

TARTU ÜLIKOOL  
Füüsika-keemiateaduskond  
Materjaliteaduse instituut  
Tahkisefüüsika eriala

Raul Rammula

## **HfO<sub>2</sub> kilede aatomkihtkasvu uurimine**

Magistritöö

Juhendajad: Prof. Väino Sammelselg,  
MSc Jaan Aarik

Tartu  
2005

## SISUKORD

1. SISSEJUHATUS .....	3
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	5
2.1. AATOMKIHTSADESTAMISE MEETODI ISELOOMUSTUS.....	5
2.1.1. Meetodi põhimõte .....	5
2.1.2. Aatomikihtsadestamise seadmed .....	6
2.1.3. Aatomikihtsadestamise eelised ja puudused .....	9
2.2. AATOMJÕUMIKROSKOOPIA .....	10
2.2.1. Meetodi tööpõhimõtte/iseloomustus .....	10
2.2.2. Jõusensorite omadused.....	12
2.2.3. Jõusensorile rakendatud jõudude detekteerimine.....	13
2.2.4. Aatomjõumikroskoobi töörežiimid .....	15
2.3. FOTOELEKTRONSPEKTROSKOOPIA .....	17
2.3.1. Meetodi kirjeldus .....	17
2.3.2. Sünkrotronkiirgus.....	20
3. EKSPERIMENT .....	23
3.1. Kasvatusseadmete ja objektide kirjeldus .....	23
3.3. Fotoelektronspektroskoopilised mõõtmised .....	24
3.2. Aatomjõumikroskoopilised mõõtmised .....	26
3.4. Optiliste omaduste mõõtmine .....	29
4. TULEMUSED JA ARUTELU .....	31
4.1 HfO <sub>2</sub> kasvu algfaas.....	31
4.1.1 Fotoelektronspektrid .....	31
4.1.1 Pinnakareduse sõltuvus kile paksusest.....	36
4.1.3 Lähteainete mõju kasvu algfaasile .....	40
4.2 KASVUTEMPERAATUURI JA KANDEGAASI VOOLU KIIRUSE MÕJU KILE OMADUSTELE.....	44
4.2.1 Pinnakareduse sõltuvus kasvutemperatuurist ja kandegaasi voolu kiirusest .	44
4.2.2 Optiliste omaduste sõltuvus kasvutemperatuurist ja kandegaasi voolu kiirusest .....	46
5. KOKKUVÕTE.....	48
ATOMIC LAYER DEPOSITION STUDY OF HfO <sub>2</sub> THIN FILMS.....	49
KASUTATUD KIRJANDUS .....	50
LISAD.....	53

## 1. SISSEJUHATUS

Hafniumdioksiid ( $\text{HfO}_2$ ) on materjal, millel on mitmeid huvipakkuvaid omadusi: kõrge sulamistemperatuur, suur kõvadus [1], keemiline ja termiline stabiilsus [1,2], suur murdumisnäitaja [3,4], lai keelutsoon ning kõrge dielektriline läbitavus [5-7]. Loetletud omadustest lähtuvalt saab  $\text{HfO}_2$  õhukesi kilesid kasutada kaitsvate katetena [1], optiliste katetena [3,8], sensoritena [9] ja isolaatormaterjalina mikroelektroonikas [10]. On näidatud, et normaalarõhkudel on  $\text{HfO}_2$  termiliselt väga stabiilne ning võib moodustada peamiselt kolme tüüpi kristallstruktuure – madalatel temperatuuridel on stabiilseim monokliinne faas, temperatuuridel 1680-2700 °C tetragonaalne faas [11] ja veel kõrgematel temperatuuridel kuubiline faas [12]. Kõrgel rõhul on võimalik saada ortorombilise ja tetragonaalse struktuuriga  $\text{HfO}_2$ , kusjuures on andmeid, et tetragonaalne  $\text{HfO}_2$  ületab kõvaduselt teemandit [13,14].

