

UNIVERZITET U BEOGRADU  
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Maja Č. Popović

**MODIFIKACIJA SVOJSTAVA  
TANKOSLOJNIH TiN STRUKTURA NA  
SILICIJUMSKOJ PODLOZI  
BOMBARDOVANJEM JONIMA**

doktorska disertacija

Beograd, 2012

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Maja Č. Popović

**MODIFICATION OF THE PROPERTIES  
OF TIN THIN STRUCTURES ON SILICON  
SUBSTRATE BY ION BOMBARDEMENT**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2012

## **Komisija za ocenu i odbranu doktorske disertacije:**

### **MENTORI:**

1. Dr Šćepan Miljanić, redovni profesor, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu
2. Dr Nataša Bibić, naučni savetnik, 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

# Zahvalnica

Istraživanja u okviru ove doktorske teze završena su u okviru Projekta 45005 Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije pod nazivom „Funkcionalni, funkcionalizovani i usavršeni nano materijali“ i predstavljaju nastavak istraživanja koja su započeta u okviru Projekta 141013 Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije u Laboratoriji za atomsku fiziku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ u domenu modifikacije keramičkih tankoslojnih struktura jonskim snopovima.

Doktorska teza je rađena pod rukovodstvom dr Nataše Bibić, naučnog savetnika Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, kojoj dugujem najiskreniju zahvalnost za svu podršku i pomoć u mom naučnom usavršavanju.

Veliku zahvalnost dugujem dr Šćepanu Miljaniću, redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, koji je prihvatio da bude mentor ove teze, kao i dr Nikoli Cvjetićaninu, vanrednom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju, na pregledu i oceni rada.

Posebnu zahvalnost dugujem prof. Peter Klaus Lieb-u sa Instituta za fiziku II Univerziteta u Göttingen-u, koji mi je omogućio da boravim na njihovom Institutu i steknem dragoceno iskustvo i znanje vezano za RBS i HRTEM analizu, kao i dr Kun Zhang-u na RBS merenjima. Takođe se zahvaljujem dr Agnes Traverse sa Instituta za fizičku hemiju u Orsay-u na IR analizi i konstruktivnim diskusijama na tumačenju rezultata.

Želela bih da se zahvalim dr Davoru Perušku na pomoći u deponovanju tankih slojeva, kao i dr Miodragu Mitriću na realizaciji XRD analize. Takođe, htela bih da izrazim i najiskreniju zahvalnost Igoru Peterki na implantaciji tankoslojnih struktura. Posebno sam zahvalna mr Mirjani Novaković kao i svim kolegama i koleginicama na podršci i razumevanju u toku ovog istraživanja.

Na kraju, želela bih da se zahvalim mojim roditeljima i mojoj sestri koji su bili moja najveća podrška i inspiracija.

# MODIFIKACIJA SVOJSTAVA TANKOSLOJNIH TiN STRUKTURA NA SILICIJUMSKOJ PODLOZI BOMBARDOVANJEM JONIMA

## Rezime

Istraživanja tankoslojnih struktura titan-nitrida (TiN) su od izuzetnog značaja zbog jedinstvene kombinacije fizičkih i hemijskih svojstava koje ovaj materijal poseduje. Titan-nitrid je materijal koji ima primenu u različitim oblastima tehnologije zahvaljujući svojstvima kao što su visoka tvrdoća, visoka tačka topljenja, dobar otpor na habanje i koroziju, visoka električna provodnost, mali kontaktni otpor, itd. Svojstva deponovanih TiN struktura je moguće kontrolisano menjati primenom jonske implantacije. To je neravnotežni proces u kome je moguća precizna kontrola parametara kao što su vrsta, energija i koncentracija ugrađenih jona. Na taj način jonska implantacija može dovesti do promene kristalne strukture materijala, amorfizacije, stvaranja nano-uključaka, jedinjenja, promene morfologije površine, itd. Nabrojane strukturne promene mogu da menjaju fizička, hemijska, mehanička, optička i druga svojstva materijala.

U okviru ovog rada tankoslojne strukture TiN debljine ~ 240 nm dobijene su metodom reaktivnog jonskog rasprašivanja. Kao podloge su korišćene monokristalne (100) silicijumske pločice. Slojevi TiN su deponovani na sobnoj temperaturi podloge i na temperaturi podloge od  $T \sim 150^{\circ}\text{C}$ . Modifikacija deponovanih slojeva urađena je tehnikom jonske implantacije. Uzorci su ozračivani gasovitim jonima argona energije 120 keV i 200 keV i metalnim jonima vanadijuma energije 80 keV. Jonske doze su u slučaju jona argona bile u opsegu  $5 \times 10^{15} - 20 \times 10^{15}$  jona/cm<sup>2</sup>, dok su za jone vanadijuma doze bile  $1 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup> i  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup>. Osnovni cilj ovih eksperimentalnih istraživanja je proučavanje uticaja i poređenje razlike uticaja inertnog i metalnog upadnog jona na strukturna, električna i optička svojstva TiN slojeva. Pored toga, proučavan je i uticaj temperature podloge na strukturu deponovanih tankih slojeva TiN.

Stehiometrija, homogenost i debljina tankih slojeva TiN pre i posle implantacije jonima argona i vanadijuma analizirana je metodom Rutherford-ovog povratnog rasejanja (RBS). Analiza pokazuje da joni argona nisu prouzrokovali promene stehiometrijskog odnosa komponenata u TiN sloju čak ni posle najveće doze argona. U slučaju implantacije jonima vanadijuma sloj pokazuje nestehiometrijske koncentracione profile u oblasti gde se najveći broj jona vanadijuma zaustavio kao i u oblasti ispod implantirane zone. Takođe je zapaženo da joni vanadijuma dovode do porasta efektivne debljine sloja.

Strukturna analiza tankih slojeva je urađena difrakcijom X zraka (XRD), transmissionom elektronskom mikroskopijom u kombinaciji sa elektronskom difrakcijom na odabranoj površini (TEM / SAD) i visokorezolucionom elektronskom mikroskopijom uz analizu pomoću Fourier-ove transformacije (HRTEM / FFT). Ove metode su nam omogućile da definišemo prisustvo faza u deponovanim i implantiranim strukturama. Uočili smo da TiN slojevi rastu u vidu vrlo fine polikristalne stubičaste strukture. Nakon implantacije jonima argona slojevi zadržavaju polikristalnu strukturu uz narušavanje stubičaste strukture u oblasti oštećenja uzrokovanog implantacijom. XRD i FFT analiza je pokazala da je prisutna samo površinski centrirana kubna TiN faza uz smanjenje veličine zrna nakon implantacije jonima argona. Dakle, jonsko zračenje dovodi samo do lokalnog atomskog preuređivanja unutar sloja. U slučaju jona vanadijuma TEM analiza pokazuje prisustvo amornog sloja iznad implantirane oblasti. Implantirana oblast koja ima polikristalnu strukturu sadrži veliku količinu defekata. XRD i FFT analize su pokazale pored površinski centrirane kubne TiN faze prisustvo nove VN faze u oblasti gde se najveći broj jona vanadijuma zaustavio. Može se zaključiti da implantacija jonima vanadijuma dovodi do formiranja nove faze usled hemijskih efekata. Takođe je primećeno da je dubina oštećenja značajno veća od one predviđene SRIM2003 simulacijom.

Metoda „četiri tačke” pokazuje da specifična otpornost raste sa porastom jonske doze. Optička merenja IR metodom su pokazala da optička otpornost prati promenu specifične otpornosti. Efekat promene specifične i optičke otpornosti je objašnjen

akumulacijom defekata implantacijom jona argona i formiranjem nove faze u slučaju jona vanadijuma.

**Ključne reči:** Tanki filmovi, Titan-nitrid, Jonska implantacija, RBS, XRD, TEM, IR

**Naučna oblast:** Prirodno matematička

**Uža naučna oblast:** Fizika

**UDK** 539.1

# **MODIFICATION OF THE PROPERTIES OF TiN THIN STRUCTURES ON SILICON SUBSTRATE BY ION BOMBARDEMENT**

## **Abstract**

Titanium-nitride (TiN) thin film structures research is of great importance because of the unique combination of physical and chemical properties of this material. TiN is a material commonly used in various fields of technology due to the properties such as high hardness, high melting point, good corrosion and abrasion resistance, high electrical conductivity, low contact resistance, etc. The process of ion implantation can be used to change the properties of deposited TiN structures. It is a non-equilibrium process by precise control of parameters such as type, concentration and energy of implanted ions. In this way ion implantation can produce changes in crystal structure of materials, produce of amorphization, creation of nano-inclusions, compounds, changes in surface morphology, etc. These changes can alter physical, chemical, mechanical, optical and other properties of materials.

In this work titanium nitride thin films with 240 nm thickness were obtained using reactive sputtering. The substrates used were monocrystalline (100) Si wafers. During deposition the substrates were held at room temperature or at 150°C. Modification of the deposited layers was performed using the ion implantation technique. The samples were irradiated with 120 keV and 200 keV gaseous argon ions and 80 keV metal vanadium ions. In the case of argon ions the fluences were in the range of  $5 \times 10^{15} - 20 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>, whereas for the vanadium ions the fluences were  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> and  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>. The main objective of this experimental research is to study the influence and to compare the differences of incident inert and metal ions on the structural, electrical and optical properties of titanium nitride layers. The influence of the substrate temperature on the structure of as deposited thin films was also examined.



Stoichiometry, homogeneity and thickness of TiN thin layers before and after implantation of argon and vanadium ions was analyzed using Rutherford backscattering spectrometry (RBS). This analysis showed that the implantation of argon ions did not caused any changes in stoichiometric ratio of components in TiN layers even after highest ion fluences. In the case of vanadium implantation the layer exhibit non-stoichiometric concentration profiles in the region where the mostly vanadium ions are stopped as well as in the region beneath of the implanted zone. It was also found that the vanadium ions induced the increase of the effective thickness of the films.

Structural analysis of thin layers was done by means of X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy in combination with selected area electron diffraction (TEM / SAD) and high resolution TEM combined with fast Fourier transforms (HRTEM / FFT). These methods enabled us to identify phases present in the deposited and implanted structures. We found that the TiN layers grow in the form of a very fine polycrystalline columnar structure. After argon ion irradiation the layers retain their polycrystalline structure, but the columnar grains were disconnected. XRD and FFT analysis have shown only the presence of face-centered cubic TiN phase with a decrease of grains after argon ion implantation. Hence, ion implantation induced only local atomic rearrangements within the films. In the case of vanadium ions TEM analysis showed the presence of amorphous layer above the implanted region. Implanted region with a polycrystalline structure contains a large amount of defects. In the area where the most of the vanadium ions stopped, XRD and FFT analysis showed the presence of face-centered cubic TiN phase as well as the presence of a new VN phase. It can be concluded that the implantation of vanadium ions leads to the formation of new phase due to chemical effects. It was also observed that the depth of damage was significantly greater than those provided with SRIM2003 simulation.

Four-point probe method showed that the resistivity increases with increasing ion fluence. Optical measurements obtained by IR analysis have shown that the changes in optical resistivities have the same trend as the changes in specific resistivities. The variations of specific and optical resistivities are due to the accumulation of

defects after argon ion implantation and the formation of new phase after vanadium implantation.

**Keywords:** Thin films, Titanium nitride, Ion implantation, RBS, XRD, TEM, IR

**Scientific field:** Natural science

**Scientific discipline:** Physics

**UDK** 539.1

# Sadržaj

<b>Rezime</b>	i
<b>Abstract</b>	iv
<b>1. Uvod</b>	1
<b>2. Osnove jonske implantacije</b>	7
2.1 Uvod .....	7
2.2 Fizika jonske implantacije .....	8
2.2.1 Elektronski energijski gubici .....	10
2.2.2 Nuklearni energijski gubici .....	12
2.3 Domet jona .....	15
2.4 Radijaciono oštećenje .....	18
2.4.1 Sudarna kaskada .....	19
2.4.2 Simulacioni programi koji opisuju kretanje jona kroz čvrsti uzorak .....	23
<b>3. Cilj rada</b>	26
<b>4. Eksperiment</b>	27

4.1 Priprema uzoraka .....	27
4.1.1 Deponovanje tankih slojeva titan-nitrida .....	27
4.1.2 Modifikacija tankih slojeva metodom jonske implantacije .....	30
4.2 Korišćene eksperimentalne metode za analizu tankih slojeva TiN .....	33
4.2.1 Spektrometrija Rutherford-ovog povratnog rasejanja (RBS) .....	34
4.2.2 Difrakcija X-zraka (XRD) .....	38
4.2.3 Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) .....	41
4.2.4 Metoda „četiri tačke” .....	45
4.2.5 Metoda infracrvene spektrofotometrije (IR) .....	47
<b>5. Eksperimentalni rezultati i diskusija</b> .....	<b>51</b>
5.1 Implantacija tankih slojeva TiN jonima argona energije 120 keV i 200 keV .....	52
5.1.1 Uticaj jona Ar <sup>+</sup> energije 120 keV na svojstva tankoslojnih struktura TiN .....	54
5.1.2 Uticaj jona Ar <sup>+</sup> energije 200 keV na svojstva tankoslojnih struktura TiN .....	68
5.2 Implantacija tankih slojeva TiN jonima vanadijuma energije 80 keV .....	79
5.3 Efekat implantacije na optička i električna svojstva tankih slojeva TiN .....	91
<b>6. Zaključak</b> .....	<b>98</b>
<b>Literatura</b> .....	<b>101</b>
<b>Biografija autora</b> .....	<b>107</b>

# 1. Uvod

Titan-nitrid (TiN) je najčešće proučavani nitrid prelaznih metala koji se nalaze između IIa i IIIa grupe Periodnog sistema elemenata. Ovaj nitrid ima značajnu i zanimljivu primenu u različitim oblastima nauke i tehnologije. Velika tvrdoća i otpornost na koroziju učinila je titan-nitrid posebno korisnim za povećanje otpornosti na habanje čeličnih alata za sečenje [1-5]. Tako je uočeno da slojevi debljine 2-10  $\mu\text{m}$  znatno produžavaju radni vek alata (čak za nekoliko stotina puta) [6]. Osim toga, TiN slojevi se zbog svoje visoke provodnosti i termičke stabilnosti koriste u mikroelektronici, naročito kao difuzione barijere koje omogućavaju postizanje termički stabilnih i pouzdanih kontakata, kao i u integrisanim kolima i u solarnim ćelijama [7-12]. Zahvaljujući svojim mehaničkim svojstvima u kombinaciji sa odličnom biokompatibilnošću i antibakterijskim svojstvima, titan-nitrid se pokazao i kao odličan biomedicinski materijal. Posebno je značajna primena TiN u bioelektronici kao elektroda u implantima ili in vivo biosenzorima [13-15]. Pored toga, zbog karakteristične boje zlata TiN je našao vrlo interesantnu primenu u dekorativne svrhe kao što su okviri na satovima, olovkama, noževima, pištoljima, itd. [16]. Najzad, s obzirom da jako apsorbuje svetlost u vidljivom a reflektuje u infracrvenom delu spektra, titan-nitridni filmovi se mogu koristiti u uštedi energije kao nisko emisione prevlake na staklu [17,18].

Titan-nitrid je teško topljivi intersticijalni nitrid žute boje, ekstremne tvrdoće, odlične otpornosti na koroziju i relativno visoke provodnosti. U tabeli 1.1 prikazana su

neka od važnijih svojstava ovog nitrída. Svojstva titan-nitridnih slojeva, kao što su sastav, mikrostruktura, tvrdoća, u velikoj meri zavise od metoda deponovanja.

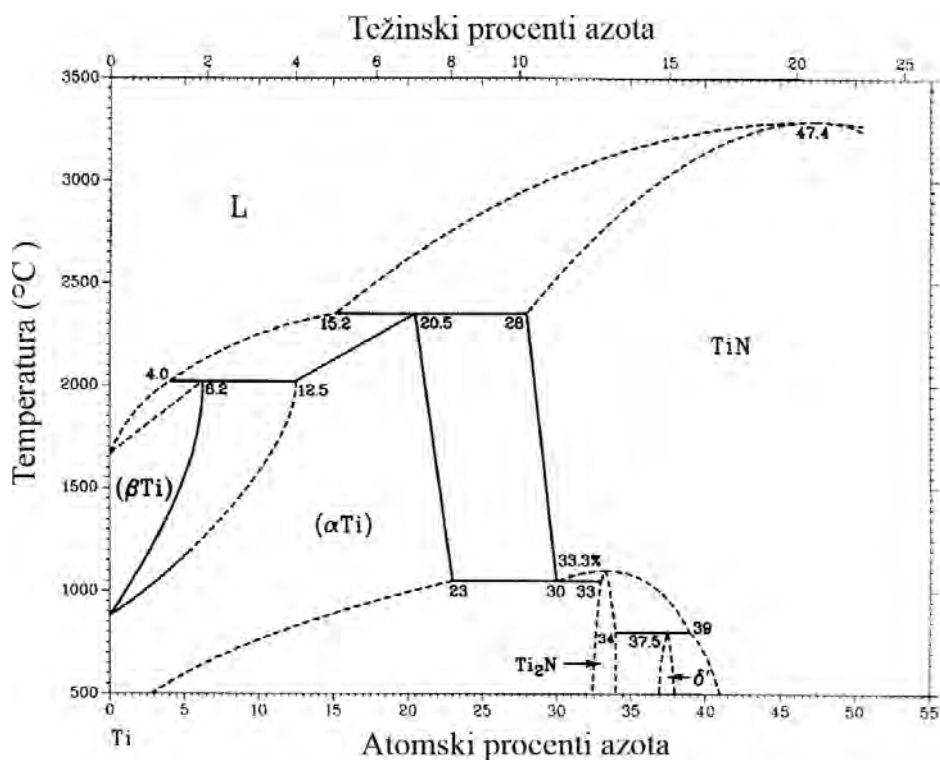
**Tabela 1.1:** Svojstva TiN na sobnoj temperaturi [19-21]

Svojstvo	TiN
Struktura	Površinski centrirana kubna
Boja	Žuta
Gustina	5,43 g/cm <sup>3</sup>
Temperatura topljenja	2950°C
Entalpija formiranja na 298 K ( $-\Delta H_f^\circ$ )	338 kJ/mol
Toplotna provodnost	30 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Električna otpornost (komadni uzorak)	20 ± 10 μΩ cm
Vickers-ova tvrdoća	21-24 GPa
Modul elastičnosti	612 GPa
Young-ov modul	590 GPa

TiN je moguće dobiti fizičkim metodama deponovanja, kao što su reaktivno naporavanje, reaktivno rasprašivanje ili deponovanje potpomognuto jonskim snopom. Pri tome titan-nitrid nastaje reakcijom titana i azota na površini podloge. Veza između titana i azota je delimično kovalentna i jonska, ali je uglavnom metalna, što i objašnjava neka svojstva TiN koja podsećaju na metal. Metalna veza je opšta karakteristika intersticijskih nitrída (kao što su nitrída Ti, V, Zr, Nb, Hf i Ta) koji pored visoke temperature topljenja, velike tvrdoće i hemijske stabilnosti pokazuju visoku električnu i toplotnu provodljivost. Kod TiN koji je dobijen metodom reaktivnog jonskog rasprašivanja na sastav i strukturu značajno utiče parcijalni pritisak azota [19]. Ravnotežni fazni dijagram TiN (slika 1.1) pokazuje tri stabilne čvrste faze: površinski centriranu kubnu rešetku tipa NaCl koja pripada δ-TiN fazi i koja je stabilna u širokom opsegu sastava ( $0,6 < N/Ti < 1,2$ ) [22]; heksagonalnu α-Ti fazu koja se javlja na  $N/Ti < 0,2$  i tetragonalnu ε-Ti<sub>2</sub>N fazu koja postoji samo kada je udeo azota ~ 33 at.%.

Široki opseg stabilnog sastava  $\delta$ -TiN faze omogućava veliku varijaciju spoljašnjih uslova. Najčešće korišćena faza u tehničkim primenama je  $\delta$ -TiN faza. Boja TiN zavisi od sastava. Sa porastom koncentracije azota boja se menja od titanske sive do svetlo žute ( $\text{Ti}_2\text{N}$ ), zlatne ( $\delta$ -TiN), nadalje do braon i bronzane i na kraju crvene gde prisustvo  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{O}_2$  daje purpurnu nijansu [11,23,24].

Prisustvo nečistoća posebno kiseonika značajno utiče na svojstva TiN sloja u toku procesa deponovanja. Prisustvo kiseonika u toku procesa deponovanja može nepovoljno da utiče na svojstva TiN kao što su provodnost, tvrdoća, adhezija, kao i na optička svojstva. Slobodna energija formiranja oksida titana je  $\Delta H_f^0 = -849,1$  kJ/mol a slobodna energija formiranja TiN je  $\Delta H_f^0 = -337,7$  kJ/mol. Očigledno je reakcija Ti i O olakšana u poređenju sa reakcijom Ti sa N.



Slika 1.1: Fazni dijagram Ti-N

Atraktivan i praktičan način da se u rešetku nekog materijala uvedu strane vrste jona je metoda jonske implantacije. Uvedena je pedesetih godina prošloga veka kada je

postala nezaobilazni deo proizvodnje integrisanih kola od sredine 1960-ih i modifikacije površina početkom 1970-ih. Odlikuje se preciznom kontrolom koncentracije uvedenih stranih jona, što je određeno jonskom dozom, kao i dubine njihovog prodiranja, koje određuje energija upadnog jona. Energije upadnih jona se kreću od nekoliko desetina do nekoliko stotina keV. Strani joni mogu dovesti do mnogih fizičkih i hemijskih promena u materijalu prenosom energije i impulsa sa upadnih jona na elektrone i jezgra mete. Na taj način se može uticati na strukturna, mehanička, električna, i optička svojstva materijala.

Godine 1983. objavljen je prvi rad o primeni jonske implantacije u modifikaciji tankih slojeva TiN [25]. Desetak godina kasnije posebno su se pratile promene u otpornosti na habanje i tvrdoću tankih slojeva TiN izazvane jonskom implantacijom ugljenika i azota [26-28]. Kasnija istraživanja su ispitivala narušavanje strukture TiN slojeva različitim vrstama jona, različite energije i doze. Uočeno je da jonska implantacija kod TiN slojeva indukuje efekte kao što su promene u parametru rešetke [29], amorfizaciji [30], promene u stehiometriji [31], veličini zrna [32], što utiče na fizička i hemijska svojstva sloja. Urađena su brojna eksperimentalna istraživanja na tankim slojevima TiN koji su modifikovani jonskom implantacijom [33-37].

*R.R. Manory* je sa saradnicima [38] ispitivao uticaj implantacije jona ugljenika i volframa na tvrdoću, koeficijent frikcije i otpornost na habanje tankih slojeva TiN. Joni C poboljšavaju koeficijent frikcije i otpornost na habanje, dok je kod jona W koeficijent frikcije implantiranih uzoraka ostao nepromenjen u odnosu na neimplantirane uzorke. Implantacijom C do doze od  $1 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup> raste tvrdoća sloja što je objašnjeno formiranjem TiC i TiCN na površini. Sa porastom doze do  $5 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup> tvrdoća TiN sloja opada, a raste otpornost na habanje. Ovaj efekat je moguće objasniti formiranjem ugljeničnog filma na površini TiN sloja koji se ponaša kao lubrikant. Promene u mehaničkim svojstvima TiN nastale implantacijom jona C objavljene su i u drugim radovima [39,40]. *H. Ohara* je sa saradnicima [41] ispitivao mikrostrukturu TiN slojeva implantiranih jonima C i pokazao da oštećena oblast ima lamelarnu strukturu koja se sastoji od amorfni i kristalnih slojeva. Analiza kristalnih oblasti je pokazala prisustvo TiC faze.



*Da-Yung Wang* je [42] proučavao uticaj implantacije jona Al na svojstva TiN slojeva. Implantacija jona Al poboljšava otpornost na habanje ovog materijala. Analiza hemijskog stanja i izračunata konstanta rešetke ukazuju na to da se joni Al ugrađuju u rešetku TiN kada dolazi do formiranja binarnog AlN i/ili ternarnog TiAlN. Takođe, implantacija jona Al dovodi do smanjenja naprezanja u sloju kao i do poboljšanja otpornosti na oksidaciju TiN onemogućavajući nastanak TiO<sub>2</sub>.

Efekte nastale ugrađivanjem jona B energije 100 keV u tanke slojeve TiN analizirali su istraživači iz Japana [41]. Analiza je pokazala da je u toku implantacije došlo do nastanka TiB<sub>2</sub> faze. Ispitivanja mikrostrukture implantiranih TiN filmova su pokazala da površinski sloj (širine 100 nm) nije oštećen u toku implantacije. Ispod neoštećenog sloja uočena je oštećena oblast (širine 100 nm) koja nakon implantacije ima uniformnu strukturu koja se sastoji od amorfni i kristalnih regiona sfernog oblika. Analiza kristalnih oblasti u oštećenoj zoni je pokazala prisustvo TiN i TiB<sub>2</sub> faze sa veličinom kristalnih zrna do 10 nm. Implantirani TiN filmovi su pokazali porast u tvrdoći sloja usled nastanka TiB<sub>2</sub> faze koja ima veću tvrdoću od TiN.

Objavljen je znatan broj radova koji se bavi ispitivanjem uticaja jona azota na svojstva tankih slojeva TiN [43,44]. Joni azota povećavaju otpornosti na habanje sloja, dok vrednosti tvrdoće implantiranih uzoraka rastu, ostaju konstantne ili opadaju što zavisi od parametara implantacije. *Y.P. Scharkeev* [45] je sa svojim saradnicima ispitivao zavisnost tvrdoće sloja od doze implantiranih jona azota i gustine struje. Za jone N<sub>2</sub><sup>+</sup> energije 90 keV kritična doza je  $3 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup> i gustina struje 3,17 μA/cm<sup>2</sup>. Sa porastom jonske doze tvrdoća sloja opada nezavisno od promene gustine struje, dok sa smanjenjem jonske doze tvrdoća sloja ostaje nepromenjena. Slične vrednosti za kritičnu vrednost jonske doze za implantaciju jonima azota dobio je i *D. Sansom* sa saradnicima [46].

*A.J. Perry* [47] je ispitivao mikrostrukturne promene TiN slojeva izazvane implantacijom gasovitih (Ar, Kr, N) i metalnih jona (Cr, Y, Ni–Ti) različitih doza i energija. Joni Ar dovode do smanjenja konstante rešetke i povećavaju naprezanja u sloju, dok je kod implantacije jona Kr zapažen suprotan efekat. Takođe, uočeno je da

slojevi implantirani jonima Cr, Ni–Ti i N pokazuju porast u mikro-deformaciji u odnosu na neimplantirani uzorak.

Na kraju treba navesti jedan zanimljiv rad *Bin Denga* sa saradnicima [48] u kome su prikazani rezultati implantacije tankih slojeva TiN jonima  $V^{2+}$  energije 40 keV. Jonske doze su bile  $1 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup> i  $5 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup>. Autori smatraju da joni  $V^{2+}$  delimično zamenjuju atome Ti što utiče na smanjenje konstante rešetke i nastanka binarne VN faze ili ternarnog TiVN jedinjenja. Prisustvo VN je potvrđeno dodatnom analizom. Zapažena je i manja količina oksida na površini sloja. Autori su takođe ispitivali uticaj jona vanadijuma na tvrdoću TiN sloja. Rezultati su pokazali da tvrdoća i modul elastičnosti TiN slojeva značajno raste posle implantacije jonima  $V^{2+}$ . Međutim, usled nastanka VN i oksida na površini implantirani slojevi imaju niži koeficijent frikcije i pokazuju bolju otpornost na habanje.

Polazeći od rezultata do sada objavljenih istraživanja mi smo dali doprinos u analizi uticaja inertnog i metalnog upadnog jona na strukturna, električna i optička svojstva titan-nitridnih slojeva. Titan-nitridni slojevi koji su se koristili u ovom radu deponovani su na Si podlozi metodom reaktivnog jonskog rasprašivanja na sobnoj temperaturi i na temperaturi T~150°C. Deponovani slojevi su implantirani jonima  $Ar^+$  energije 120 keV i 200 keV, i jonima  $V^+$  energije 80 keV. Takođe je praćen uticaj različite energije implantiranih jona  $Ar^+$ , kao i uticaj temperature podloge na svojstva deponovanih titan-nitridnih struktura.

Teza je organizovana na sledeći način: *poglavlje 2* daje pregled principa koji karakterišu transport energijskih jona na putu kroz materijal. *Poglavlje* takođe obuhvata mehanizme zaustavljanja i rezultujućeg narušavanja postojeće strukture izazvane jonima koji se zaustavljaju na nekoj dubini u materijalu. Opis eksperimentalnih tehnika, sa kratkim osvrtom na teoriju, sadržan je u *poglavlju 4*. *Poglavlje 5* sadrži dobijene rezultate, njihovu analizu i diskusiju, dok se u *poglavlju 6* nalaze zaključci dobijenih rezultata.

## 2. Osnove jonske implantacije

### 2.1 Uvod

Jonska implantacija je tehnika modifikacije strukturnih, fizičkih i hemijskih svojstava čvrstog uzorka (mete). Princip je jednostavan: atomi ili molekuli se jonizuju u jonskom izvoru a zatim ubrzavaju u električnom polju do željene energije. Prolaskom kroz analizirajući magnet, joni se odvajaju po masi da bi se usmerili ka željenom materijalu gde dolazi do njihovog ugrađivanja. Većina upadnih jona ostaje na određenoj dubini u uzorku stvarajući na svom putu veliki broj defekata. Tako ugrađeni joni i/ili interakcije koje omogućavaju formiranje defekata u meti mogu uticati na mehanička, električna, optička, strukturna i superprovodna svojstva materijala. Energije upadnih jona koje se najčešće koriste u toku implantacije kreću se između 10 keV i 500 keV. Odgovarajuće dubine prodiranja su u opsegu od 10 nm do 1  $\mu$ m što zavisi od materijala mete. Najčešće implantirane podloge koje se koriste su metali, keramike i polimeri. Od metala najčešće se koriste čelik, legure titana i neki teško topljivi metali.

Efekti koje jonska implantacija proizvodi na meti su mnogobrojni i omogućavaju ovoj tehnici široku primenu kako u različitim oblastima nauke tako i u različitim oblastima tehnologije. Efekti se grubo mogu sumirati na sledeći način:

- Kontrolisano unošenje primesa u osnovni materijal zahvaljujući veoma dobro kontrolisanom procesu u odnosu na klasične metode.
- Promena kristalne strukture na atomskoj skali pri manjim jonskim dozama.
- Narušavanje kristalne strukture i/ili amorfizacija površine mete pri velikim dozama.
- Sinteza jedinjenja u meti implantacijom jona koji reaguju hemijski sa osnovnim materijalom. U slučaju velikih doza može doći do ugrađivanja kontinualnog sloja nekog jedinjenja u meti.
- Stvaranje nano-uključaka i formiranje nanostrukture.
- Promena morfologije na površini i homogenizacija strukture, što je interesantno za obradu tvrdih i zaštitnih prevlaka kod kojih se još i višestruko povećava adhezija za podlogu.
- Unošenje nerastvorljivih materijala i stvaranje lokalnog naprezanja u kristalnoj rešetki.
- Unošenje materijala u metu u koncentracijama iznad granice rastvorljivosti.
- Formiranje metastabilnih faza zahvaljujući termodinamički neravnotežnom procesu. Unošenjem velike gustine energije u materijal, mnogi termodinamički parametri za dati sistem mogu biti prevaziđeni, pri čemu nastaje mogućnost dobijanja novih faza. Na taj način se menjaju svojstva materijala i nastaju novi materijali koje nije moguće dobiti drugim konvencionalnim postupcima.

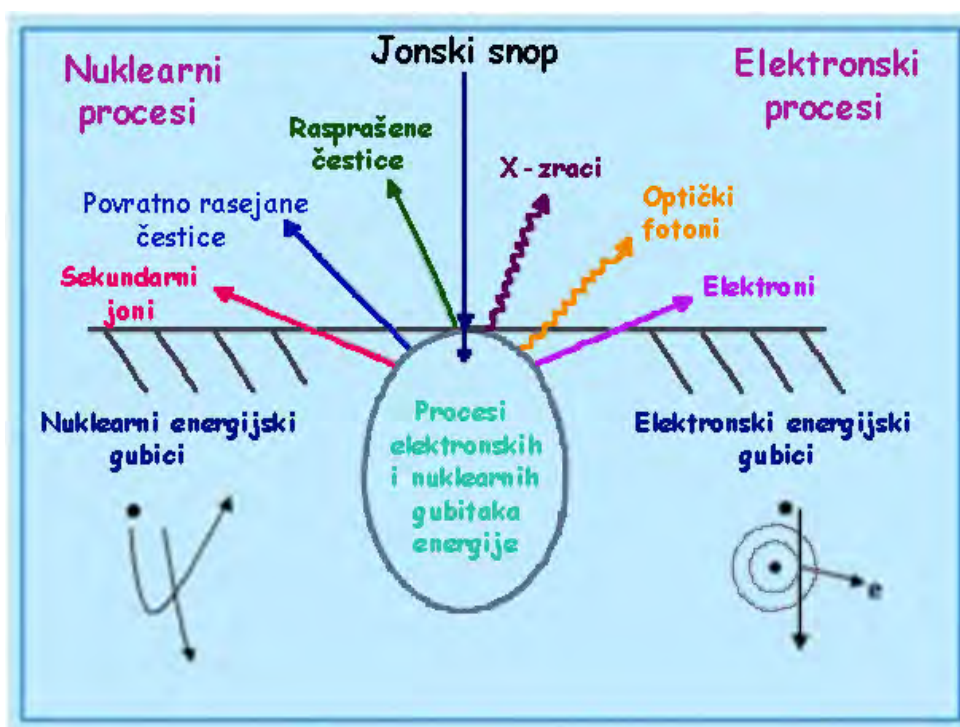
## **2.2 Fizika jonske implantacije**

Kada ubrzani jonski snop pogodi čvrsti materijal može se javiti veliki broj efekata kao što je prikazano na slici 2.1. Za nastanak tako velikog broja efekata

odgovorni su procesi gubitaka energije upadnog jona u interakciji sa čvrstim materijalom. Ubrzani joni prolaskom kroz materijal gube energiju uglavnom na dva načina:

- a) u neelastičnim sudarima sa elektronima materijala mete poznati pod nazivom elektronski energijski gubici,  $(dE/dx)_e$
- b) u elastičnim sudarima sa jezgrima atoma mete poznati pod nazivom nuklearni energijski gubici,  $(dE/dx)_n$

Teorija koja se najčešće koristi za razmatranje gubitaka upadnog jona u interakciji sa metom je teorija Lindhard-a, Scharff-a i Schiott-a (LSS teorija) [49,50].



Slika 2.1: Šematski prikaz procesa interakcije jona sa čvrstim uzorkom.

Kada snop energijskih čestica udari u metu odmah dolazi do prenosa energije na metu. Parametar kojim se obično opisuje proces deponovanja energije je *moć zaustavljanja*  $(dE/dx)$ . Definiše se kao prenos energije po jedinici puta upadnog jona.

Kako upadni joni gube energiju u sudarima sa jezgrima i elektronima atoma mete, tako je ukupna moć zaustavljanja zbir oba ova mehanizma. Značajna je zbog toga što njena recipročna vrednost figuriše u ukupnom projektovanom dometu koji predstavlja značajan parametar u procesu jonske implantacije. I elektronska i nuklearna moć zaustavljanja rastu sa porastom energije, dostižu maksimum i nakon toga opadaju. Razlikuju se po tome što elektronska moć zaustavljanja dostiže maksimum na energijama koje su za nekoliko redova veličine veće od maksimuma nuklearne moći zaustavljanja.

Pored ova dva načina gubitka energije upadna čestica može da izgubi energiju u procesu izmene naelektrisanja između upadnog jona i atoma mete. Tako izraz za ukupni energijski gubitak ima oblik [49,50]:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{ukupni} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{jezgra} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{elektroni} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{izmene} \quad (2.1)$$

Gubitak energije usled izmene naelektrisanja može se zanemariti zbog toga što predstavlja mali deo ukupnog gubitka energije (samo nekoliko procenata).

Pravilno razumevanje mehanizama energijskih gubitaka je važno ne samo u kontroli koncentracionih profila implantiranih vrsta, već i u određivanju prirode neuređenosti rešetke koja nastaje za vreme jonske implantacije.

### **2.2.1 Elektronski energijski gubici**

Elektronski energijski gubici dominiraju kada je brzina jona relativno visoka [51,52]. Oni nastaju usled neelastičnih interakcija između jezgra projektila (i njegovih elektrona) i elektrona atoma mete. Kaže se da je interakcija neelastična zbog toga što pored ekscitacije vezanih elektrona atoma mete dolazi i do jonizacije atoma mete [53,54].

