljegović, K. Zhang, *Nucl. Instr. Meth. B* **266** (2008) 2498.
- [50] K. Zhang, K.P. Lieb, N. Pilet, T.V. Ashworth, M.A. Marioni, H.J. Hug, *J. Phys. D: Appl. Phys* **41** (2008) 095003.
- [51] A.H. Hamdi, M.A. Nicolet, *Thin Solid Films* **119** (1984) 357.
- [52] G. Agarwal, A. Jain, S. Agarwal, D. Kabiraj, I.P. Jain, *Bull. Mater. Sci.* **29** (2006) 187.

-
- [53] J. Lindhard, M. Scharff, H.E. Schiott, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* **33** (1963) 14.
- [54] P.D. Townsend, J.C. Kelly, N.E.W. Hartley, *Ion Implantation, Sputtering and Their Applications*, Academic Press, London (1976).
- [55] J. Lindhard, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* **34** (1965) 1.
- [56] M. Nastasi, J.W. Mayer, *Ion Implantation and Synthesis of Materials*, Springer, Berlin (2006).
- [57] O.B. Firsov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **36** (1959) 1517.
- [58] W.S. Johnson, J.F. Gibbons, *Projected Range Statistics in Semiconductors*, Stanford University Bookstore, Stanford (1970).
- [59] R.G. Wilson, G.R. Brewer, *Ion Beams*, John Wiley & Sons, New York (1973).
- [60] M.T. Robinson, O.S. Oen, *Phys. Rev.* **162** (1963) 2383.
- [61] G.R. Piercy, F. Brown, J.A. Davies, M. McCargo, *Phys. Rev. Lett.* **10** (1963) 399.
- [62] J.W. Mayer, L. Eriksson, J.A. Davies, *Ion Implantation in Semiconductors-Silicon and Germanium*, Academic Press, New York (1970).
- [63] G. H. Kinchin, R. S. Pease, *Rep. Prog. Phys.* **18** (1955) 2.
- [64] M.T. Robinson, I.M. Torrens, *Phys. Rev. B* **9** (1974) 5008.
- [65] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, New York (1984); <http://www.srim.org>
- [66] K. Nordlund, *Comput. Mater. Sci.* **3** (1995) 448.
- [67] K. Beardmore, N. Grønbech-Jensen, *Phys. Rev. E* **57** (1998) 7278.
- [68] M.W. Guinan, J.H. Kinney, *J. Nucl. Mater.* **103/104** (1981) 1319.
- [69] V.I. Protasov, V.G. Chudinov, *Rad. Eff.* **66** (1982) 1.
- [70] R.S. Averbach, D.N. Seidman, *Mater. Sci. Forum* **15-18** (1987) 963.
- [71] J.W. Mayer, S.S. Lau, B.Y. Tsaur, J.M. Poate, J.K. Hirvonen, *Ion Implantation Metallurgy*, The Metallurgical Society of AIME, New York (1980).
- [72] P. Sigmund, A. Gras-Marti, *Nucl. Instr. Meth.* **182/183** (1981) 25.
- [73] P. Sigmund, *Phys. Rev.* **184** (1969) 383.
- [74] G.H. Vineyard, *Rad. Eff.* **29** (1976) 245.
- [75] Z.L. Wang, J.F.M. Westendorp, F.W. Saris, *Nucl. Instr. Meth.* **209/210** (1983)

- 115.
- [76] Y.T. Cheng, M. van Rossum, M.A. Nicolet, W.L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **45** (1984) 127.
- [77] P. Børgesen, D.A. Lilienfeld, H.H. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1407.
- [78] P. Børgesen, D.A. Lilienfeld, H. Msaad, *Nucl. Instr. Meth. B* **59/60** (1991) 563.
- [79] Y.T. Cheng, *Mat. Sci. Rep.* **5** (1990) 45.
- [80] Y.T. Cheng, *Ion-beam mixing and the formation of amorphous alloys*, Dissertation, Pasadena (1987).
- [81] S.M. Myers, *Nucl. Instr. Meth. B* **168** (1980) 265.
- [82] S. Matteson, J. Roth, M.A. Nicolet, *Rad. Eff.* **42** (1979) 217.
- [83] J. Desimoni, A. Traverse, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 13266.
- [84] A. Dobrosavljević, M. Milosavljević, N. Bibić, A. Efremov, *Rev. Sci. Instrum.* **71** (2000) 786.
- [85] M. Uhrmacher, K. Pampus, F.J. Bergmeister, D. Purschke, K.P. Lieb, *Nucl. Instr. Meth. B* **9** (1985) 234.
- [86] L.C. Feldman, W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, North-Holland, New York (1986).
- [87] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic press, London (1978).
- [88] L.R. Doolittle, *Nucl. Instr. Meth. B* **15** (1986) 227.
- [89] N.P. Barradas, C. Jeynes, R.P. Webb, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 291;
<http://www.ee.surrey.ac.uk/SCRIBA/ibc/ndf/>
- [90] A.H. Compton, S. Allison, *X-rays in theory and experiment*, Van Nostrand Corp., New York (1957).
- [91] M. Novaković, *Svojstva tankih slojeva hrom-nitrida u funkciji uslova deponovanja i jonskog zračenja*, Magistarski rad, Beograd (2008).
- [92] L.B. Valdes, *Proc. IRE* **42** (1954) 420.
- [93] L. Maissel, R. Glang, *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw Hill, New York (1970).
- [94] W. Müller, W. Bolse, K.P. Lieb, F. Shi, Th. Weber, *Appl. Phys. A* **54** (1992) 84.
- [95] W. Bolse, Th. Corts, W. Weber, M. Uhrmacher, K.P. Lieb, *Thin Solid Films* **174**

