

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Jelena Potočnik

**SVOJSTVA NANOSTRUKTURNIH
TANKIH SLOJEVA NIKLA DOBIJENIH
METODOM DEPONOVANJA PRI MALIM
UGLOVIMA**

doktorska disertacija

Beograd, 2017

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Jelena Potočnik

**PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED
NICKEL THIN FILMS OBTAINED BY
GLANCING ANGLE DEPOSITION**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017

Komisija za ocjenu i odbranu doktorske disertacije

Mentori:

dr Slavko Mentus, redovni član SANU i redovni profesor u penziji
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

dr Maja Popović, naučni saradnik
Institut za nuklearne nauke Vinča, Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

dr Nikola Cvjetičanin, redovni profesor
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

dr Ivana Stojković Simatović, docent
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: _____

Mojim roditeljima

*„Nikada se nisam puzajući peo
Uz pragove gorde, štono vode skutu
Visokih i moćnih; niti sam na putu
Svome igda čelom prah po tlima meo.“*

Aleksa Šantić

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija je urađena u Laboratoriji za atomsku fiziku, Instituta za nuklearne nauke Vinča, pod neposrednim rukovodstvom dr Maje Popović, naučnog saradnika. Istraživanja su vršena u okviru projekta pod nazivom „Funkcionalni, funkcionalizovani i usavršeni nanomaterijali” kojeg finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, Republike Srbije.

Zahvaljujem se mentorima, profesorima i kolegama iz INN Vinča i Fakulteta za fizičku hemiju na pomoći i podršci koju su mi pružili proteklih godina. Prije svega, željela bih da se zahvalim dr Zlatku Rakočeviću, naučnom savjetniku INN Vinča, jer mi je jedini ukazao povjerenje i pružio priliku da učestvujem na projektu kojim rukovodi. Takođe, zahvaljujem mu na pomoći u toku pripreme aparature za deponovanje, kao i za korisne savjete koje mi je davao tokom izvođenja eksperimenta i pisanja ove doktorske disertacije.

Mentoru, dr Maji Popović, se zahvaljujem za neizmjernu pomoć, nesebično učešće i ogromnu podršku tokom izrade ove doktorske disertacije. Posebno sam joj zahvalna na razumijevanju i spremnosti da sasluša svaki moj predlog i ideju i da mi uvijek pruži prave smjernice.

Veliku zahvalnost dugujem mentoru dr Slavku Mentusu, redovnom članu SANU i redovnom profesoru u penziji Fakulteta za fizičku hemiju, posebno na podsticaju da se urade elektrohemijska mjerenja, kao i dr Nikoli Cvjetićaninu, redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju i dr Ivani Stojković Simatović, docentu Fakulteta za fizičku hemiju, na pregledu i ocjeni rada.

Svom dragom kolegi dr Nenadu Bundaleskom, naučnom savjetniku INN Vinča, bih posebno željela da se zahvalim na svakodnevnoj podršci i pomoći tokom izrade ove doktorske disertacije. Njegovi savjeti i zalaganje su mi pomogli da savladam mnoge prepreke koje su se nekada činile nepremostive.

Željela bih da se zahvalim i kolegama iz Laboratorije za atomsku fiziku: dr Mirjani Novaković, naučnom saradniku, dr Milošu Nenadoviću, naučnom saradniku, Danilu Kisiću, istraživaču saradniku i Aleksandru Maksiću, istraživaču saradniku. Sa njima su i teški dani bili ispunjeni smjehom.

Takođe, veliku zahvalnost dugujem dr Svetlani Štrbac, naučnom savjetniku IHTM-a, pod čijim rukovodstvom su urađena elektrohemijska mjerenja. Hvala dr Miodragu Mitriću, na učešću u XRD merenjima, kao i dr Bojanu Jokiću na učešću u radu na SEM mikroskopu. Igoru Peterki zahvaljujem na pomoći u održavanju i poboljšanju aparature za deponovanje.

Neizmjernu zahvalnost dugujem svojim roditeljima na strpljenju i razumijevanju tokom svih ovih godina. Bez njihove podrške ne bih uspjela da se izborim sa svim nedaćama i ova doktorska disertacija nikada ne bi „ugledala svjetlost dana“. Oni su moj nosalomljiv oslonac u životu, kao i nepresušan izvor energije i inspiracije.

SVOJSTVA NANOSTRUKTURNIH TANKIH SLOJEVA NIKLA DOBIJENIH METODOM DEPONOVANJA PRI MALIM UGLOVIMA

Rezime

Istraživanja nanostrukturnih tankih slojeva nikla su od velikog značaja zbog veoma dobrih fizičkih i hemijskih svojstava ovog metala. Nikl je materijal koji ima veliku primjenu u različitim oblastima nauke i tehnologije, zahvaljujući svojstvima kao što su visoka Curie-va temperatura, niska električna otpornost, dobra toplotna provodljivost, otpornost na koroziju, itd.

U okviru ovog rada, tanki slojevi nikla su dobijeni metodom deponovanja pri malim uglovima, na podlogu od stakla, primjenom elektronskog bombardovanja mete, u uslovima visokog vakuuma. Dobijeni tanki slojevi su se sastojali iz vertikalnih, kosih i cik-cak stubića. Mijenjanjem ugla pod kojim se podloga nalazi, u odnosu na fluks atoma nikla, deponovani su uzorci različite poroznosti. Deponovanje je vršeno pri dva različita ugla, u odnosu na normalu na površinu, i to 65° i 85° . Osnovni cilj ovih eksperimentalnih istraživanja je doprinos što boljem razumijevanju promjena svojstava tankih slojeva nikla koje nastaju pri različitim uslovima deponovanja. Proučavan je uticaj debljine, strukture i poroznosti slojeva nikla na hemijska, magnetna, optička, električna i elektrohemijska svojstva deponovanih uzoraka.

Strukturalna svojstva tankih slojeva nikla su analizirana skanirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), mikroskopijom u polju atomskih sila (AFM), kao i difrakcijom X-zraka (XRD). Skanirajuća elektronska mikroskopija je potvrdila oblik dobijenih struktura, a pomoću ove metode je određena i debljina deponovanih slojeva, kao i prečnik stubića. Utvrđeno je da, kako debljina deponovanih slojeva raste, tako raste i prečnik stubića. AFM metodom je analizirana saturaciona srednja površinska hrapavost dobijenih uzoraka, dok je metoda difrakcije X-zraka služila za identifikaciju prisutnih faza u njima. Pokazano je da tanki slojevi nikla rastu preferentno duž (111) pravca. Takođe, XRD metodom su određene veličine kristalita, kao i konstanta rešetke.

Određivanje sastava uzoraka i identifikacija hemijskih veza je vršena rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS). Analizom dobijenih rezultata je utvrđeno da je metalni nikel dominantna komponenta u deponovanim uzorcima. Pored nikla, nađeno je i prisustvo nečistoća, kao što su kiseonik i ugljenik, čak i u dubljim slojevima uzorka. Njihovo prisustvo se može povezati sa poroznom strukturom nanostrukturnih tankih slojeva nikla i činjenicom da su uzorci bili izloženi vazduhu prije analize.

Magnetna svojstva uzoraka su posmatrana mikroskopom koji je zasnovan na magnetno–optičkom Kerr-ovom efektu (MOKE). Kod svih uzoraka je uočena magnetna anizotropija u ravni, u pravcu jedne ose. Analizirajući dobijene rezultate je nađeno da hrapavost utiče na koercitivnost deponovanih uzoraka i to za uzorke manjih debljina, ali kako se debljina povećava, magnetna svojstva su uglavnom određena mehanizmom rasta samih stubića. Uočava se da se javlja anizotropija koercitivnosti, kada je mjerenje urađeno pri dva suprotna azimutalna ugla. Do pojave anizotropije dolazi zato što je pored komponente magnetizacije koja se nalazi u ravni, u uzorcima uočeno i prisustvo komponente koja je usmjerena van ravni uzorka, tj. prisustvo polarne komponente. Samim tim se tokom snimanja u longitudinalnom režimu rada (LMOKE) bilježi ukupan signal koji potiče i od longitudinalnog i od polarnog Kerr-ovog efekta. Izvršeno je razdvajanje signala (sabiranjem i oduzimanjem histerezisnih petlji) i analizirano je ponašanje LMOKE komponente magnetizacije u funkciji debljine deponovanih slojeva. Upoređujući vrijednosti za koercitivnost uzoraka sa istom strukturom, a koji su deponovani pri uglovima 65° i 85° , nađeno je da koercitivnost raste kako se povećava poroznost analiziranih uzoraka.

Spektroskopskom elipsometrijom su analizirana optička svojstva tankih slojeva nikla. Kod svih uzoraka je uočeno da se indeks prelamanja smanjuje, dok koeficijent ekstinkcije raste sa debljinom. Indeks prelamanja, na vrijednosti energije fotona od 1,96 eV (što odgovara talasnoj dužini od 633 nm), je iskorišćen za određivanje poroznosti deponovanih slojeva. Nađeno je da se, kod svih deponovanih struktura, poroznost povećava sa porastom debljine uzorka. Spektroskopskom elipsometrijom se određivala i optička otpornost dobijenih uzoraka. Nađeno je da optička otpornost zavisi, kako od prisustva nikl oksida u deponovanim slojevima, tako i od strukture samih slojeva (širina stubića, granica zrna, poroznost, itd.).

Metoda četiri tačke je služila za određivanje električne otpornosti uzoraka. Kod uzoraka koji se sastoje iz vertikalnih i kosih stubića, deponovanih pod uglovima od 65° i 85° , je nađeno da električna otpornost opada sa porastom debljine, što se može povezati sa boljom kristaličnošću sloja, manjom gustom defekata, kao i smanjenjem udjela granice zrna. U slučaju uzoraka koji se sastoje iz cik-cak struktura uočen je porast u električnoj otpornosti sa debljinom, što je posljedica veće poroznosti ovih slojeva, odnosno izraženim uticajem adsorbovanog kiseonika na granicama zrna. Treba napomenuti da su optička mjerenja pokazala da optička otpornost prati promjenu električne otpornosti.

Elektrohemijska svojstva tankih slojeva nikla su analizirana cikličnom voltametrijom. Proučavane su serije uzoraka, različitih struktura, koje su dobijene deponovanjem pod uglom od 65° . Pokazano je da je reakcija izdvajanja vodonika na tankim slojevima nikla koji se sastoje iz vertikalnih, kosih i cik-cak struktura više katalizovana u odnosu na polikristalni Ni. Razlog je veća elektrohemijски aktivna površina, odnosno formiranje više aktivnih centara za adsorpciju vodonika i zatim za njegovo izdvajanje.

Ključne riječi: nanostrukturni tanki filmovi, nikl, deponovanje pri malim uglovima, SEM, AFM, XRD, XPS, MOKE, spektroskopska elipsometrija, ciklična voltometrija

Naučna oblast: Fizika - materijali

Uža naučna oblast: Fizička hemija površina

UDK:

PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED NICKEL THIN FILMS OBTAINED BY GLANCING ANGLE DEPOSITION

Abstract

Research of nanostructured nickel thin films is of great importance because of very good physical and chemical properties of this material. Nickel is a material used in various fields of science and technology, due to its properties such as high Curie temperature, low electrical resistivity, good thermal conductivity, corrosion resistance, etc.

In this work, nickel thin films were deposited onto glass substrates by Glancing Angle Deposition technique. It was found that the deposited thin films consist of vertical, slanted and zig-zag columns. Changing the angle between surface normal and the nickel atom flux direction influences the samples' porosity. Deposition process was carried out at two different angles, 65° and 85° . The main goal of this experimental research was contribution to a better understanding of the changes that occur for different deposition conditions. The influence of thickness, thin film structure and porosity on chemical, magnetic, optical, electrical and electrochemical properties was studied.

Structural properties of nickel thin films were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and X-ray Diffraction (XRD). SEM analysis confirmed the shape of obtained structures and, by using this method, the thickness of the deposited layers as well as the diameter of the columns was determined. It was found that, the column diameter increases during the growth, so that the thicker samples have larger average column diameter. AFM technique was used for analysis of the surface roughness of the obtained samples, while XRD method was used to identify phases present in the deposited structures. It appears that the nickel thin films grow preferentially along the (111) direction. Additionally, XRD technique was used for determining the crystallite size and the lattice constant.

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analysis has been performed to determine elemental composition of the samples and to identify the chemical bonds. It was found that nickel is dominantly present in its metallic form in deposited nanostructured films. Besides nickel, evidence of organic impurities, such as oxygen and carbon, was also observed. The presence of impurities even in the deeper layers is due to the air exposure prior to the analysis and the porous thin film structure.

Magnetic properties of the nickel thin films were investigated by magneto-optical Kerr effect (MOKE) microscope. It was found that all Ni samples exhibit uniaxial magnetic anisotropy. It is well-known that roughness plays important role in modifying the magnetic properties of thin films. Analysis of the obtained results revealed that roughness affects the coercivity of the thin films with smaller thicknesses, but as the thickness increases, the magnetic properties are mainly determined by the mechanism of the column growth. Besides, it was noticed that the coercivity values, which are measured at two opposite azimuthal angles, are not the same. This result brought to the conclusion that in deposited thin films the magnetization is not entirely oriented in-plane due to the presence of the out-of-plane magnetization, i.e. the presence of a polar magnetization component. Consequently, both longitudinal and polar Kerr effects are recorded simultaneously. The separation of these two signals was performed by comparing the sum and the difference of the hysteresis loops measured at two different azimuthal angles. After the separation, the behavior of LMOKE component was analyzed, as a function of the sample thickness. By comparing the coercivity values of the samples with the same structure, which are deposited at different angles, it was found that the coercivity increases with the porosity of the analyzed samples.

Optical properties of the nanostructured nickel thin films were analyzed by the spectroscopic ellipsometry. It was found that, for all samples, increase of thickness causes the refractive index decreases and the increase of the extinction coefficient. The refractive indices of thin films and the bulk nickel, at the photon energy of 1.96 eV, which corresponds to the wavelength of 633 nm, were used to determine the porosity of the deposited thin films. It has been found that, for all deposited structures, the porosity increases with thickness. By this method, the optical resistivity was also obtained. It was found that the optical resistivity depends both on the presence of nickel oxide in the

deposited samples, as well as the structure of the layers (the diameter of the columns, the grain boundaries, porosity, etc.).

Four point probe method was used for measuring the electrical resistivity of the nickel samples. For layers consisting of vertical and slanted posts, deposited at the angles of 65° and 85° , it was found that the electrical resistivity decreases with the thickness. This could be related to better crystallinity of the thicker films, lower defect density, as well as to the reduced amount of grain boundaries. In the case of samples having zig-zag structures, increase of the electrical resistivity with thickness was observed, which is probably a consequence of their high porosity and the influence of adsorbed oxygen at the grain boundaries. By comparing with the results of optical measurements, it appears that both optical and electrical resistivities follow the same trend.

The electrochemical properties of nickel thin films were analyzed by cyclic voltammetry. The samples with different structures (vertical, slanted and zig-zag columns), obtained by depositing at the angle of 65° , were studied. It has been shown that the hydrogen evolution reaction on the nickel thin films was significantly catalyzed compared to Ni(poly). This was ascribed to the high electroactive surface area of porous nickel columns.

Keywords: nanostructured thin films, nickel, glancing angle deposition, SEM, AFM, XRD, XPS, MOKE, spectroscopic ellipsometry, cyclic voltammetry

Scientific field: Materials physics

Scientific discipline: Physical chemistry of surfaces

UDK:

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Metode deponovanja tankih slojeva	7
2.1 Fizičke metode deponovanja	8
2.2 Svojstva tankih slojeva	9
2.3 Nukleacija i rast tankog sloja	10
3. Deponovanje pri malim uglovima	15
3.1 Razvoj GLAD tehnike	15
3.2 Osnove GLAD metode	16
3.3 Dobijanje različitih struktura GLAD metodom	21
3.4 Primjena GLAD metode	23
4. Cilj rada	26
5. Eksperimentalne metode	28
5.1 Deponovanje tankih slojeva nikla	28
5.2 Metode analize uzoraka	31
5.2.1 Skanirajuća elektronska mikroskopija	31
5.2.2 Mikroskopija u polju atomskih sila	33
5.2.3 Difrakcija X-zraka	35
5.2.4 Rendgenska fotoelektronska spektroskopija	36
5.2.5 Mikroskopija zasnovana na magnetno-optičkom Kerr-ovom efektu	39
5.2.6 Spektroskopska elipsometrija	42
5.2.7 Metoda četiri tačke	44
5.2.8 Ciklična voltometrija	45
6. Rezultati i diskusija	48
6.1 Nanostrukturni tanki slojevi nikla sastavljeni iz vertikalnih stubića	49
6.1.1 Svojstva vertikalnih stubića nikla deponovanih pod uglom od 65°	49
6.1.1.1 Strukturna analiza	49
6.1.1.2 Hemijska analiza	54

6.1.1.3	Magnetna svojstva	56
6.1.1.4	Optička i električna svojstva	64
6.1.2	Svojstva vertikalnih stubića nikla deponovanih pod uglom od 85°	70
6.1.2.1	Strukturna analiza	70
6.1.2.2	Hemijska analiza	74
6.1.2.3	Magnetna svojstva	75
6.1.2.4	Optička i električna svojstva	81
6.2	Nanostrukturni tanki slojevi nikla sastavljeni iz kosih stubića	85
6.2.1	Svojstva kosih stubića nikla deponovanih pod uglom od 65°	85
6.2.1.1	Strukturna analiza	85
6.2.1.2	Hemijska analiza	88
6.2.1.3	Magnetna svojstva	90
6.2.1.4	Optička i električna svojstva	95
6.2.2	Svojstva kosih stubića nikla deponovanih pod uglom od 85°	98
6.2.2.1	Strukturna analiza	99
6.2.2.2	Hemijska analiza	102
6.2.2.3	Magnetna svojstva	104
6.2.2.4	Optička i električna svojstva	109
6.3	Nanostrukturni tanki slojevi nikla sastavljeni iz cik-cak struktura	113
6.3.1	Svojstva cik-cak struktura nikla deponovanih pod uglom od 65°	113
6.3.1.1	Strukturna analiza	113
6.3.1.2	Hemijska analiza	117
6.3.1.3	Magnetna svojstva	119
6.3.1.4	Optička i električna svojstva	123
6.3.2	Svojstva cik-cak struktura nikla deponovanih pod uglom od 85°	127
6.3.2.1	Strukturna analiza	127
6.3.2.2	Hemijska analiza	131
6.3.2.3	Magnetna svojstva	132
6.3.2.4	Optička i električna svojstva	137
6.4	Elektrohemijska analiza tankih slojeva nikla	141
7. Zaključak	145
Literatura	151

Prilog A	160
Biografija autora	165
Objavljeni naučni radovi	165

1. Uvod

Proces nukleacije i rasta tankih slojeva se proučava od sredine 20. vijeka. Jedna od važnijih oblasti tehnološkog razvoja je fokusirana na mogućnost dobijanja materijala na što je moguće manjoj skali. Istraživanja materijala na nano-skali, u cilju kontrolisanja njihovih svojstava, se fokusiraju na optimizaciji parametara i integraciji uređaja za njihovo dobijanje. Osim toga, pouzdanost dobijanja nanostrukturnih tankih slojeva vodi ka smanjenju troškova proizvodnje. Dobijene nanostrukture mogu biti jednodimenzionalne (1D), dvodimenzionalne (2D) i trodimenzionalne (3D). U 3D strukture se ubrajaju nano-tačke, kvantne tačke, klasteri, nanokristali, itd. 2D strukture predstavljaju nanocijevi, nanožice, itd., dok površine i tanki slojevi pripadaju 1D strukturama. Zahvaljujući činjenici da tanki slojevi posjeduju svojstva koja su različita od komadnog (*bulk*) materijala, fizika tankih slojeva se razvija u široku naučnu oblast sa nizom mogućih primjena.

Nikl je feromagnetni materijal koji pripada grupi prelaznih metala i ima široku primjenu u različitim oblastima nauke i tehnologije. Njegova magnetna svojstva, zajedno sa niskom električnom otpornošću [1], visokom Curie-ovom temperaturom [2], dobrom toplotnom provodljivošću [3], velikom otpornošću na koroziju [4], itd. čine ovaj materijal veoma značajnim u procesima hemijske obrade materijala i u elektronici. Takođe, nikl se koristi i kao materijal za pravljenje komponenti za baterije [5], kao

materijal za apsorpciju solarne toplotne energije [6], u obradi hrane [7], u proizvodnji sintetičkih vlakana [8], nanotehnologiji, elektrohemiji [9], kao i u mikroelektronskim uređajima [10], itd. U tabeli 1.1 su data neka važnija svojstva komadnog nikla.

Strukturna, magnetna, optička, električna, hemijska i elektrohemijska svojstva tankih slojeva nikla zavise od metode koja se koristi za njihovo dobijanje, kao i od parametara deponovanja i debljine dobijenih slojeva [13-15]. Postoje različite metode kojima se mogu dobiti tanki slojevi nikla, kao što su elektrodepozicija [16,17], termalno isparavanje [18,19], hemijska depozicija iz parne faze [20], magnetronsko rasprašivanje [21], deponovanje reaktivnim jonskim rasprašivanjem [22], kao i deponovanje jonskim rasprašivanjem [23,24], itd. Metoda koja se danas sve više koristi za dobijanje različitih nanostrukture nikla je deponovanje pri malim uglovima (*Glancing Angle Deposition, GLAD*). Tanki slojevi nikla dobijeni ovom metodom posjeduju jako dobra fizička i hemijska svojstva. Mogućnost kontrole i manipulisanja ovim svojstvima (kontrolisanjem oblika i poroznosti struktura) predstavlja jedan od važnijih izazova u nanotehnologiji.

Tabela 1.1. Svojstva komadnog nikla [1-3,11,12]

Svojstvo	Ni
Boja	srebrno-bijela
Struktura	površinski centrirana kubna
Gustina	8,90 g cm ⁻³
Temperatura topljenja	1453°C
Curie-va temperatura	355°C
Toplotna provodljivost	90,7 W m ⁻¹ K ⁻¹
Električna otpornost (na 20°C)	69,3 nΩ m ⁻¹

Feromagnetni tanki filmovi predstavljaju osnovne elemente višeslojnih struktura u koje se ubrajaju magnetni senzori bazirani na velikim magnetno-optičkim i sličnim efektima. Ovi uređaji se danas koriste za očitavanje podataka u tvrdim (*hard*) diskovima, u biosistemima i mikroelektro-mehaničkim uređajima. Zbog toga je proučavanje i kontrola magnetnih svojstava feromagnetnih slojeva veoma značajna. Poznato je da magnetizacija nikla potiče od polarizacije spina 3d elektrona, kao i da zavisi od lokalnog okruženja, odnosno od morfologije tankog sloja, strukture i sastava [25]. Zahvaljujući tome, tanki slojevi nikla su našli primjenu i u magnetnim uređajima

velike gustine [26], u tehnologiji zasnovanoj na ferrofluidima, za snimanje magnetnom rezonancom [27-29], itd.

Utvrđeno je da oblik nanostruktura uzorka određuje njegova optička svojstva i posmatranje ovih zavisnosti je veoma značajno za razvoj optičkih senzora i antirefleksionih prevlaka [30,31], optičkih rezonatora [32], dioda za emitovanje svjetlosti [33], Bragg-ovih reflektora [34,35], solarnih ćelija [36,37], itd. Pored ovih primjena, treba napomenuti da se tanki slojevi nikla koriste i za dobijanje superogledala i kao višeslojni monohromatori za neutronske optiku. Pokazalo se da kvaliteta tankih slojeva za neutronske optiku veoma zavisi od morfologije dobijenih tankih slojeva [38].

Urađeni su brojni eksperimenti i istraživanja na tankim slojevima nikla. Praćen je uticaj vrste podloge i temperature podloge, debljine deponovanih slojeva, itd. na strukturu i magnetna svojstva Ni filmova. U tekstu koji slijedi prikazano je nekoliko najzanimljivijih eksperimenata koje su sprovele različite grupe, a koje se bave ovom problematikom.

M. Hemmous i saradnici [39] su proučavali uticaj podloge i debljine na magnetna svojstva deponovanog sloja nikla. Kao podloge, u eksperimentu su koristili staklo, Si, Cu i Al_2O_3 . Uočili su da koercitivnost monotono raste sa debljinom, u slučaju podloga od stakla, Si i Cu. Nikl koji je deponovan na Cu podlogu karakteriše visoka remanentna magnetizacija, dok uzorak deponovan na podlogu od Si ima najnižu. Takođe, Ni deponovan na staklu, Si i Al_2O_3 pokazuje monotoni porast saturacionog polja, H_s , dok za sistem Ni/Cu, H_s ima konstantnu vrijednost za posmatrane debljine uzoraka. Uočeno je da ove razlike u vrijednosti H_s , u funkciji debljine i vrste podloge, mogu ukazivati na postojanje različitih anizotropija u dobijenim slojevima.

P. Kumar sa saradnicima [40] je ispitivao efekat debljine deponovanih slojeva, vrste i temperature podloge na strukturu i magnetna svojstva tankih slojeva nikla. Vidjeli su da, za filmove koji su deponovani na borosilikatnom staklu, veličina kristalita, koercitivnost i gustina energije magnetizacije prvo rastu, zatim dostižu maksimalne vrijednosti na nekoj određenoj debljini i nakon toga počinju da opadaju. Za slojeve debljine 50 nm koji su deponovani na staklu, MgO i silicijumu nije se uočilo uređenje dugog dometa. Pokazalo se da su slojevi magnetni i dokaz za to se ogleda u činjenici da i koercitivnost i energija magnetizacije nisu jednake nuli. Utvrđeno je da

veličina zrna u početku raste sa porastom temperature podloge, a nakon toga postaje konstantna. Takođe, slojevi ove debljine pokazuju odsustvo kristalnog uređenja na sobnoj temperaturi. Sa porastom temperature podloge slojevi postaju kristalni i dolazi do pojave preferentne (111) orijentacije. Ovaj prelaz ka kristalnom uređenju uzrokuje i pojavu maksimuma koercitivnosti (u prelaznom regionu) u funkciji debljine i temperature podloge. Sa druge strane, pokazano je da saturaciona magnetizacija kontinualno raste sa porastom temperature podloge. Autori su naveli da su uočena i neka zanimljiva svojstva nanočestica nikla, kao što je efekat samouređenja.

Magnetna svojstva tankih slojeva nikla koji se sastoje od kosih stubića analizirao je *T. Otiti* [41]. Kvalitativno, rezultati su se mogli objasniti prisustvom kosih stubića koji posjeduju anizotropiju oblika zbog prisustva spojenih strukturnih jedinica, koja utiče na demagnetizaciju magnetnog polja. U ravni uzorka, pravac ose lake magnetizacije leži normalno na upadnu ravan (za uzorke koji su deponovani pri malim upadnim uglom fluksa gasne faze). Osa lake magnetizacije, za velike upadne uglove fluksa isparavanog materijala, mijenja svoj pravac i postaje paralelna upadnoj ravni. Magnetna anizotropija ovih uzoraka se može objasniti posmatranjem njihove mikrostrukture. Dobijeni rezultati ukazuju na veoma veliku osjetljivost magnetnog ponašanja uzoraka od mikrostrukturne morfologije. Takođe, isti autor je sa svojim saradnicima [42] proučavao mikrostrukturu tankih slojeva nikla na staklu koji su dobijeni deponovanjem pri malim uglovima i rotiranjem podloge u toku depozicije. Na taj način su dobili vertikalne stubiće, cik-cak strukture i helikse. Metodom difrakcije X-zraka je utvrđeno da se difrakcione linije javljaju kod uzoraka koji se sastoje iz vertikalnih stubića i heliksa, ali ne i kod cik-cak struktura. Za helikse nikla je utvrđeno da posjeduju veći stepen kristaličnosti, u poređenju sa pravim stubićima. Na osnovu dobijenih rezultata su utvrdili da pomoću GLAD metode mogu da se dobijaju tanki filmovi nikla visoke kristaličnosti sa značajnom tačnošću.

Optička, magnetna i strukturna svojstva slojeva nikla, debljine nekoliko monoslojeva, deponovanih na Cu(110), su ispitivana od strane *M. Wahl*-a i saradnika [43]. Za tanje uzorke je nađeno da je magnetizacija usmjerena u ravni i da sa porastom debljine dolazi do reorijentacije spina i do mijenjanja pravca magnetizacije, koja je sada usmjerena van ravni. Pokazano je da se za deblje uzorke, između sloja Ni i Cu nalazi sloj kiseonika i da taj sloj utiče na pojavu promjene pravca magnetizacije, dok se

magnetizacija u ravni javlja kod uzorka deponovanog na čistoj Cu podlozi. Dobijeni rezultati kod uzoraka gdje se sloj kiseonika nalazi između Ni i Cu(110), zajedno sa velikim promjenama u koercitivnosti, ukazuju da dolazi do promjene strukture deponovanih slojeva.

F. Maghazeei sa saradnicima [44] je posmatrao uticaj uslova deponovanja i debljine na optička svojstva tankih slojeva nikla deponovanih u uslovima ultra-visokog vakuuma. Analiza optičkih konstanti ovih uzoraka je pokazala da je disperziona ponašanje osjetljivo na promjenu parametara deponovanja. Defekti u strukturi, koji utiču na stvaranje različitih granica zrna, kao i različiti procesi koji se odigravaju u toku samog rasta filma su posljedica različite kristalne orijentacije. Kvantitativno je pokazano da postoji veza između preferentne orijentacije, hrapavosti površine dobijenih polikristalnih Ni tankih slojeva i njihovih optičkih svojstava. Dok jedna preferentna orijentacija utiče na smanjenje apsorpcije uzoraka, pojava druge orijentacije je povećava. Veći intenziteti linija se mogu povezati i sa većom čistoćom samih uzoraka, što je i potvrđeno analizom rezidualnog gasa u komori tokom deponovanja [45].

Tanki filmovi nikla su, pod različitim uslovima, deponovani na podlogu od hroma metodom magnetronskog rasprašivanja od strane *J. Xu* i saradnika [14]. Oni su istraživali uticaj temperature deponovanja i odgrijevanja na mikrostrukturna i električna svojstva tankih slojeva nikla. Takođe, analizirana je i veza između mikrostrukture i otpornosti dobijenih uzoraka. Nađeno je da uzorci pokazuju polikristalnu mikrostrukturu. Visoka temperatura deponovanja ubrzava agregaciju kristalnih zrna, a odgrijevanje utiče na povećanje gustine filmova, dok rezultati električnih svojstava uzoraka ukazuju da su promjene u otpornosti povezane sa veličinom zrna i kristalnošću. Na osnovu analize dobijenih rezultata su zaključili da temperatura u toku deponovanja ima mnogo veći uticaj na otpornost dobijenih uzoraka od procesa odgrijevanja.

C. Nacereddine i saradnici [46] su deponovali tanke slojeve nikla, različitih debljina, na podlogu od stakla i Cu. Nađeno je da su dobijeni slojevi polikristalni sa (111) strukturom. Za sistem Ni/staklo slojevi posjeduju veliku gustinu zrna. Kako se povećava debljina slojeva, povećava se i veličina zrna i oni postaju izduženi. Sa druge strane, za sistem Ni/Cu, slojevi imaju manju gustinu koja raste sa povećanjem debljine sloja. Uočeno je da sistem Ni/Cu ima veću hrapavost u odnosu na sistem Ni/staklo.

Ponašanje električne otpornosti za sistem Ni/staklo ukazuje da, u posmatranom opsegu debljina, difuzija na granicama zrna predstavlja glavni doprinos promjeni otpornosti. Svi uzorci posjeduju osu lake magnetizacije u ravni i veće vrijednosti koercitivnog polja koje mogu da se povežu sa većom veličinom zrna. Takođe, pokazano je, za oba sistema, da se saturaciono polje povećava sa povećanjem debljine, s tim što je porast saturacije mnogo izraženiji kod sistema Ni/Cu.

D.S. Hall i saradnici [47] su proučavali elektrohemijska svojstva Ni pomoću ciklične voltametrije. Našli su da se opadanje aktivnosti reakcije izdvajanja vodonika (*Hydrogen Evolution Reaction, HER*) metalne Ni katode može povezati sa prodiranjem vodonika u materijal elektrode. Dodatak vodonika u elektrodu mijenja elektronsku strukturu na površini elektroda/rastvor i samim tim utiče na HER aktivnost. Da bi se izbjegla pojava promjenljive anodne struje na katodi, eksperimenti se moraju izvoditi na poliranoj Ni elektrodi. Posmatrao se uticaj oksidacije na svojstva katode. Uočeno je da je snimanje cikličnom voltametrijom na metalnoj Ni elektrodi, u baznom rastvoru, teško reprodukovati u zadovoljavajućem stepenu, čak i ako se rastvori mijenjaju, a elektrode poliraju prije svakog eksperimenta. Da bi se izbjeglo nagomilavanje vodonika u elektrodi i pojava grešaka pri mjerenju potrebno je redovno obnavljati elektrodu (sječenje i poliranje) da bi se uklonilo što više materijala elektrode koji je bio izložen uticaju elektrolita i koji je učestvovao u eksperimentu. Konačno, elektrode se mogu periodično mijenjati, da bi se dobili što kvalitetniji podaci istraživanja.

2. Metode deponovanja tankih slojeva

Izbor metode za deponovanje tankih slojeva zavisi od vrste materijala koji se deponuje, od svojstava tankog sloja koja se žele postići, kao i od fizičko-hemijskih svojstava pojedinih komponenti, njihove međusobne interakcije u tankom sloju i mogućnosti reakcije sa podlogom. Tanak sloj se može dobiti u amorfnom, polikristalnom ili monokristalnom obliku, a svojstva deponovanog materijala se mogu kontrolisano mijenjati. Metode nanošenja tankih slojeva se mogu podijeliti na fizičke, hemijske i fizičko-hemijske.

Fizičke metode deponovanja se razlikuju po tome što koriste različite fizičke procese za prevođenje materijala u parnu fazu. Za ove metode deponovanja je karakteristično da se proces odvija u nekoliko koraka:

- dovođenjem energije, materijal se prevodi u parno stanje
- prenos materijala u vakuumu od izvora do podloge
- kondenzovanje materijala na podlozi [48].

Hemijske metode deponovanja obuhvataju primjenu određenih hemijskih reakcija, na osnovu kojih se dobija tanak sloj nekog materijala. Jedan od načina dobijanja materijala u vidu tankog sloja je izdvajanje iz rastvora putem elektro-hemijske reakcije deponovanja na metalnim ili nemetalnim materijalima. Drugi način je deponovanje neorganskih tankih slojeva iz gasne faze, što predstavlja materijalnu

sintezu metodom u kojoj učesnici parne faze prave reakciju i formiraju čvrst sloj na nekoj podlozi [49].

U fizičko-hemijske metode spadaju metode reaktivnog napanjanja i reaktivnog rasprašivanja, kao i metoda deponovanja potpomognuta jonskim snopom. Kod ovih metoda, deponovanje se vrši fizičkim metodama u prisustvu reaktivnog gasa. Reakcije se odvijaju između čestica pare i reaktivnog gasa, u komori, i na taj način, na podlozi, dolazi do formiranja tankog sloja određenog hemijskog sastava [50].

2.1 Fizičke metode deponovanja

Za deponovanje tankih slojeva fizičkim metodama neophodan je nizak radni pritisak u komori, da bi atomi i molekuli isparenog materijala, nesmetano, sa minimalnim gubitkom energije, stigli do podloge. Za što bolji rezultat je veoma važna čistoća materijala za deponovanje, čistoća svih dijelova komore, kao i sam vakuum, zbog toga što se nečistoće ugrađuju u tanak sloj i tako utiču na kvalitet njegovih svojstava [51]. Najznačajnije fizičke metode deponovanja tankih slojeva su katodno rasprašivanje i vakuumsko napanjanje. Glavna razlika između ove dvije fizičke metode deponovanja je u energiji čestica materijala koji se deponuje. Ta energija je reda veličine nekoliko desetih dijelova eV za vakuumsko napanjanje, dok se u slučaju katodnog rasprašivanja kreće u opsegu od nekoliko eV pa sve do nekoliko desetina eV. Zbog toga je metodom katodnog rasprašivanja postignuta bolja pokretljivost čestica materijala koji se deponuje, a samim tim i njihova uređenost, kao i adhezija deponovanog sloja za podlogu [48].

Metoda vakuuskog napanjanja predstavlja isparavanje materijala zagrijavanjem i njegovo nanošenje na pogodno postavljenu podlogu. Izvoru se dovodi određena količina energije koja je potrebna da se materijal zagrije do temperature isparavanja. Do isparavanja materijala može doći elektrootpornim zagrijavanjem, trenutnim isparavanjem, zagrijavanjem pomoću RF izvora, lasera, elektronskog topa, itd. Čestice isparenog materijala se radijalno šire u vakuumskoj komori i one koje ne dožive sudar sa zaostalim molekulima gasa stižu do podloge, koja se nalazi na nižoj

temperaturi od temperature kondenzacije materijala. Brzina deponovanja, koja se najčešće kod vakuumske naparavanja izražava preko brzine promjene debljine sloja, zavisi od relativnog položaja izvora u odnosu na podlogu (udaljenost, ugao, itd.), kao i od geometrije samog izvora [52].

Rasprašivanje je proces izbacivanja atoma i jona sa površine materijala, koji se deponuje, bombardovanjem energijskim česticama. Materijal koji se rasprašuje se koristi kao katoda za pozitivne jone inertnog gasa (argon ili ksenon). Pozitivni joni gasa se ubrzavaju do energije od nekoliko keV i usmjeravaju na katodu. Joni pri sudaru sa površinom mete predaju dio ili ukupnu energiju atomima mete. Ako je površinski atom u sudaru dobio manje energije nego što je potrebno da savlada sile veze, onda će doći samo do njegovog pomjeranja unutar materijala mete, što dovodi do deformacije površine. Znači da je za izbacivanje atoma sa površine mete potrebna neka minimalna energija koja se, za različite materijale, nalazi u intervalu od 5 eV do 25 eV. Izbačeni atomi sa katode se, prelazeći srednji slobodni put, kondenzuju na izabranoj podlozi [53]. Na taj način se formira tanak sloj. Broj izbačenih čestica mete po jednom upadnom jonu se naziva koeficijent rasprašivanja i za različite materijale se nalazi u intervalu od 10^{-5} do 10^3 atoma/jonu [48].

2.2 Svojstva tankih slojeva

Tanki slojevi se najčešće definišu u odnosu na ispitivano svojstvo, koje se posmatra u funkciji debljine deponovanog materijala. Pri tome se kao donja granica debljine definiše količina deponovanog materijala koja homogeno prekriva podlogu, dok je gornja granica promjenljiva. Može se reći da se deponovani materijal ponaša kao tanak sloj ako se ispitivano svojstvo (optičko, električno, magnetno ili katalitičko) mijenja u funkciji debljine sloja. Pri tome, ispitivano svojstvo može da opada ili da raste sa debljinom. Na svojstva tankog sloja utiče metoda deponovanja, uslovi deponovanja, kao i podloga na kojoj dolazi do nastanka sloja. Osnovna svojstva tankih slojeva su:

- strukturalna svojstva (homogenost sloja, kristalichnost, veličina kristalnih zrna, koncentracija defekata, sastav sloja i poroznost)

- električna svojstva (provodnost, otpornost i temperaturni koeficijent otpora)
- mehanička svojstva (mikrotvrdoća, adhezija sloj/podloga i unutrašnja naprezanja u sloju)
- optička svojstva (refleksija, apsorpcija i propuštanje svjetlosne energije)
- magnetna svojstva
- katalitička svojstva [54].

Navedena svojstva tankih slojeva zavise od nukleacije i procesa rasta sloja na podlozi.

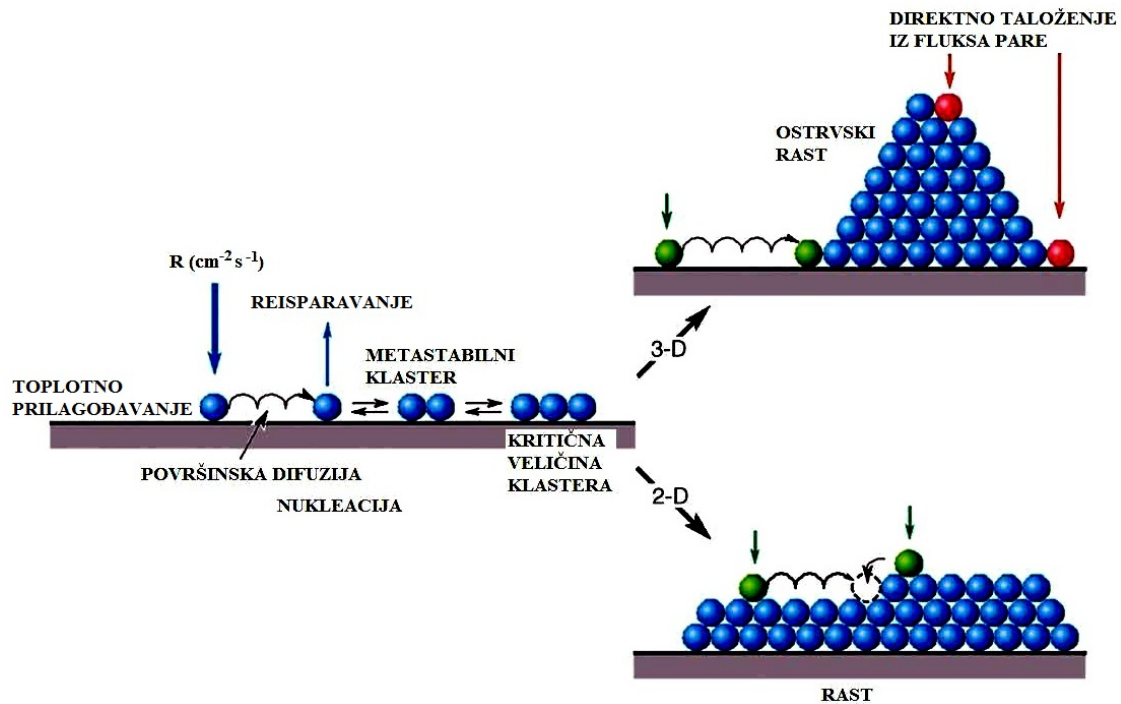
2.3 Nukleacija i rast tankog sloja

Nukleacija i rast tankog sloja zavise kako od materijala koji se deponuje i materijala podloge, tako i od uslova deponovanja, kao što su: način isparavanja, temperatura izvora za isparavanje, energija deponovanih čestica, zatim pritisak i sastav zaostalih gasova u vakuumskoj komori, brzina deponovanja i temperatura podloge. Pored toga, priprema površine podloge, njena hrapavost, struktura, čistoća i defekti u kristalnoj strukturi utiču na nukleaciju, a samim tim i na rast tankog sloja. Dakle, karakteristike tankih slojeva su određene njihovim početkom rasta, odnosno nukleacijom.

Proces nukleacije i rasta tankog sloja se sastoji iz interakcije čestica sa odgovarajućom podlogom (adhezija) i iz uzajamne interakcije deponovanih čestica (kohezija) [55]. Proces nukleacije zavisi od osnovnih površinskih procesa: adsorpcije, desorpcije i površinske difuzije [56].

U početnoj fazi rasta tankog sloja, procesi na površini podloge se mogu opisati modelom prikazanim na slici 2.1. Iz izvora za deponovanje, pojedinačni atomi stižu na površinu sa brzinom deponovanja R i adsorbuju se na njoj. Adsorbovani atomi (adatom), pošto posjeduju određenu kinetičku energiju, kreću se po površini sa koeficijentom difuzije D , pri čemu je energija potrebna za njihovo kretanje E_d . Za vrijeme difuzije po podlozi dolazi do međusobnih sudara između adatoms. U zavisnosti od energije veze između adatoms, E_b , oni se mogu spajati u manje klastere (dvodimenzionalne, 2D, ili trodimenzionalne, 3D). Takođe, adatom se mogu vezivati i

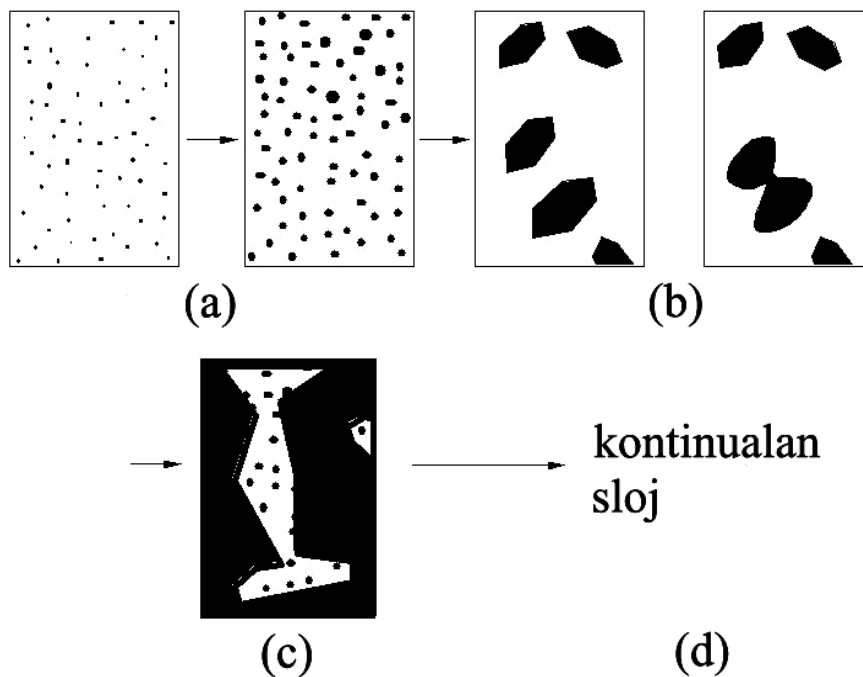
za mjesta defekata na površini (šupljine, stepenice, granice zrna, itd.). Manji 2D ili 3D klasteri mogu da se kreću, međusobno sudaraju i spajaju u veće. Nakon dostizanja određene veličine, veći klasteri postaju nepokretni. Pri visokim temperaturama podloge, adatomu na površini ostaju samo kratko vrijeme, a zatim dolazi do njihovog ponovnog isparavanja (reisparavanja). Vrijeme života na površini je određeno energijom adsorpcije, E_a i temperaturom podloge [48].



Slika 2.1. Šematski prikaz procesa koji vode ka nukleaciji; 3D i 2D rast sloja [57]

Na slici 2.2 su prikazane četiri osnovne faze nukleacije i rasta tankog sloja. U toku procesa deponovanja broj adatoms stalno raste. Kako broj adatoms raste tako nastaju veće grupe nukleusa i nakon određenog vremena nukleus može postati veći ili se može raspasti. Veličina nukleusa pri kojoj je rast više vjerovatan od raspada se naziva kritičnom veličinom nukleusa. Svi nukleusi koji su veći od kritičnog se mogu smatrati stabilnim. Formiranje stabilnih nukleusa predstavlja prvu fazu rasta (slika 2.2a). Sa daljim deponovanjem, broj stabilnih nukleusa na površini raste i zatim dolazi do njihovog spajanja u veće nukleuse i do formiranja ostrvske strukture. Transformaciju nukleusa u ostrvske nakupine deponovanog materijala nazivamo drugom fazom rasta tankih slojeva (slika 2.2b). Sa porastom ostrva deponovanog materijala dolazi do

njihovog spajanja i građenja kanalske strukture, što čini treću fazu rasta tankog sloja (slika 2.2c). Daljim deponovanjem nove količine materijala dolazi do popunjavanja kanala i potpune prekrivenosti površine podloge, tj. do formiranja kontinualne strukture. Popunjavanje pukotina u kanalskoj strukturi predstavlja četvrtu fazu rasta tankog sloja (slika 2.2d). Kada sloj postane kontinualan, daljim deponovanjem materijala dolazi do povećanja debljine sloja [50].



Slika 2.2. Osnovne faze nukleacije i rasta tankog sloja: (a) formiranje i rast nukleusa, (b) ostrvska struktura, (c) kanalska struktura i (d) kontinualan sloj [55]

Na proces nukleacije i rasta tankog sloja utiče i temperatura podloge. Sa povećanjem temperature podloge, vrijednost koeficijenta površinske difuzije se povećava. Postoji nekoliko karakterističnih temperatura i to su: temperatura kritične kondenzacije, temperatura prelaza i temperatura kompletne kondenzacije. Temperatura kritične kondenzacije je temperatura iznad koje se materijal ne deponuje na podlozi. Ispod ove vrijednosti temperature postoji deponovanje, ali veliki broj atoma isparava sa podloge, atomi su najpokretljiviji, a veličina kritičnih nukleusa je najveća. Opadanjem temperature sve veći broj atoma ostaje na podlozi. Temperatura prelaza je temperatura iznad i ispod koje je veći, odnosno manji broj atoma u kritičnom nukleusu. Daljim opadanjem temperature se dolazi do temperature kompletne kondenzacije ispod

koje nema isparavanja adatomska sa podloge. Na tim temperaturama skoro svako mjesto na podlozi predstavlja centar nukleacije. Odatle se može zaključiti da temperatura podloge uslovljava broj centara nukleacije [55].

Parametar koji takođe utiče na proces nukleacije i rasta tankog sloja je brzina deponovanja. Pogodno izabrana brzina deponovanja obezbjeđuje „u pravo vrijeme“ dolazak novih adatomska koji su potrebni za formiranje određene strukture. Odatle slijedi da promjena brzine deponovanja uslovljava različitu nukleaciju [55].

Treba imati na umu da pri velikim brzinama deponovanja ili pri niskim temperaturama deponovanja, takvim da je $R \gg N_s D_s$ (gdje je R brzina deponovanja, N_s predstavlja gustinu mjesta na površini podloge, a D_s površinsku difuziju adatomska), sloj je amorfan. Ovo se dešava jer adatomski nemaju dovoljno vremena da difunduju ka niskoenergijskim mjestima prije nego što ih prekriju naknadno deponovani adatomski [57].

Poznata su tri osnovna mehanizma rasta tankih slojeva [48]:

- slojeviti rast (*Frank–Merwe* mehanizam) koji nastaje kada je interakcija između atoma deponovanog materijala i podloge mnogo veća nego interakcija između samih atoma podloge i atoma materijala koji se deponuje; svaki sljedeći sloj raste kada je rast prethodnog sloja završen
- kombinovani rast (*Stranski–Krastanov* mehanizam) za koji je karakteristično da se formira jedan ili nekoliko kompletnih monoslojeva, nakon čega počinju da rastu 3D klasteri na vrhu prvog monosloja
- ostrvski rast (*Volmer–Weber* mehanizam) započinje u slučaju kada je energija interakcije između atoma deponovanog materijala veća nego između atoma materijala koji se deponuje i podloge; težnja ka stvaranju trodimenzionalnih kristala u ovom slučaju je toliko jaka da ne dolazi do formiranja monoslojeva.

Koji od ovih procesa će biti dominantan zavisi od relativne jačine interakcija između atoma i površine, od interakcija među susjednim adatomima na površini, temperature podloge i brzine deponovanja, kao i od energije upadnog snopa atoma [58].

Na osnovu teorijskih i eksperimentalnih rezultata, model nukleacije i rasta tankog sloja se može opisati na sljedeći način. Nukleacija tankog sloja počinje na mjestima defekata na površini podloge. Kada se adatom ili manji klaster veže za

defektno mjesto, on postaje nepokretan. Za njega se, zatim, vežu drugi adatom. Takođe, slobodni, pokretni adatom mogu međusobno da se sudaraju i pri tome formiraju dimere, trimere, itd. Oni nisu vezani za površinu, već i dalje difunduju po njoj, sa mnogo manjom brzinom. Kada ovako nastali klasteri dostignu određenu veličinu, postaju nepokretni [56]. Proces deponovanja predstavlja neravnotežan sistem i nakon završetka deponovanja dolazi do relaksacije sistema. Vrijeme relaksacije može da se kreće u opsegu od 10^{-9} s, za adatom, pa do nekoliko sati ili dana, za velike klaster [59].

Treba napomenuti da je veoma mali broj površina homogen u hemijskom i fizičkom smislu. Nehomogenosti u površini podloge vode ka razlikama u nukleaciji, rastu tankog sloja i njegovim svojstvima. Priprema uzorka će, u cilju dobijanja veće i homogenije površine, usloviti i veću homogenost samog tankog sloja. Morfologija podloge, hemija površine i fizička svojstva imaju uticaja na rast sloja, a samim tim i na njegova ostala svojstva [60].

3. Deponovanje pri malim uglovima

Deponovanje pri malim uglovima (*Glancing Angle Deposition, GLAD*) je fizička metoda deponovanja tankih slojeva u kojoj upadni fluks, koji se sastoji od atoma i molekula gasne faze, stiže na podlogu pod oštrim uglom formirajući stubičaste nanostrukture. Sa razvojem GLAD tehnike postalo je moguće kontrolisati stubičastu strukturu rotacijom podloge i/ili promjenom upadnog ugla tokom deponovanja. Mijenjanjem ova dva parametra mijenjala se i poroznost dobijenih tankih slojeva [61].

3.1 Razvoj GLAD tehnike

Naučnici su 1886. godine primijetili promjene u svojstvima metalnih tankih slojeva koje su nastale kada je ugao pod kojim upadni fluks stiže na površinu podloge bio različit od 90° [62-64]. Uočilo se da su ovi metalni slojevi anizotropni i da se vrijednosti otpora mijenjaju u odnosu na pravac mjerenja duž površine sloja. Pretpostavljalo se da je morfologija tankog sloja odgovorna za nastanak ove pojave, ali osnovni mehanizam nije objašnjen sve do 1950. godine, kada su *H. Konig* i *G. Helwig* [65] prvi uveli pojam zaklanjanja jednih struktura u odnosu na druge. Naime, pri malim

uglovima, kada sloj počinje da raste, nukleusi zaklanjaju podlogu iza sebe od upadnog fluksa pare. Ovo zaklanjanje izaziva rast stubića nanometarskih dimenzija koji su nagnuti ka pravcu upadnog fluksa pare. Anizotropna svojstva se na taj način ogledaju u anizotropiji samog sloja. 1959. godine *N.O. Young* i *J. Kowal* su otišli jedan korak dalje u ispitivanju ovih anizotropija, tako što su rotirali podlogu u toku deponovanja da bi dobili simetrično raspoređene kristalite, koji mogu da rotiraju polarizovanu svjetlost [66]. Sedam godina kasnije, *J.M. Nieuwenhuizen* i *H.B. Haanstra* [67] su koristili elektronsku mikroskopiju da bi potvrdili postojanje stubićastih mikrostruktura. Pored stubića dobijenih kada podloga miruje, dobili su i cik-cak strukture i to rotacijom podloge između perioda deponovanja, što uzrokuje dobijanje kosih stubića koji su suprotno usmjereni.

Kako je raslo interesovanje za depozicijom tankih slojeva, naročito za teorijom koja je vezana za njihov rast i njihova optička svojstva [68-70], izvanredna kontrola u GLAD tehnici je postignuta od strane *K. Robbie*-a i saradnika [71-73]. Pokazalo se da deponovanja pri većim uglovima (80° i više) dovode do veće razdvojenosti nanostubića i pažnja se usmjerava na oblikovanje nanostrukture pomoću kontrolisanog rasta. Rast nanostrukture se kontroliše računarom, preko koračnih (*step*) motora koji pokreću podlogu sa uzorkom. Dalji razvoj ove tehnike je vodio ka poboljšanju raznolikosti i reproduktivnosti slojeva dobijenih GLAD metodom [74,75]. Različite primjene tankih slojeva dobijenih ovom tehnikom uključuju kapacitivne gasne senzore, mehaničke rezonatore, katalitičke strukture, magnetno skladištenje podataka, a broj primjena je u stalnom porastu [61].

3.2 Osnove GLAD metode

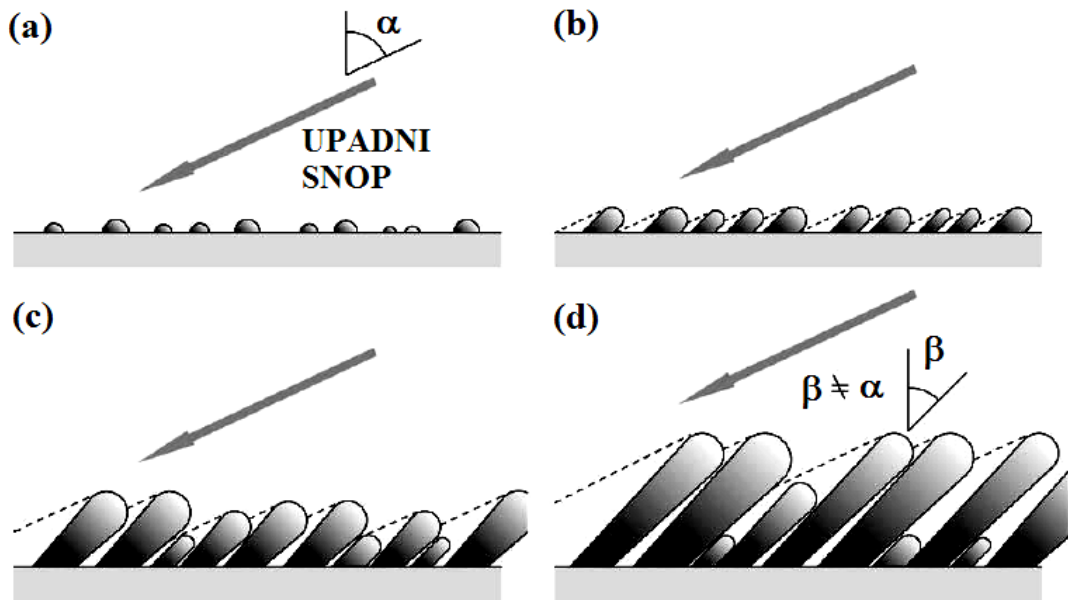
Stohastička priroda nukleacije i rasta ostrva ne dovodi samo do proizvoljnog rasporeda struktura već i do njihove različite veličine. Dalji rast stubića je uslovljen deponovanjem novih količina materijala i kako stubići rastu tako se povećava i zaklonjenost jednih struktura u odnosu na druge. Povremeno, manji stubići postaju zaklonjeni većim i nisu u stanju dalje da rastu, odnosno postaju nedostupni upadnom

fluksu pare. Zaklonjene strukture prestaju da rastu, dok veće strukture nastavljaju da rastu na račun zaklonjenog susjeda. Stubići pokazuju slične oblike, ali različite veličine, i na taj način mijenjaju lokalnu zaklonjenost. Mikrostrukture u tankom sloju se razvijaju kontinualno tokom rasta, oblikujući se na osnovu indukovano zaklanjanja i kompetitivnog rasta. Ovakav način formiranja struktura u deponovanom tankom sloju je svojstven svim mikrostrukturama dobijenim GLAD metodom. Kako se debljina sloja povećava, tako dolazi do smanjenja broja stubića koji nisu zaklonjeni od upadnog fluksa pare i, sa porastom vremena deponovanja, srednja veličina stubića postepeno raste. Ova zapažanja su potvrđena mjerenjem rastojanja između stubića i njihove gustine [61].

Kod GLAD metode je značajno da fluks gasne faze u toku deponovanja bude usmjeren tako da dolazi do stvaranja zaklonjenosti jednih struktura u odnosu na druge. U slučaju da postoji širenje fluksa, zaklonjenost će biti slabo definisana. Postoje dva osnovna načina usmjeravanja fluksa gasne faze: (1) velika udaljenost između izvora i podloge i (2) fizička prepreka koja vrši odvajanje neusmjerenog snopa pare. Da bi se dobile strukture visokog kvaliteta, srednji slobodni put atoma treba da bude veći od udaljenosti izvor-podloga, što se jednostavno postiže poboljšanjem vakuuma u sistemu [61].

GLAD metodu karakteriše ugao α koji predstavlja ugao pod kojim upadni snop fluksa gasne faze dolazi na podlogu u toku deponovanja (slika 3.1a) pri čemu se na površini podloge formiraju nukleusi. Ovo predstavlja početnu fazu rasta filma i prikazana je na slici 3.1a. Sa nastavkom procesa deponovanja, nukleusi rastu u stubiće (slika 3.1b) pri čemu dolazi do zaklanjanja jednih struktura u odnosu na druge. Na taj način rast manjih stubića se usporava (slika 3.1c), da bi se nakon određenog vremena potpuno zaustavio. Ovaj proces je prikazan na slici 3.1d, zajedno sa uglom nagiba stubića, β . Vidi se da je ugao nagiba stubića različit od ugla upadnog fluksa gasne faze. Kako stubići rastu, više upadnog fluksa gasne faze će se deponovati na njima, što vodi ka razvoju izolovanih struktura. Treba napomenuti da su samo vrhovi stubića sposobni da rastu i razvijaju se u pravcu izvora pare [61]. Morfologija stubića se kontinualno mijenja tokom deponovanja i sami vrhovi stubića doprinose efektu zaklanjanja i difuziji adatomska po njihovoj površini. Efekat zaklonjenosti jednih struktura u odnosu na druge se može predstaviti i kao efekat samouređenja dobijenih nanostrukture. Upadni fluks gasne faze je onemogućen da se direktno kondenzuje na mjestima koja su zaklonjena

formiranim stubićima i materijal do tih dijelova može doći samo difuzijom atoma. Zaklanjanje je zato veoma važan efekat kada je površinska pokretljivost ograničena na difuzioni transport i tada postaje nemoguće popunjavanje zaklonjenih regiona. Kako formirane strukture nastavljaju da rastu, efekat zaklanjanja se povećava i vodi ka

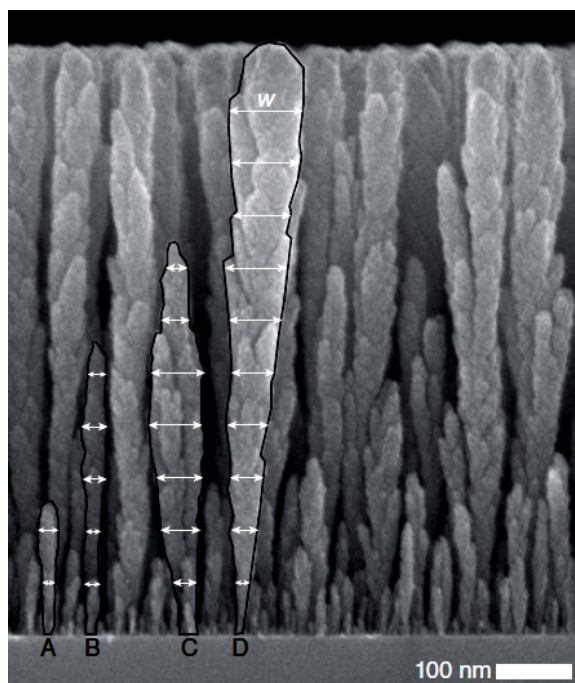


Slika 3.1. Šematski prikaz rasta sloja: (a) dolazak upadnog fluksa gasne faze pod uglom α , (b) rast nukleusa, (c) razvoj stubića i (d) rast stubića pod određenim uglom koji se razlikuje od ugla upadnog snopa [61]

stvaranju stubičaste strukture i povećanju površinske hrapavosti [76]. Razvoju hrapavosti površine stubića doprinosi upadni fluks gasne faze koji se kondenzuje na vrhovima stubića. Ova vrsta hrapavosti predstavlja važan faktor za brzinu širenja stubića tokom rasta. Kada hrapavost vrha stubića postane dovoljno velika i na taj način izazove nestabilnost pri rastu, dolazi do dijeljenja stubića na više podstrukture koje postaje značajnije sa porastom debljine deponovanog sloja. Da bi se dobile dobro definisane strukture i zaklonjeni regioni potrebno je da upadni fluks gasne faze bude usmjeren, jer bi se, u suprotnom, atomi i molekuli iz gasne faze deponovali u zaklonjenim regionima [61].