Izraz za gubitak energije upadnog jona u interakciji sa elektronima mete zasnovan je na pretpostavci LSS teorije da su ti gubici proporcionalni brzini jona [49,50]:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{elektroni} = \xi \frac{8\pi e^2 N a_0 Z_1 Z_2 v_1}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right)^{3/2} v_0} \quad (2.2)$$

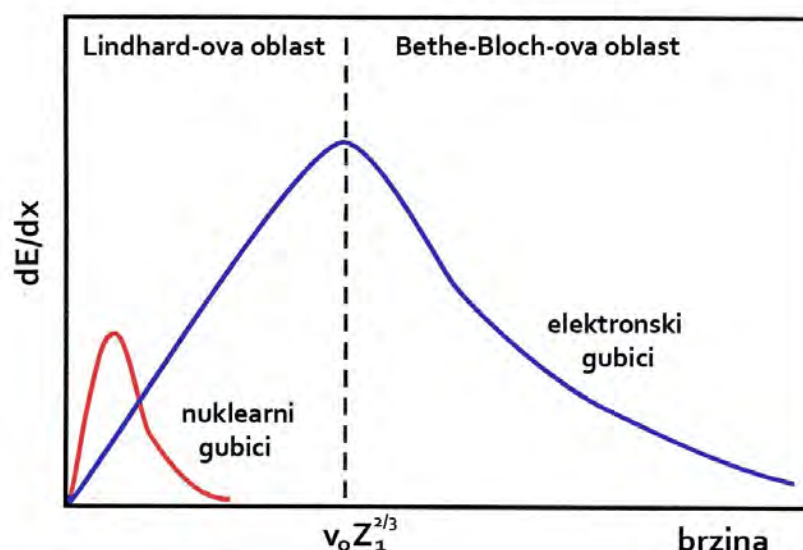
gde je  $Z_1$  - atomski broj projektila,  $Z_2$  - atomski broj mete,  $v_1$  - brzina projektila,  $v_0$  - Bohr-ova brzina,  $a_0$  - Bohr-ov radijus,  $N$  - broj atoma mete po jedinici zapremine i  $\xi$  - numerički faktor ( $\sim Z_1^{1/6}$ ).

Kao što se vidi sa slike 2.2, koja prikazuje zavisnost energijskih gubitaka u funkciji energije (brzine) upadnog jona, elektronski gubici, kao što je već pomenuto, rastu sa porastom energije, dostižu maksimum i zatim opadaju.

Zavisnost elektronskih gubitaka u funkciji energije može se podeliti u dve oblasti:

- oblast Lindhard-a
- Bethe-Bloch-ova oblast

Granica između ove dve oblasti je data sledećim kriterijumom:  $v_1 = v_0 Z_1^{2/3}$ . U visoko-energijskom režimu, (kao što je to slučaj kod spektrometrije Rutherford-ovog povratnog rasejanja (RBS)), postoji velika verovatnoća da upadni jon na svom putu kroz uzorak izgubi elektrone zbog toga što se kreće brzinom koja je veća od orbitalne brzine elektrona. U tom slučaju se elektronski gubici bolje opisuju Bethe-Bloch-ovim formalizmom po kome gubitak energije opada sa porastom energije projektila. U nisko-energijskom režimu, (energije koje se koriste kod jonske implantacije), kada je brzina projektila manja od orbitalne brzine elektrona, elektronski gubici rastu linearno sa brzinom upadnog jona kao što je prikazano na slici 2.2. Dakle, ako je brzina upadnog jona  $v_1$  u opsegu od  $0,1 v_0$  do  $v_0 Z_1^{2/3}$ , elektronski energijski gubici su približno proporcionalni sa  $v_1$  (ili  $E_1^{1/2}$ ). Za brzine  $v_1 > v_0 Z_1^{2/3}$  elektronski energijski gubici su proporcionalni sa  $1/v_1^2$  (ili sa  $1/E_1$ ).



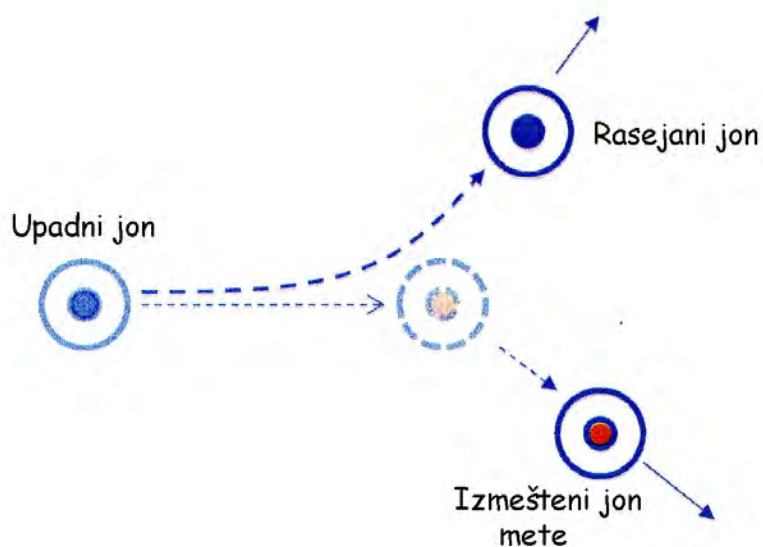
**Slika 2.2:** Zavisnost elektronskih i nuklearnih energijskih gubitaka u funkciji energije upadnog jona.

### 2.2.2 Nuklearni energijski gubici

Nuklearni energijski gubici nastaju u elastičnoj interakciji upadnog jona i jezgara atoma mete. U toj interakciji dolazi do prenosa velike količine energije sa upadnog jona na jezgra atoma mete. Zbog toga se upadni jon više ne kreće pravolinijski već ima više cik-cak putanju. Šematski prikaz rasejanja upadnog jona u elastičnoj interakciji sa atomom mete dat je na slici 2.3. Posledica prenosa značajne količine energije dovodi do pomeranja atoma rešetke iz svojih originalnih položaja što kao krajnji rezultat ima nastanak oštećenja u kristalnoj rešetki.

Kod velikih energija nuklearni gubici su mali zato što brzi projektili nemaju dovoljno vremena za interakciju sa jezgrom atoma mete. Doprinos nuklearnih gubitaka postaje značajan kada upadni jon izgubi znatan deo svoje energije i značajno uspori (slika 2.2). Onda projektil ima dovoljno vremena da provede u blizini jezgra atoma mete i interaguje sa njim.





**Slika 2.3:** Šematski prikaz rasejanja upadnog jona u elastičnoj interakciji sa atomom mete.

Izraz za gubitak energije upadnog jona u interakciji sa jezgrima atoma mete koje daje LSS teorija ima oblik [50]:

$$\left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{jezgra}} = \sigma \frac{M_1 + M_2}{4 \pi e^2 Z_1 Z_2 M_1} \quad (2.3)$$

gde je  $M_1$  - masa projektila,  $M_2$  - masa atoma mete i  $\sigma$  - efikasni presek za prenos energije  $T$  sa projektila na jezgro atoma mete. Energija ( $T$ ) koju upadni jon preda jezgru mete po LSS teoriji jednaka je:

$$T = \frac{4 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_1 \sin^2 \left( \frac{\phi}{2} \right) \quad (2.4)$$

gde je  $E_1$  - energija projektila a  $\phi$  - ugao rasejavanja projektila.

Izračunavanje efikasnog preseka koji figuriše u jednačini 2.3, a samim tim i energije  $T$  koju upadni jon preda atomu mete (jednačina 2.4), zavisi od interakcionog potencijala između jezgra atoma mete i projektila. Izbor interakcionog potencijala određen je radijusom interakcije i energijom dolazeće čestice. U slučaju jona male mase a velike energije, efekat zaklanjanja elektrona se može zanemariti i može se uzeti da je interakcioni potencijal Coulomb-ov potencijal. Ovo važi za klasičan slučaj Rutherfordovog rasejanja  $\alpha$ -čestica. Za čestice velike mase a male energije, kao što je to slučaj kod jonske implantacije, na rastojanjima koja su veća od Bohr-ovog radijusa, elektroni zaklanjaju jezgra jedan od drugog pa se efekat zaklanjanja ne može zanemariti i interakcioni potencijal po LSS teoriji ima oblik [55]:

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \phi_{TF} \left( \frac{r}{a} \right) \quad (2.5)$$

gde je  $\epsilon_0$  - električna propustljivost vakuuma,  $r$  - rastojanje između projektila i atoma mete i  $\phi_{TF}$  - zaklanjajuća funkcija.

LSS teorija koristi numeričku Thomas-Fermi-jevu zaklanjajuću funkciju oblika [55]:

$$\phi_{TF} \left( \frac{r}{a} \right) = 1 - \left( \frac{r}{a} \right) \left[ \left( \frac{r}{a} \right)^2 + 3 \right]^{-1/2} \quad (2.6)$$

gde je  $a$  - Thomas-Fermijeva zaklanjajuća dužina. Postoje različite aproksimacije za zaklanjajuću funkciju čiji detaljniji opis se može naći u literaturi [56,57].

Konačno, nuklearni gubici su obrnuto proporcionalni kvadratu energije projektila ( $\sim E_1^{-2}$ ) i postaju značajni na kraju puta upadnog jona. Odgovorni su za oštećenja strukture kristalne rešetke uzorka a samim tim utiču i na promene svojstava materijala.

## 2.3 Domet jona

Kada upadni jon prolazi kroz uzorak, on pretrpi niz sudara sa atomima i elektronima mete. U ovim sudarima upadna čestica gubi energiju brzinom  $dE/dx$  i kreće se od nekoliko do 100 eV/nm u zavisnosti od energije, mase i atomskog broja upadnog jona kao i od mase, atomskog broja i gustine mete.

Za opseg energija koji se obično koristi u implantaciji (nekoliko desetina do nekoliko stotina keV) dominiraju nuklearni gubici energije, što se ogleda u putanji upadnog jona kroz metu kada dolazi do rasejanja upadnog jona pod velikim uglom. Upadni jon se više neće kretati pravolinijski, kao što je to slučaj na početku puta kada su značajni elektronski gubici, već će imati više cik-cak putanju (slika 2.4).

Poznavanjem energijskih gubitaka može se odrediti dužina puta koju upadni jon pređe do zaustavljanja [50]:

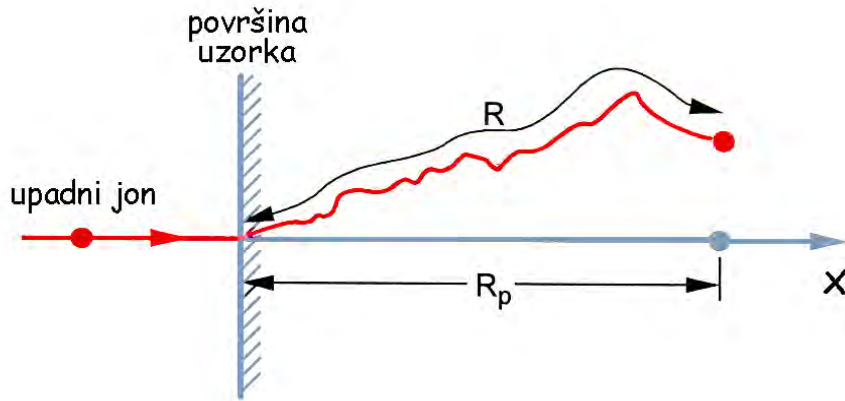
$$R = \int_{E_i}^0 \frac{dE}{(dE/dx)_{ukupno}} \quad (2.7)$$

gde je  $E_i$  - energija upadnog jona.

Na slici 2.4 dat je dvodimenzionalni šematski prikaz putanje pojedinačnog jona u procesu jonske implantacije. Kao što slika pokazuje jon do svog mesta zaustavljanja ne putuje pravom putanjom zbog sudara sa atomima mete. Prava dužina puta koju upadni jon pređe do zaustavljanja je *domet jona*  $R$ . Srednja dubina do koje jon prodire i koja predstavlja projekciju dometa na upadni pravac jona je važan parametar i zove se *projektovani domet jona*  $R_p$ .

Zaustavljanje jona je statistički (slučajan) proces, tako da sekvenca sudara, skretanje jona sa svog pravca i ukupna dužina puta jona zavise od vrste jona. Kao rezultat toga joni sa istom energijom i istim upadnim uglom na površinu istog materijala ne moraju da se zaustave na istom mestu. Dakle, svi joni iste vrste i energije ne moraju

da imaju isti domet. Ako bi se posmatrao domet više jona, videlo bi se statističko širenje raspodele dubina na kojima dolazi do zaustavljanja upadnog jona. Ova raspodela dometa se naziva *standardna devijacija projektovanog dometa*  $\Delta R_p$ .



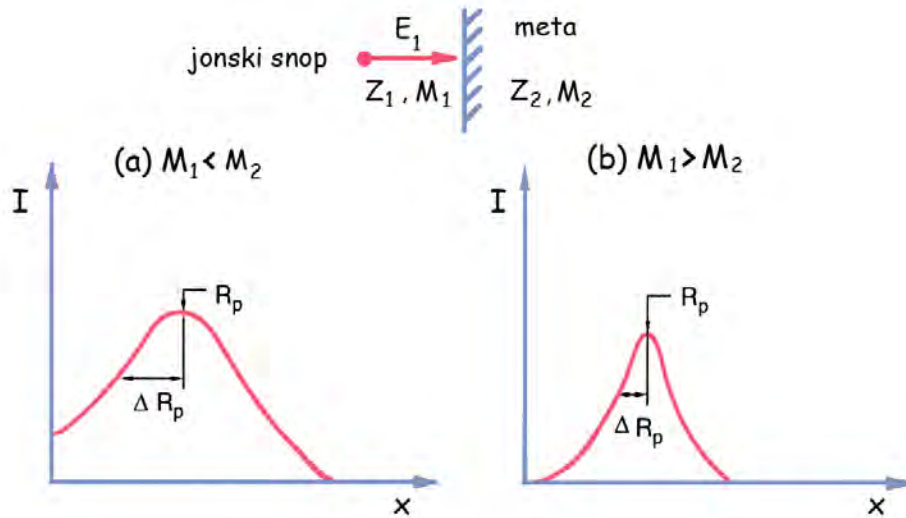
**Slika 2.4:** Šematski prikaz putanje upadnog jona: prikaz ukupnog dometa  $R$  i projektovanog dometa  $R_p$ .

Amorfni i sitnozrni polikristalni materijali imaju Gauss-ovski oblik projektovanog dometa [49]. Raspodela projektovanog dometa zavisi od mase upadnog jona  $M_1$  i mase atoma mete  $M_2$ , što je šematski prikazano na slici 2.5. Na slici se vidi da kada je masa upadnog jona manja od mase atoma mete ( $M_1 < M_2$ ) devijacija projektovanog dometa je veća u poređenju sa prolaskom težeg jona kroz lakšu metu ( $M_1 > M_2$ ).

Raspodela dubine implantiranih jona normalizovana za jonsku dozu  $\phi_i$  je data izrazom:

$$N(x) = \frac{\phi_i}{\Delta R_p (2\pi)^{1/2}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{x - R_p}{\Delta R_p} \right)^2 \right] \quad (2.8)$$

gde je  $R_p$  - projektovani domet i  $\Delta R_p$  - fluktuacija projektovanog dometa (standardna devijacija projektovanog dometa).



**Slika 2.5:** Raspodela dubine implantiranih jona u meti za slučaj kada je a) masa upadnog jona manja od mase atoma mete i b) masa upadnog jona veća od mase atoma mete.

Ako pretpostavimo da su svi joni ostali u uzorku onda je odnos jonske doze i raspodele dubine implantiranih jona dat izrazom:

$$\phi_i = \int_{-\infty}^{+\infty} N(x) dx \quad (2.9)$$

Tako je moguće izračunati koncentraciju implantiranih jona na dubini  $R_p$  ako se u jednačini (2.8) stavi da je  $x = R_p$ :

$$N(R_p) \equiv N_p = \frac{\phi_i}{\Delta R_p (2\pi)^{1/2}} \cong \frac{0,4\phi_i}{\Delta R_p} \quad (2.10)$$

gde je  $N_p$  u jedinicama atoma/cm<sup>3</sup> dok je  $\phi_i$  u jedinicama atoma/cm<sup>2</sup>.

Postoje dva načina izračunavanja projektovanog dometa i standardne devijacije

projektovanog dometa. Jedan koristi analitički pristup i to je LSS teorija, dok drugi koristi simulaciju.

Projektovani domet se po LSS teoriji može izračunati korišćenjem sledeće jednačine [49]:

$$R_p \cong \frac{R}{1 + (M_2 / 3M_1)} \quad (2.11)$$

gde su  $M_1$  i  $M_2$  masa upadnog jona odnosno masa atoma mete. Korišćenjem ove teorije dobija se projektovani domet sa tačnošću od 20 %. Iako je ovo sasvim prihvatljivo za većinu praktičnih potreba, češće se koristi simulacija procesa interakcije od kojih je najzastupljeniji program SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) o kome će više biti reči u poglavlju 2.4.

Standardna devijacija se, za uslove kada dominiraju nuklearne interakcije može izračunati iz jednačine:

$$\Delta R_p \cong R_p / 2,5 \quad (2.12)$$

Kod monokristalnih materijala može se desiti da projektil upadne u kanale između kristalnih ravni i da gubi energiju uglavnom u interakciji sa elektronima. Putanja takvog jona neće se značajno menjati od prvobitnog pravca kretanja tako da će upadni jon prodreti znatno dublje u materijal u odnosu na predviđeni domet. Ovaj fenomen je poznat kao *efekat kanalisanja* [53,58,59] i da bi se izbegao, implantacija kod monokristalnih materijala se vrši pod određenim uglom u odnosu na normalu na površinu mete.

## **2.4 Radijaciono oštećenje**

U procesu jonske implantacije dolazi do ugrađivanja stranog jona na određenoj dubini u materijalu što dovodi do promene njegovih svojstava. Međutim, do promene

svojstava uzorka može da dovede ne samo implantirani strani jon već i energija koju upadni jon preda atomima uzorka. Predata energija narušava strukturu materijala, a takvo oštećenje strukture poznato je pod nazivom *radijaciono oštećenje*.

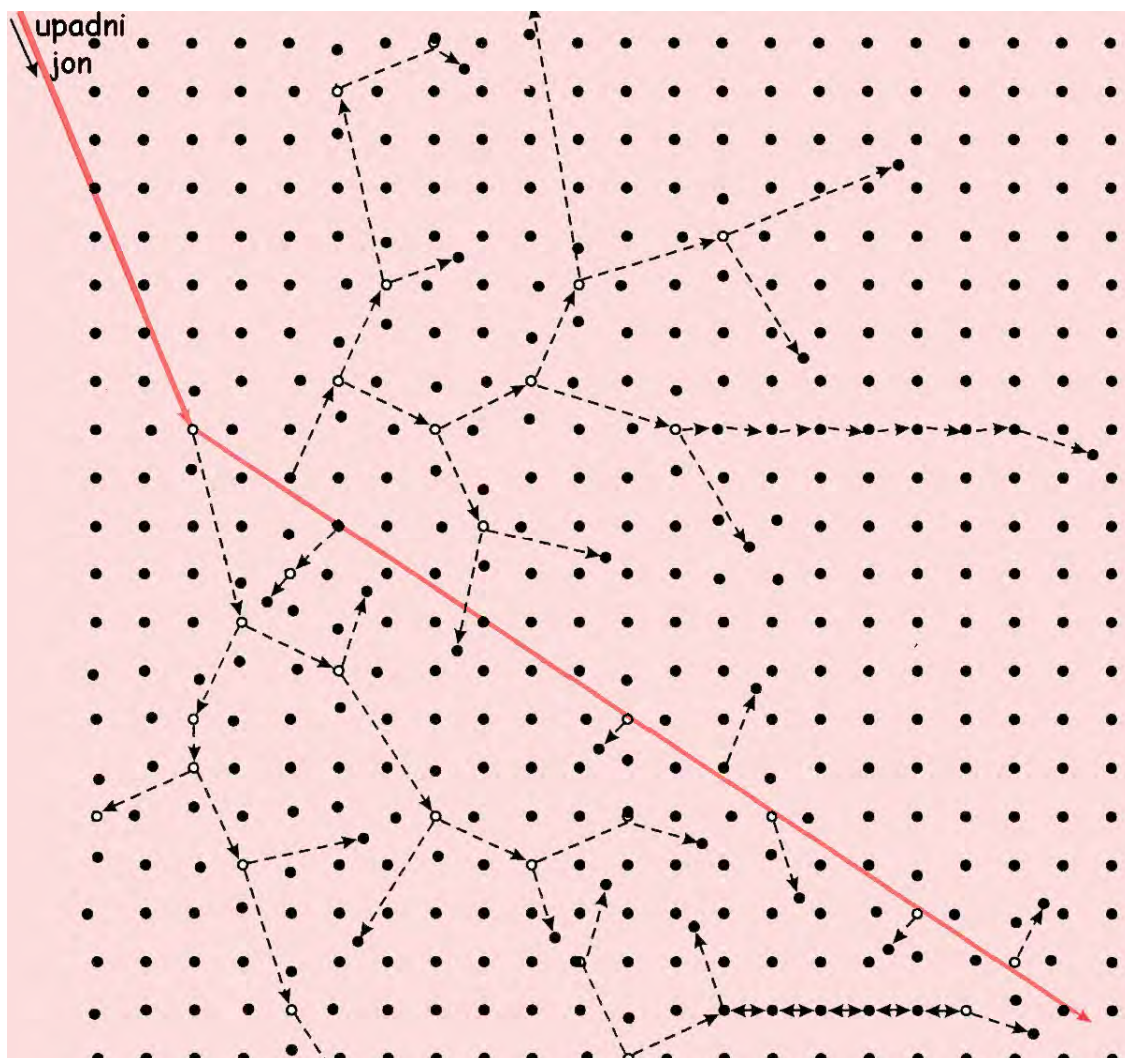
### **2.4.1 Sudarna kaskada**

Proces usporavanja upadnog jona na putu kroz čvrsti uzorak kao i procesi pomeranja atoma u uzorku mogu se podeliti u tri faze [60-63]:

- sudarna faza
- faza „toplotnog šiljka”
- relaksaciona faza

Na početku interakcije primarni elastični sudar između upadnog jona i atoma mete započinje *sudarnu fazu* koja traje  $10^{-13}$  do  $10^{-12}$  s. Ako atom rešetke u tom sudaru sa upadnim jonom primi energiju koja je veća od potencijala koji drži atom na određenom položaju u rešetki, onda atom napušta svoju poziciju i ostavlja upražnjeno mesto (vakanciju). Takav atom koji se zove *primarno uzmakli atom* može slobodno da se kreće kroz rešetku. Minimalna energija potrebna za pomeranje atoma iz svog položaja predstavlja *kritičnu energiju pomeranja* ili samo *energiju pomeranja*  $E_d$ , koja se kod čvrstih uzoraka kreće od 20 - 30 eV [50].  $E_d$  se sastoji iz dva dela: jedan deo je energija koja se koristi za raskidanje veze i jednaka je energiji vezivanja atoma, a drugi deo je rad potreban za savladavanje potencijala koji drži atom na datom položaju u rešetki. Primarno uzmakli atom kretanjem kroz rešetku može da se sudari sa susednim atomom. Ukoliko poseduje dovoljno energije ( $E \gg E_d$ ) može u toj interakciji da preda energiju susednom atomu i da dovede do njegovog pomeranja iz položaja koji ima u rešetki. Tako primarno uzmakli atom uzrokuje nastanak sekundarno uzmaklog atoma. Sekundarno uzmakli atom može dovesti do formiranja tercijarno uzmaklog atoma i niz se nastavlja sve dok je energija koja se predaje u toku sudara veća od  $E_d$ . Na taj način nastaje *sudarna (pomerajna) kaskada* čiji je šematski prikaz dat na slici 2.6. Energija

koja se predaje atomu u toku sudara opada do vrednosti koja je manja od  $E_d$ . Energija koja je manja od  $E_d$  predstavlja lokalizovani toplotni izvor u strukturi.



**Slika 2.6:** Šematski prikaz sudarne kaskade nastale usled prolaska upadnog jona kroz čvrsti uzorak. Otvoreni krugovi predstavljaju vakancije dok zatvoreni krugovi označavaju intersticijske i supstitucijske atome.

Broj i raspodelu pomerenih atoma mete moguće je odrediti poznavanjem deponovane energije u sudaru i poznavanjem dimenzije sudarne kaskade. *Kinchin* i *Pease* [64] su razvili model u kome su pretpostavili da je meta amorfna, da do



pomeranja atoma iz čvorova kristalne rešetke dolazi kada oni prime energiju koja iznosi najmanje  $E_d$  i da se interakcija posmatra kao elastični sudar dva tela. Ako je u interakciji predata energija veća od  $2E_d$ , onda dolazi do višestrukih pomeraja, srazmerno delu energije iznad  $2E_d$ . Tako je za lake jone ukupan broj pomerenih atoma jednak [50,64]:

$$C_d = \Phi t \frac{\pi M_1 Z_1^2 Z_2^2 e^4}{2 M_2 E_1 E_d} \log \left[ \frac{4 M_1 M_2 E_1}{(M_1 + M_2)^2 E_d} \right] \quad (2.13)$$

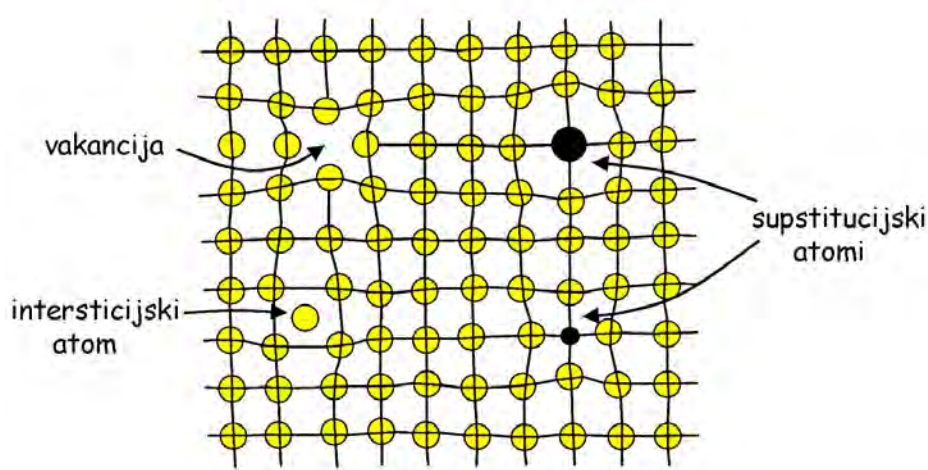
gde je  $\Phi$  - fluks upadnih jona,  $t$  - vreme bombardovanja a  $E_1$  - energija projektila. Za teže jone, izraz za ukupan broj pomerenih atoma je:

$$C_d = \Phi t \frac{\pi^2 (0,885)^2 M_1 e (Z_1 Z_2)^{7/6}}{4 (M_1 + M_2) (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}) E_d} \quad (2.14)$$

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

U procesu sudarne kaskade, atomi mete su izmešteni iz svojih položaja. Izmešteni atom može zauzeti intersticijsku poziciju ili supstitucijsku ostavljajući upražnjeno mesto (vakanciju) na svom početnom položaju (slika 2.7). Pored toga, implantirani jon se može zaustaviti na intersticijskoj poziciji ili zauzeti vakantno mesto i na taj način postati supstitucijska nečistoća. Kada se radi o implantaciji pri malim dozama, koncentracija defekata je mala i dominiraju jednostavniji defekti (kao što su vakancije i intersticijski atomi). Sa porastom doze, koncentracija defekata raste i defekti postaju komplikovaniji. Pojedinačne vakancije se kombinuju i nastaju dvostruke vakancije, trostruke i kompleksnije višestruke vakancije. Na isti način, intersticijski atomi se mogu kombinovati u složenije komplekse. Na kraju, kada je jonska doza visoka, nastaju ozbiljna oštećenja rešetke. Dolazi do preklapanja velikog broja defekata

što u potpunosti narušava uređenost atoma u rešetki tako da implantirana oblast može postati amorfna. Nastanak amornih regiona je moguć kod implantacije teških jona zbog toga što je brzina gubitka energije visoka za razliku od implantacije lakih jona gde ozbiljnijih narušavanja uređenosti rešetke ne bi bilo čak i kod visokih doza.



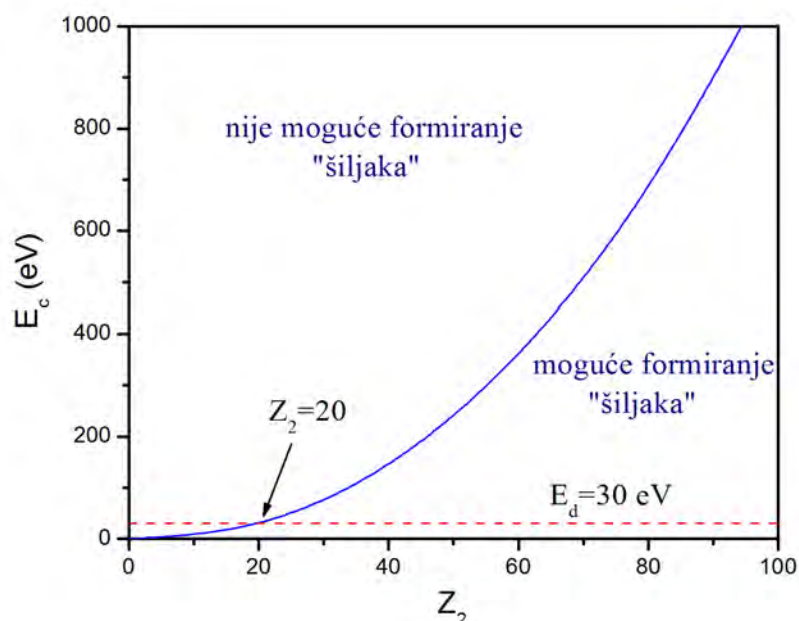
**Slika 2.7:** Šematski prikaz tačkastih defekata.

Faza „*toplotnog šiljka*” nastaje za kritičnu energiju  $E_c$  koja je definisana jednačinom [60,65]:

$$E_c = 0,039 \cdot Z_2^{2,23} (eV) \quad (2.15)$$

gde je  $Z_2$  - atomski broj materijala mete. U oblasti „*toplotnog šiljka*” pokretljivost atoma odgovara temperaturama koje su bliske temperaturi topljenja materijala. Primer je temperatura „*šiljka*” kod prelaznih metala koja je iznad 1200 K [66].

Na slici 2.8 prikazana je zavisnost kritične energije od atomskog broja atoma mete. Isprekidana linija odgovara kritičnoj energiji pomeranja  $E_d$ . „*Toplotni šiljak*” može da nastane samo ako je zadovoljen uslov  $E_c > E > E_d$ . Korišćenjem ovog uslova dolazi se do kritičnog atomskog broja materijala mete koji iznosi  $Z_2 = 20$ . Za manji  $Z_2$  neće doći do formiranja „*toplotnog šiljka*” zato što se na  $E = E_d$  sudarna kaskada zaustavlja.



**Slika 2.8:** Zavisnost kritične energije  $E_c$  od atomskog broja mete  $Z_2$  za nastanak „šiljaka”. Isprekidana linija odgovara kritičnoj energiji pomeranja  $E_d \approx 30$  eV.

Nakon faze „toplotnih šiljaka” u strukturi materijala nastaje veliki broj defekata čiji broj može biti nekoliko hiljada po implantiranom jonu. Ova neravnotežna stanja strukture kada je temperatura mete povišena, aktiviraju pokretljivost atomskih defekata. Posledica pokretljivosti defekata je promena strukture kao rezultat *relaksacione faze*.

## 2.4.2 Simulacioni programi koji opisuju kretanje jona kroz čvrsti uzorak

Metode kompjuterske simulacije za izračunavanje kretanja jona kroz čvrsti materijal razvijene su još šezdesetih godina prošlog veka. Prvi kompjuterski program je bio zasnovan na aproksimaciji binarnog sudara (BCA – *Binary Collision Aproximation*), koja interakciju između upadnog jona i jezgra atoma mete tretira kao sukcesivne dvočestične interakcije. Ovaj metod obezbeđuje efikasno izračunavanje dometa jona. Sa

druge strane, metod molekulske dinamike (MD – *Molecular Dynamics*) opisuje mnogo realističnije interakcije koje se dešavaju u toku procesa jonske implantacije, ali zahteva upotrebu moćnih računara. I kod BCA i MD simulacije interakcije između upadnog jona  $i$  i atoma rešetke  $j$ , koji se nalaze na rastojanju  $r$ , opisuju se međuatomskim potencijalom oblika:

$$V_{ij} = \frac{Z_i Z_j e^2}{r} \phi(r) \quad (2.16)$$

gde prvi član opisuje Coulomb-ovsko odbijanje između dva jezgra a efekat zaklanjanja je uključen u račun preko funkcije zaklanjanja  $\phi(r)$ . Kod MD modela jednačine kretanja više atoma se simulatno integrira, dok se kod BCA aproksimacije trajektorije energetskih čestica predstavljaju kao serije dvočestičnih sudara u kojima ne učestvuju druge čestice. Najčešće korišćen program koji je zasnovan na BCA aproksimaciji je SRIM.

SRIM (*the Stopping and Range of Ions in Matter*) je grupa programa koja radi simulaciju interakcije jona sa materijom koristeći kvantnomehanički pristup za sudar između jona i atoma. Ovaj Monte Carlo program je razvijen od strane *J.F. Ziegler* i *J.P. Biersack* [67] i izračunava krajnju trodimenzionu raspodelu jona kao i sve kinetičke fenomene koji su povezani sa gubitkom energije jona kao što su oštećenje mete, rasprašivanje, jonizacija, nastanak fonona. Kao i drugi Monte Carlo programi, tako i ovaj posmatra veliki broj individualnih *dogadaja* koje jon napravi u meti. Svaki *dogadaj* počinje sa nekom energijom, položajem i pravcem. Pretpostavlja se da čestice menjaju pravac svog kretanja u binarnim sudarima sa atomima mete i da se kreću pravolinijski između sudara. Energija jona opada usled nuklearnih i elektronskih gubitaka i *dogadaj* se završava kada energija padne ispod neke kritične vrednosti. Tako se uzastopnim izračunavanjem za veliki broj upadnih jona dobija statističko usrednjavanje kretanja jona kroz metu. Meta se posmatra da je amorfnna sa atomima koji su nasumično raspoređeni tj. kristalna struktura se ignoriše. Pored zanemarivanja kristalne strukture uzorka glavni nedostatak ove metode je što posmatra dvočestične interakcije između upadnih jona sa atomima mete, što ne predstavlja realnu sliku kreta-

nja jona kroz čvrsti uzorak.

Postoje i drugi programi koji koriste BCA aproksimaciju. Jedan od njih je TRIDYN program koji radi simulaciju dinamičkih promena debljine i/ili sastava višekomponentne mete u toku implantacije visokim dozama [68]. TRIDYN simulacijom se mogu izračunati dubinski profili svih atomskih vrsti prisutnih u meti u funkciji jonske doze. Parametri kao što su prinos rasprašivanja, površinska erozija, površinska koncentracija mogu biti predviđeni sa priličnom tačnošću. Međutim, ovaj program je manje pogodan za energije u opsegu MeV i iznad, zbog toga što ne sadrži smanjenje sudarne frekvencije kao što je to kod SRIM-a na većim energijama.

Realniju sliku daje MD (*Molecular Dynamics*) simulacija koja razmatra interakciju upadnog jona sa velikim brojem atoma u njihovom kretanju. Ovaj kod izračunava vremensku evoluciju sistema atoma rešavanjem jednačine kretanja numerički. Ovde se, za razliku od BCA metode, sve interakcije uzimaju u razmatranje simultano. Tako je ovaj metod mnogo realniji ali i zahtevniji zbog upotrebe moćnih računara. Više informacija o MD simulaciji može se naći u literaturi [69].

### 3. Cilj rada

Ugrađivanje stranog jona u rešetku TiN sloja može da dovede do promena strukturnih, električnih, optičkih i drugih svojstava sloja. Cilj ovog istraživanja je bio da se doprinese boljem razumevanju procesa u kojima nastaju ove promene. Ispitivan je uticaj pojedinih parametara jonske implantacije na nastanak kompleksnih defektnih struktura u slučaju implantacije jonima argona. Takođe, analiziran je uticaj implantacije jonima vanadijuma na hemijske efekte i pojavu nove faze unutar TiN sloja. U eksperimentalnim istraživanjima korišćeni su joni  $\text{Ar}^+$  energije 120 keV i 200 keV i doze implantacije u opsegu od  $5 \times 10^{15} - 20 \times 10^{15}$  jona/cm<sup>2</sup>. U slučaju jona  $\text{V}^+$  energija je bila 80 keV i doze implantacije  $1 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup> i  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup>. Takođe, praćen je uticaj temperature podloge na formiranje TiN sloja.