Viimastel aastatel on  $\text{HfO}_2$  kilede uuringud seotud eelkõige rakendustega mikroelektroonikas, kus soovitakse vähendada isolaatorikihi efektiivseid paksuseid ja seeläbi ka seadiste mõõtmeid. Nimelt pole (välja)transistorides ja kondensaatorelementides laialt kasutatava  $\text{SiO}_2$  isolaatorikihi paksuse edasine vähendamine enam võimalik, kuna sellega kaasneks dielektrikut läbiva tunnelvoolu järsk kasv. Lahendusena on välja pakutud  $\text{SiO}_2$  kihi asendamine tunduvalt suurema dielektrilise läbitavusega isolaatorikihtidega, mis võimaldaksid saada samu mahtuvusi suurema kile paksuse korral.  $\text{HfO}_2$  on osutunud sellistes rakendustes üheks sobivamaks materjaliks [16].

Üldjuhul on mikroelektroonika rakendustes eelistatud homogeensed ja sileda pinnaga kristallilised kiled, kuna nendel on kõrgem dielektriline läbitavus kui amorfsetel kiledel [15]. Samas on kristallilistele kiledele iseloomulikud kitsam keelutsoon ja suuremad lekkevoolud [15]. Seetõttu tuleb iga konkreetse rakenduse jaoks optimeerida kile omadusi.

Mikroelektroonikaseadistes vajatakse väga õhukesi tahkisekilesid, mistõttu on aktuaalne ka nende valmistamiseks sobiva tehnoloogia arendamine. Üheks perspektiivikamaks õhukeste kilede valmistamise meetodiks on aatomkihtsadestamine (ingl. keeles *atomic*

*layer deposition, ALD*) [17]. ALD meetod põhineb vahelduvatel küllastuvatel pinnareaktsioonidel ning erineb teistest keemilistest sadestusmeetoditest selle poolest, et kasvatusprotsessis suunatakse lähteained alusele või kasvava kile pinnale tsükliliselt. Kui kasutusel on mitu lähteainet, juhitakse need pinnale vaheldumisi, üks lähteaine korraga. Iga lähteaine pulsi jooksul tekib pinnale monomolekulaarne kiht adsorbeerunud ainet, mistõttu saavutatakse nn isereguleeruv kile kasv. Nii tagatakse kile ühesugune paksus ka keerulise kujuga pindadel [18] ning lihtne kile paksuse kontroll. On näidatud, et kilede kasvukiirus sõltub siiski tugevalt kasvutemperatuurist ja samuti lähteainete valikust [19-21]. Seepärast võib oodata, et ka kilede omadused sõltuvad kasvutemperatuurist ja lähteainetest.

Kuna rakendustes kasutatakse üha õhemaidsid kilesid ja üheks ALD meetodi arendamise eesmärgiks on väga õhukeste ning ühtlase paksusega kilede kasvatamine, siis on oluline mõista, kuidas toimub kile formeerimine esimeste sadestustsüklitega ning kui homogeenelt on kasvualus kaetud kasvava kilematerjaliga. Seetõttu on käeolevas töös vaadeldud kilede kasvu algfaasi erinevatel kasvutemperatuuridel ja erinevaid lähteainete kombinatsioone kasutatavates ALD protsessides. Kuna uuritavad kiled on õhukesed, tuleb pinnaiseärasuste uurimiseks kasutada väga tundlikke meetodeid. Enamlevinud meetodiks pinna topograafia kirjeldamiseks ja kareduse mõõtmiseks on aatomjõumikroskoopia, mis võimaldab uurida nanomeetri suurusjärgus olevaid osakesi/kristalliite. Teiseks meetodiks, mis lubab uurida üliõhukeste kilede pinda, on skaneeriv fotoelektronmikroskoopia. See meetod võimaldab mõõta väikese energiaga ( $15 \leq E \leq 150$  eV) fotoelektronide (FE) spektreid ja emiteerunud FE lateraalset jaotumist mikromeetrilise lahutusega. Neid meetodeid kasutati ka käesolevas töös. Lisaks uuriti kilede optilisi omadusi sõltuvana kasvutemperatuurist ja erinevatest kandegaasi voolu kiirustest. Optilisi omadusi (murdumisnäitaja, optilised kaod) on uuritud seetõttu, et HfO<sub>2</sub> kilede üheks oluliseks rakenduseks on optilised katted. Lisaks võib optilistest omadustest saada kaudset informatsiooni kilede homogeenuse ja dielektriliste omaduste kohta. Optilisteks uuringuteks kasutati spektrofotomeetria meetodit. Selle meetodiga mõõdeti kilede läbipaistvusspektrid, millest omakorda arvutati optilised kaod, murdumisnäitajad ning kilede paksused.