U zavisnosti od toga da li je podloga fiksirana ili rotira nekom određenom brzinom, dobijene stubičaste strukture mogu imati oblik kosih i vertikalnih stubića [73,77], heliksa [78] ili cik-cak [79] struktura, kao i njihovih kombinacija. Strukture

dobijene GLAD metodom pokazuju određeni stepen strukturne nehomogenosti koja je povezana sa nestabilnim lokalnim efektom zaklanjanja. Iako je nestabilnost uočena u mnogim GLAD strukturama, najviše je istraživano širenje vertikalnih stubića, gdje se širina stubića kontinualno povećava sa porastom debljine deponovanog sloja (slika 3.2). Sa slike se vidi da, iako se širenje javlja kod svakog stubića, brzina širenja se razlikuje. Stubić B se relativno sporo širi tokom deponovanja, dok stubić C pokazuje veoma brzo širenje sve do trenutka prestanka rasta. Veoma je važno odrediti srednju vrijednost širenja na velikom broju stubića da bi se obezbijedila pouzdanost u kvalitativnoj i kvantitativnoj karakterizaciji. Na slici se, takođe, uočavaju i manji stubići koji prestaju



Slika 3.2. Širenje vertikalnih stubića tokom rasta [61]

da rastu tokom početnog stupnja rasta sloja (A). Međutim, prestanak rasta može da se desi i kasnije tokom procesa deponovanja (C), što ukazuje na činjenicu da se mijenja lokalni efekat zaklanjanja. Na početku deponovanja je teško predvidjeti koji stubići će prestati da rastu. Tako npr. stubić C pokazuje efekat brzog širenja tokom rasta i na početku postaje dominantna struktura, ali vremenom postaje zaklonjena i ubrzo prestaje da raste [61].

Pomoću mikroskopa visoke rezolucije je određeno da svaki pojedinačni stubić nije homogena struktura. Deponovani tanak sloj se sastoji iz velikog broja osnovnih

strukturnih jedinica koje se mogu podijeliti u tri grupe: makrostubići, mikrostubići i nanostubići. Najveće strukture su makrostubići koje su vidljive pomoću skanirajućeg elektronskog mikroskopa. Mikroskopi visoke rezolucije su pokazali da se svaki makrostubić sastoji od mikrostubića koji su čvrsto vezani zajedno, ali i razdvojeni intersticijalnom mrežom šupljina. Daljom analizom je određeno da se mikrostubići sastoje iz nanostubića. Tokom rasta, prelaz između nano/mikro i makrostrukture se javlja kao funkcija debljine deponovanog sloja. Veoma tanki filmovi (≈ 15 nm) se sastoje iz nanostubića čija je veličina 1 – 3 nm i sa porastom debljine sloja nanostubići se povezuju i stvaraju veće, mikrostubičaste strukture. Ovaj proces spajanja stubića se ponavlja kako debljina sloja raste [61].

Rast stubića zavisi od zaklonjenosti između njih, temperature, brzine deponovanja i vakuuma tokom kojeg se vrši deponovanje, tipa podloge i njene pripreme. Za primjene, gdje je neophodno imati precizno određen ugao nagiba stubića, ova pravila moraju biti ispunjena za bilo koji sistem.

Jedan od ranih pokušaja opisivanja eksperimentalnih podataka (*J.M. Nieuwenhuizen* i *H.B. Haanstra* [67]) je izvršen uvođenjem tangentnog pravila: $t\alpha = 2 \cdot t\beta$. Zatim su *I. Hodgkinson* i saradnici [80] uopštili ovu jednačinu, dodavajući joj parametre koji se mogu koristiti za opisivanje razlika u materijalima koji su deponovani pod različitim uglovima. Međutim, pošto su uglovi deponovanja postajali veoma mali, gornja jednačina nije uspijevala da opiše eksperimentalne podatke i zbog toga su *R.N. Tait* i saradnici u upotrebu uveli sljedeću jednačinu [70]:

$$\beta = \alpha - \arcsin\left(\frac{1 - \cos \alpha}{2}\right). \quad (3.1)$$

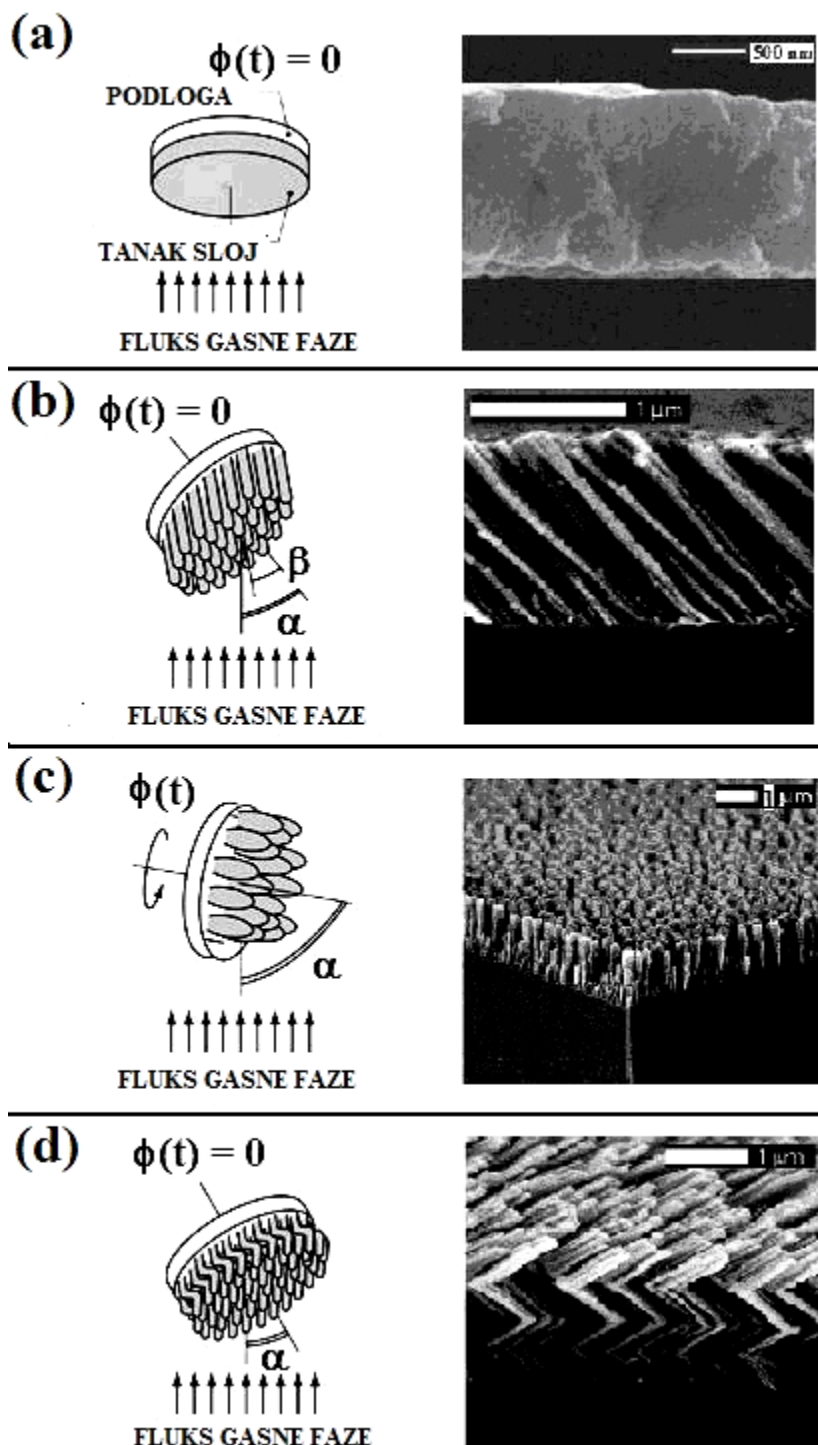
U zavisnosti od vrijednosti ugla α dobijaju se tanki slojevi sa različitom poroznošću i različitim nagibom stubičastih struktura. Ugao deponovanja ima veliki uticaj na mikrostrukturu i na fizička svojstva deponovanog sloja i samim tim predstavlja jedan od najvažnijih kontrolisanih parametara u GLAD metodi. Mijenjanje ugla α utiče na mikrostrukture na više načina. Prvo, α kontroliše veličinu efekta zaklanjanja, kao i šupljina koje se formiraju u sloju i na taj način, sa povećanjem ugla deponovanja, povećava se i poroznost deponovanog materijala. Drugo, efekat zaklanjanja, zajedno sa

velikim vrijednostima ugla α vode ka stvaranju izolovanih struktura. Treće, pošto je rast stubića usmjeren u pravcu upadnog fluksa gasne faze, mijenjanjem ugla deponovanja se mijenja i orijentacija dobijenih struktura [61].

3.3 Dobijanje različitih struktura GLAD metodom

GLAD metodom se mogu dobiti različite strukture, čiji oblik zavisi od orijentacije podloge, koja je opisana pomoću dva ugla (α, ϕ). Ugao deponovanja, α , definiše upadni ugao fluksa gasne faze, dok ugao rotacije podloge, ϕ , predstavlja položaj podloge u odnosu na početni položaj. GLAD geometrije za različite vrste deponovanja, kao i osnovne GLAD strukture su prikazane na slici 3.3. Kada je normala na podlogu, koja ne rotira, usmjerena kao i linija koja povezuje centar podloge i izvor fluksa gasne faze, tada je $\alpha = 0$ (slika 3.3a). Na taj način nastaje kontinualan sloj, odnosno sloj koji nema stubičastu strukturu. Kosi stubići (slika 3.3b) nastaju kada podloga ne rotira i kada se nalazi pod uglom α u odnosu na normalu na podlogu. Tako će rast sloja biti nagnut u pravcu dolazećih atoma. Razlog za ovakav način rasta leži u činjenici da se atomi vezuju za stubiće sa one strane koja je izložena izvoru pare. Kada podloga rotira konstantnom brzinom u toku deponovanja nastaju vertikalni stubići. U kontroli morfologije vertikalnih stubića veoma važan parametar predstavlja brzina rotacije [82]. Kao što se vidi na slici 3.3c, vertikalni stubići mogu da pokažu širenje tokom rasta. Jedna od struktura koja se može dobiti ovom metodom je cik-cak. Cik-cak oblici nastaju deponovanjem serija kosih stubića. Podloga se nalazi pod uglom (α, ϕ) da bi se dobio jedan krak strukture, što je praćeno deponovanjem novog kraka pri uglu podloge ($\alpha, \phi + \pi$). Ova sekvenca je ponavljana četiri puta za sloj koji je prikazan na slici 3.3d. Dakle, u osnovi, na ovaj način se dobijaju kosi stubići koji su, jedni u odnosu na druge, deponovani u suprotnim pravcima i to tako da se početak jednog stubića nalazi na kraju prethodnog. Kružne spirale (heliksi) spadaju u istu kategoriju, ali sa rotacijom od $\pi/2$, u diskretnim intervalima. Da bi se dobile strukture koje su prikazane na slici 3.3 neophodno je da podloga može da zauzme bilo koju orijentaciju između (0,0) i

($\pi/2, \approx \infty$). Ovo se može postići korišćenjem dva koračna motora, koji služe za pomjeranje podloge, jedan se koristi za rotaciju, a drugi za mijenjanje ugla.



Slika 3.3. Šematski prikaz GLAD geometrije i osnovne GLAD strukture (a) deponovanje pri normalnom uglu fluksa gasne faze, (b), (c), (d) deponovanje pri malim uglovima, pri konstantnom i promjenljivoj uglu bez ili sa rotacijom podloge [61,81]

Za dobijanje struktura visokog kvaliteta GLAD metodom, potrebno je dobro poznavanje brzine deponovanja za različite vrste materijala. Kalibracija brzine deponovanja se može izvršiti serijom deponovanja pri različitim uglovima. Dobijeni podaci se mogu podešavati pomoću jednačina koje su opisali *D.J. Poxson* i saradnici [83]. Temperatura podloge takođe utiče na brzinu deponovanja i kao rezultat toga, kako temperatura raste sa vremenom, mogu se posmatrati različite brzine deponovanja za različite slojeve višeslojnih struktura. Konačno, i nagib stubića može da varira u višeslojnim strukturama, kako su to objasnili *K.D. Harris* i saradnici [84]. Ovakve promjene dovode do promjena u brzini deponovanja, što se mora korigovati za dobijanje struktura visokog kvaliteta.

3.4 Primjena GLAD metode

Tanki slojevi dobijeni pomoću GLAD metode su našli primjenu u mnogim zanimljivim oblastima nauke i tehnologije. Glavna primjena tankih slojeva je optička, a mogu se razlikovati pasivne i aktivne optičke primjene. U pasivne se ubrajaju optičke prevlake i ftonski kristali, dok u aktivne primjene spadaju uređaji zasnovani na tečnim kristalima i luminiscentni uređaji. Mnoge druge primjene, uključujući i senzore koji mogu biti optički, električni i mehanički, mehaničke uređaje, katalizu i energijske primjene, se oslanjaju na dobro razvijene površine tankih slojeva [61].

Mnogi istraživači su dobijali GLAD optičke prevlake koje su bazirane na kontrolisanom indeksu prelamanja, mijenjanjem ugla α tokom procesa deponovanja. Pošto se mogu deponovati različiti materijali, dobijaju se i slojevi različitog indeksa prelamanja, a samim tim ova metoda obezbjeđuje karakteristično podešavanje struktura [61].

Pošto su slojevi dobijeni GLAD metodom porozni, moguće je da dođe do prodiranja u sloj nekih optički interesantnih materijala, kao što su nematični tečni kristali [85,86]. Ova vrsta tečnih kristala je električno kontrolisana i koristi se za stvaranje promjenljivih GLAD uređaja [87] u kojima se heliksne strukture deponuju na površini elektrode, dok se drugi sloj elektrode nalazi na vrhu. Kao rezultat se dobija

ćelija koja je ispunjena tečnim kristalima. Kod neuređenog stanja tečni kristali leže u pravcu heliksnih struktura i dolazi do povećavanja selektivnosti polarizacije filtera. Kako se sistem uređuje tako se selektivnost smanjuje [88,89].

GLAD metodom se, takođe, mogu dobijati strukture od luminiscentnih materijala, samim tim i emiteri polarizovane svjetlosti. U zavisnosti od strukture, nađeno je da ova vrsta filtera emituje različite vrste polarizovane svjetlosti. Tako na primjer, kosi stubići emituju linearno polarizovanu svjetlost sa vektorom električnog polja usmjerenim u pravcu nagiba stubića, dok heliksne strukture emituju cirkularno polarizovanu svjetlost koja je usmjerena suprotno od pravca prostiranja ovih struktura [90,91].

Nanostrukturni materijali sa dobro razvijenom površinom su od značaja u katalizi. Pošto se GLAD metodom mogu dobiti materijali sa velikom površinom, postoje interesantni primjeri katalizatora koji su dobijeni ovom metodom. Platina je široko korišćen katalizator i tanki slojevi platine, dobijeni GLAD-om, su proučavani zbog različitih primjena, npr. za elektrokatalitičku redukciju kiseonika u gorivnim ćelijama [92,93].

Magnetni GLAD filmovi posjeduju anizotropna svojstva i velike vrijednosti koercitivnosti, što je značajno za tehnologiju skladištenja podataka. Da bi se postigla efikasnija gustina skladištenja, dobijeni deponovani filmovi moraju biti tanki, sa što manjom veličinom zrna [94,95].

Danas postoji sve veći naučni, komercijalni i socijalni interes za razvoj čiste i pristupačnije tehnologije za dobijanje energije. Primjene u ovoj oblasti su fokusirane na tri glavne prednosti GLAD metode: razvijena površina, mikro i nanostrukturna kontrola i fleksibilnost materijala. Međutim, potrebno je proučavanja fokusirati na optimizaciju parametara i integraciju uređaja. Solarne ćelije predstavljaju obećavajući i dosta proučavan izvor čiste energije u budućnosti. Veoma čest pristup istraživanju solarnih ćelija predstavlja mogućnost korišćenja velikih površina elektroda, u cilju poboljšanja efikasnosti sakupljanja energije. Gorivne ćelije predstavljaju još jedan izvor energije, međutim i dalje je potrebno dosta rada da bi se razvili potrebni uređaji [61].

GLAD je fleksibilna tehnika za dobijanje različitih nanostruktura, koja se zasniva na preciznom pomjeranju podloge tokom deponovanja. Fleksibilnost GLAD procesa je dovela do nastajanja niza zanimljivih svojstava i očekuje se veoma brz

napredak na ovom polju u bliskoj budućnosti. Filmovi dobijeni GLAD metodom se odlikuju velikom tvrdoćom, tako da, za dalju izmjenu struktura, treba koristiti neke druge metode, kao što su žarenje, nagrivanje i oksidacija. Za dobijanje struktura što boljeg kvaliteta, mnoge od ovih tehnika se mogu koristiti paralelno. Iako je GLAD metoda doživjela impresivan razvoj u proteklih 15 godina, empirijske studije su i dalje mnogo ispred teorijskih. Međutim, faktori koji kontrolišu rast stubičaste strukture još uvijek nisu dovoljno objašnjeni. Uprkos tome, zahvaljujući razvoju eksperimentalne tehnike mogu se očekivati mnoge nove, zanimljive primjene ove metode.

4. Cilj rada

- Cilj ovog rada je bio dobijanje nanostrukturnih tankih slojeva koji će pokazivati dobra fizička i hemijska svojstva kontrolisanjem oblika i poroznosti struktura, s obzirom da su porozni materijali sa dobro razvijenom površinom našli široku primjenu u različitim oblastima nauke i tehnologije.
- Jedina fizička metoda koja se koristi za dobijanje poroznih nanostrukturnih tankih slojeva je GLAD. U cilju dobijanja poroznih slojeva prvobitna mašina za deponovanje u uslovima visokog vakuuma je modifikovana i prilagođena deponovanju pri malim uglovima. Na taj način omogućen je razvoj potpuno nove oblasti istraživanja u Laboratoriji za atomsku fiziku, Instituta za nuklearne nauke Vinča.
- Zahvaljujući dobroj kombinaciji fizičkih i hemijskih svojstava, kao pogodan materijal za deponovanje i istraživanje je izabran nikl, koji pokazuje interesantna svojstva u zavisnosti od debljine i vrste strukture. Pored toga, pregledom dostupne literature nađeno je jako malo podataka za nanostrukturne tanke slojeve nikla koji su dobijeni GLAD metodom.
- U ovom radu ispitivan je uticaj debljine, ugla deponovanja i vrste dobijenih struktura na hemijska, magnetna, optička, električna i elektrohemijska svojstva tankih slojeva nikla. Cilj ispitivanja je bio doprinos što boljem razumijevanju

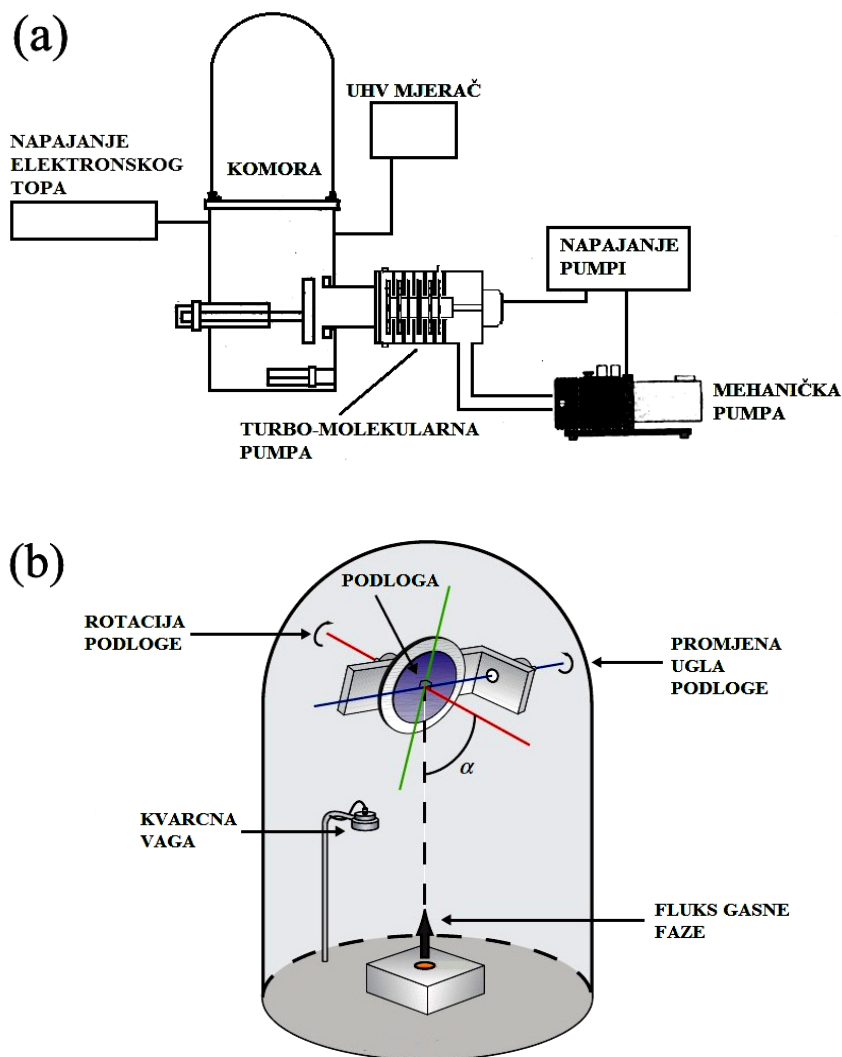
promjena koje nastaju pri različitim uslovima deponovanja, a u cilju poboljšanja i kontrolisanja svojstava nanostrukturnih tankih slojeva nikla.

- Tanki slojevi nikla su deponovani GLAD metodom na podlogu od mikroskopskog stakla pod uglom od 65° i 85° . U zavisnosti od položaja podloge, dobijani su uzorci nikla koji su imali različitu strukturu (vertikalni, kosi i cik-cak stubići).

5. Eksperimentalne metode

5.1 Deponovanje tankih slojeva nikla

Uređaj koji je korišćen u ovom radu, za deponovanje nanostrukturnih tankih slojeva nikla pri malim uglovima (GLAD), je napravljen u Laboratoriji za atomsku fiziku Instituta za nuklearne nauke Vinča od prvobitnog uređaja za deponovanje pri visokom vakuumu. Šema sistema za GLAD metodu je prikazana na slici 5.1a. Uređaj se sastoji iz: vakuumske komore sa mehanizmom za rotaciju i promjenu ugla podloge sa uzorkom (pomoću dva koračna motora) i sistema za isparavanje materijala (slika 5.1b), zatim od napajanja elektronskog topa, kao i dijela sa pumpama koji služi za postizanje radnog vakuuma u sistemu. Vakuumski sistem se sastoji iz mehaničke i turbo-molekularne pumpe. Mehanička pumpa služi za postizanje grubog vakuuma (10^5 Pa – 10^2 Pa). Na pumpi se nalazi fleksibilno crijevo koje služi za smanjenje vibracija tokom ispušavanja. Turbo-molekularna pumpa je visokovakuumska pumpa i kada je postignut dovoljan vakuum (pomoću mehaničke pumpe), ona može dalje da ispumpava komoru (10^{-1} Pa – 10^{-5} Pa). Vakuumska komora je izrađena od nerđajućeg čelika i završava se staklenim zvonom na gornjem dijelu komore. Na vakuumskoj komori se nalaze izvodi i prateći elementi koji se koriste u toku izvođenja različitih eksperimenata.



Slika 5.1. Šematski prikaz: (a) uređaja za deponovanje i (b) sistema za isparavanje materijala

Ti izvodi su:

- dva strujna uvodnika za elektronski top, odnosno za zagrijavanje vlakna koje na taj način emituje elektrone
- rotacioni uvodnici za koračne motore; prvi koračni motor se koristi za kontinualnu rotaciju uzoraka ili za rotaciju uzoraka u zadatim koracima, dok drugi služi za promjenu ugla uzoraka (od 0° do 90°)
- mehanički ventil za otvaranje komore prema turbo-molekularnoj pumpi
- ventil za upuštanje vazduha u komoru
- ventil za upuštanje gasa za jonski izvor
- uvodnik za kvarcnu vagu sa sistemom za hlađenje

- uvodnik za vodu koja služi za hlađenje tigla sa materijalom
- mjerač za mjerenje grubog vakuuma
- jonizacioni mjerač koji služi za mjerenje visokog vakuuma.

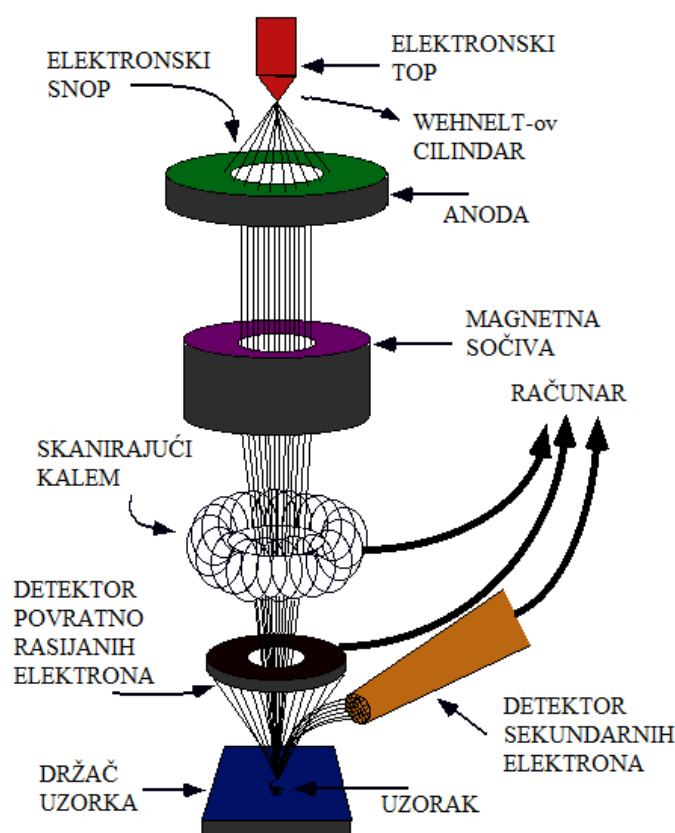
Isparavanje materijala se ostvaruje elektronskim bombardovanjem. Elektroni se emituju sa zagrijanog vlakna, ubrzavaju električnim poljem i magnetima se usmjeravaju na središnji dio tigla u kome se nalazi materijal za naparavanje. Izvori za naparavanje su najčešće napravljeni od oksida i metala sa visokom temperaturom topljenja i to su najčešće žice W, Mo, Ta, različitog oblika, debljine 0,45 mm. Materijal se nalazi u tigli koji se hladi vodom, da bi se spriječilo isparavanje materijala tigla. U procesu sudara, kinetička energija elektrona se pretvara u toplotnu i na taj način se mogu dostići temperature koje prelaze 3000°C. Vijek trajanja vlakna je ograničen mogućim reakcijama sa parama materijala i rasprašivanjem usljed sudara sa energijskim jonima. Zbog toga je neophodno elektronski top konstruisati tako da se vlakno može zamijeniti. Otvor elektronskog topa je ograničen sa dva zaštitnika, da bi se elektroni fokusirali na materijal za naparavanje. Materijal počinje da isparava, dolazi do podloge na kojoj se kondenzuje, formirajući tako tanak sloj. Da bi se povećao srednji slobodni put atoma, proces deponovanja se odigrava u uslovima visokog vakuuma. Kvarcna vaga je služila za praćenje debljine slojeva u toku samog procesa deponovanja. Kod kvarcne vage, jedna strana kristala kvarca je okrenuta ka izvoru deponovanja i kako materijal isparava tako se i deponuje na njemu. Pošto ovaj sistem funkcioniše kao oscilator, posmatra se promjena frekvencije oscilovanja kristala. Drugim riječima, kako se materijal deponuje na kristalu, frekvencija oscilovanja se smanjuje.

Tanki slojevi nikla, čistoće 99,98 %, su deponovani pomoću GLAD tehnike, isparavanjem nikla na podlogu od mikroskopskog stakla. Podloge su prije deponovanja očišćene u rastvoru etanola u ultrazvučnoj kadi, zatim isprane sa 18,2 MΩ dejonizovanom vodom, da bi se na kraju očistile ozonom (NovaScan PSD – UVT). Podloge su postavljene na 20 cm od mete nikla tako da ugao između normale na podlogu i fluksa atoma nikla bude 65 i 85 stepeni. Apertura, koja je služila za usmjeravanje fluksa atoma nikla, se nalazila na 5 cm od mete nikla. Osnovni pritisak u sistemu je bio $4 \cdot 10^{-5}$ Pa, dok je emisiona struja u toku deponovanja imala konstantnu vrijednost koja je iznosila ≈ 140 mA. Materijal za naparavanje se nalazio u tigli od alumine (Al_2O_3), dok se kao izvor snopa elektrona koristila žica od toriranog volframa.

5.2 Metode analize uzoraka

5.2.1 Skanirajuća elektronska mikroskopija

Skanirajući elektronski mikroskop (*Scanning Electron Microscope, SEM*) se koristi za dobijanje informacija o topografiji i strukturi uzoraka. Uprošćena šema ovog uređaja prikazana je na slici 5.2. Skanirajuća elektronska mikroskopija je tehnika koja za analizu uzoraka koristi snop elektrona. Elektronski top predstavlja izvor elektronskog snopa i smješten je na vrhu kolone (elektronska sočiva) gdje se stvaraju slobodni elektroni. Formiranje elektronskog snopa je moguće na dva načina [96]. Jedan način je termalnom emisijom, kada se kroz vlakno, koje je obično tanka žica W, LaBr₆ ili CeBr₆, propušta struja, usljed čega dolazi do njegovog zagrijavanja i emisije elektrona. Drugi



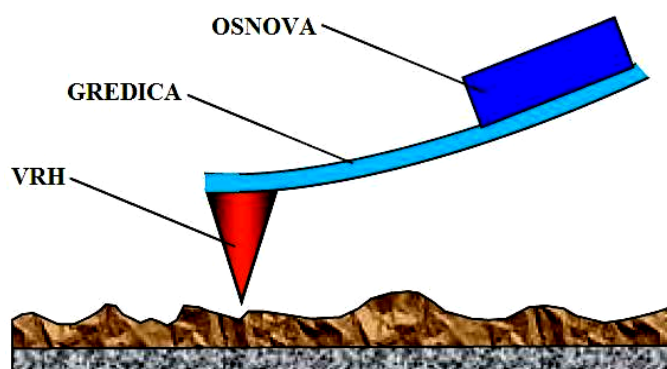
Slika 5.2. Šematski prikaz osnovnih komponenti SEM-a [96]

način je da primjenom jakog električnog polja, reda 10^9 V/m (tzv. *Field Emission Gun*, *FEG*), dolazi do emisije elektrona sa vlakna [97]. Pošto je snop elektrona koji se dobija FEG izvorom oko 1000 puta manji od onog u standardnom SEM uređaju sa termalnim elektronskim topom, kvalitet dobijene slike će biti značajno poboljšan [98]. Ove vrste snopova se još nazivaju i hladni izvori elektrona, pošto se elektroni ne moraju zagrijavati da bi bili emitovani. Wehnelt-ov cilindar predstavlja još jedan važan dio elektronskog topa, koji okružuje vlakno. Na jednom dijelu cilindra se nalazi apertura ($d < 1$ mm) kroz koju prolazi snop elektrona. Funkcija Wehnelt-ovog cilindra je da kontroliše i reguliše emisiju struju elektronskog topa. Emitovani elektroni se zatim ubrzavaju ka anodi naponom čije se vrijednosti kreću u opsegu od 200 V do 30 kV. Anoda se nalazi na pozitivnijem potencijalu u odnosu na vlakno. Ubrzani elektroni se kroz kružni otvor anode usmjeravaju u kolonu mikroskopa i sistemom elektromagnetnih sočiva fokusiraju na površinu uzorka. Tako fokusiran elektronski snop se pomjera (skanjuje) po površini uzorka pomoću kalemova. Kada elektronski snop, poznatiji kao primarni, stiže na uzorak dolazi do različitih interakcija. Nakon sudara primarnih elektrona sa površinom uzorka neki elektroni bivaju povratno rasijani, pobuđuju se sekundarni elektroni i emituje se karakteristično X-zračenje. Za dobijanje slike u skanirajućoj elektronskoj mikroskopiji od interesa su sekundarni elektroni. Ova vrsta elektrona je rezultat neelastičnih sudara upadnih elektrona sa elektronima uzorka. Oni se uglavnom karakterišu energijom manjom od 50 eV [96] i to je najčešće korišćena detektovana vrsta čestica. Kao sočiva u elektronskoj mikroskopiji se koriste elektromagnetna [98], jer su elektroni naelektrisane čestice i mogu dobro da se fokusiraju električnim ili magnetnim poljem [99,100].

Za morfološku analizu tankih slojeva nikla korišćen je FESEM (Mira XMU Tescan, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu). Posmatran je poprečni presjek uzoraka u cilju određivanja strukture i debljine deponovanih slojeva i prečnika stubića, kao i za određivanje ugla nagiba stubića. Ubrzavajući napon između katode i anode je iznosio 20 kV. Prije analize, uzorci su preparavani legurom Au-Pd. To je neophodan postupak za pripremu pošto podloga od stakla predstavlja izolator, a Au-Pd legura je provodan materijal za SEM snimanje, pogodna zbog velike sekundarne elektronske emisije.

5.2.2 Mikroskopija u polju atomskih sila

Mikroskop u polju atomskih sila (*Atomic Force Microscope, AFM*) se koristi za dobijanje informacija o površini uzorka. Mjerenje se vrši pomoću specijalne sonde koja se sastoji iz elastične gredice (*cantilever*) sa oštrim vrhom (*tip*) na kraju (slika 5.3). Mjerenjem savijanja gredice je moguće procijeniti silu uzajamnog dejstva vrh–površina [101]. Ova sila ima dvije komponente i to jednu koja je normalna na površinu uzorka i drugu koja leži u ravni uzorka. Sila između vrha i uzorka je privlačna za velike udaljenosti, odnosno odbojna za male. Mjerenje sila između atoma i molekula nam



Slika 5.3. Osnovni elementi AFM sonde [101]

može pružiti podatke o njihovim strukturama i prirodi njihovih interakcija [102]. Postoji više načina za kvantitativno mjerenje sile. Mogu se mjeriti savijanja gredice, normalno na površinu uzorka i paralelno sa njom. Princip rada AFM-a se zasniva na direktnoj interakciji vrha sa površinom materijala. Mjerenje intenziteta međumolekulskih sila na površini uzorka se vrši u velikom broju tačaka. Na taj način se dobija informacija o morfološkom izgledu analizirane površine. AFM nudi mogućnost snimanja sa visokom rezolucijom i to uzoraka u tečnom i ambijentalnom okruženju. Rezolucija zavisi od radijusa vrha i u x-y ravni može biti u opsegu od 0,1 nm do 1 nm, dok se po z-osi postiže atomska rezolucija od 0,01 nm [103].

Metode koje se koriste za dobijanje slike uzoraka AFM-om (bilo topografske ili u vezi sa lokalnim svojstvima uzorka) su: kontaktni, tapkajući, dobijanje fazne slike (*Phase Imaging, PI*), kao i režim rada koji koristi kontrolisanu promjenljivu silu (*Force*

Modulation, FM). U kontaktnom režimu vrh je u direktnom kontaktu sa površinom i sila, koja djeluje između atoma vrha i uzorka, je uravnotežena elastičnom silom koja nastaje savijanjem gredice. Gredice koje se koriste u kontaktnom režimu imaju relativno malu krutost, što omogućava visoku osjetljivost i na taj način se može izbjeći nepoželjan uticaj vrha na uzorak [102]. U praksi se veoma često koristi tapkajući režim rada, u kojem su oscilacije gredice pobuđene u blizini rezonantne frekvencije (na oko 5% manje od maksimalne, zbog povećanja osjetljivosti metode), sa amplitudom od 10 nm do 100 nm. Gredica prilazi površini tako da u donjem dijelu oscilacija vrh dolazi u kontakt sa površinom uzorka, tj. gredica periodično dodiruje površinu [104]. Tokom skeniranja, snimaju se promjene amplitude i faze oscilacija gredice. Režim rada pomoću kojeg se dobija fazna slika (PI) se zasniva na kašnjenju osnovnog signala kada gredica AFM-a slobodno osciluje, u odnosu na oscilovanje kada postoji interakcija sa površinom uzorka [105]. Oscilovanje gredice se ne ogleda samo u amplitudi, već i u faznom pomjeraju, čija se promjena direktno dovodi u vezu sa površinskim svojstvima uzorka. Fazna i amplitudna razlika predstavljaju mjeru energijskih gubitaka prilikom interakcije vrha sa površinom uzorka [103]. Distribucija faznog pomjeraja tokom procesa snimanja površine uzorka odražava raspodjelu karakteristika materijala uzorka. Za materijale koji su heterogeni po svojim mehaničkim svojstvima, ovo predstavlja veoma pogodnu metodu za analizu površine uzorka [106]. Tokom postupka snimanja režimom koji koristi kontrolisanu promjenljivu silu (FM) oscilovanje AFM gredice je povezano sa tvrdoćom materijala, tj. zavisi od viskoelastičnog odgovora uzorka, odnosno od prigušenja oscilacija pri interakciji vrha i površine uzorka [107]. Kada je materijal tvrd, prigušenje oscilacija je manje (oblast sa većim koeficijentom viskoznosti), odnosno, kada je ispitivani materijal mek prigušenje oscilacija je veće (oblast sa manjim koeficijentom viskoznosti) [103]. FM režim rada je našao široku primjenu u analizi polimera, biomaterijala ili mekih materijala na tvrdoj podlozi, poluprovodnika, a naročito u istraživanjima kompozitnih materijala.

Topografija deponovanih uzoraka nikla se analizirala pomoću AFM-a (Veeco Instruments, Inc., Laboratorija za atomsku fiziku, INN Vinča, Beograd). Snimanja su vršena u tapkajućem režimu rada, na sobnoj temperaturi. Korišćen je komercijalni vrh (Veeco RFESP) sa dužinom gredice od 225 μm . Na osnovu topografskih snimaka su određivani veličina zrna, kao i srednja površinska hrapavost uzoraka. Za obradu

dobijenih AFM rezultata je korišćen programski paket Veeco Nanoscope 5.31r1.

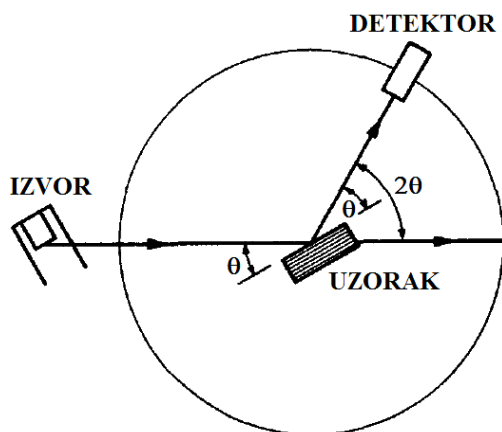
5.2.3 Difrakcija X-zraka

Metoda difrakcije X-zraka (*X-ray diffraction, XRD*) se koristi za analizu fine strukture materijala, na osnovu difrakcione slike karakteristične za svaku kristalnu supstancu [108]. Iz širine, oblika i položaja difrakcionih maksimuma moguće je dobiti informacije o strukturnim svojstvima materijala kao što su prisustvo kristalnih faza, veličina zrna, preferentna orijentacija, prisustvo defekata u uzorku, itd. Kristalografske informacije se dobijaju difrakcijom X-zraka koji imaju strogo definisanu talasnu dužinu. X-zraci predstavljaju elektromagnetno zračenje visokih energija i malih talasnih dužina (obično između 0,5 Å i 2,5 Å), što ih čini izuzetno korisnim za određivanje međuatomskih rastojanja u kristalnim materijalima koji su reda nekoliko angstrema [109].

Kako se kristalna struktura čvrstih uzoraka odlikuje pravilnim rasporedom atoma u kristalnoj rešetki, *W. L. Bragg* je pretpostavio da svaki sloj atoma u kristalnoj rešetki predstavlja neku vrstu reflektujuće površine za X-zrake [109]. Kada snop X-zraka, talasne dužine λ pada na kristal pod uglom θ (ugao između upadnog snopa i određene kristalne ravni koja se posmatra), dolazi do refleksije sa same površine kristala, i sa svake kristalne ravni ispod površine [108,109]. Ovaj dodatno pređeni put X-zraka zavisi od rastojanja između površine i susjedne kristalne ravni atoma, d i od ugla pod kojim je zrak ušao u kristal, θ [109]. Do pojave difrakcionog maksimuma dolazi u slučaju konstruktivne interferencije, odnosno kada su X-zraci koji su odbijeni sa atoma u fazi i kada dolazi do pojačanja njihovog intenziteta [108]. Tada je njihova putna razlika jednaka cjelobrojnom umnošku talasnih dužina zračenja. Na ovaj način se dolazi do jednačine koja predstavlja Bragg-ov zakon: $n\lambda = 2d\sin\theta$, gdje je n cijeli broj, θ je upadni ugao X-zraka u odnosu na atomsku ravan i d predstavlja međuravansko rastojanje. Mijenjajući upadni ugao X-zraka u odnosu na kristal ili talasnu dužinu, λ , mjeri 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 [109].

Šematski prikaz uređaja za XRD analizu prikazan je na slici 5.4. Uređaj se sastoji od izvora X-zraka, sistema za njegovo usmjeravanje na uzorak i detektora.



Slika 5.4. Šematski prikaz uređaja za XRD analizu [108]

X-zračenje nastaje u rendgenskim cijevima kao posljedica interakcije brzih elektrona sa metalnom metom. Snop X-zraka iz izvora se usmjerava na uzorak, X-zranci se difraktuju sa atoma uzorka i odlaze u detektor koji se postavlja u željeni položaj i mjeri intenzitet difraktovanih zraka. Uzorak je postavljen tako da reflektujuće ravni sa upadnim snopom zaklapaju ugao θ , dok je detektor postavljen na odgovarajući ugao 2θ . Mjerenje intenziteta difraktovanog snopa se ponavlja za različite uglove θ . 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, itd. [108,109].

Struktura tankih slojeva nikla u ovoj tezi je analizirana pomoću XRD-a (Philips PW1050, Laboratorija za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije, INN Vinča, Beograd). Kao upadno zračenje je korišćena K_{α} linija bakra, talasne dužine $\lambda = 0,15418$ nm. Uzorci su snimani u opsegu 2θ od 35° do 55° , što je opseg pojavljivanja difrakcionih maksimuma nikla. Dobijeni podaci položaja i intenziteta difrakcionih maksimuma su analizirani upoređivanjem sa bazom podataka.

5.2.4 Rendgenska fotoelektronska spektroskopija

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) predstavlja spektroskopsku metodu pomoću koje se određuje sastav, empirijska

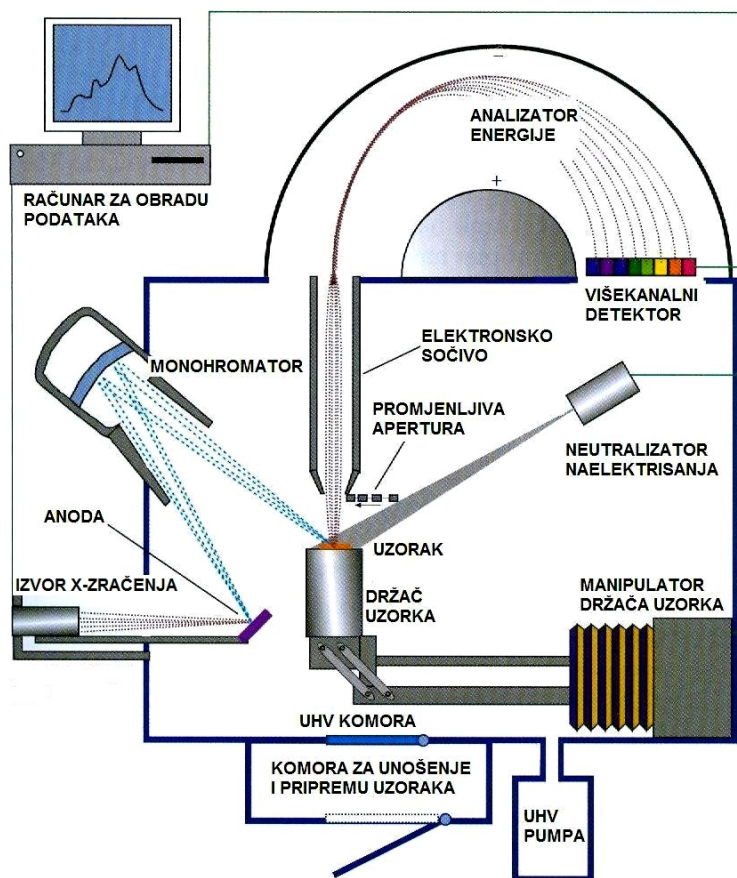
formula, hemijska i elektronska stanja elemenata koji se nalaze u posmatranom materijalu. Pomoću ove metode mogu se dobiti informacije o svim elementima u periodnom sistemu, osim vodonika i helijuma [102]. To je površinska metoda pomoću koje se dobijaju informacije o materijalu sa dubine od ≈ 10 nm i koristi se za analizu neorganskih jedinjenja, legura metala, poluprovodnika, polimera, katalizatora, keramika, boja, mastila, biomaterijala, itd.

Površina koja se analizira XPS metodom se nalazi u vakuumu i ozračuje se fotonima, čiji se izvor nalazi u oblasti X-zračenja. Ozračeni atomi emituju elektrone (fotoelektrone), nakon direktnog prenosa energije sa fotona na elektrone koji se nalaze na osnovnom nivou. Fotoelektroni koji se emituju sa atoma blizu površine mogu biti izbačeni u vakuum, razdvojeni u skladu sa energijom koju posjeduju i zatim se može odrediti njihov broj. Energija emitovanih fotoelektrona zavisi od vrste atoma i molekuskog okruženja iz kojeg potiču. Broj emitovanih elektrona zavisi od koncentracije ozračenih atoma u uzorku [102], dok je kinetička energija emitovanih elektrona proporcionalna energiji pobuđujućih fotona. Fotoemisioni proces je veoma brz (10^{-16} s) i može se opisati jednačinom: $E_B = h\nu - E_K$, gdje je E_B energija veze elektrona u atomu, $h\nu$ predstavlja energiju X-zraka, a E_K je kinetička energija emitovanih elektrona. Poznavajući energiju upadnih fotona i mjereći kinetičku energiju izbačenih elektrona, direktno se mogu odrediti energije veze elektrona i identifikovati prisutni elementi u uzorku [110].

Šematski prikaz XPS instrumenta je dat na slici 5.5. Glavne komponente koje čine ovaj instrument su: izvor X-zračenja, monohromator, analizator energije elektrona, vakuumski sistem i sistem za obradu podataka [102]. X-zraci proizvode upadni visokoenergijski elektronski snop, koji je usmjeren na metu. Izvor zračenja sa monohromatorom čini energiju X-zračenja bolje definisanom, a linije užim. Analizator energije je najčešće elektrostatički sa hemisferičnim elektrodama i pratećom optikom koja usporava elektrone prije njihove energijske analize. Na ovaj način se postiže visoka rezolucija analizatora energije koja ne zavisi od energije detektovanih elektrona [111,112].

XPS spektar se predstavlja kao broj detektovanih elektrona u funkciji energije veze. Svaki element daje karakteristične linije u spektru, koje odgovaraju njegovoj elektronskoj konfiguraciji, što omogućava direktnu identifikaciju. Broj detektovanih

elektrona je direktno povezan sa količinom elementa koji se nalazi unutar određene oblasti (zapremine) koja se analizira. Da bi se odredio broj elektrona, na svakoj vrijednosti kinetičke energije, XPS analiza se mora vršiti u uslovima ultravisokog vakuuma, da bi se povećao srednji slobodni put elektrona [113]. Pored fotoelektronskih linija koje potiču od fotoelektronske emisije, u spektru se pojavljuju i fotoelektroni koji potiču iz valentnih nivoa sa energijama veze koje uglavnom ne prelaze 10 eV, kao i linije Auger-ove elektronske emisije.



Slika 5.5. Elementi uređaja za XPS analizu [102]

Posebno važna odlika XPS tehnike je mogućnost hemijske identifikacije. Ona čini XPS vjerovatno najvažnijom metodom za karakterizaciju površina, koja je od značaja i pri karakterizaciji materijala uopšte. Tačan položaj konkretne linije zavisi od hemijskog okruženja. Pomjeranje jedne linije usljed različitog hemijskog okruženja se naziva hemijski pomjeraj [110]. On je posljedica izmjene elektronske konfiguracije atoma usljed formiranja hemijskih veza, koja dovodi do promjene energije vezivanja.

Identifikacija se obavlja na osnovu poređenja položaja maksimuma linije sa podacima iz različitih baza podataka. Takođe, mjerenjem relativnog intenziteta registrovanih linija, koji su proporcionalni broju elektrona datih energija, mogu se dobiti kvantitativni podaci o posmatranom uzorku.

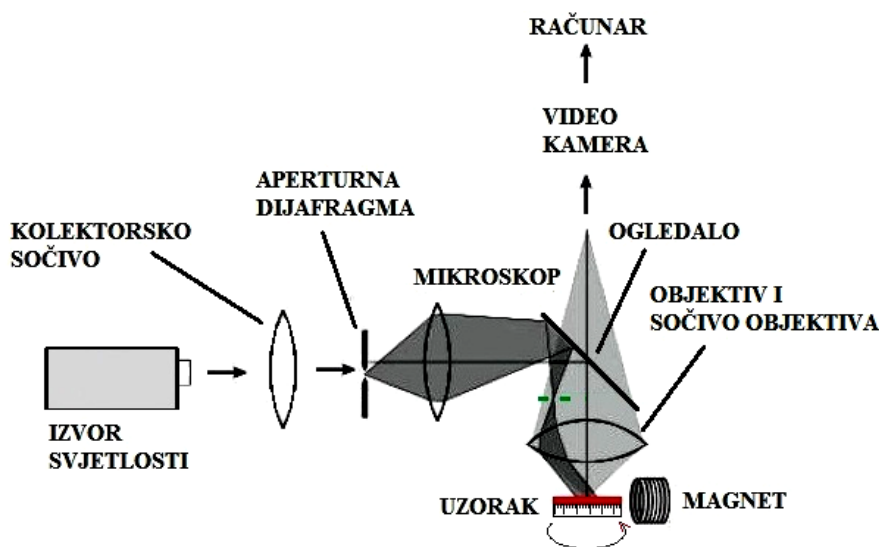
XPS (SPECs sistem sa XP50M izvorom X-zračenja i PHOIBOS 100/150 analizatorom, Laboratorija za atomsku fiziku, INN Vinča, Beograd) mjerenja su služila za određivanje hemijskog sastava deponovanih tankih slojeva nikla, kao i za kvantitativnu analizu uzoraka. Kao izvor zračenja se koristila AlK_{α} linija (1486,74 eV). Pored izvora zračenja, korišćen je i elektronski top koji služi kao neutralizator naelektrisanja na površini uzorka, s obzirom da su tanki slojevi nikla deponovani na staklu koje je po svojoj prirodi izolator. Energija elektronskog topa je podešavana tako da C1s linija ima referentnu vrijednost (284,8 eV). Za uklanjanje površinskih nečistoća i za dubinsku analizu uzoraka korišćeni su joni argona, čija je energija iznosila 5 keV.

5.2.5 Mikroskopija zasnovana na magnetno-optičkom Kerr-ovom efektu

Magnetno–optički Kerr-ov efekat (*Magneto–Optical Kerr Effect, MOKE*) opisuje interakciju elektromagnetnih talasa sa magnetnim materijalom, što odgovara rotaciji ili promjeni intenziteta linearno polarizovane svjetlosti nakon refleksije sa magnetnih materijala smještenih u magnetno polje. Ovaj efekat je proporcionalan magnetizaciji magnetnih materijala. Drugim riječima, Kerr-ov efekat opisuje promjenu polarizacije kada je svjetlost reflektovana sa magnetne površine. Postoje tri vrste Kerr-ovog efekta: polarni, longitudinalni i transverzalni [114]. Longitudinalni i transverzalni režimi rada se koriste za analizu uzoraka koji pokazuju anizotropiju u ravni, dok se polarni režim rada koristi kod uzoraka sa anizotropijom koja nije u ravni [115]. Za ovu metodu karakterizacije, uglavnom, nije potrebna posebna priprema uzoraka. Uzorci se mogu zagrijavati ili hladiti, tako da se mogu proučavati magnetne promjene faza ili drugi toplotni efekti na magnetnim mikrostrukturama [114].

Šema MOKE mikroskopa je prikazana na slici 5.6. Svjetlost koja se emituje iz izvora (Hg, Xe, lučna ili LED lampa) se pomoću kolektorskog sočiva fokusira na

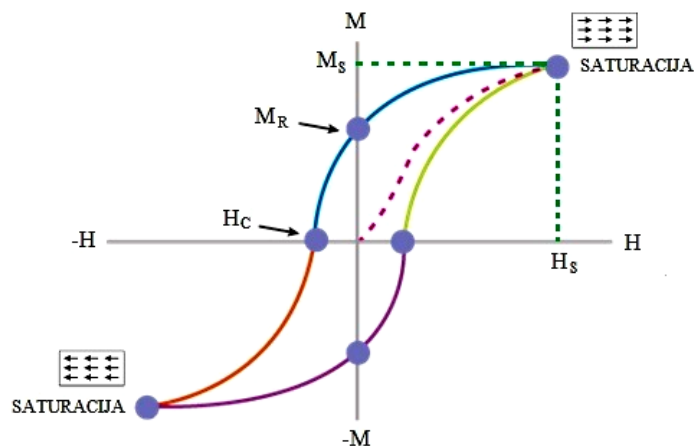
površinu aperturne dijafragme i prolazi kroz otvor na dijafragmi. Aperturna dijafragma određuje upadni ugao svjetlosti i predstavlja veoma važan dio MOKE mikroskopa. Zatvaranjem ili otvaranjem aperturne dijafragme se mijenja ugao pri kojem svjetlost stiže na uzorak. Najveći upadni ugao svjetlosti je ograničen aperturom objektiva. Uzorak se nalazi na držaču koji može da rotira u magnetnom polju. Nakon toga, svjetlost se polarizuje i usmjerava na sočivo objektiva pomoću polupropusnog ogledala. Posle refleksije sa uzorka, svjetlost dolazi na objektiv i ponovo prolazi kroz polupropusno ogledalo. Kada svjetlost reflektovana sa uzorka prođe kroz polupropusno ogledalo, osjetljiva video kamera pretvara optičku sliku u električni signal, što se vidi na ekranu računara. Računom se snimaju histerezisne petlje, u određenom opsegu jačine magnetnog polja, kao i površina uzorka na kojoj se mogu posmatrati magnetni domeni.



Slika 5.6. Šematski prikaz MOKE mikroskopa [114]

Na slici 5.7 je prikazana histerezisna petlja sa veličinama koje je karakterišu. Ako je uzorak prvobitno nenamagnetisan, magnetizacija, M , će da se povećava sa porastom magnetnog polja, H , i da dostiže vrijednost M_S (saturaciona magnetizacija), za vrijednost magnetnog polja H_S . Ako posle dostizanja vrijednosti H_S , magnetno polje počne da opada, vrijednosti M će biti veće nego što su bile pri porastu magnetnog polja. Kada jačina magnetnog polja postane jednaka nuli, magnetizacija će imati neku vrijednost M_R (remanentna magnetizacija). Da bi magnetizacija postala jednaka nuli potrebno je da magnetno polje bude suprotnog smjera i dostigne vrijednost H_C

(koercitivno polje). Daljim povećanjem magnetnog polja ponovo se dolazi do saturacije, ali vektor magnetizacije je sada usmjeren u suprotnom smjeru. Ako zatim jačina magnetnog polja počinje da opada do vrijednosti nula, pa počne ponovo da se povećava do saturacije, dobija se kriva $M = f(H)$ za cijeli ciklus koja se naziva histerezisna petlja [116].



Slika 5.7. Prikaz oblika histerezisne petlje sa naznačenim veličinama koje je karakterišu: koercitivno polje (H_c), remanentna magnetizacija (M_R) i saturaciona magnetizacija (M_s)

Poznato je da je rezolucija mikroskopa određena aperturom objektiva: $N \cdot A = n \cdot \sin \alpha$, gdje α predstavlja poluugao otvaranja objektiva, a n je indeks prelamanja za medijum između objektiva i uzorka. Što su veće vrijednosti α i n , više će difraktovane svjetlosti da se sakuplja objektivom, a kao rezultat se dobija povećana rezolucija [114]. Ograničenja u rezoluciji MOKE mikroskopa su prevaziđena velikom fleksibilnošću uvećanja. Površine uzoraka, koje se mogu kretati u opsegu od 30 μm do 5 mm, se mogu posmatrati jednostavnim promjenom objektiva [117].

MOKE mikroskopom (Evico Magnetics GmbH, Laboratorija za atomsku fiziku, INN Vinča, Beograd) su snimane serije magnetnih histerezisnih petlji u cilju određivanja magnetnih svojstava Ni uzoraka. Histerezisne petlje su snimane u longitudinalnom (LMOKE) i polarnom (PMOKE) režimu rada. Mjerenja su vršena na sobnoj temperaturi. Histerezisne petlje dobijene LMOKE metodom su mjerene u funkciji azimutalnog ugla (φ) od 0° do 360° , sa korakom od 20° .

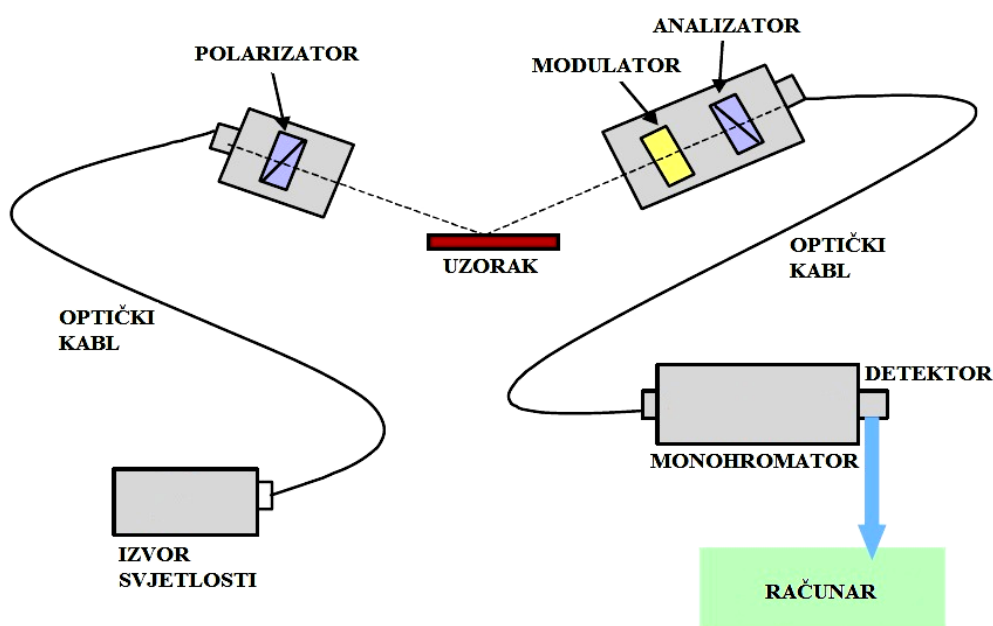
5.2.6 Spektroskopska elipsometrija

Spektroskopska elipsometrija je metoda koja služi za analizu optičkih svojstava površina i tankoslojnih struktura. Zasniva se na mjerenju promjene stanja polarizacije upadne svjetlosti usljed refleksije sa površine materijala ili njenim prolaskom kroz materijal [118-121]. Iz promjene stanja polarizacije svjetlosti se određuju optička svojstva materijala. Ova tehnika se može koristiti i za određivanje hrapavosti, kristalne strukture, električne provodljivosti, itd. Elipsometrija je nedestruktivna i veoma brza metoda koja omogućava praćenje procesa i reakcija u realnom vremenu. Snimanje u realnom vremenu se ne koristi samo za karakterizaciju rasta tankih slojeva, već mogu da se karakterišu i procesi kao što je grebanje površine i termalna oksidacija.

Mjerenjem elipsometrom se dobijaju parametri Ψ i Δ , u funkciji energije fotona ili talasne dužine, koji se nazivaju elipsometrijski uglovi i predstavljaju promjenu u amplitudi upadne svjetlosti, odnosno faznu razliku svjetlosti nastalu usljed interakcije sa uzorkom. S obzirom da ovi parametri nemaju nikakav fizički smisao, za određivanje karakteristika posmatranog uzorka potrebno je napraviti odgovarajući model. Model se popravlja i prilagođava sve dok se ne dobije dobro slaganje eksperimentalnih rezultata i podataka izračunatih na osnovu pretpostavljenog modela.