## 4. Eksperiment

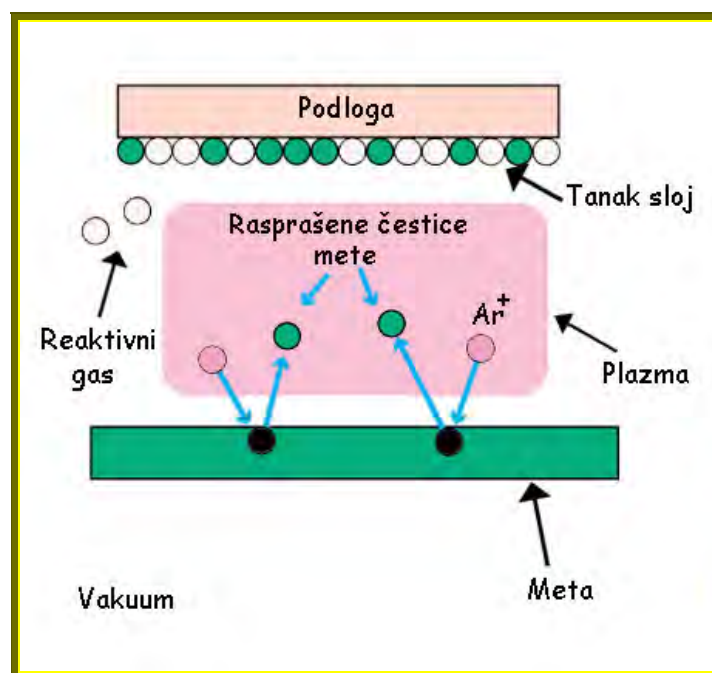
### 4.1 Priprema uzoraka

U tekstu koji sledi prikazano je na koji način su dobijeni tanki slojevi titan-nitrida (TiN) kao i metode koje su se koristile za njihovu analizu. Tanki slojevi TiN, debljine  $\sim 240$  nm, deponovani su metodom reaktivnog jonskog rasprašivanja na monokristalnim pločicama Si. Nakon deponovanja tankoslojne strukture su modifikovane jednostruko jonizovanim atomima Ar energije 120 keV i 200 keV, kao i jednostruko jonizovanim atomima metalnog V energije 80 keV metodom jonske implantacije. Jonske doze su u slučaju jona  $\text{Ar}^+$  energije 120 keV bile  $1 \times 10^{15}$  jona/cm<sup>2</sup> i  $1 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup> dok su za jone  $\text{Ar}^+$  energije 200 keV bile u opsegu  $5 \times 10^{15} - 20 \times 10^{15}$  jona/cm<sup>2</sup>. U slučaju implantacije jonima  $\text{V}^+$  doze su bile  $1 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup> i  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup>.

#### 4.1.1 Deponovanje tankih slojeva titan-nitrida

Za dobijanje tankih slojeva titan-nitrida u ovom radu je korišćena metoda reaktivnog jonskog rasprašivanja. Metoda reaktivnog jonskog rasprašivanja pripada

grupi fizičko-hemijskih metoda deponovanja i koristi se za dobijanje tankih slojeva jedinjenja. Zasniva se na reakciji između reaktivnog gasa i rasprašenih čestica sa mete što dovodi do formiranja jedinjenja tankog sloja na podlozi. Šematski prikaz metode je dat na slici 4.1.



**Slika 4.1:** Šematski prikaz metode reaktivnog jonskog rasprašivanja.

Rasprašivanje je fizički proces koji se sastoji od izbacivanja materijala (atoma i jona) sa površine mete i zatim njegovog nanošenja na odgovarajuću podlogu. Zasniva se na interakciji jonizovanih čestica sa atomima mete. Jonizovane čestice nastaju jonizacijom radnog gasa elektronima koji su emitovani iz vlakna kroz koje je propuštena struja. Na taj način se formira plazma. Najčešće se kao radni gas koristi argon zbog toga što ne utiče na čistoću mete i omogućuje efikasno rasprašivanje. Joni argona se usmeravaju i ubrzavaju ka meti dovođenjem negativnog potencijala na nju. U interakciji sa atomima sa površine mete joni argona predaju određenu količinu energije koja može biti dovoljna da atomi mete napuste svoje položaje koje zauzimaju u kristalnoj rešetki. Energija potrebna da atom napusti površinu mete mora biti veća od



energijskog praga koji je za većinu metala između 5 eV i 25 eV [70]. Izbačeni atomi stižu do podloge gde se kondenzuju. Nosač podloge rotira oko sopstvene ose i oko ose komore i na taj način omogućava uniformnost debljine deponovanih slojeva. Ceo proces se odigrava u vakuumu da bi se povećala srednja slobodna putanja atoma. Reaktivni gas, koji reaguje sa rasprašenim česticama mete i na taj način dovodi do nastanka jedinjenja na podlozi, u komoru se uvodi posebnim ventilom.

Tanki slojevi titan-nitrida su deponovani u uređaju BALZERS SPUTTRON II (INN „Vinča”, Beograd). Kao podloge su korišćene monokristalne (100) silicijumske pločice. Podloga je pre unošenja u komoru za deponovanje čišćena u razblaženoj fluorovodoničnoj kiselini, a zatim ispirana u destilovanoj vodi. Eksperimentalni parametri deponovanja tankih slojeva TiN koji su dobijeni metodom reaktivnog jonskog rasprašivanja su prikazani u tabeli 4.1.

**Tabela 4.1:** Eksperimentalni parametri u toku deponovanja tankih slojeva TiN metodom reaktivnog jonskog rasprašivanja.

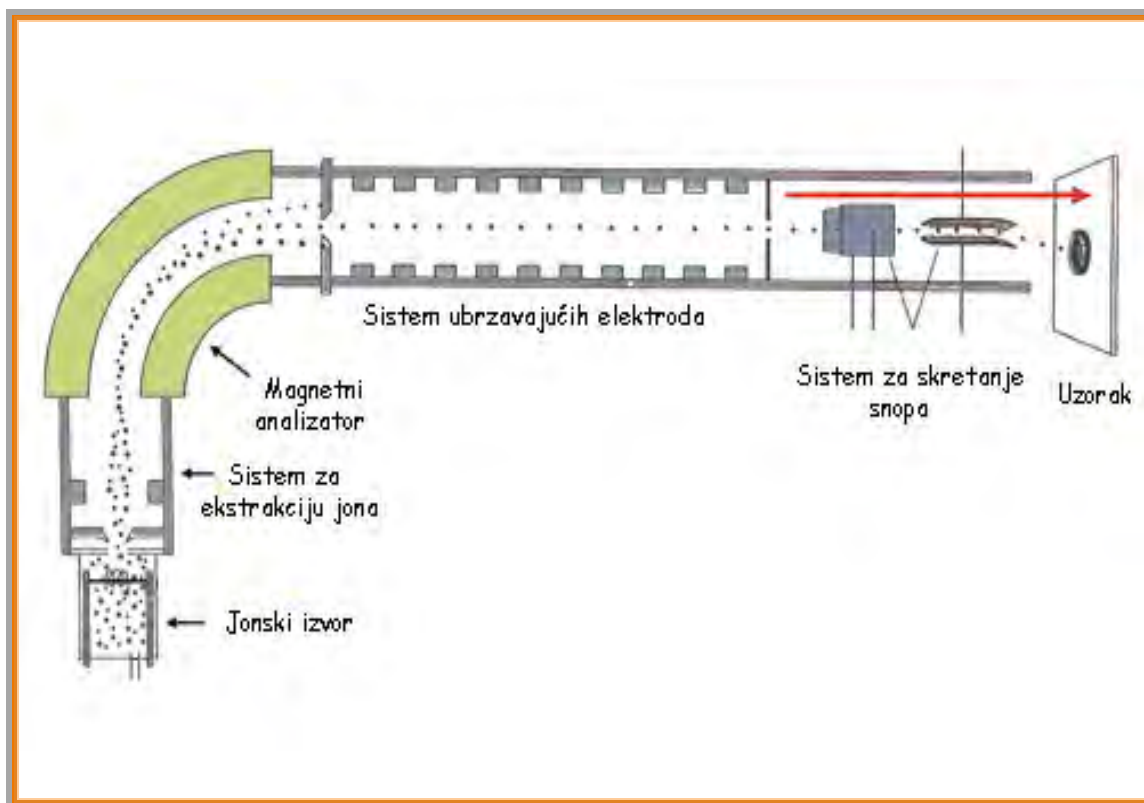
<b>Parametri deponovanja</b>	<b>Tanak sloj TiN</b>
Osnovni pritisak u komori	$7 \times 10^{-6}$ mbar
Parcijani pritisak Ar	$1 \times 10^{-3}$ mbar
Parcijani pritisak N <sub>2</sub>	$3,5 \times 10^{-4}$ mbar
Napon na meti	1,5 kV
Struja na meti	0,7 A
Veličina mete (prečnik / debljina)	6 cm / 6 mm
Brzina deponovanja	8 nm/min
Debljina deponovanog sloja	240 nm

Pre početka procesa deponovanja TiN slojeva izvršeno je dodatno čišćenje podloge u plazmi. Za čišćenje je upotrebljen snop jona argona energije 1 keV da bi se otklonio sloj oksida silicijuma. Tanki slojevi titan-nitrida su deponovani na sobnoj temperaturi i na temperaturi od  $\sim 150^{\circ}\text{C}$ . Meta titana čistoće 99,9 % rasprašivana je jonima argona u prisustvu reaktivnog gasa azota. Azot ne reaguje sa metalima i nemetalima na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku. Sa porastom temperature njegova hemijska aktivnost raste naročito prema metalima. U ovom eksperimentu atomi titana u sudaru sa jonima inertnog gasa dobijaju dovoljnu energiju za aktivaciju, tako da na površini podloge mogu hemijski da reaguju sa molekulima azota, gradeći titan-nitrid čak i na sobnoj temperaturi. Parcijalni pritisak azota je odabran tako da u toku deponovanja dolazi do formiranja  $\delta$ -TiN faze. Ovaj parametar direktno određuje koja se faza formira u toku deponovanja, a samim tim utiče na sastav i strukturu nastalog sloja [21] o čemu je bilo više reči u poglavlju 1. Brzina deponovanja se lako određuje kontrolom energije i koncentracije upadnih jona, a debljina deponovanog sloja merenjem vremena rasprašivanja. Debljina tankih slojeva TiN izmerena je korišćenjem profilometra tipa Talystep 1.

### **4.1.2 Modifikacija tankih slojeva metodom jonske implantacije**

Slojevi TiN dobijeni metodom reaktivnog jonskog rasprašivanja modifikovani su metodom jonske implantacije. Jonska implantacija je proces u kome se snop naelektrisanih čestica (projektila), ubrzan u električnom polju, implantira (ugrađuje) u materijal mete.

Šematski prikaz osnovnih delova jonskog implantera je dat na slici 4.2. Osnovni delovi su: jonski izvor, sistem za ekstrakciju jona, magnetni analizator, sistem ubrzavajućih elektroda, sistem za kolimisanje i oscilovanje snopa, komora za uzorke i sistem za detekciju. Svi delovi sistema se nalaze pod visokim vakuumom.



**Slika 4.2:** Šematski prikaz osnovnih delova jonskog implantera.

U jonskom izvoru se vrši jonizacija željenih atoma. Joni se formiraju usled sudara datih atoma sa elektronima emitovanim sa zagrejanog vlakna (filamenta), pri čemu dolazi do izbacivanja elektrona iz njihovih atomskih orbitala. Zatim se pozitivni joni ekstrahuju i uvode u magnetni analizator gde se vrši odvajanje određenog jona definisane mase. Nakon izlaska iz magnetnog analizatora jonski snop se uz pomoć sistema elektroda ubrzava u akceleratorskoj koloni do zadate vrednosti energije. Snop jona se zatim fokusira sistemom za kolimaciju što omogućuje dobijanje jonskog snopa određenog prečnika koji ulazi u interakcionu komoru. Uz pomoć elektroda za vertikalno i horizontalno skretanje vrši se brzo skenovanje snopa, tako da snop pokriva celu površinu uzorka. U interakcionoj komori se nalazi nosač na koji se može postaviti veći broj uzoraka. Nosač uzoraka sadrži elemente koji omogućavaju hlađenje ili grejanje uzorka u toku implantacije. Broj detektovanih upadnih čestica i položaj udara u metu određuje se pomoću elektronskih impulsa iz interakcione komore, preko sistema elektronskih uređaja.

Za modifikaciju tankih slojeva TiN korišćen je jonski implanter 500 kV u Laboratoriji za atomsku fiziku Instituta za nuklearne nauke „Vinča” (Beograd, Srbija). Jedna grupa uzoraka je implantirana jednostruko jonizovanim česticama argona različite energije, dok je druga grupa implantirana jednostruko jonizovanim česticama metalnog vanadijuma. Energija jona je odabrana na osnovu proračuna raspodele implantiranih jona po dubini sloja. Vrednosti projektovanih dometa i standardne devijacije raspodele projektovanih dometa  $\Delta R_p$ , dobijene su pomoću kompjuterskog programa SRIM2003 [67]. U simulaciji korišćena gustina TiN je bila  $5,23 \text{ g/cm}^3$ . Parametri jonske implantacije sa odgovarajućim vrednostima projektovanog dometa  $R_p$  i standardne devijacije raspodele projektovanog dometa  $\Delta R_p$  su prikazani u tabeli 4.2.

**Tabela 4.2:** Parametri jonske implantacije sa odgovarajućim projektovanim dometom  $R_p$  i standardnom devijacijom raspodele projektovanog dometa  $\Delta R_p$  koji su dobijeni korišćenjem kompjuterskog programa SRIM2003.

Vrsta jona	Energija (keV)	Jonska doza (jona/cm <sup>2</sup> )	$R_p$ (nm)	$\Delta R_p$ (nm)
Ar <sup>+</sup>	120	$1 \times 10^{15}$	67	25
		$1 \times 10^{16}$		
Ar <sup>+</sup>	200	$5 \times 10^{15}$	110	36
		$1 \times 10^{16}$		
		$1,5 \times 10^{16}$		
		$2 \times 10^{16}$		
V <sup>+</sup>	80	$1 \times 10^{17}$	38	15
		$2 \times 10^{17}$		

Metalni joni vanadijuma su dobijeni jonizacijom iz kristalnog  $VCl_3$  čija je temperatura topljenja  $400^\circ C$ . Prah  $VCl_3$  je smešten u posebnu pećnicu i ubačen u zonu filameta. Zagrevanjem filameta postiže se temperatura koja je dovoljna da dovede do isparavanja  $VCl_3$ . Emisijom elektrona sa filameta dolazi do jonizacije materijala. Na taj način dolazi do nastanka  $V^+$  jona.

Joni argona su dobijeni jonizacijom gasovitog Ar u jonskom izvoru. Sve implantacije su urađene na sobnoj temperaturi. Pritisak u toku implantacije u interakcionoj komori je bio reda  $10^{-6}$  mbar. Struja snopa je održavana na  $\sim 1-2 \mu A$  da bi se izbeglo zagrevanje uzoraka što bi dovelo do difuzije defekata u sloju. Uzorci su homogeno implantirani zahvaljujući sistemu za X–Y skanovanje snopa.

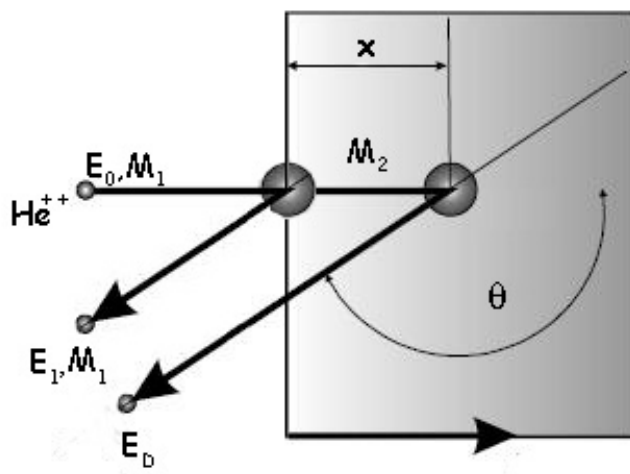
## **4.2 Korišćene eksperimentalne metode za analizu tankih slojeva TiN**

U tekstu koji sledi opisane su metode koje su se koristile za karakterizaciju tankih slojeva TiN. Za ispitivanje stehiometrije, homogenosti i debljine tankih slojeva koristila se spektrometrija Rutherford-ovog povratnog rasejanja (RBS – *Rutherford Backscattering Spectrometry*). Kristalna struktura TiN slojeva ispitivana je metodom difrakcije X-zraka (XRD – *X-ray diffraction*), transmissionom elektronskom mikroskopijom (TEM – *Transmission Electron Microscopy*) u kombinaciji sa elektronskom difrakcijom na odabranoj površini (SAD – *Selected Area Diffraction*) i visokorezolucionom transmissionom elektronskom mikroskopijom (HRTEM – *High-resolution Transmission Electron Microscopy*) zajedno sa Fourier-ovom transformacijom. Sastav TiN slojeva potvrđen je energijskom disperzionom analizom X-zracima (EDS – *X ray Energy-Dispersive Spectrometry*). Za ispitivanje električnih i optičkih svojstava koristile su se metoda „četiri tačke” i infracrvena spektrofotometrija (IR – *Infrared Spectroscopy*).

## 4.2.1 Spektrometrija Rutherford-ovog povratnog rasejanja (RBS)

RBS se zasniva na elastičnoj interakciji jonskog snopa (najčešće su to laki joni  $\text{He}^{++}$ , energije 1-2 MeV) sa jezgrima atoma mete pri čemu jedan deo jona biva povratno rasejan i analiziran po energijama. Analizom energije povratno rasejanih čestica moguće je odrediti sastav mete, dok se iz njihovog intenziteta može odrediti koncentracija elemenata prisutnih u meti.

Osnove RBS metode prikazane su na slici 4.3. Monoenergijski snop  $\alpha$ -čestica mase  $M_1$  i energije  $E_0$  elastično se sudara sa jezgrima atoma mete mase  $M_2$ . U sudaru  $\alpha$ -čestica predaje deo svoje energije jezgrima atoma mete i menja svoj pravac.



Slika 4.3: Osnove RBS metode.

Energija povratno rasejane čestice sa atoma mete koji se nalaze na površini uzorka se dobija korišćenjem zakona o održanju energije i impulsa:

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

gde je  $\theta$  - ugao rasejavanja. Veličina  $K$ , koja predstavlja odnos energije upadne čestice posle i pre elastičnog sudara, definiše zavisnost energije povratno rasejane čestice od mase atoma mete i zove se *kinematički faktor* [71,72]. Poznavanjem početne energije projektila  $E_0$  i njegove mase  $M_1$ , i merenjem energije projektila  $E_1$  posle elastičnog rasejanja pod poznatim uglom  $\theta$ , može se korišćenjem prethodne jednačine izračunati masa atoma mete  $M_2$ .

Upadna čestica na putu kroz materijal predaje deo svoje energije u interakciji sa elektronima atoma materijala. To znači da će njena energija pre rasejanja na nekoj dubini  $x$  biti znatno smanjena u poređenju sa energijom upadne čestice na površini uzorka. Opadanje energije upadnog snopa pri prolasku kroz metu određenog sastava definisano je *efikasnim zaustavnim presekom*. Tako će energija sa kojom povratno rasejana čestica sa dubine  $x$  stiže do detektora biti jednaka [71,72]:

$$E_D = K \left( E_0 - \int_0^x \frac{dE}{dx} dx \right) - \int_0^{\frac{x}{\cos \theta}} \frac{dE}{dx} dx \quad (4.2)$$

gde je  $\frac{dE}{dx}$  gubitak energije upadnog jona po pređenom putu i dat je sledećim izrazom:

$$\frac{dE}{dx} = N\sigma_e \quad (4.3)$$

gde je  $\sigma_e$  - efikasni zaustavni presek.

U interakciji jonskog snopa sa jezgroma atoma mete samo jedan deo jona se povratno rasejava pod određenim uglom  $\theta$  i detektuje u elementu prostornog ugla detektora  $d\Omega$ . Verovatnoća rasejavanja upadne čestice tj. prinos povratno rasejanih čestica se određuje pomoću *diferencijalnog efikasnog preseka za rasejavanje*  $d\sigma/d\Omega$ . Ako se pretpostavi da je sila između upadne čestice i jezgara atoma mete Coulomb-ova, diferencijalni efikasni presek za rasejavanje se prikazuje kao diferencijalni efikasni presek za Rutherford-ovo rasejavanje u laboratorijskom koordinatnom sistemu [71,72]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left\{ \left[ 1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right]^2 \right\}^{1/2} + \cos \theta}{\left[ 1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right]^2} \quad (4.4)$$

gde je  $Z_1$  - atomski broj upadne čestice,  $Z_2$  - atomski broj atoma mete. Iz ove jednačine se vidi da sa porastom  $Z_2$ , diferencijalni efikasni presek  $d\sigma/d\Omega$  raste kvadratno. To znači da će se veći broj čestica povratno rasejati sa atoma težeg elementa, nego sa atoma lakšeg elementa. Sa druge strane diferencijalni efikasni presek  $d\sigma/d\Omega$  opada kvadratno sa povećanjem energije upadnih čestica, što znači da je na manjim energijama prinos povratno rasejanih čestica veći. Ukupan broj detektovanih čestica je dat izrazom [71,72]:

$$A = \sigma \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \cdot d \quad (4.5)$$

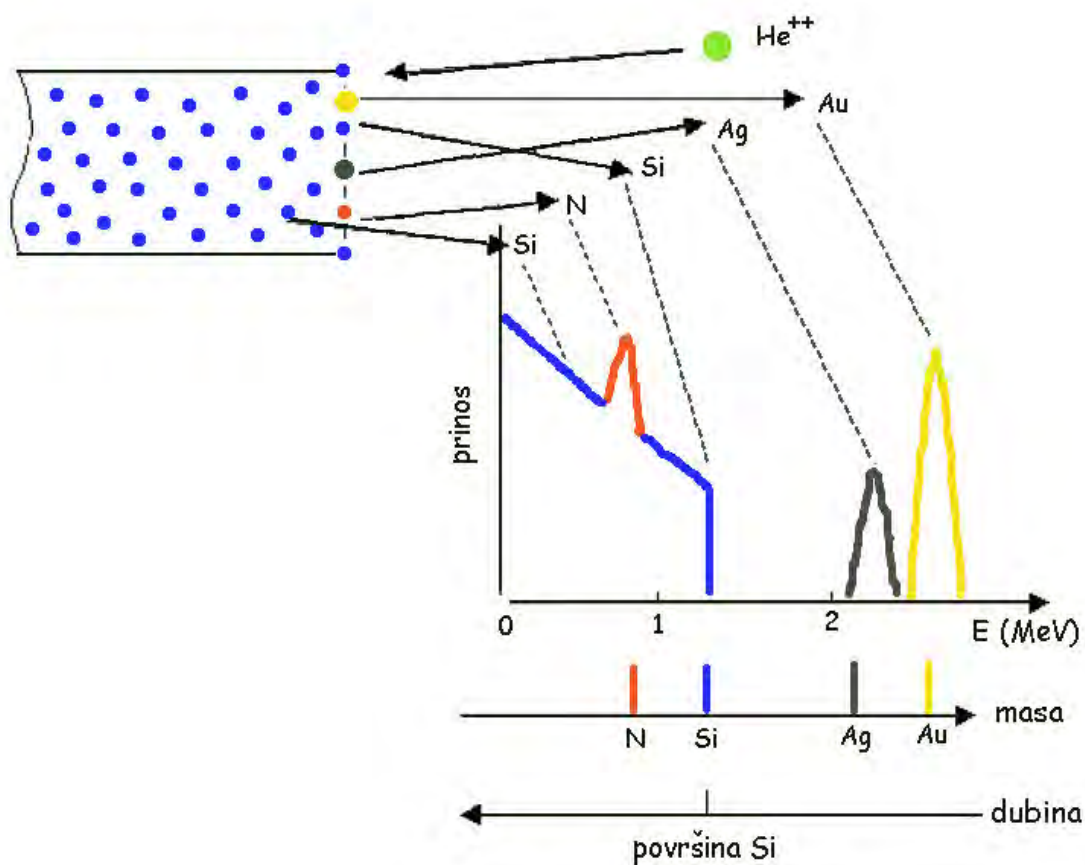
gde je  $\sigma$  - ukupni efikasni presek za rasejavanje,  $\Omega$  - prostorni ugao detektora ( $10^{-2}$  steradijana ili manje),  $Q$  - ukupan broj upadnih čestica,  $N$  - broj atoma mete po jedinici površine i  $d$  - debljina uzorka. Na taj način se korišćenjem ove jednačine može odrediti koncentracija elemenata u meti  $N$ .

Na putu kroz uzorak  $\alpha$ -čestice gube energiju u velikom broju interakcija sa atomima uzorka. Ovo dovodi do statističkih fluktuacija u procesu gubitka energije što znači da upadni joni sa istom početnom brzinom neće imati potpuno istu energiju kada prođu kroz uzorak. Ova pojava je poznata pod imenom *energijsko širenje* i dovodi do ograničenja rezolucije masa i debljina.

Na spektrima koji daju prinos povratno rasejanih čestica po energijama, svaki element ima svoj početni položaj (na energiji  $KE_0$ ), odgovarajuću visinu signala (određenu efikasnim presekom za rasejanje), i različitu jedinicu mere po dubini (koja zavisi od efikasnog zaustavnog poprečnog preseka). Slika 4.4 predstavlja ilustraciju pomenutih parametara. Prikazan je RBS spektar uzorka azota, srebra i zlata na silicijumu. Elementi koji su prisutni u uzorku mogu se identifikovati na osnovu položaja signala koji se nalaze na karakterističnim energijama. Signal težeg elementa (kao što je

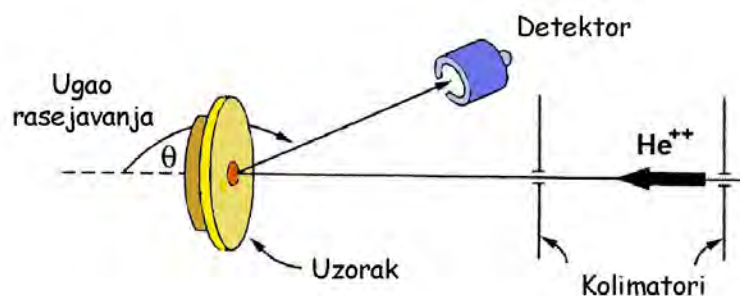


to slučaj sa zlatom u ovom primeru) očekuje se na višim energijama. Širina signala se može iskoristiti za određivanje debljine jedino ako je poznata gustina materijala dok površina ispod signala predstavlja ukupan broj atoma datog elementa koji se nalazi u uzorku.



**Slika 4.4:** RBS spektar za uzorak N, Ag i Au na silicijumu.

Na slici 4.5. prikazana je šema uređaja za RBS analizu. Pomoću Van der Graaff-ovog akceleratora formiraju se i ubrzavaju laki joni MeV energija. Na izlasku iz akceleratorne kolone vrši se razdvajanje jona po masi i energiji. Jonski snop definisane mase i energije se kolimiše i usmerava na metu koja je smeštena u interakcionu komoru. Povratno rasejani joni se detektuju uz pomoć poluprovodničkih detektora (silicijumske ili germanijumske diode). Detektori omogućavaju analizu energije povratno rasejanih jona, a odgovarajući signali se razvrstavaju u kanale višekanalnog analizatora.



Slika 4.5: Šematski prikaz uređaja za RBS analizu.

RBS analiza tankih slojeva TiN koji su implantirani jonima  $\text{Ar}^+$  urađena je u Göttingen-u (II. Physikalisches Institut, Univerzitet u Göttingen-u, Nemačka) na jonskom akceleratoru IONAS [73]. Korišćeni su joni  $\text{He}^{++}$  energije 0,9 MeV. Za detekciju povratno rasejanih čestica koristili su se detektori Si postavljeni pod uglom od  $\theta=165^\circ$  u odnosu na upadni snop. Prostorni ugao detektora je bio 3,4 msr. RBS analiza TiN slojeva implantiranih jonima  $\text{V}^+$  urađena je u Laboratoire de Chimie Physique (Univerzitet Paris Sud, Francuska). RBS spektri su dobijeni pomoću snopa  $\text{He}^{++}$  energije 1,2 MeV. Povratno rasejane čestice su detektovane pod uglom od  $\theta=165^\circ$ . Prostorni ugao detektora je bio 2,13 msr. Za analizu RBS spektara korišćena je windows demo verzija programa DataFurnace – WiNDF [74] kao i programski paket RUMP [75].

## 4.2.2 Difrakcija X-zraka (XRD)

Metoda difrakcije X-zraka je korišćena da se analizira kristalna struktura uzoraka na osnovu difrakcione slike karakteristične za svaku kristalnu supstancu. Ovom metodom iz širine i oblika difrakcionih maksimuma moguće je dobiti i informacije o strukturnim svojstvima materijala kao što su prisustvo faza, veličina zrna, preferencijalna orijentacija, prisustvo defekata u uzorku, unutrašnje deformacije (*strain*) i naprezanja (*stress*).



X-zrak koji se odbio od same površine kristala (zrak 1 sa slike 4.6) prešao je manji put od onog zraka koji se odbio od kristalne ravni neposredno ispod površine (zrak 2). Ovaj dodatno pređeni put X-zraka zavisi od rastojanja između površine i susedne kristalne ravni atoma  $d$ , i od ugla pod kojim je zrak ušao u kristal  $\theta$ . Odbijeni zraci mogu da interferiraju međusobno, usled čega dolazi do slabljenja (destruktivna interferencija) ili pojačanja (konstruktivna interferencija) njihovog intenziteta. Do pojave difrakcionog maksimuma dolazi u slučaju konstruktivne interferencije (kada su odbijeni zraci u fazi) odnosno kada je njihova putna razlika jednaka celobrojnem umnošku talasnih dužina zračenja:

$$n\lambda = \overline{CB} + \overline{BD} \quad (4.6)$$

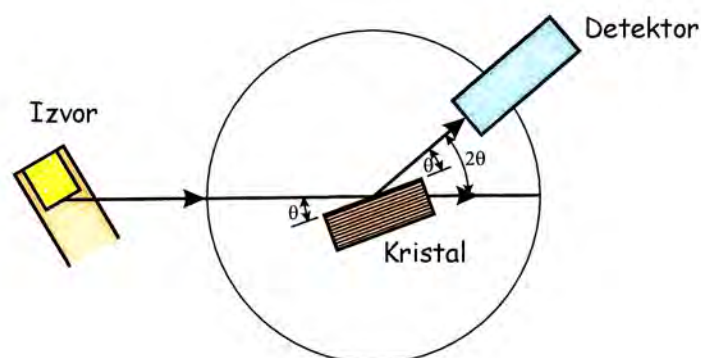
Tako se dolazi do jednačine koja predstavlja Bragg-ov zakon:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.7)$$

gde je  $n$ -celi broj,  $\theta$ -upadni ugao X-zraka u odnosu na atomsku ravan i  $d$ -međuravansko rastojanje između atomskih ravni.

Menjajući upadni ugao X-zraka u odnosu na kristal ili talasnu dužinu  $\lambda$ , meri se ugao refleksije i intenzitet snopa. Pojava maksimuma (jakih refleksija) po Bragg-ovom zakonu zavisi od razmaka između ravni atoma unutar kristala. Kako su se difraktogrami različitih kristala razlikovali tako je Bragg-ov zakon omogućio proučavanje strukture samih kristala.

Šematski prikaz uređaja za XRD analizu prikazan je na slici 4.7. Uređaj se sastoji od izvora X-zraka, sistema za njegovo usmeravanje na uzorak i detektora. X-zračenje nastaje u rendgenskim cevima kao posledica interakcije brzih elektrona sa metalnom metom. Nakon usmeravanja ka uzorku X-zranci se difraktuju sa atoma uzorka. Kada se ispune uslovi za konstruktivnu interferenciju dolazi do pojave difrakcionih maksimuma koje registruje detektor. Od detektora najčešće se koriste poluprovodnički detektori, scintilacioni brojači, jonizaciona komora.



Slika 4.7: Šematski prikaz uređaja za XRD analizu.

XRD merenja u ovom radu su urađena na difraktometru tipa Philips PW 1050. Korišćeno je  $Cu-K_{\alpha}$  zračenje talasne dužine  $\lambda=0,15418$  nm. Difrakcija X-zraka je urađena u opsegu uglova  $2\theta=30^{\circ}-80^{\circ}$ , što je opseg pojavljivanja difrakcionih maksimuma TiN, pri koraku od  $0,05^{\circ}$  i vremenu zadržavanja od 20 s po koraku. Merenja su za slučaj implantacije jonima  $Ar^{+}$  energije 120 keV urađena pod malim uglom (ugao je bio  $1^{\circ}$ , Bragg-Brentano geometrija), dok su za ostale uzorke merenja urađena u simetričnom modu u uslovima Bragg-Brentano geometrije pri istovremenom pomeranju izvora X-zračenja i detektora. Dobijeni podaci položaja i intenziteta difrakcionih maksimuma analizirani su upoređivanjem sa bazom podataka.

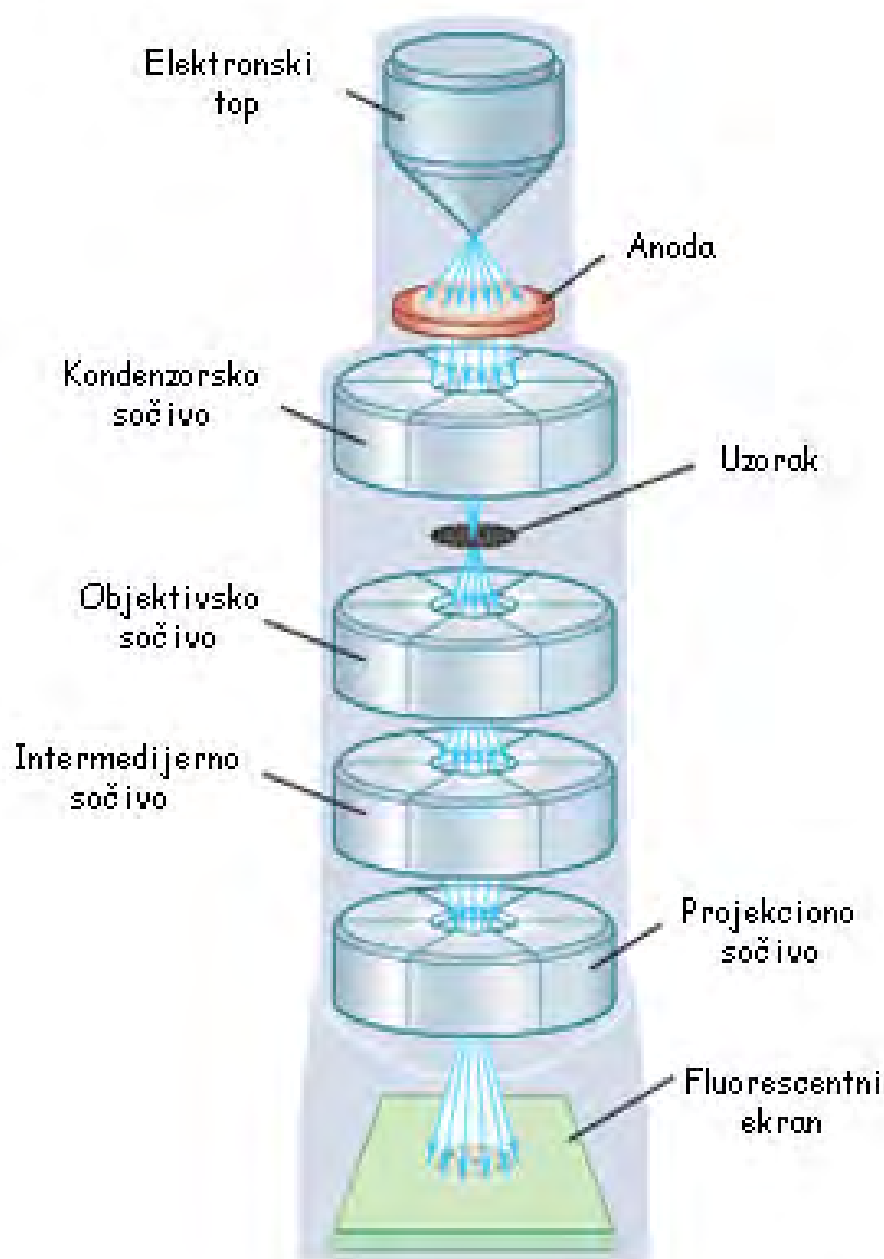
### 4.2.3 Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Informacije o mikrostrukturi tankih slojeva TiN su dobijene korišćenjem transmisiona elektronske mikroskopije. Za TEM analizu su korišćeni mikroskopi PHILIPS EM400 (INN „Vinča”) i mikroskop JEOL 100CX (Tehnološko – Metalurški Fakultet, Univerzitet u Beogradu) sa radnim naponom od 120 kV odnosno 100 kV. Za detaljnu analizu strukture i sastava tankih slojeva korišćena je elektronska difrakcija na odabranoj površini (SAD). HRTEM analiza je urađena na visokorezolucionom mikroskopu PHILIPS CM200/FEG (II. Phisikalisches Institut, Univerzitet u Göttingen-

u, Nemačka) sa ubrzavajućim naponom od 200 kV. Na mikrofotografijama koje su dobijene HRTEM analizom urađena je Fourier-ova transformacija (FFT – *Fast Fourier Transform*) da bi se dobio bolji uvid u strukturu slojeva. Za tu analizu korišćen je softerski paket Digital Micrograph. Za jedan deo uzoraka HRTEM analiza je urađena u kombinaciji sa energijskom disperzionom analizom X-zracima (EDS) radi potvrde sastava titan-nitridnih slojeva.