## 2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

### 2.1. AATOMKIHTSADESTAMISE MEETODI ISELOOMUSTUS

#### 2.1.1. Meetodi põhimõte

Kile kasv toimub aatomkihtsadestamise protsessis tsüklite kaupa. Lihtsaimal juhul koosneb üks tsükkel neljast astmest, milleks on esimese lähteaine pulss, reaktsioonikambri puhastamine, teise lähteaine pulss ning uuesti reaktsioonikambri puhastamine. Selliseid tsükleid korratakse niipalju, kuni soovitav kile paksus on saavutatud.

Aatomkihtsadestamine gaasifaasist põhineb gaas-tahkis reaktsioonidel, milles kasutatakse asjaolu, et lähteainete adsorptsioon pinnale on iseküllastuv [22,23]. Iga lähteaine pulsi ajal toimub pinnareaktsioon, mille iseloom sõltub väga palju reageerivate funktsionaalrühmade olemasolust või nende puudumisest aluse või kasvava kile pinnal.

Paljudel juhtudel tuleb kilesid sadestada räni- (Si) või kvarts- ( $\text{SiO}_2$ ) alustele. Isegi kui räni pinnalt söövitusega (HF) eemaldada looduslik oksiid, kattub pind peale söövitamist suure tõenäosusega uuesti oksiidikihi ja/või OH-rühmadega. OH-rühmad on enamikule aatomkihtsadestamises kasutatavatele lähteainetele reaktsioonitsentriteks, samas väga reaktiivsed lähteained võivad adsorbeeruda ka hapnikusildade vahendusel. Lisaks OH-rühmadele võib madalamatel temperatuuridel pinnale adsorbeeruda molekulaarne vesi [24,25].

Oksiidkilede valmistamisel kontrollib lähteainete adsorbeerumist aluse ja lähteaine vahel moodustuvate sidemete tugevus. Sõltuvalt aluse materjalist, lähteainest, reaktsiooni keskkonnast ja temperatuurist moodustub alusega kas nõrgem või tugevam keemiline side. Aatomkihtsadestamisel tuleb vältida nii lähteaine kondenseerumist kui ka selle molekulide lagunemist gaasi faasis. Selleks peab reaktsioonikambri temperatuur olema sobivalt valitud. Teisalt peab reaktori konstruktsioon olema selline, et lähteainete segunemine ja reageerimine gaasi faasis oleks välistatud [23].

Sageli kasutatakse aatomkihtsadestamisel oksiidide saamiseks metallide kloriidide ja veeauru järjestikuseid reaktsioone pinnaga.  $\text{HfO}_2$  kilede kasvatamisel kasutatav  $\text{HfCl}_4$  võib reageerida pinnaga kahte moodi: ühel juhul juba tahkise pinnal olevate hüdroksüülrühmadega ja teisel juhul nn. hapnikusildadega. Esimesel juhul seob hüdroksüülrühmades sisalduv hapnik kloriidi ( $\text{HfCl}_x$ ,  $x < 4$ ), kusjuures reaktsioonis vabaneb  $\text{HCl}$  [20], mis hiljemalt puhastustsükli käigus eemaldatakse koos üleliigse metallikloriidiga kasvukambrist.  $\text{H}_2\text{O}$  pulsi ajal asendatakse pinnal olev kloor OH-rühmadega. Teisel juhul peaks toimuma üheaegselt  $\text{HfCl}_4$  dissotsiatsioon ja ühe sideme katkemine hapniku sillast. Niimoodi seotakse kogu  $\text{HfCl}_4$ -s sisalduv kloor pinnaga ning see eemaldatakse  $\text{H}_2\text{O}$  pulsi ajal. Tegelikuses on hüdroksüülrühmade kontsentratsioon sõltuv temperatuurist ning kaks ülalkirjeldatud varianti võivad omavahel seguneda. Oluline on seejuures, et konstantse kiirusega toimuva ALD protsessi korral on järgmise kloriidi pulsi alguseks pinnal jälle sama palju hüdroksüülrühmi kui tsükli alguses.