Šema elipsometra je prikazana na slici 5.8. Osnovni dijelovi elipsometra su: izvor svjetlosti, element koji definiše polarizaciju snopa (polarizator), fotoelastični modulator, analizator, monohromator, nosač uzorka i detektor. Izvor zračenja predstavlja 75 W Xe lampa koja emituje svjetlost iz bliske IC do UV oblasti (260 – 2100 nm). Emitovana svjetlost se pomoću optičkog kabla prenosi do polarizatora, gdje se linearno polarizuje i nakon toga dolazi na uzorak. Usljed interakcije svjetlosti sa uzorkom dolazi do promjene polarizacije svjetlosti, tj. snop postaje eliptično polarizovan. Nakon refleksije (ili prolaskom kroz materijal) svjetlosti sa površine uzorka eliptično polarizovan snop svjetlosti stiže do fotoelastičnog modulatora i analizatora, gdje se razlaže i analizira. Iz analizatora svjetlost se pomoću optičkog kabla prenosi do monohromatora. Monohromator razdvaja svjetlost po energijama (ili talasnim dužinama) prije nego što stigne do detektora. Sistem za detekciju se sastoji iz fotomultiplikatora, za UV i vidljivu oblast i InGaAs detektora, za IC oblast zračenja

[122]. Optički instrumenti su uglavnom kontrolisani računaram i pozicija svakog elementa se prati pomoću uređaja koji služe za stvaranje signala [123]. Kada se koriste rotirajući optički elementi, intenzitet svjetlosti se mjeri u detektoru i to sinhronizovanim pulsnim signalima koji se stvaraju u optičkim elementima [124,125]. Prečnik snopa svjetlosti je približno 5 mm i zbog toga je za mjerenja potrebno da uzorak bude veći od veličine snopa. Treba imati na umu da se osvijetljena površina uzorka povećava sa povećanjem upadnog ugla snopa svjetlosti, koji se bira tako da osjetljivost mjerenja bude maksimalna.

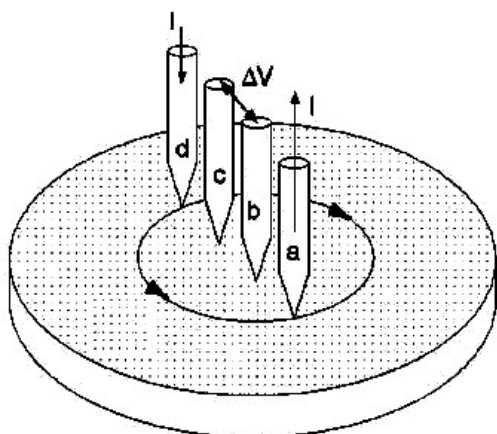


Slika 5.8. Komponente spektroskopskog elipsometra [122]

Spektroskopskim elipsometrom (Horiba Jobin Yvon UVIS, Laboratorija za atomsku fiziku, INN Vinča, Beograd) su određivana optička svojstva tankih slojeva nikla. Mjerenja su vršena u opsegu od 0,6 eV do 4,8 eV, sa korakom od 0,1 eV, pri upadnom uglu svjetlosti od 70° . Snimljeni spektri su modelovani korišćenjem Drude-Lorentz-ovog modela pomoću programa DeltaPsi2.

5.2.7 Metoda četiri tačke

Metoda četiri tačke je jedna od najzastupljenijih metoda za mjerenje slojne otpornosti [126] koja je direktno povezana sa sadržajem nečistoća u uzorku. Električna otpornost je svojstvo materijala koje se definiše kao mjera kojom se materijal odupire protoku električne struje. Pokretljivost nosilaca naelektrisanja zavisi od temperature, gustine kristalnih defekata i od svih prisutnih nečistoća [127]. Standardna aparatura se sastoji iz četiri elektrode u obliku iglica (slika 5.9), linearno raspoređenih tako da se preko dvije spoljašnje elektrode (a i d na slici 5.9) struja propušta u uzorak, a



Slika 5.9. Šematski prikaz mjerenja slojne otpornosti [126]

rezultujuća promjena potencijala, ΔV , se mjeri pomoću dvije unutrašnje elektrode (b i c na slici 5.9). Uopšteno govoreći, slojna otpornost materijala, ρ , se može računati na osnovu jednačine [126,128]: $\rho = F \cdot V_i / I_i$, gdje su V_i i I_i napon i jačina struje, a F predstavlja korekcionni faktor. Za linearno raspoređene elektrode, sa jednakim rastojanjem između njih, korekcionni faktor, F , se može napisati kao proizvod tri pojedinačna korekcionna faktora: $F = F_1 \cdot F_2 \cdot F_3$, gdje F_1 koriguje debljinu uzorka, F_2 koriguje konačne dimenzije uzorka, a F_3 koriguje položaj elektroda, koje su na tačno određenom rastojanju od ivice uzorka [126]. Za tanke uzorke, sa elektrodama daleko od ivice, F_2 i F_3 su približno jednaki jedinici i izraz za poluprovodničku slojnu otpornost postaje:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V}{I} \quad (5.1)$$

L.B. Valdes je računao koeficijent F za paralelne i normalne elektrode, u odnosu na površinu uzorka [128]. Drugi istraživači su mijenjali linearno uređenje elektroda i u

razmatranja su uključili njihove različite geometrije [129-131]. Ograničenja ove metode su:

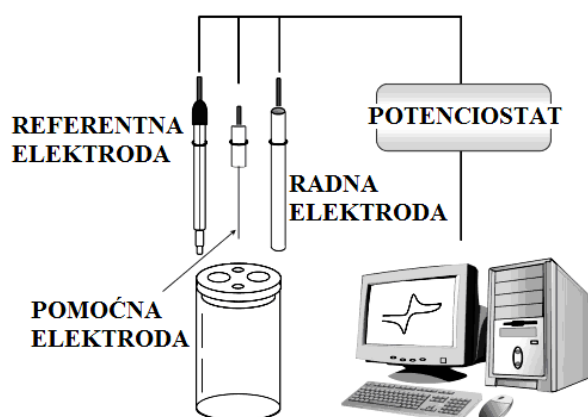
- elektrode moraju biti u mogućnosti da naprave omski kontakt sa materijalom
- materijali sa niskom otpornošću zahtijevaju maksimalnu struju, da bi se postiglo očitavanje na ekranu; struju kroz elektrodu je najbolje ograničiti na 10 mA, zbog efekta zagrijavanja i suviše visoke vrijednosti gustine struje na vrhu elektrode
- materijali sa visokom otpornošću se mogu mjeriti korišćenjem niskih struja (približno 1 μ A ili manje) i treba izbjegavati napone koji su veći od 200 mV
- potrebno je poznavati podlogu; ukoliko se mjeri uzorak koji nije čist mogu se dobiti netačni podaci zbog gubitaka struje.

Metodom četiri tačke (JANDEL RM3000, Laboratorija za atomsku fiziku, INN Vinča, Beograd) je mjerena slojna otpornost tankih slojeva nikla. Mjerenja su vršena u nekoliko tačaka na uzorku, na sobnoj temperaturi.

5.2.8 Ciklična voltometrija

Ciklična voltometrija (CV) je elektrohemijaska tehnika koja se koristi za proučavanje složenih elektrodnih procesa sa višestepenom izmjenom elektrona, sa učešćem hemijskih reakcija u rastvoru, sa učešćem adsorpcionih intermedijera, itd., s obzirom na to da se promjenom brzine polarizacije neki procesi mogu maskirati, a neki pojačati [132]. Pomoću ciklične voltometrije je moguće objasniti kinetiku elektrohemijskih reakcija koje se odigravaju na površini elektrode [133,134]. Šema elektrohemijske ćelije je prikazana na slici 5.10. Radna elektroda je obično napravljena od inertnih materijala, kao što su grafit, staklasti ugljenik, živa, platina ili zlato, dok se pomoćna elektroda uglavnom sastoji iz platinske žice. Referentna elektroda obezbjeđuje konstantnu vrijednost potencijala, u odnosu na koju se potencijal radne elektrode mjeri i kontroliše. Zbog toga, svaka promjena u elektrohemijaskoj ćeliji se javlja usljed promjena na radnoj elektrodi i usljed odigravanja oksido-redukcionih (redoks) procesa. Ove tri elektrode su povezane sa potenciostatom, koji kontroliše potencijal koji je

primijenjen na radnu elektrodu. Rezultati se snimaju računarom [133,136].



Slika 5.10. Šematski prikaz elektrohemijske ćelije sa troelektrodnim sistemom [135]

CV tehnika je idealna za brzo ispitivanje prisustva redoks parova u sistemu. Redoks par se može karakterisati pažljivom analizom cikličnog voltamograma [137]. Voltamogram određuje potencijale na kojima se javljaju različiti elektrohemijski procesi. Kada je potencijal radne elektrode pozitivniji nego potencijal redoks para prisutnog u rastvoru, odgovarajuće vrste mogu biti oksidovane (elektroni se kreću iz rastvora ka

elektrodi) i proizvode anodnu struju. Slično tome, pri povratnom skeniranju, kada potencijal radne elektrode postane negativniji od potencijala redoks para, redukcija (elektroni se kreću od elektrode), do koje dolazi, može da izazove nastanak katodne struje. Po IUPAC-u, anodne struje su pozitivne, a katodne su negativne. Struja koja se mjeri tokom ovog procesa je često normirana na jedinicu površine elektrode i označava se kao gustina struje. Gustina struje se zatim predstavlja u funkciji primijenjenog potencijala i dobija se ciklični voltamogram. Maksimum u izmjerenoj struji se javlja na potencijalu koji je karakteristika elektrodne reakcije koja se odigrava. U standardnom voltamogramu može postojati nekoliko maksimuma. Iz zavisnosti brzine polarizacije od amplitude maksimuma, širine i potencijala maksimuma posmatranih u voltamogramu, moguće je proučavanje uloga adsorpcije, difuzije i mehanizama homogenih hemijskih reakcija [138]. Kontrolna elektronika je dizajnirana tako da potencijal između referentne i radne elektrode može da se podese [137]. U današnje vrijeme, ovo je jedna od najčešće primjenjivanih metoda u elektrohemijskim istraživanjima [132].

Cikličnom voltametrijom su analizirana elektrohemijska svojstva tankih slojeva nikla. Mjerenja su vršena u klasičnoj troelektrodnoj ćeliji, u rastvoru 0,1 M KOH, gdje su nanostrukturalni tanki slojevi nikla korišćeni kao radna elektroda, a Pt žica i Ag/AgCl, 3 M KCl su služile kao pomoćna, odnosno referentna elektroda. Sve vrijednosti

potencijala su izražene u odnosu na korišćenu referentnu elektrodu. Elektrohemijska mjerenja i obrada dobijenih rezultata su izvođeni na potenciostatu Gamry PCI4300 (Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd). Voltamogrami su snimani pri brzini promjene potencijala od 50 mVs^{-1} .

6. Rezultati i diskusija

U narednom tekstu su prikazani rezultati ispitivanja uticaja debljine i ugla deponovanja na svojstva nanostrukturnih tankih slojeva nikla. U odjeljku 6.1 su prikazani rezultati dobijeni za uzorke koji se sastoje iz vertikalnih stubića. Svojstva tankih slojeva nikla koji se sastoje iz kosih stubića su prikazana u odjeljku 6.2. Takođe, proučavane su i cik-cak strukture, u funkciji debljine i ugla deponovanja, i dobijeni rezultati su prikazani u odjeljku 6.3. U odjeljku 6.4 su objašnjena elektrohemijaska svojstva analiziranih tankih slojeva nikla.

Strukturalna svojstva deponovanih uzoraka nikla su analizirana pomoću skanirajuće elektronske mikroskopije, mikroskopije u polju atomskih sila i difrakcije X-zračenja, dok su hemijska svojstva posmatrana rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom. Magnetna i optička svojstva su određivana pomoću mikroskopa zasnovanog na magnetno-optičkom Kerr-ovom efektu i spektroskopskog elipsometra, dok su električna svojstva određivana metodom četiri tačke. Elektrohemijaska svojstva tankih slojeva nikla su proučavana metodom ciklične voltametrije.

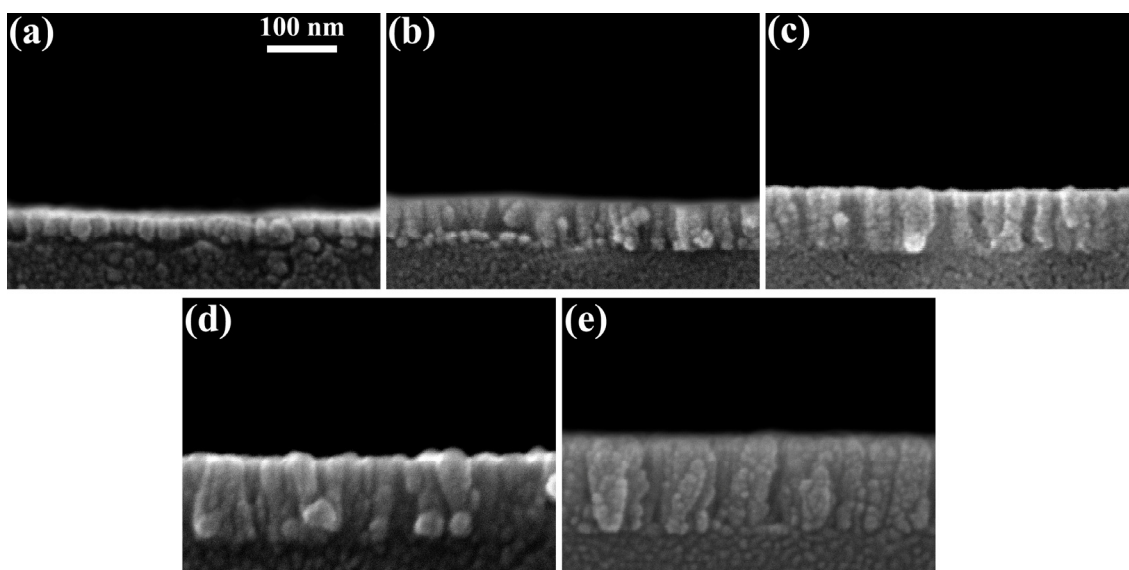
6.1 Nanostrukturni tanki slojevi nikla sastavljeni iz vertikalnih stubića

6.1.1 Svojstva vertikalnih stubića nikla deponovanih pod uglom od 65°

Za dobijanje nanostrukturnih tankih slojeva nikla koji se sastoje iz vertikalnih stubića, uzorci su postavljeni pod uglom $\alpha = 65^\circ$ (ugao između normale na površinu podloge i fluksa atoma nikla). Podloge su u toku deponovanja rotirane konstantnom brzinom od ≈ 40 obrt./min, tako da stubići rastu normalno na podlogu. Tanki slojevi nikla su deponovani brzinom od $\approx 2,5$ nm/min i dobijeni su uzorci debljine: 25 nm, 50 nm, 80 nm, 120 nm i 150 nm.

6.1.1.1 Strukturna analiza

Strukture tankih slojeva nikla su analizirane u poprečnom presjeku, korišćenjem skanirajućeg elektronskog mikroskopa. SEM snimci Ni filmova, različitih debljina, su



Slika 6.1. SEM snimci poprečnih presjeka tankih slojeva nikla debljine: (a) 25 nm, (b) 50 nm, (c) 80 nm, (d) 120 nm i (e) 150 nm

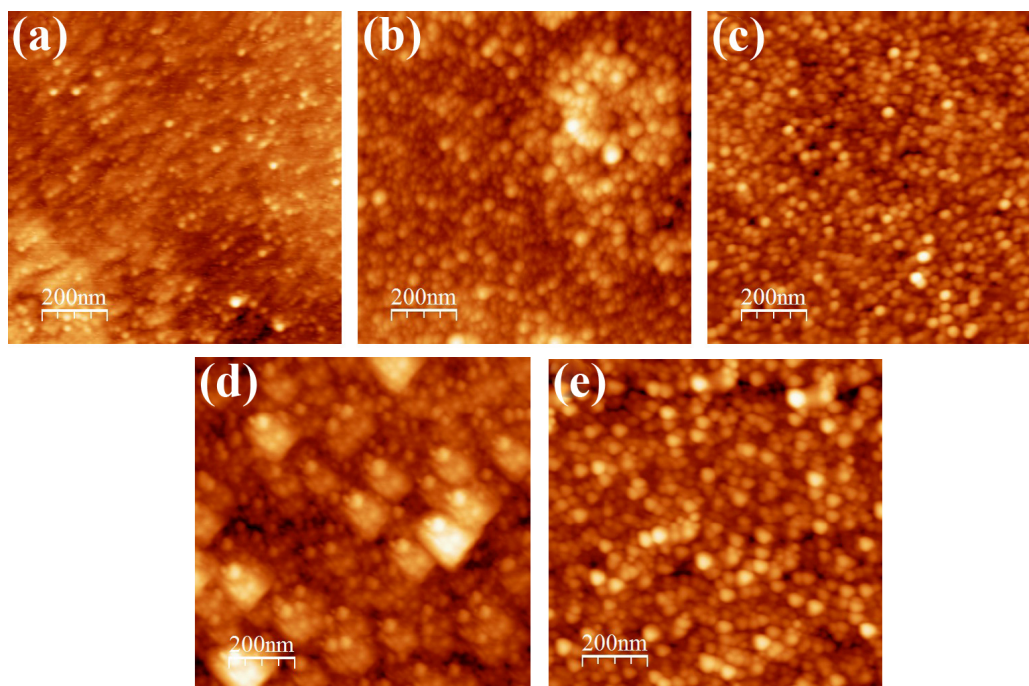
Tabela 6.1. Debljina, prečnik stubića, veličina zrna i saturaciona RMS hrapavost vertikalnih stubića Ni dobijenih kvarcnom vagom, SEM-om i AFM-om

debljina (nm)		prečnik stubića (nm)	veličina zrna (nm)	RMS (nm)
kvarcna vaga	SEM			
30	25	12	12	0,98
50	50	14	14	1,68
85	80	20	20	1,85
120	120	25	24	2,56
160	150	34	34	3,87

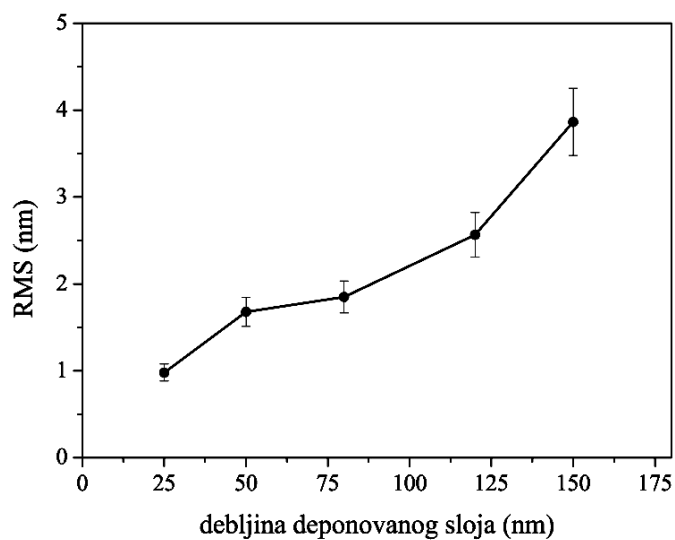
prikazani na slici 6.1. Mjerene debljine deponovanih uzoraka su u opsegu od 25 nm do 150 nm, što je u dobrom slaganju sa vrijednostima očitanim sa kvarcne vage u toku procesa deponovanja (tabela 6.1). Sa slike 6.1 se jasno vidi da rast tankih slojeva nikla, pod datim uslovima deponovanja, vodi ka stvaranju struktura koje su usmjerene normalno na podlogu. Uočava se da se širina samih stubića mijenja tokom deponovanja. U početku, stubići su ravni, ali kako se proces deponovanja nastavlja, javlja se postepeno povećanje prečnika stubića sa debljinom tankog sloja. Takođe, može se primjetiti da neki stubići prestaju da rastu, usljed efekta zaklanjanja, i na taj način omogućavaju susjednim stubićima da nastave da rastu. Mjerenjem se dobilo da se prečnik stubića mijenja od ≈ 12 nm do ≈ 34 nm, kako debljina sloja raste od 25 nm do 150 nm, kao što je prikazano u tabeli 6.1 [139]. Rast širine stubića sa porastom debljine je dobro poznato ponašanje nanostrukturnih tankih filmova dobijenih GLAD metodom, koji je uzrokovan efektom zaklanjanja [61]. Treba napomenuti da se na svim snimcima uočava prisustvo malih čestica koje potiču od Au-Pd legure koja je deponovana preko čitavih uzoraka (i preko slojeva nikla i preko neprovodne podloge od stakla).

Topografija tankih slojeva nikla je analizirana pomoću AFM-a i dvodimenzionalne slike za sve debljine, veličine $(1 \times 1) \mu\text{m}^2$, su prikazane na slici 6.2. Sa slika se može uočiti da se površina uzorka debljine 25 nm sastoji iz relativno glatke zrnovite strukture. Sa porastom debljine, zrna postaju uočljivija i bolje definisana, sa jasnije izraženim granicama zrna. Izmjerene vrijednosti za veličinu zrna su prikazane u tabeli 6.1 i nalaze se u opsegu od 12 nm do 34 nm, što je u dobrom slaganju sa vrijednostima prečnika stubića dobijenih pomoću SEM-a, pa se može zaključiti da zrna, u stvari, predstavljaju stubiće „viđene“ odozgo, odnosno njihove vrhove [139].

Mikroskopijom u polju atomskih sila je analiziran još jedan parametar, a to je srednja površinska hrapavost (RMS – odstupanje profila analizirane površine od idealno ravne



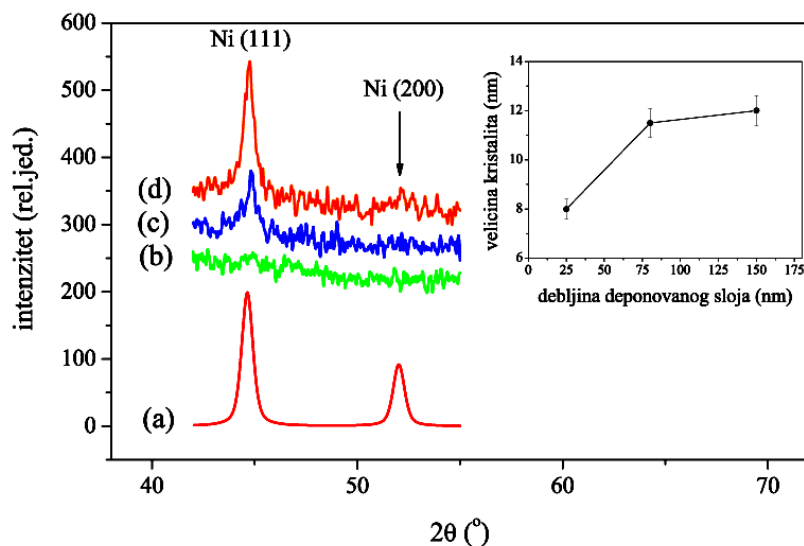
Slika 6.2. Topografske AFM slike uzoraka nikla debljine: (a) 25 nm, (b) 50 nm, (c) 80 nm, (d) 120 nm i (e) 150 nm



Slika 6.3. RMS hrapavost tankih slojeva nikla u funkciji debljine

površine), koja je određena pomoću Veeco programa Nanoscope 5.31r1 i predstavlja vrijednost saturacione srednje površinske hrapavosti koja je mjerena u više tačaka na uzorku i ne zavisi od veličine snimljene slike. Dobijene vrijednosti saturacione RMS hrapavosti u funkciji debljine tankog sloja Ni prikazane su na slici 6.3. Uočava se da, polazeći od vrijednosti 0,98 nm, koliko je dobijeno za uzorak debljine 25 nm, hrapavost raste skoro linearno sa debljinom i dostiže vrijednost od 3,87 nm, koliko iznosi hrapavost za uzorak debljine 150 nm. Ovaj uočeni porast hrapavosti je posljedica porasta prečnika stubića sa debljinom.

Analiza kristalnih faza tankih slojeva nikla je urađena pomoću XRD metode. Difraktogrami, dobijeni za Ni uzorke debljine 25 nm, 80 nm i 150 nm, prikazani su na slici 6.4(b-d). Na istoj slici prikazana je i simulacija difraktograma za Ni sa nasumično raspoređenim kristalitim (slika 6.4a). Analiza je pokazala da se kod uzorka debljine 25 nm (slika 6.4b) javlja široka linija vrlo slabog intenziteta na poziciji $2\theta = 44,75^\circ$ koja odgovara (111) refleksiji površinski centrirane kubne (FCC) Ni faze (JCPDS: 01-070-0989). Široka linija ukazuje na prisustvo sitnih Ni kristalita, dok slab intenzitet linije govori o slabo izraženoj kristaličnosti sloja. Kako se debljina deponovanih slojeva povećava, (111) linija postaje izraženija i većeg intenziteta. Analiza je, takođe, pokazala



Slika 6.4. Simulirani difraktogram nikla sa nasumično orijentisanim kristalitim (a) i difraktogrami snimljeni za uzorke Ni debljine 25 nm, 80 nm i 150 nm (b-d). Zavisnost veličine kristalita od debljine Ni sloja je prikazana u gornjem desnom uglu slike [139]

da se kod uzorka debljine 80 nm (slika 6.4c), pored (111) linije, uočava i prisustvo linije manjeg intenziteta na $2\theta = 52,11^\circ$, koja potiče od nikla i pripada refleksiji sa (200) ravni. Sa porastom debljine, (200) linija postaje izraženija (slika 6.4d). Da bismo odredili preferentnu orijentaciju kristalita u tankim slojevima nikla, eksperimentalno dobijeni difraktogrami su poređeni sa simulacijom (slika 6.4a). Izračunat je odnos intenziteta linija (111) i (200) i dobilo se da uzorci rastu preferentno duž (111) pravca. Uprkos činjenici da Ni oksiduje u kontaktu sa vazduhom, na difraktogramima nisu zapažene linije koje potiču od NiO. Takođe, uočeno je da podloga nema uticaja na kristalni rast uzoraka, pošto su dobijeni Ni filmovi usmjereni u (111) pravcu, a deponuju se na staklu koje je amorfno.

XRD analizom je izračunata konstanta rešetke za uzorak debljine 150 nm. Poznavanjem difrakcionog ugla 2θ na kome se javlja difrakcioni maksimum i talasne dužine λ korišćenog X-zračenja, iz Bragg-ove jednačine ($2d\sin\theta = n\lambda$) se može odrediti međuravansko rastojanje d . Zatim se korišćenjem jednačine: $d = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$, gdje su (h,k,l) Miller-ovi indeksi, može izračunati konstanta rešetke, a . Dobijena je vrijednost od 0,3505 nm, što je u dobrom slaganju sa vrijednošću nađenom u literaturi ($\approx 0,3499$ nm) [140]. Drugi parametar dobijen XRD analizom je srednja veličina kristalita Ni filmova koja je određena iz širine na poluvisini (FWHM) difrakcione linije (111), korišćenjem Scherrer-ove formule:

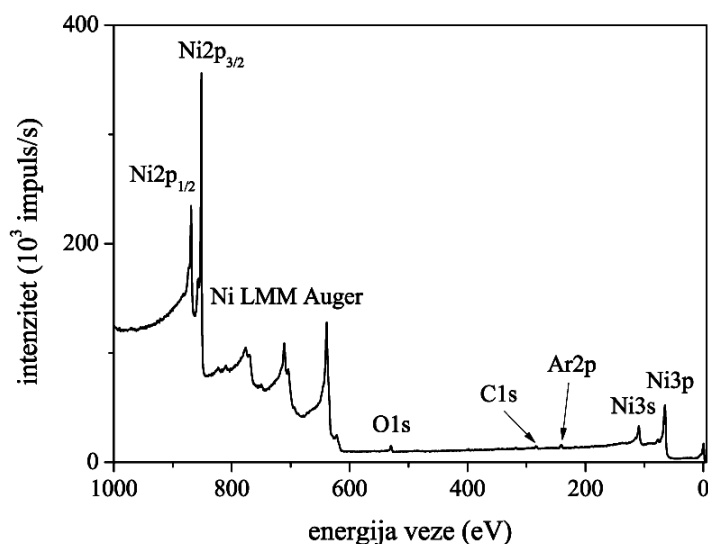
$$D = k \cdot \frac{\lambda}{\beta_{2\theta} \cdot \cos \theta}, \quad (6.1)$$

gdje je k konstanta, λ talasna dužina X-zračenja, θ je Bragg-ov ugao, a $\beta_{2\theta}$ predstavlja FWHM karakteristične refleksije. Širina na poluvisini difrakcionog maksimuma dobijena je Gauss-ovskom interpolacijom (*fitting*) linije. Zavisnost veličine kristalita od debljine prikazana je u okviru slike 6.4, u gornjem desnom uglu. Uočava se da srednja veličina kristalnih zrna raste sa porastom debljine Ni filmova i to od ≈ 8 nm, koliko je dobijeno za uzorak debljine 25 nm, do ≈ 12 nm, koliko je izračunato za uzorak debljine 150 nm. U slučaju uzoraka debljine 80 nm i 150 nm izračunate veličine kristalita su mnogo manje od prečnika i visine stubića, koje su određene SEM analizom, tako da se može zaključiti da se deponovani vertikalni stubići nikla sastoje od velikog broja

kristalita. Slični rezultati su dobijeni od strane *P. Aprelev-a* i saradnika za slučaj nanoštapića nikla koji su dobijeni elektrohemijском sintezom [141].

6.1.1.2 Hemijska analiza

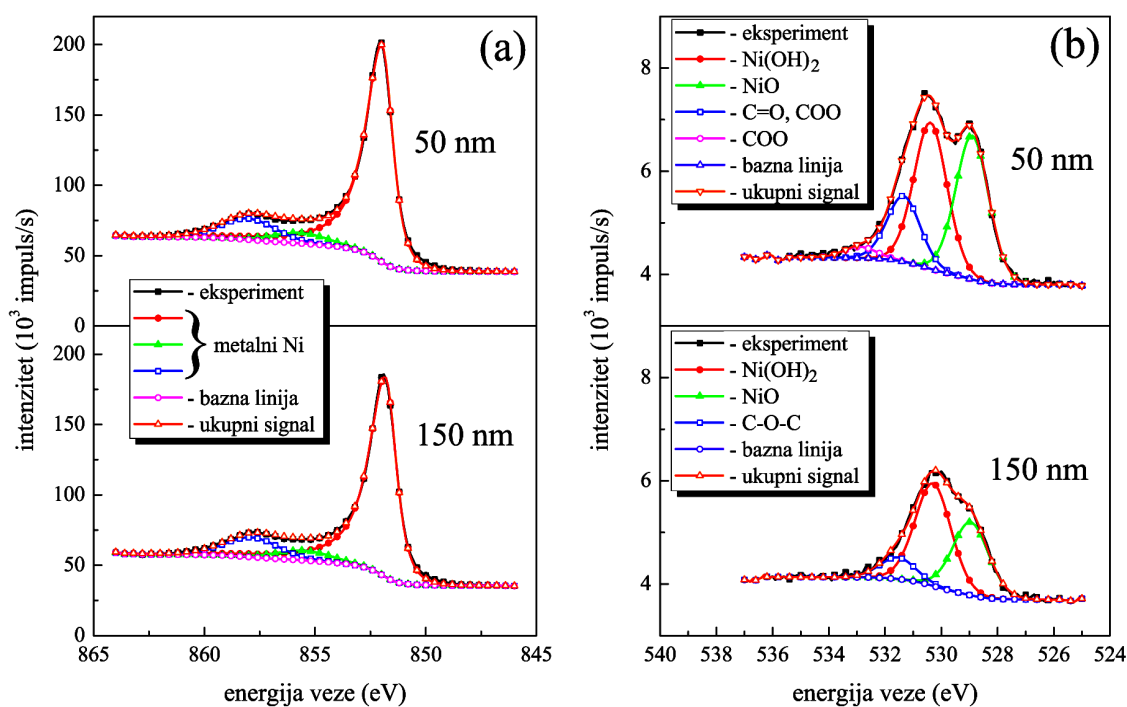
XPS analiza je vršena u cilju određivanja hemijskog sastava uzoraka i identifikacije hemijskih veza. Na slici 6.5 je prikazan pregledni spektar tankog sloja nikla, debljine 150 nm, dobijen nakon čišćenja površine jonima argona. Uočava se da spektar sadrži karakteristične linije koje potiču od Ni (Ni2p, Ni3s i Ni3p), O (O1s) i C (C1s), kao i Auger-ove linije nikla. Prisustvo Ar2p linije u spektru potiče od argona koji je ugrađen u sloj tokom čišćenja površine. Prisustvo organskih nečistoća (kiseonika i ugljenika), čak i u dubljim dijelovima sloja, se pripisuje izloženosti uzoraka vazduhu, kao i njihovoj poroznoj strukturi. Nađeno je da se, za sve debljine uzoraka, udio nikla nalazi u opsegu od 89,7 at.% do 92,9 at.% (tabela 6.2). Udjeli organskih nečistoća u uzorcima, se nalaze u opsegu vrijednosti: 4,0 – 7,7 at.% za kiseonik (tabela 6.2), odnosno 2,6 – 3,8 at.% za ugljenik.



Slika 6.5. Pregledni XPS spektar tankog sloja Ni debljine 150 nm nakon čišćenja površine jonima argona

Da bi se izvršila identifikacija hemijskih veza snimljeni su detaljni spektri Ni2p_{3/2} i O1s linija u FAT20 režimu rada. Spektri, za uzorke debljina 50 nm i 150 nm,

zajedno sa rezultatima interpolacije, su prikazani na slici 6.6. Nađeno je da je glavna $Ni2p_{3/2}$ linija pomjerena za 0,8 eV ka nižim energijama veze, u odnosu na očekivanu poziciju (852,6 eV [143]), ukazujući da je fotoelektronska emisija suviše nadoknađena strujom elektronskog topa, koji služi kao neutralizator naelektrisanja na površini neprovodnih uzoraka. Uočava se da je $Ni2p_{3/2}$ linija nesimetrična, što je karakteristično za metalne uzorke i da oblik linije ostaje nepromijenjen kako se debljina filmova povećava (slika 6.6a). $Ni2p_{3/2}$ linija je interpolirana kao superpozicija tri doprinosa, koja pripadaju niklu, na osnovu podataka za metalni Ni iz literature [143]. Dominantna linija je interpolirana na asimetričan Lorentzian oblik (modifikovan Lorentz-ov profil čija je jedna strana proširenija od druge [144]), konvoluiran Gaussian-om, dok druga i treća linija imaju GL (30) pseudo-Voigt profil i pomjereni su, u odnosu na glavnu liniju



Slika 6.6. Interpolirani XPS spektri visoke rezolucije: (a) $Ni2p_{3/2}$ i (b) $O1s$ linija za uzorke nikla debljine 50 nm i 150 nm [142]

nikla, za 3,6 eV i 6,0 eV prema većim energijama veze. Položaji linija, kao i njihova širina i relativni intenziteti (na osnovu literature [143]), doprinose jako dobroj interpolaciji eksperimentalnih rezultata. Ovo je jasan dokaz da je metalni Ni dominantna komponenta u deponovanim uzorcima. Detaljni spektri $O1s$ linija su snimani u opsegu

energija od 537 eV do 525 eV i prikazani su na slici 6.6b, zajedno sa rezultatima interpolacije. Uočava se da je O1s linija za uzorak debljine 50 nm relativno široka i nesimetrična, ukazujući da je kiseonik prisutan u uzorku u različitim hemijskim stanjima. O1s linija je, za ovaj uzorak, interpolirana pomoću četiri komponente i njihova identifikacija je vršena na osnovu literature [143] i [145]. Dva dominantna doprinosa na energijama veze 529,7 eV i 531,0 eV su povezani sa niklom i mogu se pripisati NiO i Ni(OH)₂ [143]. Manji doprinosi na 531,9 eV i 533,2 eV odgovaraju položajima organskih nečistoća, kao što su C=O i COO grupe [145]. Sa porastom debljine uzoraka, O1s linija se mijenja, što se vidi na visokorezolucionom spektru za uzorak debljine 150 nm. U ovom slučaju O1s linija se razlaže na tri komponente. Slično sa prethodnim rezultatima, dvije dominantne linije na 529,8 eV i 531,1 eV se pripisuju NiO i Ni(OH)₂ [143], a manji doprinos na 532,5 eV se može pripisati C-O-C grupi [146]. Udjeli NiO u uzorcima se mogu odrediti preko količine kiseonika i relativnog intenziteta O1s doprinosa koji se odnosi na NiO i dobijeni rezultati su, takođe, prikazani u tabeli 6.2. Na osnovu prikazanih rezultata se uočava da udio NiO u deponovanim slojevima nikla opada od 7,7 at.% do 3,0 at.%, kako debljina filmova raste od 25 nm do 150 nm.

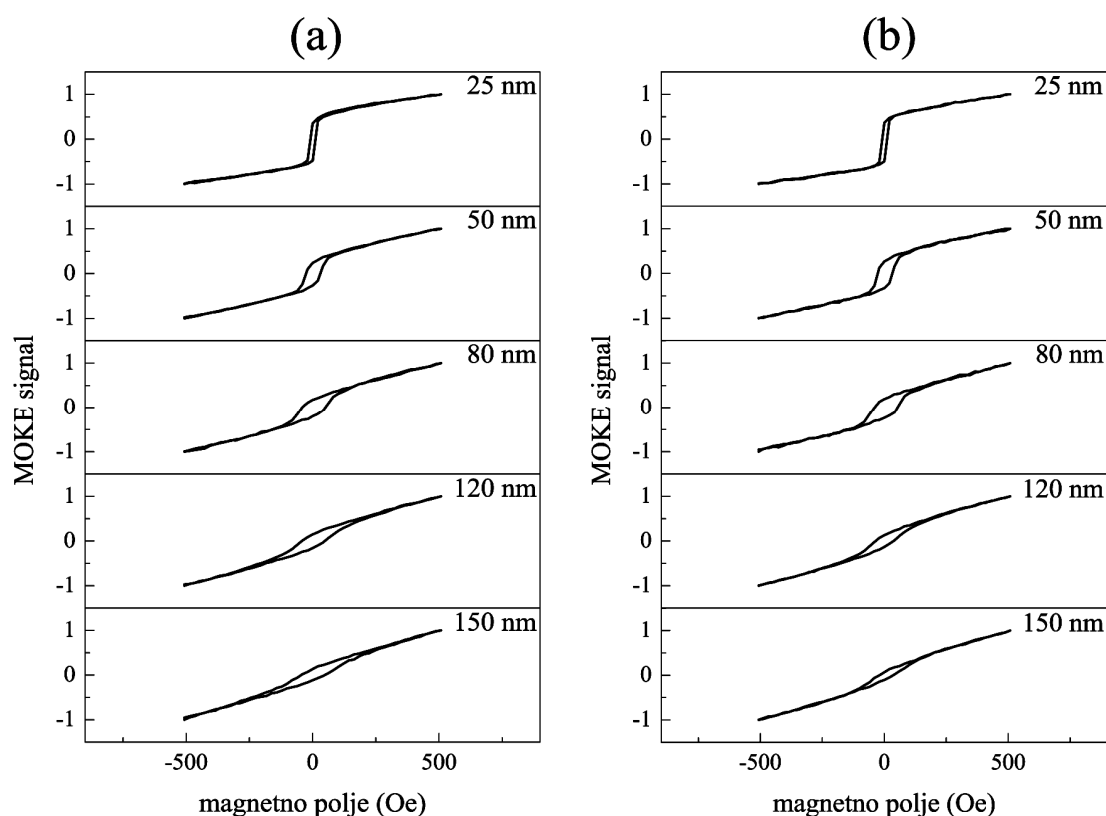
Tabela 6.2. Udio Ni, O i NiO u analiziranim tankim slojevima nikla

debljina (nm)	Ni (at.%)	O (at.%)	NiO (at.%)
25	89,7	7,7	7,7
50	90,2	6,7	5,9
80	89,9	6,9	5,6
120	90,3	5,9	4,6
150	92,9	4,0	3,0

6.1.1.3 Magnetna svojstva

Za određivanje magnetnih svojstava tankih slojeva nikla, korišćen je MOKE mikroskop. Mjerenja su vršena na sobnoj temperaturi sa magnetnim poljem, u ravni i van ravni, jačine 500 Oe. Početni ugao u longitudinalnom režimu snimanja (LMOKE) je definisan tako da koercitivnost, H_C , ima maksimalnu vrijednost. LMOKE signali, mjereni na tankim slojevima nikla različitih debljina (25, 50, 80, 120 i 150 nm) u

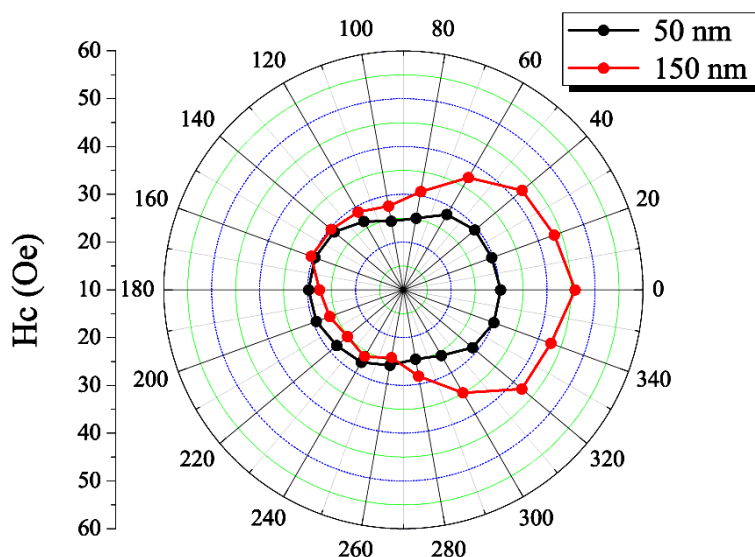
funkciji primjenjenog magnetnog polja, za dva suprotna azimutalna ugla (0° i 180°), su prikazani na slici 6.7. Histerezisne petlje, karakteristične za feromagnetne materijale, se dobijaju za svako snimanje. Može se vidjeti da polje jačine 500 Oe nije bilo dovoljno jako da dovede do saturacije magnetizacije. Saturaciona magnetizacija se nije postigla ni kada je primjenjeno znatno jače magnetno polje od 10 kOe (nije prikazano na slici). Takođe se uočava da histerezisne petlje, za uzorke iste debljine, ne mijenjaju oblik, kada se uzorak snima pri dva suprotna azimutalna ugla. Sa promjenom debljine, u slučaju oba azimutalna ugla, oblik histerezisnih petlji se mijenja. Za 25 nm tanak sloj nikla histerezisna petlja ima kvadratni oblik sa visokom vrijednošću remanentne magnetizacije i niskom vrijednošću koercitivnog polja. Ovo ukazuje na postojanje jake magnetne anizotropije u ravni, što se može povezati sa nastankom sitnih kristalita. Sa porastom debljine, histerezisne petlje više nemaju kvadratni oblik već se karakterišu visokom saturacionom i niskom remanentnom magnetizacijom, što je vjerovatno



Slika 6.7. Histerezisne petlje tankih slojeva nikla, debljine 25, 50, 80, 120 i 150 nm, mjerene pomoću LMOKE metode za dva suprotna azimutalna ugla: (a) 0° i (b) 180°

posljedica smanjenja magnetne anizotropije u ravni [43]. Posmatrajući različite oblike histerezisnih petlji i različite vrijednosti koercitivnosti, može se pretpostaviti da dolazi do pojave rotacije magnetizacije.

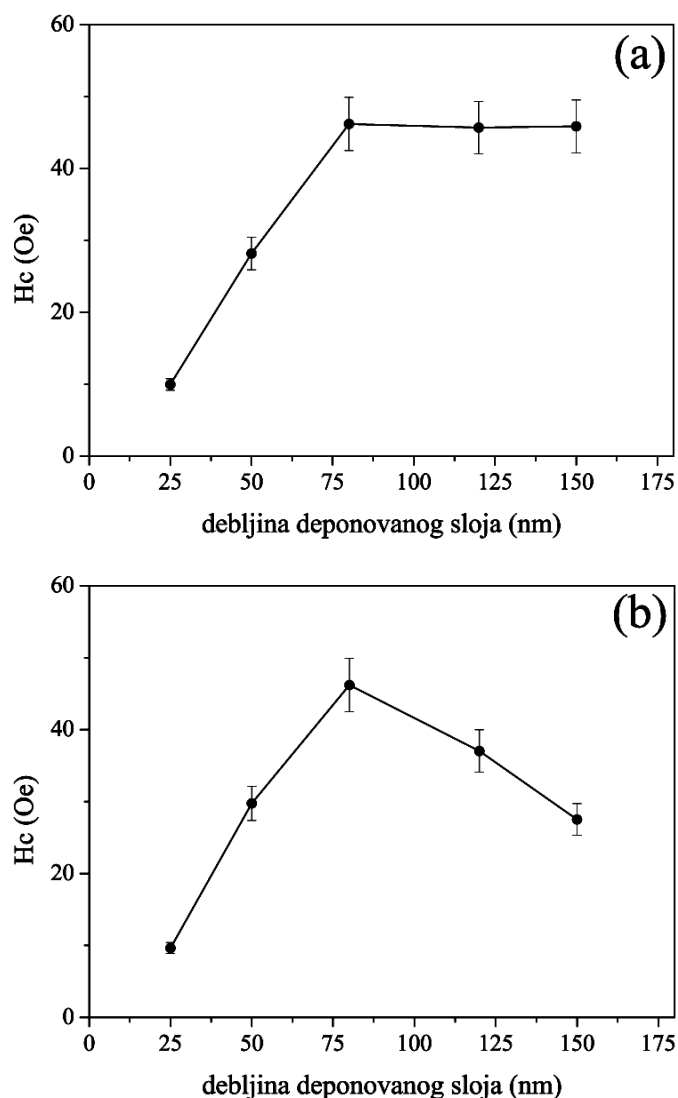
Azimutalna zavisnost koercitivnosti za uzorke debljine 50 nm i 150 nm je prikazana na slici 6.8. Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da deponovani Ni uzorci posjeduju magnetnu anizotropiju u pravcu jedne ose (tzv. *uniaxial anisotropy*). Primjećuje se da se za uzorak debljine 150 nm dobijaju različite vrijednosti H_c kada se mjere pri uglovima od 0° i 180° . Ovakvo ponašanje nije primjećeno kod tanjih uzoraka, što je vjerovatno posljedica formiranja gušćeg sloja, za razliku od debljih slojeva koji imaju dobro razvijenu stubičastu strukturu.



Slika 6.8. Koercitivnost u funkciji ugla primjenjenog magnetnog polja (u ravni) za tanke slojeve nikla debljine 50 nm i 150 nm [139]

Poznato je da proces magnetizacije kod feromagnetnih tankih slojeva deponovanih na izolatorskoj podlozi veoma zavisi od promjene debljine. Promjena koercitivnosti za uglove 0° i 180° sa debljinom je prikazana na slici 6.9a i 6.9b. Uočava se da, za oba posmatrana azimutalna ugla, koercitivnost raste sa porastom debljine i dostiže maksimalnu vrijednost od 46 Oe, koliko se dobilo za uzorak debljine 80 nm, što je 4,5 puta veće od minimalne vrijednosti (≈ 10 Oe) koja je određena za uzorak debljine 25 nm. Sa daljim porastom debljine koercitivnost, za vrijednost azimutalnog ugla od 0° , ostaje konstantna, dok u slučaju azimutalnog ugla od 180° počinje da opada. Dobijene

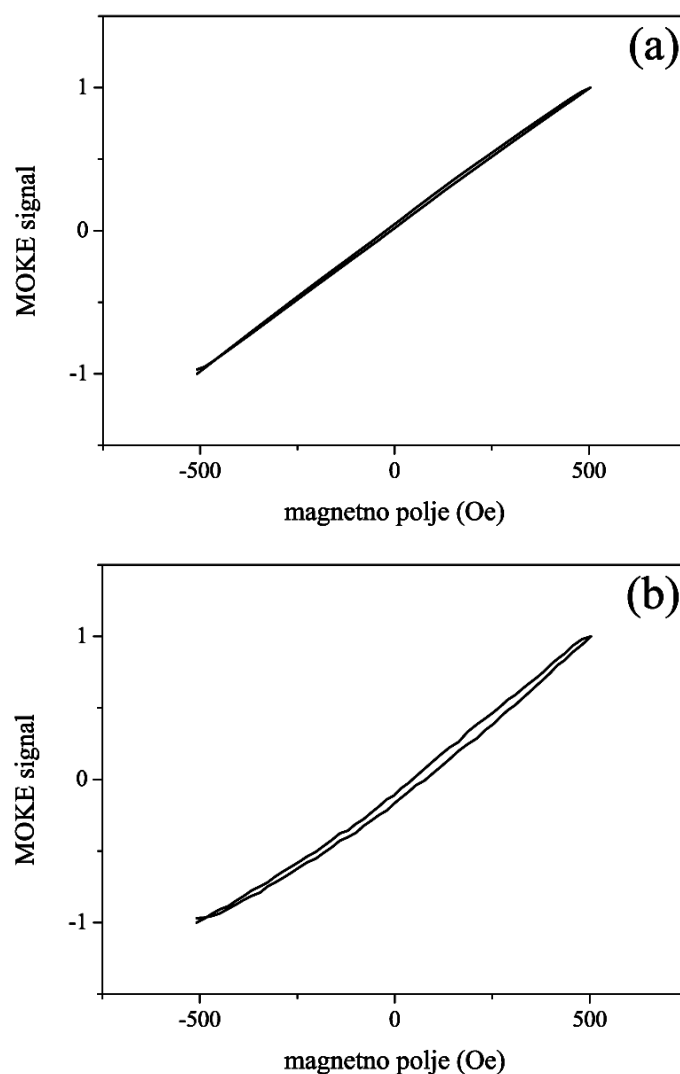
vrijednosti za koercitivnost su u dobrom slaganju sa vrijednostima dobijenim od strane C. Nacereddine-a i saradnika [46], koji su proučavali magnetna svojstva tankih slojeva nikla na staklu, debljine od 31 nm do 165 nm, i dobili su vrijednosti za koercitivnost u opsegu od 30 – 146 Oe. Kada su uzorci postavljeni pod uglom od 180° (slika 6.9b), koercitivnost počinje da raste sa debljinom i dostiže maksimalnu vrijednost od 45 Oe, koliko je dobijeno za uzorak debljine 80 nm. Sa daljim porastom debljine koercitivnost počinje da opada i za uzorak debljine 150 nm dostiže 27 Oe. Uočena asimetrija koercitivnosti kod debljih uzoraka se vjerovatno može povezati sa činjenicom da se komponenta magnetizacije, koja se nalazi van ravni uzorka, usmjerava u suprotnom



Slika 6.9. Koercitivnost (H_c) tankih slojeva nikla u funkciji debljine, mjerena za dva suprotna azimutalna ugla: (a) 0° i (b) 180° [139]

smjeru kada se uzorak posmatra pri dva suprotna azimutalna ugla [147]. Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da se LMOKE metodom, u stvari, snima signal koji potiče i od longitudinalnog i od polarnog Kerr-ovog efekta. To znači da dolazi do promjene polarne komponente magnetizacije čak i kada je magnetno polje usmjereno paralelno ravni uzorka i samim tim utiče na longitudinalnu komponentu.

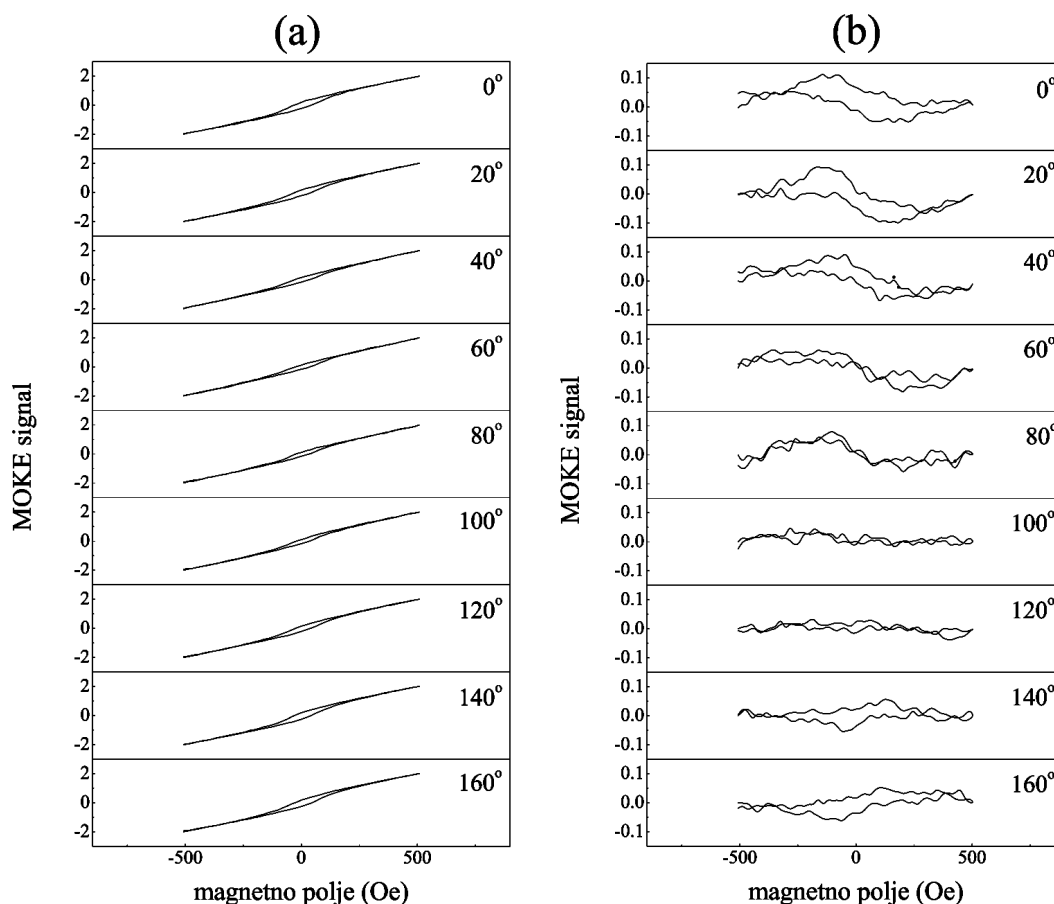
Ranije je napomenuto da u debljim filmovima magnetizacija nije potpuno orijentisana u ravni zbog prisustva komponente koja je usmjerena van ravni uzorka. Da bi se ispitaio uticaj polarne komponente na magnetna svojstva tankih slojeva nikla, uzorci su mjereni i PMOKE metodom i dobijeni rezultati, za uzorke debljine 50 nm i



Slika 6.10. Histerezisne petlje tankih slojeva nikla mjerene pomoću PMOKE metode za uzorke debljine: (a) 50 nm i (b) 150 nm

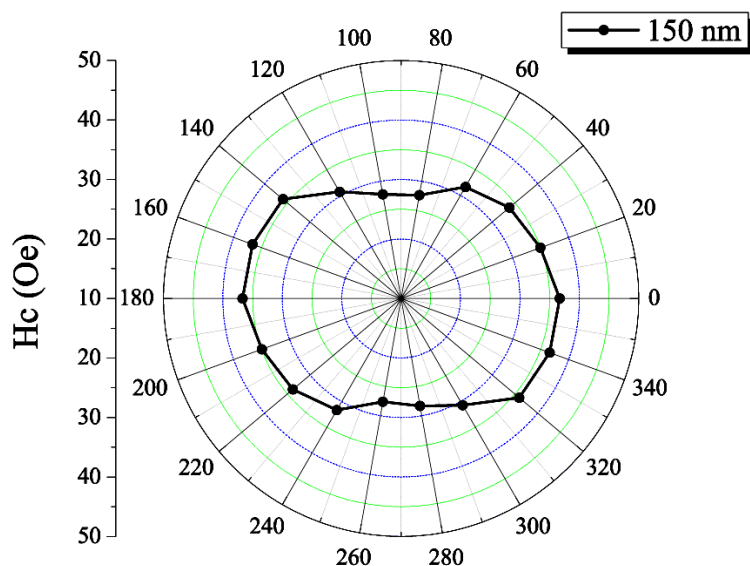
150 nm, prikazani su na slici 6.10. Histerezisnu petlju za uzorak debljine 50 nm karakterišu koercitivnost i remanentna magnetizacija čije su vrijednosti bliske nuli, dok su za tanak sloj Ni debljine 150 nm ovi parametri nešto veći od nule. Poređenjem sa magnetnim svojstvima mjerenim LMOKE metodom za iste uzorke (pogledati sliku 6.7), uočava se da histerezisna petlja pokazuje veće saturaciono polje i malu vrijednost koercitivnosti (≈ 17 Oe). Na ovaj način je potvrđeno prisustvo polarne komponente magnetizacije kod uzorka debljine 150 nm.

Da bi se analizirala samo longitudinalna komponenta magnetizacije potrebno je razdvojiti polarni i longitudinalni Kerr-ov efekat. U tom cilju, posmatrale su se histerezisne petlje koje su snimane pri suprotnim azimutalnim uglovima. Međutim, pošto se ne može sa sigurnošću tvrditi da na PMOKE signal ne utiče komponenta magnetizacije koja je usmjerena u ravni uzorka, razdvajanje LMOKE i PMOKE signala



Slika 6.11. Histerezisne petlje tankog sloja nikla debljine 150 nm dobijene: (a) sabiranjem i (b) oduzimanjem histerezisnih petlji snimljenih pri dva suprotna azimutalna ugla

se vrši računskim putem. Drugim riječima, razdvajanje komponenti magnetizacije se vrši sabiranjem i oduzimanjem histerezijskih petlji koje su snimane pri suprotnim azimutalnim uglovima. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 6.11. Uočava se da pri vrijednostima azimutalnih uglova od 140° i 160° (slika 6.11b) dolazi do inverzije histerezijskih petlji dobijenih oduzimanjem, što znači da je magnetizacija suprotno usmjerena [147]. Sa druge strane, histerezijske petlje koje su dobijene sabiranjem (slika 6.11a) ne pokazuju inverziju tokom rotiranja uzorka u magnetnom polju, što ukazuje da smjer komponente magnetizacije koja se nalazi u ravni uzorka ne zavisi od azimutalnog ugla [147]. Odavde se može zaključiti da se oduzimanjem histerezijskih petlji dobijaju polarne Kerr-ove histerezijske petlje, dok se njihovim sabiranjem dobijaju longitudinalne. Posmatrajući različite oblike histerezijskih petlji i različite vrijednosti koercitivnosti, može se pretpostaviti da rotacija magnetizacije ne predstavlja samo jednostavno pomjeranje zidova domena¹, čak ni pri položaju $\varphi = 0^\circ$ koji je približan pravcu ose lake magnetizacije², što ukazuje na činjenicu da je osa lake magnetizacije usmjerena van ravni uzorka [147-150]. Na slici 6.12 je prikazana azimutalna zavisnost koercitivnosti za uzorak debljine 150 nm, nakon korekcije polarne komponente,

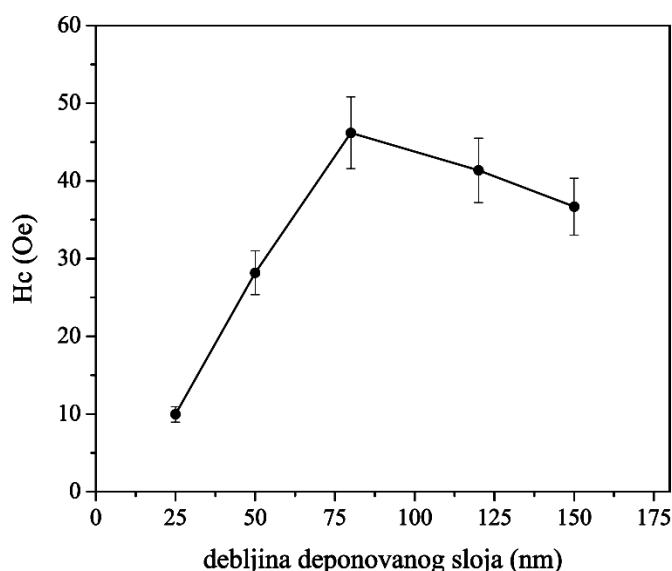


Slika 6.12. LMOKE koercitivnost, nakon korekcije polarne komponente, u funkciji ugla primjenjenog magnetnog polja (u ravni) za uzorak nikla debljine 150 nm

¹ oblasti u kojima su svi vektori magnetnih momenata isto usmjereni

² energijski favorizovan pravac spontane magnetizacije

odnosno nakon njenog uklanjanja. Uočava se da ne postoji asimetrija vrijednosti koercitivnosti koje su mjerene pri dva suprotna azimutalna ugla. Nakon korigovanja polarne komponente i kod uzorka debljine 120 nm određena je promjena koercitivnosti sa debljinom deponovanih slojeva, za vrijednosti azimutalnog ugla od 0° . Dobijena zavisnost je prikazana na slici 6.13. Sa grafika se vidi da vrijednost koercitivnosti prvo raste do 46 Oe, za uzorak debljine 80 nm, a nakon toga počinje da opada do 37 Oe, koliko je izračunato za uzorak debljine 150 nm. Uočen porast u koercitivnosti do debljine od 80 nm se može objasniti porastom hrapavosti (slika 6.3) koja ima veoma važnu ulogu u modifikaciji magnetnih svojstava tankih slojeva. Sa druge strane, u slučaju uzoraka debljine 120 i 150 nm, mehanizam rasta stubića postaje dominantan proces koji utiče na magnetna svojstva dobijenih nanostrukturnih tankih slojeva nikla.



Slika 6.13. LMOKE koercitivnost (H_c) tankih slojeva nikla u funkciji debljine, nakon korekcije, izračunata za vrijednost azimutalnog ugla od 0°

Zaista, stohastička priroda nukleacije i rasta ostrva dovodi ne samo do nastanka proizvoljnog položaja stubića, već, kako se ide u dubinu sloja, i do nastanka stubića različitih dimenzija i strukturne nejednakosti. Ovo znači da pojedinačan stubić nije homogena struktura [61]. Pošto svako zrno posjeduje najmanje jedan magnetni domen, vertikalni stubići nikla se ne mogu posmatrati kao jednodomenski, već posjeduju višedomensku strukturu [140]. To znači da okretanje vektora magnetizacije kod samo

nekoliko zrna može uticati i na ostala zrna da se isto orijentišu. Kao posljedica okretanja vektora magnetizacije javlja se, uočeno, opadanje koercitivnosti sa debljinom deponovanih slojeva [149].