Transmisiona elektronska mikroskopija je tehnika koja za analizu uzoraka koristi snop elektrona. Šematski prikaz osnovnih delova transmisionog elektronskog mikroskopa dat je na slici 4.8. Elektroni nastaju u elektronskom topu koji se nalazi na vrhu kolone. Formiranje elektronskog snopa moguće je na dva načina. Jedan način je termički, kada se kroz vlakno koje je obično tanka žica W ili LaBr<sub>6</sub> propušta struja, usled čega dolazi do emisije elektrona. Drugi način je da primenom jakog električnog polja reda  $10^9$  V/m (tzv. *field emission gun*, FEG), dolazi do emisije elektrona sa vlakna. Emitovani elektroni se ubrzavaju ka anodi, koja se nalazi na znatno pozitivnijem potencijalu u odnosu na vlakno čije su tipične vrednosti 100-400 kV, a kod novijih mikroskopa i do 1 MV. Ubrzani elektroni se kroz kružni otvor anode usmeravaju u kolonu mikroskopa i sistemom kondenzorskih sočiva fokusiraju, čija je osnovna funkcija da reguliše prečnik elektronskog snopa. Na taj način se na uzorak dovodi snop elektrona definisanog prečnika. Elektroni koji su prošli kroz uzorak formiraju sliku na fluorescentnom ekranu. Različita uvećanja se postižu sistemom projektorskih sočiva i kreću se od nekoliko puta do  $10^6$  puta. Kao sočiva u elektronskoj mikroskopiji se koriste elektromagnetna jer su elektroni naelektrisane čestice i mogu dobro da se fokusiraju električnim ili magnetnim poljem. S obzirom da elektroni dobro interaguju sa materijom, čitava kolona mora biti pod vakuumom (najmanje  $10^{-4}$  Pa).

Posebno važan kriterijum koji određuje karakteristike jednog mikroskopa je njegova *rezolucija* koja se definiše kao najmanje rastojanje između dve tačke koje mikroskop može detektovati kao posebne entitete. Rezolucija zavisi od talasne dužine upadnog zračenja na sledeći način: *rezolucija*  $\approx 1/2 \lambda$ . Što je veći ubrzavajući napon, manja je vrednost talasne dužine tj. postiže se bolja rezolucija mikroskopa. Rezolucija modernih TEM mikroskopa sa ubrzavajućim naponom od 100 kV je  $\approx 2,4 \text{ \AA}$ .



**Slika 4.8:** Šematski prikaz osnovnih delova transmisionog elektronskog mikroskopa.

U sudaru elektrona sa uzorkom dešava se različit broj interakcija. Za formiranje slike u transmisionoj elektronskoj mikroskopiji od interesa su samo oni elektroni koji su pretrpeli elastične sudare sa jezgrima atoma uzorka. U tim sudarima elektroni će, bez

promene energije, promeniti samo pravac svog kretanja. Tako samo oni elektroni koji su prošli kroz uzorak formiraju uvećanu sliku uzorka na fluorescentnom ekranu. Ukoliko se slika formira korišćenjem elektrona koji su rasejani pod malim uglom onda se radi o *mikroskopiji svetlog polja*. Ako se za formiranje slike uzorka koriste elektroni koji su rasejani pod velikim uglom imamo *mikroskopiju tamnog polja*.

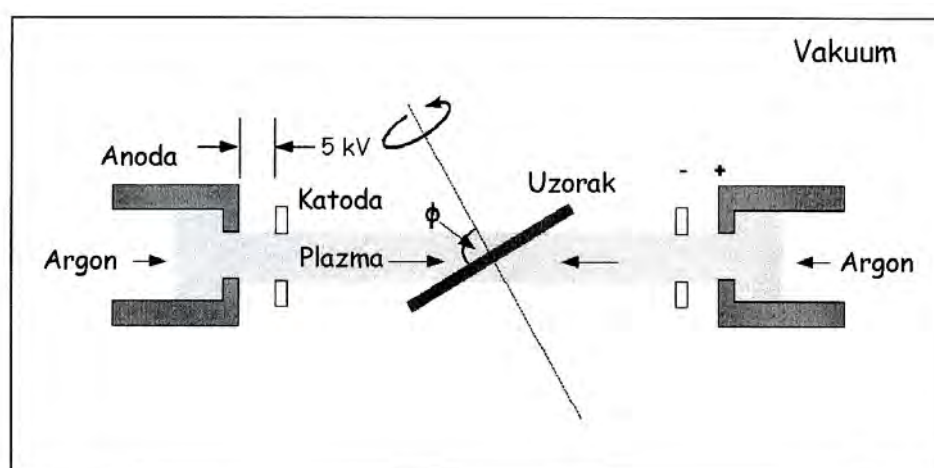
Elastična interakcija je značajna i za elektronsku difrakciju koja nam može dati informaciju o kristalčnosti uzorka. Kod kristalnih materijala, atomi skreću elektrone pod dobro definisanim uglovima datim Bragg-ovim zakonom. Kad je ispunjen Bragg-ov uslov dat jednačinom (4.7) dolazi do pojave difrakcije elektrona. Difraktovani elektroni se koriste za formiranje difrakcione slike uzorka. Tako se difrakciona slika monokristala sastoji od tačaka koje su pravilno raspoređene oko centralne tačke. Rastojanje svake tačke od centra je obrnuto proporcionalno rastojanju između ravni kristala. Kod polikristalnih uzoraka difrakciona slika se sastoji od koncentričnih prstenova, dok kod amorfni materijala difrakciona slika pokazuje difuzne prstenove.

Sa druge strane neelastične interakcije upadnih elektrona sa uzorkom, u kojima upadni elektroni predaju deo ili svu svoju energiju elektronima uzorka, mogu dovesti do nastanka X-zraka, Auger-ovih elektrona, sekundarnih elektrona, vibracija rešetke, itd. Ovi signali mogu da se koriste za kvalitativnu i kvantitativnu analizu uzoraka. Tako je u ovom radu za jedan deo uzorka HRTEM analiza urađena u kombinaciji sa EDS analizom. EDS tehnika detektuje X-zrake koje emituje uzorak usled neelastične interakcije upadnog snopa elektrona sa elektronima uzorka. U toj interakciji elektron sa unutrašnjih nivoa uzorka primi deo energije koja je dovoljna da napusti svoj položaj. Upraznjeno mesto se popunjava elektronom iz višeg nivoa i pri tom dolazi do emisije karakterističnog X-zračenja. Energija X-zračenja je karakteristična za svaki element tako da je moguće izvršiti identifikaciju elemenata prisutnih u uzorku.

Transmisiona elektronska mikroskopija zahteva da uzorak bude dovoljno tanak da bi mogao da propusti elektrone (najčešće debljine su ~ 100 nm). Postoje različite metode pripreme uzoraka za TEM, što zavisi od vrste materijala. U ovom radu za pripremu tankih slojeva TiN korišćena je tehnika pripreme poprečnog preseka uzorka



[76]. Uzorci su prvo mehanički polirani do debljine od  $\sim 50 \mu\text{m}$ . Nakon toga je primenjena metoda jonskog bombardovanja u vakuumu čiji je šematski prikaz dat na slici 4.9. Uzorak se postavlja na nosač koji rotira. Sa gornje i donje strane uzorka su smešteni jonski topovi pod određenim uglom ( $5^\circ - 15^\circ$ ). Obično se koriste joni argona zbog njegove inertnosti i slabe rastvorljivosti u metalima. U sudaru jona argona sa uzorkom dolazi do rasprašivanja (izbacivanja atoma sa površine uzorka) materijala. Nakon nekog vremena uzorak se probuši na mestu bombardovanja pa se na obodu rupe traže dovoljno tanka mesta koja su pogodna za transmisionu elektronsku mikroskopiju. U ovom radu TiN slojevi su bombardovani u uređaju GATAN PIPS-691 Ion-Miller (INN „Vinča”). Dva jonska topa su bila postavljena pod uglom od  $4^\circ$ , sa ubrzavajućim naponom od 5 kV.



**Slika 4.9:** Šematski prikaz tanjenja uzorka metodom jonskog bombardovanja.

#### 4.2.4 Metoda „četiri tačke”

Metoda „četiri tačke” je korišćena za određivanje specifične otpornosti tankih slojeva TiN. Specifična otpornost je svojstvo materijala koje se definiše kao mera kojom se materijal odupire protoku električne struje. Predstavlja značajan parametar zbog toga što daje informacije o koncentraciji strukturnih defekata, primesa i nečistoća u uzorku. Pored toga zavisi od temperature uzorka.

Električni otpor kod tankih slojeva potiče od rasejavanja elektrona na vibracionim modovima rešetke, rasejavanja na strukturnim defektima materijala i rasejavanja na atomima nečistoća. Po Ohm-ovom zakonu električni otpor je funkcija materijala i dimenzije uzorka:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{a \cdot d} \quad (4.8)$$

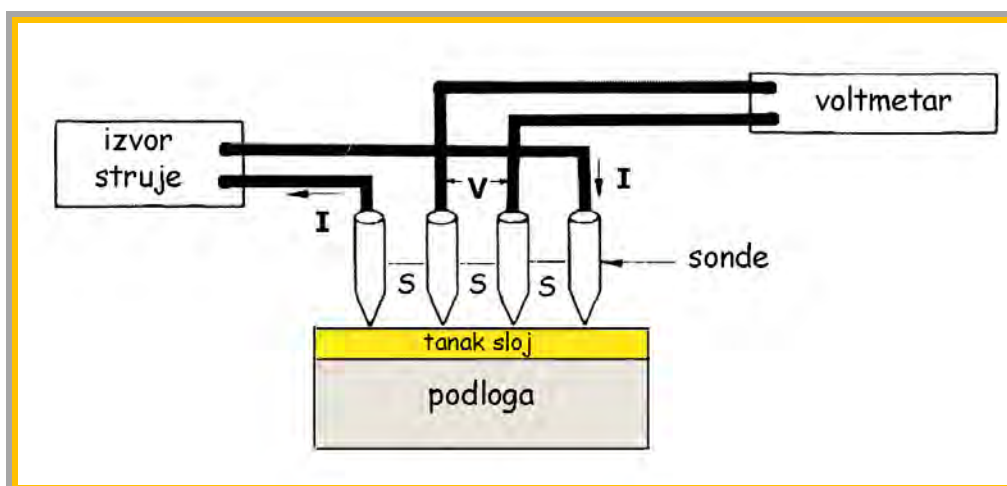
gde je  $\rho$  - specifični otpor materijala,  $l$  - dužina uzorka,  $a$  - njegova širina a  $d$  - njegova debljina. Ako je uzorak kvadratnog oblika prethodni izraz postaje:

$$R = \frac{\rho}{d} = R_s \quad (4.9)$$

Veličina  $R_s$  - predstavlja karakteristiku tankog sloja i naziva se *slojna otpornost* [77,78]. Jedinica slojne otpornosti je om po kvadratu ( $\Omega/\square$ ) i ne zavisi od širine i dužine tankog sloja. Poznavanjem debljine tankog sloja može se odrediti specifična otpornost na sledeći način:

$$\rho = d \cdot R_s \quad (4.10)$$

Šematski prikaz ove jednostavne i nedestruktivne metode je dat na slici 4.10.



**Slika 4.10:** Šematski prikaz uređaja za merenje specifične otpornosti metodom „četiri tačke”.

Četiri kolinearne sonde koje se nalaze na jednakom međusobnom rastojanju  $s$ , dovode se u kontakt sa tankim slojem. Kroz dve spoljašnje elektrode se propušta struja određene jačine  $I$ , dok se između dve unutrašnje meri pad napona  $V$ . Merenjem napona na unutrašnjim elektrodama *Valdes* je došao do izraza za određivanje specifične otpornosti [77,79]:

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot 2\pi \cdot s \quad (4.11)$$

za slučaj kada su sonde dovedene u kontakt sa polubeskonačnim uzorkom.

Ako je uzorak tanak sloj na izolatorskoj podlozi, izraz za određivanje specifične otpornosti dobija sledeći oblik [77,80]:

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{d \cdot \pi}{\ln 2} \quad (4.12)$$

Iz ove jednačine izraz za slojni otpor  $R_s$  je:

$$\frac{\rho}{d} = R_s = 4,532 \frac{V}{I} \quad (4.13)$$

Rezultat merenja zavisi od dimenzije uzorka (širina i dužina) i od rastojanja između sonde. Zbog toga se umesto množitelja 4,532 uvodi konstanta koja zavisi od dimenzije uzorka i rastojanja između sonde. Vrednosti konstante su date tabelarno [77,79].

#### 4.2.5 Metoda infracrvene spektrofotometrije (IR)

Spektrofotometrijske metode se koriste za kvantitativno i kvalitativno određivanje svojstava atoma i molekula materijala. Ove metode ispitivanja koriste sposobnost atoma ili molekula da apsorbuju, emituju ili skreću elektromagnetno zračenje. Infracrvena spektrofotometrija koristi sposobnost uzorka da apsorbuje infracrveno zračenje, što se koristi za dobijanje informacije o strukturi molekula (kristala), globalnoj geometriji, prirodi različitih međumolekulskih interakcija, prirodi

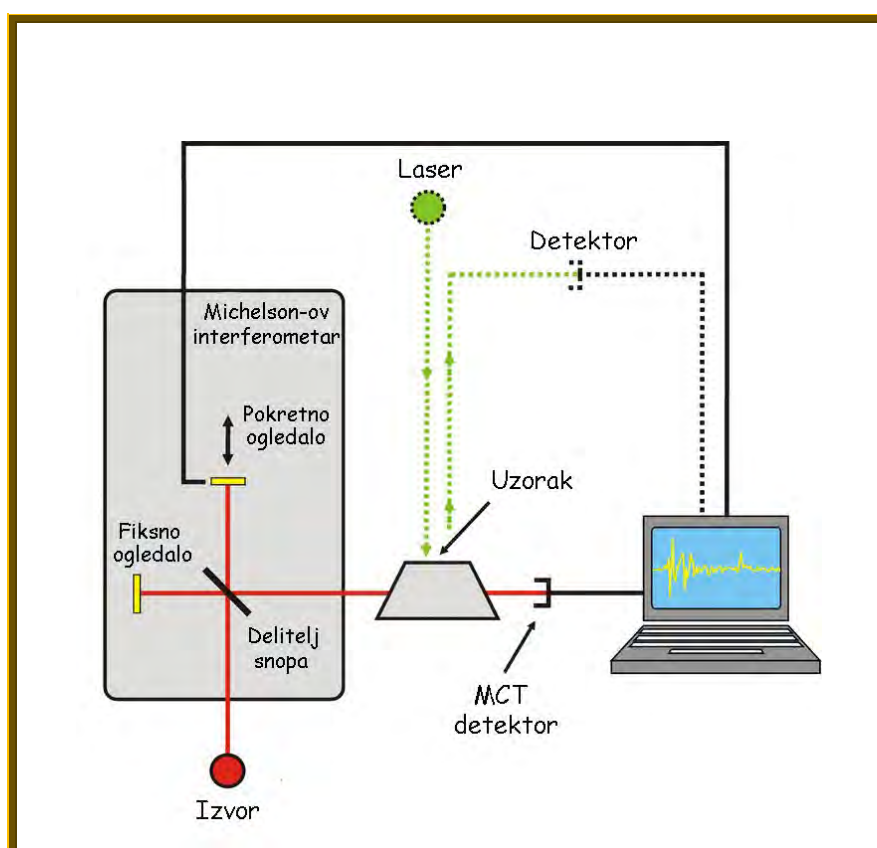
hemijskih veza, faznim transformacijama, termodinamičkim veličinama. Infracrveno zračenje pripada delu elektromagnetnog spektra od 750 do 500 000 nm, odnosno od 13 333 do 20  $\text{cm}^{-1}$ . U zavisnosti od oblasti talasnih dužina deli se na: blisku infracrvenu (750 - 2500 nm ili 13 333 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ ), srednje infracrvenu (2500 - 25 000 nm ili 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ ) i daleku infracrvenu oblast (25 000 - 500 000 nm ili 400 - 20  $\text{cm}^{-1}$ ). Srednja IR oblast se najčešće koristi jer se u ovoj oblasti mogu naći funkcionalne grupe za većinu molekula i koristi se za njihovu identifikaciju.

Atomi i molekuli se pod normalnim uslovima kreću vibraciono, pri čemu je to kretanje kvantirano i naziva se prirodna ili normalna vibracija. Frekvencija prirodne vibracije molekula zavisi od mase atoma i energije veze između njih tj. konstante sile koja ih vezuje. Vibracije atoma u molekulima mogu biti istežuće (valentne) i savijajuće (deformacione). Istežuće vibracije su vibracije koje se dešavaju u pravcu hemijske veze i mogu da budu simetrične, ako se obe veze produžavaju ili skraćuju, ili asimetrične kada se jedna veza produžava a druga skraćuje. Kod savijajućih vibracija dolazi do promene ugla veze i mogu biti makazaste, mašuće, uvijajuće i ljuljajuće.

Kada IR zračenje padne na uzorak jedan deo zračenja uzorak apsorbuje dok jedan deo prođe kroz uzorak i padne na detektor. Molekul će apsorbovati zračenje kada se frekvencija vibracije molekula poklapa sa frekvencijom upadnog IR zračenja. Apsorpcijom IR zračenja molekulske vibracije se pobuđuju, pa molekuli počnu jače da vibriraju. Apsorbovano zračenje biće zabeleženo u IR spektru kao apsorpciona traka. Položaj trake u spektru odgovara energiji prelaza između dva stanja molekula. Prvi uslov (izborno pravilo) za nastajanje apsorpcione trake u IR spektru je promena dužine veze ili ugla između veza. Drugi uslov je da se apsorpcijom IR zračenja menja dipolni moment molekula. Što je veća promena dipolnog momenta biće veći intenzitet apsorpcione trake. Dakle, vibracija rastezanja u dvoatomskim molekulama  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  ili  $\text{O}_2$ , koja je potpuno simetrična, ne pokazuje apsorpcione trake u IR spektru jer nema promene dipolnog momenta. Suprotno, u jako polarnim grupama -CO, -NO<sub>2</sub>, -OH velika je razlika u elektronegativnostima O i C, odnosno N ili H, pa će rastezanje veze povećati postojeći dipolni moment. Svaki molekul poseduje sebi svojstven spektar u IR oblasti na osnovu čega se može izvršiti jednoznačna identifikacija jedinjenja

(kvalitativna analiza), a zatim i kvantitativna analiza. Danas se uglavnom koriste dva tipa IR spektrofotometra:

1) dvoznačni spektrofotometri, sa difrakcionom rešetkom kao disperzionim elementom, koji omogućavaju registrovanje spektra u opsegu od  $5000-400\text{ cm}^{-1}$ . Kod ovih spektrofotometara IR zračenje se iz izvora usmerava na uzorak odakle se vodi prema monohromatoru, koji propušta samo jednu talasnu dužinu prema detektoru. Detektor primljeno zračenje pretvara u signal, koji se može zapisati kao spektar.



**Slika 4.11:** Šematski prikaz osnovnih delova FTIR spektrofotometra.

2) spektrofotometri sa Furijeovom transformacijom (FTIR spektrofotometri), koji koriste Michelson-ov interferometar, i omogućavaju registrovanje spektra do  $\sim 10\text{ cm}^{-1}$ . Šematski prikaz osnovnih delova ovog spektrofotometra prikazan je na slici 4.11. Kod spektrofotometra sa Furijeovom transformacijom umesto disperzionog elementa se

koristi Michelson-ov interferometar koji propušta više talasnih dužina u datom vremenu. Merenjem veličine signala u funkciji vremena dobija se spektar u vremenskom domenu. Dobijeni signal u vremenskom domenu se razlaže primenom matematičkog postupka Fourier-ove transformacije. Na taj način se dobija spektar u frekventnom domenu koji je jednak spektru dobijenom klasičnim monohromatorom.

IR spektrofotometrija tankih slojeva titan-nitrida je urađena u refleksionom modu gde je upadni ugao bio  $30^\circ$  u opsegu talasnih brojeva od  $60-4000\text{ cm}^{-1}$ . Za snimanje je korišćen Bruker Vertex 70 interferometar (Orsay, Francuska) sa dva detektora. Detektor DTGS (*deuterated triglycine sulfate*) je korišćen za male talasne brojeve u opsegu od  $60-650\text{ cm}^{-1}$ , dok je u opsegu talasnih brojeva od  $500-1000\text{ cm}^{-1}$  korišćen MCT (*mercury cadmium tellurium*) detektor. Rezolucija je bila  $4\text{ cm}^{-1}$ . Kao referentni uzorak korišćeno je ogledalo zlata. Reflektanca se izračunavala kao odnos intenziteta snopa reflektovanog sa uzorka i intenziteta snopa reflektovanog sa ogledala zlata.

## 5. Eksperimentalni rezultati i diskusija

Eksperimentalni rezultati, rezultati simulacije kao i njihova kompletna analiza i diskusija prikazani su u ovom poglavlju. Kako je cilj ovog eksperimenta bio da se prati uticaj ugrađivanja dve različite vrste jona (gasovitog argona i metalnog vanadijuma) na mikrostrukturna i opto-električna svojstva tankih slojeva TiN, tako je i ovo poglavlje podeljeno na tri dela. U prvom delu je opisano šta se dešava sa mikrostrukturom TiN nakon implantacije jonima argona energije 120 keV i 200 keV, dok se drugi deo odnosi na praćanje i analizu mikrostrukturnih promena u TiN slojevima nastalih usled implantacije jonima metalnog vanadijuma energije 80 keV. Treći deo ovog poglavlja prikazuje efekat implantacije koje proizvode joni argona i joni vanadijuma na optička i električna svojstva TiN tankih filmova.

Strukturna karakterizacija deponovanih i implantiranih slojeva je urađena korišćenjem sledećih metoda: spektrometrija Rutherford-ovog povratnog rasejanja (RBS), difrakcija X-zraka (XRD) i transmisiona (visoko-rezoluciona) elektronska mikroskopija (TEM i HRTEM) u kombinaciji sa elektronskom difrakcijom na odabranoj površini i Fourier-ovom transformacijom (SAD/FFT). Optička svojstva tankoslojnih struktura analizirana su metodom infracrvene spektrofotometrije (IR), dok se električna otpornost dobila korišćenjem metode „četiri tačke“.

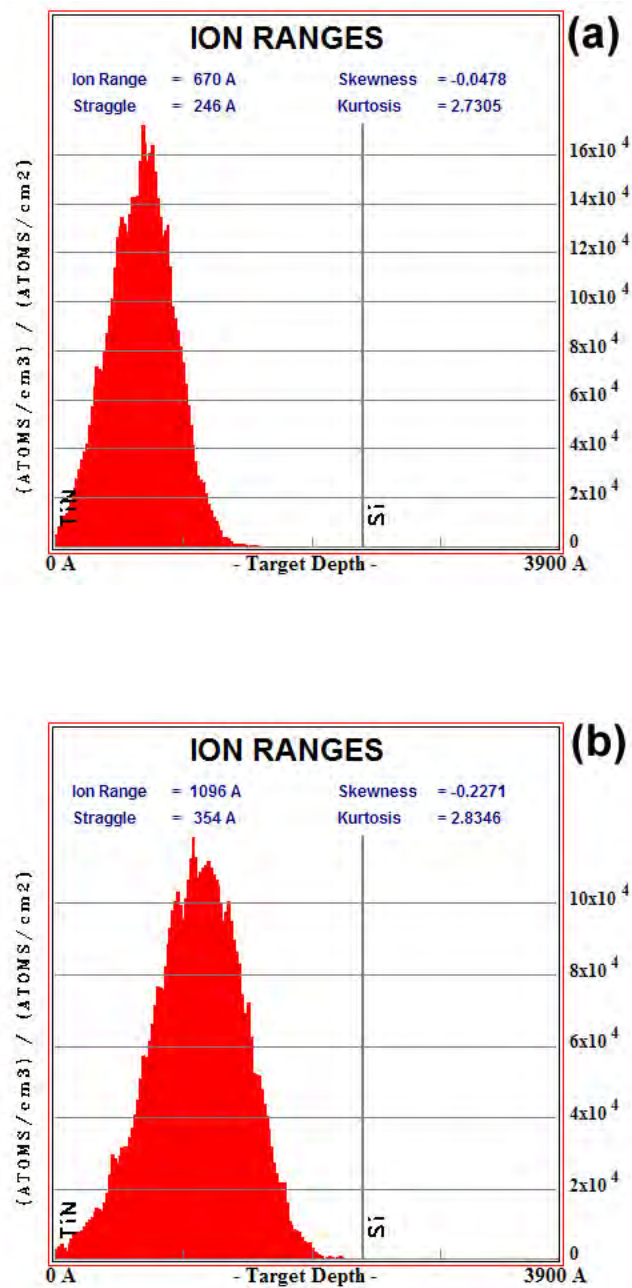
## **5.1 Implantacija tankih slojeva TiN jonima argona energije 120 keV i 200 keV**

Tanki slojevi TiN debljine ~ 240 nm dobijeni su metodom reaktivnog jonskog rasprašivanja mete titana u atmosferi azota na sobnoj temperaturi i na  $T \sim 150^\circ\text{C}$ . Kao podloge su korišćene monokristalne pločice Si(100). Tanki slojevi TiN koji su deponovani na sobnoj temperaturi i na  $T \sim 150^\circ\text{C}$  implantirani su jonima  $\text{Ar}^+$  energije 120 keV. Jonske doze su bile  $1 \times 10^{15}$  jona/cm<sup>2</sup> i  $1 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup>. Titan-nitridne strukture koje su deponovane na  $T \sim 150^\circ\text{C}$  implantirane su jonima  $\text{Ar}^+$  energije 200 keV. Jonske doze su bile  $5 \times 10^{15}$ ,  $1 \times 10^{16}$ ,  $1,5 \times 10^{16}$  i  $2 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup>. Sve implantacije su urađene na sobnoj temperaturi. Da bi se izbeglo zagrevanje uzoraka, struja snopa je tokom svih implantacija bila 1-2  $\mu\text{A}$ .

Energije jona argona od 120 keV i 200 keV su izabrane na osnovu proračuna raspodele implantiranih jona po dubini sloja. Cilj je bio da se prate promene u samom sloju nastale ugrađivanjem stranog jona. Za dobijanje raspodele implantiranih jona po dubini uzorka koristili smo kompjuterski program SRIM2003 koji radi simulaciju interakcije jona sa materijom. Značajni parametri koje daje SRIM su projektovani domet ( $R_p$ ) i standardna devijacija raspodele projektovanog dometa ( $\Delta R_p$ ).

Na slici 5.1 prikazana je raspodela projektovanog dometa za jone argona energije 120 keV odnosno 200 keV. Kao što se vidi sa slike, energije jona su odabrane tako da se svi upadni joni zaustave u sloju. Na osnovu simulacije za jone argona energije 120 keV (slika 5.1(a)) projektovani domet je  $R_p = 67$  nm dok je standardna devijacija projektovanog dometa  $\Delta R_p = 25$  nm. Za jone argona energije 200 keV simulacijom se, kao što se vidi sa slike 5.1(b), dobija da je projektovani domet  $R_p = 110$  nm a standardna devijacija projektovanog dometa  $\Delta R_p = 35$  nm. Rezultati SRIM simulacija pokazuju da sa porastom energije upadnih jona raste dubina prodiranja u sloju i oštećenje sloja izazvano sudarom upadnih jona sa atomima mete.





**Slika 5.1:** Raspodele projektovanog dometa jona argona energije 120 keV (a) i 200 keV (b) koji su implantirani u TiN/Si slojeve dobijene korišćenjem kompjuterskog programa SRIM 2003.

### **5.1.1 Uticaj jona Ar<sup>+</sup> energije 120 keV na svojstva tankoslojnih struktura TiN**

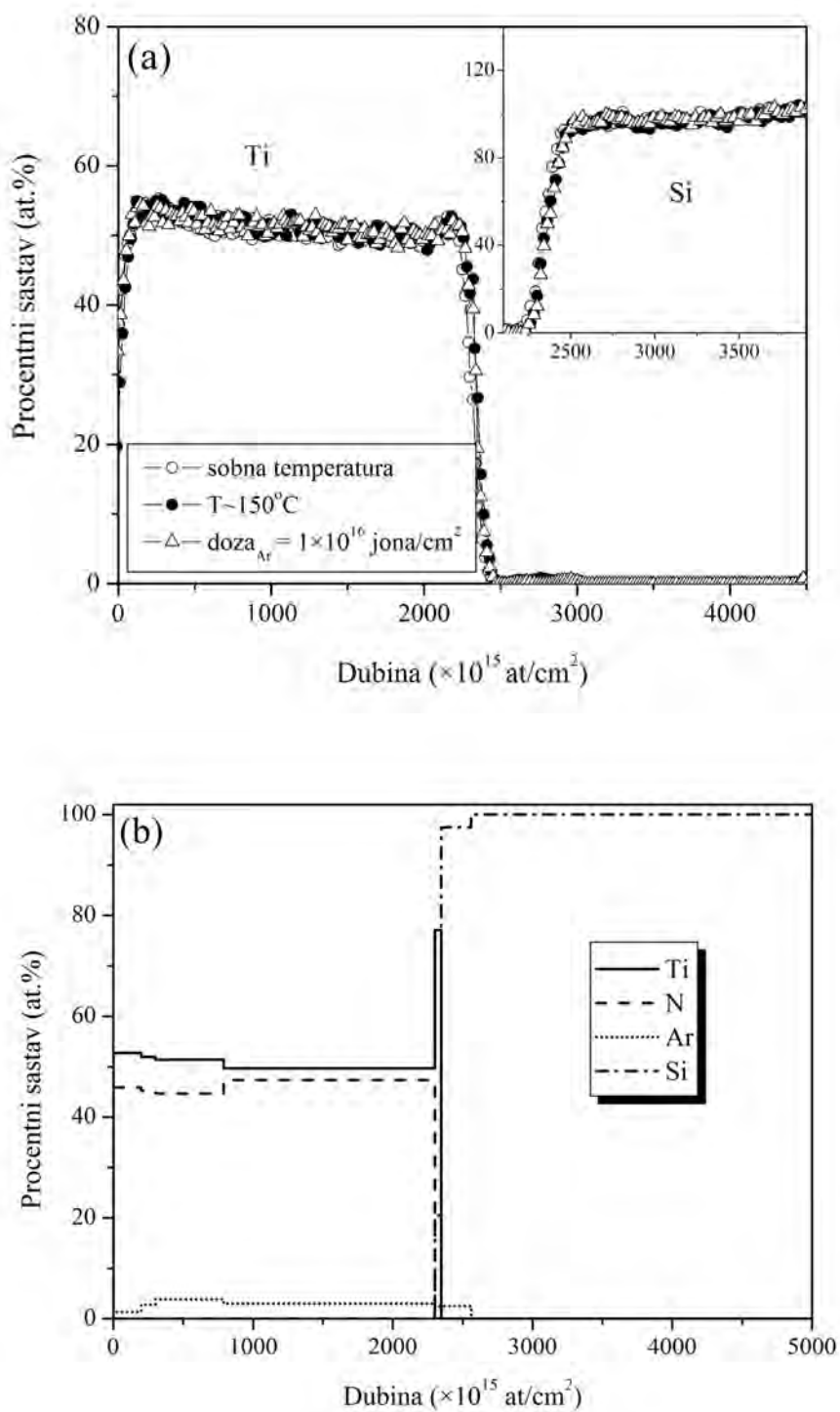
Stehiometrija, homogenost i debljina tankih slojeva TiN koji su implantirani jonima argona energije 120 keV analizirane su metodom Rutherford-ovog povratnog rasejanja.

Za analizu eksperimentalnih RBS spektara korišćen je kompjuterski program WiNDF kod [74]. Za simulaciju su potrebni ulazni podaci među kojima se pored rezultata merenja (tj. odbroja po kanalima višekanalnog analizatora) nalaze i podaci koji opisuju višekanalni analizator. Izraz:

$$E = a \cdot \text{broj kanala} + b \quad (5.1)$$

gde su  $a$  i  $b$  koeficijenti, omogućuje konverziju broja kanala u energiju. Tu se nalaze i podaci koji opisuju geometriju eksperimenta (ugao snopa u odnosu na površinu uzorka, ugao na kome je postavljen detektor u odnosu na upadni snop, prostorni ugao koji zahvata detektor), kao i podaci koji karakterišu jonski snop (vrsta, energija i struja jona). Na osnovu ovih ulaznih podataka program daje zavisnosti odbroja od energije.

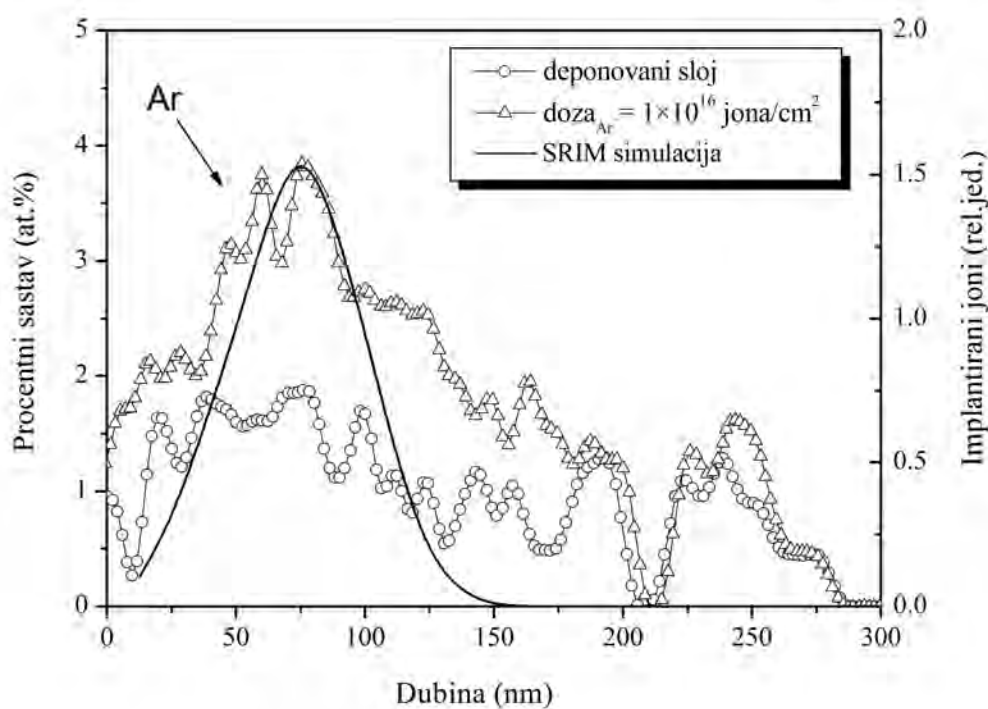
Slika 5.2 prikazuje RBS analizu tankih slojeva TiN koji su deponovani na monokristalnim pločicama Si na sobnoj temperaturi, na  $T \sim 150^\circ\text{C}$  i zatim implantirani jonima argona energije 120 keV. Na slici 5.2 (a) dati su dubinski koncentracioni profili Ti i Si dobijeni WiNDF analizom eksperimentalnih RBS spektara za deponovane uzorke i za uzorak koji je implantiran jonima argona do doze  $1 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup>. Koncentracioni profili titana deponovanih slojeva pokazuju konstantnu koncentraciju po čitavoj dužini sloja u vrednosti od  $\sim 50$  at.%. To znači da su metodom reaktivnog jonskog rasprašivanja dobijeni homogeni tankoslojni TiN filmovi i da razlika u temperaturi nije bila dovoljna da dovede do promene u stehiometriji i homogenosti sloja. RBS analiza takođe pokazuje da je koncentracija titana pre i posle implantacije jonima argona do doze  $1 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup> ostala nepromenjena, što pokazuje da implantirani joni argona nisu prouzrokovali značajne promene u sloju. Sa slike se vidi



**Slika 5.2:** Dubinski koncentracijski profili Ti i Si pre i posle implantacije dobijeni simulacijom RBS spektara (a); koncentracijski profili Ti, N, Si i Ar za uzorak deponovan na sobnoj temperaturi i zatim implantiran jonima argona do doze  $1 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup> (b).

da širina pika Ti, a samim tim i debljina tankog filma TiN pre i posle implantacije, ostaje konstantna. To znači da joni  $\text{Ar}^+$ , energije 120 keV do doze  $1 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup> ne dovode do rasprašivanja površinskog dela sloja. Na slici 5.2 (b) dati su koncentracioni profili svih elemenata prisutnih u sloju za uzorak koji je deponovan na sobnoj temperaturi a zatim implantiran jonima argona do doze  $1 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup>. Slika pokazuje da je nakon implantacije uniformna stehiometrija TiN sloja ostala nepromenjena. Takođe se vidi da se svi implantirani joni argona nalaze u sloju i da implantacija ne dovodi do interakcije sloj/podloga.

Koncentracioni profili argona za uzorak TiN koji je deponovan na sobnoj temperaturi i implantiran jonima  $\text{Ar}^+$  do doze  $1 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup> prikazani su na slici 5.3. Na grafiku je apscisa data u nm da bi se videla dubina na kojoj se najveći broj upadnih jona  $\text{Ar}^+$  zaustavio nakon implantacije. Na istoj slici punom linijom prikazan je rezultat



**Slika 5.3:** Dubinski koncentracioni profili argona za uzorak TiN koji je deponovan na sobnoj temperaturi, implantiran jonima  $\text{Ar}^+$  energije 120 keV do doze  $1 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup> i SRIM2003 proračun za domet jona.