Ideaaljuhul on pinnareaktsioonid iseküllastuvad. See tähendab, et lähteaine molekulide kemisorptsioon peatub, kui pinnale on sadestunud kindla paksusega kiht adsorbeerunud ainet. Puhastusperioodi jooksul eemaldatakse kasvukambrist üleliigne lähteaine ja lenduvad jääkproduktid. Iseküllastuva kasvu korral on sadenenud materjali kogus igas tsükli konstantne ja määratud adsorptsioonikohtade tihedusega pinnal [22]. Reaalsetes kasvuprotsessides esinevad siiski kõrvalekalded absoluutsest isereguleeruvast kasvumehhanismist, näiteks reaktsioonide mittetäieliku küllastumise tõttu. Põhjuseks võib olla lähteaine molekulide termiline lagunemine, mistõttu ei reageeri enam terved molekulid, vaid nende osad. Niikaua, kui sellised protsessid on suhteliselt aeglased ja toimuvad ainult kile pinnal aga mitte gaasi faasis, võib adsorbeerunud kihi paksus ja seega ka kasvukiirus kogu pinna ulatuses jääda siiski ühesuguseks. Lähteainete termilise lagunemise aeglustamiseks tuleks alandada kasvukambri temperatuuri, kuid see võib kahjustada kile kvaliteeti ja tekitada vajaduse pikendada puhastusaegu, millega niigi aeglane kasvuprotsess muutuks veelgi aeglasemaks.

### **2.1.2. Aatomikihtsadestamise seadmed**

ALD protsesse võib läbi viia väga erinevate reaktori tüüpidega ning väga laias rõhkude vahemikus, alustades atmosfäärirõhust ja lõpetades kõrgvaakumiga. Enamlevinud, aurufaasist sadestamisel põhinevate reaktorite peamised sõlmed on kasvukamber,

lähteainete aurustid, kasvukambri ja lähteainete aurustite temperatuuri kontrolli süsteem, lähteainete doseerimise süsteem, pumpamise ja/või jääkproduktide neutraliseerimise süsteem. Sõltuvalt vajadustest võib lisada ka pinna ja gaasifaasi analüüsideks sobivaid lisaseadmeid (mass-spektromeeter, optilised mõõteseadmed jne.) ning aluste eeltötluse ja laadimise kambreid.

Üks olulisemaid aspekte reaktorite konstrueerimisel on aurusti ja kasvukambri väikese ruumala ning nende seinte väikese pindala ja ühtlase temperatuuri tagamine. Vastasel korral võib tekkida raskusi liigse lähteaine eemaldamisega reaktsioonitsoonist ning vajadus kasutada pikki puhastusperioode. Kuna lähteainete valik on üsna lai, peab reaktori kasvukamber ja aurusti olema valmistatud väga inertsest materjalist, mis peab vastu temperatuuri muutustele ja ei reageeri lähteainetega. Samas on oluline arvestada ka lähteaine kasutamise efektiivsust. Kõrgvaakumreaktorites teeb lähteaine molekul alusega parimal juhul paar pörget. Gaasivoolu reaktorites võib molekul sooritada mitmeid pörkeid enne, kui ta kantakse reaktorist välja. Selle tulemusena saavutatakse gaasivoolu reaktorites suurem reaktsiooni toimumise tõenäosus ning lähteaine kasutamise efektiivsus kui kõrgvaakumreaktorites. Suurem reaktsiooni toimumise tõenäosus tagab kemisorptsioonikihi kiirema küllastuse, mille tulemusena kile kasvu protsess kiireneb.