- (1989) 139.
- [96] D. Gall, C.S. Shin, T. Spila, M. Odén, M.J.H. Senna, J.E. Greene, I. Petrov, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 3589.
- [97] B.D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley, Wokingham (1967).
- [98] B. Subramanian, K. Ashok, M. Jayachandran, *Appl. Surf. Sci.* **255** (2008) 2133.
- [99] Y. Sun, T. Bell, *Mat. Sci. Eng. A* **224** (1997) 33.
- [100] O. Kubaschewski, C.B. Alcock, *Metallurgical thermochemistry*, Pergamon Press, New York (1979).
- [101] C.X. Quintela, F. Rivadulla, J. Rivas, *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 152103.
- [102] X.Y. Zhang, D. Gall, *Phys. Rev. B* **82** (2010) 045116.
- [103] H. Gueddaoui, S. Maabed, G. Schmerber, M. Guemmaz, J.C. Parlebas, *Eur. Phys. J. B* **60** (2007) 305.
- [104] H.M. Benia, M. Guemmaz, G. Schmerber, A. Mosser, J.C. Parlebas, *Appl. Surf. Sci.* **211** (2003) 146.
- [105] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, Oxford (1980).
- [106] K. Zhang, R. Gupta, K.P. Lieb, Y. Luo, G.A. Müller, P. Schaaf, M. Uhrmacher, *Europhys. Lett.* **64** (2003) 668.
- [107] S. Dhar, Y.N. Mohapatra, V.N. Kulkarni, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 5769.
- [108] W. Bolse, *Mater. Sci. Rep. R* **12** (1994) 53.
- [109] N. Bibić, V. Milinović, K.P. Lieb, M. Milosavljević, F. Schrempel, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2006) 051901.
- [110] V. Milinović, K.P. Lieb, P.K. Sahoo, P. Schaaf, K. Zhang, S. Klaumünzer, M. Weisheit, *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 5339.
- [111] R. Pretorius, Ch.C. Theron, A. Vantomme, J.W. Mayer, *Crit. Rev. Solid State Mat. Sci.* **24** (1999) 1.
- [112] A.M. Gusak, *Diffusion-controlled Solid State Reactions*, WILEY-VCH, Weinheim (2010).

BIOGRAFIJA

Ime: Mirjana

Ime oca: Mirko

Prezime: Novaković

Datum rođenja: 04.08.1977.

Mjesto rođenja: Benkovac, R Hrvatska

E-mail: mnovakov@vinca.rs

OBRAZOVANJE:

- Diplomirala je na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu 2004. godine odbranom diplomskog rada pod nazivom: ”*Rješavanje elektronske Schrödinger-ove jednačine za H₂ molekul*” i stekla zvanje diplomiranog fizikohemičara.

- Magistrirala je na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu 2008. godine odbranom magistarskog rada pod nazivom: ”*Svojstva tankih slojeva hrom-nitrida u funkciji uslova deponovanja i jonskog zračenja*” i stekla zvanje magistra fizičke hemije.

ZAPOSLLENJE:

- Od 2004. godine radi u Laboratoriji za atomsku fiziku Instituta za nuklearne nauke "VINČA".

DOMAĆI PROJEKTI:

1. "Sinteza i modifikacija materijala gama zračenjem, jonskom implantacijom i vakuumskim postupcima", br. 1960 (2002 – 2005).
2. "Modifikacija, sinteza i analiza nanostrukturnih materijala jonskim snopovima, gama zračenjem i vakuumskim deponovanjem", br. 141013 (2006 – 2010).
3. "Funkcionalni, funkcionalizovani i usavršeni nanomaterijali", program III, br. 45005 (2011 – 2014).

MEĐUNARODNI PROJEKTI:

1. "Ion beam modification of metal-nitride thin films – a study of their microstructural properties", (2006 – 2007).
2. REGPOT 2009-1-FAMA, REGPOT 2010-1-FAMA, REGPOT 2010-1-5-FAMA: "Reinforcing the research potencial of the Vinča Institute of Nuclear Sciences through the facility of modification and analysis of materials with ion beams (FAMA)".
3. Bilateralni projekat Srbija – Francuska ("Vinča" – Université de Paris Sud): "Metallic nanoparticles formation and interface mixing induced by ion irradiation".
4. Bilateralni projekat Srbija – Njemačka ("Vinča" – Georg-August-Universität Göttingen): "Ion-induced mixing, sputter erosion and phase formation in the system cobalt/silicon".

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а _____ Мирјана М. Новаковић _____

број индекса _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Наноструктурна карактеризација танких слојева CrN и Co на подлози од
силицијума, модификованих бомбардовањем јонима

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 30.10.2012.



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Мирјана Новаковић

Број индекса _____

Студијски програм _____

Наслов рада Наноструктурна карактеризација танких слојева CrN и Co на
подлози од силицијума, модификованих бомбардовањем јонима

Ментор Др Шћепан Миљанић, редовни професор, Факултет за физичку хемију,
Универзитет у Београду

Др Наташа Бибић, научни савјетник, Институт за нуклеарне науке
ВИНЧА, Универзитет у Београду

Потписани/а Мирјана Новаковић

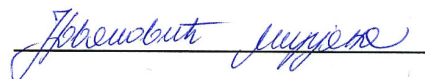
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 30.10.2012.



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Наноструктурна карактеризација танких слојева CrN и Co на подлози од силицијума, модификованих бомбардовањем јонима

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 30.10.2012.