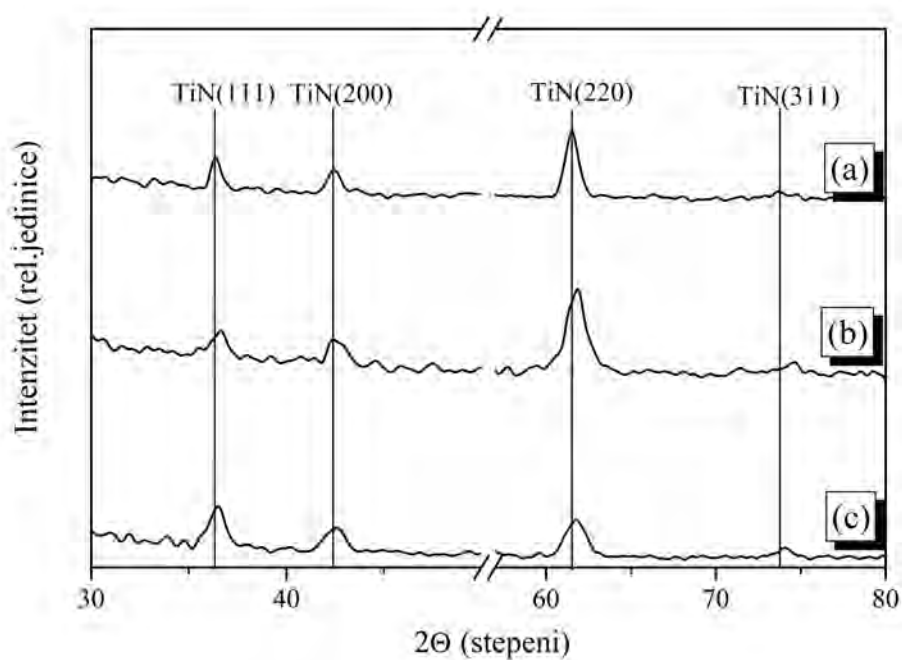
SRIM2003 simulacije za projektovani domet jona  $\text{Ar}^+$  energije 120 keV. RBS analiza pokazuje da deponovani uzorak sadrži ~ 2 at.% argona duž celog sloja koji potiče od Ar ugrađenog u sloj u toku deponovanja. Za uzorak implantiran jonima  $\text{Ar}^+$  do doze  $1 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup> simulacijom se dobija koncentracija argona od ~ 4 at.%, gde ~ 2 at.% potiču od Ar u toku deponovanja dok preostala ~ 2 at.% potiču od implantacije. RBS analiza je pokazala da se na ~ 70 nm od površine sloja zaustavi najveći broj upadnih jona  $\text{Ar}^+$  što je u odličnom slaganju sa teorijskim predviđanjem SRIM-a kojim se dobija da je najveća koncentracija jona argona na ~ 67 nm.

Za tanke slojeve TiN koji su deponovani na sobnoj temperaturi i na  $T \sim 150^\circ\text{C}$  a zatim implantirani jonima  $\text{Ar}^+$  energije 120 keV urađena je XRD analiza gde je upadni ugao X-zraka bio  $1^\circ$ . Rezultati ove analize prikazani su na slikama 5.4 i 5.5.

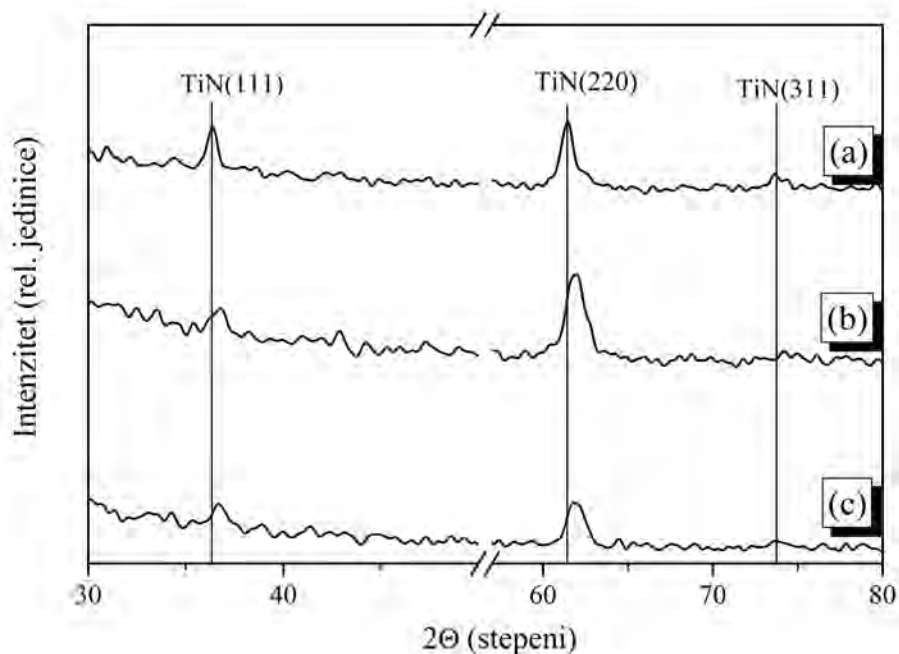
Slika 5.4(a-c) prikazuje difraktograme za uzorak koji je deponovan na sobnoj temperaturi (a), a zatim implantiran jonima  $\text{Ar}^+$  do doze  $1 \times 10^{15}$  jona/cm<sup>2</sup> (b) i  $1 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup> (c). Analiza pokazuje da je za vreme deponovanja na sobnoj temperaturi došlo do nastanka TiN faze što je potvrđeno prisustvom karakterističnih refleksija (111), (200), (220) i (311) čiji položaji na difraktogramu odgovaraju položajima datih orijentacija koji pripadaju površinski centriranoj kubnoj TiN fazi. Takođe se može zapaziti da je na sobnoj temperaturi linija (220) intenzivnija u odnosu na linije (111), (200) i (311) (slika 5.4(a)).

Slika 5.5(a-c) prikazuje XRD spektre snimljene za TiN uzorak deponovan na  $T \sim 150^\circ\text{C}$  (a) i uzorke koji su implantirani jonima  $\text{Ar}^+$  do doze  $1 \times 10^{15}$  jona/cm<sup>2</sup> (b) i do doze  $1 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup> (c). Na  $T \sim 150^\circ\text{C}$  zapažaju se karakteristične refleksije (111), (220) i (311) dok linije (200) nema. Ovo ukazuje na delimičnu teksturu tankog sloja u odnosu na podlogu što znači da uslovi deponovanja utiču na usmerenost kristalita u toku deponovanja. Sa slike 5.5(c) se vidi da pored najintenzivnijih linija koje odgovaraju (111) i (220) orijentacijama, nakon implantacije jonima argona do doze  $1 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup> dolazi do nestanka slabe (311) refleksije.

Sa slika 5.4 i 5.5 zapaža se da se sa porastom jonske doze položaj difrakcionih



**Slika 5.4:** XRD spektar uzorka TiN deponovanog na sobnoj temperaturi (a), implantiran jonima  $\text{Ar}^+$  do doze  $1 \times 10^{15}$  jona/ $\text{cm}^2$  (b) i implantiran do doze  $1 \times 10^{16}$  jona/ $\text{cm}^2$  (c).



**Slika 5.5:** XRD spektar uzorka TiN deponovanog na temperaturi  $T \sim 150^\circ\text{C}$  (a), implantiran jonima  $\text{Ar}^+$  do doze  $1 \times 10^{15}$  jona/ $\text{cm}^2$  (b) i implantiran do doze  $1 \times 10^{16}$  jona/ $\text{cm}^2$  (c).

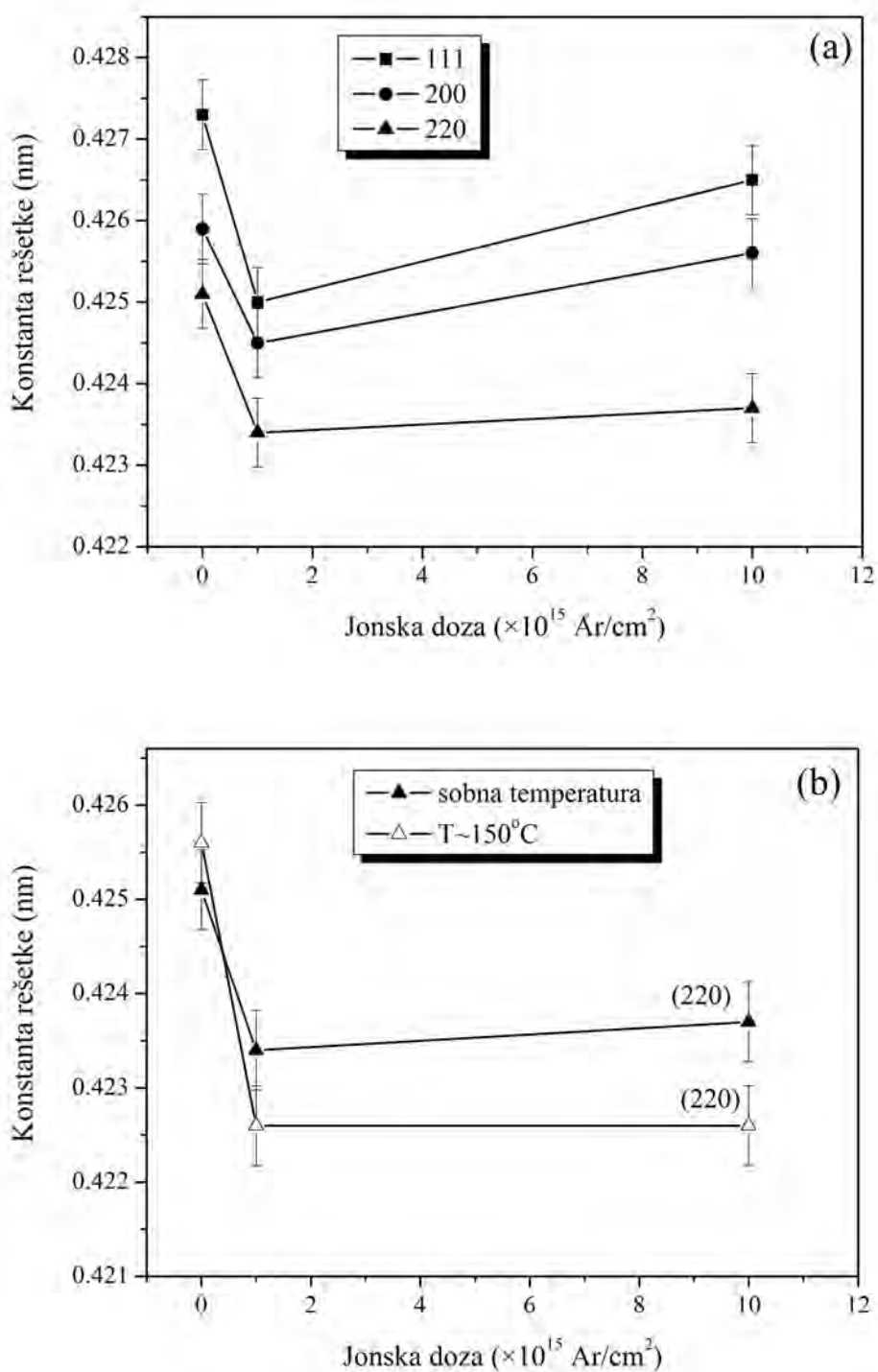
maksimuma postepeno pomera ka većim difrakcionim uglovima. Ta pomeranja difrakcionih maksimuma ka većim uglovima mogu biti nagoveštaj smanjenja konstante rešetke formiranog nitrida.

Konstanta rešetke ili parametar rešetke  $a$ , kao kristalografska karakteristika kristalne rešetke predstavlja rastojanje od susednih jediničnih ćelija u tri dimenzije. Rešetka u tri dimenzije obično ima tri parametra rešetke:  $a$ ,  $b$  i  $c$ . Kod kristala sa kubnom rešetkom, kao što je to slučaj sa TiN, sve konstante su jednake ( $a=b=c$ ). Konstanta rešetke ima jedinicu dužine i obično je reda nekoliko angstrema ( $1\text{Å}=10^{-10}\text{ m}=0,1\text{ nm}$ ). Međuravansko rastojanje,  $d$ , kristalnih ravni zavisi od parametra rešetke i Miller-ovih indeksa ( $h,k,l$ ) date ravni. S obzirom da TiN ima površinski centriranu kubnu rešetku ta zavisnost za kubnu rešetku ima oblik:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5.2)$$

Zapaženo pomeranje difrakcionih maksimuma ka većim uglovima kao nagoveštaj smanjenje parametra rešetke može biti posledica formiranja oštećenja i naprezanja nastalih usled jonske implantacije. Tako je u cilju praćenja mikrostrukturnih promena izazvanih jonskom implantacijom izračunata konstanta rešetke za uzorke deponovane na sobnoj temperaturi i na  $T \sim 150^\circ\text{C}$  i implantirane jonima  $\text{Ar}^+$  energije 120 keV. Poznavanjem difrakcionog ugla  $2\theta$  na kome se javlja difrakcioni maksimum i talasne dužine  $\lambda$  korišćenog X-zračenja iz Bragg-ove jednačine ( $2d\sin\theta = n\lambda$ ) se može odrediti međuravansko rastojanje  $d$ . Zatim se korišćenjem jednačine (5.2) može izračunati konstanta rešetke.

Promene parametra rešetke sa jonskom dozom prikazane su na slici 5.6. Kao što se vidi sa slike izračunata vrednost za deponovani uzorak titan-nitrida je u saglasnosti sa vrednostima dobijenim u literaturi ( $\sim 0,42\text{ nm}$ ) [81]. Nakon implantacije jonima  $\text{Ar}^+$  do doze  $1 \times 10^{15}\text{ Ar/cm}^2$  konstanta rešetke opada da bi sa porastom jonske doze do  $1 \times 10^{16}\text{ Ar/cm}^2$  za ravni [111] i [200] počela neznatno da raste. Vrlo je verovatno da je do opadanja vrednosti konstante rešetke došlo usled nastanka oštećenja izazvanog jonskom



**Slika 5.6:** Promene konstante rešetke sa jonskom dozom: (a) (111), (200) i (220) orijentacije uzorka deponovanog na sobnoj temperaturi; (b) (220) orijentacija uzorka koji je deponovan na sobnoj temperaturi i na  $T \sim 150^\circ\text{C}$ .



implantacijom. Sa grafika se vidi da je kod jonske doze od  $1 \times 10^{16}$  Ar/cm<sup>2</sup> (slika 5.6(a)) otpuštanje naprezanja veće za ravni [111] i [200] što ukazuje da je otpuštanje tačkastih defekata preovlađajući (dominantan) mehanizam [82]. Istovremeno konstanta rešetke za [220] ravan ostaje nepromenjena kako za uzorak TiN koji je deponovan na sobnoj temperaturi tako i za uzorak deponovan na T~150°C.

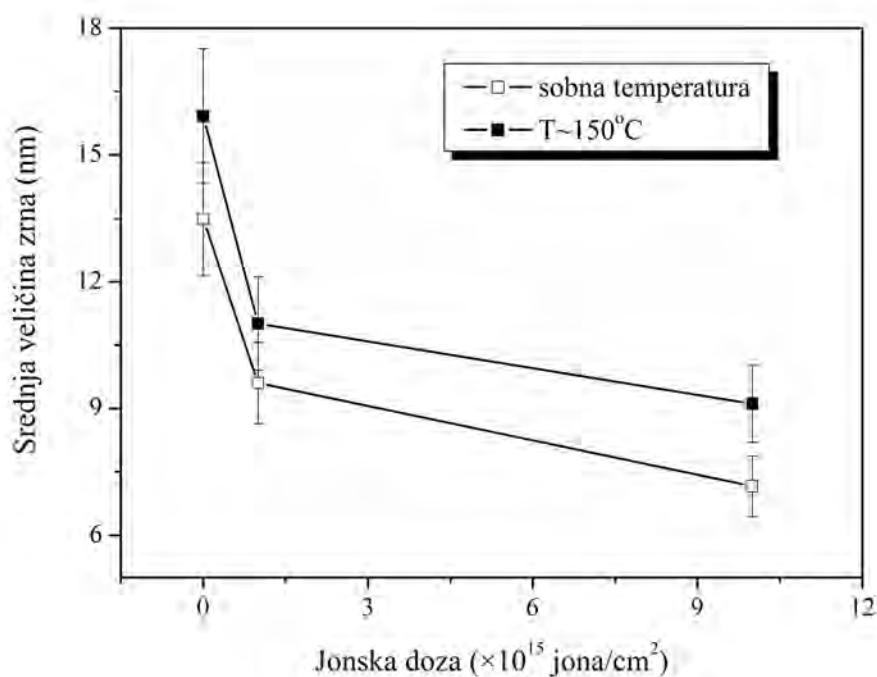
Proces jonske implantacije može da utiče i na promenu veličine zrna koja predstavlja vrlo značajan parametar tankih filmova. Ona zavisi od uslova deponovanja, posebno od brzine deponovanja i temperature podloge. *Scherrer* je izveo izraz koji povezuje veličinu zrna sa širinom difrakcionih maksimuma [83]:

$$\beta_{2\theta} = \frac{K \cdot \lambda}{D_{hkl} \cos \theta} \quad (5.3)$$

gde je  $\lambda$  - talasna dužina korišćenog X-zračenja,  $\theta$  - Bragg-ov ugao,  $D_{hkl}$  - srednja veličina kristalita merena u pravcu normalnom na površinu uzorka,  $\beta_{2\theta}$  - širina na poluvisini difrakcionog maksimuma i  $K$  - konstanta. Jednačina (5.3) poznata je kao Scherrer-ova jednačina i izvedena je na osnovu pretpostavki da su linije Gauss-ovskog oblika i da se radi o malim kubnim kristalitima uniformne veličine (za koje je  $K = 0,94$ ). Ova jednačina se koristi za određivanje veličine kristalita kako za kubne tako i za materijale koji nemaju kubnu rešetku. Konstanta  $K$  se kreće između 0,89 i 1,39 i obično se uzima da je blizu jedinice. Preciznost određivanja veličine kristalita ovom metodom je  $\pm 10\%$ .

Srednja veličina zrna TiN filmova procenjena je iz širine na poluvisini difrakcionih linija korišćenjem Scherrer-ove formule. Širina na poluvisini difrakcionog maksimuma dobijena je Gauss-ijanskim fitovanjem pika. Slika 5.7 prikazuje promenu srednje veličine zrna TiN filmova deponovanih na sobnoj temperaturi i na T~150°C, u funkciji jonske doze. Nađeno je da je srednja vrednost kristalita ~13 nm i ~16 nm za uzorke deponovane na sobnoj temperaturi odnosno na T~150°C. Razlika u veličini zrna može se objasniti činjenicom da sa porastom temperature podloge raste površinska pokretljivost adsorbovanih atoma. Na taj način dolazi do procesa kao što su grupisanje i

nukleacija što favorizuje razvoj ravnotežne strukture. Sa porastom temperature obezbeđuje se dodatna energija sistemu što omogućava formiranje većih kristalita. Zapaženo strukturno preuređivanje sloja zasniva se na principu minimiziranja ukupne energije sloja što je rezultat „takmičenja” između površinske energije i energije deformacije. U prilog ovome ide činjenica da u toku deponovanja na  $T \sim 150^\circ\text{C}$  linija (200) nestaje. Primećeno je takođe da veličina zrna opada sa porastom jonske doze nagoveštavajući tako formiranje visokog sadržaja strukturnih defekata. Ovaj efekat je očigledno izraženiji sa povećanjem jonske doze.



**Slika 5.7:** Promene veličine zrna tankih slojeva TiN deponovanih na sobnoj temperaturi i na  $T \sim 150^\circ\text{C}$  u funkciji jonske doze.

Parametri kao što su deformacije ( $\varepsilon$ ) i gustina dislokacija ( $\delta$ ) u funkciji jonske doze takođe su proučavani. Poznavanjem širine difrakcionog maksimuma  $\beta_{2\theta}$  i Braggovog ugla  $\theta$  iz jednačine:

$$\varepsilon = \frac{\beta_{2\theta} \cdot \cos \theta}{4} \quad (5.4)$$

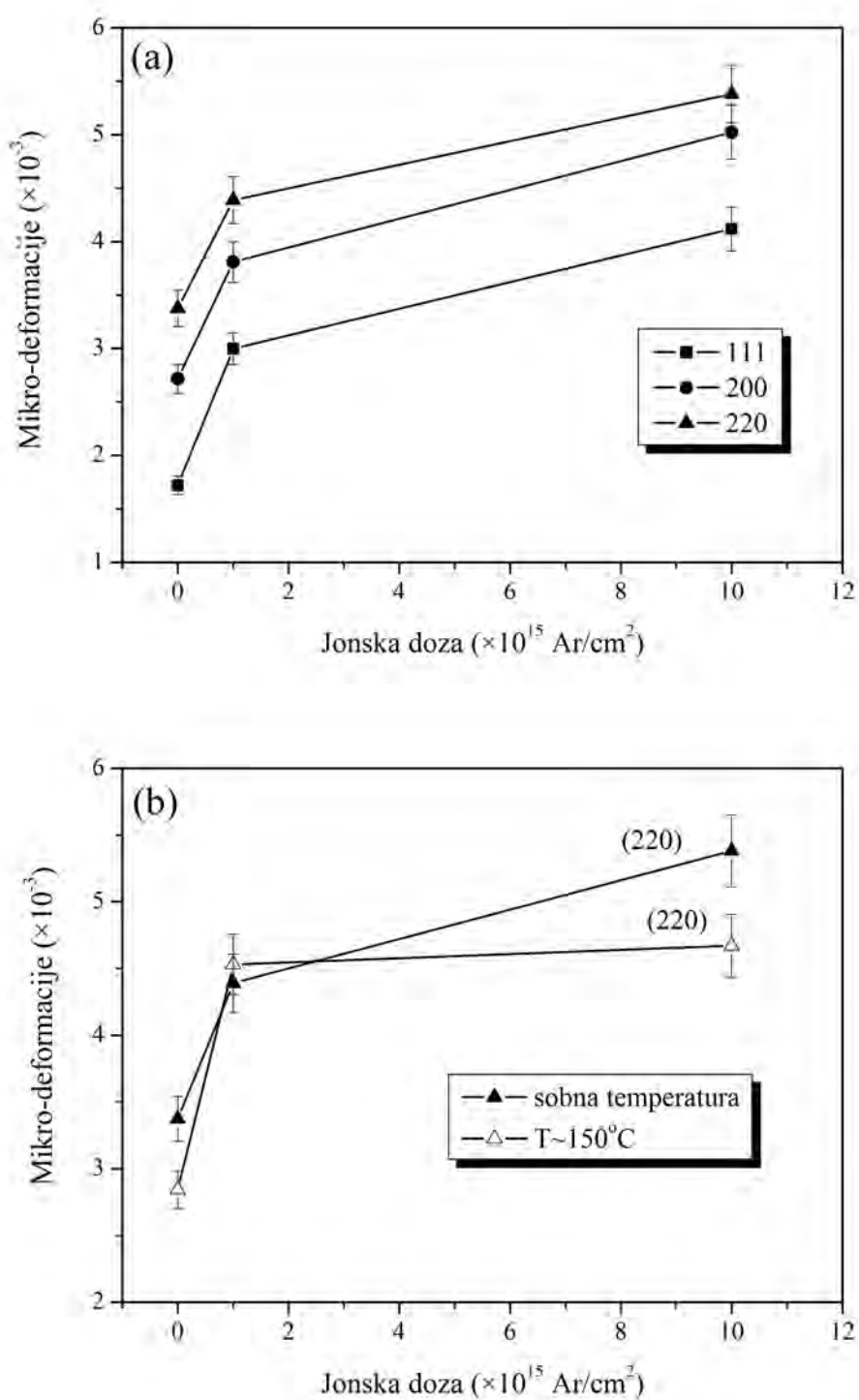
može se izračunati mikro-deformacija rešetke  $\varepsilon$  (*micro-strain*). Ova veličina se definiše kao elastična deformacija po jedinici dužine. Kod kristala se mogu zapaziti dva tipa deformacija: uniformna elastična i neuniformna elastična deformacija. Uniformna elastična deformacija prouzrokuje širenje/skupljanje jedinične ćelije, što dovodi do promene u parametrima jedinične ćelije i pomeranju difrakcionih linija ali ne i u njihovom širenju. Neuniformna deformacija dovodi do sistematskih pomeranja atoma sa svojih idealnih pozicija i manifestuje se kao širenje difrakcionih linija. Ova vrsta deformacije može da potiče od tačkastih defekata, plastičnih deformacija, slabe kristalčnosti, itd.

Korišćenjem jednačine (5.4) dobijene su vrednosti mikro-deformacija čija je zavisnost od jonske doze prikazana na slici 5.8. Za linije (111), (200) i (220) vrednosti mikro-deformacije rastu sa porastom jonske doze kao što se vidi sa slike 5.8(a). Pošto je mikro-deformacija povezana sa narušavanjem strukture, njen porast može se pripisati većoj koncentraciji defekata i dislokacija koje su nastale usled jonske implantacije. Tanki filmovi TiN koji su deponovani na  $T \sim 150^\circ\text{C}$  pokazali su niže vrednosti za mikro-deformacije 5.8(b). U oba slučaja temperature u toku deponovanja su niže od temperature koja je neophodna za termalnu aktivaciju površinske difuzije (iznad  $500^\circ\text{C}$ ) i otpuštanje deformacija [84,85]. To znači da temperatura deponovanja od  $\sim 150^\circ\text{C}$  nije dovoljna da dovede do neke značajne promene u mikro-deformaciji.

Poznavanjem vrednosti mikro-deformacije  $\varepsilon$ , srednje veličine zrna  $D$  i konstante rešetke  $a$  može se izračunati gustina dislokacija tankog filma duž preferencijalnog pravca iz jednačine [85]:

$$\rho = \frac{m\varepsilon}{aD} \quad (5.5)$$

gde je  $m$  konstanta. Gustina dislokacija  $\rho$ , je broj dislokacionih linija koje prekidaju jediničnu površinu unutar kristala. Nesavršenosti kristalografske strukture ili defekti rešetke nazvani dislokacije nastaju kada je periodičnost niza atomske rešetke prekinut duž određenih pravaca u kristalu.



**Slika 5.8:** Promene mikro-deformacije rešetke sa jonskom dozom: (a) (111), (200) i (220) orijentacije uzorka deponovanog na sobnoj temperaturi; (b) (220) orijentacija uzorka koji je deponovan na sobnoj temperaturi i na  $T \sim 150^\circ\text{C}$ .

**Tabela 5.1:** Pregled strukturnih parametara koji su dobijeni XRD analizom za deponovani uzorak TiN i za uzorke koji su implantirani jonima Ar<sup>+</sup> energije 120 keV

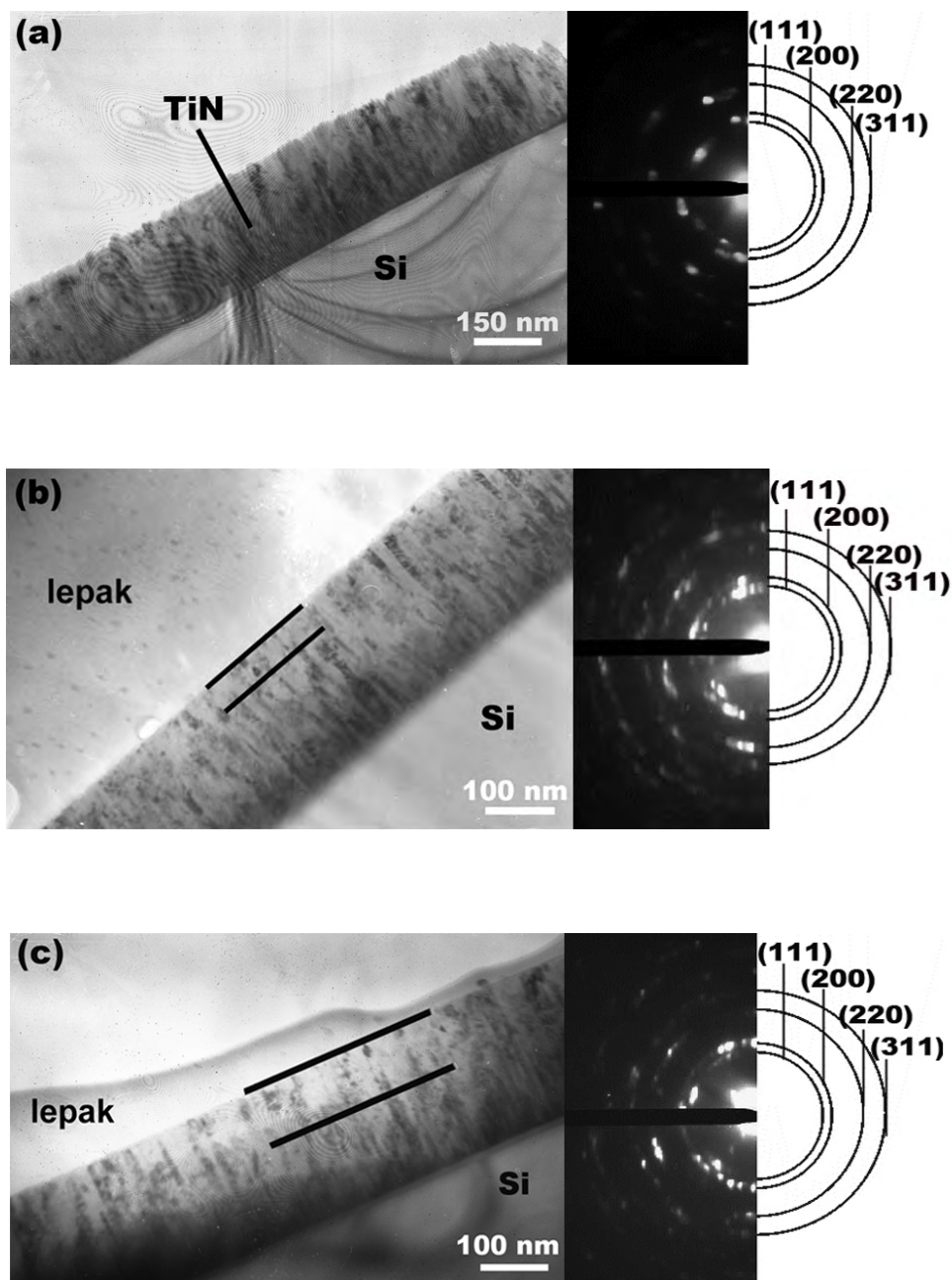
T <sub>podloge</sub> (°C)	doza <sub>Ar</sub> (jona/cm <sup>2</sup> )	(hkl)	a (nm)	ε (×10 <sup>-3</sup> )	δ (×10 <sup>16</sup> m <sup>-2</sup> )	D (nm)
		(111)	0,427	1,721	0,35	17
	deponovani sloj	(200)	0,426	2,717	0,74	13
		(220)	0,425	3,376	1,15	10
		(111)	0,425	2,998	0,91	12
sobna temperatura	doza <sub>Ar</sub> = 1×10 <sup>15</sup>	(200)	0,424	3,808	1,46	9
		(220)	0,423	4,389	1,95	8
		(111)	0,427	4,118	1,71	8
	doza <sub>Ar</sub> = 1×10 <sup>16</sup>	(200)	0,426	5,022	2,73	6
		(220)	0,424	5,381	2,93	6
	deponovani sloj	(111)	0,427	1,789	0,32	20
		(220)	0,426	2,843	0,81	12
T ~ 150°C	doza <sub>Ar</sub> = 1×10 <sup>15</sup>	(111)	0,424	2,321	0,57	14
		(220)	0,423	4,531	2,08	8
	doza <sub>Ar</sub> = 1×10 <sup>16</sup>	(111)	0,424	3,259	1,07	11
		(220)	0,423	4,671	2,21	8

Izračunate vrednosti gustine dislokacija koje su proporcionalne mikro-deformaciji i obrnuto proporcionalne konstanti rešetke i srednjoj veličini zrna date su u tabeli 5.1. U tabeli se nalaze i vrednosti za parametar rešetke, srednju veličinu zrna i mikro-deformacije za deponovane i implantirane uzorke jonima  $\text{Ar}^+$  energije 120 keV.

Jasniji uvid u mikrostrukturne karakteristike deponovanih i implantiranih titan-nitridnih tankih filmova dobijen je korišćenjem transmisiona elektronske mikroskopije (TEM). Elektronska difrakcija na odabranoj površini (SAD), kao specifična metoda primene elektronskih snopova, omogućila nam je dodatnu analizu strukturnih karakteristika sloja.

Mikrofotografije tankih filmova TiN u poprečnom preseku sa odgovarajućom difrakcijom na odabranoj površini za uzorak koji je deponovan na  $T \sim 150^\circ\text{C}$  (a), a zatim implantiran jonima  $\text{Ar}^+$  energije 120 keV do doze  $1 \times 10^{15}$  jona/cm<sup>2</sup> (b) i do doze  $1 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup> (c) prikazane su na slici 5.9. Lepak koji se vidi na površini potiče od pripreme uzoraka. Rezultati transmisiona elektronske mikroskopije pokazuju da tanki slojevi TiN rastu u vidu stubića čija struktura biva narušena nakon implantacije jonima  $\text{Ar}^+$  energije 120 keV. Za implantaciju do doze  $1 \times 10^{15}$  jona/cm<sup>2</sup> (b) stubičasta struktura je razrušena na dubini  $\sim 50$  nm od površine sloja, dok je za dozu  $1 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup> oštećena oblast proširena na 100 nm od površine (c).

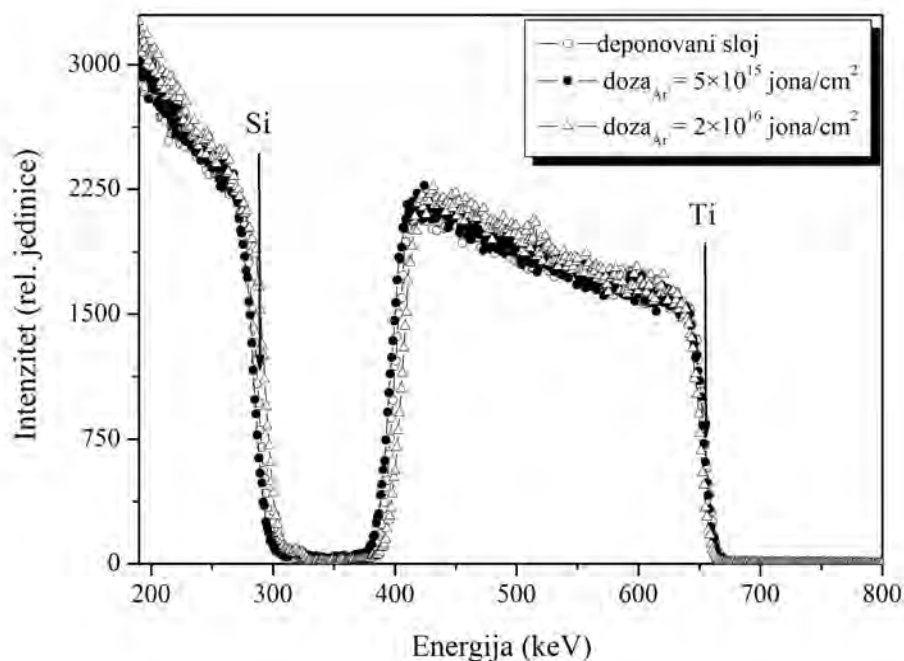
SAD deponovanog uzorka potvrđuje da su tanki slojevi TiN polikristalni i da se sastoje od više manjih zrna različitih orijentacija 5.9(a). Koncentrični krugovi koji pripadaju (111), (220) i (311) orijentacijama za deponovani uzorak slažu se sa rezultatima XRD analize pod malim uglom. Linija (200) nije uočljiva na XRD spektru za razliku od elektronske difrakcije gde je jasno vidljiv koncentrični krug koji pripada (200) orijentaciji. Takođe, za uzorak TiN koji je implantiran do doze  $1 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup> (5.9(c)) primećen je koncentrični krug koji pripada (311) orijentaciji, za razliku od XRD gde nakon implantacije dolazi do gubitka (311) linije. Razlog ovog neslaganja je veća osetljivost i preciznost ove metode kojom je moguće posmatrati kristalite mnogo manje od 10 nm. Difuzni prstenovi nisu zapaženi, što znači da implantacija jonima argona nije dovela do amorfizacije sloja.



**Slika 5.9:** TEM mikrofotografije i odgovarajuće elektronske difrakcije tankih slojeva TiN deponovanog na  $T \sim 150^\circ\text{C}$  (a), uzorka implantiranog jonima  $\text{Ar}^+$  do doze  $1 \times 10^{15}$  jona/ $\text{cm}^2$  (b) i do doze  $1 \times 10^{16}$  jona/ $\text{cm}^2$  (c).

## 5.1.2 Uticaj jona $\text{Ar}^+$ energije 200 keV na svojstva tankoslojnih struktura TiN

Titan-nitridne strukture koje su deponovane na  $T \sim 150^\circ\text{C}$  implantirane su jonima argona energije 200 keV u opsegu doza od  $5 \times 10^{15}$  jona/ $\text{cm}^2$  do  $2 \times 10^{16}$  jona/ $\text{cm}^2$ . Na slici 5.10 predstavljeni su eksperimentalni RBS spektri neimplantiranog uzorka i uzoraka koji su implantirani do doze  $5 \times 10^{15}$  jona/ $\text{cm}^2$  i do doze  $2 \times 10^{16}$  jona/ $\text{cm}^2$ . Na prikazanom spektru se jasno vidi izdvojeni signal titana koji ima svoj početni položaj na energiji  $K_{M_2} E_o = 650$  keV i potiče od površinskih atoma ovog elementa. Slabi signal koji potiče od površinskih atoma azota (na energiji 283 keV) preklapa se sa signalom koji pripada silicijumu i na taj način ne dozvoljava direktno određivanje koncentracionih profila azota.