6.1.1.4 Optička i električna svojstva

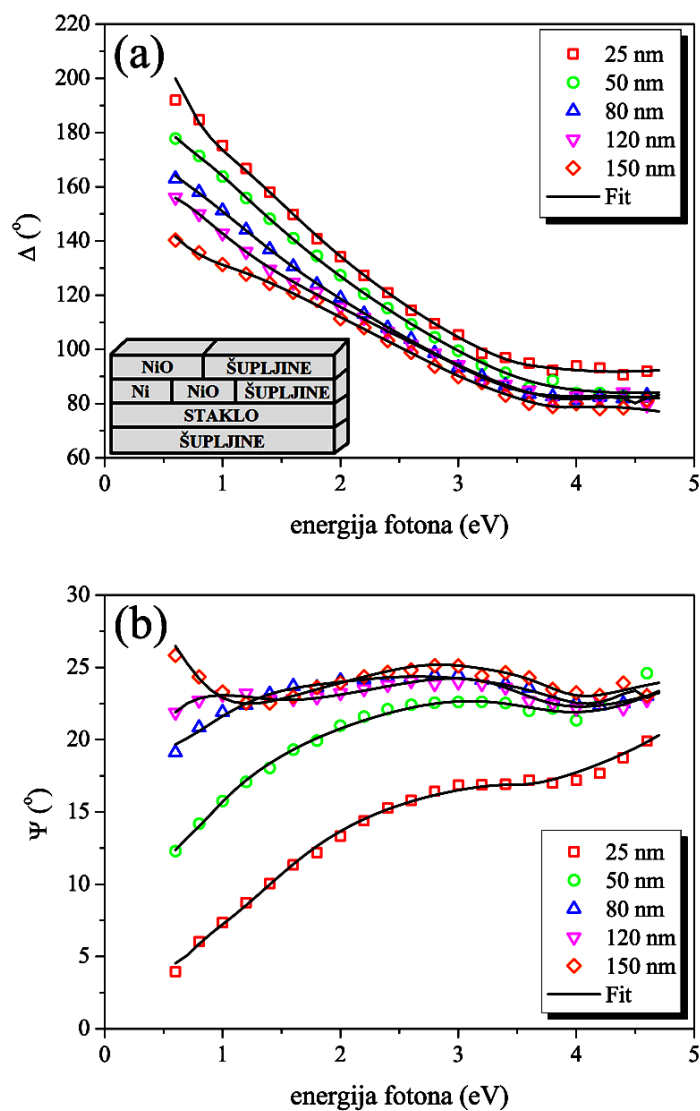
Za ispitivanje optičkih svojstava nanostrukturnih tankih slojeva nikla korišćena je spektroskopska elipsometrija (SE). Ovom metodom su mjerene promjene u polarizaciji svjetlosti koja je reflektovana sa uzorka, mjerenjem odnosa koeficijenata refleksije normalne i paralelne komponente polarizovane svjetlosti [151]:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = tg\Psi \exp(i\Delta), \quad (6.2)$$

gdje r_p i r_s predstavljaju Fresnel-ove koeficijente refleksije paralelne i normalne na upadnu ravan, dok su Ψ i Δ elipsometrijski uglovi koji se dobijaju tokom mjerenja. Ovi uglovi nemaju nikakav fizički smisao, tako da je za dobijanje informacija o optičkim svojstvima potrebno napraviti odgovarajući model. Mjereni i modelovani (Δ, Ψ) spektri deponovanih tankih slojeva nikla, različitih debljina, prikazani su na slici 6.14. Simboli odgovaraju eksperimentalno dobijenim podacima, a linije vrijednostima dobijenim korišćenjem modela koji će biti objašnjen u daljem tekstu. Prikaz modela je, takođe, dat na slici 6.14a. Uočava se da sa porastom debljine uzoraka Δ krive opadaju u cijelom opsegu energija, bez promjena u nagibu, dok se u slučaju Ψ krivih oblik mijenja sa porastom debljine uzoraka [142].

Modelovanje je vršeno pomoću DeltaPsi2 programa koji omogućava dobijanje zavisnosti indeksa prelamanja, n i koeficijenta ekstinkcije, k , od energije fotona, odnosno talasne dužine. Parametri izabranog modela su mijenjani sve dok se nije našlo najbolje slaganje rezultata dobijenih modelovanjem i mjerenjem. Tanak film koji se modeluje se sastoji iz podloge na kojoj se nalazi određeni broj slojeva analiziranog filma. Tanki slojevi nikla se smatraju nehomogenim i ova nehomogenost je modelovana korišćenjem različitih koncentracija šupljina u deponovanom sloju. Sloj koji se nalazi na vrhu označava hrapavost uzorka i predstavlja se kao mješavina šupljina i NiO, koristeći

aproksimaciju efektivne sredine (*Effective Medium Approximation, EMA*). To je fizički model koji je zasnovan na svojstvima i udjelu komponenti i koji opisuje makroskopska svojstva nehomogenog materijala. Glavni elementi deponovanih metalnih slojeva su Ni i NiO, što je dobijeno XPS analizom. Optičke konstante za staklo, kao i za Ni i NiO, su



Slika 6.14. Eksperimentalni (simboli) i modelovani (linije) podaci za: (a) Δ i (b) Ψ vrijednosti deponovanih tankih slojeva nikla različite debljina. Optički model za nikl, korišćen za analizu podataka, je šematski prikazan na slici 6.14a

preuzete iz baze podataka korišćenog programa [152]. Debljina deponovanih slojeva i hrapavost, određeni direktnim mjerenjem pomoću SEM-a i AFM-a, su korišćeni kao početne vrijednosti u modelovanju. Optička svojstva deponovanih tankih filmova su

dobijena na osnovu SE podataka i analize, korišćenjem kombinacije Drude i dva Lorentz oscilatora [122]:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\Gamma_d\omega} + \sum_{j=1}^2 \frac{f_j \cdot \omega_{0j}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\gamma_j\omega} \quad (6.3)$$

Prvi član predstavlja dielektričnu konstantu za visoke frekvencije, dok se drugi član u istoj jednačini odnosi na Drude oscilator, gdje ω predstavlja energiju svjetlosti (eV), ω_p je frekvencija plazme, dok Γ_d označava faktor prigušenja. Drude model se koristi za metalne sisteme i dobro opisuje metalni karakter usljed unutar-zonskih (*intraband*) prelaza slobodnih provodnih elektrona. Frekvencija plazme, koja se izražava u eV, je data izrazom [153]:

$$\omega_p = \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0}, \quad (6.4)$$

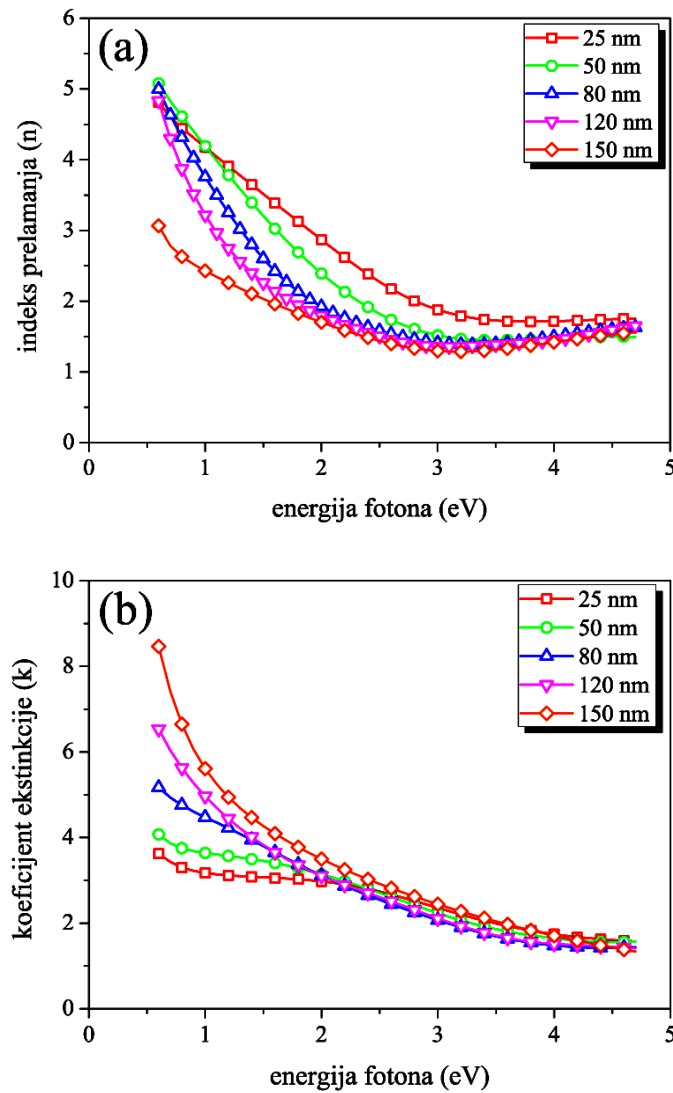
gdje N predstavlja gustinu slobodnih nosilaca po jedinici zapremine, ε_0 je permitivnost vakuumu, m je masa elektrona, a e je naelektrisanje elektrona. Na taj način, ω_p je direktno povezana sa gustinom provodnih elektrona što se koristi da se potvrdi metalni karakter uzoraka. Sa druge strane, faktor prigušenja, Γ_d , je povezan sa rasijavanjem elektrona i jednak je inverznoj vrijednosti vremena relaksacije, τ_D , koje predstavlja vrijeme potrebno da sistem, nakon pobude, dostigne ravnotežno stanje. Γ_d je proporcionalan frekvenciji sudara između nosilaca slobodnih naelektrisanja i defekata. Dakle, obe navedene veličine, ω_p i Γ_d , se mogu koristiti za analizu mikrostrukture tankih filmova nikla i transportnih svojstava provodnih elektrona. Treći član u jednačini 6.3 predstavlja Lorentz-ov oscilator koji opisuje međuzonske (*interband*) prelaze valentnih elektrona i u kojoj ω predstavlja energiju svjetlosti, f_j je jačina oscilatora, ω_{0j} je rezonantna energija svih oscilatora, dok γ_j označava parametar koji odgovara rezonantnoj energiji svakog pojedinačnog oscilatora. Na kraju, za opisivanje slojeva NiO je korišćen Tauc-Lorentz-ov model. Dobijeni parametri za ω_p i Γ_d su prikazani u tabeli 6.3. Može se uočiti da frekvencija plazme raste sa debljinom deponovanih slojeva od 5,86 do 10,23 eV. To znači da raste gustina provodnih elektrona, odnosno da slojevi

postaju metalniji. Slično ponašanje je uočio *Y.K. Seo* sa saradnicima [154], koji su posmatrali oksidovane tanke slojeve nikla. Dobijeni rezultati su u dobrom slaganju sa podacima nađenim u literaturi [155]. Sa druge strane, na porast metalnog karaktera uzoraka može da utiče i opadanje koncentracije NiO sa debljinom, koje je nađeno XPS analizom. Takođe, pokazalo se da faktor prigušenja opada sa porastom debljine Ni filmova. S obzirom da ovaj parametar zavisi od veličine struktura (vertikalnih stubića) i od gustine defekata, opadanje Γ_d ukazuje da filmovi većih debljina imaju nižu koncentraciju defekata, u poređenju sa tanjim filmovima, što znači da su strukturno bolje uređeni. Dobijene vrijednosti Γ_d za sve uzorke se nalaze u opsegu $0,4 < \Gamma_d < 4$, što su standardne vrijednosti za metale [122].

Tabela 6.3. Optička i električna svojstva tankih slojeva nikla [142]

debljina (nm)	ω_p (eV)	Γ_d (eV)	optička otpornost ($10^2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)	električna otpornost ($10^2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)
25	5,86	3,25	44,87	4,67
50	7,46	2,13	17,94	4,80
80	8,01	1,87	13,68	4,18
120	8,24	1,28	8,85	3,41
150	10,23	0,52	2,31	1,73

Spektroskopska elipsometrija nam omogućava određivanje optičkih konstanti, kao što su indeks prelamanja i koeficijent ekstinkcije. Indeks prelamanja predstavlja odnos brzine svjetlosti u vakuumu i u nekom drugom materijalu i može se povezati sa gustinom materijala, dok koeficijent ekstinkcije odgovara udjelu apsorpcionih gubitaka, kada svjetlost prolazi kroz materijal [156]. Koristeći gore-pomenuti model i parametre iz tabele 6.3, za sve uzorke nikla, izračunati su n i k u opsegu energija od 0,6 eV do 4,8 eV. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 6.15. Uočava se da se, sa porastom debljine uzoraka, indeks prelamanja smanjuje, kao i da se nagib krive mijenja. Ove promjene su više izražene u opsegu energija od 0,6 eV do 3,0 eV, dok se za energije iznad 3,0 eV indeks prelamanja ne mijenja značajno. Niže vrijednosti indeksa prelamanja, dobijene za uzorke većih debljina, znače da ovi uzorci imaju manju optičku gustinu, u poređenju sa tanjim uzorcima. Korišćenjem aproksimacije efektivne sredine, indeks prelamanja poroznih materijala se može povezati sa stepenom poroznosti [157]. Pretpostavljajući da



Slika 6.15. Promjene (a) indeksa prelamanja i (b) koeficijenta ekstinkcije tankih slojeva nikla u zavisnosti od debljine [142]

su pore analiziranih tankih slojeva nikla ispunjene vazduhom, poroznost uzoraka, P , se može izračunati na osnovu jednačine:

$$P = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1} \right) \cdot 100(\%), \quad (6.5)$$

gdje n predstavlja indeks prelamanja tankog sloja nikla, dok je n_d indeks prelamanja komadnog nikla ($n_d \approx 2,0180$ [158]). Sve vrijednosti indeksa prelamanja su očitane na $\lambda = 633 \text{ nm}$ ($1,96 \text{ eV}$). Nađeno je da poroznost raste sa porastom debljine tankog sloja i

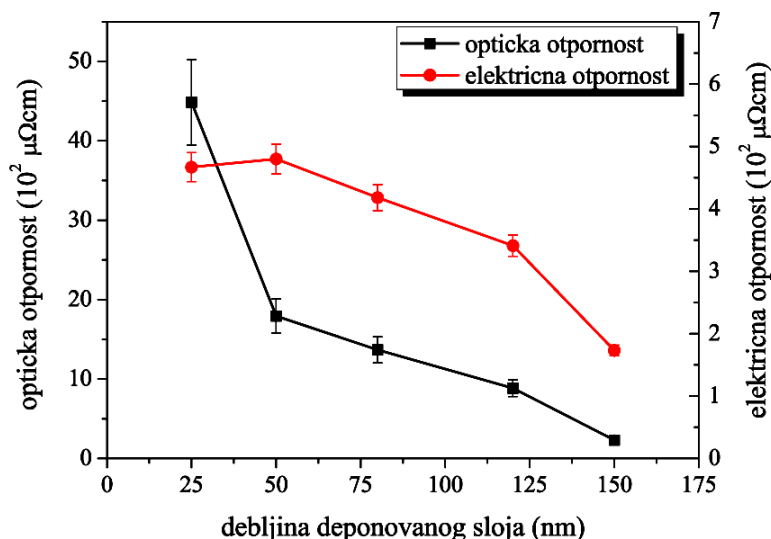
da je za uzorak debljine 150 nm poroznost porasla do $\approx 35\%$.

Analizirajući vrijednosti za koeficijent ekstinkcije (slika 6.15b) uočava se da na energijama ispod 2,5 eV, ova veličina raste sa porastom debljine tankih slojeva nikla, što ukazuje na veću apsorpciju svjetlosti kod debljih uzoraka. Ranije je pokazano da je prečnik stubića kod tanjih uzoraka manji od prečnika stubića kod debljih uzoraka. Samim tim, ako se širina stubića približava srednjem slobodnom putu, znatna količina provodnih elektrona udara i rasijava se na granicama zrna. Na ovaj način se mogu objasniti manje vrijednosti koeficijenta ekstinkcije uočene kod tanjih filmova [51,159].

Spektroskopska elipsometrija, takođe, može da se koristi za dobijanje optičke otpornosti tankih slojeva nikla, pošto je ω_p blisko povezano sa električnom otpornošću, a vrijeme relaksacije provodnih elektrona sa optičkom otpornošću preko jednačine:

$$\rho = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\Gamma_d}{\omega_p^2}. \quad (6.6)$$

Izračunati podaci su prikazani u tabeli 6.3, zajedno sa podacima dobijenim za električnu otpornost, izmjerenu korišćenjem metode četiri tačke. Promjene u otpornosti tankih slojeva nikla, sa debljinom, dobijene na osnovu pomenute dvije metode, su prikazane i na slici 6.16. Sa grafika se uočava da optička i električna otpornost pokazuju slične



Slika 6.16. Poređenje optičke i električne otpornosti tankih slojeva nikla mjerenih spektroskopskom elipsometrijom i metodom četiri tačke

promjene, u funkciji debljine deponovanih slojeva nikla. Električne otpornosti uzoraka se nalaze u opsegu od $1,73 - 4,80 \cdot 10^2 \mu\Omega \text{ cm}$, u zavisnosti od debljine, što je mnogo veće od vrijednosti dobijene za komadni nikl koja iznosi $\approx 6,93 \mu\Omega \text{ cm}$ [1]. Ova razlika se može objasniti činjenicom da električni otpor kod tankih slojeva potiče od rasijavanja na vibracionim modovima rešetke, na strukturnim defektima i na atomima nečistoća [109]. Sa druge strane, dobijene vrijednosti električne otpornosti Ni filmova su u dobrom slaganju sa vrijednošću od $3,94 \cdot 10^2 \mu\Omega \text{ cm}$ koju su dobili *J. Xu* i saradnici [14] za sloj nikla debljine 180 nm, deponovan metodom magnetronskog rasprašivanja. Sa slike 6.16 se vidi da se električna otpornost ne mijenja značajno kada debljina raste od 25 nm do 50 nm. Sa daljim povećanjem debljine, otpornost počinje da opada do vrijednosti od $1,73 \cdot 10^2 \mu\Omega \text{ cm}$, koliko je izmjereno za uzorak debljine 150 nm, što je gotovo tri puta manje od početne vrijednosti, koja iznosi $4,80 \cdot 10^2 \mu\Omega \text{ cm}$ [142]. Opadanje električne otpornosti se može povezati sa boljom kristaličnošću sloja i sa povećanjem debljine stubića, što rezultuje manjom gustom defekata i smanjenjem udjela granice zrna. Stubići se tokom rasta sloja šire i međusobno povezuju, što vodi smanjenju otpornosti [61]. Sa druge strane, pokazalo se da parametar ω_p raste sa debljinom, što znači da su slojevi većih debljina metalniji, a samim tim je i otpornost manja.

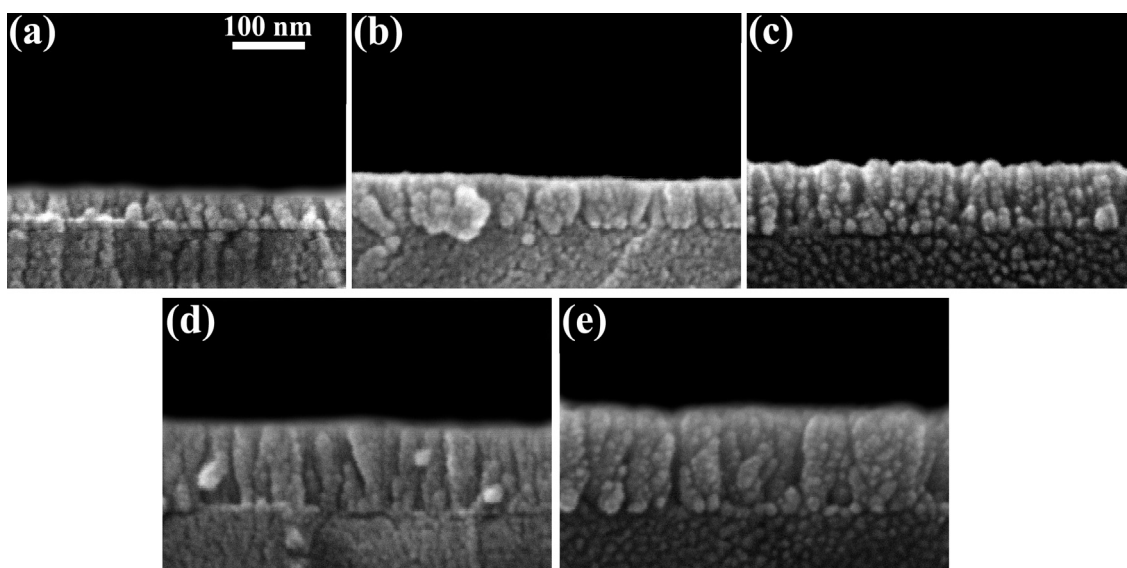
6.1.2 Svojstva vertikalnih stubića nikla deponovanih pod uglom od 85°

U cilju određivanja promjene svojstava tankih slojeva nikla sa promjenom ugla deponovanja, uzorci koji se sastoje iz vertikalnih stubića su deponovani i pod uglom od 85° . Kao i u prethodnom slučaju, podloge su rotirane konstantnom brzinom od ≈ 40 obrt./min. Brzina deponovanja je iznosila $\approx 1,6$ nm/min i dobijeni su uzorci debljine: 30 nm, 50 nm, 80 nm, 110 nm i 140 nm.

6.1.2.1 Strukturna analiza

Da bi se potvrdila debljina tankih slojeva nikla dobijena mjerenjem kvarcnom

vagom, kao i njihova struktura, uzorci su snimani pomoću SEM-a. Kao i u slučaju stubića deponovanih pod uglom od 65° , snimani su poprečni presjeci uzoraka koji su prethodno preparirani Au-Pd legurom (slika 6.17). I ovde se uočava širenje stubića sa debljinom, kao i prestanak rasta pojedinih stubića, što je, kao što smo već rekli, posljedica efekta zaklanjanja tokom rasta. Na osnovu SEM analize je određeno da se prečnik stubića mijenja od ≈ 9 nm za uzorak debljine 30 nm do ≈ 29 nm, koliko je izmjerena vrijednost za uzorak najveće debljine od 140 nm. Dobijeni rezultati za debljinu tankih slojeva i prečnik stubića, zajedno sa debljinama očitanim sa kvarcne vage u toku deponovanja, su prikazani u tabeli 6.4. Kada se dobijeni rezultati uporede sa vrijednostima za prečnik vertikalnih stubića deponovanih pod uglom od 65° uočava se da su vrijednosti slične, odnosno da ugao deponovanja ne utiče značajno na veličinu vertikalnih stubića.

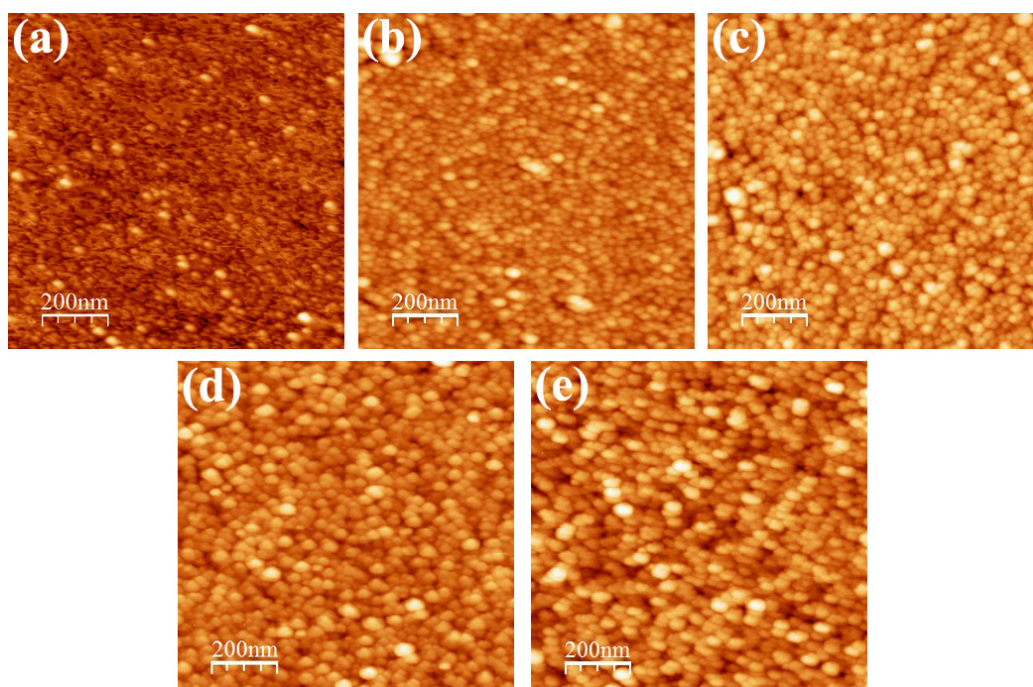


Slika 6.17. SEM snimci poprečnih presjeka tankih slojeva nikla debljine: (a) 30 nm, (b) 50 nm, (c) 80 nm, (d) 110 nm i (e) 140 nm

AFM slike topografije uzoraka, veličine $(1 \times 1) \mu\text{m}^2$, prikazane su na slici 6.18. I ovde se uočava da sa porastom debljine deponovanih slojeva zrna postaju bolje definisana, sa jasnijom granicom zrna. Vrijednosti dobijene AFM-om za veličinu zrna su u dobrom slaganju sa vrijednostima za širinu stubića dobijenih SEM-om, kao što se vidi u tabeli 6.4. Zavisnost saturacione RMS hrapavosti od debljine, za uzorke deponovane pod uglom od 85° , je prikazana na slici 6.19. Uočava se porast RMS

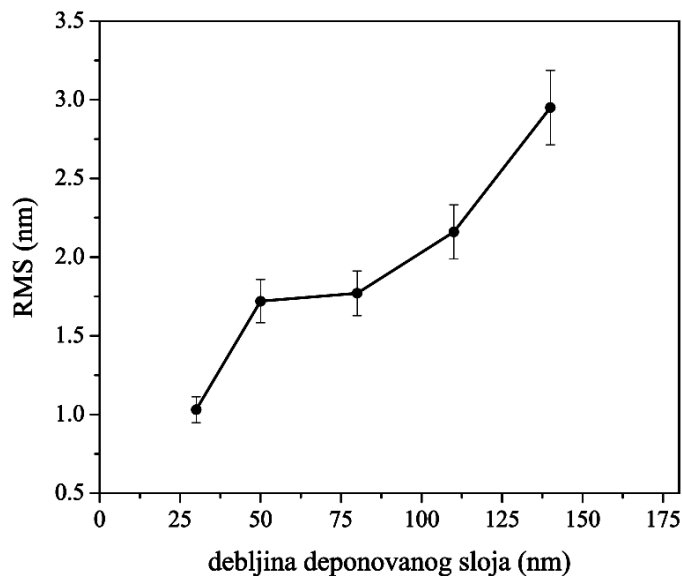
Tabela 6.4. Debljina, prečnik stubića, veličina zrna i saturaciona RMS hrapavost vertikalnih stubića Ni dobijenih kvarcnom vagom, SEM-om i AFM-om

debljina (nm)		prečnik stubića (nm)	veličina zrna (nm)	RMS (nm)
kvarcna vaga	SEM			
30	30	9	11	1,03
45	50	18	19	1,72
80	80	20	21	1,77
100	110	24	23	2,16
150	140	29	28	2,95



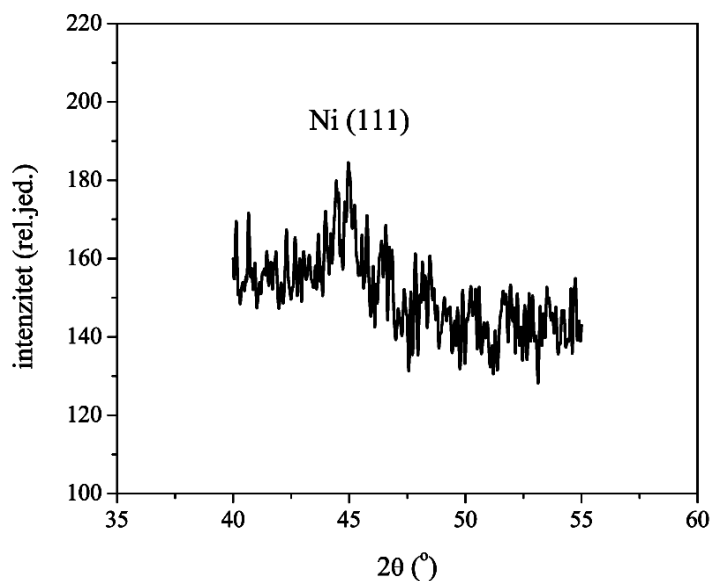
Slika 6.18. Topografske AFM slike uzoraka nikla debljine: (a) 30 nm, (b) 50 nm, (c) 80 nm, (d) 110 nm i (e) 140 nm

vrijednosti od 1,03 nm do 1,72 nm, kako debljina slojeva raste od 30 nm do 50 nm. Daljim porastom debljine RMS hrapavost se ne mijenja značajno, da bi zatim nastavila da raste, za debljine 110 i 140 nm. Za najveću debljinu uzorka, RMS dostiže vrijednost od 2,95 nm, što je manje od vrijednosti dobijenih u slučaju vertikalnih stubića deponovanih pod uglom od 65°.



Slika 6.19. RMS hrapavost tankih slojeva nikla u funkciji debljine

Tanak sloj Ni, debljine 140 nm, koji je deponovan pod uglom od 85° , analiziran je difrakcijom X-zraka i difraktogram ovog uzorka je prikazan na slici 6.20. Analiza je pokazala da se javlja široka linija na poziciji $2\theta = 44,76^\circ$ koja odgovara (111) refleksiji FCC Ni faze (JCPDS: 01-070-0989). Izračunata konstanta rešetke, za uzorak debljine 140 nm, je jednaka 0,3507 nm, dok veličina kristalita iznosi ≈ 8 nm. Kada se dobijena vrijednost veličine kristalita uporedi sa vrijednošću dobijenom za uzorak debljine 150

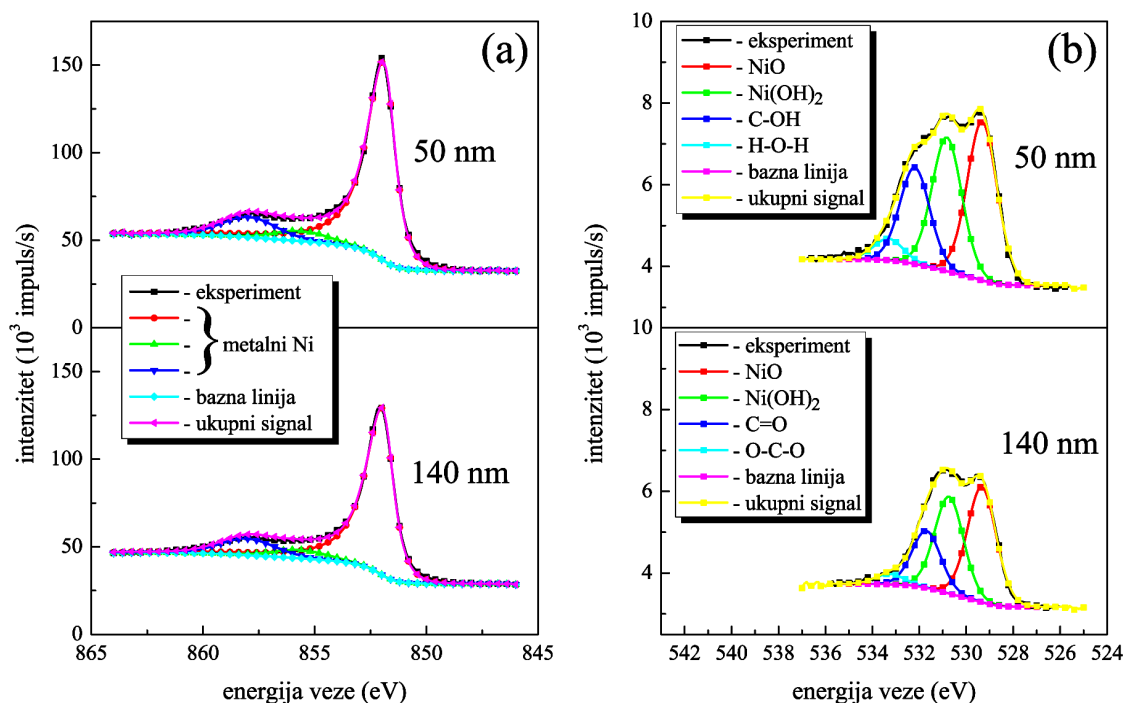


Slika 6.20. Difraktogram snimljen za uzorak nikla debljine 140 nm

nm koji je deponovan pod uglom od 65° , uočava se da se sa porastom ugla deponovanja vertikalnih stubića smanjuje veličina kristalita. Slično kao kod uzoraka deponovanih pri uglu od 65° , nađeno je da se vertikalni stubići nikla koji su dobijeni deponovanjem pod uglom od 85° sastoje iz velikog broja kristalita. Naime, veličina kristalita je mnogo manja od prečnika i visine stubića, koji su određeni SEM metodom.

6.1.2.2 Hemijska analiza

XPS analiza je rađena u cilju određivanja kako sastava uzoraka, tako i identifikacije jedinjenja koja su prisutna u deponovanim uzorcima. Svi prikazani visokorezolucioni spektri, u daljem tekstu, su snimani nakon čišćenja površine jonima argona. Nađeno je da se, za sve debljine uzoraka, udio nikla nalazi u opsegu od 88,7 at.% do 90,0 at.% (tabela 6.5). Udjeli organskih nečistoća u uzorcima, se nalaze u opsegu: 7,1 – 8,4 at.% za kiseonik (tabela 6.5) i 2,9 – 3,1 at.%, za ugljenik. Na slici 6.21 su prikazani detaljni spektri $Ni2p_{3/2}$ i $O1s$ linija uzoraka debljine 50 nm i 140 nm. Utvrđeno je da je glavna $Ni2p_{3/2}$ linija pomjerena za $\approx 0,6$ eV ka nižim energijama veze,



Slika 6.21. Interpolirani XPS spektri visoke rezolucije: (a) $Ni2p_{3/2}$ i (b) $O1s$ linija za uzorke nikla debljine 50 nm i 140 nm

u odnosu na očekivanu poziciju (852,6 eV [143]). U oba slučaja se može vidjeti da je linija nesimetrična, što je karakteristično za metalne uzorke. Oblik linije ostaje nepromijenjen kako se debljina uzoraka povećava (slika 6.21a). Postupak interpolacije je isti kao i kod uzoraka koji su deponovani pod uglom od 65°, tako da ovde neće biti detaljno objašnjavan. Slično ranije dobijenim rezultatima, pokazano je da je metalni Ni dominantna komponenta u deponovanim uzorcima. Detaljni spektri O1s linija su prikazani na slici 6.21b, sa koje se vidi da su O1s linije za oba uzorka relativno široke i nesimetrične, što ukazuje na prisustvo kiseonika koji se nalazi u različitim hemijskim stanjima. U oba slučaja, O1s linija je interpolirana pomoću četiri komponente. Za uzorak debljine 50 nm, dva dominantna doprinosa na 530,0 eV i 531,5 eV se mogu pripisati NiO i Ni(OH)₂ [143], dok manji doprinosi na položajima 532,9 eV i 534,0 eV odgovaraju organskim nečistoćama, kao što su C-OH i H-O-H [145]. Slično prethodnim rezultatima, dva dominantna doprinosa, za uzorak debljine 140 nm, na 529,9 eV i 531,3 eV, pripadaju NiO i Ni(OH)₂ [143]. Dva manja doprinosa, koja se nalaze na položajima 532,3 eV i 533,9 eV, se mogu pripisati organskim nečistoćama i to C=O i O-C-O [145]. Izračunati podaci za udio NiO u tankim slojevima nikla su prikazani u tabeli 6.5. Na osnovu dobijenih rezultata, može se uočiti da udio NiO ne zavisi od debljine deponovanih slojeva, kao što je to bio slučaj kod uzoraka koji su dobijeni deponovanjem pod uglom od 65°.

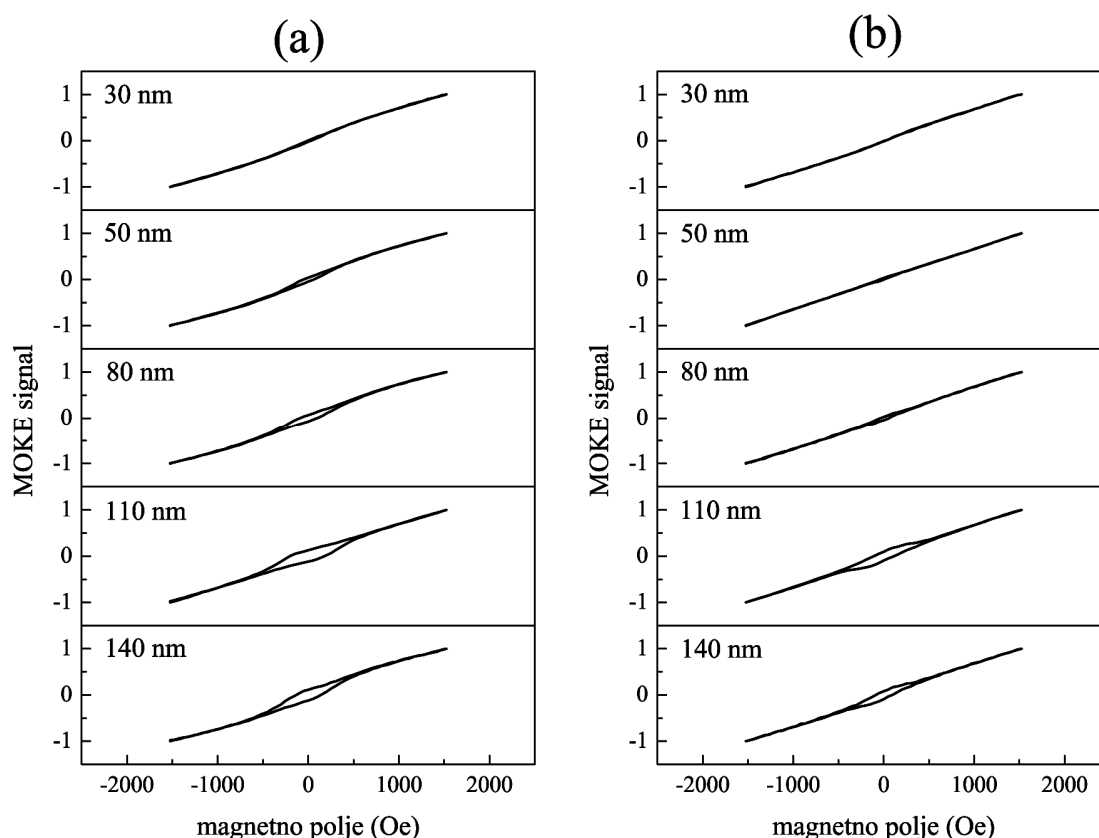
Tabela 6.5. Udio Ni, O i NiO u analiziranim tankim slojevima nikla

debljina (nm)	Ni (at.%)	O (at.%)	NiO (at.%)
30	/	/	/
50	88,7	8,4	6,5
80	89,0	8,0	6,7
110	90,0	7,1	6,5
140	89,0	7,9	6,6

6.1.2.3 Magnetna svojstva

Magnetna mjerenja tankih slojeva Ni su vršena na sobnoj temperaturi sa magnetnim poljem, u ravni i van ravni, jačine 1500 Oe. LMOKE signali, mjereni na tankim slojevima nikla različitih debljina (30, 50, 80, 110 i 140 nm) u funkciji

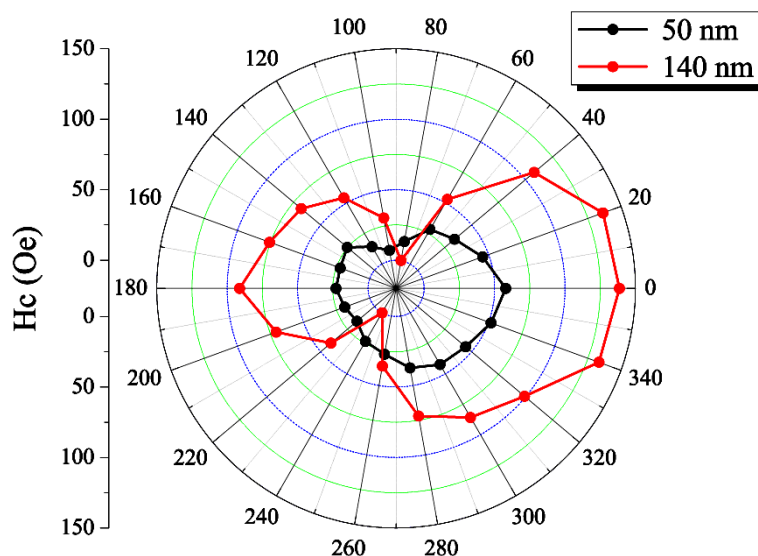
primjenjenog magnetnog polja, za dva suprotna azimutalna ugla (0° i 180°), su prikazani na slici 6.22. Uočava se da se, sa porastom debljine, oblik histerezijskih petlji mijenja i da dolazi do promjene vrijednosti koercitivnosti. Sam oblik histerezijskih petlji, kao i u slučaju vertikalnih stubića deponovanih pod uglom od 65° , vjerovatno ukazuje na činjenicu da dolazi do pojave rotacije magnetizacije i da je osa lake magnetizacije usmjerena van ravni uzorka [147-150].



Slika 6.22. Histerezijsne petlje tankih slojeva nikla, debljine: 30, 50, 80, 110 i 140 nm, mjerene pomoću LMOKE metode za dva suprotna azimutalna ugla: (a) 0° i (b) 180°

Azimutalna zavisnost koercitivnosti za uzorke debljine 50 nm i 140 nm je prikazana na slici 6.23. Na osnovu dobijenih rezultata se vidi da deponovani Ni uzorci posjeduju magnetnu anizotropiju u pravcu jedne ose. Primjećuje se da za uzorak debljine 140 nm postoji anizotropija koercitivnosti mjerene pri uglovima od 0° i 180° . Ova asimetrija je primjećena i kod tanjih uzoraka, što se razlikuje od rezultata dobijenih za vertikalne stubiće deponovane pod uglom od 65° , što je vjerovatno posljedica većeg efekta zaklanjanja tokom deponovanja i nastajanja poroznije strukture, čak i u početnom

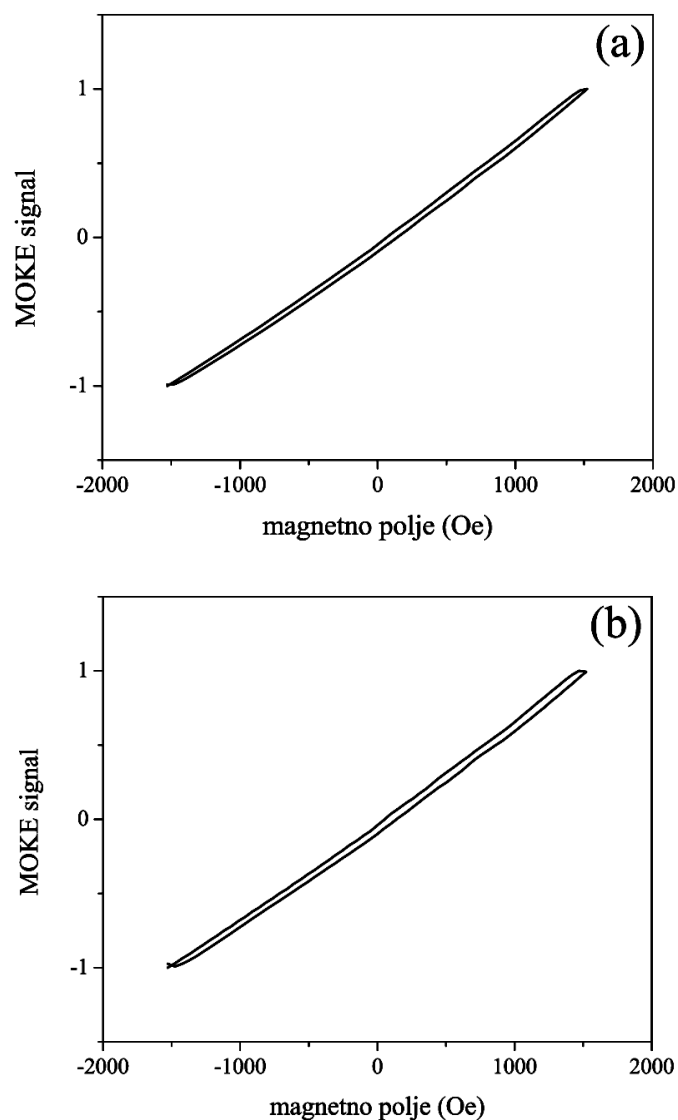
stupnju formiranja vertikalnih stubića.



Slika 6.23. Koercitivnost u funkciji ugla primjenjenog magnetnog polja (u ravni) za tanke slojeve nikla debljine 50 nm i 140 nm

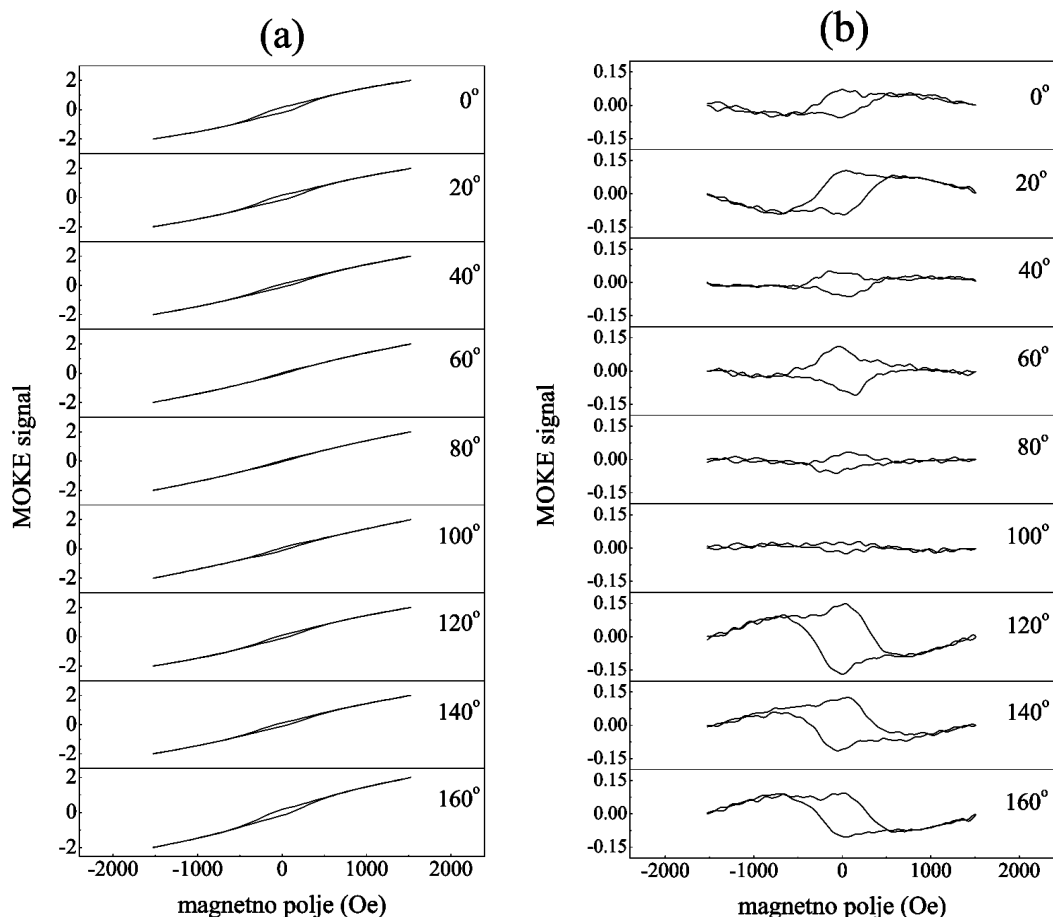
Kao i u slučaju vertikalnih stubića koji su deponovani pod uglom od 65° , i u ovom slučaju je pretpostavljeno prisustvo komponente koja je usmjerena van ravni uzorka, tj. prisustvo polarne komponente. Drugim riječima, i u ovom slučaju signal koji je sniman LMOKE metodom predstavlja zbir longitudinalnog i polarnog signala. Da bi se potvrdilo postojanje polarne komponente magnetizacije, uzorci deponovani pod uglom od 85° mjereni su i PMOKE metodom i dobijene histerezisne petlje za slojeve debljine 50 nm i 140 nm su prikazane na slici 6.24. Za razliku od histerezisnih petlji dobijenih PMOKE metodom, za deponovanje pri uglu od 65° , ovde se vidi da je polarna komponenta prisutna čak i za tanje uzorke. Histerezisnu petlju za uzorak debljine 50 nm karakteriše vrijednost koercitivnosti koja je jednaka 39 Oe, dok je za uzorak debljine 140 nm koercitivnost nešto veća i iznosi 44 Oe. Prisustvo polarne komponente magnetizacije u posmatranim uzorcima predstavlja faktor koji utiče na asimetriju koercitivnosti uočenu kod analiziranih uzoraka.

Slično vertikalnim stubićima koji su deponovani pod uglom od 65° , i ovde je potrebno razdvojiti polarnu i longitudinalnu komponentu magnetizacije, a u cilju analize samo LMOKE signala. Postupak razdvajanja je opisan u odjeljku 6.1.1. Dobijeni rezultati, za uzorak debljine 140 nm, su prikazani na slici 6.25. Isti postupak je



Slika 6.24. Histerezisne petlje tankih slojeva nikla mjerene pomoću PMOKE metode za uzorke debljine: (a) 50 nm i (b) 140 nm

primjenjen i na ostale uzorke. Kao i kod prethodno dobijenih rezultata za uzorke deponovane pod uglom od 65° , uočava se da pri vrijednosti azimutalnih uglova od 120° , 140° i 160° (slika 6.25b) dolazi do suprotnog orijentisanja magnetizacije, u odnosu na ostale azimutalne uglove, što znači da se sabiranjem histerezisnih petlji se dobija longitudinalna, a njihovim oduzimanjem polarna komponenta. Na osnovu izračunatih histerezisnih petlji dobijenih sabiranjem (slika 6.25a) može da se dobije azimutalna zavisnost koercitivnosti. Dobijene zavisnosti, za uzorke debljine 50 nm i 140 nm, su prikazane na slici 6.26. Kada se dobijena zavisnost uporedi sa zavisnošću prikazanom

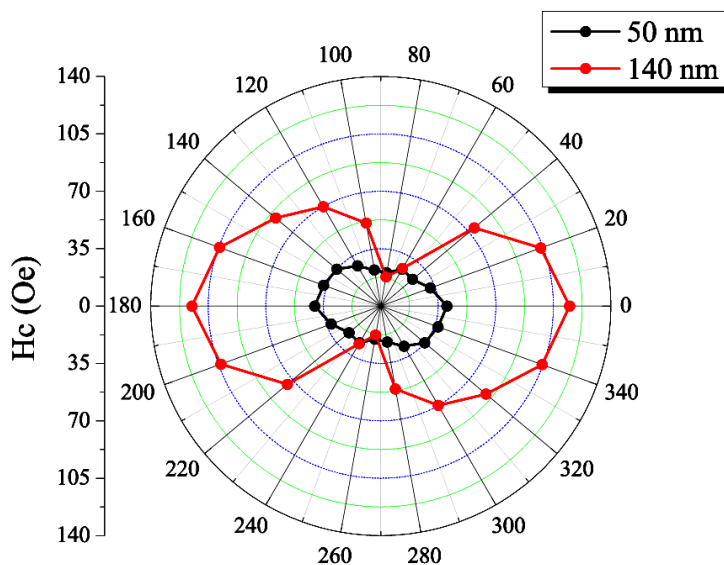


Slika 6.25. Histerezisne petlje tankog sloja nikla debljine 140 nm dobijene: (a) sabiranjem i (b) oduzimanjem histerezisnih petlji snimljenih pri dva suprotna azimutalna ugla

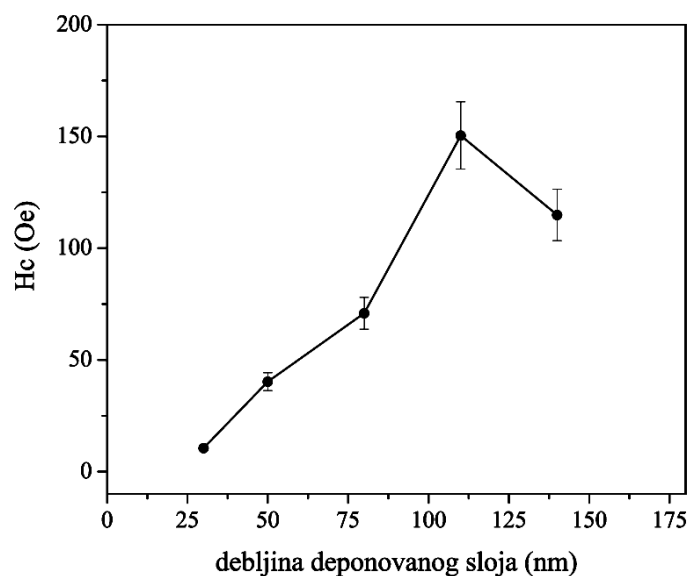
na slici 6.23 primjećuje se da, nakon razdvajanja LMOKE i PMOKE signala, ne postoji asimetrija koercitivnosti za dva suprotna azimutalna ugla.

Vrijednosti koercitivnosti za sve analizirane uzorke, izračunate za azimutalni ugao od 0° , su prikazane na slici 6.27. Uočava se da koercitivnost raste do 150 Oe, za uzorak debljine 110 nm, a zatim opada do vrijednosti od 115 Oe, koliko je izračunato za debljinu od 140 nm. Kako je ranije rečeno, na osnovu SEM analize je dobijeno da sa povećanjem debljine deponovanih slojeva raste i prečnik stubića. Kada je veličina stubića manja od kritične veličine jednog domena, rotacija magnetizacije se može opisati koherentnom rotacijom. Zbog toga se koercitivnost povećava sa porastom prečnika stubića [160]. Sa druge strane, kada je veličina stubića mnogo veća od kritične veličine jednog domena, mehanizam rotacije magnetizacije se mijenja u mehanizam

pomjeranja zidova domena. Kao posljedica toga dolazi do smanjenja koercitivnosti sa porastom veličine stubića [161]. Kako debljina deponovanih slojeva raste tako se povećava i pokretljivost zidova domena između granica zrna. To uzrokuje i lakše rotiranje vektora magnetizacije i samim tim dovodi do opadanja koercitivnosti [162].



Slika 6.26. LMOKE koercitivnost, nakon korekcije polarne komponente, u funkciji ugla primjenjenog magnetnog polja (u ravni) za uzorke nikla debljine 50 nm i 140 nm



Slika 6.27. LMOKE koercitivnost (H_c) tankih slojeva nikla u funkciji debljine, nakon korekcije, izračunata za vrijednost azimutalnog ugla od 0°

Dakle, porast koercitivnosti uočen kod slojeva do debljine od 110 nm, a zatim opadanje koercitivnosti, koje je primjećeno za debljinu od 140 nm, je rezultat kombinacije svih navedenih faktora.

Primjećuje se da su za uzorke deponovane pod uglom od 85° vrijednosti H_c značajno veće nego kod uzoraka dobijenih deponovanjem pod uglom od 65° , što se može objasniti većom poroznošću uzoraka dobijenih deponovanjem pod većim uglom. Slično ponašanje koercitivnosti sa povećanjem ugla deponovanja je dobio i *F. Tang* sa saradnicima [163] koji su posmatrali stubiće Co na podlozi od SiO_2 .

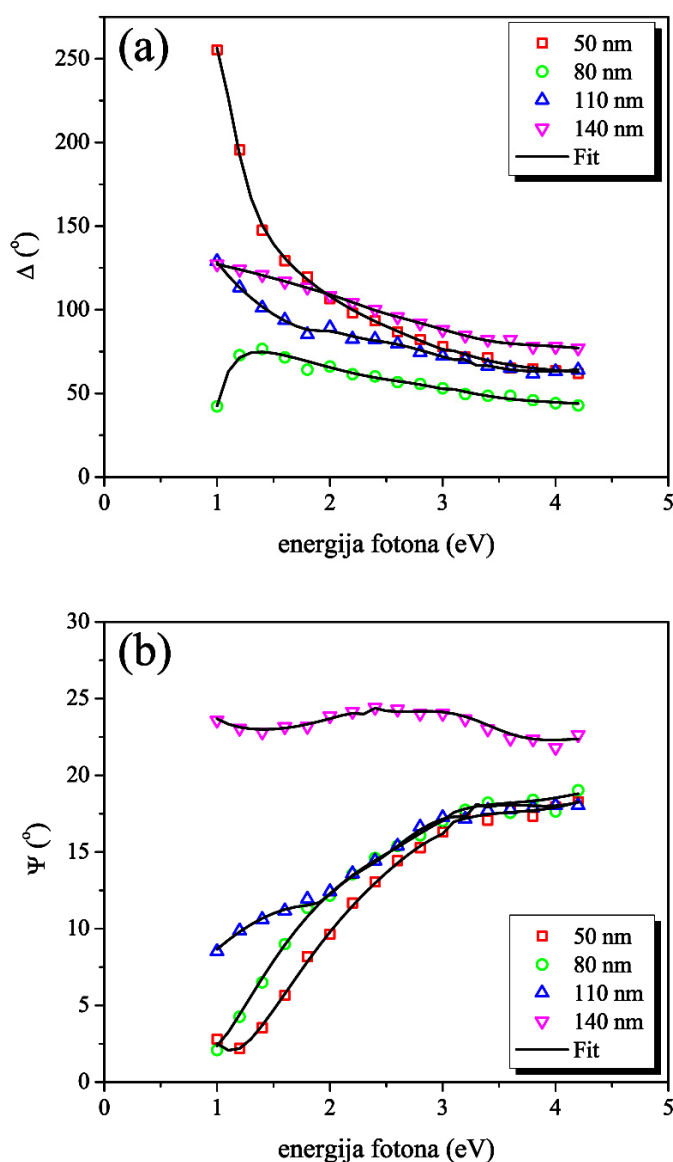
6.1.2.4 Optička i električna svojstva

Mjereni i modelovani (Δ, Ψ) spektri tankih slojeva nikla deponovanih pod uglom od 85° , dobijeni spektroskopskom elipsometrijom, prikazani su na slici 6.28. Simboli odgovaraju eksperimentalno dobijenim podacima, a linije vrijednostima dobijenim korišćenjem modela, koji je isti kao i u slučaju uzoraka koji su deponovani pri uglu od 65° . Kvalitativno, uočena je promjena oblika Ψ i Δ krivih sa porastom debljine. Primjećuje se da je promjena oblika Δ krivih izraženija za energije fotona do ≈ 2 eV, naročito za uzorak debljine 50 nm, dok je kod Ψ krivih, uočena promjena sa debljinom najviše izražena za uzorak debljine 140 nm. Poređenjem sa Δ i Ψ krivama koje su dobijene za uzorke deponovane pod uglom od 65° , uočava se da Δ krive posmatranih uzoraka deponovanih pod uglom od 85° nemaju jasno definisanu zavisnost od debljine.

Parametri frekvencija plazme, ω_p i faktor prigušenja, Γ_d , dobijeni modelovanjem, su prikazani su u tabeli 6.6. Vidi se da, sa porastom debljine deponovanih slojeva, ω_p raste, dok Γ_d opada. Porast u frekvenciji plazme znači da je kod slojeva većih debljina gustina provodnih elektrona veća, tj. da slojevi postaju metalniji. Sa druge strane, opadanje Γ_d sa debljinom ukazuje da su deblji slojevi strukturno bolje uređeni, odnosno da imaju nižu koncentraciju defekata. Slične zavisnosti od debljine su dobijene i u slučaju vertikalnih stubića koji su deponovani pod uglom od 65° .

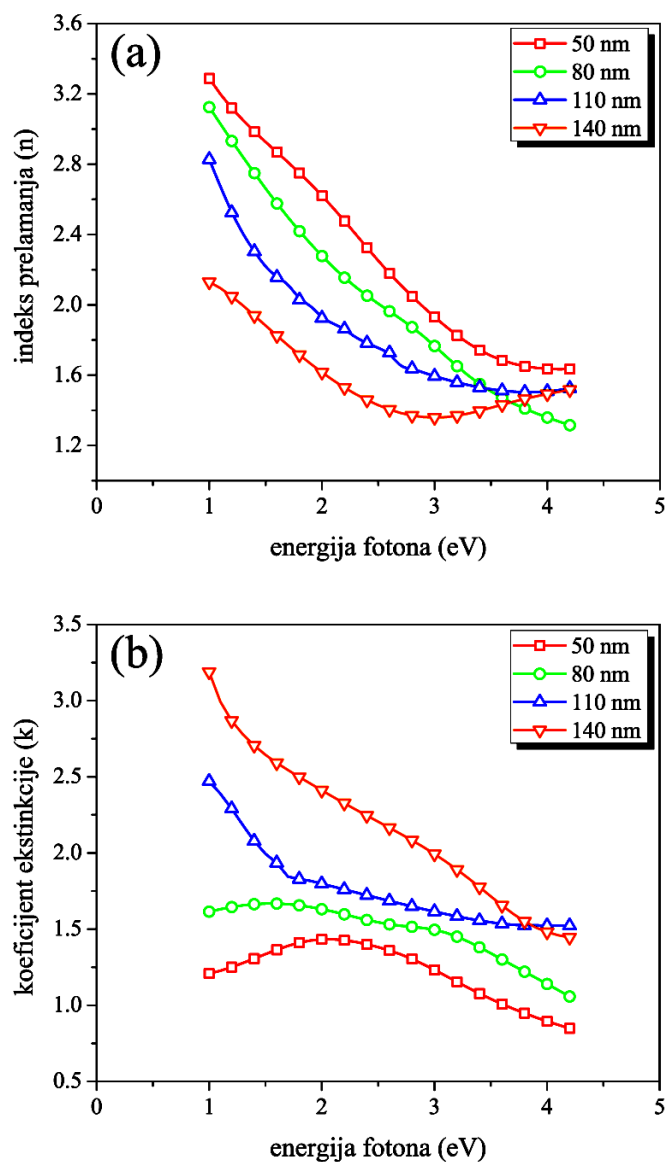
Na slici 6.29 su prikazani indeks prelamanja, n i koeficijent ekstinkcije, k , za tanke slojeve Ni, različitih debljina, koji su deponovani pod uglom od 85° . Uočava se da indeks prelamanja opada sa porastom debljine i da se oblik krive ne mijenja značajno, dok, sa druge strane, koeficijent ekstinkcije raste sa debljinom Ni sloja i da debljina

utiče i na sam oblik krive. Uočeno je da su dobijene zavisnosti indeksa prelamanja i koeficijenta ekstinkcije od debljine veoma slične sa zavisnošću koja je određena za uzorke koji su deponovani pod uglom od 65° . Korišćenjem vrijednosti indeksa prelamanja, koja je dobijena na talasnoj dužini od 633 nm za sve uzorke deponovane pod uglom od 85° , i poznavanjem vrijednosti za indeks prelamanja za komadni nikl, određena je poroznost Ni slojeva (jednačina 6.5). Nađeno je da poroznost, kao i kod uzoraka koji su deponovani pod uglom od 65° , raste sa debljinom i dostiže vrijednost od



Slika 6.28. Eksperimentalni (simboli) i modelovani (linije) podaci za: (a) Δ i (b) Ψ vrijednosti deponovanih tankih slojeva nikla različitih debljina

$\approx 46\%$ za 140 nm debeo uzorak. Poređenjem izračunatih vrijednosti za poroznost uzoraka deponovanih pod uglovima od 65° i 85° je nađeno da se poroznost povećava kako raste ugao deponovanja.