Gaasivoolureaktorid on konstrueeritud nii, et kasutatavad pulsi- ja puhastusajad oleksid võimalikult lühikesed ning lähteaine kasutamise efektiivsus maksimaalne. Selliseid reaktoreid on võimalik kasutada nii tootmises kui ka uurimustöodes. Kandegaasina on kasutusel väheaktiivsed gaasid. Enamlevinud kandegaasiks on lämmastik ( $N_2$ ). Kandegaasi puhtus on väga oluline, sest sellest sõltub lisandite hulk reaktsioonitsoonis ja seega ka kiledes. Kandegaasi rõhk ja voolukiirus peaksid olema optimeeritud, et saada antud reaktoris parimat kombinatsiooni kilede kvaliteedist, lähteainete kasutamise efektiivsusest ja kandegaasi enda kulust. Kõige enam kasutatud kasvukambri rõhud jäävad vahemikku 1-10 torri [18].

Lähteained võib jagada madala aururõhuga ja kõrge aururõhuga lähteaineteks [22]. Piisavalt kõrge aururõhuga lähteaineid saab aurustada toatemperatuuril. Madala aururõhuga lähteainete aurustamiseks tuleb kasutada spetsiaalseid kõrgel temperatuuril töötavaid aurusteid, et tagada piisavat aururõhku. Lisaks piisavale aururõhule esitatakse

aatomkihtsadestamisel kasutatavatele lähteainetele veel rida nõudeid, millest olulisemad on [22]:

- a) stabiilsus, sest kui lähteaine kergesti laguneb, siis võib adsorptsioon mitte küllastuda, eriti kui kasutatakse kõrgemaid aluse temperatuure ja pikemaid lähteainete pulsse;
- b) keemiline aktiivsus, sest reaktsioon aluse ja kasvava kile pinnaga peab olema piisavalt kiire ja kulgema lõpuni (samas ei tohi toimuda reaktsioone kandegaasiga); aktiivsemate lähteainete kasutamine lubab lühendada pulsiaegu, kasutada efektiivsemalt lähteainet ja vähendada kilesse jäädavate lisandite kontsentratsiooni;
- c) söövituse reaktsioonide puudumine lähteaine ja aluse ning lähteaine ja kile vahel, kuna vastasel juhul võib tekkida olukord, kus kile kasvamise asemel hoopis laguneb;
- d) madal lahustuvus aluses ja kiles – lähteaine peab reageerima ainult aluse ja kile pinnaga ning mitte difundeerima aluse ja/või kile sisemusse;
- e) pinnareaktsioonides tekkivate kõrvalproduktide lenduvus – kõrvalprodukte peaks olema kerge kile pinnalt ja kasvukambrist eemaldada, kuna kile pinnale jäänud kõrvalproduktid võivad vähendada lähteaine adsorbeerimise võimalusi, suurendada lisandite kontsentratsiooni kiles ja/või põhjustada kile söövitamist; reaktorisse jäänud aktiivsed kõrvalproduktid võivad põhjustada ka seadme korrosiooni.

Toatemperatuuril aurustuvate lähteainete (näit.  $H_2O$ ) pulsse saab formeerida juhtides neid reaktorisse läbi magnetklappide. Kõrgel temperatuuril aurustuvate lähteainete pulsse formeeritakse reeglina sel viisil, et muudetakse kandegaasi voolu suunda aurustis ja aurustit kasvukambriga ühendavas torustikus. Loomulikult peab selle torustiku temperatuur olema seejuures vähemalt sama kõrge kui aurusti temperatuur.

Kasvukambris on lähteaine aururõhk väga tugevalt ajast ja asukohast sõltuv, eriti lähteaine pulsi alguses. Põhimõtteliselt liiguvad lähteaine molekulid kasvukambris lainena – esimesed adsorbeeritakse lähimatele vabadele kohtadele, ülejäänud lähevad edasi ja haaratakse järgmistele vabadele kohtadele. Samas võidakse pinnareaktsioonide kõrvalproduktid (näit.  $HCl$ ) samuti adsorbeerida, mistõttu need võivad (osaliselt) täita vabad reaktsioonikohad ja takistada sellega lähteaine jõudmist pinnani. Samas võivad



kloriidid anda ka piisavalt stabiilseid ning pinnal kergesti liikuvaid vaheühendeid, mis võivad põhjustada adsorbeerunud aine ümberjaotumist aluse või kile pinnal [18,20].