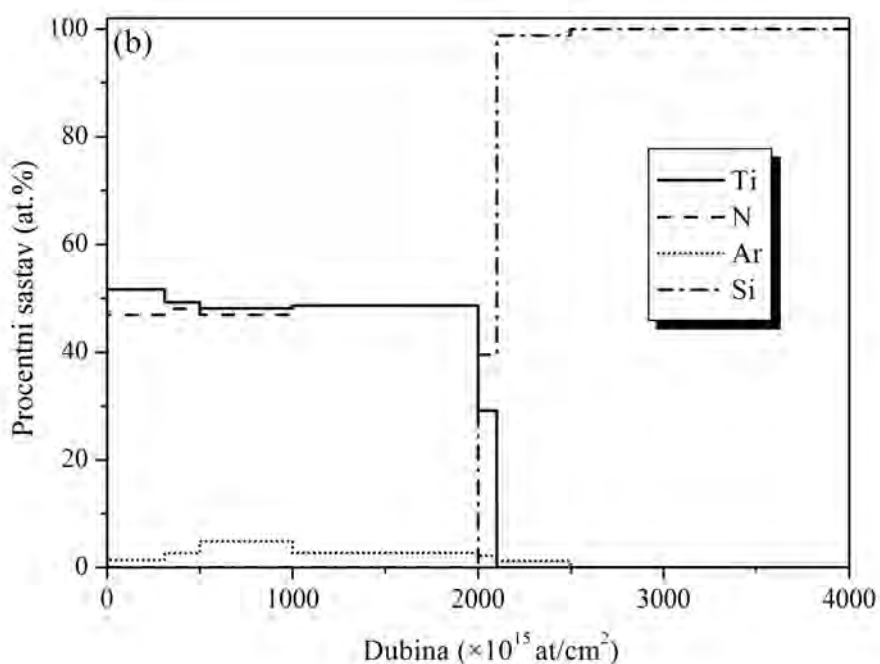
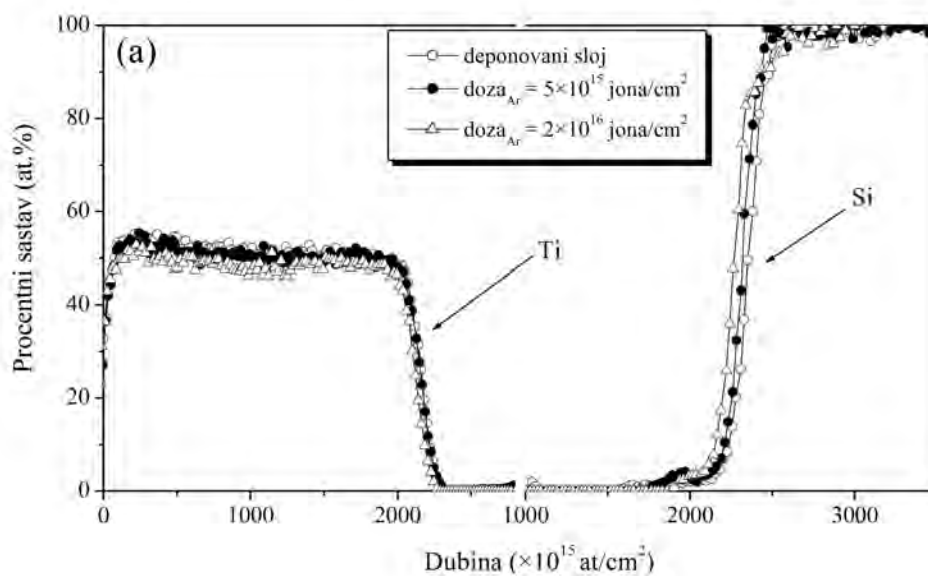
**Slika 5.10:** Eksperimentalni RBS spektri deponovanog uzorka TiN i uzoraka koji su implantirani jonima  $\text{Ar}^+$  energije 200 keV do doze  $5 \times 10^{15}$  jona/ $\text{cm}^2$  i  $2 \times 10^{16}$  jona/ $\text{cm}^2$ .



Može se uočiti da nakon implantacije jonima argona spektri ostaju nepromenjeni. Kod TiN slojeva implantiranih do doze  $2 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup> primećeno je manje smanjenje u debljini sloja u odnosu na strukturu koja nije implantirana jonima argona energije 200 keV. Ovo se pripisuje porastu efekta rasprašivanja koji zavisi od energije i doze upadnih jona u toku procesa implantacije. Za implantaciju jona Ar<sup>+</sup> energije 200 keV SRIM2003 simulacijom se dobija da je prinos rasprašivanja za Ti jednak jedinici, što znači da dolazi do izbacivanja jednog atoma titana po jednom upadnom jonu argona, dok je za N dobijena vrednost od 1,7 atoma azota po jednom upadnom jonu argona. Za simulaciju procesa rasprašivanja pored SRIM-a koristili smo i kompjuterski program TRIDYN [68]. Korišćenjem ove simulacije u koju je uključena energija vezivanja TiN (4,89 eV), temperature topljenja (2950°C) i površinska energija vezivanja  $\sim 8$  eV za koeficijent rasprašivanja je dobijena vrednost od  $\approx 0,6$  atoma/jonu. To je u saglasnosti sa eksperimentalno dobijenim vrednostima [83,86].

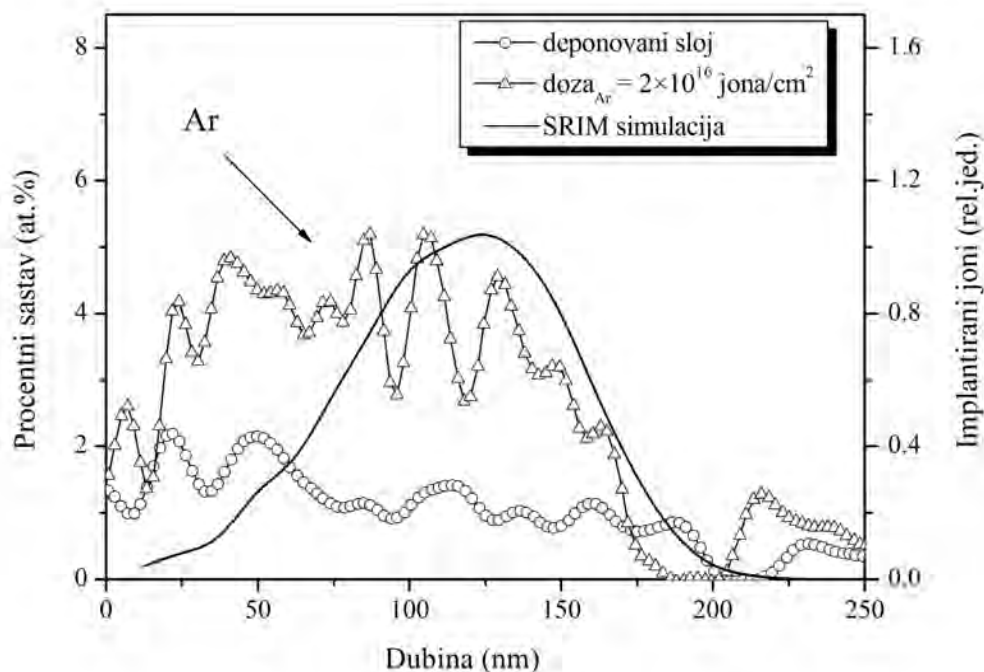
Na slici 5.11(a) predstavljeni su koncentracioni profili Ti i Si dobijeni WiNDF analizom eksperimentalnih RBS spektara za uzorak TiN koji je deponovan na T $\sim$ 150°C, a zatim implantiran jonima argona energije 200 keV do doze  $5 \times 10^{15}$  jona/cm<sup>2</sup> i  $2 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup>. Koncentracioni profili Ti za implantirane uzorke pokazuju konstantnu koncentraciju od  $\sim 50$  at.% duž celog sloja. Primećeni blagi pad u koncentraciji Ti kod uzorka koji je implantiran do doze  $2 \times 10^{16}$  Ar/cm<sup>2</sup> pripisuje se ugrađenom argonu u toku implantacije. Slika 5.11(b) prikazuje koncentracione profile Ti, N, Ar i Si za uzorak titan-nitrida koji je implantiran jonima Ar<sup>+</sup> do doze  $2 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup>. Iz profila se vidi da jonska implantacija nije prouzrokovala promene odnosa stehiometrijskih komponenata u TiN sloju. Sa slike se takođe vidi da su svi joni argona ugrađeni u sloj i da nisu doveli do bilo kakvog atomskog transporta na graničnoj površini TiN/Si.

Na slici 5.12 su prikazani profili Ar za deponovani uzorak i za uzorak koji je implantiran do doze  $2 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup>. Na istoj slici punom linijom prikazan je koncentracioni profil Ar dobijen SRIM simulacijom. Uočava se da je za deponovani uzorak koncentracija Ar po celoj dubini sloja u opsegu od  $\sim 2$  at.%. U ovom slučaju atomi Ar su ugrađeni u toku procesa deponovanje jer se Ar koristio kao radni gas. Naknadna implantacija do doze  $2 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup> dovodi do ugrađivanja dodatnih 3 at.%



**Slika 5.11:** Dubinski koncentracijski profili Ti i Si pre i posle implantacije dobijeni simulacijom RBS spektara (a); koncentracijski profili Ti, N, Si i Ar za uzorak deponovan na T~150°C i zatim implantiran jonima argona do doze  $2 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup> (b).

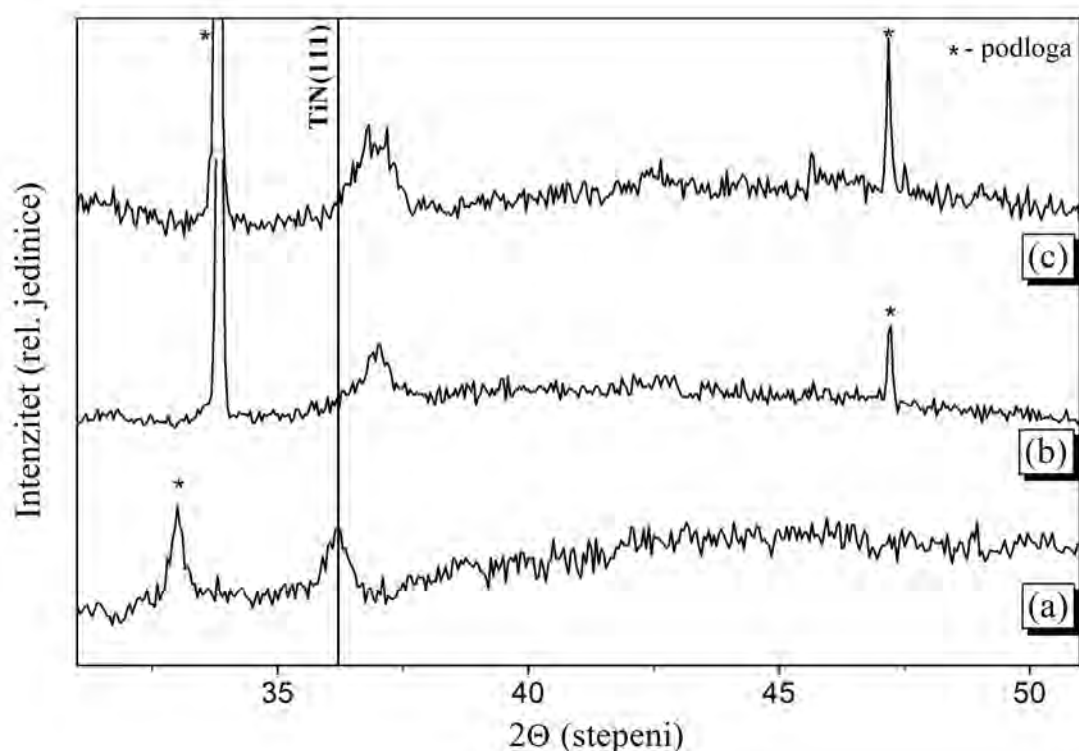
argona. SRIM simulacija za iste eksperimentalne parametre daje srednji projektovani domet  $R_p = 110$  nm i širinu projektovanog dometa  $\Delta R_p = 35$  nm i daje dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima.



**Slika 5.12:** Dubinski koncentracijski profili Ar za uzorak TiN koji je deponovan na  $T \sim 150^\circ\text{C}$ , implantiran jonima  $\text{Ar}^+$  energije 200 keV do doze  $2 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup> i SRIM2003 proračun za domet jona.

Tanki slojevi TiN koji su deponovani na  $T \sim 150^\circ\text{C}$  i implantirani jonima argona energije 200 keV analizirani su difrakcijom X-zraka korišćenjem simetričnog moda što podrazumeva istovremeno pomeranje izvora X-zračenja i detektora. Reprezentativni XRD spektri za uzorak deponovan na  $T \sim 150^\circ\text{C}$  i uzorke implantirane jonima argona do doze  $5 \times 10^{15}$  jona/cm<sup>2</sup> i do doze  $2 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup> prikazani su na slici 5.13. Difraktogrami neimplantiranog i implantiranih uzoraka pokazuju samo jednu liniju na  $2\theta \approx 36,21^\circ$  koja pripada (111) refleksiji kubne polikristalne TiN faze. To ukazuje da je (111) preferencijalna orijentacija u toku rasta sloja. Takođe se na spektru uočavaju linije koje pripadaju monokristalnom Si. Kod implantiranih uzoraka za obe doze (slika

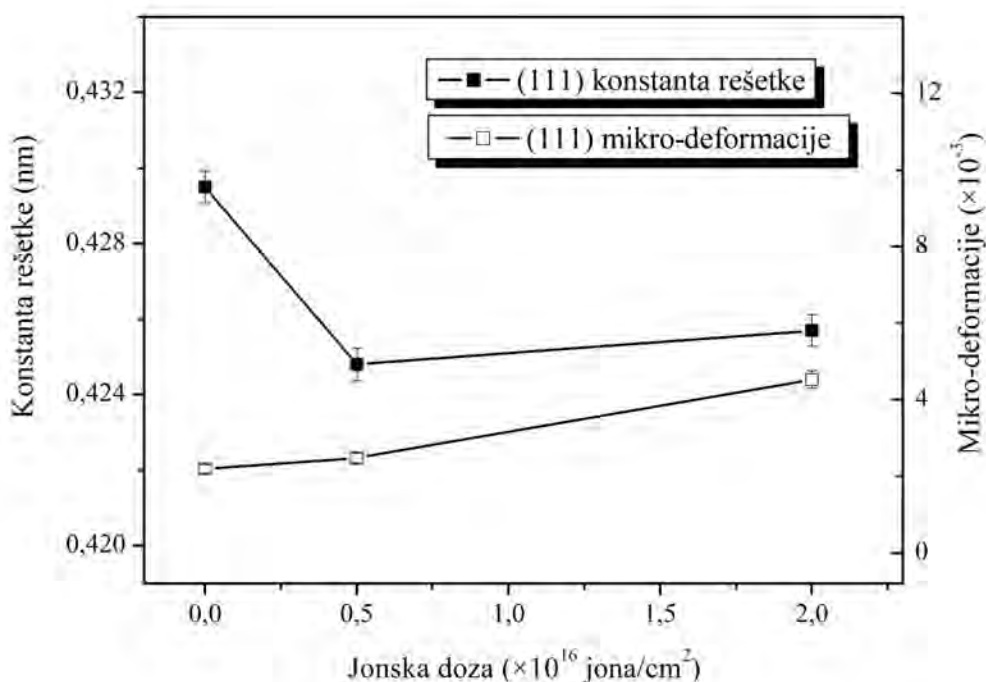
5.13 ((b) i (c)) primećeno je pomeranje difrakcionog maksimuma ka većim uglovima. To pomeranje je izraženije za dozu od  $5 \times 10^{15}$  jona/cm<sup>2</sup>. Takođe se sa XRD spektara implantiranih uzoraka zapaža širenje difrakcionog maksimuma. Ove promene mogu se pripisati visokoj koncentraciji defekata koji su nastali ugrađivanjem stranog jona u TiN sloj. Pomeranje i širenje difrakcionih maksimuma može biti znak iskrivljenosti (distorzije) kristalne rešetke titan-nitrida.



**Slika 5.13:** XRD spektar uzorka TiN deponovanog na temperaturi  $T \sim 150^\circ\text{C}$  (a), implantiran jonima  $\text{Ar}^+$  energije 200 keV do doze  $5 \times 10^{15}$  jona/cm<sup>2</sup> (b) i implantiran do doze  $2 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup> (c).

Druga posledica promene mikrostrukture implantiranih TiN/Si slojeva je promena u vrednosti konstante rešetke, mikro-deformacije i srednje veličine kristalnih zrna. Promene konstante rešetke i mikro-deformacije u funkciji jonske doze prikazane su na slici 5.14. Kao što se vidi sa slike, vrednost parametra rešetke TiN posle implantacije jonima argona do doze  $5 \times 10^{15}$  jona/cm<sup>2</sup> opada u poređenju sa vrednosti za

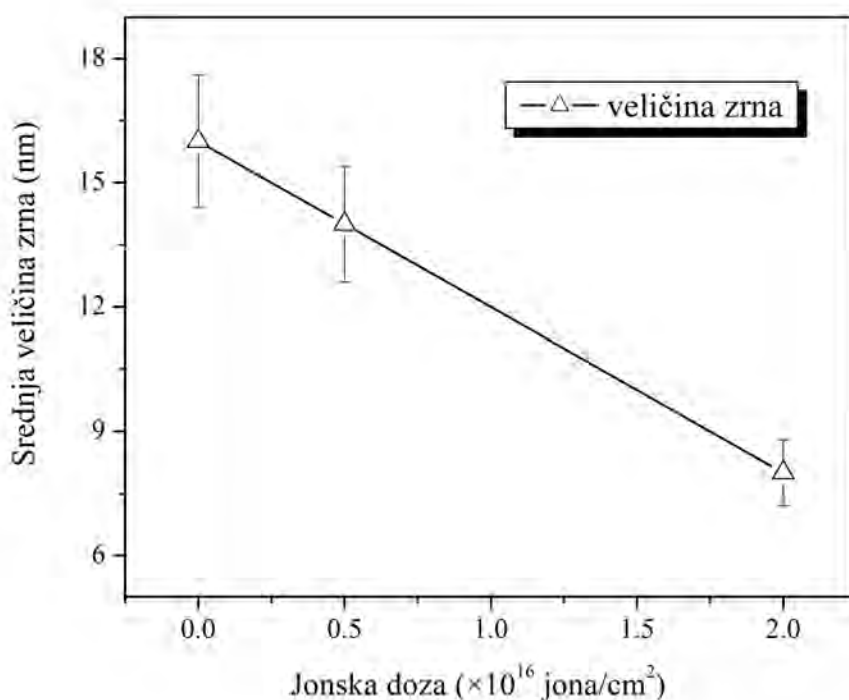
deponovani uzorak. Ovaj pad u vrednosti konstante rešetke pripisuje se nastanku oštećenja i naprezanja u sistemu kao posledica implantacije stranog jona. Sa porastom jonske doze do  $2 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup> parametar rešetke ostaje skoro konstantan što ukazuje na to da do izražaja dolazi oslobađanje (otpuštanje) naprezanja i tačkastih defekata u sistemu. Sa iste slike se može videti da mikro-deformacije u sloju rastu sa porastom jonske doze što je takođe potvrda da je došlo do povećanja koncentracije defekata i dislokacija a samim tim i do narušavanja mikrostrukture tankih slojeva TiN.



**Slika 5.14:** Zavisnost konstante rešetke i mikro-deformacije TiN sloja za orijentaciju (111) od jonske doze.

Srednja veličina zrna tankih slojeva TiN zavisi od jonske doze i izračunata je korišćenjem Scherrer-ove jednačine. Za neimplantirani uzorak i za uzorke implantirane jonima argona energije 200 keV do doze  $5 \times 10^{15}$  jona/cm<sup>2</sup> i  $2 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup> fitovana je (111) refleksija i izračunata širina na poluvisini (111) difrakcionog pika. Značajno širenje karakteristične linije pokazuje da TiN slojevi sa porastom jonske doze argona imaju vrlo finu nanometarsku strukturu. Tako je pronađeno da se srednja veličina zrna

smanjila sa ~16 nm za neimplantirani uzorak na čak ~8 nm za uzorak implantiran jonima  $\text{Ar}^+$  do doze  $2 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup>. Grafički prikaz ove zavisnosti dat je na slici 5.15. Na opadanje vrednosti veličine zrna može uticati efekat difuzije defekata ka granicama zrna, mehanizma koji je odgovoran za formiranje manjih kristalnih zrna [32,87]. Može se reći da interakcija površina i granica nanokristala u celini dovodi do lokalnog minimuma unutrašnje slobodne energije sistema u odnosu na zapreminu nanokristala.



**Slika 5.15:** Promene veličine zrna tankih slojeva TiN deponovanog na  $T \sim 150^\circ\text{C}$  u funkciji jonske doze.

Vrednosti za parametar rešetke, srednju veličinu zrna, mikro-deformacije i gustinu dislokacija za deponovani sloj i slojeve implantirane jonima argona energije 200 keV do doze  $5 \times 10^{15}$  jona/cm<sup>2</sup> i  $2 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup> prikazane su u tabeli 5.2.

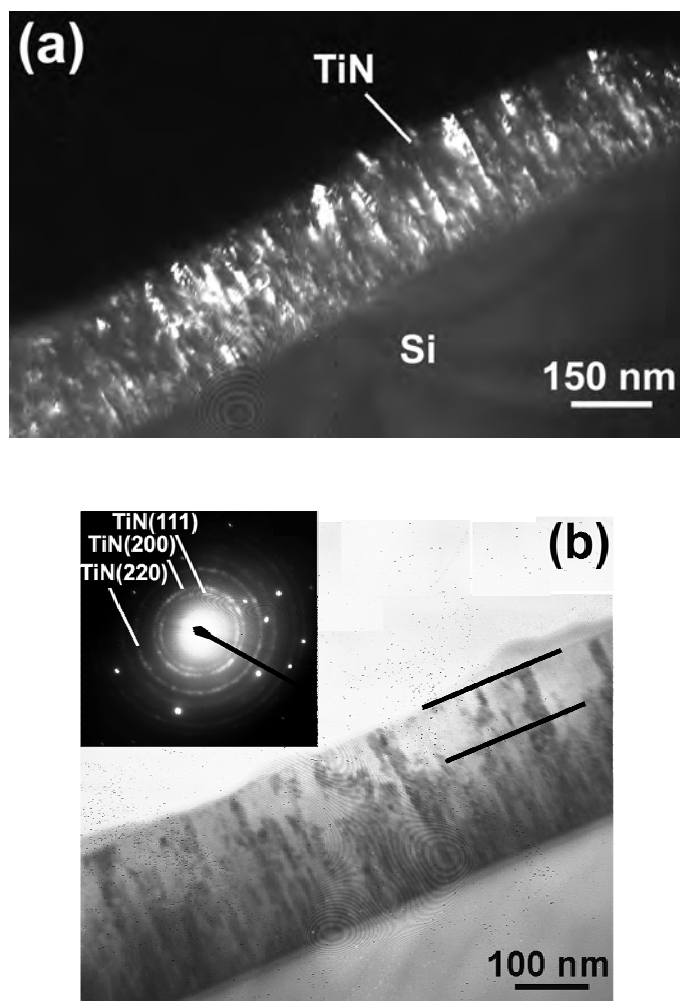
U cilju detaljnijeg ispitivanja mikrostrukturnih promena nastalih implantacijom jona  $\text{Ar}^+$  tanki slojevi TiN su analizirani transmisijom elektronskom mikroskopijom u

**Tabela 5.2:** Pregled strukturnih parametara koji su dobijeni difrakcijom X-zraka za deponovani uzorak i za uzorke koji su implantirani jonima argona energije 200 keV do doze  $5 \times 10^{15}$  jona/cm<sup>2</sup> i  $2 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup>.

doza <sub>Ar</sub> (jona/cm <sup>2</sup> )	(hkl)	<i>a</i> (nm)	$\epsilon$ ( $\times 10^{-3}$ )	$\delta$ ( $\times 10^{16}$ m <sup>-2</sup> )	<i>D</i> (nm)
deponovani sloj	111	0,429	2,186	0,48	16
doza <sub>Ar</sub> = $5 \times 10^{15}$	111	0,425	2,478	0,62	14
doza <sub>Ar</sub> = $2 \times 10^{16}$	111	0,426	4,528	2,07	8

poprečnom preseku u kombinaciji sa visokorezolucionom elektronskom mikroskopijom (TEM/HRTEM). Takođe su primenjene Fourier-ove transformacije u analizi HRTEM mikrofotografija. Slika 5.16 prikazuje TEM analizu tankog sloja TiN koji je deponovan na T~150°C (a) i implantiran jonima argona energije 200 keV do doze  $5 \times 10^{15}$  jona/cm<sup>2</sup> (b). Analiza pokazuje da deponovani tanki slojevi TiN imaju gustu stubičastu strukturu sa prečnikom stubića u opsegu od 20 do 30 nm. Dužina stubića odgovara debljini sloja i poklapa se sa izmerenom debljinom od ~240 nm. Za implantirani uzorak TEM analiza pokazuje jasnu promenu u mikrostrukturi sloja i značajnu količinu neuređenosti (b). Na slici se uočava da joni Ar<sup>+</sup> do doze  $5 \times 10^{15}$  jona/cm<sup>2</sup> narušavaju stubičastu strukturu na dubini od ~85 nm od površine sloja. Elektronska difrakcija koja je prikazana u gornjem levom uglu se sastoji od koncentričnih prstenova koji pripadaju (111), (200) i (220) orijentacijama TiN faze. To znači da je polikristalna struktura ostala očuvana posle implantacije. Promene u mikrostrukturi su posledica migracije, anihilacije i aglomeracije defekata nastalih ozračivanjem uzoraka. Površina uzorka može delovati kao oblast koja apsorbuje defekte nastale implantacijom, ostavljajući tako oblast ispod površine sa nižom koncentracijom vidljivih defekata. Ovo je u saglasnosti sa analizom elektronske difrakcije. Difrakcioni prstenovi ukazuju na veoma finu zrnastu strukturu koja odgovara tipičnim refleksijama uočenim kod deponovanog uzorka. Prisustvo većeg

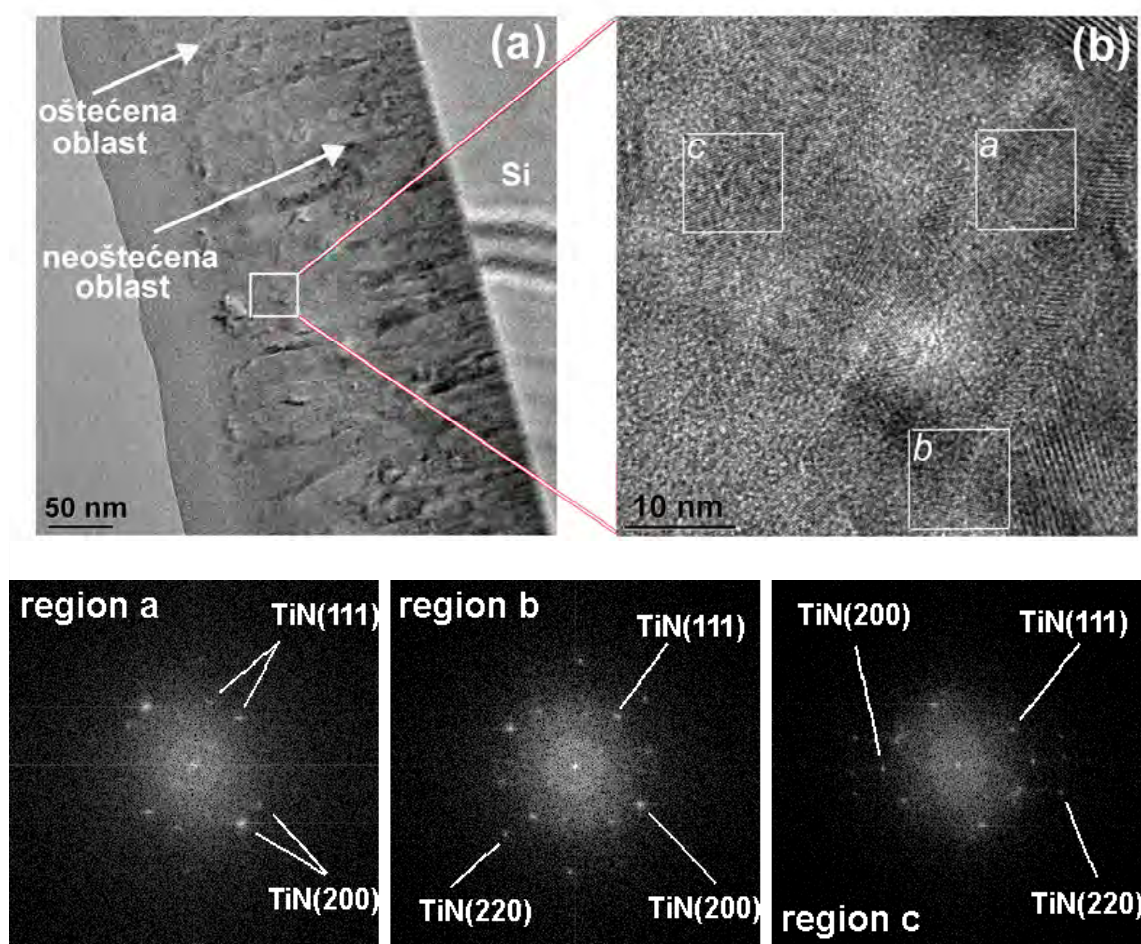
broja manjih tačaka na difrakcionim prstenovima može se uzeti kao nagoveštaj da implantacija jonima argona dovodi do nastanka manjih kristalita što je u dobrom slaganju sa XRD rezultatima. Na mikrofotografiji elektronske difrakcije uzorka implantiranog jonima argona energije 200 keV nema prisustva difuznih prstenova koji bi bili dokaz amorfne faze. To znači da amorfna faza nije nastala u toku implantacije.



**Slika 5.16:** TEM mikrofotografije TiN slojeva: deponovani sloj dobijen mikroskopijom tamnog polja (a) i sloj implantiran jonima  $\text{Ar}^+$  energije 200 keV do doze  $5 \times 10^{15}$  jona/cm<sup>2</sup> dobijen mikroskopijom svetlog polja sa odgovarajućom elektronskom difrakcijom (b).



Na slici 5.17(a) prikazana je TEM mikrofotografija TiN strukture koja je implantirana jonima  $\text{Ar}^+$  do doze  $2 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup>. Na istoj slici (b) prikazana je i HRTEM mikrofotografija sa odgovarajućom FFT analizom oštećenog dela sloja u kome se najveći deo upadnih jona  $\text{Ar}^+$  zaustavio. Analiza je pokazala da je stubičasta struktura narušena na više od 110 nm od površine tankog filma (a). Tako se uočava oštećena oblast gde se joni  $\text{Ar}^+$  zaustavljaju i menjaju strukturu sloja i neoštećena oblast gde prvobitna struktura ostaje očuvana. HRTEM mikrofotografija oštećene oblasti (b) pokazuje promene u mikrostrukturi. Granice zrna su jasno uočljive bez vidljivih oblasti amorfizacije. To znači da proces amorfizacije nije mehanizam koji je odgovoran za



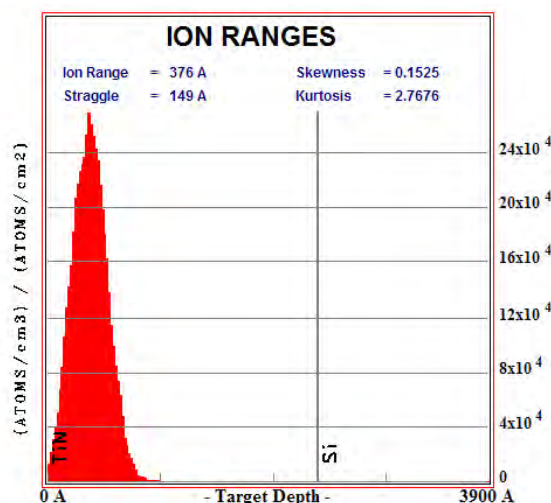
**Slika 5.17:** TEM analiza tankog sloja TiN koji je implantiran jonima  $\text{Ar}^+$  energije 200 keV do doze  $2 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup>: TEM mikrofotografija (a), HRTEM mikrofotografija (b) i odgovarajuće Fourier-ove transformacije.

nastanak oštećenja kod nanokristalnih titan-nitridnih tankih filmova. Umesto toga, nastanak dislokacija, vakancija i drugih vrsta defekata su glavni razlog pojave oštećene oblasti kod implantiranih TiN slojeva. Izračunata veličina zrna sa HRTEM slike je ~ 8 nm što je u dobrom slaganju sa vrednošću dobijenom korišćenjem Scherrer-ove jednačine kod XRD analize. Kristaliti imaju manje više sferan oblik sa jasno uočljivim ravnima atoma. Merenjem međuravanskih rastojanja sa slike može se utvrditi o kojoj orijentaciji je reč korišćenjem programskog paketa Digital Micrograph. Dobijene vrednosti  $d_1 = 0,244$  nm,  $d_2 = 0,241$  nm i  $d_3 = 0,150$  nm vrlo su bliske ravnima  $d_{111}$ ,  $d_{200}$  i  $d_{220}$  koje odgovaraju površinski centriranoj kubnoj rešetki TiN.

Lokalna orijentacija individualnih kristalnih oblasti na HRTEM mikrofotografijama analizirana je primenom Fourier-ove transformacije. U analizi je korišćen softverski paket Digital Micrograph. Poredili smo nekoliko različitih oblasti (obeleženi sa  $a$ ,  $b$  i  $c$ ) veličine  $\sim 10$  nm  $\times$  10 nm. Primenom Fourier-ove transformacije dobili smo centralnu svetlu tačku u sredini i svetle tačke raspoređene na određenim rastojanjima od nje. Položaj ovih tačaka pripada određenoj orijentaciji, tj. može se direktno dovesti u vezu sa međuravanskim rastojanjem. Ova analiza se može porediti sa difrakcionim prstenovima koji su dobijeni elektronskom difrakcijom. Pri tome su površine sa kojih je dobijena Fourier-ova transformacija značajno manje od površine uzorka koja je korišćena za dobijanje elektronske difrakcije. Analizom je utvrđeno da položaji svetlih tačaka odgovaraju [111], [200] i [220] ravnima TiN faze. To pokazuje da je kristalna struktura TiN u implantiranoj oblasti sačuvana. Pri tome je uočeno da je veličina kristalnih zrna znatno manja (8 nm).

## 5.2 Implantacija tankih slojeva TiN jonima vanadijuma energije 80 keV

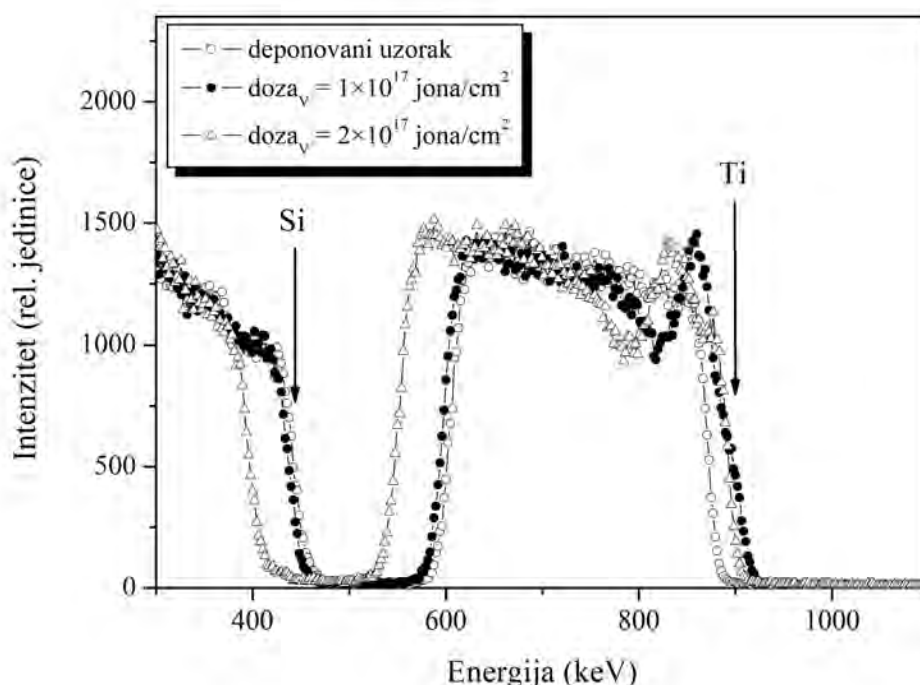
Tanki slojevi titan-nitrida dobijeni metodom reaktivnog jonskog rasprašivanja mete titana u atmosferi azota na temperaturi deponovanja od  $\sim 150^\circ\text{C}$  implantirani su jednostruko jonizovanim atomima vanadijuma energije 80 keV. Jonska implantacija je urađena na sobnoj temperaturi. Pritisak u interakcionoj komori je bio  $\sim 1 \times 10^{-6}$  mbar. Jonske doze su bile  $1 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup> i  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup>. Struja snopa je održavana na  $\sim 1 \mu\text{A/cm}^2$ .



**Slika 5.18:** Raspodela implantiranih jona  $\text{V}^+$  koja je dobijena korišćenjem kompjuterskog programa SRIM2003 za slučaj implantacije 80 keV jona  $\text{V}^+$  u tanak sloj TiN.