Slika 6.29. Promjene: (a) indeksa prelamanja i (b) koefficienta ekstinkcije tankih slojeva nikla u zavisnosti od debljine

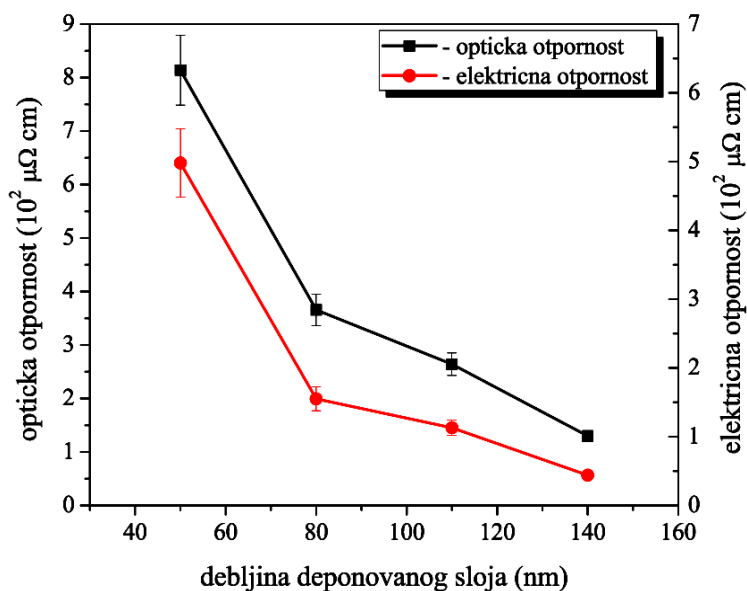
Optička otpornost tankih slojeva Ni, izračunata korišćenjem jednačine 6.6, u funkciji debljine prikazana je na slici 6.30. Na istom grafiku, radi poređenja, predstavljene su i vrijednosti za električnu otpornost, izmjerene metodom četiri tačke. Sa slike se uočava da dobijene otpornosti pokazuju slično ponašanje u funkciji debljine

deponovanih slojeva. Vidi se da električna otpornost opada od vrijednosti $4,98 \cdot 10^2 \mu\Omega \text{ cm}$, za uzorak debljine 50 nm, do $0,44 \cdot 10^2 \mu\Omega \text{ cm}$, koliko je izmjereno za uzorak debljine 140 nm. Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da tanji slojevi nikla

Tabela 6.6. Optička i električna svojstva tankih slojeva nikla

debljina (nm)	ω_p (eV)	Γ_d (eV)	optička otpornost ($10^2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)	električna otpornost ($10^2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)
30	/	/	/	/
50	4,11	2,92	8,14	4,98
80	5,32	2,20	3,66	1,55
110	5,22	1,53	2,64	1,13
140	9,72	1,38	1,30	0,44

posjeduju manju veličinu stubića, veću gustinu defekata i slabiju kristaličnost, što rezultuje većim vrijednostima električne otpornosti, što je slično ponašanju električne otpornosti koja je izmjerena za vertikalne stubiće nikla koji su deponovani pod uglom od 65° . Kako se debljina deponovanih slojeva povećava, stubići se šire, međusobno povezuju i na taj način smanjuju električnu otpornost [61].



Slika 6.30. Poređenje optičke i električne otpornosti tankih slojeva nikla mjerenih spektroskopskom elipsometrijom i metodom četiri tačke

6.2 Nanostrukturni tanki slojevi nikla sastavljeni iz kosih stubića

6.2.1 Svojstva kosih stubića nikla deponovanih pod uglom od 65°

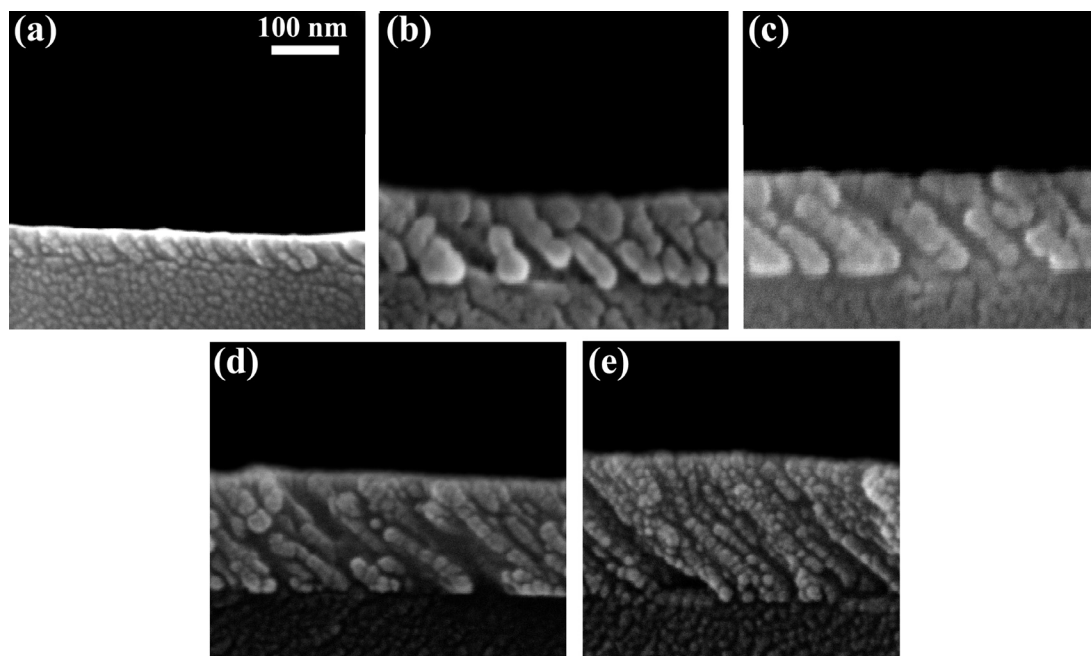
Nanostrukturni tanki slojevi nikla, koji se sastoje iz kosih stubića, su dobijeni tako što su podloge postavljene pod uglom od 65° . Tokom procesa deponovanja podloge nisu rotirane i na taj način su se dobijali stubići koji, u odnosu na normalu na podlogu, rastu pod nekim određenim uglom. Dobijeni su tanki slojevi nikla debljine 50 nm, 90 nm, 120 nm, 160 nm i 200 nm. Brzina deponovanja je iznosila ≈ 3 nm/min.

6.2.1.1 Strukturna analiza

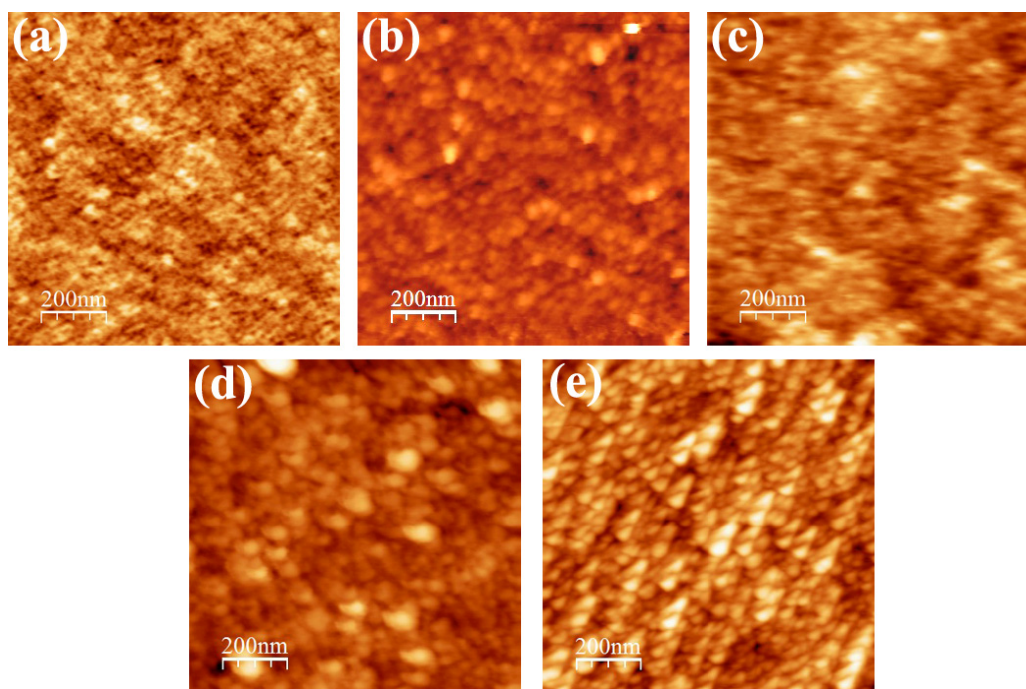
SEM analizom Ni uzoraka u poprečnom presjeku nađeno je da je pod navedenim uslovima deponovanja došlo do formiranja tankih slojeva koji se sastoje iz kosih stubića. SEM snimci dobijenih tankih slojeva nikla različitih debljina prikazani su na slici 6.31. Debljine deponovanih slojeva se nalaze u opsegu od 50 nm do 200 nm i prikazane su u tabeli 6.7. Korišćenjem SEM snimaka se odredio nagib stubića u odnosu na normalu na podlogu. Dobijene vrijednosti za nagib stubića se nalaze u opsegu od 47° do 48° i u dobrom su slaganju sa teorijski predviđenom vrijednošću od 48° , koja je dobijena korišćenjem jednačine 3.1. Kao i u slučaju vertikalnih stubića, i ovde se uočava prestanak rasta pojedinih stubića kao posljedica efekta zaklanjanja. Prečnik stubića raste od ≈ 18 nm, za sloj debljine 50 nm, pa do ≈ 31 nm, koliko je izmjereno za uzorak debljine 200 nm (tabela 6.7). Slično ponašanje prečnika stubića sa debljinom Ni sloja primjećeno je kod slojeva koji se sastoje iz vertikalnih stubića (poglavlje 6.1).

Dvodimenzionalne AFM slike, prikazane na slici 6.32, predstavljaju površine tankih slojeva nikla koji se sastoje iz kosih stubića. Kako se debljina deponovanih slojeva povećava, tako zrna postaju krupnija i bolje definisana, kao i u slučaju vertikalnih stubića. Dobijene vrijednosti za veličinu zrna se nalaze u opsegu od 19 nm

do 32 nm, kako se debljina slojeva povećava od 50 nm do 200 nm, i prikazane su u tabeli 6.7. Uočava se da su prikazane vrijednosti za veličinu zrna u dobroj saglasnosti sa



Slika 6.31. SEM snimci poprečnih presjeka tankih slojeva nikla debljine: (a) 50 nm, (b) 90 nm, (c) 120 nm, (d) 160 nm i (e) 200 nm

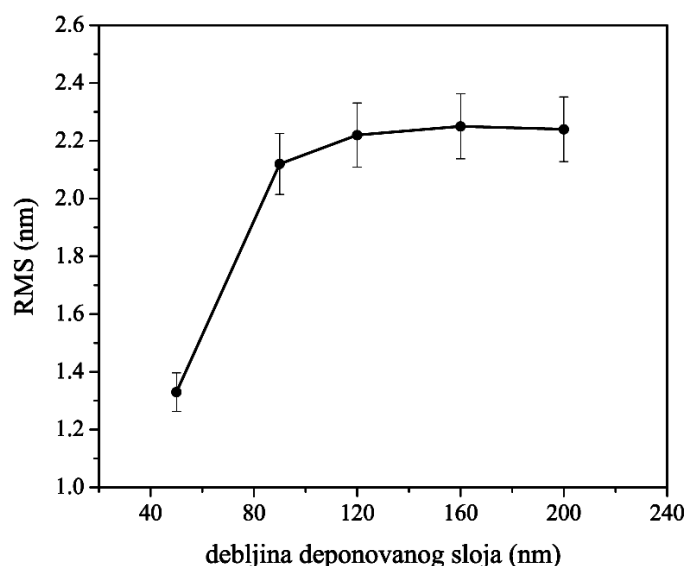


Slika 6.32. Topografske AFM slike uzoraka nikla debljine: (a) 50 nm, (b) 90 nm, (c) 120 nm, (d) 160 nm i (e) 200 nm

Tabela 6.7. Debljina, prečnik stubića, veličina zrna i saturaciona RMS hrapavost kosih stubića Ni dobijenih kvarcnom vagom, SEM-om i AFM-om

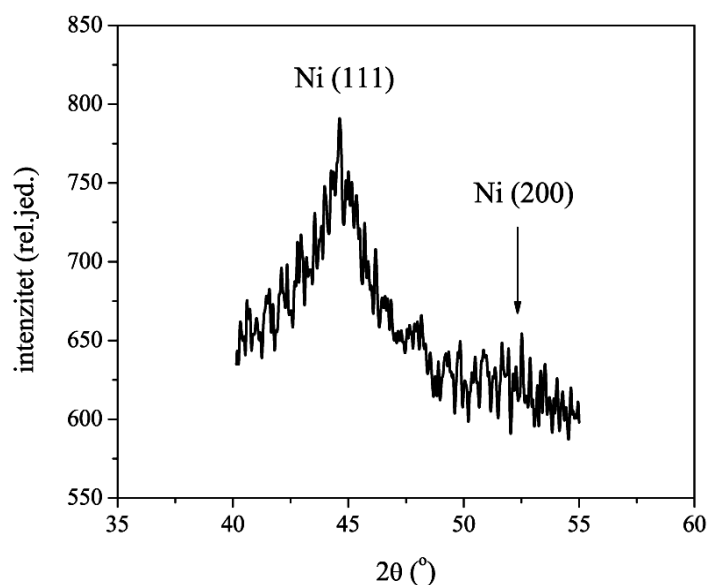
debljina (nm)		prečnik stubića (nm)	veličina zrna (nm)	RMS (nm)
kvarcna vaga	SEM			
50	50	18	19	1,33
85	90	22	25	2,12
120	120	27	28	2,22
150	160	30	31	2,25
210	200	31	32	2,24

vrijednostima dobijenim za prečnik stubića koje su određene na osnovu SEM snimaka. Mikroskopijom u polju atomskih sila određena je saturaciona RMS hrapavost tankih slojeva Ni u funkciji debljine i ova zavisnost je prikazana na slici 6.33. Analizirajući ponašanje ove veličine uočilo se da njena vrijednost raste od 1,33 nm do 2,22 nm, kako debljina sloja raste do 120 nm, a zatim, sa daljim povećanjem debljine, ostaje skoro konstantna. Može se reći da prečnik stubića, do debljine filma od 120 nm, ima značajan uticaj na povećanje saturacione RMS hrapavosti, da bi za debljine iznad 120 nm ovaj uticaj prestao da bude dominantan. Sličan efekat je uočen od strane *K. Khojier*-a i saradnika koji su analizirali tanke slojeva bakra na podlozi od stakla [164].



Slika 6.33. RMS hrapavost tankih slojeva nikla u funkciji debljine

XRD metodom je vršena analiza kristalnih faza tankoslojnih Ni struktura i difraktogram, snimljen za uzorak debljine 200 nm, je prikazan na slici 6.34. Analiza je pokazala da se kod posmatranog uzorka javlja linija na poziciji $2\theta = 44,62^\circ$ koja odgovara refleksiji sa (111) FCC Ni faze (JCPDS: 01-070-0989). Pored (111) linije uočava se i prisustvo linije slabog intenziteta na $2\theta = 52,23^\circ$, koja se pripisuje refleksiji sa (200) ravni. Na osnovu dobijenog difraktograma se može zaključiti da sloj nikla debljine 200 nm raste preferentno duž (111) pravca. Sa difraktograma se uočava da su obe linije široke što jasno ukazuje na prisustvo sitnozrne strukture. Srednja veličina kristalita u posmatranom tankom sloju Ni, izračunata korišćenjem Scherrer-ove jednačine, iznosi ≈ 6 nm. Kao i u slučaju vertikalnih stubića, dobijeno je da je veličina kristalita značajno manja od dimenzija stubića, što ukazuje na činjenicu da se kosi stubići nikla sastoje iz velikog broja kristalita. Izračunata konstanta rešetke za sloj nikla debljine 200 nm iznosi 0,3517 nm.

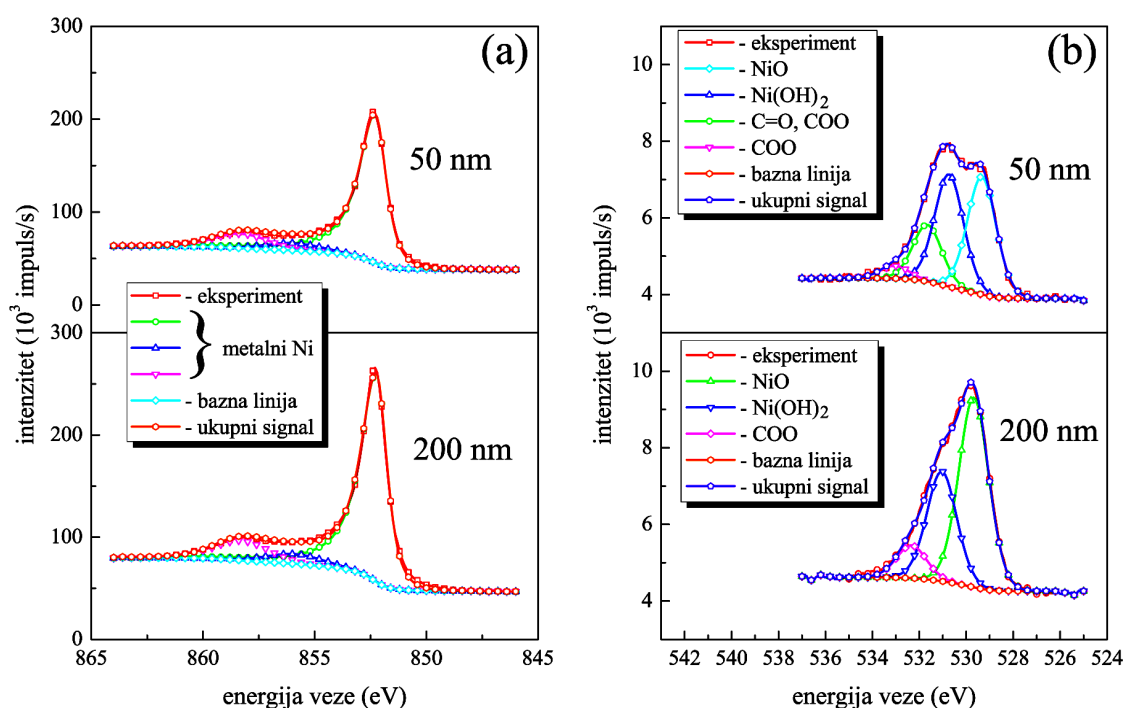


Slika 6.34. Difraktogram snimljen za uzorak nikla debljine 200 nm

6.2.1.2 Hemijska analiza

XPS analizom je nađeno da se kod tankih Ni slojeva koji se sastoje iz kosih stubića udio nikla nalazi u opsegu od 90,3 at.% do 93,1 at.%. Udjeli kiseonika i ugljenika, koji se pojavljuju kao organske nečistoće, se nalaze u opsegu: 4,2 – 6,7 at.%,

odnosno 2,6 – 3,0 at.%. Udjeli nikla i kiseonika u analiziranim uzorcima su prikazani u tabeli 6.8. Detaljni XPS spektri Ni $2p_{3/2}$ i O1s linija, sa rezultatima interpolacije, za uzorke debljine 50 nm i 200 nm su prikazani na slici 6.35. Sa slike 6.35a se vidi da je linija na 852,3 eV nesimetrična, što je karakteristično za metalne uzorke i da pripada Ni $2p_{3/2}$. Ova linija je pomjerena za $\approx 0,3$ eV ka nižim energijama veze, u odnosu na očekivanu poziciju. Ni $2p_{3/2}$ linija je interpolirana kao superpozicija tri doprinosa, po modelu koji je koristio *M.C. Biesinger* za metalni Ni [143], kao i u slučaju vertikalnih stubića. Detaljno objašnjenje interpolacije Ni $2p_{3/2}$ linije je prikazano u odjeljku 6.1.1. Visokorezolucioni XPS spektri O1s linija su prikazani na slici 6.35b. Za uzorak debljine 50 nm, O1s linija je interpolirana pomoću četiri komponente. Dva doprinosa na 529,6 eV i 531,0 eV odgovaraju NiO i Ni(OH) $_2$ [143], dok se manji doprinosi na 532,0 eV i 533,3 eV mogu pripisati C=O i COO grupama [145]. Kako se debljina uzoraka povećava, tako se mijenja i oblik O1s linije. Za uzorak debljine 200 nm linija se razlaže na 3 komponente. Dvije dominantne linije na 530,0 eV i 531,1 eV se pripisuju NiO i Ni(OH) $_2$ [143], a doprinos na 533,3 eV odgovara COO grupi [145]. Analizirajući udio



Slika 6.35. Interpolirani XPS spektri visoke rezolucije: (a) Ni $2p_{3/2}$ i (b) O1s linija za uzorke debljine 50 nm i 200 nm

NiO u posmatranim uzorcima, uočava se da ne postoji zavisnost od debljine, kao što je to bio slučaj sa vertikalnim stubićima koji su deponovani pod uglom od 65° . Rezultati dobijeni za udio NiO su, takođe, prikazani u tabeli 6.8.

Tabela 6.8. Udio Ni, O i NiO u analiziranim tankim slojevima nikla

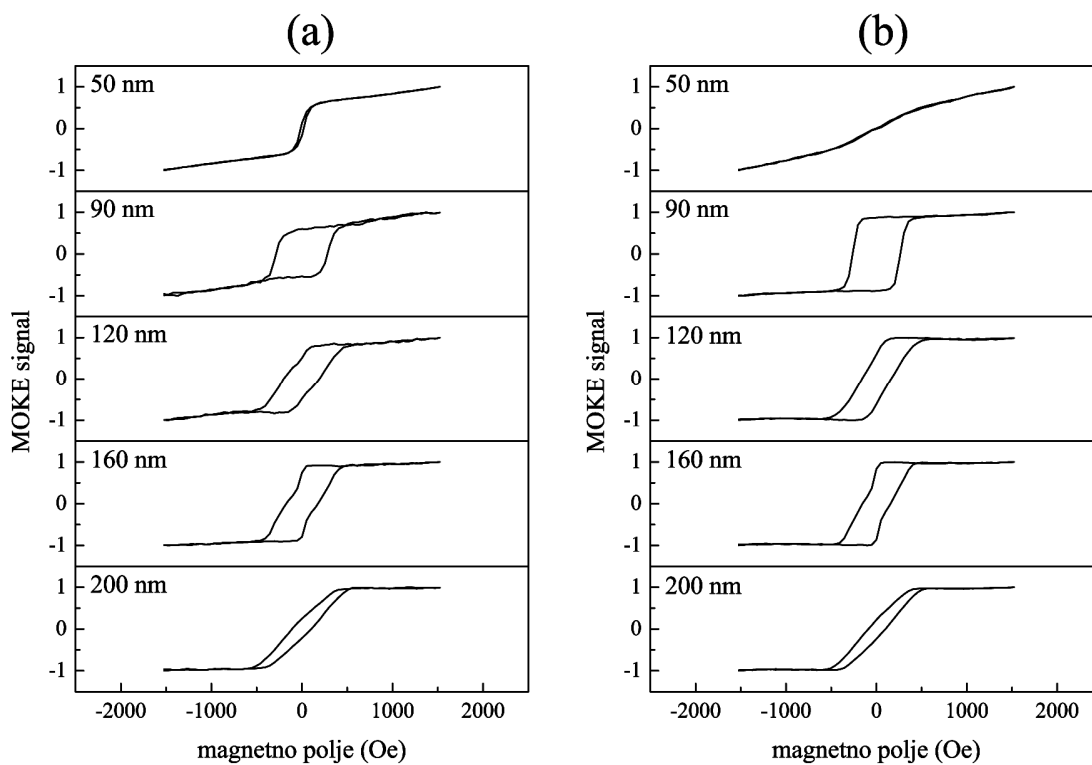
debljina (nm)	Ni (at.%)	O (at.%)	NiO (at.%)
50	90,7	6,4	5,0
90	90,3	6,7	6,5
120	92,0	5,4	5,5
160	93,1	4,2	4,0
200	91,1	6,1	6,4

6.2.1.3 Magnetna svojstva

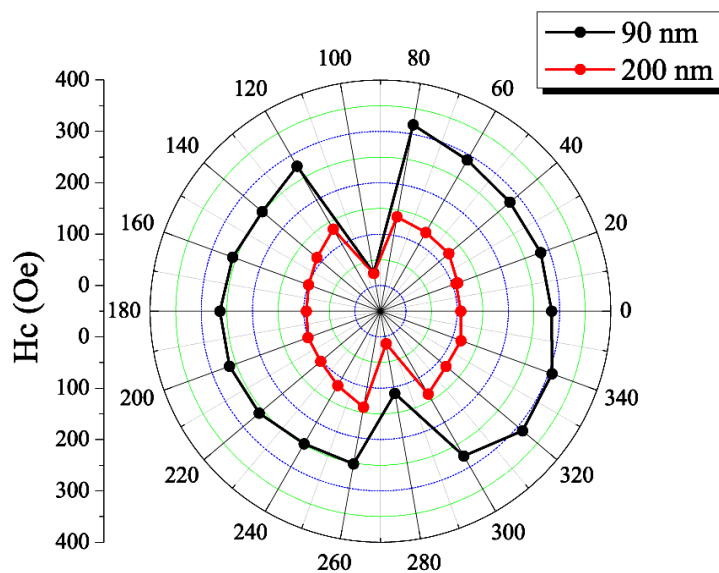
Histerezisne petlje tankih slojeva nikla različitih debljina, mjerene pomoću LMOKE metode, za dva suprotna azimutalna ugla (0° i 180°), prikazane su na slici 6.36. Uočava se da, sa porastom debljine, dolazi do značajne promjene oblika histerezisa. Takođe, uočava se da u slučaju slojeva debljine 50 nm i 90 nm magnetno polje nije bilo dovoljno jako da dovede do saturacije magnetizacije. Međutim, kako debljina deponovanih slojeva raste, magnetizacija ulazi u saturaciju, što nije bio slučaj kod vertikalnih stubića. Posmatrajući različite oblike histerezisnih petlji i različite vrijednosti koercitivnosti, može se zaključiti da dolazi do pojave rotacije magnetizacije kod tankoslojnih Ni struktura [147-150].

Azimutalna zavisnost koercitivnosti za uzorke debljine 90 nm i 200 nm je prikazana na slici 6.37. Rezultati pokazuju da deponovani Ni uzorci posjeduju magnetnu anizotropiju u pravcu jedne ose. Takođe, uočena je i asimetrija koercitivnosti koja je mjerena pri dva suprotna azimutalna ugla. Pretpostavlja se da se asimetrija koercitivnosti javlja zbog prisustva polarne komponente magnetizacije.

Uzorci su, takođe, mjereni PMOKE metodom i histerezisne petlje za uzorke Ni debljine 90 nm i 200 nm su prikazane na slici 6.38. Sa slike se vidi da je polarna komponenta prisutna kod oba uzorka. Histerezisnu petlju za uzorak debljine 90 nm karakteriše H_c čija je vrijednost jednaka 41 Oe, dok za uzorak debljine 200 nm histerezisna petlja posjeduje veću vrijednost koercitivnosti koja iznosi 112 Oe. Dobijene

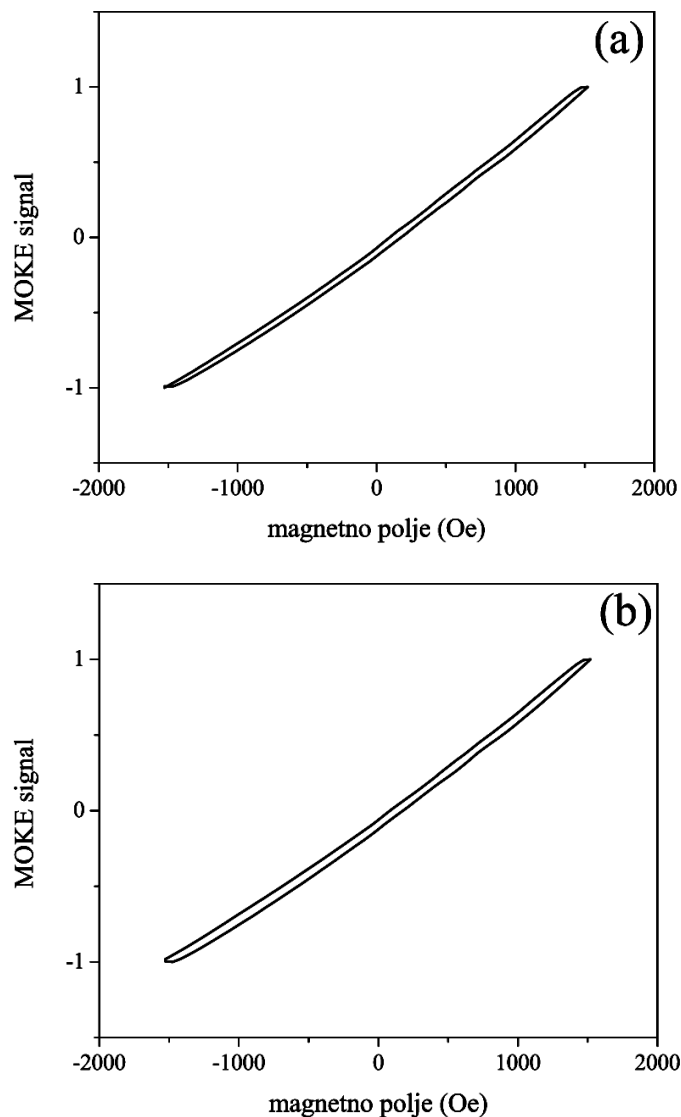


Slika 6.36. Histeretisne petlje tankih slojeva nikla, debljine 50, 90, 120, 160 i 200 nm, mjerene pomoću LMOKE metode za dva suprotna azimutalna ugla: (a) 0° i (b) 180°



Slika 6.37. Koercitivnost u funkciji ugla primjenjenog magnetnog polja (u ravni) za tanke slojeve nikla debljine 90 nm i 200 nm

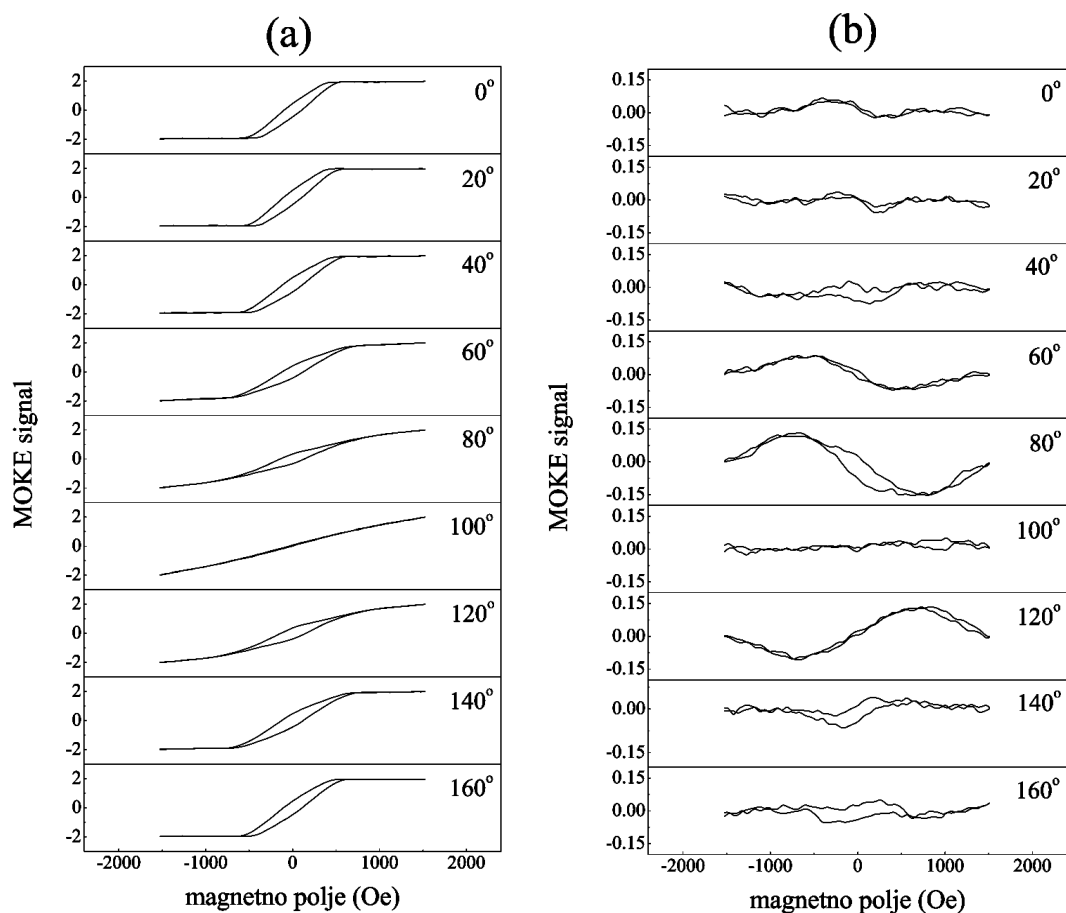
histerezisne petlje pokazuju veće saturaciono polje i veću vrijednost koercitivnosti, u poređenju sa histerezisnim petljama dobijenim LMOKE metodom za iste uzorke.



Slika 6.38. Histerezisne petlje tankih slojeva nikla mjerene pomoću PMOKE metode za uzorke debljine: (a) 90 nm i (b) 200 nm

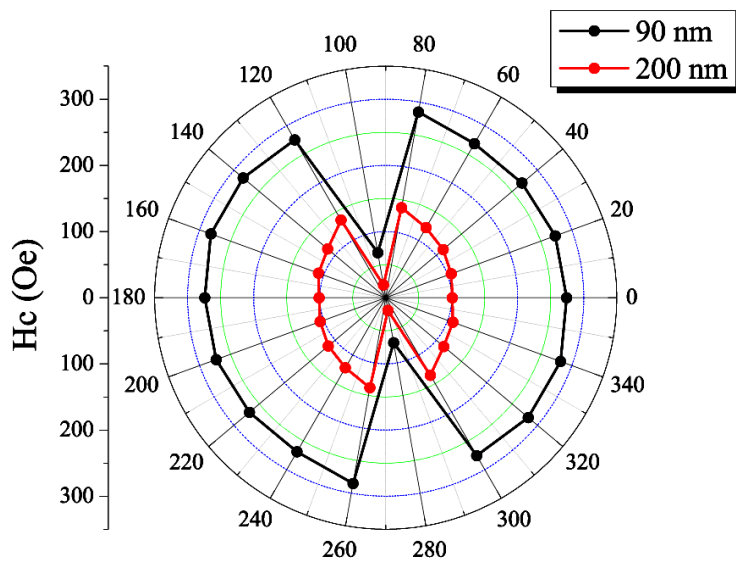
U cilju odvajanja LMOKE od PMOKE signala, posmatrane su, za sve uzorke, histerezisne petlje snimljene pri dva suprotna azimutalna ugla. Na slici 6.39 su prikazane histerezisne petlje, za uzorak debljine 200 nm, dobijene sabiranjem (slika 6.39a) i oduzimanjem (slika 6.39b) histerezisnih petlji. Posmatrajući oblik histerezisnih petlji na slici 6.39b uočava se da, sa promjenom azimutalnog ugla, dolazi i do inverzije izračunatih histerezisa. Odatle slijedi da se, kao i u slučajevima do sada, oduzimanjem

signala dobija PMOKE komponenta magnetizacije. Azimutalna zavisnost LMOKE koercitivnosti, koja je dobijena sabiranjem histerezisnih petlji, za uzorke debljine 90 nm i 200 nm je prikazana na slici 6.40. Uočava se odsustvo asimetrije koercitivnosti koja je računata pri dva suprotna azimutalna ugla.

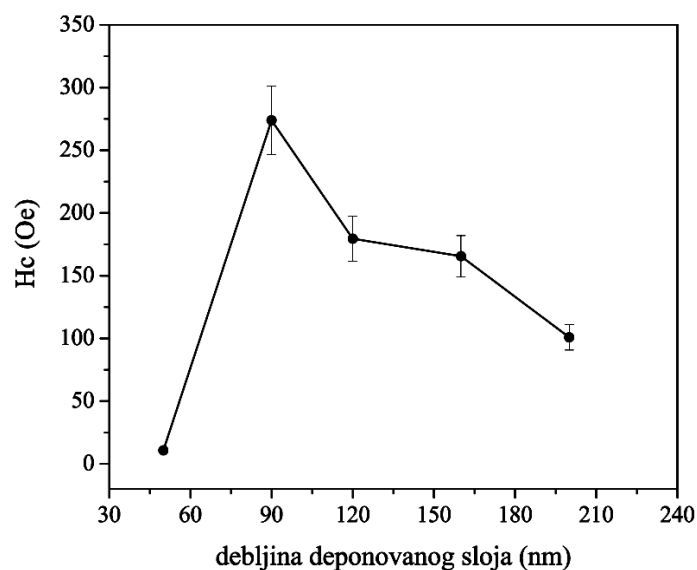


Slika 6.39. Histerezisne petlje tankog sloja nikla debljine 200 nm dobijene: (a) sabiranjem i (b) oduzimanjem histerezisnih petlji snimljenih pri dva suprotna azimutalna ugla

Korekcija polarne komponente, odnosno razdvajanje LMOKE i PMOKE Kerr-ovog efekta, je urađeno za sve uzorke nikla koji se sastoje iz kosih stubića i deponovani su pod uglom od 65° . Vrijednosti koercitivnosti u funkciji debljine, za azimutalni ugao od 0° , su prikazane na slici 6.41. Uočava se da nakon korekcije, sa porastom debljine raste i koercitivnost i dostiže maksimalnu vrijednost od 274 Oe, koliko je dobijeno za uzorak debljine 90 nm, a nakon toga počinje da opada sve do 101 Oe, koliko je dobijeno



Slika 6.40. LMOKE koercitivnost, nakon korekcije polarne komponente, u funkciji ugla primjenjenog polja (u ravni) za uzorke nikla debljine 90 nm i 200 nm



Slika 6.41. LMOKE koercitivnost (H_c) tankih slojeva nikla u funkciji debljine, izračunata za vrijednost azimutalnog ugla od 0°

za tanak sloj nikla najveće debljine. Pad koercitivnosti sa debljinom se, kao što je već rečeno, može povezati sa strukturom samih stubića. Pošto je na osnovu XRD analize utvrđeno da se svaki stubić sastoji iz velikog broja kristalita, okretanje vektora magnetizacije kod samo nekoliko njih će uticati i na ostale da se isto orijentišu, što utiče

na smanjenje koercitivnosti [149]. To se može objasniti činjenicom da je veličina stubića mnogo veća od kritične veličine domena i da dolazi do pojave pomjeranja zidova domena. Na taj način, sa porastom debljine tankih slojeva nikla iznad 90 nm, dolazi do smanjenja koercitivnosti [147].

6.2.1.4 Optička i električna svojstva

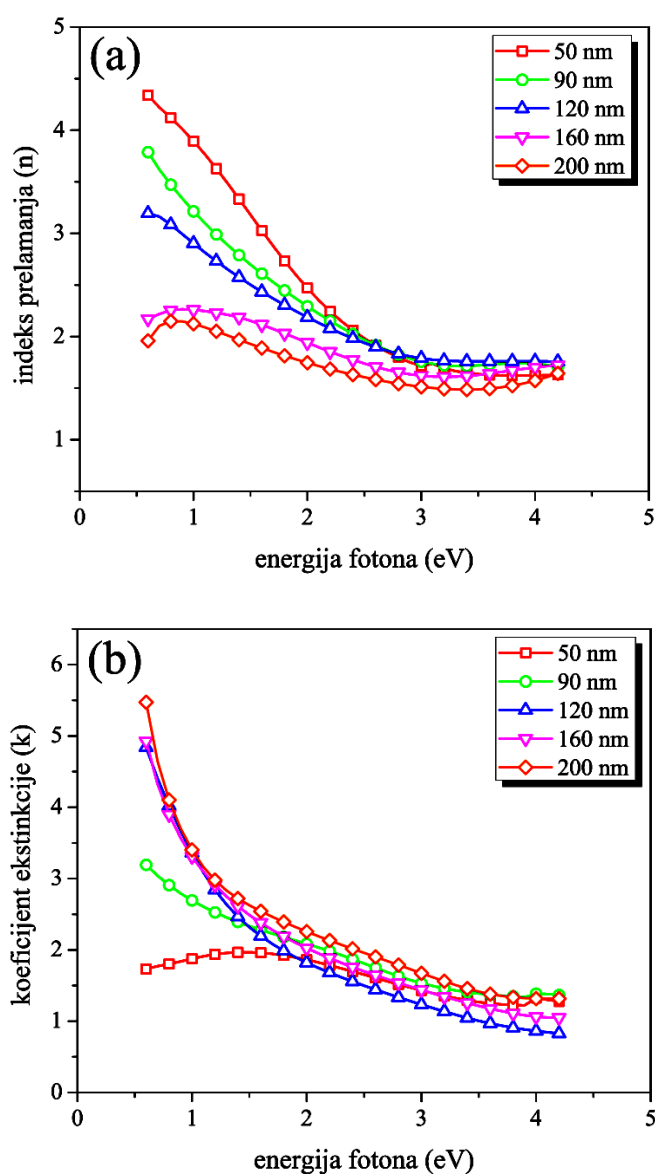
Optička svojstva tankih slojeva nikla koji se sastoje iz kosih stubića su analizirana korišćenjem spektroskopske elipsometrije. Na slici 6.42 su prikazani mjereni i modelovani (Δ, Ψ) spektri tankih slojeva nikla različitih debljina. Model koji je korišćen za analizu kosih tankoslojnih struktura je prikazan na slici 6.42a i isti je kao i model koji je korišćen za analizu vertikalnih stubića nikla. Sam postupak modelovanja, kao i opis modela, je prikazan u odjeljku 6.1.1. Na osnovu dobijenih rezultata je uočeno da kod Δ krivih, sa porastom debljine, skoro da ne dolazi do promjena u nagibu, već samo postoji trend opadanja. U slučaju Ψ krivih može se vidjeti da dolazi do promjene oblika krivih sa debljinom, bez zapaženog trenda u ponašanju.

Na osnovu pomenutog modela dobijene su vrijednosti za frekvenciju plazme, ω_p i faktor prigušenja, Γ_d , pomoću kojih se mogu odrediti transportna svojstva tankih slojeva nikla. Dobijene vrijednosti za parametre ω_p i Γ_d su prikazane u tabeli 6.9. Može se uočiti da, za razliku od Ni uzoraka koji se sastoje iz vertikalnih stubića za koje se dobilo da frekvencija plazme raste kako se debljina sloja povećava, kod uzoraka koji se sastoje iz kosih stubića je primjećeno da ω_p raste do debljine sloja od 160 nm, a zatim opada, za sloj debljine 200 nm.

Posmatrajući vrijednosti za Γ_d uočava se da ovaj parametar opada od 3,26 eV do 1,55 eV, kako debljina uzoraka raste od 50 nm do 90 nm. Zatim, za uzorak debljine 120 nm, faktor prigušenja ostaje skoro nepromijenjen, da bi sa daljim porastom debljine do 160 nm dostigao vrijednost od 2,06 eV. Za debljinu sloja od 200 nm vrijednost parametra Γ_d se ne mijenja značajno. Veće vrijednosti Γ_d uočene kod uzoraka čije su debljine veće od 120 nm se mogu povezati sa veličinom stubića. Vjerovatno, kod ovih uzoraka, zbog strukture samih stubića, dolazi do povećanja koncentracije defekata.

Pomoću izvršenog modelovanja određeni su indeks prelamanja i koeficijent ekstinkcije za tanke slojeve Ni i dobijeni rezultati su prikazani na slici 6.43. Kao i u

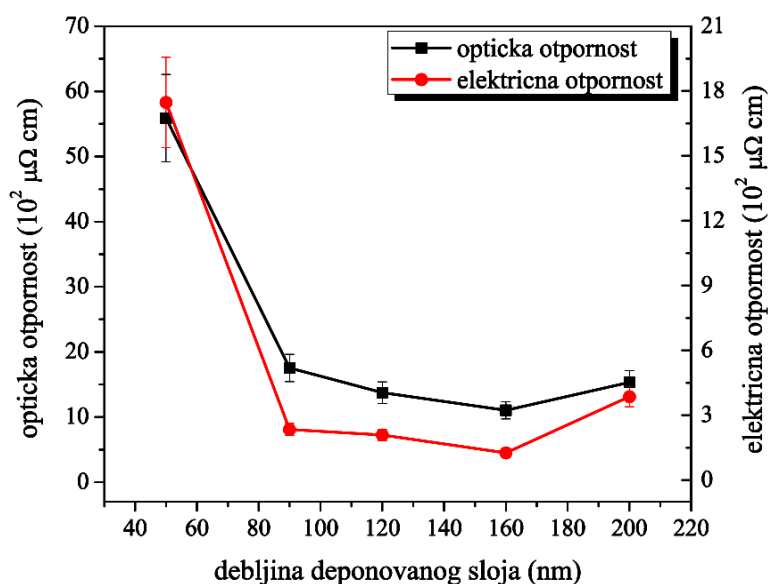
slučaju vertikalnih stubića, indeks prelamanja se smanjuje sa debljinom deponovanih uzoraka. Treba napomenuti da se za uzorke debljine od 50 nm do 120 nm, uočava da nema značajne promjene u obliku krivih, dok se za uzorke debljine 160 nm i 200 nm oblik krive mijenja. Indeks prelamanja je korišćen za računanje poroznosti tankih slojeva Ni, na osnovu jednačine 6.5, uz pretpostavku da su pore tankih slojeva ispunjene vazduhom. Dobijeno je da poroznost raste sa debljinom tankih slojeva i dostiže vrijednost od $\approx 32\%$ za uzorak debljine 200 nm. Analizirajući krive dobijene za koeficijent ekstinkcije (slika 6.43b) uočava se da k raste kako se debljina uzoraka



Slika 6.43. Promjene: (a) indeksa prelamanja i (b) koeficijenta ekstinkcije tankih slojeva nikla u zavisnosti od debljine

povećava. Najveće razlike u obliku krivih se javljaju za uzorke debljine do 120 nm, da bi sa daljim porastom debljine krive imale sličan oblik.

Optička otpornost Ni uzoraka, dobijena korišćenjem jednačine 6.6, u funkciji debljine sloja prikazana je na slici 6.44. Zavisnost električne otpornosti od debljine je prikazana na istoj slici. Uočava se da i električna i optička otpornost pokazuju slično ponašanje u funkciji debljine. Kako debljina slojeva raste od 50 nm do 90 nm, vrijednost električne otpornosti naglo opada, a zatim se, sa daljim porastom debljine, ne mijenja značajno. Za uzorak debljine 200 nm, električna otpornost počinje neznatno da raste, što se vjerovatno može povezati sa količinom NiO u posmatranom uzorku, koja je dobijena XPS analizom. Vrijednosti optičke otpornosti su date u tabeli 6.9, zajedno sa vrijednostima za električnu otpornost, koja je dobijena metodom četiri tačke.



Slika 6.44. Poređenje optičke i električne otpornosti tankih slojeva nikla mjenjenih spektroskopskom elipsometrijom i metodom četiri tačke

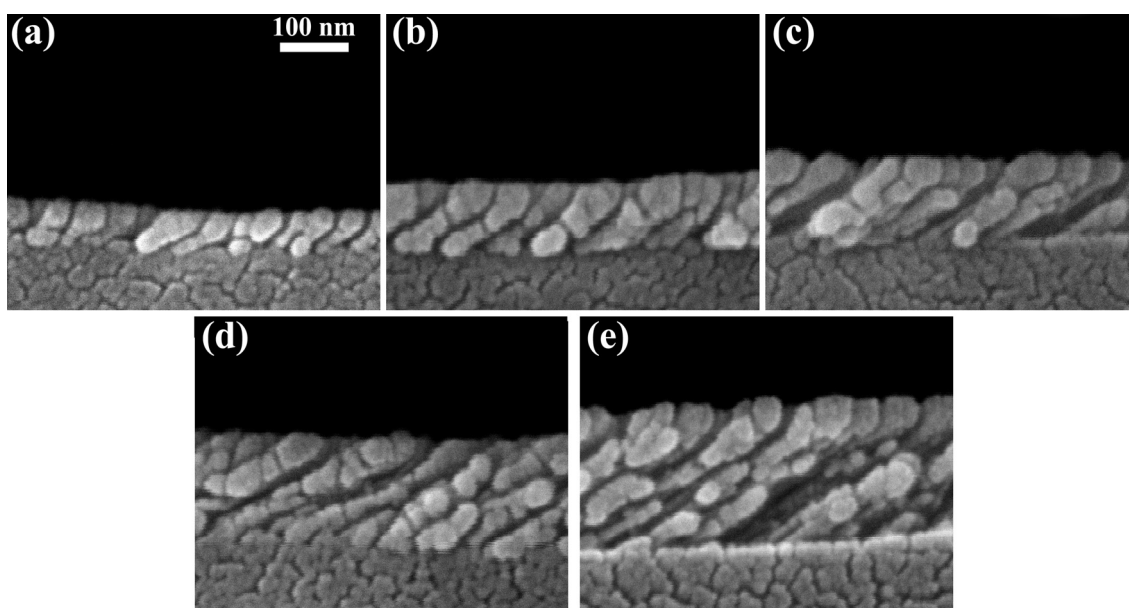
6.2.2 Svojstva kosih stubića nikla deponovanih pod uglom od 85°

Kao i u slučaju vertikalnih stubića, i za tanke slojeve nikla koji se sastoje iz kosih stubića praćene su promjene svojstava u zavisnosti od ugla deponovanja. U tom

cilju, deponovana je serija uzoraka pod uglom od 85° . Brzina deponovanja je iznosila $\approx 5,6$ nm/min. Dobijeni su uzorci debljine: 60 nm, 80 nm, 120 nm, 160 nm i 200 nm. Tokom procesa deponovanja položaj uzoraka se nije mijenjao, tj. podloge nisu rotirane.

6.2.2.1 Strukturna analiza

Na slici 6.45 su prikazani SEM snimci poprečnih presjeka uzoraka dobijenih deponovanjem pod uglom od 85° . Poređenjem sa snimcima uzoraka deponovanih pod uglom od 65° može se uočiti da se dobijaju slojevi sa poroznijom strukturom. To je i očekivano, s obzirom da je efekat zaklanjanja mnogo izraženiji pri većim uglovima deponovanja [61]. Analizom dobijenih snimaka je utvrđeno da prečnik stubića raste od ≈ 23 nm do ≈ 45 nm, kako se debljina slojeva nikla povećavala od 60 nm do 200 nm, što je prikazano u tabeli 6.10. Kada se dobijene vrijednosti za prečnik stubića uporede



Slika 6.45. SEM snimci poprečnih presjeka tankih slojeva nikla debljine: (a) 60 nm, (b) 80 nm, (c) 120 nm, (d) 160 nm i (e) 200 nm

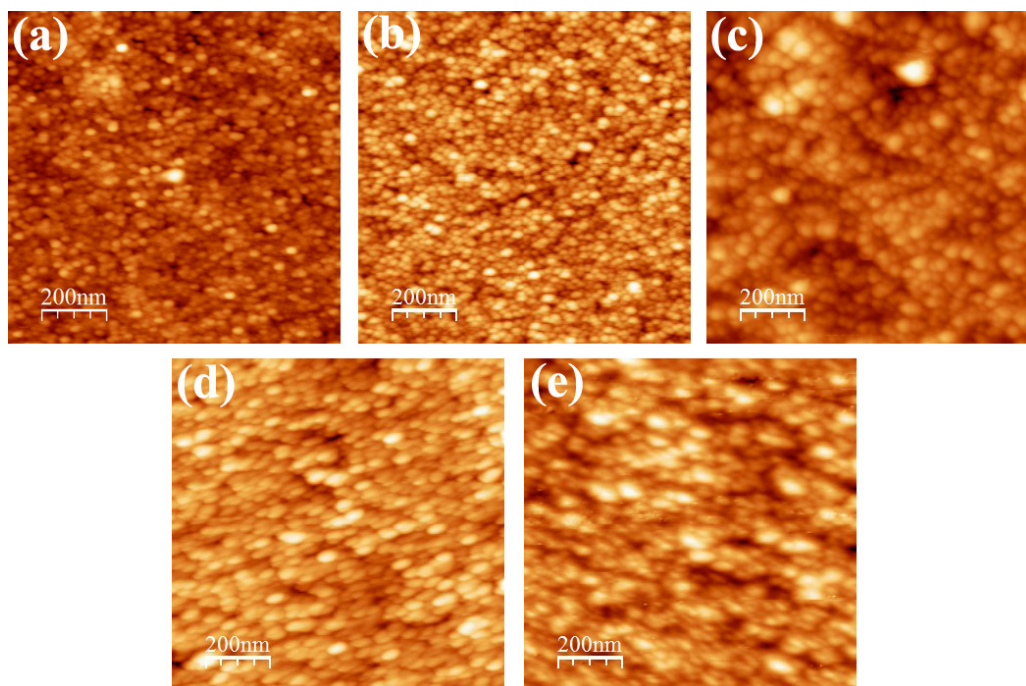
sa vrijednostima stubića deponovanih pod uglom od 65° uočava se da se pri većem uglu deponovanja dobijaju nešto veće vrijednosti ovog parametra. Mjerenjem ugla, na osnovu SEM snimaka, se dobilo da se ugao nagiba stubića nalazi u opsegu od 57° do 58° , što ukazuje na jako dobro slaganje sa teorijski izračunatom vrijednošću od 58° , koja

je dobijena korišćenjem jednačine 3.1.

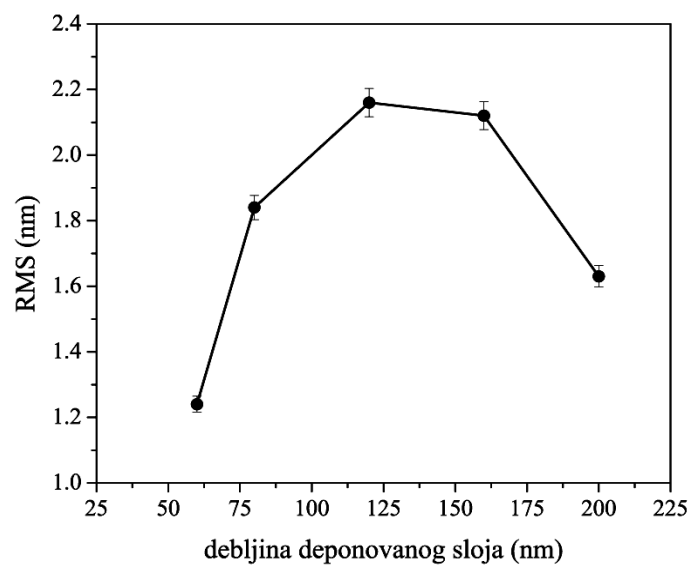
Tabela 6.10. Debljina, prečnik stubića, veličina zrna i saturaciona RMS hrapavost kosih stubića Ni dobijenih kvarcnom vagom, SEM-om i AFM-om

debljina (nm)		prečnik stubića (nm)	veličina zrna (nm)	RMS (nm)
kvarcna vaga	SEM			
50	60	23	22	1,24
80	80	24	25	1,84
120	120	36	34	2,16
140	160	40	40	2,12
200	200	45	44	1,63

Analiza površine tankih slojeva nikla je urađena korišćenjem mikroskopije u polju atomskih sila, a dvodimenzionalne AFM slike površine uzoraka različitih debljina su prikazane na slici 6.46. Na osnovu dobijenih slika je određena veličina zrna, odnosno prečnik kosih stubića deponovanih pod uglom od 85° . Uočeno je da, kako debljina sloja raste od 60 nm do 200 nm, tako raste i veličina zrna od 22 nm do 44 nm (tabela 6.10), što je u dobrom slaganju sa prečnikom stubića koji je dobijen sa SEM snimaka. Kao i za prethodne serije uzoraka i ovde je određena saturaciona srednja površinska hrapavost (RMS) tankih slojeva nikla. Zavisnost RMS hrapavosti od debljine deponovanih uzoraka prikazana je na slici 6.47. Sa grafika se vidi da hrapavost raste od 1,24 nm do 2,16 nm, kako se debljina sloja povećava od 60 nm do 120 nm, da bi sa daljim porastom debljine ova veličina počela da opada do vrijednosti 1,63 nm, koliko je određeno za uzorak debljine 200 nm. Interesantno je uporediti dobijene rezultate sa rezultatima za uzorke koji se sastoje iz kosih stubića, a deponovani su pod uglom od 65° . Kod obe serije uzoraka se uočava da RMS raste, do debljine slojeva od 120 nm. Sa daljim porastom debljine, za uzorke deponovane pod uglom od 65° RMS se ne mijenja, dok u slučaju kosih stubića deponovanih pod uglom od 85° RMS opada. Opadanje saturacione RMS hrapavosti sa debljinom se može objasniti time da početni sloj, koji se formira u toku procesa deponovanja, posjeduje veću površinsku energiju vezivanja (tanji uzorci). Kako se debljina slojeva nikla povećava, interakcija između podloge i deponovanog sloja se smanjuje, što poboljšava lateralnu pokretljivost atoma na površini, kao i stvaranje ostrva tokom deponovanja. Sa daljim porastom veličine ili gustine ostrva,



Slika 6.46. Topografske AFM slike uzoraka nikla debljine: (a) 60 nm, (b) 80 nm, (c) 120 nm, (d) 160 nm i (e) 200 nm

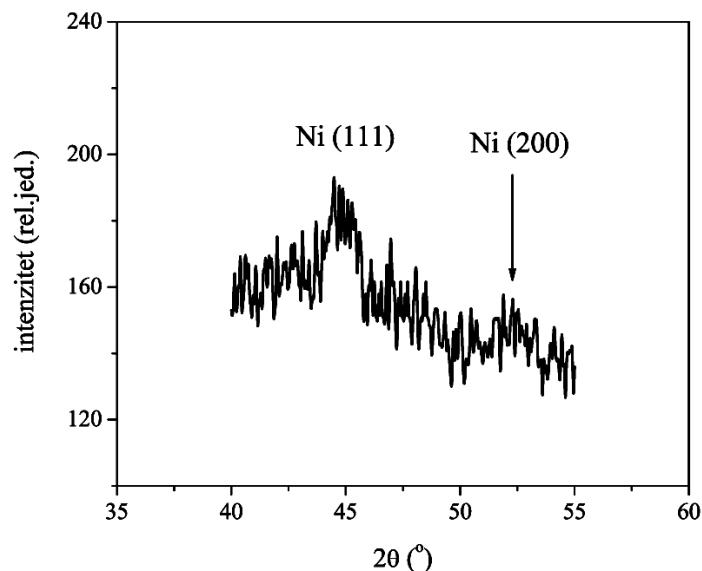


Slika 6.47. RMS hrapavost tankih slojeva nikla u funkciji debljine

može se očekivati pad u RMS vrijednosti, koji je posljedica spajanja deponovanih ostrva [165].

Difraktogram tankog sloja Ni debljine 200 nm, u opsegu $2\theta = 40^\circ - 55^\circ$,

prikazan je na slici 6.48. Analiza je pokazala da je za vrijeme deponovanja pod uglom od 85° , kao i u slučaju prethodnih serija, došlo do nastanka Ni faze, što je potvrđeno prisustvom karakterističnih refleksija (111) i (200), čiji položaji na difraktogramu odgovaraju položajima datih orijentacija koje pripadaju površinski centriranoj kubnoj



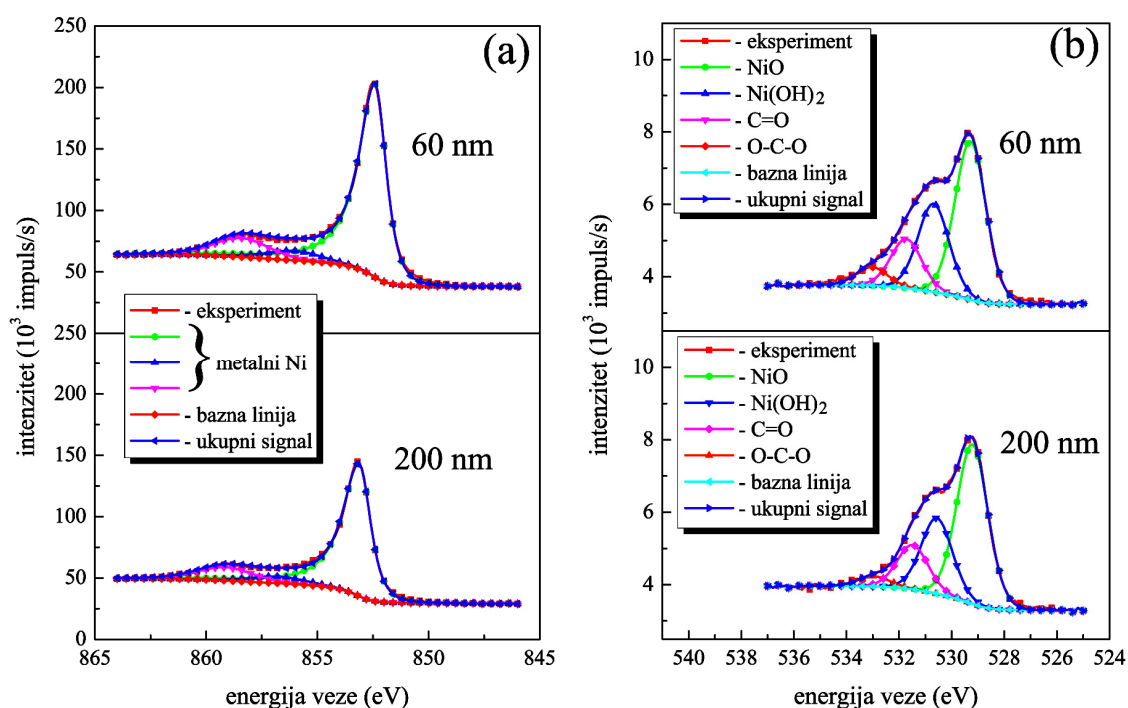
Slika 6.48. Difraktogram snimljen za uzorak nikla debljine 200 nm

Ni fazi. Zapaža se da su linije koje pripadaju Ni široke, što se, kao i kod prethodnih uzoraka, može pripisati prisustvu vrlo sitnih Ni kristalita. Mjerenjem širine na poluvisini difrakcionog maksimuma i korišćenjem jednačine 6.1 se dobilo da srednja veličina zrna iznosi ≈ 9 nm, što ukazuje da se svaki stubić sastoji od velikog broja kristalita. Pored veličine zrna, izračunata je i konstanta rešetke, čija vrijednost je jednaka 0,3445 nm, što je u nešto niže od vrijednosti konstante rešetke koja se pripisuje niklu [140].

6.2.2.2 Hemijska analiza

Na osnovu XPS analize je nađeno je da se, za ovu seriju uzoraka, udio nikla nalazi u opsegu od 90,0 at.% do 91,9 at.%, dok se udjeli kiseonika i ugljenika, koji su prisutni kao organske nečistoće, nalaze u opsegu: 5,1 – 7,0 at.%, odnosno 2,8 – 3,0 at.%. Izračunati udjeli za nikel i kiseonik su prikazani u tabeli 6.11. Na slici 6.49 su predstavljeni visokorezolucioni XPS spektri fotoelektronskih linija nikla i kiseonika, snimljeni za uzorke debljine 60 nm i 200 nm. Kao i u slučajevima do sada, uočava se da

je Ni $2p_{3/2}$ linija (slika 6.49a) nesimetrična i pomjerena ka nižim energijama veze i to za $\approx 0,6$ eV u odnosu na očekivanu poziciju (852,6 eV [143]). Interpolacijom prikazanih linija je ustanovljeno da je metalni Ni dominantna komponenta tankoslojnih Ni uzoraka. Interpolacija Ni $2p_{3/2}$ linije je vršena po modelu iz literature [143], koji je korišćen i u slučaju kosih stubića koji su dobijeni deponovanjem pod uglom od 65° . O1s linije za oba uzorka, koje su prikazane na slici 6.49b su interpolirane pomoću četiri komponente. Doprinosi na 529,9 eV i 531,3 eV odgovaraju NiO i Ni(OH) $_2$ [143], dok manji doprinosi na položajima 532,2 eV i 533,7 eV odgovaraju organskim nečistoćama i to C=O i O-C-O [145].



Slika 6.49. Interpolirani XPS spektri visoke rezolucije: (a) Ni $2p_{3/2}$ i (b) O1s linija za uzorke nikla debljine 60 nm i 200 nm

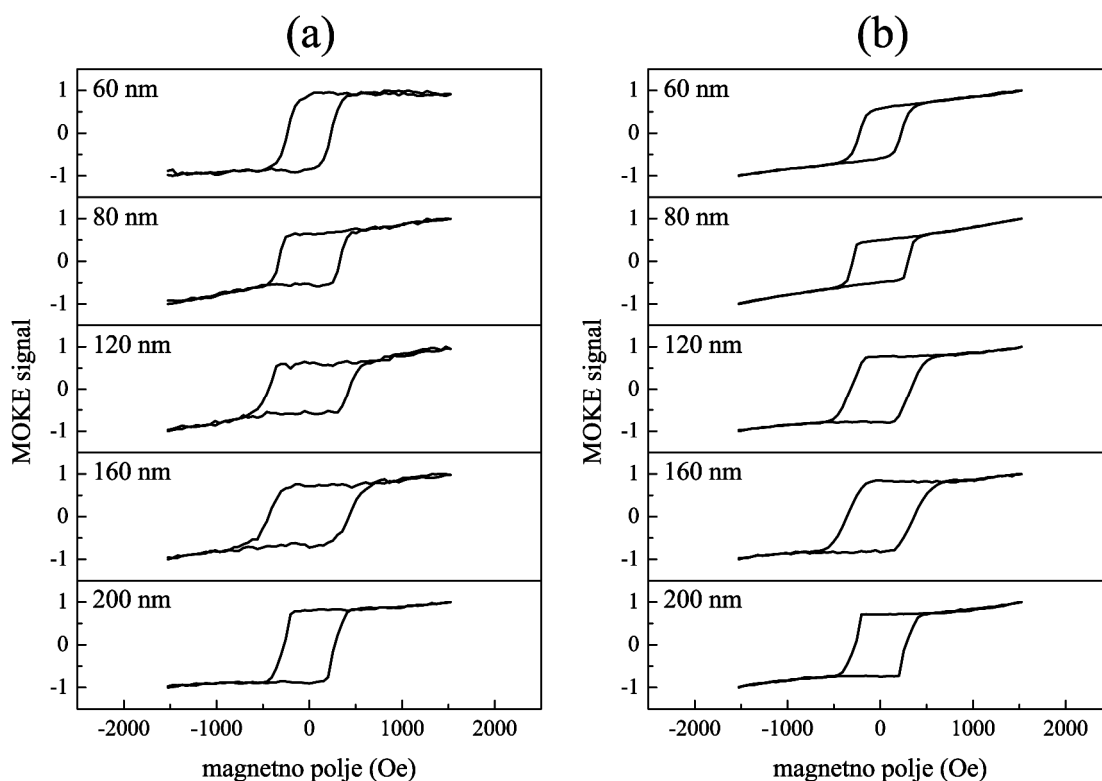
Interpolacija O1s linije je omogućila određivanje udjela NiO u posmatranim uzorcima. Nađeno je da se udio NiO mijenja sa debljinom uzoraka, ali bez uočljivog trenda u ponašanju, što je prikazano u tabeli 6.11. Poređenjem dobijenih vrijednosti sa vrijednostima izračunatim za uzorke deponovane pod uglom od 65° , uočava se da udio NiO u posmatranim uzorcima ima veću vrijednost, što je vjerovatno posljedica poroznije strukture uzoraka deponovanih pod uglom od 85° .

Tabela 6.11. Udio Ni, O i NiO u analiziranim tankim slojevima nikla

debljina (nm)	Ni (at.%)	O (at.%)	NiO (at.%)
60	90,0	7,0	7,1
80	90,3	6,7	7,9
120	91,9	5,1	5,4
160	90,2	7,0	8,5
200	90,2	6,9	7,6

6.2.2.3 Magnetna svojstva

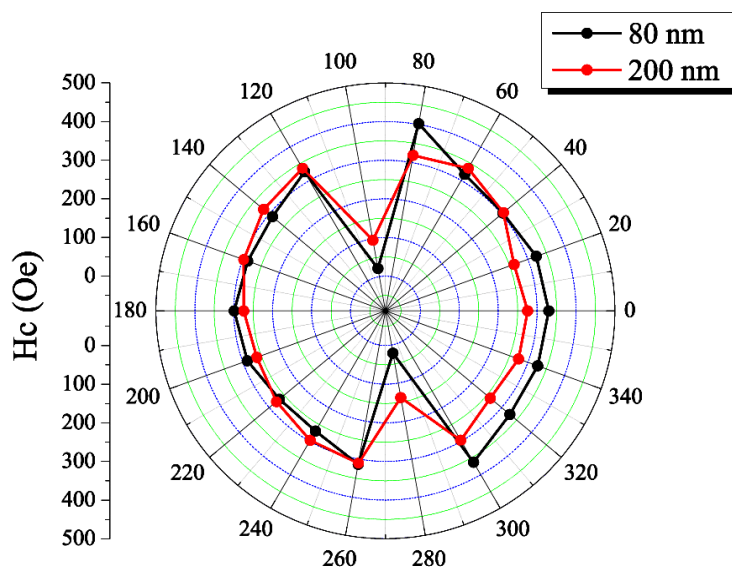
Tanki slojevi Ni, koji su deponovani pod uglom od 85° , analizirani su pomoću MOKE mikroskopa. U toku analize korišćeno je magnetno polje u ravni i van ravni uzorka, jačine 1500 Oe. Početni ugao u longitudinalnom režimu snimanja (LMOKE) je, i u ovom slučaju, definisan tako da koercitivnost, H_C , ima maksimalnu vrijednost. Slika 6.50 prikazuje histerezisne petlje Ni uzoraka, debljine 60, 80, 120, 160 i 200 nm, za dva suprotna azimutalna ugla, 0° i 180° . Kod ovih uzoraka se zapaža širok oblik



Slika 6.50. Histerezisne petlje tankih slojeva nikla, debljine 60, 80, 120, 160 i 200 nm, mjerene pomoću LMOKE metode za dva suprotna azimutalna ugla: (a) 0° i (b) 180°

histerezisnih petlji. Takođe je primjećeno da se vrijednost koercitivnosti mijenja sa debljinom deponovanih slojeva, dok se oblik histerezisnih petlji ne mijenja značajno. Sa druge strane, uočeno je da je oblik i ponašanje histerezisnih petlji, u zavisnosti od debljine, značajno drugačiji u poređenju sa histerezisnim petljama dobijenim za kose stubiće deponovane pod uglom od 65° .

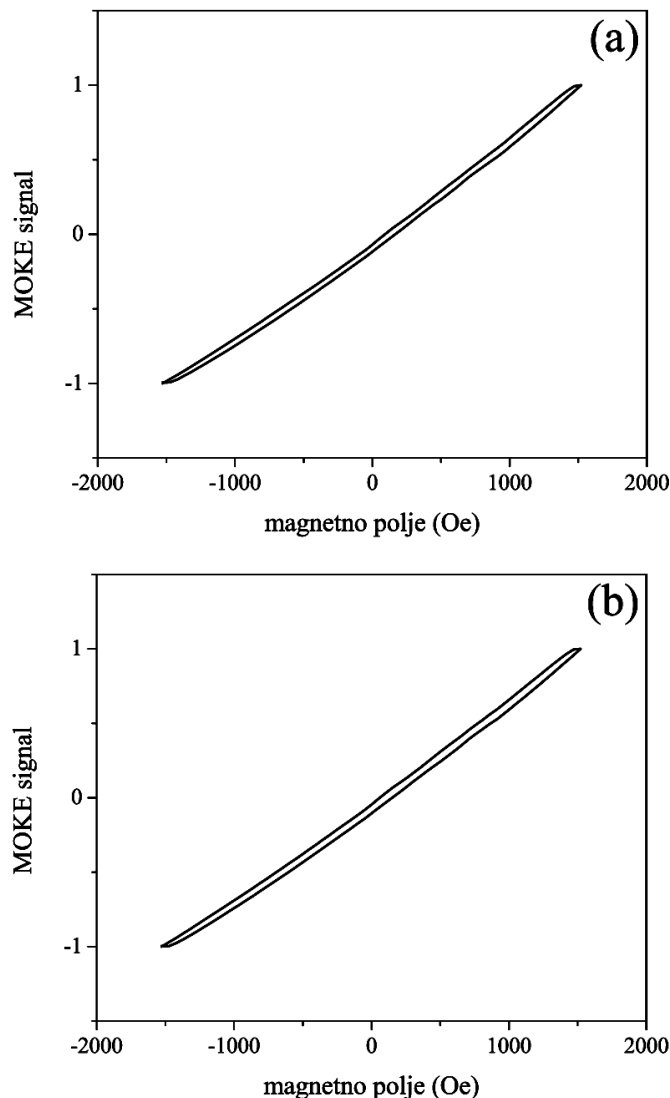
Azimutalna zavisnost koercitivnosti za uzorke debljine 80 nm i 200 nm je prikazana na slici 6.51. Na osnovu dobijenih rezultata se vidi da prikazani Ni uzorci posjeduju magnetnu anizotropiju u pravcu jedne ose. Zapaženo je da kod uzorka debljine 80 nm postoji anizotropija koercitivnosti mjerene pri uglovima od 0° i 180° . Sa druge strane, za uzorak debljine 200 nm, ne postoji anizotropija koercitivnosti pri azimutalnim uglovima od 0° i 180° , ali je uočeno da je anizotropija prisutna pri ostalim parovima azimutalnih uglova. Postojanje anizotropije koercitivnosti kod analiziranih uzoraka se može povezati sa uticajem polarne komponente magnetizacije.



Slika 6.51. Koercitivnost u funkciji ugla primjenjenog magnetnog polja (u ravni) za tanke slojeve nikla debljine 80 nm i 200 nm

Uzorci su, takođe, mjereni PMOKE metodom i histerezisne petlje za uzorke Ni debljine 80 nm i 200 nm su prikazane na slici 6.52. Sa slike se vidi da je polarna komponenta prisutna kod oba uzorka, što potvrđuje ranije pomenuti uticaj na vrijednosti koercitivnosti mjerene pri dva suprotna azimutalna ugla. Za uzorak debljine 80 nm je

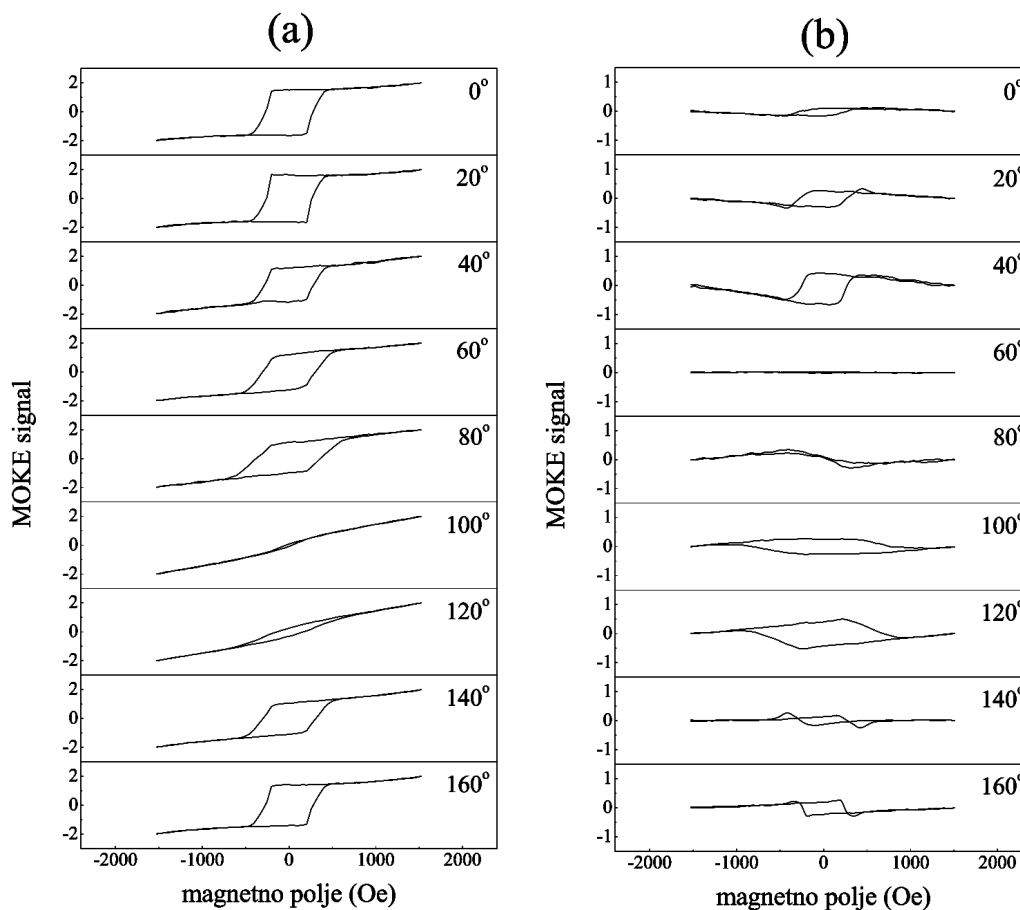
nađeno da je vrijednost koercitivnosti jednaka 37 Oe, dok za uzorak debljine 200 nm njena vrijednost iznosi 47 Oe.



Slika 6.52. Histerezisne petlje tankih slojeva nikla mjerene pomoću PMOKE metode za uzorke debljine: (a) 80 nm i (b) 200 nm

Da bi se razdvojili LMOKE i PMOKE signali, kao i u prethodnim serijama uzoraka, posmatrane su histerezisne petlje snimljene pri dva suprotna azimutalna ugla. Na slici 6.53 su prikazane histerezisne petlje, za uzorak debljine 200 nm, dobijene sabiranjem (slika 6.53a) i oduzimanjem (slika 6.53b) histerezisnih petlji. Sa slike 6.53b se uočava da dolazi do inverzije histerezisnih petlji sa promjenom azimutalnog ugla. To znači da je magnetizacija suprotno usmjerena [147] i na osnovu toga se može zaključiti

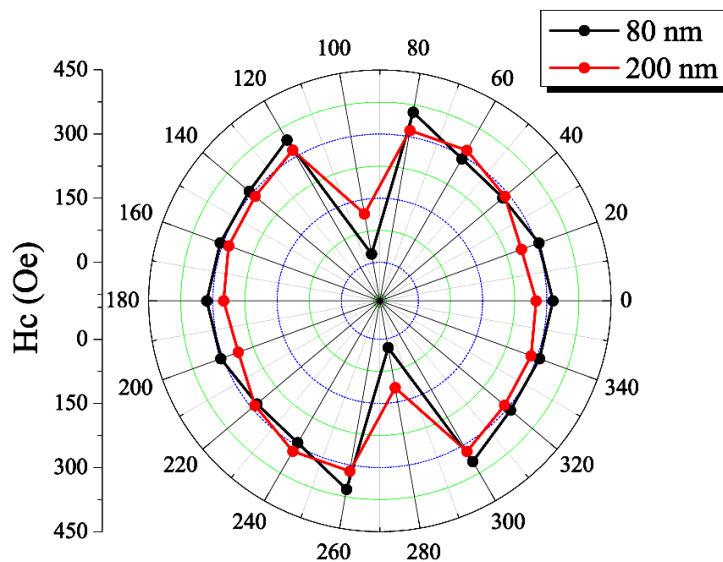
da se oduzimanjem histerezisnih petlji dobijaju polarne Kerr-ove histerezisne petlje, dok se njihovim sabiranjem dobijaju longitudinalne.



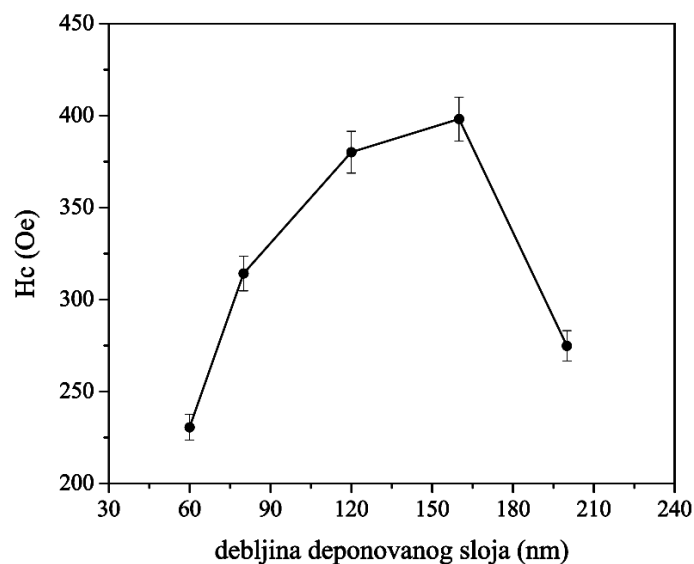
Slika 6.53. Histerezisne petlje tankog sloja nikla debljine 200 nm dobijene: (a) sabiranjem i (b) oduzimanjem histerezisnih petlji snimljenih pri dva suprotna azimutalna ugla

Na slici 6.54 je prikazana azimutalna zavisnost koercitivnosti za uzorke debljine 80 nm i 200 nm, nakon uklanjanja polarne komponente i uočava se da ne postoji asimetrija vrijednosti koercitivnosti mjerene pri dva suprotna azimutalna ugla. Na osnovu dobijenih vrijednosti, za uzorke svih debljina, određena je zavisnost izračunate koercitivnosti od debljine, za vrijednost azimutalnog ugla od 0° , što je prikazano na slici 6.55. Sa grafika se vidi da vrijednost koercitivnosti prvo raste do vrijednosti 398 Oe, za uzorak debljine 160 nm, a nakon toga počinje da opada do 275 Oe, koliko je izračunato za uzorak debljine 200 nm. Zapaža se da kriva zavisnosti koercitivnosti od debljine deponovanih slojeva ima isti trend kao i kriva zavisnosti površinske hrapavosti od

debljine. Ovo ukazuje na činjenicu da površinska hrapavost ima značajan uticaj na magnetna svojstva tankih slojeva nikla, deponovanih pod uglom od 85° . Takođe se uočava da su vrijednosti koercitivnosti značajno veće nego kod uzoraka dobijenih pod uglom od 65° .



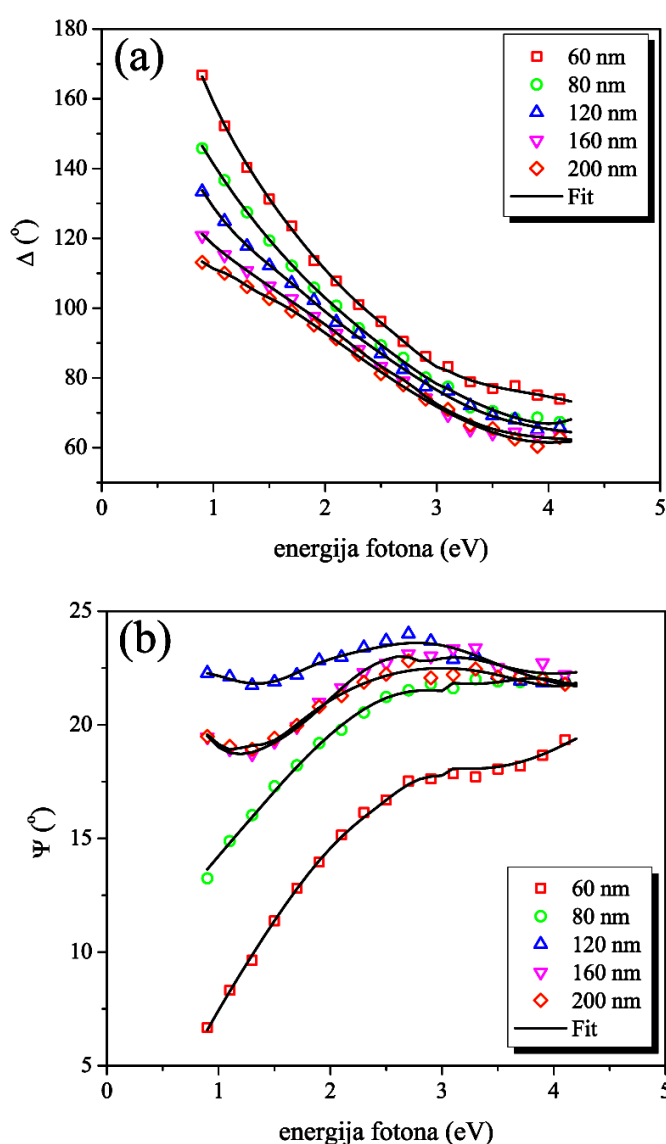
Slika 6.54. LMOKE koercitivnost, nakon korekcije polarne komponente, u funkciji ugla primjenjenog magnetnog polja (u ravni) za uzorke nikla debljine 80 nm i 200 nm



Slika 6.55. LMOKE koercitivnost (H_c) tankih slojeva nikla u funkciji debljine, nakon korekcije, izračunata za vrijednost azimutalnog ugla od 0°

6.2.2.4 Optička i električna svojstva

Na slici 6.56 su prikazani mjereni i modelovani (Δ, Ψ) spektri Ni uzoraka, koji se sastoje iz kosih stubića deponovanih pod uglom od 85° . Zapaža se da sa porastom debljine Δ krive imaju niže vrijednosti, kao i da ne dolazi do značajne promjene u nagibu. U slučaju Ψ krivih, promjena debljine sloja utiče i na promjenu oblika krive. Modelovanje (Δ, Ψ) krivih je urađeno korišćenjem modela koji je prethodno opisan za tankoslojne strukture deponovane pod uglom od 65° . ω_p i Γ_d parametri, koji su dobijeni



Slika 6.56. Eksperimentalni (simboli) i modelovani (linije) podaci za: (a) Δ i (b) Ψ vrijednosti deponovanih tankih slojeva nikla različitih debljina

modelovanjem, prikazani su u tabeli 6.12. Rezultati su pokazali da frekvencija plazme raste do debljine sloja od 120 nm, a zatim, sa daljim porastom debljine, ω_p opada. Ovakve vrijednosti ukazuju na to da promjena debljine sloja utiče na gustinu provodnih elektrona. S obzirom da su strukture deponovane pod uglom od 85° poroznije, u poređenju sa strukturama deponovanim pod uglom od 65° , samim tim su veći i udjeli kiseonika u ovim slojevima. Na taj način, uticaj kiseonika na optička svojstva deponovanih slojeva nikla postaje značajniji. Posmatrajući vrijednosti za faktor prigušenja zapaža se da ovaj parametar opada sa debljinom, ukazujući na to da su deblji slojevi strukturno bolje uređeni, sa nižom koncentracijom defekata.

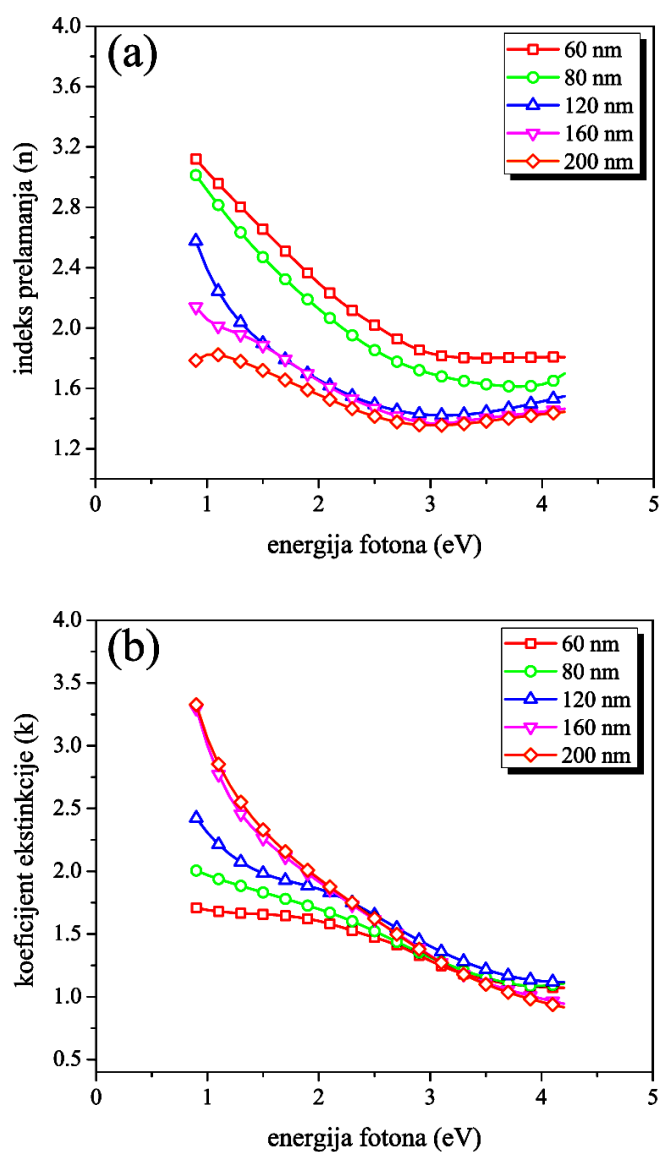
Tabela 6.12. Optička i električna svojstva tankih slojeva nikla

debljina (nm)	ω_p (eV)	Γ_d (eV)	optička otpornost ($10^2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)	električna otpornost ($10^2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)
60	4,28	1,83	46,95	14,86
80	6,29	1,73	20,54	8,28
120	8,24	0,87	6,01	4,31
160	6,32	0,66	7,80	6,33
200	6,85	0,40	3,64	2,61

Na slici 6.57 su predstavljeni indeks prelamanja i koeficijent ekstinkcije za različite debljine tankih slojeva nikla koji su deponovani pod uglom od 85° . Sa slike se uočava da indeks prelamanja opada sa debljinom, tj. da slojevi imaju manju optičku gustinu. Sličan trend je zapažen i kod slojeva deponovanih pod uglom od 65° . Krive za uzorke debljine 60 nm i 80 nm imaju iste nagibe i oblik, dok se sa daljim porastom debljine oblik krivih mijenja. Za uzorke debljine u opsegu 120 – 200 nm, promjene u indeksu prelamanja su izraženije u niskoenergetskoj zoni do 2 eV, dok se za energije iznad ove vrijednosti indeks prelamanja ne mijenja značajno. Na osnovu vrijednosti indeksa prelamanja za vrijednost energije fotona od 1,96 eV i vrijednosti indeksa prelamanja komadnog nikla, koja je određena na istoj energiji fotona, određena je poroznost analiziranih uzoraka, korišćenjem jednačine 6.5. Nađeno je da poroznost tankih slojeva Ni raste sa debljinom, sve do vrijednosti $\approx 54\%$, koliko je izračunato za uzorak debljine 200 nm. Dobijena vrijednost poroznosti je značajno veća od $\approx 32\%$, koliko je dobijeno za uzorak najveće debljine koji je deponovan pod uglom od 65° .

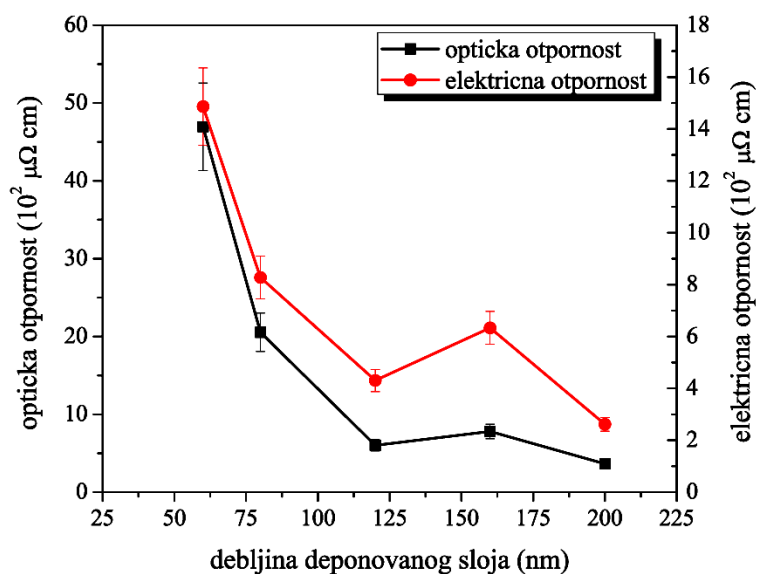
Posmatrajući vrijednosti za koeficijent ekstinkcije uočava se da na energijama ispod 2,5 eV, ovaj parametar raste sa debljinom Ni slojeva, što znači da deblji slojevi bolje apsorbuju u niskoenergetskoj zoni. Porast je naročito izražen za uzorke debljine od 60 nm do 160 nm. Slično ponašanje koeficijenta ekstinkcije sa debljinom je uočeno i kod kosih stubića nikla koji su deponovani pri uglu od 65° .

Parametri ω_p i Γ_d su korišćeni za određivanje optičke otpornosti tankih slojeva nikla, pomoću jednačine 6.6. Izračunati podaci, zajedno sa vrijednostima za električnu otpornost, koja je dobijena metodom četiri tačke, prikazani su u tabeli 6.12. Na slici



Slika 6.57. Promjene: (a) indeksa prelamanja i (b) koeficijenta ekstinkcije tankih slojeva nikla u zavisnosti od debljine

6.58, radi poređenja, prikazane su električna i optička otpornost tankih slojeva nikla u funkciji debljine. Sa slike se vidi da obe otpornosti pokazuju slične promjene sa debljinom. Električna otpornost opada od $14,86 \cdot 10^2 \mu\Omega \text{ cm}$ do $2,61 \cdot 10^2 \mu\Omega \text{ cm}$, kako debljina Ni filmova raste od 60 nm do 200 nm, što je skoro 6 puta manje od početne vrijednosti. Za razliku od uzoraka koji su deponovani pod uglom od 65° , ovde se uočavaju nešto više vrijednosti za električnu otpornost. To se vjerovatno može povezati sa načinom rasta stubića, većom poroznošću i uticajem oksida.



Slika 6.58. Poređenje optičke i električne otpornosti tankih slojeva nikla mjerenih spektroskopskom elipsometrijom i metodom četiri tačke

6.3 Nanostrukturni tanki slojevi nikla sastavljeni iz cik-cak struktura

6.3.1 Svojstva cik-cak struktura nikla deponovanih pod uglom od 65°

U cilju određivanja svojstava tankih slojeva nikla sa nešto složenijom strukturom, deponovani su uzorci Ni pod uglom od 65° , koji se sastoje od cik-cak struktura. Kao i kod prethodnih serija uzoraka i u ovom slučaju je, kao podloga, korišćeno mikroskopsko staklo. Deponovane su serije kosih stubića, ali tako da je između svake serije podloga rotirana za 180° . Na taj način su se dobili kosi stubići koji su suprotno orijentisani. Tanki slojevi nikla, koji se sastoje iz cik-cak struktura, su deponovani brzinom od $\approx 3,3$ nm/min. Debljine deponovanih slojeva, izmjerene kvarcnom vagom, su iznosile: 80 nm, 150 nm, 200 nm i 290 nm (tabela 6.13).

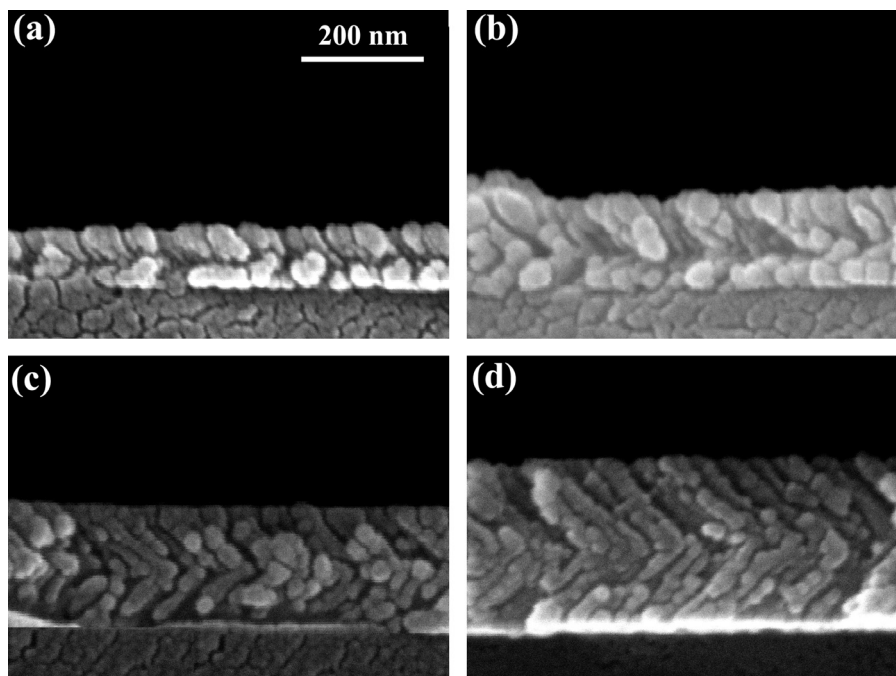
6.3.1.1 Strukturna analiza

Na slici 6.59 su prikazani SEM snimci poprečnih presjeka tankih slojeva nikla različitih debljina. Na osnovu dobijenih slika je utvrđeno da pod navedenim uslovima deponovanja dolazi do stvaranja cik-cak struktura. Nađeno je da se debljine deponovanih slojeva nalaze u opsegu od 80 nm do 290 nm, što je u saglasnosti sa debljinama dobijenim kvarcnom vagom. Sa SEM slika je određeno da širina stubića raste od ≈ 18 nm do ≈ 36 nm, kako se debljina slojeva povećava od 80 nm do 290 nm, što je prikazano u tabeli 6.13.

Značajno je napomenuti da, kada se deponovanje vrši na ravnu podlogu, ugao deponovanja, α , je jednak uglu pod kojim se podloga nalazi u odnosu na fluks dolazećih atoma. Međutim, kada se sloj deponuje na podlogu na kojoj već postoji stubičasta struktura, lokalna geometrija deponovanja postaje znatno složenija. To znači da se efektivni ugao deponovanja, α' , koji predstavlja ugao kod kojeg su gustina i brzina deponovanja od značaja za nastanak željenih tankih slojeva [166], razlikuje od ugla

deponovanja α . Ovaj efekat je naročito izražen kod tankih slojeva koji se sastoje iz cik-cak struktura. Detaljnija analiza ovih struktura pokazuje da se ugao nagiba stubića, β , razlikuje od sloja do sloja. Nađeno je da je ugao β u drugom sloju veći od vrijednosti ovog ugla u prvom sloju. Ova promjena je naročito izražena kada se porede uglovi prvog i drugog sloja. Kako se broj slojeva povećava, ugao β nastavlja da raste, ali sa mnogo manjom promjenom.

Kao što je već rečeno, promjena u uglu nagiba stubića je povezana sa promjenama lokalne geometrije deponovanja. Tako stubići u prvom sloju rastu na relativno glatkoj podlozi, dok se drugi sloj deponuje na bočnom dijelu stubića, što bliže njihovom vrhu [61]. Sa SEM snimaka je izmjereno da nagib stubića u prvom sloju iznosi $\approx 48^\circ$, što pokazuje jako dobro slaganje sa teorijski izračunatom vrijednošću od 48° koja se dobila korišćenjem jednačine 3.1. Takođe, pomoću SEM snimaka je izmjeren nagib stubića u drugom sloju i nađeno je da se njegova vrijednost, u zavisnosti od posmatranog uzorka, nalazi u opsegu od 55° do 56° . Da bi ovu vrijednost uporedili sa teorijskim proračunima, za određivanje ugla nagiba stubića u sljedećem sloju korišćena je jednačina [61]:

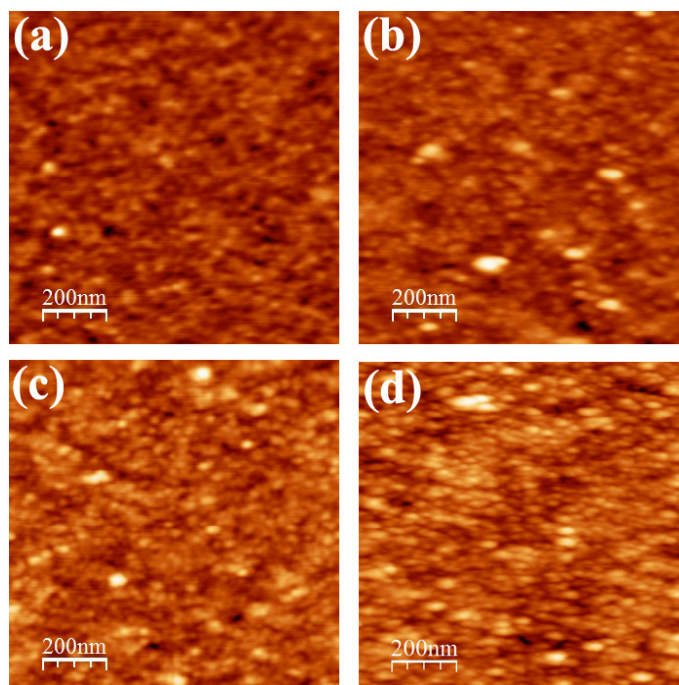


Slika 6.59. SEM snimci poprečnih presjeka tankih slojeva nikla debljine: (a) 80 nm, (b) 150 nm, (c) 200 nm i (d) 290 nm

$$\beta_n = \arctg\left[\frac{\tg(\alpha + \beta_{n-1} - 90^\circ)}{2}\right] - \beta_{n-1} + 90^\circ \quad (6.7)$$

gdje β_n predstavlja ugao nagiba stubića n-tog sloja, a β_{n-1} je ugao nagiba (n - 1) sloja stubića. Na osnovu prethodne jednačine je izračunato da je nagib stubića u drugom sloju jednak 54° , što ponovo ukazuje na dobro slaganje teorijske i eksperimentalno dobijene vrijednosti ovog ugla.

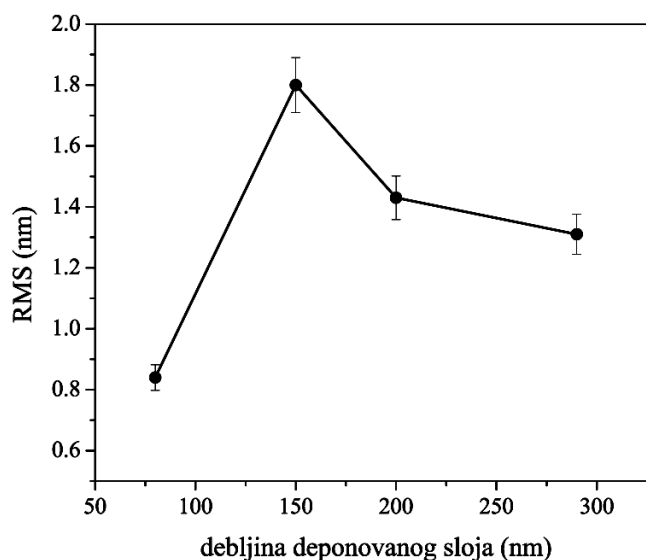
Topografski AFM snimci uzoraka tankih slojeva nikla koji se sastoje iz cik-cak struktura, deponovanih pod uglom od 65° , prikazani su na slici 6.60. Sa snimaka se uočava da je struktura slojeva zrnovita i da, sa porastom debljine, zrna postaju uočljivija i bolje definisana. Izračunato je da, sa porastom debljine sloja od 80 nm do 290 nm, veličina zrna raste od 20 nm do 32 nm (tabela 6.13). Takođe, ovom metodom je izračunata i saturaciona RMS hrapavost uzoraka i zavisnost ove veličine od debljine Ni filmova je prikazana na slici 6.61. Vidi se da RMS prvo raste od 0,84 nm do 1,80 nm, kako se debljina slojeva povećava od 80 nm do 150 nm, zatim počinje da opada sve do vrijednosti 1,31 nm, koliko se dobilo za uzorak nikla debljine 290 nm.



Slika 6.60. Topografske AFM slike uzoraka nikla debljine: (a) 80 nm, (b) 150 nm, (c) 200 nm i (d) 290 nm

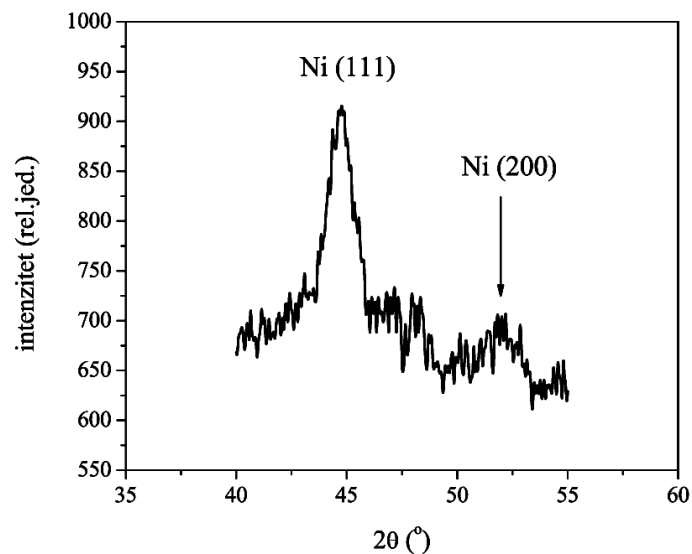
Tabela 6.13. Debljina, prečnik stubića, veličina zrna i saturaciona RMS hrapavost cik-cak struktura Ni dobijenih kvarcnom vagom, SEM-om i AFM-om

debljina (nm)		prečnik stubića (nm)	veličina zrna (nm)	RMS (nm)
kvarcna vaga	SEM			
80	80	18	20	0,84
140	150	24	23	1,80
200	200	26	27	1,43
300	290	36	32	1,31



Slika 6.61. RMS hrapavost tankih slojeva nikla u funkciji debljine

XRD metodom je vršena analiza kristalnih faza nanostrukturnih tankih slojeva nikla. Difraktogram, snimljen za uzorak nikla debljine 290 nm, je prikazan na slici 6.62. Kod posmatranog uzorka se uočava prisustvo intenzivne linije na $2\theta = 44,71^\circ$ koja odgovara površinski centriranoj kubnoj rešetki Ni faze. Međuravansko rastojanje se poklapa sa JCPDS karticom, broj 01-070-0989, za Ni uzorak. Pored (111) linije, na položaju $52,10^\circ$, zapažena je šira linija, slabijeg intenziteta koja se takođe pripisuje niklu i odgovara refleksiji sa (200) ravni. Izračunavanjem širine na poluvisini (111) difrakcione linije, određeno je da je vrijednost srednje veličine kristalita ≈ 7 nm. Konstanta rešetke, za analizirani uzorak, je jednaka 0,3510 nm.



Slika 6.62. Difraktogram snimljen za uzorak nikla debljine 290 nm

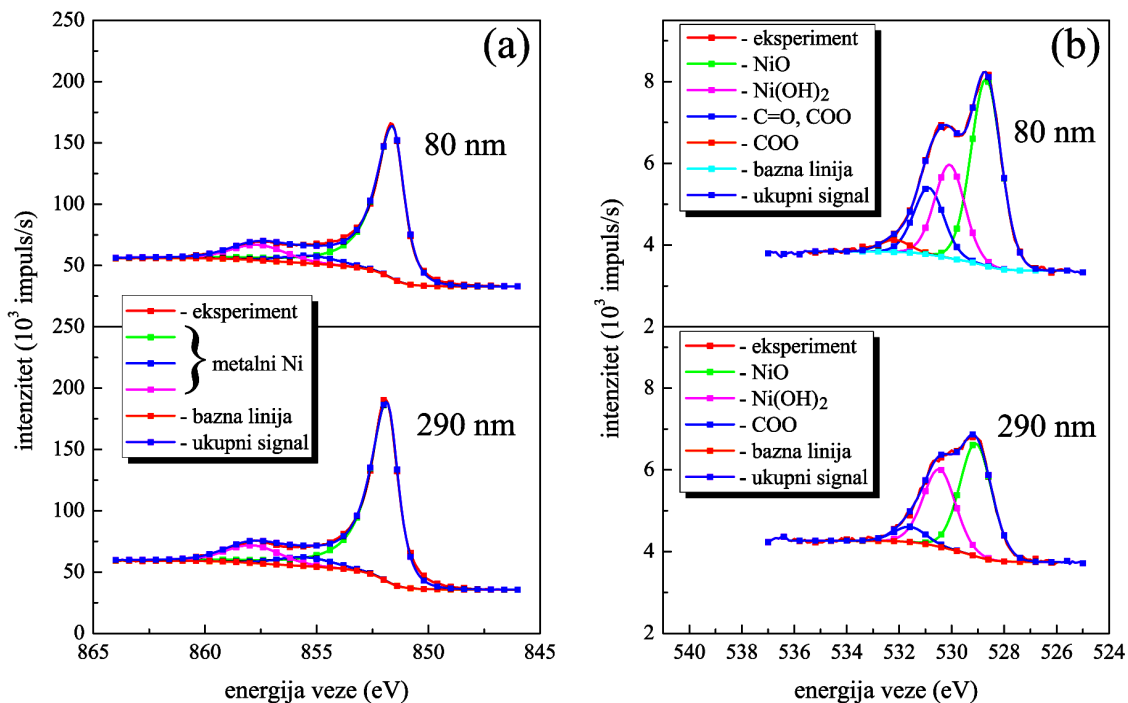
6.3.1.2 Hemijska analiza

Analizirajući tanke slojeve nikla rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom, nađeno je da deponovani slojevi sadrže Ni u opsegu koncentracija od 90,2 at.% do 92,8 at.% (tabela 6.14), zavisno od debljine uzorka. Pored Ni, utvrđeno je da je u uzorcima prisutan kiseonik, u koncentraciji od 4,2 do 8,3 at.% (tabela 6.14), kao i ugljenik, od 1,5 do 3,0 at.%.

Linije $\text{Ni}2p_{3/2}$ i $\text{O}1s$, snimljene u visokoj rezoluciji, zajedno sa rezultatima interpolacije, za uzorke debljine 80 nm i 290 nm, prikazane su na slici 6.63. Kao i u prethodnim sistemima, interpolacija linija je rađena korišćenjem procedure preuzete iz literature [143]. Interpolacijom linije $\text{Ni}2p_{3/2}$ se dobilo da se nikel u tankim slojevima nalazi u obliku metala. Treba napomenuti da je ova linija pomjerena za ≈ 1 eV ka nižim energijama veze, u odnosu na očekivanu poziciju od 852,6 eV [143]. Razlog ovog pomjeranja je korišćenje struje elektronskog topa u toku snimanja, zbog naelektrisavanja površine uzorka.

Sa druge strane, linija $\text{O}1s$ je nesimetrična i široka (slika 6.63b), što znači da u slučaju kiseonika postoji više doprinosa. Za uzorak debljine 80 nm je nađeno da dva dominantna doprinosa koji se nalaze na položajima 529,7 eV i 531,1 eV odgovaraju NiO i $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [143]. Dva manja doprinosa na 531,9 eV i 533,2 eV odgovaraju $\text{C}=\text{O}$ i COO grupama [145]. Za uzorak debljine 290 nm, dva glavna doprinosa se nalaze na

istim položajima kao i kod uzorka debljine 80 nm, dok se doprinos koji se nalazi na 533,4 eV može pripisati COO grupi [145].



Slika 6.63. Interpolirani XPS spektri visoke rezolucije: (a) $Ni2p_{3/2}$ i (b) $O1s$ linija za uzorke nikla debljine 80 nm i 290 nm

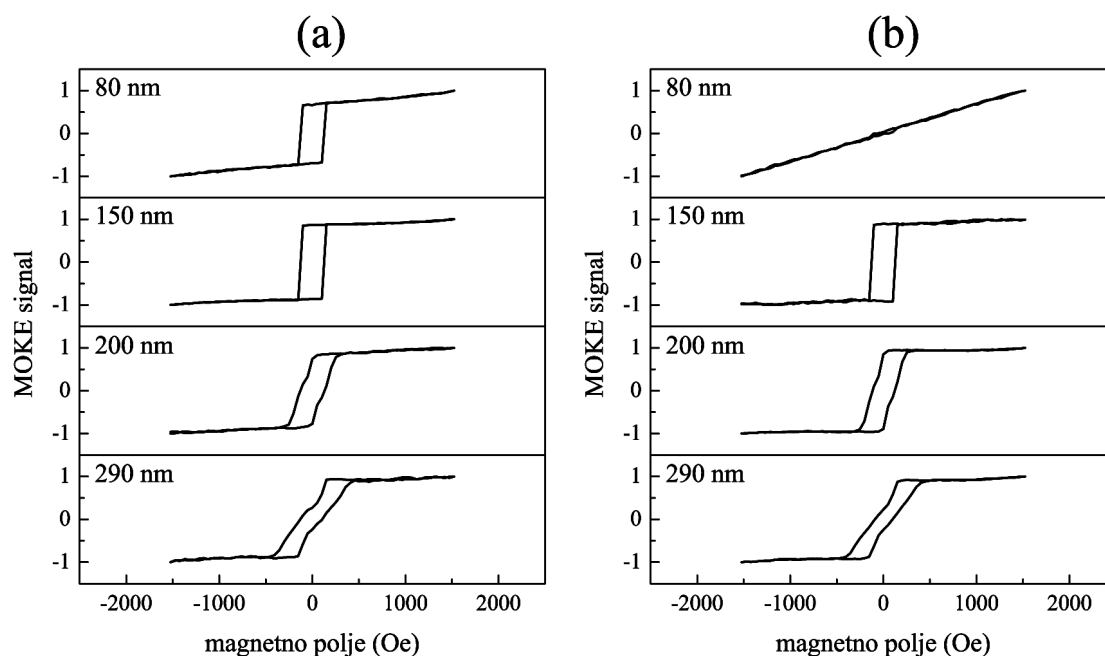
Na osnovu količine kiseonika i relativnog intenziteta $O1s$ doprinosa, koji se odnosi na NiO , nađeno je da udio NiO opada od 8,6 at.% do 3,8 at.%, kako se debljina uzoraka povećava do 150 nm, a zatim, za uzorak debljine 290 nm, raste i dostiže vrijednost od 5,8 at.%. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 6.14.

Tabela 6.14. Udio Ni , O i NiO u analiziranim tankim slojevima nikla

debljina (nm)	Ni (at.%)	O (at.%)	NiO (at.%)
80	90,2	8,3	8,6
150	92,8	4,2	3,8
200	92,4	4,7	5,2
290	90,2	6,8	5,8

6.3.1.3 Magnetna svojstva

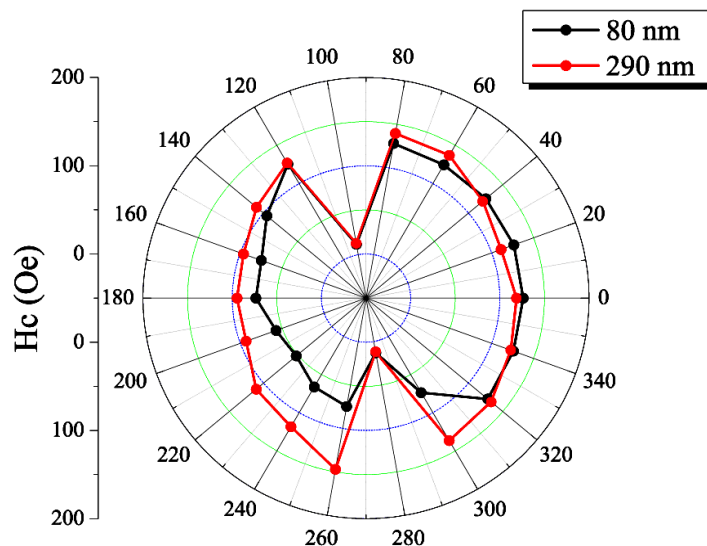
Histerezisne petlje tankih slojeva nikla, snimljene MOKE mikroskopom, za dva suprotna azimutalna ugla (0° i 180°), prikazane su na slici 6.64. Uočava se da su histerezisne petlje, za uzorke debljine 80 nm i 150 nm, mjerene pri vrijednosti azimutalnog ugla od 0° (slika 6.64a), kvadratnog oblika, što ukazuje na postojanje magnetne anizotropije u ravni kod ovih uzoraka. Sa porastom debljine uzoraka mijenja se i oblik histerezisnih petlji, što bi se moglo objasniti rotacijom magnetizacije, odnosno činjenicom da se osa lake magnetizacije usmjerava van ravni uzorka [147-150]. Takođe,



Slika 6.64. Histerezisne petlje tankih slojeva nikla, debljine: 80, 150, 200 i 290 nm, mjerene pomoću LMOKE metode za dva suprotna azimutalna ugla: (a) 0° i (b) 180°

uočava se da je magnetno polje bilo dovoljno jako da dovede do saturacije magnetizacije kod svih uzoraka osim za sloj debljine 80 nm. Posmatrajući histerezisne petlje uzoraka nikla snimljene pri vrijednosti azimutalnog ugla od 180° (slika 6.64b) vidi se da, za uzorak debljine 80 nm, oblik histerezisne petlje nije standardan i da magnetno polje nije bilo dovoljno jako da dovede do saturacije magnetizacije. Kod uzoraka većih debljina ne dolazi do značajne promjene oblika histerezisa, već samo do promjene koercitivnosti.

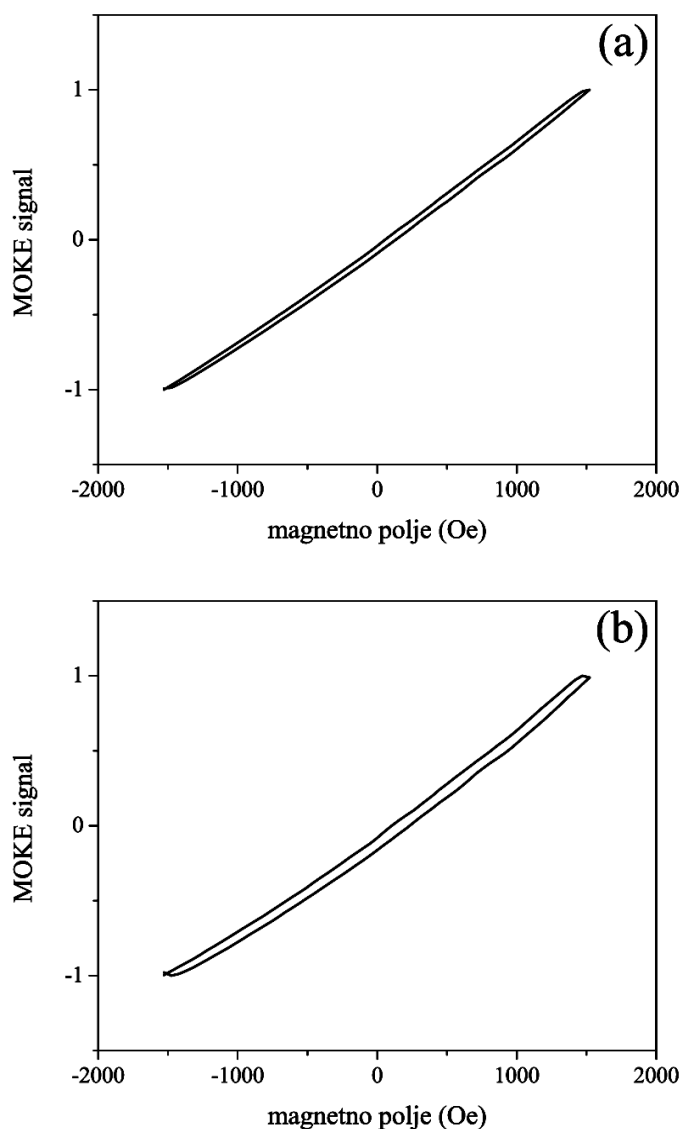
Azimutalna zavisnost koercitivnosti za uzorke debljine 80 nm i 290 nm je prikazana na slici 6.65. Posmatrajući ovu zavisnost, može se reći da deponovani Ni uzorci posjeduju magnetnu anizotropiju u pravcu jedne ose. Primjećuje se da za posmatrane uzorke postoji anizotropija koercitivnosti mjerene pri uglovima od 0° i 180° .



Slika 6.65. Koercitivnost u funkciji ugla primjenjenog magnetnog polja (u ravni) za tanke slojeve nikla debljine 80 nm i 290 nm

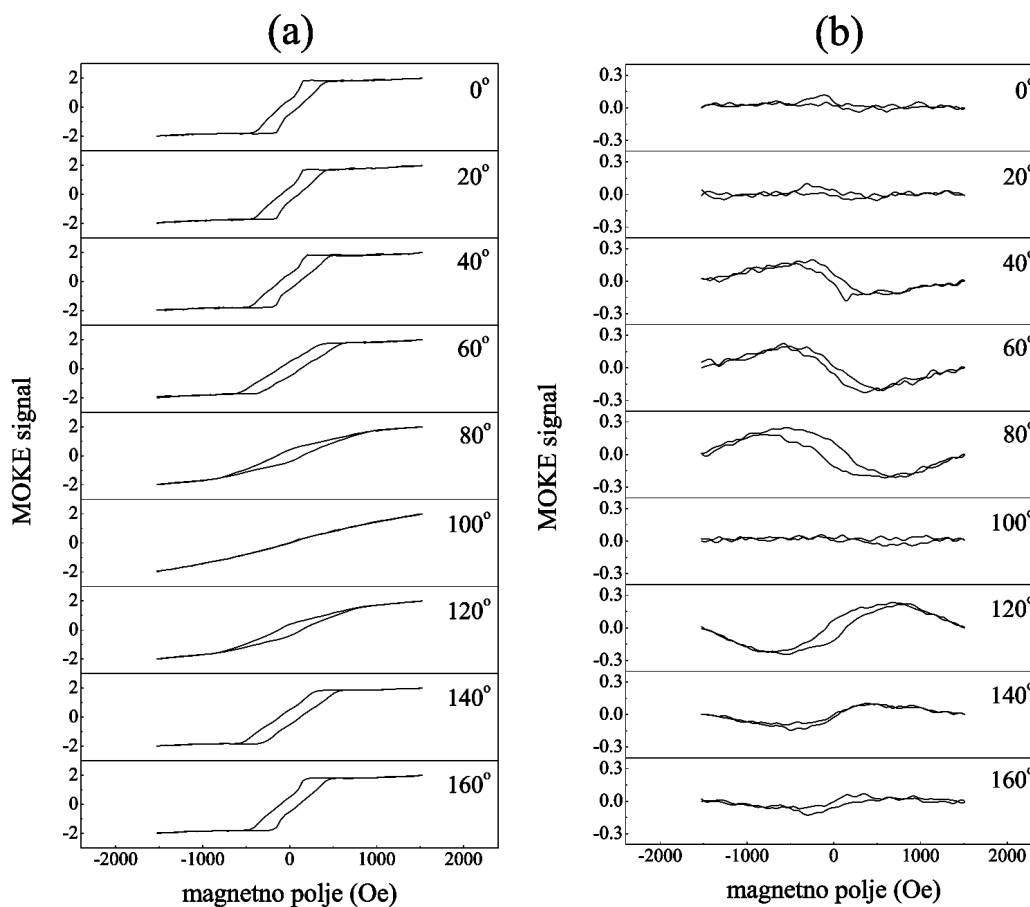
Da bi se pokazalo prisustvo polarne komponente magnetizacije, uzorci su mjereni i PMOKE metodom, što znači da je magnetno polje usmjereno normalno na ravan uzorka. Dobijeni rezultati, za uzorke debljine 80 nm i 290 nm, prikazani su na slici 6.66. Sa slike se uočava da je polarna komponenta prisutna kod oba uzorka nikla. Histerezisnu petlju za uzorak debljine 80 nm karakteriše koercitivnost čija je vrijednost jednaka 38 Oe, dok za 290 nm debeo Ni film histerezisna petlja posjeduje koercitivnost u vrijednosti od 65 Oe. Uočeno odstupanje od anizotropije u pravcu jedne ose, kod analiziranih uzoraka, se objašnjava prisustvom polarne komponente magnetizacije.

Nakon što je PMOKE metodom snimanja pokazano prisustvo polarne komponente u deponovanim uzorcima nikla, bilo je potrebno razdvojiti polarni i longitudinalni Kerr-ov efekat. Na slici 6.67 su prikazane histerezisne petlje koje su dobijene sabiranjem i oduzimanjem histerezisnih petlji, za uzorak debljine 290 nm, koje su snimane pri suprotnim azimutalnim uglovima.