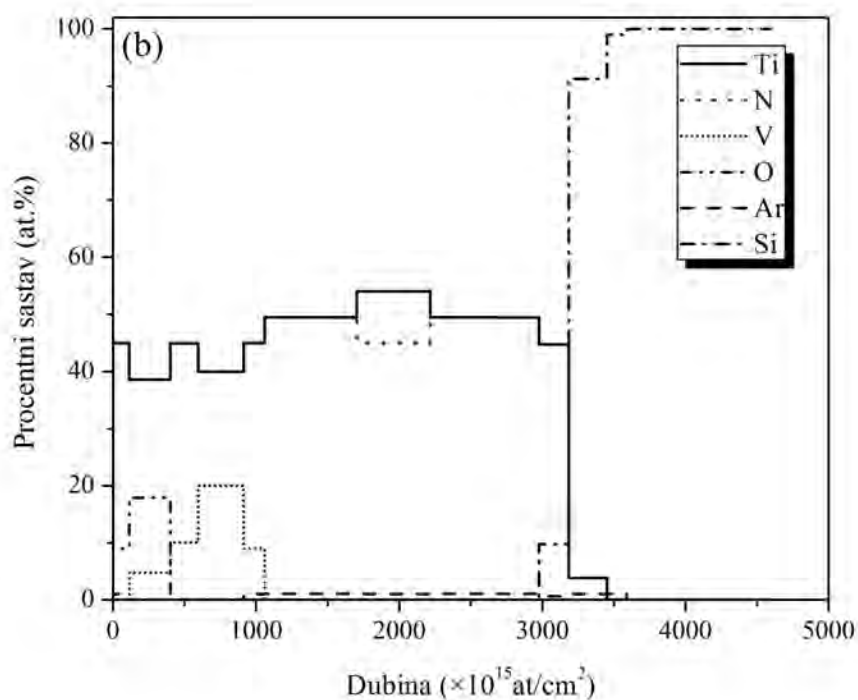
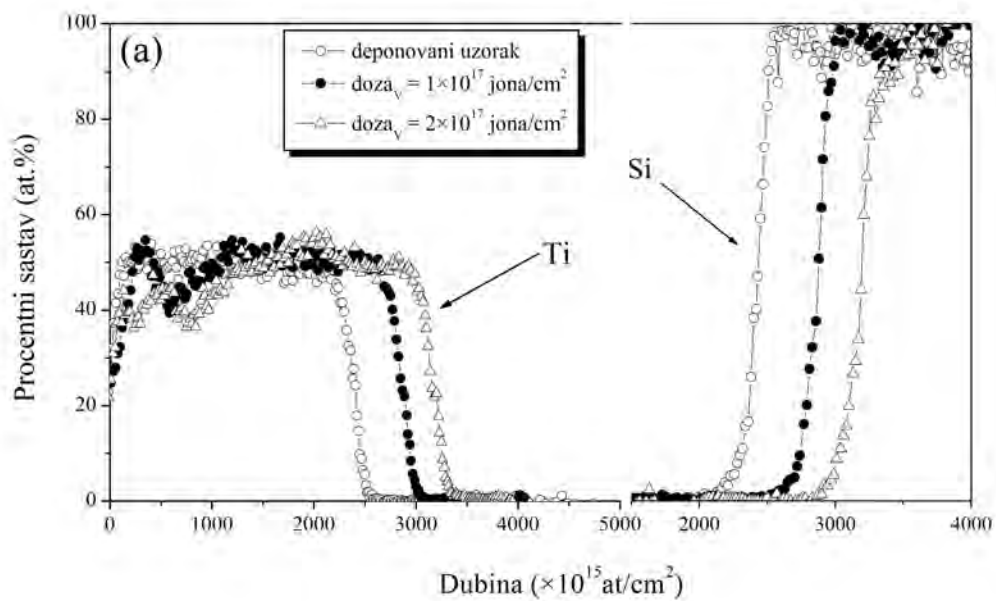
Rezultati kompjuterskog programa SRIM2003 i odgovarajuća raspodela implantiranih jona vanadijuma po dubini prikazana je na slici 5.18. Najveći broj zaustavljenih jona vanadijuma je na dubini projektovanog dometa  $R_p = 38$  nm pri čemu standardna devijacija projektovanog dometa iznosi  $\Delta R_p = 15$  nm.

Tanki slojevi TiN koji su implantirani jonima vanadijuma energije 80 keV do doze  $1 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup> i  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup> analizirani su metodom Rutherford-ovog povratnog rasejanja (RBS). Na slici 5.19 prikazani su eksperimentalni RBS spektri implantiranih uzoraka. Na istoj slici, zbog poređenja prikazan je i spektar deponovanog uzorka. Na RBS spektrima implantiranih uzoraka vidljive su značajne promene u odnosu na neimplantirani uzorak. To su: (1) porast u debljini tankih slojeva TiN nakon implantacije jonima V<sup>+</sup>, naročito za dozu  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup>, (2) promene na visokoenergijskoj ivici Ti za obe doze, (3) promene u intenzitetu spektra Ti u oblasti energija od ~ 750 keV do ~ 850 keV, takođe za oba implantirana uzorka.



**Slika 5.19:** Eksperimentalni RBS spektri deponovanog uzorka i uzorka koji su implantirani jonima vanadijuma energije 80 keV do doze  $1 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup> i  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup>.

Simulacijom RBS spektara korišćenjem kompjuterskog programa WiNDF dobijaju se koncentracioni profili Ti i Si koji su prikazani na slici 5.20(a) za uzorak koji je deponovan na T~150°C i uzorke implantirane jonima V<sup>+</sup> do doze  $1 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup> i

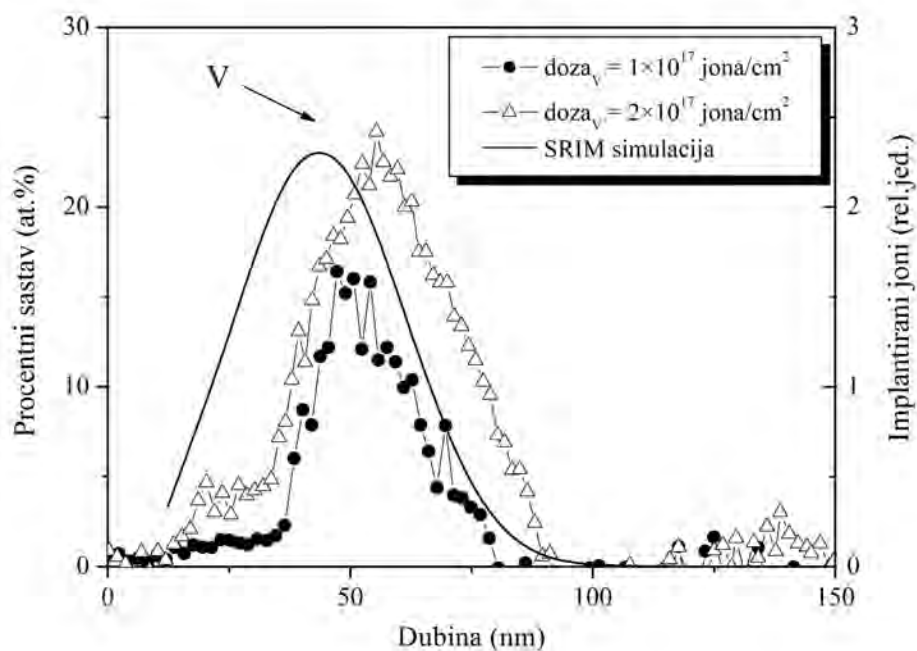


**Slika 5.20:** Dubinski koncentracijski profili Ti i Si pre i posle implantacije dobijeni simulacijom RBS spektara (a); koncentracijski profili Ti, N, V, O, Ar i Si za uzorak deponovan na  $T \sim 150^\circ\text{C}$  i zatim implantiran jonima  $V^+$  do doze  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup> (b).

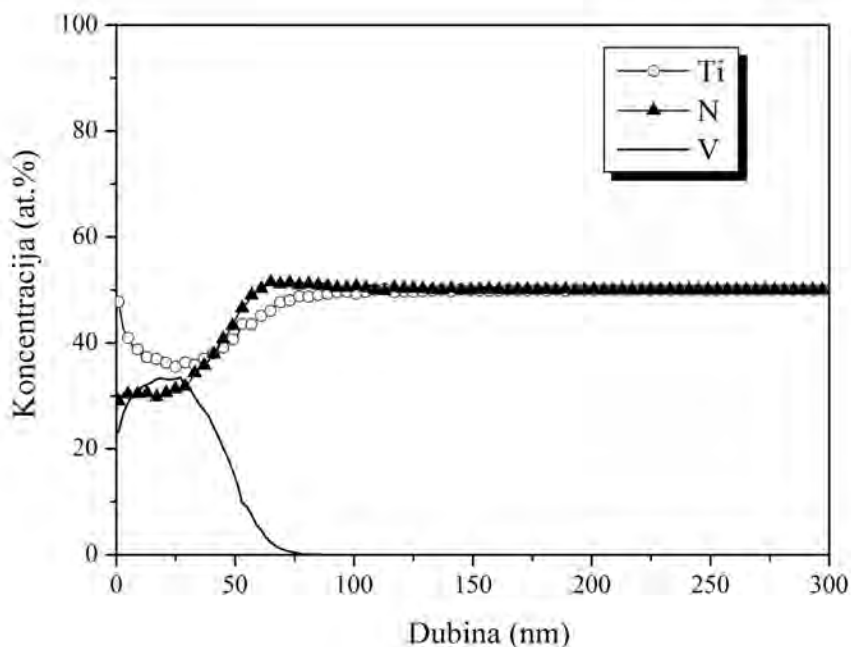
$2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup>. Koncentracioni profili nam pokazuju da za uzorak implantiran do doze  $1 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup> dolazi do porasta debljine za ~ 30 nm, dok je za dozu  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup> debljina sloja porasla za čak ~ 60 nm. Ovo ukazuje da efekat smanjenja debljine sloja usled rasprašivanja atoma Ti nije značajan i da je mnogo manje izražen od porasta debljine usled ugrađivanja jona V<sup>+</sup>. Osim toga koncentracioni profili implantiranih uzoraka pokazuju nestehiometrijski sastav naročito u prvoj trećini sloja. Promena sastava se zapaža u smanjenju koncentracije Ti u oblasti u kojoj se najveći broj atoma V zaustavlja. Promene u stehiometriji se vide i na slici 5.20(b) koja prikazuje koncentracione profile Ti, N, Si, V, O i Ar za uzorak koji je implantiran jonima V<sup>+</sup> do doze  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup>. Rezultati RBS analize pokazuju da koncentracija vanadijuma raste do ~ 23 at.% za dozu  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup>. Simulacija je takođe pokazala prisustvo kiseonika u prvih ~ 30 nm sloja u koncentraciji od ~ 20 at.% za veću dozu. Nastanak ovog sloja oksida direktno može biti odgovoran za povećanje debljine sloja koja je uočena kod implantiranih uzoraka. Sa slike se vidi i porast u koncentraciji Ti značajno dublje u sloju kao posledica narušavanja strukture usled sudarnih kaskada nastalih jonskom implantacijom. Takođe se zapaža prisustvo Ar u koncentraciji manjoj od 2 at.% duž celog sloja što potiče od ugrađivanja jona argona u toku deponovanja.

Koncentracioni profili V prikazani su na slici 5.21 na kojoj je X-osa data u nm. Na slici je takođe prikazan rezultat SRIM2003 simulacije interakcije jona V<sup>+</sup> sa uzorkom. Maksimalne koncentracije V su ~15 at.% i ~ 23 at.% za uzorke implantirane do doze  $1 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup> odnosno  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup>. Može se uočiti da su odgovarajući maksimumi na ~ 50 nm i ~ 60 nm od površine sloja. U odnosu na SRIM2003 simulaciju koja pokazuje da je  $R_p = 38$  nm koncentracioni profili dobijeni WiNDF analizom su pomereni ka unutrašnjosti sloja. Ova razlika se može objasniti činjenicom da SRIM u svom proračunu ne uzima u obzir dinamičke promene u strukturi uzorka kao ni promene u sastavu izazvane jonskom implantacijom. Zbog toga dolazi do razlike u koncentracionim profilima eksperimentalno merenih i teorijskih.

Pored SRIM2003 simulacije koristili smo TRIDYN kod za poređenje sa eksperimentalnim koncentracionim profilima Ti, V i N koji su dobijeni RBS analizom. Rezultati TRIDYN simulacije su prikazani na slici 5.22.



**Slika 5.21:** Dubinski koncentracijski profili V za uzorak TiN koji je deponovan na  $T \sim 150^\circ\text{C}$  i implantiran jonima  $V^+$  energije 80 keV do doze  $1 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup>,  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup> i SRIM proračun za domet jona.



**Slika 5.22:** Dubinski koncentracijski profili titana, azota i vanadijuma dobijeni TRIDYN simulacijom.

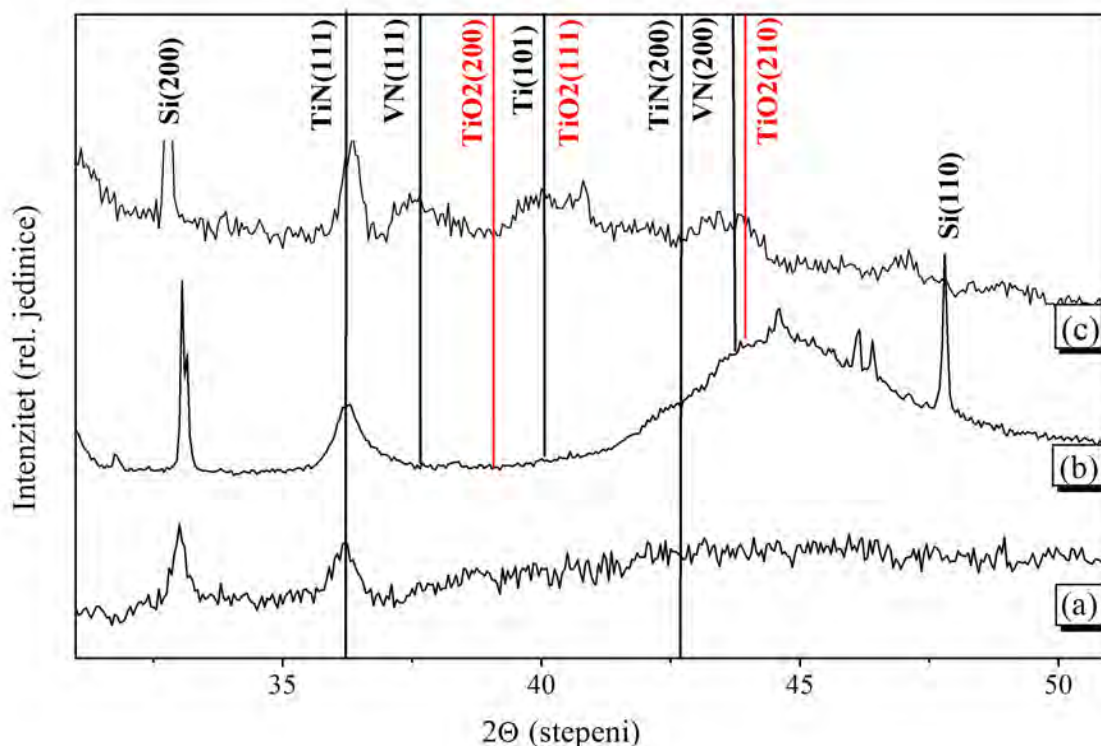
Rezultati pokazuju da koncentracija V raste do ~30 at.% dok su koncentracije titana i azota ~35 at.%. Maksimum koncentracije V dobijen TRIDYN simulacijom je na ~25 nm od površine sloja. Korišćenjem TRIDYN softverskog koda smo odredili brzinu rasprašivanja atoma titana i azota i ona iznosi 0,9 atoma/jonu. To su niže vrednosti od onih koje smo dobili SRIM2003 simulacijom. SRIM simulacija je pokazala da je brzina rasprašivanja za atome titana 1,6 atoma/jonu, dok je za atome azota 2,7 atoma/jonu. Na osnovu ovih rezultata dobijenih TRIDYN i SRIM2003 simulacijom može se reći da proces rasprašivanja ne utiče značajno na modifikaciju struktura TiN/Si u toku procesa bombardovanja jonima vanadijuma.

Tankoslojne strukture TiN bombardovane jonima  $V^+$  analizirane su metodom difrakcije X-zraka. Difraktogram neimplantiranog uzorka TiN prikazan je zajedno sa difraktogramom uzorka koji je implantiran jonima  $V^+$  do doze  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup> na slici 5.23 (a i b). Kod deponovanog uzorka se uočava prisustvo TiN faze koja odgovara površinski centriranoj kubnoj rešetki ovog nitrida. Međuravansko rastojanje  $d$  poklapa se sa JCPDS karticom broj 00-006-0642 za uzorak titan-nitrida. Linija na  $2\theta = 36,25^\circ$  koja odgovara [111] ravni kod TiN ima najnižu energiju deformacije [88]. Druga linija koja se javlja na  $2\theta$  manjem od  $35^\circ$  pripada podlozi od silicijuma. Na XRD spektru uzorka TiN koji je implantiran jonima  $V^+$  do doze  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup> (slika 5.23(b)) zapažen je, pored linije (111) koja pripada TiN, široka vrlo intenzivna linija čiji je maksimum na položaju  $2\theta \approx 45^\circ$  sa širinom na poluvisini od ~ $5^\circ$ . Zbog velike širine linije identifikacija u ovom delu spektra je otežana iz razloga što se u ovom opsegu uglova mogu javiti: linija TiN orijentacije (200) na položaju  $2\theta = 42,16^\circ$ , linija vanadijum-nitrida (VN) orijentacije (200) na položaju  $2\theta = 43,76^\circ$  i linija titan-dioksida (TiO<sub>2</sub>) orijentacije (210) na položaju  $2\theta = 43,96^\circ$  koja može da potiče od oksida na površini sloja. Prisustvo TiO<sub>2</sub> bi bilo u slaganju sa rezultatima RBS analize kojom se dobilo da na površini implantiranog sloja TiN ima kiseonika na dubini do ~30 nm u koncentraciji od ~20 at.%.

Uzorak koji je implantiran jonima  $V^+$  do doze  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup> odgrevan je u vakuumskoj peći gde je pritisak bio u opsegu  $10^{-7}$  mbar na  $T = 700^\circ\text{C}$  u trajanju od dva sata. Na taj način smo pokušali da identifikujemo široki maksimum koji se pojavljuje u



spektru implantiranog uzorka. Proces odgrevanja može da prouzrokuje smanjenje koncentracije tačkastih i linijskih defekata u materijalu što je direktno povezano sa procesom migracije atoma i njihove difuzije usled zagrevanja. Poznato je da proces difuzije omogućava porast kristalnih zrna [89]. Na XRD spektru odgrevanog uzorka koji je prikazan na slici 5.23(c), pored linije TiN orijentacije (111), pojavljuju se tri izdvojene linije manjih intenziteta na položajima  $2\theta \approx 37,62^\circ$ ,  $2\theta \approx 40,06^\circ$  i  $2\theta \approx 43,72^\circ$  koje se poklapaju sa položajima na kojima se javljaju VN(111), odnosno Ti(101), odnosno VN(200) (ili u blizini na  $2\theta \approx 43,95^\circ$  TiO<sub>2</sub>(210)). Procesom odgrevanja se pokazalo da je u toku implantacije jona V<sup>+</sup> najverovatnije došlo do formiranja nove faze. Odgovor na pitanje o tačnoj identifikaciji nove faze, zbog preklapanja pojedinih položaja na XRD spektrima, odgovoriće visokorezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija korišćenjem Fourier-ove transformacije.



**Slika 5.23:** XRD spektar deponovanog uzorka TiN (a), uzorka TiN koji je implantiran jonima V<sup>+</sup> energije 80 keV do doze  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup> (b) a zatim nakon implantacije odgrevan dva sata u vakuumu na  $T = 700^\circ\text{C}$  (c).

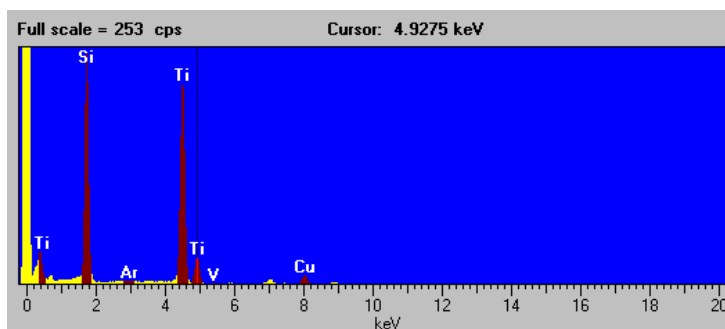
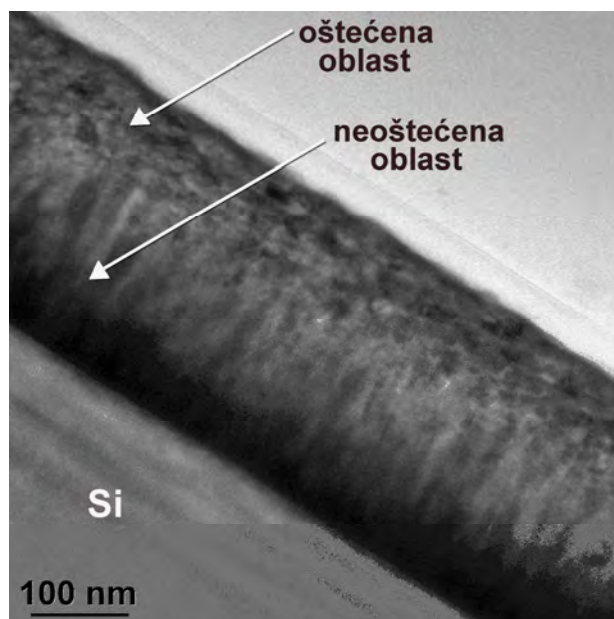
Parametar rešetke  $a$ , veličina zrna  $D$ , mikro-deformacije  $\varepsilon$  i gustina dislokacija  $\delta$  su izračunate za neimplantirani i implantirani TiN uzorak i njihove vrednosti su prikazane u tabeli 5.3. Vrednosti strukturnih parametara tj. manje vrednosti konstante rešetke i mikro-deformacije nakon implantacije mogu biti posledica nastanka nove faze (npr. TiVN i VN). Uočili smo takođe da veličina zrna raste sa  $\sim 16$  nm (deponovani uzorak) na  $\sim 18$  nm (uzorak implantiran jonima vanadijuma).

**Tabela 5.3:** XRD analiza deponovanog uzorka TiN i uzorka koji je implantiran jonima vanadijuma do doze  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup>.

doza <sub>v</sub> (jona/cm <sup>2</sup> )	(hkl)	$a$ (nm)	$\varepsilon$ ( $\times 10^{-3}$ )	$\delta$ ( $\times 10^{16}$ m <sup>-2</sup> )	$D$ (nm)
deponovani sloj	(111)	0,4295	2,19	0,48	16
doza <sub>v</sub> = $2 \times 10^{17}$	(111)	0,4279	1,94	0,38	18

Tanki slojevi TiN koji su implantirani jonima V<sup>+</sup> analizirani su transmisionom elektronskom mikroskopijom (TEM). Slika 5.24 prikazuje TEM mikrofotografiju uzorka TiN koji je implantiran jonima vanadijuma energije 80 keV do doze  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup>. Merenjem debljine sloja implantiranog uzorka i poređenjem sa debljinom neimplantiranog TiN uzorka (slika 5.16 (a)) dobija se da je sloj posle implantacije uvećan za  $\sim 60$  nm što se poklapa sa rezultatima dobijenim RBS analizom. Takođe se sa slike može zapaziti mikrostrukturna nehomogenost duž celog sloja. Stubičasta struktura je razrušena na dubini od  $\sim 200$  nm od površine sloja i predstavlja oblast koja usled implantacije vanadijumom ima veliku koncentraciju defekata. Ispod te oblasti nalazi se oblast debljine  $\sim 100$  nm u kojoj stubičasta struktura ostaje očuvana.

Za uzorak koji je implantiran jonima V<sup>+</sup> do doze  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup> urađena je energijska disperziona analiza X-zracima (EDX). Energija X zračenja je karakteristična za svaki element što omogućava identifikaciju elemenata prisutnih u uzorku. Na slici

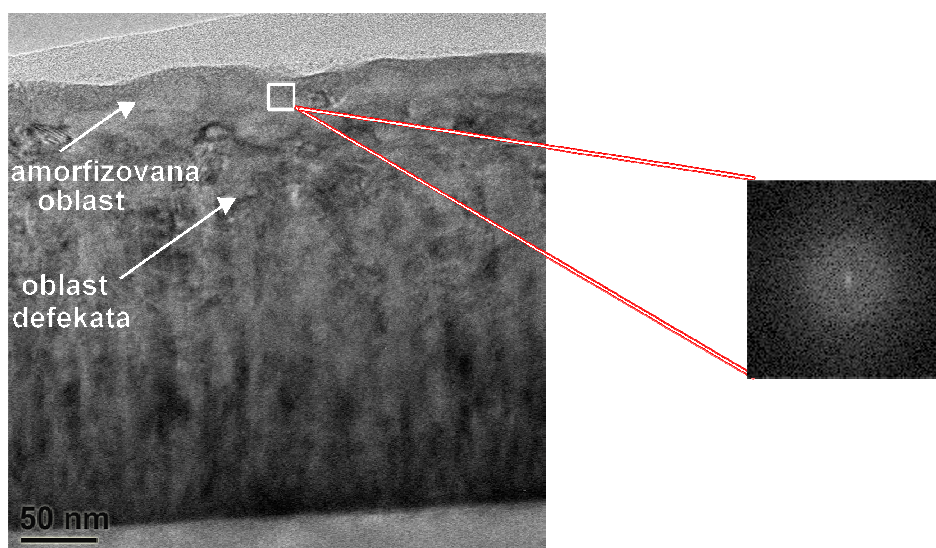


**Slika 5.24:** TEM analiza tankog sloja TiN koji je implantiran jonima  $V^+$  energije 80 keV do doze  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup> i EDS spektar datog uzorka.

5.24 prikazan je spektar koji je dobijen ovom analizom. Spektar pokazuje da se tanak sloj TiN koji je implantiran jonima vanadijuma do doze  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup> sastoji od Ti, Si, Ar, V i Cu (koji potiče od nosača uzorka). Na spektru se zapažaju tri pika titana:  $TiL_\alpha$  na 0,452 keV,  $TiK_\alpha$  na 4,505 keV koji je najintenzivniji i  $TiK_\beta$  na 4,932 keV. Detektuje se vrlo slabi pik vanadijuma na 5,427 keV koji pripada  $VK_\beta$  liniji dok se  $VK_\alpha$  linija vanadijuma, koja je najintenzivnija i koja bi trebalo da se nađe na 4,952 keV, preklapa sa  $TiK_\beta$  linijom titana. Prisustvo azota i kiseonika je teško potvrditi ovom metodom zbog toga što pripadaju grupi lakih elemenata. Pored toga teško je odvojiti  $K_\alpha$

liniju azota (koja bi trebalo da se nađe na energiji 0,392 keV) i  $K_{\alpha}$  liniju kiseonika (čiji se položaj očekuje na 0,525 keV) od  $L_{\alpha}$  linije titana koja je zapažena na 0,452 keV. Na spektru se takođe vidi i  $K_{\alpha}$  linija argona na 2,957 keV.

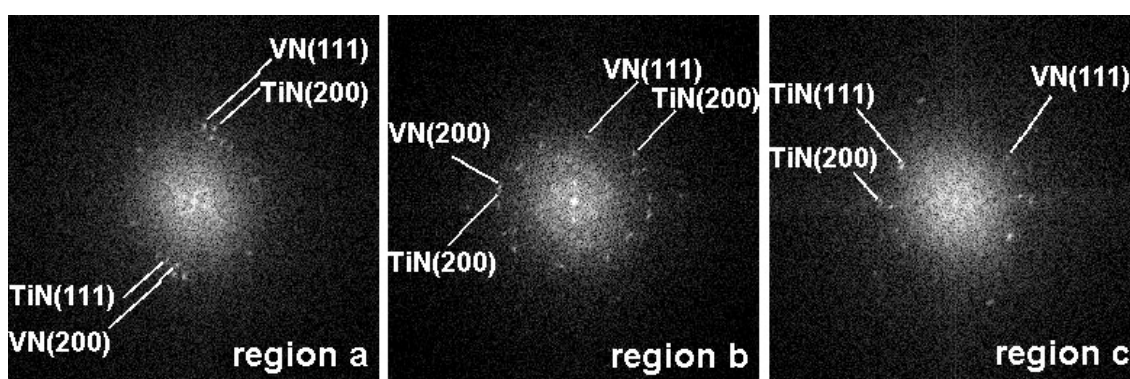
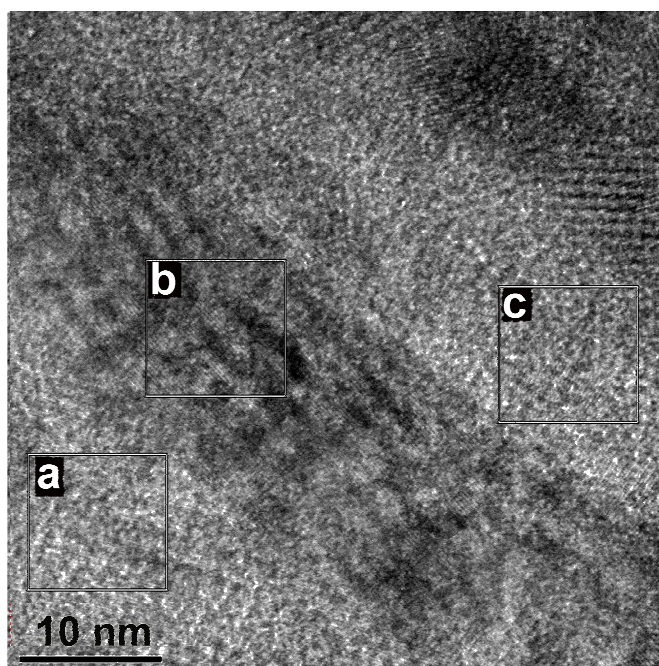
Na slici 5.25 prikazana je mikrofotografija TiN sloja na većem uvećanju. Na površini sloja se zapaža oblast debljine 25-30 nm koja ima amorfnu strukturu što je dokazano primenom Fourier-ove transformacije na obeleženi region dimenzije 20 nm  $\times$  20 nm. Ovaj rezultat je u saglasnosti sa RBS analizom koja pokazuje prisustvo kiseonika u prvih  $\sim$  30 nm sloja. Ispod amorfne oblasti izdvaja se oblast koja sadrži veliku koncentraciju aglomerisanih defekata i klastera. Ovaj region dobro odgovara delu sloja gde se najveći broj jona  $V^{+}$  zaustavio što predstavlja implantiranu zonu i proteže se do dubine od  $\sim$  100 nm. Sledeći deo sloja je oblast u kojoj je došlo do narušavanja stubičaste strukture TiN. Dubina do koje su stubići narušeni proteže se i do  $\sim$  200 nm od površine sloja što pokazuje znatno veću vrednost dubine na kojoj se javlja oštećenje od one predviđene simulacionim programom SRIM2003 i TRIDYN simulacijom i koje iznose  $\sim$  100 nm, odnosno  $\sim$  80 nm. Poslednji deo sloja koji se nalazi ispod sloja u kome



**Slika 5.25:** HRTEM analiza tankog sloja TiN koji je implantiran jonima  $V^{+}$  energije 80 keV do doze  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup> i Fourier-ova transformacija površinskog dela sloja.

su stubići narušeni pripada neoštećenoj stubičastoj strukturi koja pripada TiN fazi. Neslaganje između eksperimentalnih vrednosti i simulacionih rezultata je posledica aproksimacija koje se koriste u simulacionim programima.

Deo sloja gde se očekuje da se najveći broj jona  $V^+$  zaustavio analiziran je visokorezolucionom transmisijom elektronskom mikroskopijom. Urađena je i Fourier-ova transformacija pojedinih oblasti da bi se utvrdilo da li u toku implantacije jonima



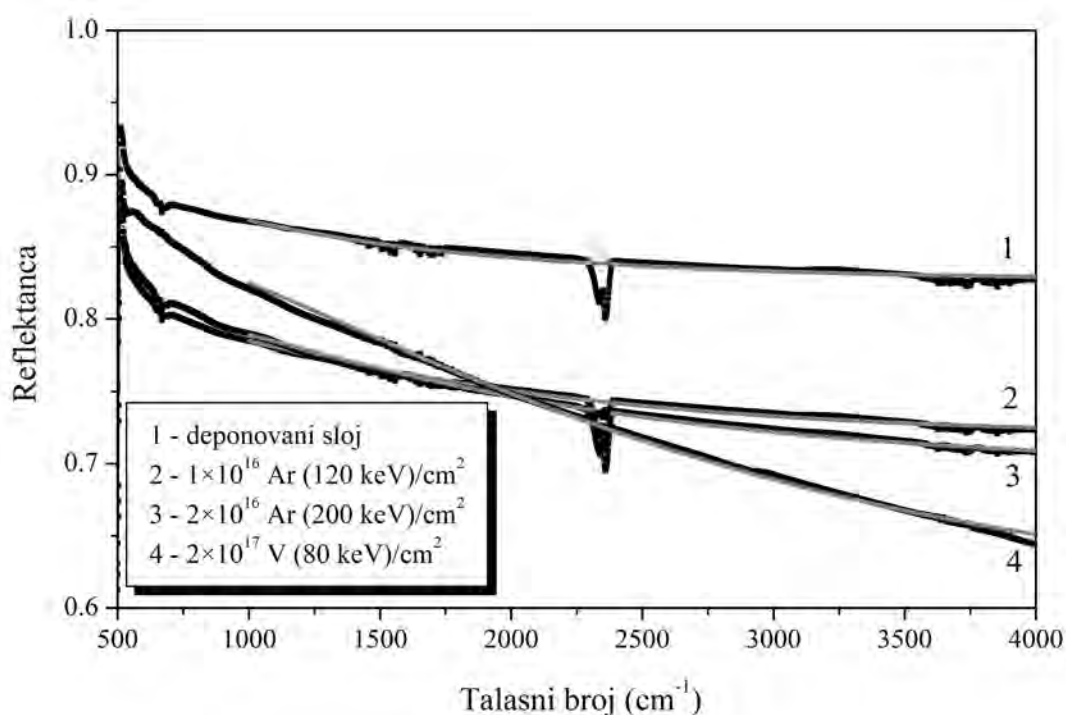
**Slika 5.26:** HRTEM mikrofotografija oštećenog dela TiN sloja koji je implantiran jonima  $V^+$  energije 80 keV do doze  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup> i odgovarajuće Fourier-ove transformacije.

vanadijuma dolazi do nastanka nanočestica neke nove faze ili je samo došlo do oštećenja strukture. Na slici 5.26 prikazana je HRTEM mikrofotografija oštećenog dela sloja zajedno sa Fourier-ovom transformacijom obeleženih regiona za tanak sloj TiN koji je implantiran jonima  $V^+$  do doze  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup>. Sa HRTEM mikrofotografije se jasno uočavaju ravni atoma, što znači da je uzorak ostao polikristalan u oblasti gde se najveći broj jona  $V^+$  zaustavio. FFT analiza je pokazala da se pored TiN faze orijentacije (111) i (200) zapažaju dodatne tačke koje se pripisuju fazi VN orijentacije (111) i (200) kao što je obeleženo na slici. Ovo je direktan dokaz prisustva nove faze koja nastaje implantacijom jona  $V^+$ . Može se reći da je implantacija jonima vanadijuma, pored nastanka velike količine defekata koje su dovele do promene strukturnih svojstava TiN sloja, dovela i do formiranja nove faze. Treba napomenuti da se porast debljine sloja koji je zapažen nakon implanatcije pripisuje ugrađenom vanadijumu koji je doveo do nastanka nove faze VN kao i formiranom oksidu na površini debljine ~ 30 nm.

### 5.3 Efekat implantacije na optička i električna svojstva tankih slojeva TiN

Električna i optička svojstva tankih slojeva titan-nitrida koji su implantirani jonima argona i vanadijuma analizirana su metodom „četiri tačke“, odnosno metodom infracrvene spektrofotometrije.

Eksperimentalne i fitovane krive reflektance sa deponovanog uzorka i implantiranih uzoraka prikazane su na slici 5.27. Kvalitativno, primećen je opšti pad u IR reflektanci kod implantiranih uzoraka. Takođe je za uzorak koji je implantiran jonima vanadijuma (kriva 4 na slici) uočena i značajna promena nagiba. Uski signal koji se vidi na  $2300\text{ cm}^{-1}$  potiče od vibracije ugljen-dioksida koji se nalazi u atmosferi komore za merenje.