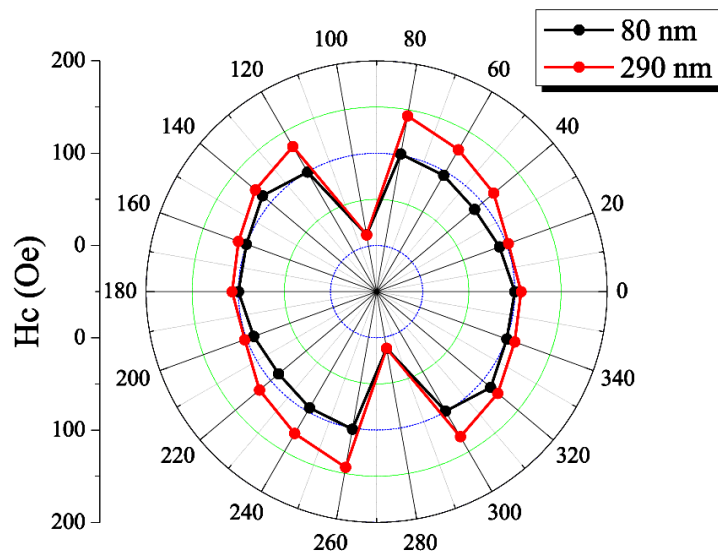
Slika 6.66. Histerezisne petlje tankih slojeva nikla mjerene pomoću PMOKE metode za uzorke debljine: (a) 80 nm i (b) 290 nm

Na slici 6.68 su prikazane azimutalne zavisnosti koercitivnosti za uzorke nikla debljine 80 nm i 290 nm. Poređenjem dobijene zavisnosti sa zavisnošću dobijenom prije korekcije polarne komponente (slika 6.65) uočava se odsustvo asimetrije koercitivnosti koja je mjerena pri dva suprotna azimutalna ugla. Na osnovu izračunatih histerezisnih petlji, za azimutalni ugao od 0° , određena je zavisnost LMOKE koercitivnosti od debljine deponovanih slojeva i prikazana je na slici 6.69. Vidi se da, kako se debljina slojeva povećava od 80 nm do 150 nm, koercitivnost prvo raste od 99 Oe do 127 Oe, a nakon toga počinje da opada do vrijednosti od 107 Oe, koliko je izračunato za uzorak

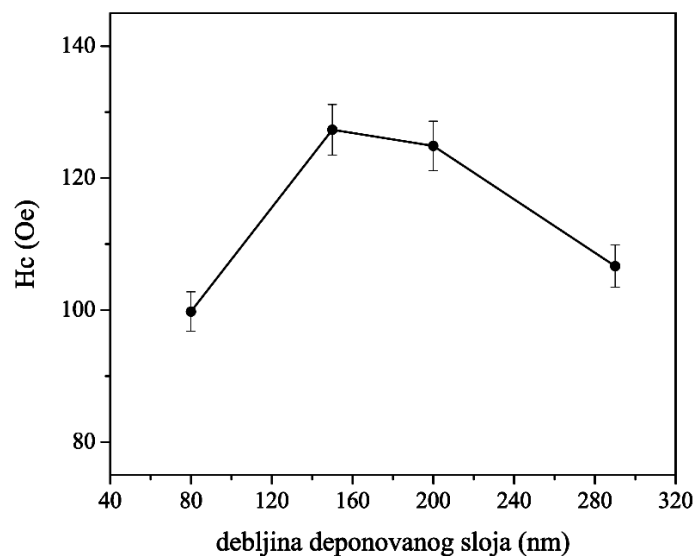


Slika 6.67. Histeresisne petlje tankog sloja nikla debljine 290 nm dobijene: (a) sabiranjem i (b) oduzimanjem histeresisnih petlji snimljenih pri dva suprotna azimutalna ugla

nikla debljine 290 nm. Uočava se isti trend zavisnosti koercitivnosti od debljine, kao i u slučaju izmjerenih LMOKE + PMOKE signala. Opadanje koercitivnosti sa debljinom, kao što je ranije rečeno, se može povezati sa višedomenskom strukturom, lakšom pokretljivošću zidova domena i rotacijom vektora magnetizacije. Kako se debljina slojeva povećava, povećava se i broj zrna u svakom stubiću, a samim tim zidovi domena postaju pokretljiviji što dovodi do lakšeg rotiranja vektora magnetizacije. Upravo ta rotacija, kod samo nekoliko zrna, utiče i na okolna zrna da se isto orijentišu. Kao posljedica usmjeravanja vektora magnetizacije u novom pravcu, dolazi do opadanja vrijednosti koercitivnosti [149]. Slično ponašanje koercitivnosti sa debljinom je uočeno i kod vertikalnih i kod kosih stubića nikla.



Slika 6.68. LMOKE koercitivnost, nakon korekcije polarne komponente, u funkciji ugla primjenjenog magnetnog polja (u ravni) za uzorke nikla debljine 80 nm i 290 nm

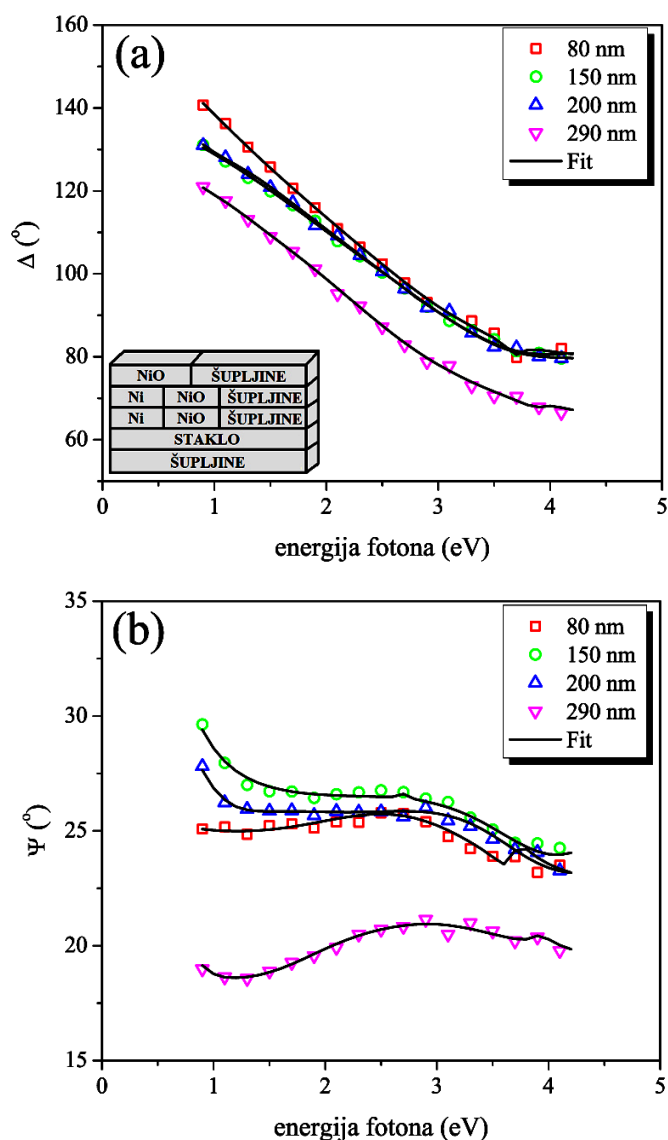


Slika 6.69. LMOKE koercitivnost (H_c) tankih slojeva nikla u funkciji debljine, izračunata za vrijednost azimutalnog ugla od 0°

6.3.1.4 Optička i električna svojstva

Slika 6.70 predstavlja (Δ, Ψ) spektre tankih slojeva nikla koji se sastoje iz cik-cak struktura, deponovanih pod uglom od 65° . Sa slike se uočava da Δ i Ψ krive, dobijene za

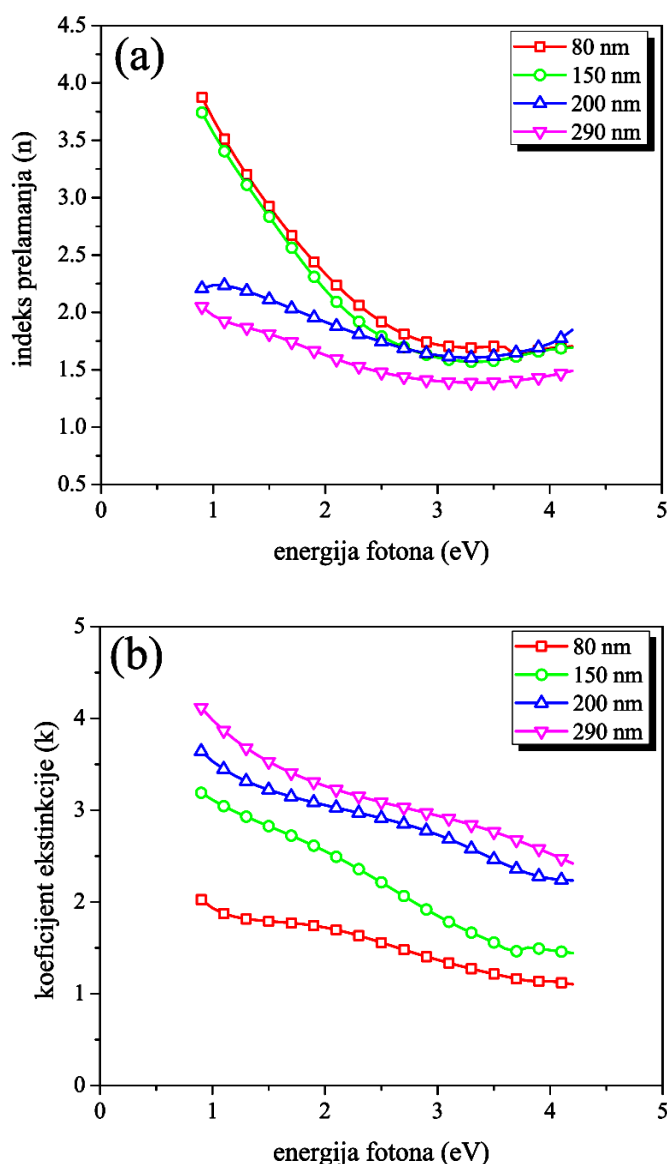
uzorak najveće debljine, imaju najnižu vrijednost. Takođe se može primjetiti da debljina slojeva, za razliku od Δ krivih, utiče i na promjenu nagiba Ψ krivih. Model koji je korišćen u interpolaciji izmjerenih rezultata, a koji je šematski prikazan na slici 6.70a, predstavlja korigovanu verziju prethodno korišćenog modela. Naime, cik-cak strukture se posmatraju kao serije kosih stubića koji su suprotno usmjereni. Zbog toga se svaki sloj kosih stubića predstavlja kombinacijom Ni, NiO i šupljina. Sloj koji se nalazi na vrhu označava hrapavost. Vrijednosti parametara ω_p i Γ_d , koje su dobijene



Slika 6.70. Eksperimentalni (simboli) i modelovani (linije) podaci za: (a) Δ i (b) Ψ vrijednosti deponovanih tankih slojeva nikla različitih debljina. Optički model za nikel, korišćen za analizu podataka, je šematski prikazan na slici 6.70a

modelovanjem, su prikazane u tabeli 6.15. Iz tabele se vidi da, sa porastom debljine sloja od 80 nm do 150 nm, parametar ω_p raste, a zatim se, sa daljim porastom debljine, ne mijenja značajno. Sa druge strane, Γ_d ima nižu vrijednost za sloj debljine 150 nm, u poređenju sa vrijednošću dobijenom za sloj debljine 80 nm, a nakon toga, sa daljim porastom debljine, vrijednost ovog parametra počinje da raste.

Na slici 6.71 su prikazani indeks prelamanja i koeficijent ekstinkcije, dobijeni modelovanjem, za sve Ni uzorke sa cik-cak strukturom. Uočava se da krive indeksa



Slika 6.71. Promjene: (a) indeksa prelamanja i (b) koeficijenta ekstinkcije tankih slojeva nikla u zavisnosti od debljine

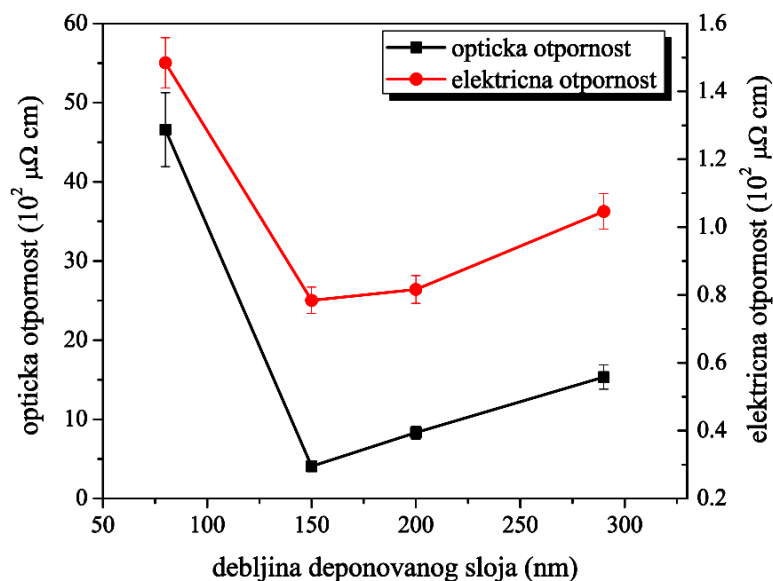
prelamanja, za uzorke debljine 80 nm i 150 nm, imaju sličan oblik i nagib. Međutim, sa daljim porastom debljine, vrijednosti indeksa prelamanja se mijenjaju i to naročito u niskoenergetskoj oblasti. Niže vrijednosti indeksa prelamanja, uočene kod debljih uzoraka, znače da ovi uzorci posjeduju manju optičku gustinu, u poređenju sa tanjim uzorcima. Sa druge strane, jasno se uočava trend rasta koeficijenta ekstinkcije sa porastom debljine, ukazujući na veću apsorpciju svjetlosti.

Indeks prelamanja je, kao i u prethodnim slučajevima, korišćen za izračunavanje poroznosti uzoraka pomoću jednačine 6.5. Uočeno je da poroznost posmatranih struktura raste sa debljinom i dostiže vrijednost od $\approx 47\%$ za uzorak nikla debljine 290 nm. Na osnovu ove vrijednosti se može reći da je struktura cik-cak uzoraka prilično porozna.

Tabela 6.15. Optička i električna svojstva tankih slojeva nikla

debljina (nm)	ω_p (eV)	Γ_d (eV)	optička otpornost ($10^2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)	električna otpornost ($10^2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)
80	4,94	2,42	46,59	14,84
150	10,91	1,03	4,07	7,84
200	10,83	2,08	8,32	8,16
290	10,26	3,44	15,34	10,46

Poznavanjem parametara ω_p i Γ_d određena je i optička otpornost deponovanih uzoraka. Izračunati podaci, zajedno sa vrijednostima za električnu otpornost koje su dobijene metodom četiri tačke, su prikazani u tabeli 6.15. Grafički prikaz uticaja debljine na električnu i optičku otpornost cik-cak struktura nikla prikazan je na slici 6.72. Vidi se da, sa porastom debljine od 80 nm do 150 nm, električna otpornost opada od vrijednosti $14,84 \cdot 10^2 \mu\Omega \text{ cm}$ do $7,84 \cdot 10^2 \mu\Omega \text{ cm}$. Nakon toga, vrijednost ove veličine počinje da raste i, za uzorak najveće debljine, dostiže vrijednost od $10,46 \cdot 10^2 \mu\Omega \text{ cm}$. Može se pretpostaviti da u debljim slojevima ima više defekata, koji vjerovatno potiču od složenije strukture uzoraka koji se sastoje iz cik-cak struktura, kao i od mehanizma rasta. Samim tim će, sa porastom gustine defekata, rasti i električna otpornost.



Slika 6.72. Poređenje optičke i električne otpornosti tankih slojeva nikla mjerenih spektroskopskom elipsometrijom i metodom četiri tačke

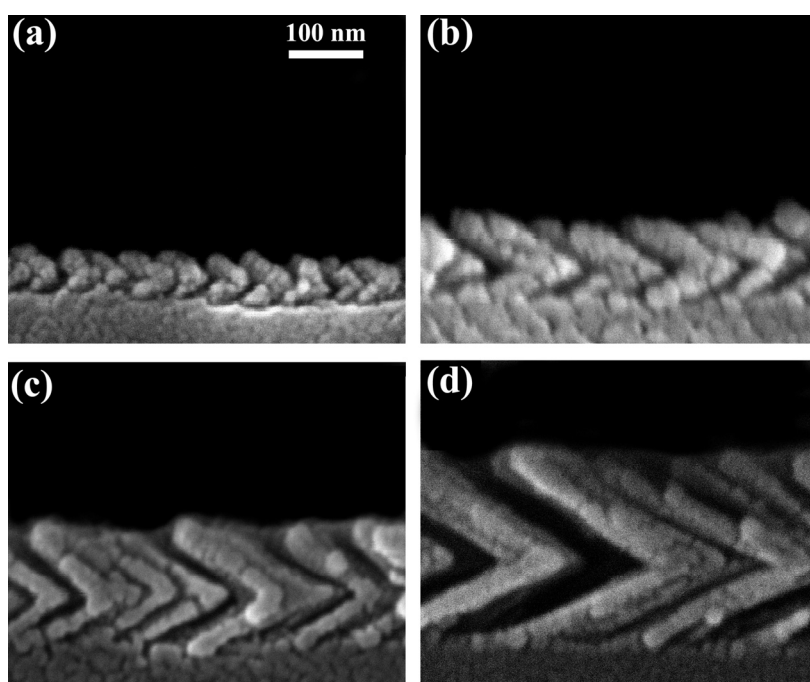
6.3.2 Svojstva cik-cak struktura nikla deponovanih pod uglom od 85°

Nakon deponovanja cik-cak struktura pod uglom od 65° , deponovana je i jedna serija uzoraka pod uglom od 85° . Debljine deponovanih slojeva, izmjerene kvarcnom vagom, su iznosile: 60 nm, 90 nm, 140 nm i 240 nm. Brzina deponovanja tankih slojeva nikla, u ovom slučaju, je iznosila $\approx 1,0$ nm/min. Cilj je bio da se prati uticaj ugla deponovanja na svojstva tankih slojeva Ni koji se sastoje iz cik-cak struktura.

6.3.2.1 Strukturna analiza

Cik-cak oblik tankoslojnih Ni struktura potvrđen je korišćenjem skanirajuće elektronske mikroskopije. SEM snimci pripremljenih uzoraka u poprečnom presjeku su prikazani na slici 6.73. Nađeno je da, kako se debljina sloja povećava od 60 nm do 240 nm, tako raste prečnik stubića od ≈ 21 nm do ≈ 43 nm, što je prikazano u tabeli 6.16. Uočeno je da su dobijene vrijednosti nešto veće, u poređenju sa vrijednostima dobijenim za uzorke koji su deponovani pod uglom od 65° . Sa slike se jasno uočava da

su uzorci prilično porozni, i to mnogo porozniji nego u slučaju cik-cak struktura koje su deponovane pod uglom od 65° . Izmjereni ugao nagiba stubića, u prvom sloju, se nalazi u opsegu od 58° do 59° , u zavisnosti od debljine uzoraka, što je vrlo blisko teorijski izračunatoj vrijednosti od 58° (jednačina 3.1). U slučaju drugog sloja, vrijednost izmjerenog ugla je u opsegu od 65° do 66° , što je, opet, u dobrom slaganju sa teorijskim predviđanjima (jednačina 6.7). Zapažen porast u vrijednosti ugla nagiba stubića u drugom sloju nastaje, kao što je već rečeno, usljed mijenjanja lokalne geometrije tokom deponovanja [61].

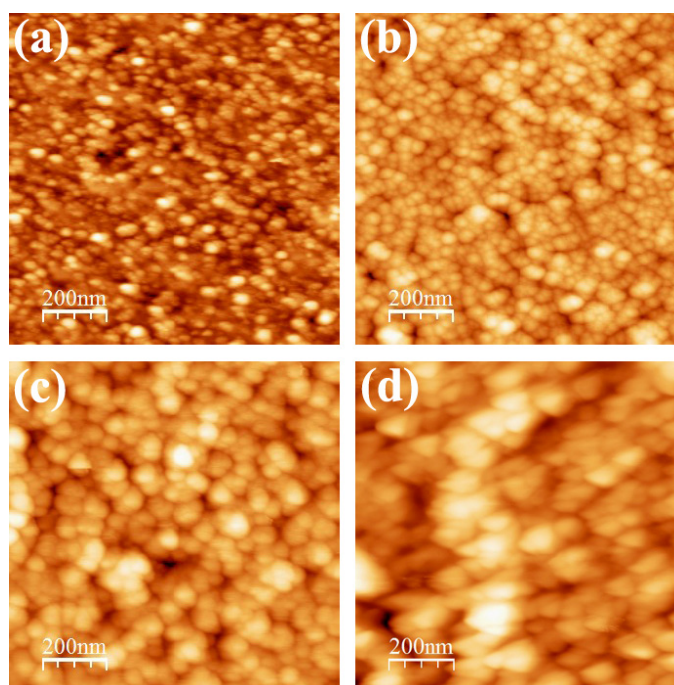


Slika 6.73. SEM snimci poprečnih presjeka tankih slojeva nikla debljine: (a) 60 nm, (b) 90 nm, (c) 140 nm i (d) 240 nm

Topografske AFM slike tankoslojnih Ni cik-cak struktura, površine $(1 \times 1) \mu\text{m}^2$, su prikazane na slici 6.74. Sa slike se zapaža da je struktura zrnovita i da se jasna zrnovitost uočava i kod uzorka najmanje debljine (slika 6.74a). Takođe, sa porastom debljine sloja raste i veličina zrna od 22 nm do 46 nm (tabela 6.16). S obzirom da se AFM-om uzorak posmatra odozgo, može se reći da porast u veličini zrna predstavlja, u stvari, porast u širini stubića, što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim SEM analizom. Korišćenjem Veeco programskog paketa određena je saturaciona RMS hrapavost analiziranih uzoraka i dobijena zavisnost RMS hrapavosti od debljine Ni

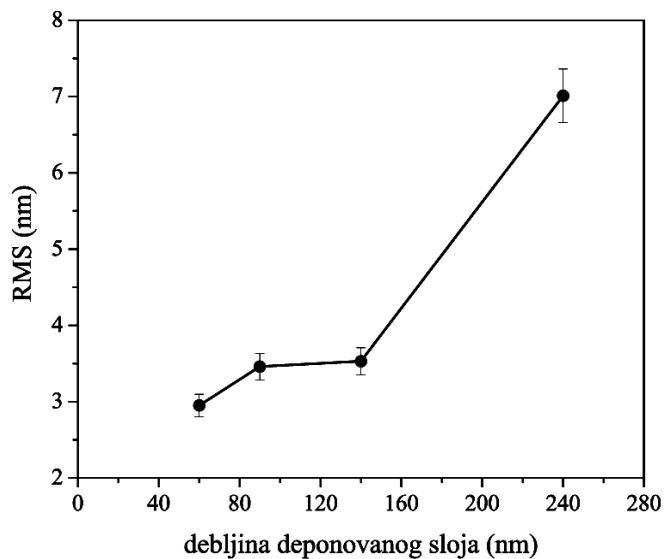
Tabela 6.16. Debljina, prečnik stubića, veličina zrna i saturaciona RMS hrapavost cik-cak struktura Ni dobijenih kvarcnom vagom, SEM-om i AFM-om

debljina (nm)		prečnik stubića (nm)	veličina zrna (nm)	RMS (nm)
kvarcna vaga	SEM			
50	60	21	22	2,95
80	90	30	28	3,46
130	140	34	33	3,53
220	240	43	46	7,01



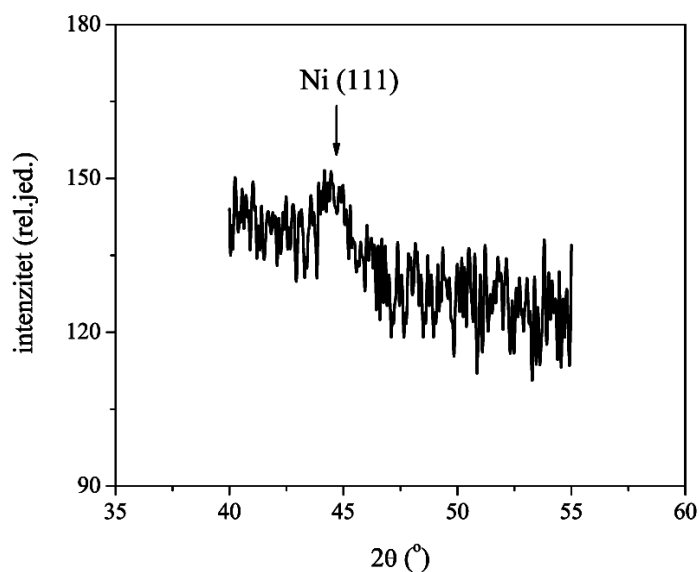
Slika 6.74. Topografske AFM slike uzoraka nikla debljine: (a) 60 nm, (b) 90 nm, (c) 140 nm i (d) 240 nm

slojeva je prikazana na slici 6.75. Sa grafika se vidi da, sa porastom debljine od 60 nm do 140 nm, uzorak postaje nešto hrapaviji, tj. RMS vrijednost raste od 2,95 nm do 3,53 nm, da bi za uzorak najveće debljine hrapavost značajno porasla do vrijednost od 7,01 nm. Dobijene vrijednosti za RMS hrapavost su značajno veće od vrijednosti koje su dobijene za uzorke deponovane pod uglom od 65° .



Slika 6.75. RMS hrapavost tankih slojeva nikla u funkciji debljine

XRD difraktogram uzorka Ni, debljine 240 nm, koji je deponovan pod uglom od 85° , prikazan je na slici 6.76. Analiza dobijenog difraktograma potvrđuje da se tokom deponovanja formira čista Ni faza, na šta ukazuje prisustvo (111) linije, na $2\theta = 44,54^\circ$. Uočava se da je linija široka ukazujući na sitnozrnu strukturu nastalu u toku rasta sloja. Slabiji intenzitet difrakcione linije, takođe, ukazuje na slabu kristaličnost deponovanog sloja. Na osnovu XRD rezultata izračunat je parametar rešetke tankog Ni sloja i nađeno je da je vrijednost od 0,3510 nm u opsegu vrijednosti nađenih u literaturi [140].

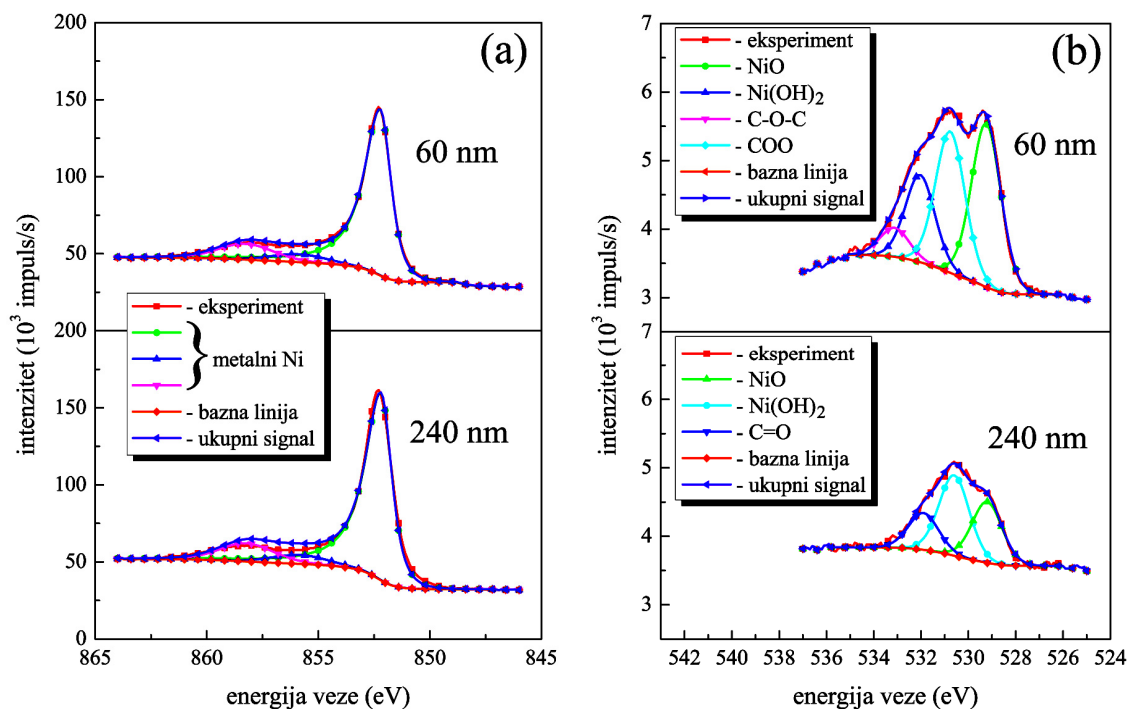


Slika 6.76. Difraktogram snimljen za uzorak nikla debljine 240 nm

Interpolacijom (111) linije i mjerenjem širine na poluvisini ove linije izračunata je i srednja veličina Ni kristalita, čija vrijednost iznosi ≈ 6 nm.

6.3.2.2 Hemijska analiza

Da bismo odredili vrste jedinjenja koje su prisutne u tankoslojnim uzorcima nikla, korišćena je XPS metoda. Analiza je pokazala da cik-cak strukture tankih slojeva nikla, zavisno od debljine uzorka, sadrže od 87,4 at.% do 90,5 at.% nikla (tabela 6.17). Takođe, nađeno je da u uzorcima ima 3,9 – 7,2 at.% kiseonika (tabela 6.17) i 4,5 – 7,7 at.% ugljenika. Na slici 6.77 su prikazani detaljni XPS spektri $Ni2p_{3/2}$ i $O1s$ linija tankih slojeva nikla debljine 60 nm i 240 nm, zajedno sa rezultatima interpolacije. Sa slike se uočava da je linija $Ni2p_{3/2}$ uska i nesimetrična i da njen oblik odgovara metalnom niklu. Na osnovu postupka interpolacije $Ni2p_{3/2}$ linije opisane u literaturi [143] potvrđeno je da je metalni nikel dominantna komponenta u deponovanim uzorcima. Treba napomenuti da je $Ni2p_{3/2}$ linija pomjerena za 0,4 eV kod oba analizirana uzorka i to ka nižim energijama veze u odnosu na očekivanu poziciju (852,6 eV [143]). To znači da je



Slika 6.77. Interpolirani XPS spektri visoke rezolucije: (a) $Ni2p_{3/2}$ i (b) $O1s$ linija za uzorke nikla debljine 60 nm i 240 nm

fotoelektronska emisija u toku XPS analize suviše nadoknađena strujom elektronskog topa. Sa druge strane, O1s linija je dosta široka i nesimetrična. U slučaju Ni uzorka debljine 60 nm O1s linija je interpolirana pomoću četiri doprinosa: dva dominantna doprinosa, koji se nalaze na položajima 529,7 eV i 531,3 eV, odgovaraju NiO i Ni(OH)₂ [143], dok dva manja doprinosa na 532,7 eV i 533,5 eV odgovaraju C-O-C i COO grupama [145]. Za uzorak debljine 240 nm, O1s linija je interpolirana pomoću tri doprinosa: dva glavna doprinosa koji se nalaze na položajima 529,6 eV i 531,0 eV odgovaraju NiO i Ni(OH)₂, dok se manji doprinos koji se nalazi na 532,3 eV može pripisati C=O grupi [145]. Određivani su udjeli NiO u niklu i nađeno je da udio NiO opada od 5,3 at.% do 2,7 at.%, kako debljina filmova raste od 60 nm do 240 nm, što je prikazano u tabeli 6.17.

Tabela 6.17. Udio Ni, O i NiO u analiziranim tankim slojevima nikla

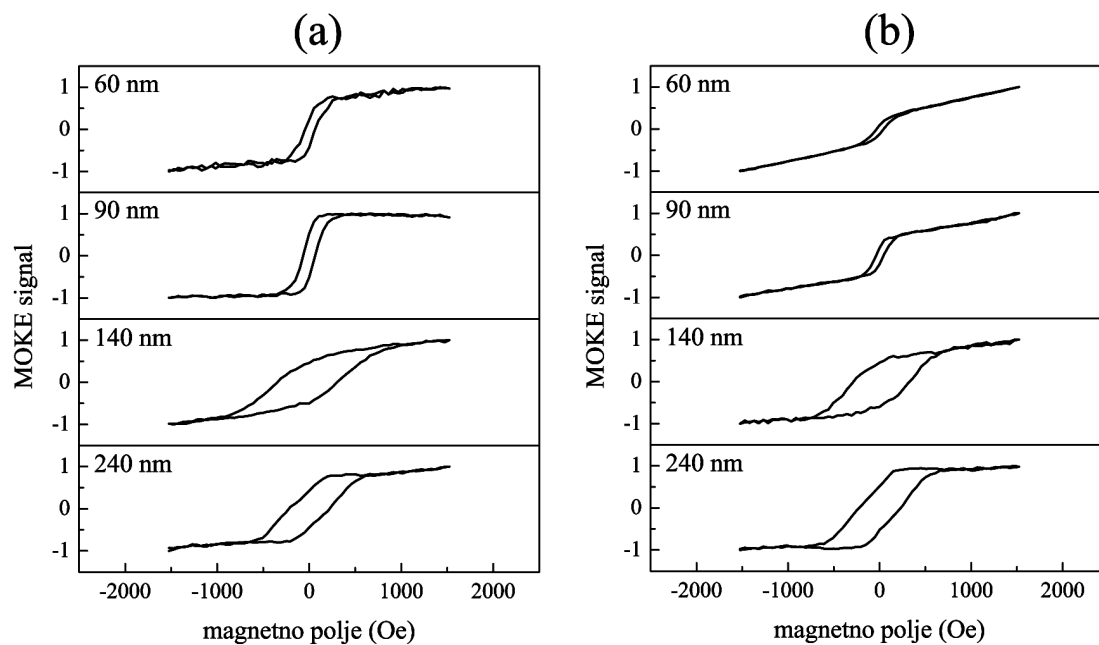
debljina (nm)	Ni (at.%)	O (at.%)	NiO (at.%)
60	88,3	7,2	5,3
90	88,1	5,7	4,2
140	90,5	4,3	3,1
240	87,4	3,9	2,7

6.3.2.3 Magnetna svojstva

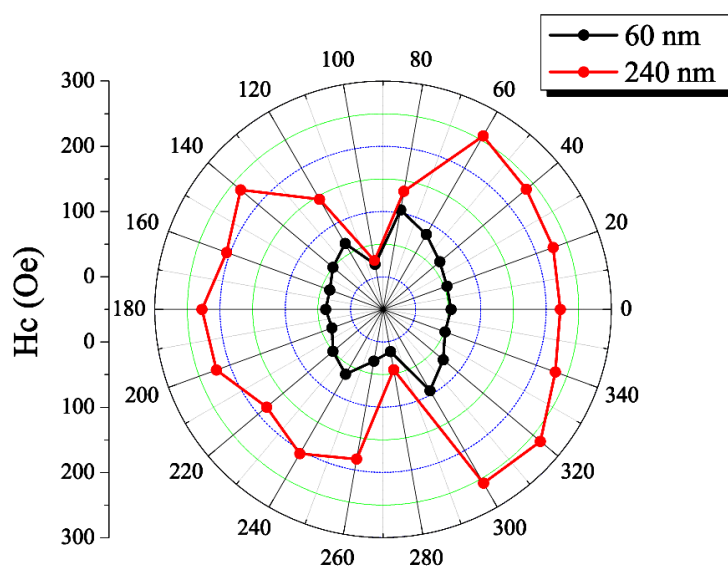
Za određivanje magnetnih svojstava tankih slojeva nikla, korišćen je MOKE mikroskop. Mjerenja su vršena na sobnoj temperaturi sa magnetnim poljem, u ravni i van ravni, jačine 1500 Oe. Signali mjereni LMOKE metodom na tankim slojevima nikla različitih debljina u funkciji primjenjenog magnetnog polja, za dva suprotna azimutalna ugla (0° i 180°), su prikazani na slici 6.78. Može se uočiti da se sa porastom debljine oblik histerezisnih petlji značajno mijenja. Kod tanjih uzoraka se, za vrijednost azimutalnog ugla od 0°, uočava oblik histerezisnih petlji koji je sličan kvadratnom. Posmatrajući različite oblike histerezisnih petlji i različite vrijednosti koercitivnosti, može se pretpostaviti postojanje magnetne anizotropije u ravni uzorka, kao i postojanje komponente magnetizacije koja je usmjerena van ravni uzorka.

Azimutalna zavisnost koercitivnosti za Ni uzorke debljine 60 nm i 240 nm je prikazana na slici 6.79. Na osnovu dobijenih rezultata se vidi da deponovani Ni uzorci

posjeduju magnetnu anizotropiju u pravcu jedne ose, kao i da za oba prikazana uzorka postoji anizotropija koercitivnosti mjerene pri uglovima od 0° i 180° .

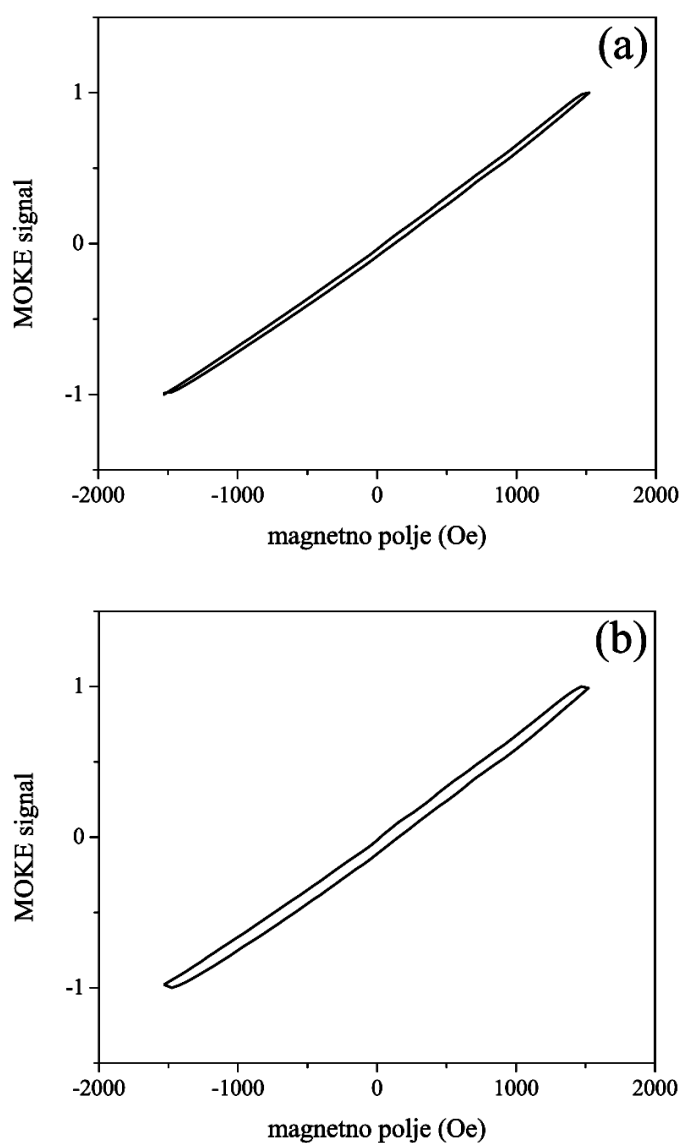


Slika 6.78. Histerezisne petlje tankih slojeva nikla, debljine: 60, 90, 140 i 240 nm, mjerene pomoću LMOKE metode za dva suprotna azimutalna ugla: (a) 0° i (b) 180°



Slika 6.79. Koercitivnost u funkciji ugla primjenjenog magnetnog polja (u ravni) za tanke slojeve nikla debljine 60 nm i 240 nm

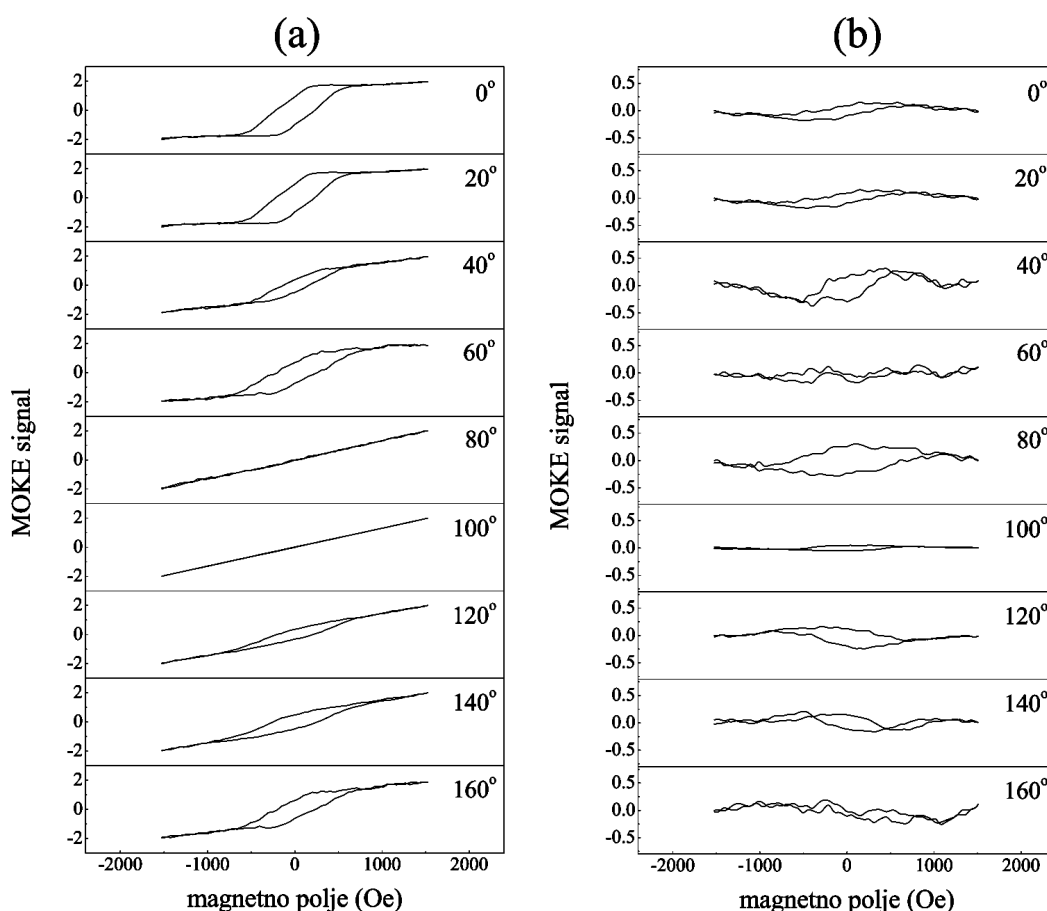
Kao što je već rečeno, kod analiziranih filmova magnetizacija nije potpuno orijentisana u ravni zbog prisustva komponente koja je usmjerena van ravni. Da bi se ispitao uticaj polarne komponente na magnetna svojstva tankih slojeva nikla, uzorci su mjereni i PMOKE metodom i dobijeni rezultati za uzorke debljine 60 nm i 240 nm su prikazani na slici 6.80. Histerezisnu petlju, za uzorak debljine 60 nm, karakteriše vrijednost koercitivnosti od 36 Oe, dok je za sloj debljine 240 nm, ova vrijednost jednaka 64 Oe, što je vrlo slično vrijednostima dobijenim za uzorke deponovane pod uglom od 65° . Pretpostavlja se da odstupanje od anizotropije u pravcu jedne ose, uočeno



Slika 6.80. Histerezisne petlje tankih slojeva nikla mjerene pomoću PMOKE metode za uzorke debljine: (a) 60 nm i (b) 240 nm

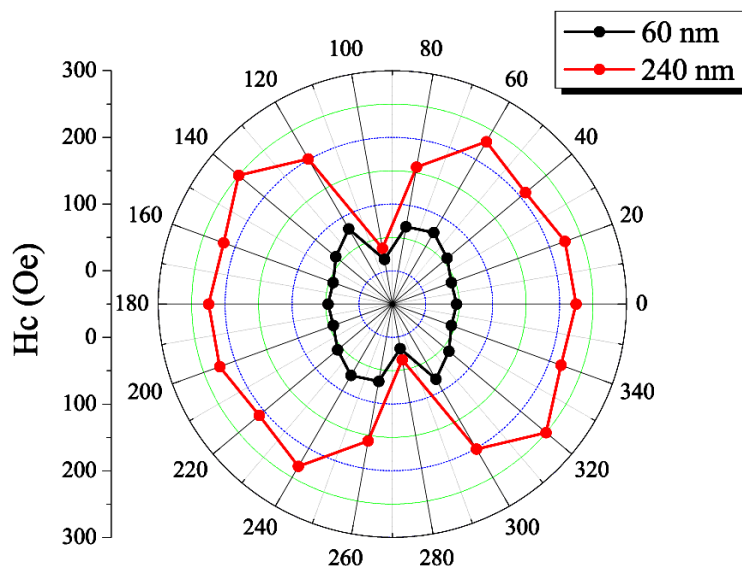
kod posmatranih uzoraka, potiče od prisustva polarne komponente magnetizacije.

Da bi se analizirala samo LMOKE komponenta magnetizacije, potrebno je razdvojiti signale koji potiču od longitudinalnog i polarnog Kerr-ovog efekta. Kako je već ranije rečeno, na osnovu posmatranja vrijednosti koercitivnosti, nađeno je da kada se uzorci snimaju LMOKE metodom, na dobijeni signal utiče i komponenta magnetizacije koja je usmjerena van ravni uzorka, odnosno polarna komponenta magnetizacije. Histerezisne petlje, za uzorak debljine 240 nm, koje su dobijene sabiranjem i oduzimanjem histerezisa koji su snimljeni pri dva suprotna azimutalna ugla su prikazane na slici 6.81. Uočava se da, tokom rotacije uzorka u magnetnom polju, dolazi do inverzije histerezisnih petlji koje su dobijene oduzimanjem (slika 6.81b). Postupak razdvajanja longitudinalnog i polarnog Kerr-ovog efekta je urađen za sve analizirane uzorke. Azimutalna zavisnost koercitivnosti od jačine magnetnog polja, za

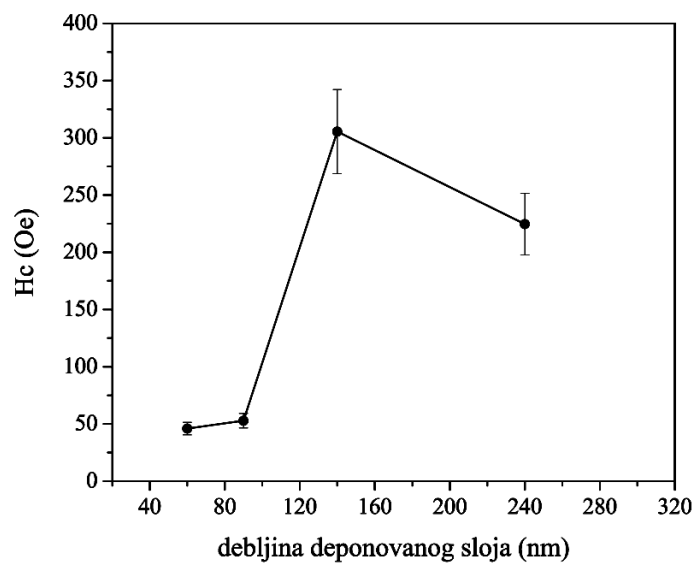


Slika 6.81. Histerezisne petlje tankog sloja nikla debljine 240 nm dobijene: (a) sabiranjem i (b) oduzimanjem histerezisnih petlji snimljenih pri dva suprotna azimutalna ugla

uzorke debljine 60 nm i 240 nm, je prikazana na slici 6.82. U oba slučaja se uočava odsustvo asimetrije koercitivnosti koja je mjerena pri dva suprotna azimutalna ugla. Na osnovu izračunatih histerezisnih petlji, dobijena je zavisnost LMOKE signala od debljine deponovanih slojeva i prikazana je na slici 6.83. Vidi se da koercitivnost prvo



Slika 6.82. LMOKE koercitivnost, nakon korekcije polarne komponente, u funkciji ugla primjenjenog magnetnog polja (u ravni) za uzorke nikla debljine 60 nm i 240 nm



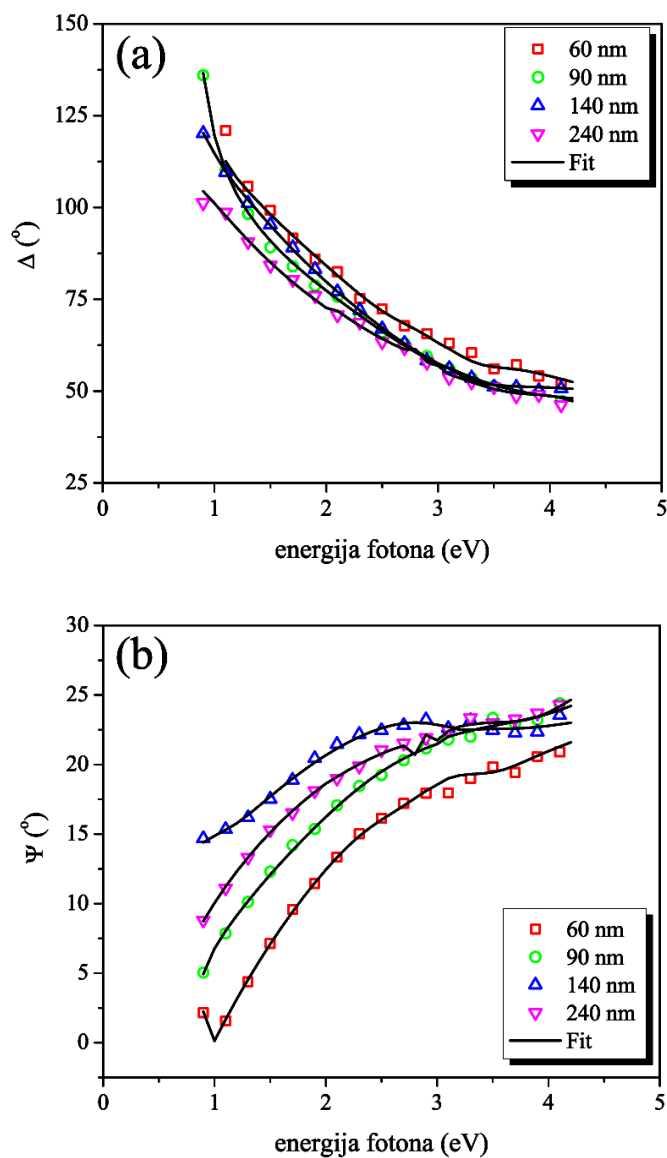
Slika 6.83. LMOKE koercitivnost (H_c) tankih slojeva nikla u funkciji debljine, izračunata za vrijednost azimutalnog ugla od 0°

raste od 46 Oe do 305 Oe, kako se debljina uzoraka povećava od 60 nm do 140 nm, a nakon toga, za uzorak najveće debljine, vrijednost koercitivnosti opada do 225 Oe. Kao što je već pomenuto, hrapavost i mehanizam rasta sloja utiču na magnetna svojstva tankih filmova. Analizom tankoslojnih cik-cak struktura nikla utvrđeno je da se i hrapavost i koercitivnost povećavaju sa debljinom sve do debljine uzorka od 140 nm. U slučaju uzorka debljine 240 nm, mehanizam rasta stubića postaje dominantan proces koji utiče na pad u koercitivnosti. Kako debljina sloja raste, povećava se i broj zrna iz kojih je sastavljen svaki stubić. Takođe, sa porastom debljine povećava se i pokretljivost zidova domena između granica zrna, a samim tim dolazi do lakšeg rotiranja vektora magnetizacije. Rotacija vektora magnetizacije kod samo nekoliko zrna će uticati i na ostala zrna da se isto orijentišu, zbog čega dolazi do opadanja koercitivnosti [162].

6.3.2.4 Optička i električna svojstva

Slika 6.84 predstavlja eksperimentalno dobijene (Δ, Ψ) spektre, zajedno sa rezultatima koji su dobijeni modelovanjem. Kvalitativno je uočeno neznatno opadanje Δ krivih sa debljinom, bez promjena u nagibu. U slučaju Ψ krivih, pored trenda rasta, dolazi i do promjene nagiba krivih. Vrijednosti parametara ω_p i Γ_d , koje su takođe dobijeni modelovanjem, su prikazane u tabeli 6.18. Uočava se da se vrijednosti frekvencije plazme ne mijenjaju značajno sa debljinom, dok faktor prigušenja prvo blago opada, kako se debljina povećava od 60 nm do 90 nm, a zatim raste do 2,80 eV, za uzorak najveće debljine.

Modelovanje je omogućilo dobijanje zavisnosti indeksa prelamanja, n i koeficijenta ekstinkcije, k , od energije fotona. Optički spektri indeksa prelamanja i koeficijenta ekstinkcije, za različite debljine Ni , prikazani su na slici 6.85. Sa slike se vidi da indeks prelamanja opada sa debljinom, što znači da deblji uzorci imaju manju gustinu. Takođe se uočava da su krive indeksa prelamanja, za slojeve debljine 60 nm i 90 nm, vrlo slične, da bi sa daljim porastom debljine razlike u promjeni gustine postale veće. Sa druge strane, koeficijent ekstinkcije raste sa debljinom, tj. povećava se apsorpcija svjetlosti deponovanih slojeva. Usljed toga dolazi i do promjena u obliku i nagibu krivih. Poznavanjem vrijednosti indeksa prelamanja za Ni uzorak i za komadni nikl na $\lambda = 633$ nm (1,96 eV) izračunata je poroznost tankih slojeva. Dobilo se da

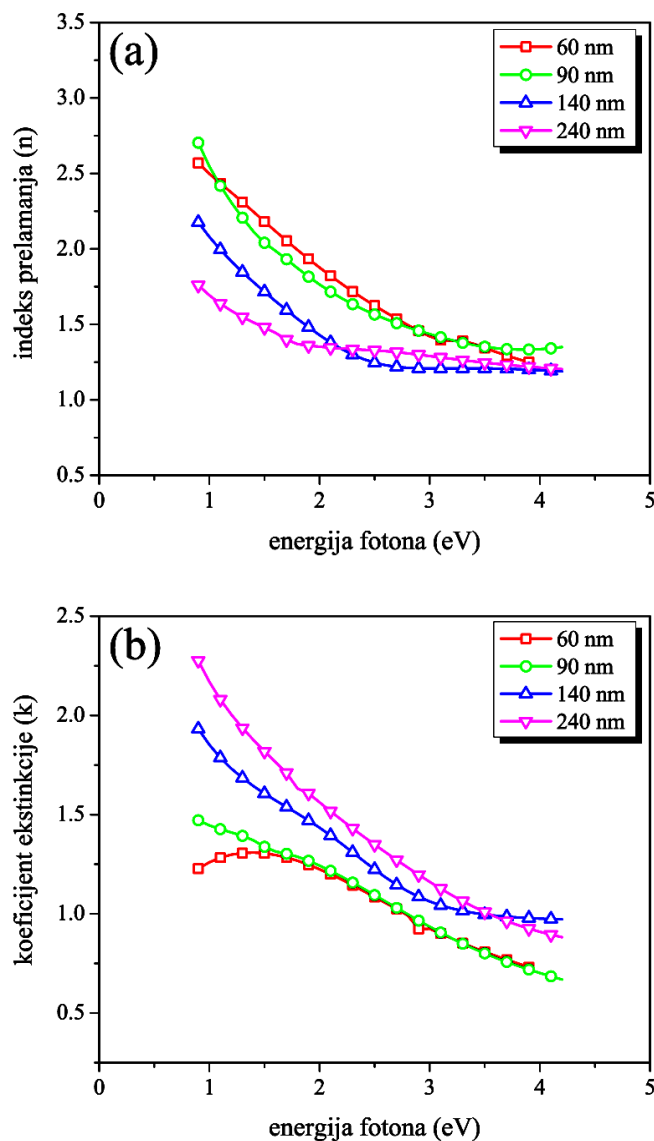


Slika 6.84. Eksperimentalni (simboli) i modelovani (linije) podaci za: (a) Δ i (b) Ψ vrijednosti deponovanih tankih slojeva nikla različitih debljina

Tabela 6.18. Optička i električna svojstva tankih slojeva nikla

debljina (nm)	ω_p (eV)	Γ_d (eV)	optička otpornost ($10^2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)	električna otpornost ($10^2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)
60	5,69	2,29	33,10	/
90	4,48	1,54	36,10	/
140	5,63	2,72	40,30	110
240	5,36	2,80	45,80	358

poroznost slojeva raste sa debljinom i dostiže vrijednost od čak $\approx 73\%$ za uzorak nikla debljine 240 nm. Poređenjem sa uzorcima koji se sastoje iz cik-cak struktura koji su deponovani pod uglom od 65° , kao i sa ostalim analiziranim strukturama, uočava se da cik-cak strukture deponovane pod uglom od 85° imaju najveću poroznost.

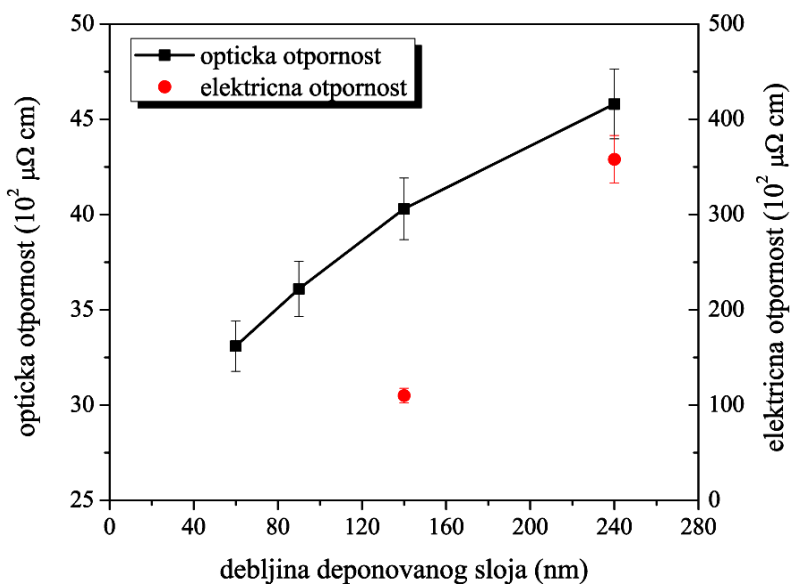


Slika 6.85. Promjene: (a) indeksa prelamanja i (b) koeficijenta ekstinkcije tankih slojeva nikla u zavisnosti od debljine

Grafički prikaz zavisnosti optičke i električne otpornosti tankih slojeva nikla od debljine prikazan je na slici 6.86. Sa grafika se vidi da optička otpornost raste, kako raste debljina sloja. Vrijednosti koje su dobijene korišćenjem jednačine 6.6 su prikazane

u tabeli 6.18, zajedno sa vrijednostima električne otpornosti, dobijene metodom četiri tačke. Treba napomenuti da za uzorke debljine 60 nm i 90 nm, nismo uspjeli da izmjerimo vrijednosti električne otpornosti, dok je sa povećanjem debljine sloja od 140 nm do 240 nm električna otpornost porasla nešto više od tri puta i to od $110 \cdot 10^2 \mu\Omega \text{ cm}$ do $358 \cdot 10^2 \mu\Omega \text{ cm}$.

Uočeno je da uzorci postaju porozniji, kako se njihova debljina povećava, a samim tim se povećava i uticaj kiseonika koji je adsorbovan na granicama zrna. Zbog toga se najveća vrijednost otpornosti, koja je dobijena za uzorak debljine 240 nm, može povezati sa velikom vrijednošću poroznosti ($\approx 73 \%$).

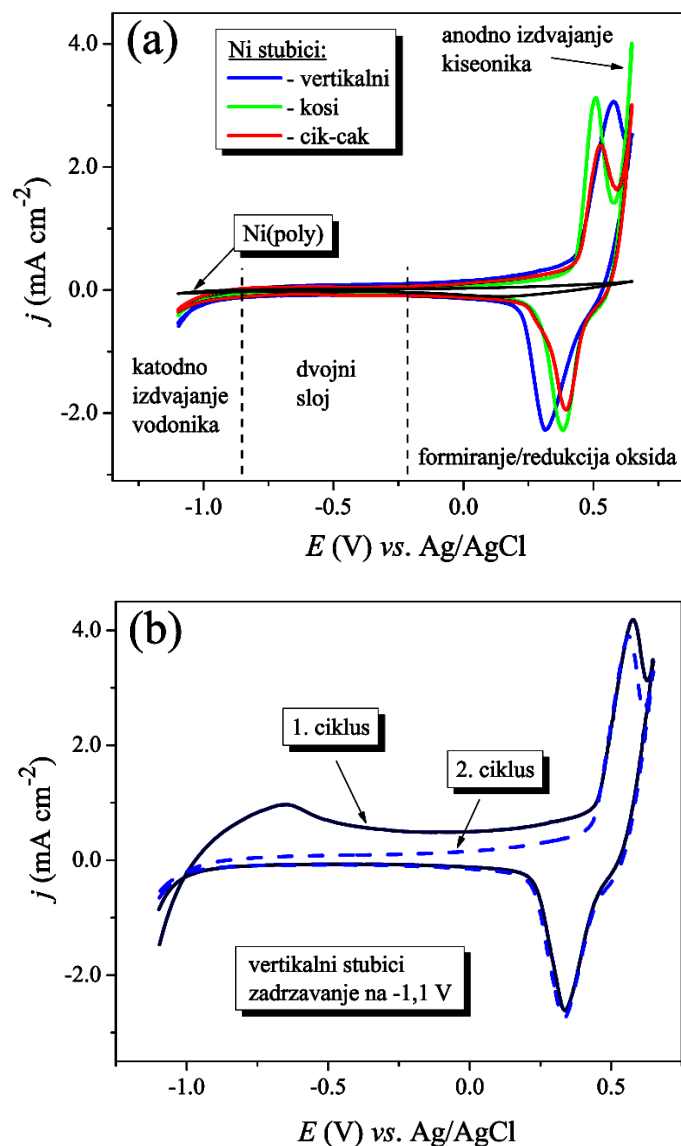


Slika 6.86. Poređenje optičke i električne otpornosti tankih slojeva nikla mjenjenih spektroskopskom elipsometrijom i metodom četiri tačke

6.4 Elektrohemijska analiza tankih slojeva nikla

Karakterizacija tankih slojeva nikla koji se sastoje iz vertikalnih i kosih stubića, kao i cik-cak struktura, debljine 150 nm, 160 nm, odnosno 290 nm, dobijenih deponovanjem pri uglu od 65° , je vršena cikličnom voltametrijom, u cilju određivanja elektrohemijskih svojstava uzoraka. Mjerenja su vršena u rastvoru 0,1 M KOH. U cilju poređenja dobijenih rezultata sa rezultatima za nanostrukturne tanke slojeve nikla, snimanja su urađena i za polikristalni nikl, Ni(poly).