**Slika 5.27:** Eksperimentalne i fitovane krive reflektance deponovanog i implantiranih TiN uzoraka.

Kod IR spektrofotometrije, reflektanca se izražava preko formule:

$$R=1-2(\omega\varepsilon_0/\sigma c_0) \quad (5.6)$$

gde je  $\omega$  - IR frekvencija,  $\varepsilon_0$  - permitivnost vakuumu,  $\sigma$  - električna provodnost i  $c_0$  - brzina svetlosti u vakuumu. Porast u reflektanci  $R$  je povezano sa opadanjem člana  $2(\omega\varepsilon_0/\sigma c_0)$ , tj. sa porastom  $\sigma$ , što znači da metalni karakter sistema raste. Reflektanca  $R$  se dovodi u vezu sa dielektričnom funkcijom  $\varepsilon(\omega)$  korišćenjem Fresnel-ove formule na sledeći način [90,91]:

$$R = \left| \frac{1 - \sqrt{\varepsilon(\omega)}}{1 + \sqrt{\varepsilon(\omega)}} \right|^2 \quad (5.7)$$

Da bi odredili optičke konstante fitovanjem refleksionih spektara koristili smo kompleksnu dielektričnu funkciju za slučaj metala izraženu po Drude-ovom modelu na sledeći način [92,93]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_\infty \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\omega\gamma)} \right) \quad (5.8)$$

gde  $\varepsilon_\infty$  - predstavlja dielektričnu konstantu na većim talasnim brojevima,  $\gamma$  - inverzno vreme relaksacije (mera neuređenosti sistema),  $\omega_p$  - zaklanjajuća energija plazme (odnosno slobodnog elektronskog gasa) koja je povezana sa gustinom slobodnih elektrona  $n$ , naelektrisanjem elektrona  $e$  i efektivnom masom  $m^*$  na sledeći način:  
 $\omega_p = \sqrt{4\pi n e^2 / m^*}$  .

Sledeći Drude-ov model dielektrična funkcija  $\varepsilon(\omega)$  se može povezati sa kompleksnom optičkom provodnošću  $\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega)$  na sledeći način:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + i \frac{4\pi\sigma(\omega)}{\omega} = 1 - \frac{4\pi\sigma_2(\omega)}{\omega} + i \frac{4\pi\sigma_1(\omega)}{\omega} \quad (5.9)$$

Iz ove jednačine se vidi da je realni deo optičke provodnosti  $\sigma_1(\omega)$  povezan sa imaginarnim delom dielektrične funkcije  $\varepsilon_2(\omega)$  kao što sledi:



$$\sigma_1(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2(\omega) \quad (5.10)$$

Kod Drude-ovog modela (jednačina (5.8)) imaginarni deo dielektrične funkcije je:

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_\infty \left( \frac{\gamma \omega_p^2}{\omega^3 + \omega \gamma^2} \right) \quad (5.11)$$

odnosno realni deo optičke provodnosti:

$$\sigma_1 = \frac{\varepsilon_\infty}{4\pi} \frac{\gamma \omega_p^2}{(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (5.12)$$

Tako za nultu frekvenciju ( $\omega = 0$ ) dobijamo:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\varepsilon_\infty}{4\pi} \left( \frac{\omega_p^2}{\gamma} \right) \quad (5.13)$$

Ova optička provodnost  $\sigma_1(0) = \sigma_{1(0)opt}$  je povezana sa električnom provodnošću koja je dobijena merenjem otpornosti.

U okviru ovog modela, opšti pad u reflektanci koji je primećen može se objasniti ili smanjenjem debljine uzorka ili smanjenjem frekvencije plazme što ukazuje na smanjenje gustine provodnih elektrona. Sa druge strane, povećanje parametra  $\gamma$ , koji je povezan sa strukturnom neuređenošću sistema, vodi mnogo negativnijem padu reflektance na nižim talasnim brojevima. Može se reći da se elektronska svojstva menjaju sa gustinom provodnih elektrona, dok se strukturna svojstva menjaju sa atomskom neuređenošću sistema. Shodno tome, IR reflektanca nam omogućava da napravimo razliku između promena u elektronskim i/ili strukturnim svojstvima pošto dva relevantna parametra,  $\omega_p$  i  $\gamma$ , deluju na različite načine na dielektričnu funkciju. Nasuprot tome, efekat ova dva parametra ne može biti odvojen na osnovu merenja električne otpornosti uzoraka.

Za fitovanje IR krivi reflektance korišćen je kompjuterski program FOCUS [94]. Fitovanje je urađeno u opsegu talasnih brojeva 700 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Za deponovani uzorak

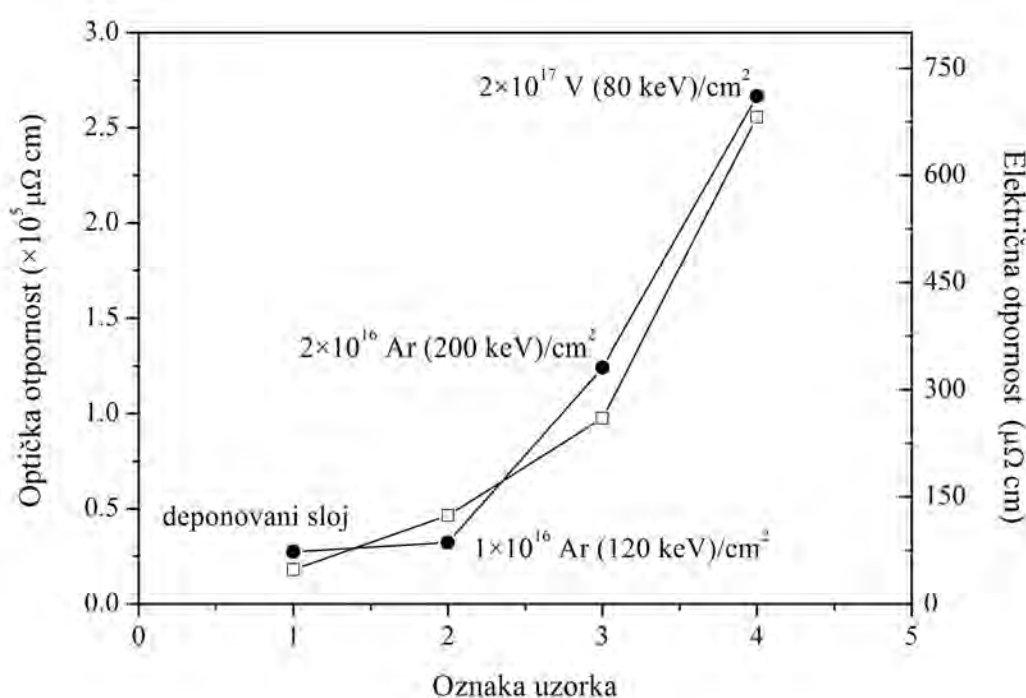
pretpostavljena je dvoslojna struktura: TiN sloj debljine  $d=240$  nm i Si podloga debljine  $550\ \mu\text{m}$  čija je dielektrična konstanta fiksirana i iznosi  $\varepsilon(\text{Si})=12$ . U ovom slučaju imamo samo dielektričnu funkciju TiN filma  $\varepsilon_d(\omega)$ . Svi implantirani uzorci su posmatrani kao troslojni sistem koji se sastoji od:

- (1) oštećene oblasti debljine  $y$  i nepoznate dielektrične funkcije  $\varepsilon_y(\omega)$ ,
- (2) nemodifikovanog TiN/Si sloja poznate dielektrične funkcije  $\varepsilon_d(\omega)$ , debljine  $d-y$  i
- (3) Si podloge.

Debljina  $y$  se posmatra kao slobodan parametar, dok je  $d$  fiksirano i dobijeno TEM analizom. Prisustvo tankog površinski oksidovanog sloja nije uključeno u fit. U slučaju implantacije jonima  $\text{Ar}^+$  energije 200 keV debljina modifikovanog sloja je  $y=170$  nm, što značajno premašuje vrednost za projektovani domet dobijen SRIM2003 simulacijom koja iznosi  $R_p=109$  nm. Za jone  $\text{V}^+$  energije 80 keV odgovarajuća vrednost za modifikovani sloj je  $y=150$  nm dok je projektovani domet  $R_p=38$  nm. Međutim, *Perry* i saradnici [95,96] su pokazali da TiN slojeve koji su implantirani jonima gasa ili metala, karakteriše zona uticaja implantacije, oblast koja se proteže izvan oblasti implantacije i dovodi do nastanka oštećenja znatno dublje u sloju.

Kao što se vidi sa slike 5.27 koja prikazuje izmerene i fitovane krive reflektance za deponovani i implantirane uzorke, eksperimentalno dobijene vrednosti se slažu sa rezultatima fita. Parametri fitovanja su prikazani u tabeli 5.4. Izračunate vrednosti za električnu i optičku otpornost su takođe date u tabeli. Na slici 5.28 radi poređenja prikazane su električne i optičke otpornosti deponovanog i implantiranih TiN struktura. Otvoreni kvadrati se odnose na optičku otpornost koja je kod implantiranih uzoraka izračunata za oštećeni region TiN sloja (leva skala), dok se puni krugovi odnose na električnu otpornost modifikovanih slojeva (desna skala). Kao što se vidi sa slike trendovi za obe veličine su slični. Kao što se vidi iz tabele, izmerena električna otpornost deponovanog uzorka je  $73\ \mu\Omega\ \text{cm}$ . Ova vrednost je veća od vrednosti koja je dobijena za komadni uzorak i iznosi  $22\ \mu\Omega\ \text{cm}$ . Električni otpor kod tankih slojeva potiče od rasejavanja elektrona na vibracionim modovima rešetke, na strukturnim defektima materijala i na atomima nečistoća [97,98]. Kada se radi o sitnoznom materijalu ili materijalu sa velikom koncentracijom defekata, kao što je to slučaj kod

tankih slojeva, električni otpor raste. Porastu električnog otpora doprinosi takođe prisustvo stranih atoma zbog razlike u efektivnom naelektrisanju atoma nečistoća u odnosu na atome osnovnog materijala. Prisustvo implantiranih jona, koji dovode do izmeštanja atoma iz njihovih položaja, povećava koncentraciju defekata u sloju što rezultuje u porastu specifične otpornosti implantiranih uzoraka. XRD analiza je pokazala da implantacija dovodi do smanjenja veličine zrna. Na taj način se povećava broj granica zrna što doprinosi porastu specifične otpornosti što se i vidi na slici 5.28 (desna skala). To znači da provodnost tankih slojeva nakon implantacije opada.



**Slika 5.28:** Izračunate vrednosti za električnu i optičku otpornost deponovanog i implantiranih TiN/Si struktura.

U literaturi se nalaze veoma različite vrednosti za energiju plazme i konstantu relaksacije za deponovane TiN filmove. Ove veličine strogo zavise od debljine filma i tehnike koja se koristi za njihovo dobijanje, a samim tim i na odnos Ti:N kao i na gustinu vakancija azota. Za deponovani sloj titan-nitrida dobili smo da je  $\hbar\omega_p = 5,9 \text{ eV}$  i  $\hbar\gamma = 0,32 \text{ eV}$ . Vrednost za  $\hbar\omega_p$  je bliska onoj koju je dobio *Hibbins* sa saradnicima [99] i

koja iznosi 5,8 eV. Ranije studije TiN filmova koji su dobijeni metodom reaktivnog jonskog rasprašivanja pokazale su nešto veće vrednosti za oba parametra [99]. Takođe se za nezaklanjajuću energiju plazmona (gde plazmon predstavlja kolektivno oscilovanje slobodnog elektronskog gasa) dobila vrednost od  $\sqrt{\epsilon_\infty} \hbar\omega_p = 3,2$  eV što je u dobrom slaganju sa onom koju je dobio *Uzelac* [100] i koja iznosi 3,46 eV. Ovde  $\epsilon_\infty$  predstavlja dielektričnu konstantu usled visoko-energijskih prelaza. Za  $\text{TiN}_x$  tanke filmove koji su dobijeni metodom reaktivnog jonskog rasprašivanja, *Patsalas i Logothetidis* [101] su potvrdili vezu (jednačina 5.13) između električne otpornosti i energije plazmona dok je parametar relaksacije  $\hbar\gamma$  konstantan.

Kod implantiranih TiN filmova frekvencija plazme  $\omega_p$  opada sa porastom jonske doze ( $\hbar\omega_p = 2,4$  eV za jone vanadijuma doze  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup>), dok parametar relaksacije ostaje skoro konstantan  $\hbar\gamma = 0,33$  eV tokom implantacije jonima  $\text{Ar}^+$ , a u slučaju jona  $\text{V}^+$  raste na  $\hbar\gamma = 0,76$  eV. Implantacija jonima  $\text{V}^+$  dovodi do značajnih promena u  $\omega_p$  i  $\gamma$  što znači da dolazi do značajnih promena u optičkoj i električnoj otpornosti. Ove promene su verovatno posledica hemijskih efekata nastalih prisustvom jona vanadijuma u sloju, odnosno formiranja VN faze. Takođe, promene u datim parametrima mogu se povezati sa XRD analizom koja je pokazala da u slučaju jona vanadijuma dolazi do smanjenja parametra rešetke u implantiranoj zoni, dok se HRTEM analizom zapaža prisustvo nove faze VN.

**Tabela 5.4:** Parametri fitovanja krivi reflektance TiN tankog filma prikazani zajedno sa izračunatim optičkim i električnim otpornostima.

Uzorak	$d^{(a)} / y^{(a,b)}$ (nm)	$\omega_p / \hbar\omega_p$ ( $10^4 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ )	$\hbar\gamma$ (eV)	Optička otpornost ( $10^5 \mu\Omega \text{ cm}$ )	Električna otpornost ( $\mu\Omega \text{ cm}$ )
<b>TiN</b>					
deponovani sloj	240 / ----	4,71 / 5,89	0,33	0,18	73 <sup>c)</sup>
$1 \times 10^{16}$ Ar (120 keV)/ $\text{cm}^2$	240 / 210	3,03 / 3,79	0,33	0,46	84 <sup>c)</sup> / 86 <sup>d)</sup>
$2 \times 10^{16}$ Ar (200 keV)/ $\text{cm}^2$	240 / 170	2,20 / 2,75	0,38	0,98	163 <sup>c)</sup> / 330 <sup>d)</sup>
$2 \times 10^{17}$ V (80 keV)/ $\text{cm}^2$	300 / 160	1,93 / 2,41	0,76	2,50	140 <sup>c)</sup> / 710 <sup>d)</sup>

a) TEM analiza

b) IR analiza

c) vrednost za celi sloj

d) vrednost za modifikovani sloj

## 6. Zaključak

Tanki slojevi TiN koji su korišćeni u ovom radu dobijeni su metodom reaktivnog jonskog rasprašivanja mete Ti u atmosferi N<sub>2</sub> na sobnoj temperaturi i na T~150°C. Ispitivan je uticaj implantacije jona Ar<sup>+</sup> (energije 120 keV i 200 keV) i jona V<sup>+</sup> (energije 80 keV) na strukturna, električna i optička svojstva TiN slojeva. Takođe, ispitivan je uticaj temperature podloge na sastav i strukturu deponovanih slojeva.

RBS analiza je pokazala da su metodom reaktivnog jonskog rasprašivanja dobijeni stehiometrijski TiN filmovi. Analiza je takođe pokazala konstantnu koncentraciju Ti po čitavoj dubini sloja u vrednosti od ~ 50 at.%. Nakon implantacije jonima Ar<sup>+</sup> nije došlo do značajnih promena u sastavu sloju. Analizom je utvrđeno da se na ~ 70 nm od površine sloja zaustavi najveći broj upadnih jona Ar<sup>+</sup> energije 120 keV dok je za jone Ar<sup>+</sup> energije 200 keV maksimalna koncentracija jona Ar<sup>+</sup> na ~ 90 nm. Koncentracija jona Ar<sup>+</sup> u toj oblasti je reda 2-3 at.%. Ovi eksperimentalni rezultati su u saglasnosti sa simulacijom SRIM kodom. U slučaju jona vanadijuma RBS analiza je pokazala značajan porast debljine sloja od ~ 60 nm nakon implantacije jonskom dozom  $2 \times 10^{17}$  V/cm<sup>2</sup>. Koncentracioni profili titana i vanadijuma pokazuju da je došlo do smanjenja koncentracije Ti u oblasti gde se najveći broj jona V<sup>+</sup> zaustavlja. Maksimum koncentracije V<sup>+</sup> od ~ 23 at.% za implantiranu dozu  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup> nalazi se na ~ 60 nm od površine sloja. RBS analiza je takođe pokazala prisustvo kiseonika u prvih 30 nm

sloja u koncentraciji od ~ 20 at.% za dozu  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup>.

Rentgeno-strukturna analiza deponovanih slojeva je pokazala prisustvo površinski centrirane kubne TiN faze što je potvrđeno prisustvom karakterističnih refleksija (111), (200), (220) i (311). Sa porastom temperature podloge u toku deponovanja dolazi do nestanka linije (200). Ovo ukazuje na delimičnu teksturu tankog sloja u odnosu na podlogu. Srednja veličina kristalita raste sa porastom temperature podloge u toku deponovanja sa 13 nm na 16 nm. Veća temperatura i veća pokretljivost adsorbovanih atoma obezbeđuje dodatnu energiju sistemu i kao rezultat toga dolazi do formiranja većih kristalita. Implantacija jona Ar<sup>+</sup> dovodi do smanjenja konstante rešetke sa 0,426 nm na 0,424 nm (120 keV) odnosno sa 0,429 nm na 0,426 nm (200 keV) kao rezultat oštećenja indukovanoj jonskom implantacijom. Takođe, analiza je pokazala da nakon implantacije jonima Ar<sup>+</sup> energije 120 keV do doze  $1 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup> dolazi do smanjenja veličina zrna (sa 13 nm na 7 nm za uzorke deponovane na sobnoj temperaturi odnosno sa 16 nm na 9,5 nm za uzorke deponovane na ~150°C). U slučaju 200 keV jona Ar<sup>+</sup> veličina zrna opada sa 16 nm na 8 nm za dozu  $2 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup>. Promene konstante rešetke i veličine zrna su rezultat formiranja visokog sadržaja strukturnih defekata usled jonske implantacije. Visoki sadržaj defekata takođe utiče na porast vrednosti mikrodeformacija i gustine dislokacija u sloju. XRD analiza TiN sloja koji je implantiran jonima V<sup>+</sup> do doze  $2 \times 10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup> je pokazala pored površinski centrirane TiN faze prisustvo širokog maksimuma na  $2\theta \approx 42^\circ$ . Odgrevanjem ovog uzorka sa ciljem da se identifikuju faze kao rezultat rasta kristalita uočile su se linije koje pripadaju fazi VN. VN faza nastaje kao rezultat hemijskih efekata u sloju izazvanih ugrađivanjem jona V<sup>+</sup>.

Ispitivanja mikrostrukture deponovanih i implantiranih TiN slojeva pomoću TEM analize su pokazala da deponovani slojevi imaju stubičastu strukturu sa širinom stubića od 20 - 30 nm. Implantacija jonima Ar<sup>+</sup> energije 120 keV do doze  $1 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup> narušava stubičastu strukturu sloja. Širina oblasti sa narušenom strukturom je ~100 nm. Za jone Ar<sup>+</sup> energije 200 keV do doze  $2 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup> narušena struktura je nešto veća i iznosi ~110 nm. U slučaju implantacije jonima vanadijuma takođe je uočena narušena stubičasta struktura. Oblast oštećenja je dimenzije ~200 nm i može se podeliti u tri zone: amorfna oblast na površini debljine 25 - 30 nm, oblast koja sadrži

veliku koncentraciju defekata i klastera gde se najveći broj jona  $V^+$  zaustavlja i oblast gde su stubići delimično razrušeni. Preostali deo sloja debljine  $\sim 100$  nm predstavlja neoštećenu oblast koja pripada kristalnoj TiN fazi gde je stubičasta struktura očuvana. SAD i HRTEM analizama u kombinaciji sa FFT analizom potvrđena je polikristalna struktura TiN slojeva. FFT analiza je pokazala u slučaju jona  $Ar^+$  prisustvo TiN faze, dok je kod implantacije jona  $V^+$  u zoni implantacije pored TiN faze uočeno prisustvo VN faze.

Vrednosti električne otpornosti dobijene metodom „četiri tačke” su pokazale da električna otpornost oštećene oblasti sloja raste sa  $73 \mu\Omega \text{ cm}$  na  $86 \mu\Omega \text{ cm}$  ( $1 \times 10^{16} \text{ Ar}$  ( $120 \text{ keV}$ )/ $\text{cm}^2$ ),  $330 \mu\Omega \text{ cm}$  ( $2 \times 10^{16} \text{ Ar}$  ( $200 \text{ keV}$ )/ $\text{cm}^2$ ) i  $710 \mu\Omega \text{ cm}$  ( $2 \times 10^{17} \text{ V}$  ( $80 \text{ keV}$ )/ $\text{cm}^2$ ). Porastu električnog otpora doprinosi prisustvo implantiranih jona koji povećavaju koncentraciju defekata u sloju. IR spektrofotometrija je pokazala da gustina slobodnih elektrona opada sa porastom jonske doze. Takođe je analiza pokazala da parametar relaksacije  $\gamma$ , koji je povezan sa neuređenošću sistema, tokom implantacije jonima  $Ar^+$  ostaje skoro konstantan a u slučaju jona  $V^+$  raste. Značajne promene gustine slobodnih elektrona i promene parametra relaksacije prouzrokovane jonima  $V^+$  su posledica hemijskih efekata nastalih prisustvom ovog jona, odnosno formiranjem VN faze.

U daljem radu istraživanja mogu uključiti analizu efekata koji nastaju ugrađivanjem težeg metalnog jona (npr.  $Ag^+$  ili  $Hf^+$ ) u tanak sloj TiN. Na taj način bi se mogao analizirati uticaj vrste jona na proces amorfizacije ili formiranje novih faza. Bilo bi takođe zanimljivo proučavati uticaj implantacije na mehanička svojstva TiN slojeva zbog toga što je ovaj materijal zbog svojih izuzetnih mehaničkih svojstava našao široku i zanimljivu primenu.



## Literatura

- [1] R. Buhl, H.K. Pulker, E. Moll, *Thin Solid Films*, **80** (1981) 265.
- [2] R.L. Hatschek, *Am. Mach. Special Report No.*, **752** (1983) 129.
- [3] K. Jun, I.-T. Im, Y. Shimogaki, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers, Short Notes & Review Papers*, **43** (2004) 1619.
- [4] A. Sherman, *Journal of the Electrochemical Society*, **137** (1990) 1892.
- [5] C.H. Winter, J.W. Proscia, A.L. Rheingold, T.S. Lewkebandara, *Inorganic Chemistry*, **33** (1994) 1227.
- [6] L.E. Griffiths, A.R. Mount, C.R. Pulham, M.R. Lee, H. Kondoh, T. Ohta, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* (2001) 579.
- [7] M. Ritala, M. Leskelae, E. Rauhala, P. Haussalo, *Journal of the Electrochemical Society*, **142** (1995) 2731.
- [8] M. Leskela, M. Ritala, *Angewandte Chemie, International Edition*, **42** (2003) 5548.
- [9] H.G. Tompkins, *J. Appl. Phys.*, **71** (1992) 980.
- [10] M. Wittmer, B. Studer, H. Melchior, *J. Appl. Phys.*, **52** (1981) 5722.
- [11] G.B. Smith, A. David, P.D. Swift, *Renewable Energy*, **22** (2001) 79.
- [12] K.H. Chung, G.T. Liu, J.G. Duh, J.H. Wang, *Surf. Coat. Technol.*, **188-189** (2004) 745.
- [13] W. Franks, I. Schenker, P. Schmutz, A. Hierlemann, *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, **52** (2005) 1295.
- [14] M. Birkholz, K.-E. Ehwald, D. Wolansky, I. Costina, C. Baristryran-Kaynak, M.

- Fröhlich, H. Beyer, A. Kapp, F. Lisdat, *Surf. Coat. Technol.*, **204** (12–13) (2010) 2055.
- [15] F. Vaz, P. Cerqueira, L. Rebouta, S.M.C. Nascimento, E. Alves, Ph. Goudeau, J.P. Riviere, K. Pischow, J. de Rijk, *Thin Solid Films*, **447-448** (2004) 449.
- [16] G. Zhao, T. Zhang, J. Wang, G. Han, *J. Non-Cryst. Solids*, **354** (2008) 1272.
- [17] G. Duan, G. Zhao, L. Wu, X. Lin, G. Han, *Appl. Surf. Sci.*, **257** (2011) 2428.
- [18] H.O. Pierson, *Handbook of Refractory Nitrides and Carbides*, (Noyes Publ., New York, 1996).
- [19] S.T. Oyama, *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, (Blackie Academic and Professional, New York, 1996).
- [20] L.E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, (Academic, New York, 1971).
- [21] J. Bucher, K. Ackermann, F. Buschor, *Thin Solid Films*, **122** (1984) 63.
- [22] A. Mumtaz, W.H. Class, *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**(3) (1982) 345.
- [23] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, (Academic, New York, 1992).
- [24] A.J. Perry, J.R. Treglio, V. Valvoda, D. Rafaja, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**(3) (1995) 1067.
- [25] G. Auner, Y.F. Hsieh, K.R. Padmanabhan, J. Chevallier, G. Sorensen, *Thin Solid Films*, **107** (1983) 191.
- [26] R.R. Manory, L.J. Liu, D.K. Sood, Z.M. Shao, C. Kylner, M. Braun, *Surf. Coat. Technol.*, **70** (1994) 1.
- [27] L.J. Liu, D.K. Sood, R.R. Manory, W. Zhou, *Surf. Coat. Technol.*, **71** (1995) 159.
- [28] R.R. Manory, *Mater. Sci. Eng. A*, **253** (1998) 319.
- [29] M.A. Tagliente, R. Falcone, D. Mello, C. Esposito, L. Tapfer, *Nucl. Instr. Meth. B*, **179** (2001) 42.
- [30] A.V. Kulkarni, N. Mate, S.M. Kanektar, S.B. Ogale, B.G. Wagh, *Surf. Coat. Technol.*, **54/55** (1992) 508.
- [31] W. Palmer, M. Huttinger, W. Bentsch, *Thin Solid Films*, **174** (1989) 143.
- [32] H. Wang, R. Araujo, J.G. Swadener, Y.Q. Wang, X. Zhang, E.G. Fu, T. Cagin, *Nucl. Instr. Meth. B*, **261** (2007) 1162.
- [33] Y. Tonghe, W. Yuguang, Z. Zhiyong, D. Zhiwei, *Surf. Coat. Technol.*, **131**

- (2000) 326.
- [34] K.P. Purushotham, L.P. Ward, N. Brack, P.J. Pigram, P. Evans, H. Noorman, R.R. Manory, *Wear*, **254** (2003) 589.
- [35] T. Aizawa, T. Akhadejdamrong, C. Iwamoto, Y. Ikuhara, A. Mitsuo, *Journal of the American Ceramic Society*, **85** (2002) 21.
- [36] M.P. Gispert, A.P. Serro, R. Colaço, A.M. Botelho do Rogo, E. Alves, R.C. da Silva, P. Brogueira, E. Pires, B. Saramago, *Wear*, **262** (2007) 1337.
- [37] T. Aizawa, A. Mitsuo, T. Akhadejdamrong, *Materials Transactions*, **44** (2003) 1962.
- [38] R.R. Manory, S. Mollica, L. Ward, K.P. Purushotham, P. Evans, J. Noorman, A.J. Perry, *Surf. Coat. Technol.*, **155** (2002) 136.
- [39] C.-L. Chang, D.-Y. Wang, *Nucl. Instr. Meth. B*, **194** (2002) 463.
- [40] A. Mitsuo, K. Kanda, T. Aizawa, *Surf. Coat. Technol.*, **128-129** (2000) 440.
- [41] H. Ohara, A. Nakayama, T. Nomura, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **15**(5) (1997) 2609.
- [42] D.-Y. Wang, M.-C. Chiu, *Surf. Coat. Technol.*, **156** (2002) 201.
- [43] B. Subramanian, R. Ananthakumar, A. Kobayashi, M. Jayachandran, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, **89** (2011) 28.
- [44] J.H. Yang, M.F. Cheng, X.D. Luo, T.H. Zhang, *Mater. Sci. Eng. A*, **445** (2007) 558.
- [45] Y.P. Sharkeev, S.J. Bull, A.J. Perry, M.L. Klingenberg, S.V. Fortuna, M. Michler, R.R. Manory, I.A. Sculepov, *Surf. Coat. Technol.*, **200** (2006) 5915.
- [46] D. Sansom, J.L. Viviente, F. Alonso, J.J. Ugarte, J.I. Oñate, *Surf. Coat. Technol.*, **84** (1996) 519.
- [47] A.J. Perry, *Mater. Sci. Eng. A*, **253** (1998) 310.
- [48] B. Deng, Y. Tao, D. Guo, *Appl. Surf. Sci.*, **258** (2012) 9080.
- [49] J. Lindhard, M. Scharff, H.E. Schiott, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, **33** (1963) 14.
- [50] P.D. Townsend, J.C. Kelly, N.E. W. Hartley, *Ion Implantation, Sputtering and Their Applications*, (Academic Press Inc., London, 1976).
- [51] J.F. Prins, *Ion-implanted structures and doped layers in diamond*, *Mater. Sci. Rep.*, **7** (1992) 271.

- 
- [52] R.A. Spits, *Dynamical Behaviour of Implanted Ions in Diamond*, Master's thesis, University of the Witwatersrand, School of Physics, (1990).
- [53] J.W. Mater, L. Eriksson, J.A. Davies, *Ion Implantation in Semiconductors-Silicon and Germanium*, (Academic Press Inc., New York, 1970).
- [54] R. Machaka, *Master's Dissertation*, University of Witwatersrand, School of Physics, (2006).
- [55] J. Lindhard, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, **34** (1965) 14.
- [56] G. Dearnaley, J.H. Freeman, R.S. Nelson, J. Stephen, *Ion implantation*, (North-Holland Publishing Company, 1973).
- [57] H. Ryssel, I. Ruge, *Ion implantation*, (John Wiley & Sons Ltd., 1986).
- [58] M.T. Robinson, O.S. Oen, *Phys. Rev.*, **162** (1963) 2383.
- [59] G.R. Piercy, F. Brown, J.A. Davies, M. McCargo, *Phys. Rev. Lett.*, **10** (1963) 399.
- [60] Y.T. Cheng, *Mat. Sci Rep.*, **5** (1990) 45.
- [61] M.W. Guinan, J.H. Kinney, *Nucl. Mater.*, **103/104** (1981) 1319.
- [62] V.I. Protasov, V.G. Chudinov, *Rad. Eff.*, **66** (1982) 1.
- [63] R.S. Averback, D.N. Seidman, *Mater. Sci. Forum*, **15-18** (1987) 963.
- [64] G.H. Kinchin, R.S. Pease, *Reports on Progress in Physics*, vol. XVIII, (ed. A.C. Stickland, The Physical Society, London, 1955).
- [65] P. Sigmund, *Appl. Phys. Lett.*, **25** (1974) 169.
- [66] W. Bolse, *Mat. Sci. Eng.*, **R12** (1994) 53.
- [67] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, (Pergamon Press, New York, 1985); code SRIM2003:  
<http://www.srim.org>.
- [68] W. Moeller, W. Eckstein, code TRIDYN, *Nucl. Instr. Meth. B*, **2** (1984) 814.
- [69] K. Nordlund, *Molecular dynamics simulation of ion ranges in the 1-100 keV energy range*, *Comp. Mater. Science*, **3** (1995) 448.
- [70] S.M. Ojha, *Proc. 4<sup>th</sup> Int. Thin Film Congress*, Loughborough (1978).
- [71] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, (Academic Press, London, 1978).
- [72] L.C. Feldman, J.W. Mayer, *Fundamental of Surface and Thin Film Analysis*,

- (North-Holland, New York, 1986).
- [73] M. Uhrmacher, K. Pampus, F.J. Bergmeister, D. Purschke, K.P. Lieb, *Nucl. Instr. Meth. B*, **9** (1985) 234.
- [74] N.P. Barradas, C. Jeynes, R.P. Webb, *Appl. Phys. Lett.*, **71** (1997) 291  
(<http://www.ee.surrey.ac.uk/Research/SCRIBA/ndf/>).
- [75] L.R. Doolittle, *Nucl. Instr. Meth. B*, **15** (1986) 227.
- [76] M. Popović, *Magistarska teza*, Univerzitet u Beogradu, Beograd (2008) 35.
- [77] L. Mailssel, R. Glang, *Handbook of Thin Film Technology*, (McGraw Hill, New York, 1970).
- [78] K.L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, (McGraw Hill, New York, 1970).
- [79] L.B. Valdes, *Proc. IRE*, **42** (1954) 420.
- [80] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, (CBS Publishing Asia LTD, China, 1998).
- [81] R. Manaila, D. Biro, P.B. Barna, M. Adamik, F. Zavaliche, S. Craciun, A. Devenyi, *Appl. Surf. Sci.*, **91** (1995) 295.
- [82] G. Abadias, *Surf. Coat. Technol.*, **202** (2008) 2223.
- [83] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, (Addison-Wesley, Wokingham, 1967).
- [84] J.-E. Sundgren, *Thin Solid Films*, **128** (1985) 21.
- [85] B. Subramanian, K. Ashok, M. Jayachandran, *Appl. Surf. Sci.*, **255** (2008) 2133.
- [86] K.H. Hellwege, A.M. Hellwege (Eds.), *Crystal Structure Data of Inorganic Compunds*, (Springer, Heidelberg, New York, 1978).
- [87] P. Karvankova, M.G.J. Veprék-Heijman, D. Azinovic, S. Veprék, *Surf. Coat. Technol.*, **200** (2006) 2978.
- [88] U.C. Oh, J.H. Je, *J. Appl. Phys.*, **74**(3) (1993) 1692.
- [89] H. Jiménez, E. Restrepo, A. Devia, *Surf. Coat. Technol.*, **201** (2006) 1594.
- [90] J. Casaux, *Physique du solide*, (Masson, Paris, 1981), p. 273.
- [91] M. Born, E. Wolf, *Principles of optics*, (Pergamon Press Inc. Oxford, 1980).
- [92] H.M. Benia, M. Guemmaz, G. Schmerber, A. Mosser, J.C. Parlebas, *Appl. Surf. Sci.*, **211** (2003) 146.
- [93] H. Gueddaoui, S. Maabed, G. Schmerber, M. Guemmaz, J.C. Parlebas, *Eur.*

- Phys. J. B*, **60** (2007) 305.
- [94] D. de Sousa Meneses, J.F. Brun, P. Echegut, P. Simon, *Appl. Spectroscopy*, **58** (2004) 969.
- [95] A.J. Perry, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8** (1990) 3186.
- [96] A.J. Perry, Y.P. Sharkeev, D.E. Geist, S.V. Fortuna, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17** (1999) 1848.
- [97] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, (J. Wiley, New York, 1967).
- [98] N. Aškroft, N. Mermin, *Fizika Tverdogo tela*, (Mir, Moskva, 1979).
- [99] A.P. Hibbins, J.R. Sambles, C.R. Lawrence, *J. Mod. Phys.*, **45** (1998) 2051.
- [100] A. Uzelac (2000), [http://www.fizika.org/icps2000/sci/uzelac\\_268.pdf](http://www.fizika.org/icps2000/sci/uzelac_268.pdf)
- [101] P. Patsalas, S. Logothetidis, *J. Appl. Phys.*, **90** (2001) 4725.

## Biografija autora

Prezime: Popović

Ime: Maja

Ime jednog roditelja: Časlav

Datum i mesto rođenja: 17.05.1977. godine, Leskovac

mail: majap@vinca.rs

### Stečeno obrazovanje

Diplomirala je na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu 2004. godine odbranom diplomskog rada pod nazivom: *Tretiranje vibracija molekula pomoću GF metode*, i stekla zvanje diplomirani fizikohemičar.

Poslediplomske studije upisala školske 2004/05 godine na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu. Magistrirala je 2008. godine na Fakultetu za fizičku hemiju odbranom magistarske teze pod nazivom: *Uticaj jonske implantacije na svojstva tankih slojeva titan-nitrida*, i stekla zvanje magistra fizičko-hemijskih nauka.

### Podaci o zaposlenju

Od decembra 2004. godine zaposlena u Institutu za nuklearne nauke "Vinča" u Laboratoriji za atomsku fiziku.

### 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. 141013B, (2006-2010)

3. „Funkcionalni, funkcionalizovani i usavršeni nano materijali“, 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 potential of the Vinča Institute of Nuclear Sciences through the facility for modification and analysis of materials with ion beams (FAMA)
3. Bilateralni projekat Srbija-Francuska (Vinča-CNRS): „Metallic nanoparticles formation and interface mixing induced by ion irradiation“
4. Bilateralni projekat Srbija-Nemačka (Vinča-University of Goettingen): „Ion-induced mixing, sputter erosion and phase formation in the system cobalt/silicon“



Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а \_\_\_\_\_ Маја Ч. Поповић \_\_\_\_\_

број уписа \_\_\_\_\_

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Модификација својстава танкослојних TiN структура на силицијумској  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_ подлози 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.

Popović Mađa

Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора \_\_\_\_\_ Маја Поповић \_\_\_\_\_

Број уписа \_\_\_\_\_

Студијски програм \_\_\_\_\_

Наслов рада Модификација својстава танкослојних TiN структура на  
силицијумској подлози бомбардовањем јонима

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

Др Наташа Бибић, научни саветник, Институт за нуклеарне науке Винча,  
Универзитет у Београду

Потписани/а \_\_\_\_\_ Маја Поповић \_\_\_\_\_

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. \_\_\_\_\_

Popović Maја

Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

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

Модификација својстава танкослојних TiN структура на силицијумској подлози 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.

Радослав Милошевић