Ciklični voltamogrami analiziranih nanostrukturnih tankih slojeva nikla, snimljeni prije i posle zadržavanja potencijala na vrijednosti od -1,1 V su prikazani na slici 6.87. Na istoj slici je prikazan voltamogram polikristalnog nikla, koji je snimljen pod istim uslovima. Na slici 6.87a su prikazani reproduktivni voltamogrami, dobijeni nakon nekoliko ciklusa, u opsegu potencijala od -1,1 V do 0,65 V (između katodnog izdvajanja vodonika i anodnog izdvajanja kiseonika). Uočavaju se tri oblasti potencijala: oblast katodnog izdvajanja vodonika, oblast dvojnog sloja, kao i anodni i katodni pikovi koji se nalaze na pozitivnijim potencijalima. U oblasti izdvajanja vodonika se jasno uočava da reakcija izdvajanja vodonika na svim nanostrukturnim slojevima nikla počinje na pozitivnijim potencijalima u odnosu na početni potencijal od -0,9 V na Ni(poly). Najveću aktivnost je pokazao tanak sloj nikla koji se sastoji iz vertikalnih stubića, na kome reakcija izdvajanja vodonika počinje na najpozitivnijem potencijalu od -0,75 V, što je za 0,15 V pozitivnije u odnosu na Ni(poly). Anodni pikovi koji se nalaze na 0,58 V, 0,50 V i 0,52 V, za vertikalne, kose i cik-cak strukture, odgovaraju stvaranju β -NiOOH oksida [42,168-170]. Ovaj oksid se zatim redukuje do β -Ni(OH)₂, pokazujući katodne pikove na 0,32 V, 0,38 V i 0,4 V, za vertikalne, kose, odnosno cik-cak strukture. Male razlike u položaju pikova formiranja oksida, odnosno njegove redukcije, vjerovatno potiču od razlike u orijentaciji različitih nanostrukture nikla [168]. Poređenjem sa Ni(poly) se uočava da su gustine struje na cikličnim voltamogramima nanostrukturnih tankih slojeva nikla značajno povećane, što ukazuje na povećanje elektrohemijski aktivne površine. Na osnovu površine pikova redukcije oksida može da se izračuna elektrohemijski aktivna površina analiziranih uzoraka. Ako se uzme u obzir da u procesu redukcije β -NiOOH do β -Ni(OH)₂ učestvuje jedan



Slika 6.87. Ciklični voltamogrami snimljeni u rastvoru 0,1 M KOH: (a) tankih slojeva nikla koji se sastoje iz vertikalnih, kosih i cik-cak struktura, debljine 150 nm, 160 nm, odnosno 290 nm i Ni(poly) elektrode i (b) tankog sloja nikla koji se sastoji iz vertikalnih stubića, debljine 150 nm, nakon zadržavanja potencijala na -1,1 V u trajanju od 60 s.

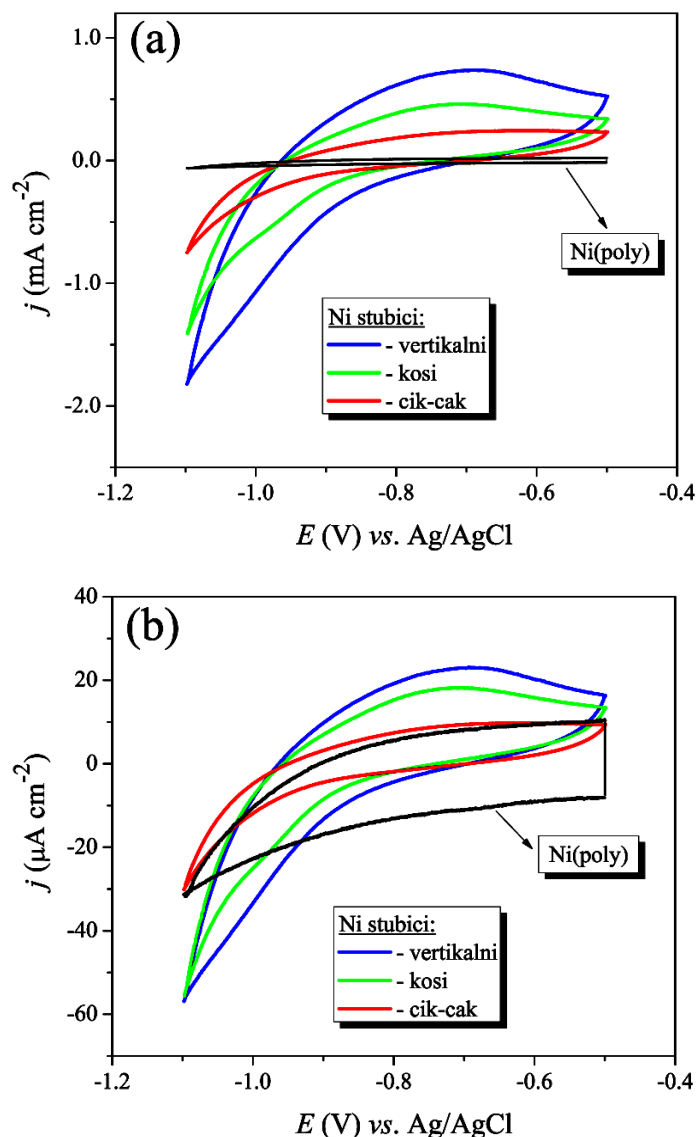
Brzina promjene potencijala je 50 mV/s [167]

elektron [168] i da je naelektrisanje jednog monosloja $257 \mu\text{C cm}^{-2}$ [169], izračunato naelektrisanje Ni(poly) koje iznosi $500 \mu\text{C cm}^{-2}$ znači da je njegova aktivna površina dva puta veća od geometrijske površine i to zbog veće hrapavosti (u odnosu na idealno ravnu Ni površinu). Naelektrisanja za vertikalne, kose i cik-cak strukture tankih slojeva nikla su $8,26 \text{ mC cm}^{-2}$, $6,51 \text{ mC cm}^{-2}$ i $6,41 \text{ mC cm}^{-2}$, što daje vrijednosti odgovarajućih

elektroaktivnih površina koje su 32, 25,3 i 24,9 puta veće od geometrijske površine. Povećana elektrohemijski aktivna površina se može objasniti poroznošću nanostrukturnih tankih slojeva nikla, koja se mijenja u zavisnosti od debljine i strukture. Poroznost je određena pomoću spektroskopske elipsometrije (postupak objašnjen u odjeljku 6.1.1) i nađeno je da za vertikalne stubiće njena vrijednost iznosi $\approx 35\%$, dok je za kose stubiće i cik-cak strukture poroznost približno jednaka 25% , odnosno 47% .

Poznato je da anodne i katodne reakcije na Ni elektrodi zavise od potenciostatskog tretmana prije početka cikliziranja. Ciklični voltamogrami tankog sloja nikla koji se sastoji iz vertikalnih stubića, a snimljeni su u širem opsegu potencijala (kao i voltamogrami na slici 6.87a), nakon zadržavanja potencijala na vrijednosti od $-1,1\text{ V}$ u trajanju od 60 s su prikazani na slici 6.87b. Zbog velike elektrohemijski aktivne površine ovakvih Ni elektroda sa poroznom strukturom, količina izdvojenog vodonika se značajno povećava zadržavanjem potencijala u oblasti izdvajanja vodonika. Tokom promjene potencijala u pozitivnom smjeru, formiranje $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ u prvom ciklusu i njegov ireverzibilni fazni prelaz u $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ se mogu uočiti po razlici u voltamogramu u toku drugog ciklusa [169]. U drugom ciklusu, ciklični voltamogram ima oblik kao i prije zadržavanja potencijala u oblasti izdvajanja vodonika (dvojni sloj se obnavlja). Uočavaju se razlike u oblasti formiranja/redukcije oksida nikla, što ukazuje na promjenu prvobitne strukture Ni sloja. Takođe, primjećuje se da dolazi do smanjenja površine oksidacionog pika, što ukazuje na to da je prethodno bio djelimično formiran i oksid koji se ne redukuje u povratnom smjeru, jer redukcionni pik ostaje nepromijenjen.

Na slici 6.88a su prikazani ciklični voltamogrami u užem opsegu potencijala i to od $-1,1\text{ V}$ do $-0,5\text{ V}$, nakon zadržavanja potencijala na vrijednosti od $-1,1\text{ V}$. Gustine struje odgovaraju katodnoj reakciji izdvajanja vodonika i anodnom formiranju $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ na ispitivanim stubičastim strukturama nikla. Dok se gustine struja značajno povećavaju nakon prethodnog zadržavanja potencijala, početni potencijali ostaju uporedivi sa potencijalima prije zadržavanja. Takođe, gustine struje za reakciju izdvajanja vodonika na nanostrukturnim površinama su mnogo više u odnosu na gustine struje dobijene za Ni(poly) površinu, koje su dobijene pod istim uslovima. Poznato je da materijal elektrode koji sadrži više ivica i šupljina u svojoj površini posjeduje i više aktivnih centara za adsorpciju vodonika. Pošto su nanostrukturni tanki Ni filmovi porozni, tj. sadrže stubiće i pore između njih, mnogo veća količina vodonika će biti



Slika 6.88. Ciklični voltamogrami snimljeni u rastvoru 0,1 M KOH: (a) tankih slojeva nikla koji se sastoje iz vertikalnih, kosih i cik-cak struktura, debljine 150 nm, 160 nm, odnosno 290 nm i Ni(poly) nakon zadržavanja potencijala na -1,1 V u trajanju od 60 s i (b) gustine struje normalizovane na elektrohemijski aktivnu površinu. Brzina promjene potencijala je 50 mV/s [167]

adsorbovana. Samim tim će se izdvajati više vodonika, u poređenju sa Ni(poly) površinom. Ako se gustina struje normalizuje na elektrohemijski aktivnu površinu (slika 6.88b) uočava se da aktivnost različitih stubičastih tankih slojeva Ni pokazuje isti trend za reakciju izdvajanja vodonika. Treba napomenuti da je tanak sloj nikla koji se sastoji iz cik-cak struktura pokazao niže gustine struje, koje su uporedive sa onim za Ni(poly).

7. Zaključak

Nanostrukturni tanki slojevi nikla, koji su analizirani u ovom radu, su dobijeni metodom deponovanja pri malim uglovima. Deponovane su tri serije uzoraka i za svaku seriju deponovanje je urađeno pri dva ugla, 65° i 85° . U toku deponovanja dobijale su se različite strukture uzoraka, kao što su vertikalni, kosi stubići i cik-cak strukture. U okviru svake serije deponovano je više slojeva različitih debljina. Ispitivan je uticaj ugla deponovanja, debljine tankih slojeva, kao i njihove strukture na hemijska, magnetna, optička, električna i elektrohemijska svojstva Ni uzoraka.

Mijenjanjem parametara deponovanja (ugla deponovanja i rotacije podloge) dobijeni su tanki slojevi nikla sa različitom strukturom, koja je potvrđena snimanjem poprečnog presjeka uzoraka skanirajućim elektronskim mikroskopom. Ispitivanjem mikrostrukture Ni slojeva pomoću SEM analize, za sve serije uzoraka, je utvrđeno da širina stubića raste sa porastom debljine tankih filmova. Takođe, na osnovu SEM snimaka se vidi da slojevi koji su deponovani pri uglu od 85° imaju veću poroznost u odnosu na uzorke deponovane pod uglom od 65° . AFM analiza je pokazala da je površina Ni slojeva koji se sastoje iz vertikalnih stubića, za oba ugla deponovanja, zrnovita i da površinska hrapavost uzoraka, raste sa porastom debljine. Za razliku od njih, u slučaju uzoraka koji se sastoje iz kosih stubića, a deponovani su pod uglom od 65° površinska hrapavost prvo raste sa debljinom do vrijednosti od 2,22 nm, a zatim, sa

daljim porastom debljine, ostaje skoro konstantna. RMS hrapavost serije uzoraka koji se sastoje iz kosih stubića i deponovani su pod uglom od 85° prvo raste sa debljinom i dostiže vrijednost od 2,16 nm, da bi zatim počela da opada do 1,63 nm, koliko je izmjereno za uzorak debljine 200 nm. Sličan opadajući trend RMS hrapavosti je uočen i kod uzoraka koji su deponovani pod uglom od 65° , a sastoje se iz cik-cak struktura, dok kod cik-cak stuktura nikla koje su deponovane pod uglom od 85° hrapavost raste sa debljinom i dostiže vrijednost od 7,01 nm. Rendgeno-strukturna analiza, kod svih serija uzoraka, je pokazala prisustvo površinski centrirane Ni faze i da slojevi rastu preferentno duž (111) pravca. Nađeno je da je veličina kristalita mnogo manja od dimenzija stubića, što ukazuje da se svaki stubić sastoji iz velikog broja kristalita.

XPS analizom je određen sastav svih deponovanih uzoraka i nađeno je, za oba ugla deponovanja, da je metalni nikel dominantna komponenta u analiziranim slojevima. Osim prisustva nikla, za sve serije uzoraka, utvrđeno je i prisustvo organskih nečistoća, kiseonika i ugljenika. Njihovo prisustvo, čak i u dubljim dijelovima sloja, se može pripisati izloženosti uzoraka vazduhu, kao i njihovoj poroznoj strukturi.

MOKE analiza je pokazala da Ni uzorci, za oba ugla deponovanja, posjeduju magnetnu anizotropiju u pravcu jedne ose. Pored toga, uočila se i asimetrija koercitivnosti koja je dobijena mjerenjem pri dva suprotna azimutalna ugla. Pretpostavljeno je da asimetrija potiče od polarne komponente magnetizacije koja je usmjerena van ravni uzorka. To znači da se LMOKE metodom snima i longitudinalna i polarna komponenta. U cilju analize samo longitudinalne komponente magnetizacije urađeno je razdvajanje LMOKE i PMOKE signala. Poređenjem vrijednosti za koercitivnost uzoraka koji su deponovani pri različitim uglovima se primjećuje da su vrijednosti za H_c uzoraka koji su deponovani pod uglom od 85° značajno veće, što se može vidjeti u tabeli 7.1. Povećanje koercitivnosti se može objasniti većom poroznošću uzoraka koji su dobijeni deponovanjem pri većem uglu. Sa druge strane, koercitivnost opada sa povećanjem debljine tankih slojeva nikla i uočeno smanjenje koercitivnosti se može objasniti mehanizmom rasta stubića. Kako debljina slojeva raste, tako se povećava i pokretljivost zidova domena između granica zrna. Na taj način dolazi do lakšeg rotiranja vektora magnetizacije, a samim tim i do opadanja koercitivnosti. Nikl, kao feromagnetni materijal, može da se koristi za pravljenje traka za magnetna snimanja. Poboljšanja u magnetnim snimanjima se mogu povezati sa dobijanjem

Tabela 7.1. Vrijednosti koercitivnosti u zavisnosti od debljine deponovanih slojeva nikla koji se sastoje iz vertikalnih i kosih stubića, kao i cik-cak struktura, a deponovani su pod uglovima od 65° i 85°

vertikalni stubići		kosi stubići				cik-cak strukture					
ugao deponovanja											
65°		85°		65°		85°		65°		85°	
debljina (nm)	Hc (Oe)	debljina (nm)	Hc (Oe)	debljina (nm)	Hc (Oe)	debljina (nm)	Hc (Oe)	debljina (nm)	Hc (Oe)	debljina (nm)	Hc (Oe)
25	10	30	10	50	11	60	231	80	100	60	46
50	28	50	40	90	274	80	314	150	127	90	53
80	46	80	71	120	180	120	380	200	125	140	305
120	41	110	150	160	166	160	398	290	107	240	225
150	37	140	115	200	101	200	275				

materijala koji imaju sitnozrnu strukturu i veliku vrijednost koercitivnosti. S obzirom da se nanostrukturni tanki slojevi nikla koji su dobijeni u ovom radu sastoje iz sitnih kristalita i da serije uzoraka koje su deponovane pri uglu od 85° , a sastoje se iz kosih stubića, posjeduju veće vrijednosti koercitivnosti, ova vrsta uzoraka bi mogla da nađe primjenu u uređajima za magnetna snimanja.

Spektroskopska elipsometrija je korišćena za analizu optičkih svojstava tankoslojnih Ni struktura. Pokazano je da, za oba ugla deponovanja, indeks prelamanja opada, a koeficijent ekstinkcije raste sa debljinom deponovanih slojeva. Poređenjem vrijednosti za n i k se uočava da se za uzorke deponovane pod uglom od 85° dobijaju manje vrijednosti ovih parametara, što znači da uzorci imaju optički manju gustinu i da slabije apsorbiraju svjetlost. Ova metoda je iskorišćena za izračunavanje poroznosti tankih slojeva, poznavanjem indeksa prelamanja nikla na talasnoj dužini od 633 nm i dobijeni rezultati, za najveće debljine, su prikazani u tabeli 7.2. Na osnovu određenih vrijednosti za poroznost se uočava da su slojevi koji su deponovani pod uglom od 85° porozniji i to naročito cik-cak strukture. Zbog svoje poroznosti i velike aktivne površine, nanostrukturni tanki slojevi nikla dobijeni u ovom radu se mogu koristiti kao filteri, za skladištenje vodonika, u gorivnim ćelijama, kao materijal za katalizu, itd.

Analiza je, takođe, pokazala da faktor prigušenja, koji je povezan sa neuređenošću sistema, tj. koncentracijom defekata, opada sa debljinom kod vertikalnih stubića, za oba ugla, što znači da deblji filmovi imaju nižu koncentraciju defekata, odnosno da su strukturno bolje uređeni. Uočeno je da frekvencija plazme, koja je povezana sa gustinom provodnih elektrona, raste sa debljinom, tj. uzorci postaju metalniji. Slično ponašanje je uočeno i kod uzoraka nikla koji se sastoje iz kosih stubića. Analizom elipsometrijskih parametara ω_p i Γ_d , za uzorke koji se sastoje iz cik-cak struktura, je utvrđeno slično ponašanje za uzorke koji su deponovani pod uglovima od 65° i 85° . Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da, vjerovatno, zbog složenije strukture slojeva dolazi do porasta koncentracije defekata sa debljinom deponovanih uzoraka, što se uočava na osnovu porasta vrijednosti faktora prigušenja. Spektroskopska elipsometrija je, takođe, služila za određivanje optičke otpornosti tankih slojeva nikla. U slučaju vertikalnih i kosih stubića, za oba ugla deponovanja, se dobilo da optička otpornost opada sa porastom debljine. Za razliku od njih, kod uzoraka koji se sastoje iz cik-cak struktura je uočen trend rasta optičke otpornosti za obe serije

deponovanih uzoraka.

Tabela 7.2. Poroznost tankih slojeva nikla deponovanih pri dva ugla, 65° i 85°

vrsta struktura	vertikalni stubići		kosi stubići		cik-cak strukture	
ugao deponovanja	65°	85°	65°	85°	65°	85°
debljina (nm)	150	140	200	200	290	240
poroznost (%)	35	46	32	54	47	73

Vrijednosti električne otpornosti za uzorke koji se sastoje iz vertikalnih stubića dobijene metodom četiri tačke su pokazale da električna otpornost tankih slojeva nikla opada sa debljinom, za oba ugla deponovanja. Opadanje električne otpornosti se može povezati sa povećanjem debljine stubića, što rezultuje manjom gustom defekata i smanjenjem udjela granice zrna. Stubići se tokom rasta šire i međusobno povezuju, što vodi ka smanjenju otpornosti. Slično ponašanje električne otpornosti je uočeno i kod uzoraka koji se sastoje iz kosih stubića. Za uzorke deponovane pod uglom od 65°, električna otpornost opada od $17,47 \cdot 10^2 \mu\Omega \text{ cm}$ do $1,26 \cdot 10^2 \mu\Omega \text{ cm}$, a zatim raste do $3,86 \cdot 10^2 \mu\Omega \text{ cm}$, što se vjerovatno može povezati sa količinom NiO u deponovanom uzorku. Nađeno je da vrijednost električne otpornosti, za uzorke koji se sastoje iz cik-cak struktura, a deponovani su pod uglom od 65°, dostiže vrijednost od $10,46 \cdot 10^2 \mu\Omega \text{ cm}$, koliko je izmjereno za uzorak najveće debljine. Vrijednosti za električnu otpornost uzoraka koji su deponovani pod uglom od 85° rastu do vrijednosti od $358 \cdot 10^2 \mu\Omega \text{ cm}$, za uzorak debljine 240 nm, što je više od 30 puta veće u poređenju sa vrijednošću koja je dobijena za uzorak najveće debljine koji je dobijen deponovanjem pod uglom od 65°. To se može objasniti većom poroznošću deponovanih slojeva i većim uticajem kiseonika koji je adsorbovan na defektima i granicama zrna.

Elektrohemijska svojstva tankih slojeva nikla koji su deponovani pod uglom od 65° su analizirana metodom ciklične voltametrije. Pokazalo se da različite strukture tankih slojeva nikla dobijenih GLAD metodom utiču na njegova elektrohemijska svojstva. Svi ispitivani nanostrukturni tanki slojevi nikla su pokazali veću aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika u baznom rastvoru u odnosu na polikristalni Ni. Tanak sloj

nikla koji se sastoji iz vertikalnih stubića pokazuje najveću aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika. Značajno poboljšana katalitička aktivnost nanostrukturnih tankih slojeva nikla se može pripisati povećanoj elektrohemijski aktivnoj površini, u poređenju sa Ni(poly), odnosno formiranjem više aktivnih centara za adsorpciju vodonika i kasnije njegovo izdvajanje. Prikazani rezultati su pokazali da nanostrukturni tanki slojevi nikla, dobijeni GLAD metodom, značajno katalizuju reakciju izdvajanja vodonika, što otvara nove mogućnosti za pripremu katalizatora sa povećanom elektrohemijski aktivnom površinom. Budući rad će biti fokusiran na traženju najpogodnijih podloga za deponovanje, da bi se dobili najstabilniji katalizatori, kao i na modifikaciju tankih slojeva nikla nekim drugim metalom, a u cilju poboljšanja njihove katalitičke aktivnosti za izdvajanje vodonika.

U daljem radu, istraživanja će biti bazirana na analizu efekata koji nastaju deponovanjem nikla na uređenu podlogu. Na taj način će se dobiti periodične nanostukture i uređeniji slojevi. Takođe, bilo bi zanimljivo deponovati i neke druge metale i pratiti njihovo ponašanje u zavisnosti od poroznosti, kao i deponovati uzorke na različitim vrstama podloga, koje su kristalno uređene, i na taj način pratiti svojstva tankih slojeva koja su uslovljena kristalnim uređenjem podloge.

Literatura

- [1] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th ed., edited by W.M. Haynes, CRC Press, Taylor and Francis Group, FL, 2014.
- [2] B. Legendre, M. Sghaier, J. Therm. Anal. Calorim. 105 (2011) 141.
- [3] R.W. Powell, R.P. Tye, M.J. Hickman, Int. J. Heat Mass Transfer 8 (1965) 679.
- [4] C. Gu, J. Lian, J. He, Z. Jiang, Q. Jiang, Surf. Coat. Techn. 200 (2006) 5413.
- [5] T. Muller, B. Friedrich, J. Power Sources 158 (2006) 1498.
- [6] M. Adsten, R. Joerger, K. Jarrendahl, E. Wackelgard, Sol. Energy 68 (2000) 325.
- [7] M. Cempel, G. Nickel, Polish J. of Environ. Stud. 15 (2006) 375.
- [8] A. Bendak, W.M. Raslan, Pretreatment of Proteinic and Synthetic Fibres to Dyeing, Textile Dyeing, Prof. Peter Nahser (Ed.), INTECH, 2011.
- [9] O. Khyzhun, L. Sygellou, S. Ladas, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 2302.
- [10] V.V. Atuchin, T.I. Grigorieva, L.D. Pokrovsky, V.N. Kruchinin, D.V. Lychagin, C.V. Ramana, Mod. Phys. Lett. B 26 (2012) 1150029.
- [11] L. Jordan, W.H. Swanger, J. Res. Nat. Bur. Stand. 5 (1930) 1291.
- [12] ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt and Their Alloys, Edited by J.R. Davis, ASM International, 2000.

-
- [13] H.B.R. Lee, S.H. Bang, W.H. Kim, G.H. Gu, Y.K. Lee, T.M. Chung, C.G. Kim, C.G. Park, H.J. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010) 05FA11.
- [14] J. Xu, T. Shao, G. Jin, *Vacuum* 84 (2010) 478.
- [15] V.K. Kamineni, M. Raymond, E.J. Bersch, B.B. Doris, A.C. Diebold, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 093525.
- [16] A.C. Mishra, A.K. Thakur, V. Srinivas, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 3520.
- [17] N. Nikolić, Z. Rakočević, D. Đurović, K. Popov, *J. Serb. Chem. Soc.* 67 (2002) 437.
- [18] E. Beaurepaire, J.C. Merle, A. Daunois, J.Y. Bigot, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 4250.
- [19] Z. Rakočević, S. Štrbac, R.J. Behm, *Thin Solid Films* 517 (2008) 709.
- [20] T. Maruyama, T. Tago, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 5345.
- [21] J.A. Thornton, D.W. Hoffman, *J. Vac. Sci. Technol.* 14 (1977) 164.
- [22] N. Popović, Ž. Bogdanov, B. Gončić, S. Štrbac, Z. Rakočević, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 4027.
- [23] S. Petrović, N. Bundaleski, M. Radović, Z. Ristić, G. Gligorić, D. Peruško, S. Zec, *Sci. Sinter.* 38 (2006) 155.
- [24] S. Petrović, N. Bundaleski, M. Radović, Z. Ristić, G. Gligorić, D. Peruško, M. Mitrić, B. Praček, A. Zalar, Z. Rakočević, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 256 (2007) 368.
- [25] J. Tersoff, L.M. Falicov, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 6186.
- [26] C.A. Ross, H.I. Smith, T. Savas, M. Schattenburg, M. Farhoud, M. Hwang, M. Walsh, M.C. Abraham, R.J. Ram, *J. Vac. Sci. Technol. B* 17 (1999) 3168.
- [27] H. Gleiter, *Acta. Mater.* 48 (2000) 1.
- [28] M.E. McHenry, D.E. Laughlin, *Acta. Mater.* 48 (2000) 223.
- [29] H. Gleiter, *Prog. Mater. Sci.* 33 (1989) 223.
- [30] J.A. Dobrowolski, D. Poitras, P. Ma, H. Vakil, M. Acree, *Appl. Optics* 41 (2002) 3075.
- [31] D. Poitras, J.A. Dobrowolski, *Appl. Optics* 43 (2004) 1286.
- [32] Q. Xu, V.R. Almeida, R.R. Panepucci, M. Lipson, *Opt. Lett.* 29 (2004) 1626.
- [33] J.K. Kim, T. Gessmann, E.F. Schubert, J.Q. Xi, H. Luo, J. Cho, C. Sone, Y. Park, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 013501.

-
- [34] S.T. Ho, S.L. McCall, R.E. Slusher, L.N. Pfeiffer, K.W. West, A.F.J. Levi, G.E. Blonder, J.L. Jewell, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 1387.
- [35] R. Sharma, E.D. Haberer, C. Meier, E.L. Hu, S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 051107.
- [36] G.K. Kiema, M.J. Colgan, M.J. Brett, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 85 (2005) 321.
- [37] H.Y. Yang, M.F. Lee, C.H. Huang, Y.S. Lo, Y.J. Chen, M.S. Wong, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1590.
- [38] S. Singh, S. Basu, *Surf. Coat. Techn.* 201 (2006) 952.
- [39] M. Hemmous, A. Layadi, L. Kerkache, N. Tiercelin, V. Preobrazhensky, P. Pernod, *Metall. Mater. Trans. A* 46 (2015) 4143.
- [40] P. Kumar, M.G. Krishna, A.K. Bhattacharya, *Bull. Mater. Sci.* 32 (2009) 263.
- [41] T. Otit, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 477.
- [42] T. Otit, G.I. Ekosse, S.T. Sathiaraj, *J. Appl. Sci. Environ.* 11 (2007) 57.
- [43] M. Wahl, Th. Herrmann, N. Esser, W. Richter, *Phys. Stat. Sol.* 0 (2003) 3002.
- [44] F. Maghazeei, H. Savaloni, M. Gholipour-Shahraki, *Opt. Commun.* 281 (2008) 4687.
- [45] H. Savaloni, M.A. Player, E. Gu, G.V. Marr, *Vacuum* 43 (1992) 965.
- [46] C. Nacereddine, A. Layadi, A. Guittoum, S.M. Cherif, T. Cheuveau, D. Billet, J.B. Youssef, A. Bourzami, M.H. Bourahli, *Mater. Sci. Eng. B* 136 (2007) 197.
- [47] D.S. Hall, C. Bock, B.R. MacDougall, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) F235.
- [48] Z. Rakočević, *Doktorska teza, Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu*, 1996.
- [49] J.L. Vossen, W. Kern, *Thin Film Processes*, Academic Press, New York, 1978.
- [50] V. Milinović, *Magistarska teza, Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu*, 2002.
- [51] K.L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, McGraw Hill, New York, 1969.
- [52] L. Maissel, R. Glang eds., *Handbook of Thin Film technology*, McGraw Hill, New York, 1970.
- [53] S.M. Ojha, *Proc. 4th Int. Thin Film Congress*, Loughborough, 1978.
- [54] K. Remović, *Magistarska teza, Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu*, 2000.
- [55] M. Popović, *Magistarska teza, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu*, 2008.
- [56] J. Bevk, J.P. Mannaerts, L.C. Feldman, B.A. Davidson, A. Ourmazd, *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986) 286.

- [57] J.E. Greene, Thin Film Nucleation, Growth and Microstructural Evolution: An Atomic Scale View In Peter M. Martin, editor, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Elsevier, Oxford, UK, 2010.
- [58] S.M. Lindsay, Introduction to Nanoscience, Oxford University Press, 2010.
- [59] A.D. Gates, J.L. Robins, Thin Solid Films 149 (1987) 113.
- [60] D.M. Mattox, Non-Elemental Characterization of Films and Coatings in Peter M. Martin, editor, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Elsevier, Oxford, UK, 2010.
- [61] M.M. Hawkeye, M.T Taschuk, M.J. Brett, Glancing Angle Deposition of Thin Films: Engineering the Nanoscale, John Wiley & Sons, 2014.
- [62] A. Kundt, Ann. Phys. Chem. 263 (1886) 59.
- [63] F. Kaempfer, Ann. Phys. 321 (1905) 308.
- [64] C. Bergholm, Ann. Phys. 349 (1914) 1053.
- [65] H. König, G. Helwig, Optik 6 (1950) 111.
- [66] N.O. Young, J. Kowal, Nature 183 (1959) 104.
- [67] J.M. Nieuwenhuizen, H.B. Haanstra, Philips Tech. Rev. 27 (1966) 87.
- [68] T. Motohiro, Y. Taga, Appl. Optics 28 (1989) 2466.
- [69] P. Meakin, P. Ramanlal, L. Sander, R.C. Ball, Phys. Rev. A 34 (1986) 5091.
- [70] R.N. Tait, T. Smy, M.J. Brett, Thin Solid Films 226 (1993) 196.
- [71] K. Robbie, L.J. Friedrich, S.K. Dew, T. Smy, M.J. Brett, J. Vac. Sci. Technol. A 13 (1995) 1032.
- [72] K. Robbie, M.J. Brett, A. Lakhtakia, Nature 384 (1996) 616.
- [73] K. Robbie, M.J. Brett, J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) 1460.
- [74] M.M. Hawkeye, M.J. Brett, J. Vac. Sci. Technol. A 25 (2007) 1317.
- [75] J.J. Steele, M.J. Brett, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 18 (2007) 367.
- [76] R.P.U. Karunasiri, R. Bruinsma, J. Rudnick, Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 788.
- [77] R. Messier, T. Gehrke, C. Frankel, V.C. Venugopal, W. Otano, A. Lakhtakia, J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) 2148.
- [78] Y.P. Zhao, D.X. Ye, G.C. Wang, T.M. Lu, NanoLett. 2 (2002) 351.
- [79] R. Messier, V.C. Venugopal, P.D. Sunal, J. Vac. Sci. Technol. A 18 (2000) 1538.
- [80] I. Hodgkinson, Q.H. Wu, J. Hazel, Appl. Opt. 37 (1998) 2653.

- [81] C. Buzea, K. Robbie, J. Optoelectron. Adv. M. 6 (2004) 1263.
- [82] B. Dick, M.J. Brett, T. Smy, J. Vac Sci. Technol. B 21 (2003) 2569.
- [83] D.J. Poxson, F.W. Mont, M.F. Schubert, J.K. Kim, E.F. Schubert, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 101914.
- [84] K.D. Harris, D. Vick, T. Smy, M.J. Brett, J. Vac. Sci. Technol. A 20 (2002) 2062.
- [85] K. Robbie, D.J. Broer, M.J. Brett, Nature 399 (1999) 764.
- [86] S.R. Kennedy, J.C. Sit, D.J. Broer, Liq. Cryst. 28 (2001) 1799.
- [87] J.C. Sit, D.J. Broer, M.J. Brett, Liq. Cryst. 27 (2000) 387.
- [88] A.L. Elias, M.J. Brett, M.E. Sousa, S.J. Woltman, G.P. Crawford, C.W.M. Bastiaansen, D.J. Broer, J. Appl. Phys. 99 (2006) 116105.
- [89] N.G. Wakefield, A.L. Elias, M.J. Brett, J.C. Sit, D.J. Broer, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 475 (2007) 85.
- [90] P.C.P. Hruday, M. Taschuk, Y.Y. Tsui, R. Fedosejevs, M.J. Brett, J. Vac. Sci. Technol. A 23 (2005) 856.
- [91] P.C.P. Hruday, M. Taschuk, Y.Y. Tsui, R. Fedosejevs, J.C. Sit, M.J. Brett, J. Nanosci. Nanotech. 5 (2005) 229.
- [92] K.D. Harris, J.R. McBride, K.E. Nietering, M.J. Brett, Sens. Mater. 13 (2001) 225.
- [93] A. Bonakdarpour, M.D. Fleischauer, M.J. Brett, J.R. Dahn, Appl. Catal. A 349 (2008) 110.
- [94] T. Ishida, K. Tohma, H. Yoshida, K. Shinohara, IEEE Trans. Mag. 36 (2000) 183.
- [95] L.T. Nguyen, F.D. Tichelaar, J.C. Lodder, J. Magnet. Magnet. Mater. 290-291 (2005) 1294.
- [96] B.W. Arey, Scanning Electron Microscopy in Peter M. Martin, editor, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Elsevier, Oxford, UK, 2010.
- [97] H. Yao, K. Kimura, Formatex (2007) 568.
- [98] M. Dunlap, J.E. Adaskaveg, Introduction to The Scanning Electron Microscope: Theory, Practice and Properties, Presented by The Facility For Advanced Instrumentation, U. C. Davies, 1997.

- [99] M.T. Postek, K.S. Howard, A.H. Johnson, K.L. McMichael, Scanning Electron Microscopy: A Student's Handbook, Ladd Research Ind., Inc. Williston, VT., 1980.
- [100] I.M. Watt, The Principles and Practice of Electron Microscopy, Cambridge Univ. Press. Cambridge, England, 1997.
- [101] V.L. Mironov, Fundamentals of Scanning Probe Microscopy, The Russian Academy of Sciences, Nizhniy Novgorod, 2004.
- [102] J.C. Vickerman, I.S. Gilmore, Surface Analysis, The Principal Techniques, Wiley, 2009.
- [103] M. Nenadović, Doktorska teza, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2015.
- [104] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, V.B. Elings, Surf. Sci. 290 (1993) L688.
- [105] Internet site of NT-MDT company: <http://www.ntmdt.com/>
- [106] B.D. Beake, G.J. Leggett, P.H. Shipway, Surf. Interface Anal. 27 (1999) 1084.
- [107] US Pat. 5092163.
- [108] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978.
- [109] M. Popović, Doktorska teza, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, 2012.
- [110] A. Antić–Jovanović, Atomska Spektroskopija–spektrohemijski aspekt, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, 1999.
- [111] R.L. Chaney, Surf. Interface Anal. 10 (1987) 36.
- [112] D.R. Baer, M.H. Engelhard, Surf. Interface Anal. 29 (2000) 766.
- [113] D.W. Turner, M.I. Al Jobory, J. Chem. Phys. 37 (1962) 3007.
- [114] R. Schafer, Investigation of Domains and Dynamics of Domain Walls by the Magneto-optical Kerr-effect in H. Kronmuller, S.S.P. Parkin, editors, Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials, vol. 3, John Wiley and sons, 2007.
- [115] A. Hubert, R. Schafer, Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures, Springer, 2009.
- [116] S.E. Božin, Elektromagnetizam i optika, DP Studentski trg, 1997.
- [117] R. Schafer, A. Hubert, S.S.P. Parkin, IEEE Trans. Magn. 29 (1993) 2738.

- [118] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North – Holland, Amsterdam, 1977.
- [119] H.G. Tompkins, W.A. McGrahan, *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry, A User's Guide*, John Wiley and sons, New York, 1999.
- [120] H.G. Tompkins, E.A. Irene, *Handbook of Ellipsometry*, William Andrew, New York, 2005.
- [121] M. Schubert, *Infrared Ellipsometry on Semiconductor Layer Structures: Phonons, Plasmons and Polaritons*, Springer, Heidelberg, 2004.
- [122] Horiba Jobin Yvon, *Spectroscopic Ellipsometry – User Guide*, 2008 (P/N: 31 087 134).
- [123] R.W. Collins, *Rev. Sci. Instrum.* 61 (1990) 2029.
- [124] J. Lee, P.I. Rovira, I. An, R.W. Collins, *Rev. Sci. Instrum.* 69 (1998) 1800.
- [125] R.W. Collins, I. An, H. Fujiwara, J. Lee, Y. Lu, J. Koh, P.I. Rovira, *Thin Solid Films* 313 (1998) 18.
- [126] D.K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, John Wiley & sons, New York, 2006.
- [127] F.M. Smits, *BSTJ* 37 (1958) 711.
- [128] L.B. Valdes, *Proc. IRE* 42 (1954) 420.
- [129] A. Uhlir, *Bell Syst. Tech. J.* 34 (1955) 105.
- [130] L.J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.* 13 (1958) 1.
- [131] M. Yamashita, T. Nishu, A. Iwata, H. Kurihara, N. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 246.
- [132] S. Mentus, *Elektrohemija*, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, 1999.
- [133] C.M.A. Brett, A.M. Oliveira-Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press, 1993.
- [134] J.O'M. Bockris, S.U.M. Khan, *Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach*, Plenum Press, New York and London, 1993.
- [135] A. Alvarez-Lueje, M. Perez, C. Zapata, *Electrochemical Methods for the In Vitro Assessment of Drug Metabolism in J. Paxton*, editor, *Topics on Drug Metabolism*, 2012.

-
- [136] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2001.
- [137] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, John Wiley & sons, 2000.
- [138] R. Parsons, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 813.
- [139] J. Potočnik, M. Nenadović, N. Bundaleski, B. Jokić, M. Mitrić, M. Popović, Z. Rakočević, *Mater. Res. Bull.* 84 (2016) 455.
- [140] W.P. Davey, *Phys. Rev.* 25 (1925) 753.
- [141] P. Aprelev, Y. Gu, R. Burtovyy, I. Luzinov, K.G. Kornev, *J. Appl. Phys.* 118 (2015) 074901.
- [142] J. Potočnik, M. Nenadović, N. Bundaleski, M. Popović, Z. Rakočević, *Opt. Mater.* 62 (2016) 146.
- [143] M.C. Biesinger, B.P. Payne, L.W.M. Lau, A. Gerson, R.St.C. Smart, *Surf. Interface Anal.* 41 (2009) 324.
- [144] N. Fairley, A. Carrick, *The Casa cookbook – part I: Recipes for XPS data processing*, Acolyte Science, UK, 2005.
- [145] B.P. Payne, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre, *J. Elect. Spectr. Rel. Phenom.* 175 (2009) 55.
- [146] G. Beamson, D. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers - The Scienta ESCA300 Database*, Wiley Interscience, 1992.
- [147] F. Tang, D.L. Liu, D.X. Ye, T.M. Lu, G.C. Wang, *J. Magn. Magn. Mater.* 283 (2004) 65.
- [148] J.S. Gau, C.F. Brucker, *J. Appl. Phys.* 57 (1985) 3988.
- [149] R.H. Victora, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 1788.
- [150] H.J. Richter, *IEEE Trans. Magn.* 29 (1993) 21.
- [151] G.E. Jellison, *Thin Solid Films* 234 (1993) 416.
- [152] E.D. Palik, *Handbook of optical constants of solids*, Vol. I, Academic Press, London, 1985.
- [153] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, London, 1972.
- [154] Y.K. Seo, D.J. Lee, Y.D. Koh, J.S. Chung, Y.S. Lee, Y. Jo, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 115407.
- [155] S.A. Ramakrishna, T.M. Grzegorzcyk, *Physics and applications of negative refractive index materials*, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2009.

- [156] J.D. Rancourt, *Optical Thin Films: User Handbook*, Mc-Graw-Hill Publishing Company, 1987.
- [157] B.E. Yoldas, D.P. Partlow, *Thin Solid Films* 129 (1985) 1.
- [158] A.D. Rakić, A.B. Đurišić, J.M. Elazar, M.L. Majewski, *Appl. Opt.* 37 (1998) 5271.
- [159] Y. Hanaoka, K. Hinode, K. Takeda, D. Kodama, *Mater. T. JIM* 43 (2002) 1621.
- [160] A.J. Newell, R.T. Merrill, *J. Geophys. Res.* 104 (1999) 617.
- [161] D. Guo, X. Fan, G. Chai, C. Jiang, X. Li, D. Xue, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 2319.
- [162] J. Li, Z. Yu, K. Sun, X. Jiang, Z. Xu, Z. Lan, *J. Alloy Compd.* 513 (2012) 606.
- [163] F. Tang, D.L. Liu, D.X. Ye, Y.P. Zhao, T.M. Lu, G.C. Wang, A. Vijayaraghavan, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 4194.
- [164] K. Khojier, H. Savaloni, *Int. J. Nano. Dimens.* 3 (2013) 217.
- [165] Y. Yin, Y. Pan, S. Rubanov, M.M.M. Bilek, D.R. McKenzie, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 1 (2009) 32.
- [166] N.G. Wakefield, J.C. Sit, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 084332.
- [167] J. Potočnik, M. Popović, Z. Rakočević, S. Štrbac, *Int. J. Electrochem. Sci.* 12 (2017) 4692.
- [168] B. Beden, D. Floner, J.M. Leger, C. Lamy, *Surf. Sci.* 162 (1985) 822.
- [169] M. Alsabet, M. Grden, G. Jerkiewicz, *Electrocatal.* 6 (2015) 60.
- [170] M. Vuković, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 878.

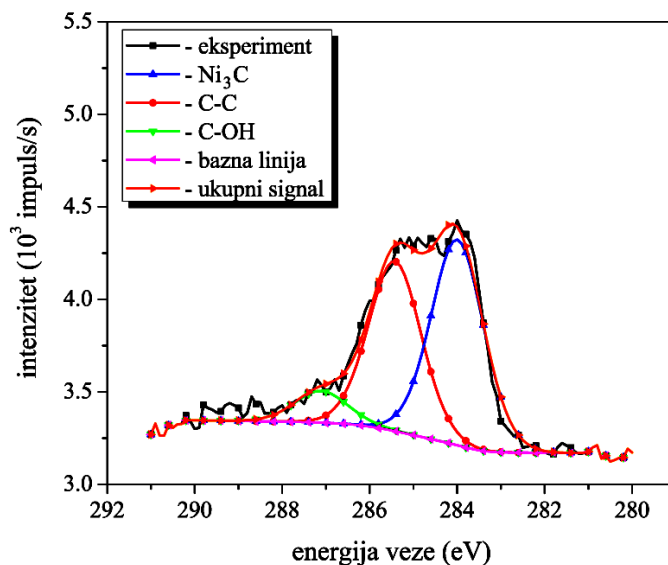
Prilog A

U toku analize XPS spektara C1s linije, uočeno je da nakon čišćenja površine jonima argona dolazi do formiranja karbidne, Ni₃C, faze. Ovo je ukazalo da se karbid, vjerovatno, formira unošenjem defekata na površinu tokom čišćenja. Dakle, bombardovanjem površine energijama malih vrijednosti, uklanja se organski ugljenik, dok karbidna faza raste. Za razliku od prethodnog slučaja, uočeno je da kada se bombardovanje vrši jonima energije 5 keV, dolazi do smanjenja obe faze. Na kraju, pokazalo se da izlaganje bombardovane površine rezidualnom gasu preko noći dovodi do apsolutnog porasta karbidne faze na površini. Ovi rezultati se mogu tumačiti dvojako. Prva mogućnost je da jonsko bombardovanje niskim energijama pravi defekte sa kojima interaguje rezidualni gas i pravi karbidnu fazu. Druga mogućnost je da napravljeni defekti na površini pospješuju površinsko izdvajanje (*radiation enhanced mobility*) ugljenika koji je već rastvoren u niklu.

U cilju analize i objašnjenja uočene pojave vršen je poseban eksperiment u kome je bombardovana površina čistog nikla izlagana acetilenu, C₂H₂. Količina karbida na površini je procjenjivana na osnovu relativne koncentracije ugljenika sa jedne i relativnog intenziteta Ni₃C faze, sa druge strane. Treba imati u vidu i da se C₂H₂ može samo fizisorbovati na površini, tako da se njegovo prisustvo ne očekuje pri izuzetno malim parcijalnim pritiscima ovog gasa (koje očekujemo u analizatorskoj komori u UHV uslovima) na sobnoj temperaturi. U ovom prilogu će detaljno biti prikazan postupak izvođenja eksperimenta, kao i analiza dobijenih rezultata.

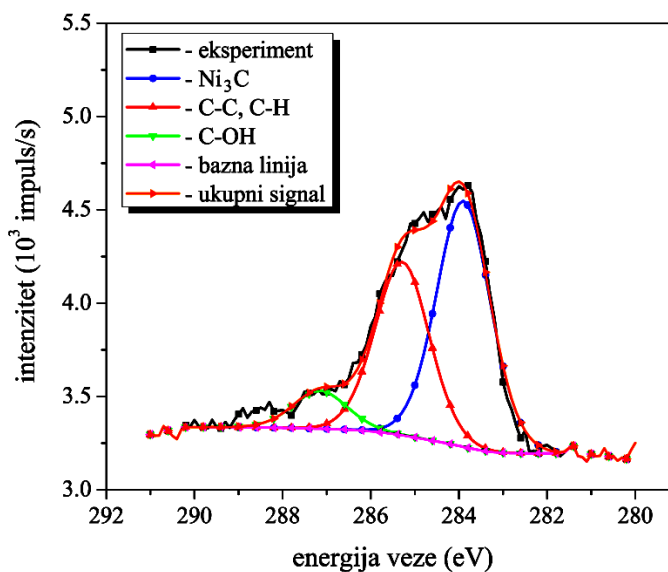
Površina nikla je prvo bombardovana snopom Ar⁺, energije 5 keV, u trajanju od 5 min 20 s. Nakon analize visokorezolucionih spektara Ni2p_{3/2}, O1s i C1s linija je nađeno da su njihove koncentracije jednake 79,8 at.%, 8,7 at.%, odnosno 11,5 at.%. Interpolacijom C1s linije (slika A.1) je dobijeno da se na površini uzorka nalazi 5,8 at.% karbida [A. Wiltner, Ch. Linsmeier, *Phys. Stat. Sol.* 201 (2004) 881], 4,8 at.% C-C i 0,9 at.% C-OH [B.P. Payne, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre, *J. Elect. Spectr. Rel. Phenom.* 175 (2009) 55]. Rezultati ukazuju da je već pri prvom bombardovanju površine došlo do nastanka karbidne faze. Nastali karbid može biti posljedica interakcije rezidualnog

gasa sa defektima na površini uzorka, interakcije adsorbovanog C iz ugljovodonika sa defektima ili površinskog izdvajanja ugljenika iz komadnog nikla.



Slika A.1. Interpolirani XPS spektar visoke rezolucije C1s linije nakon bombardovanja površine nikla jonima argona, energije 5 keV

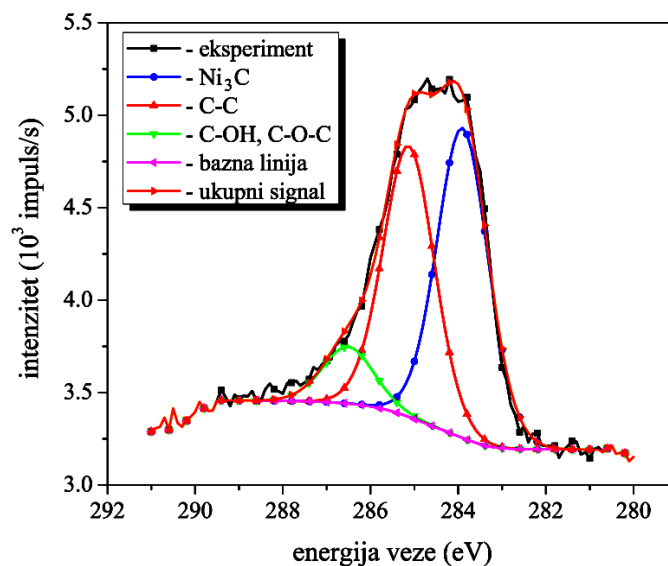
Nakon bombardovanja, uzorak je premješten u komoru za pripremu i izložen uticaju acetilena. Nakon upuštanja 14 L acetilena ($1L = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar \cdot s) utvrđeno je da



Slika A.2. Interpolirani XPS spektar visoke rezolucije C1s linije nakon izlaganja površine nikla uticaju 14 L acetilena

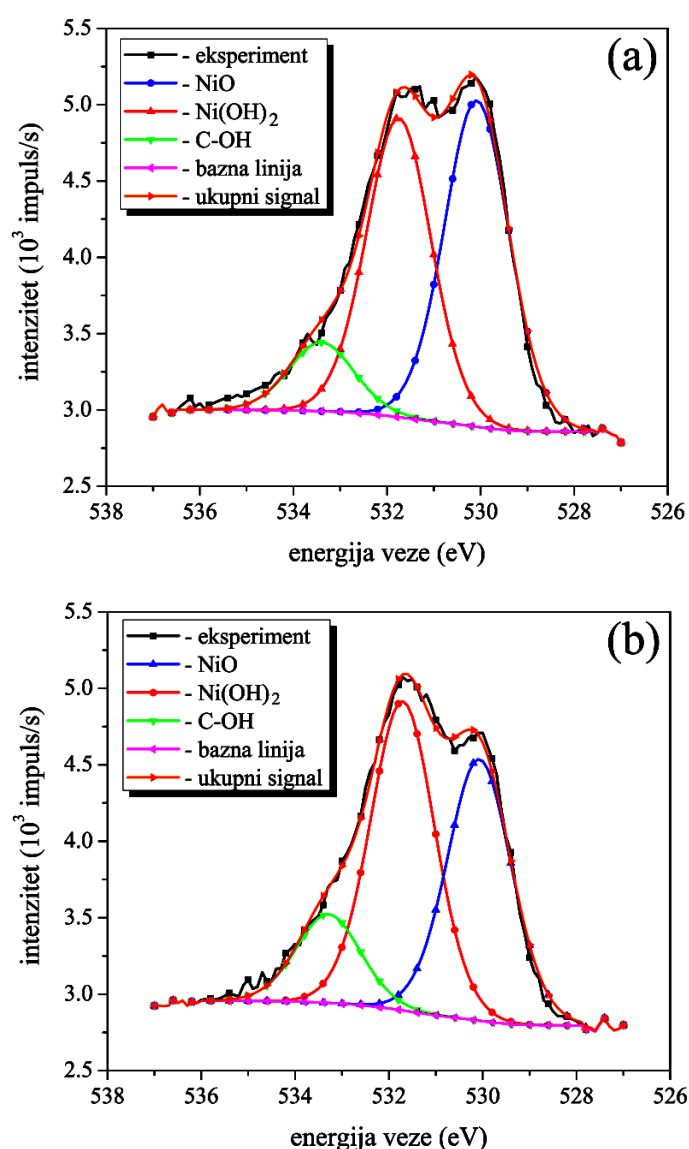
dolazi do blagog porasta koncentracije ugljenika. Površina uzorka se, sada, sastoji iz: 78,1 at.% Ni, 8,5 at.% O i 13,4 at.% C. Interpolacijom C1s linije je dobijeno da je na površini došlo do porasta udjela karbidne faze do vrijednosti od 7,2 at.% (slika A.2). Udjeli druga dva doprinosa (C-C i C-OH) su ostali nepromijenjeni, odnosno u granici greške mjerenja. To znači da se porast koncentracije ugljenika u stvari odnosi na porast udjela karbida. Ovo predstavlja dokaz da izlaganje bombardovane površine organskim jedinjenjima dovodi do porasta karbidne faze i time je početna pretpostavka i potvrđena.

Nakon toga uzorak je bombardovan jonima argona, energije 500 eV. Ovim bombardovanjem je očekivano da će se u površinu uzorka uvesti dodatni defekti na kojima bi mogao da se gradi nikl karbid. Uzorak je, zatim, izložen jako velikoj količini acetilena (> 1000 L). Sastav se promijenio na sljedeći način: 73,2 at.% Ni, 8,2 at.% O i 18,6 at.% C. Naime, u Ni₃C nikl je dominantna komponenta, međutim, uočeno je da se udio nikla smanjio, dok se udio kiseonika gotovo nije promijenio. Ovaj rezultat je u skladu sa analizom C1s linije, prema kojoj je na površini uzorka prisutno 9,0 at.% Ni₃C, 7,9 at.% C-C i 1,7 at.% C-OH, C-O-C (slika A.3). Vidi se da je i pored prethodnog bombardovanja i izlaganja velikoj količini acetilena, količina Ni₃C porasla tek neznatno, dok je prije svega porastao organski ugljovodoničnik. Porast zasićenih ugljovodoničnika



Slika A.3. Interpolirani XPS spektar visoke rezolucije C1s linije nakon bombardovanja površine nikla jonima argona, energije 500 eV i njenog izlaganja uticaju velike količine acetilena (> 1000 L)

ukazuje da je došlo do njihove adsorpcije, baš kao i kada se površina izloži uticaju vazduha. Prisustvo pomenutih nečistoća dovodi do slabljenja intenziteta svih analiziranih linija, pri čemu će najveći uticaj imati na Ni_{2p_{3/2}} liniju koja se odlikuje najmanjom kinetičkom energijom. Upravo su ove nečistoće razlog zašto se koncentracija nikla na analiziranoj površini prividno smanjila više nego kiseonikova linija. Detaljna analiza O1s linije je prikazana na slici A.4 i potvrđuje da je došlo do porasta organskog kiseonika, udio NiO komponente se smanjio, dok je udio Ni(OH)₂ ostao nepromijenjen [B.P. Payne, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre, *J. Elect. Spectr. Rel.*



Slika A.4. Interpolirani XPS spektri visoke rezolucije O1s linija nakon izlaganja površine nikla uticaju acetilena: (a) 14 L i (b) > 1000 L

Phenom. 175 (2009) 55]. Prisustvo zasićenih ugljovodonika utiče i na intenzitet C1s linije, što znači da je i intenzitet karbidne faze u C1s liniji oslabljen tj. da je veći od izmjerenog.

Na osnovu dobijenih rezultata je uočeno da izlaganje površine nikla acetilenu dovodi do „zagađenja“ nikl karbidom i organskim jedinjenjima. Kada na površini postoje defekti, koji nastaju bombardovanjem jonima argona, dolazi do stvaranja Ni₃C faze. Ugljenik se vezuje za površinu i kada sva defektna mjesta postanu popunjena, može doći do adsorpcije ugljovodonika. S obzirom da koncentracija Ni₃C relativno brzo ulazi u saturaciju, to znači da ne dolazi do difuzije ugljenika u dublje slojeve uzorka, kao i da ne dolazi do njegovog eventualnog izdvajanja iz dubljih slojeva. Prema tome, nikl karbid potiče isključivo od ugljovodonika iz rezidualnog gasa i nalazi se samo na površini uzorka.

Biografija autora

Jelena Potočnik je rođena 31.08.1980. godine u Mostaru, Republika Bosna i Hercegovina. Diplomirala je na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, septembra 2009. godine sa temom: „Ispitivanje uticaja folne kiseline na Bray-Liebhafsky reakciju u uslovima zatvorenog reaktora” čime je stekla zvanje diplomirani fizikohemičar. U oktobru 2009. godine upisuje master studije, koje je završila odbranivši temu pod nazivom „Kinetika fotolize folne kiseline”. Marta 2010. godine upisuje doktorske studije, takođe na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu. Od marta 2010. godine je zaposlena u Laboratoriji za atomsku fiziku Instituta za nuklearne nauke Vinča. U tekućem periodu, angažovana je na projektu „Funkcionalni, funkcionalizovani i usavršeni nanomaterijali”, br. III 45005, pod rukovodstvom dr Zlatka Rakočevića, naučnog savjetnika INN Vinča.

Objavljeni naučni radovi

Radovi objavljeni u međunarodnim časopisima izuzetnih vrijednosti (M21a):

1. Petar Milovanovic, **Jelena Potocnik**, Milovan Stoilkovic, Danijela Djonic, Slobodan Nikolic, Olivera Neskovic, Marija Djuric, Zlatko Rakocevic, Nanostructure and mineral composition of trabecular bone in the lateral femoral neck: Implications for bone fragility in elderly women, *Acta Biomaterialia* 7 (2011) 3446–3451 (IF = 4,865)
2. Petar Milovanovic, Marija Djuric, Olivera Neskovic, Danijela Djonic, **Jelena Potocnik**, Slobodan Nikolic, Milovan Stoilkovic, Vladimir Zivkovic, Zlatko Rakocevic, Atomic Force Microscopy Characterization of the External Cortical Bone Surface in Young and Elderly Women: Potential Nanostructural Traces of Periosteal Bone Apposition During Aging, *Microscopy & Microanalysis* 19 (2013) 1341-1349 (IF = 3,007)

3. Ksenija Zelic, Petar Milovanovic, Zlatko Rakocevic, Sonja Askrabic, **Jelena Potocnik**, Miroslav Popovic, Marija Djuric, Nano-structural and compositional basis of devitalized tooth fragility, *Dental Materials* 30 (2014) 476-486 (IF = 4,160)

Radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21):

1. Petar Milovanovic, **Jelena Potocnik**, Danijela Djonc, Slobodan Nikolic, Vladimir Zivkovic, Marija Djuric, Zlatko Rakocevic, Age-related deterioration in trabecular bone mechanical properties at material level: Nanoindentation study of the femoral neck in women by using AFM, *Experimental Gerontology* 47 (2012) 154–159 (IF = 3,911)
2. M. Nenadović, **J. Potočnik**, M. Ristić, S. Štrbac, Z. Rakočević, Surface modification of polyethylene by Ag⁺ and Au⁺ ion implantation observed by phase imaging atomic force microscopy, *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 4242–4248 (IF = 2,141)
3. M. Nenadović, **J. Potočnik**, M. Mitrić, S. Štrbac, Z. Rakočević, Modification of high density polyethylene by gold implantation using different ion energies, *Materials Chemistry and Physics* 142 (2013) 633-639 (IF = 2,234)
4. **J. Potočnik**, M. Nenadović, N. Bundaleski, B. Jokić, M. Mitrić, M. Popović, Z. Rakočević, The influence of thickness on magnetic properties of nanostructured nickel thin films obtained by GLAD technique, *Materials Research Bulletin* 84 (2016) 455–461 (IF = 2,446)
5. **J. Potočnik**, M. Nenadović, N. Bundaleski, M. Popović, Z. Rakočević, Effect of thickness on optical properties of nickel vertical posts deposited by GLAD technique, *Optical Materials* 62 (2016) 146-151 (IF = 2,238)
6. Maja Popović, **Jelena Potočnik**, Nenad Bundaleski, Zlatko Rakočević, Instrumental function of the SPECS XPS system, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 398 (2017) 48-55 (IF = 1,389)

Radovi objavljeni u istaknutim međunarodnim časopisima (M22):

1. **Jelena Potočnik**, Miloš Nenadović, Bojan Jokić, Maja Popović, Zlatko Rakočević,

Properties of Zig-Zag Nickel Nanostructures Obtained by GLAD Technique, Science of Sintering 48 (2016) 51-56 (IF = 0,781)

2. **Jelena Potočnik**, Miloš Nenadović, Bojan Jokić, Maja Popović, Zlatko Rakočević, Structural, chemical and magnetic properties of nickel vertical posts obtained by Glancing Angle Deposition technique, Science of Sintering 49 (2017) 73-79 (IF = 0,781)

Radovi objavljeni u međunarodnim časopisima (M23):

1. **J. Potočnik**, M. Nenadović, B. Jokić, S. Štrbac, Z. Rakočević, Structural Characterization of the Nickel Thin Film Deposited by GLAD Technique, Science of Sintering 45 (2013) 61–67 (IF = 0,444)
2. **Jelena Potočnik**, Maja Popović, Zlatko Rakočević, Svetlana Štrbac, Hydrogen Evolution on Columnar Ni Thin Films Obtained by GLAD, International Journal of Electrochemical Science 12 (2017) 4692-4701 (IF = 1,692)

Rad u časopisu nacionalnog značaja (M52):

1. **Jelena M. Potočnik**, Miloš T. Nenadović, Mirjana M. Novaković, Zlatko Lj. Rakočević, Magnetna i optička svojstva tankog sloja nikla deponovanog GLAD metodom, Tehnika - Novi materijali 23 (2014) 15-18

Osim toga, Jelena Potočnik ima objavljenih dvanaest saopštenja na naučnim skupovima od kojih su tri štampana u cjelini.

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisani-a: Jelena Potočnik

broj indeksa: 314/09

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom:

Svojstva nanostrukturnih tankih slojeva nikla dobijenih

metodom deponovanja pri malim uglovima

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

Potpis doktoranda

U Beogradu, _____

Prilog 2.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora: Jelena Potočnik

Broj indeksa: 314/09

Studijski program: doktorske studije Fakulteta za fizičku hemiju

Naslov rada: Svojstva nanostrukturnih tankih slojeva nikla dobijenih metodom
deponovanja pri malim uglovima

Mentor: dr Slavko Mentus, redovni član SANU i redovni profesor u penziji, Fakultet za
fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu
dr Maja Popović, naučni saradnik, Institut za nuklearne nauke Vinča,
Univerzitet u Beogradu

Potpisani/a: Jelena Potočnik

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

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

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

Potpis doktoranda

U Beogradu, _____

Prilog 3.

Izjava o korišćenju

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

Svojstva nanostrukturnih tankih slojeva nikla dobijenih metodom
deponovanja pri malim uglovima

koja je moje autorsko delo.

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

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

1. Autorstvo
2. Autorstvo - nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poledini lista).

Potpis doktoranda

U Beogradu, _____

1. Autorstvo - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.