### **2.1.3. Aatomkihtsadestamise eelised ja puudused**

ALD põhiliseks eeliseks on isereguleeruv kile kasv, kus igas tsüklis sadestub pinnale ühesugune kogus ainet ning kile paksus on määratud sadestustsüklite arvuga. Oluline on tagada lähteainete piisav aururõhk reaktsioonitsoonis, et kemisorptsioon toimuks küllalt kiiresti. Samas peab lähteainete aururõhk olema selline, et üleliigne lähteaine oleks veel võimalik eemaldada kasvukambri piisavalt lühikese ajaga. Sobivalt valitud tingimustes saab ALD-ga kasvatada kilesid suurte seeriatena ja suhteliselt suurtele alustele ning muutuva reljeefiga pindadele. Näiteks on kirjeldatud seadmeid, milles on korraga võimalik kasvatada kilesid 82 alusele mõõtmetega 15,5 x 26,5 cm<sup>2</sup> või 42 alusele mõõtmetega 40 x 50 cm<sup>2</sup> [22].

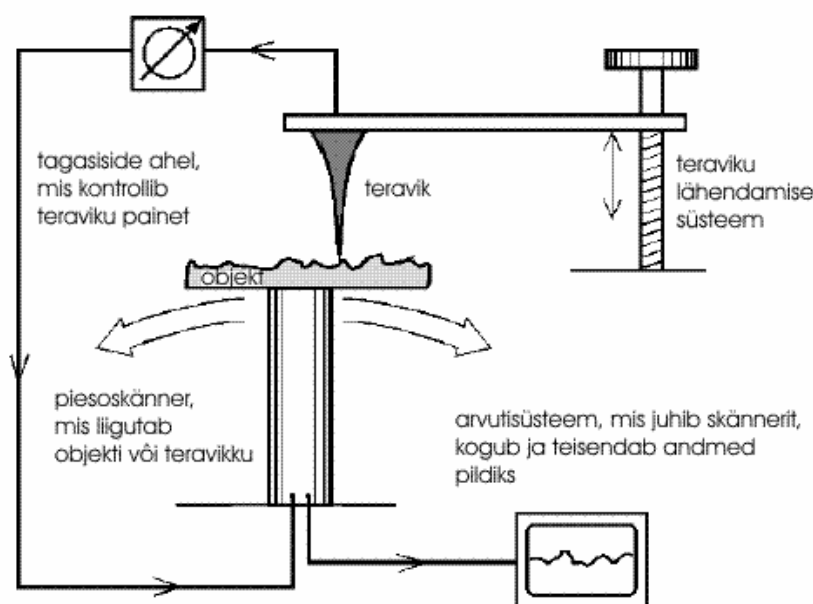
ALD on väga pinnatundlik meetod, seetõttu sõltub kasvu algfaas aluse materjalist ja selle ettevalmistamisest. Juhul kui aluse ja kile pindade adsorptsioonivõimed on erinevad võivad kemisorbeerunud aine hulk ja seega ka kasvukiirus sadestamise algfaasis muutuda. Lisaks sõltub kasvukiirus ka aluse ja kasvava kile pinnakaredusest, kuna kareduse suurenemisega suureneb ka gaasifaasiga kontaktis oleva tahkise pindala.

Praktika on näidanud, et ALD-ga kasvatatud kiled on enamasti väga kvaliteetsed võrreldes kiledega, mis on valmistatud samadel temperatuuridel mõnede teiste meetoditega. Näiteks tavalise keemilise aurufaasist sadestamise korral võib pidev kasv takistada reaktsioonide kulgemist lõpuni, kattes veel reageerimata lähteaine osakesed uue tahkisekihiga. Paljusid ALD protsesse saab läbi viia suhteliselt laias temperatuuride vahemikus ja seetõttu on võimalik sadestada väga erineva kristallstruktuuriga kilesid. ALD kõige suuremaks ning peamiseks puuduseks on kindlasti protsesside aeglane kulg. Tavaline sadestuskiirus on 100-300 nmh<sup>-1</sup> ning enamus protsesside jaoks ülemine piir on 1 μmh<sup>-1</sup> [22].

## 2.2. AATOMJÕUMIKROSKOOPIA

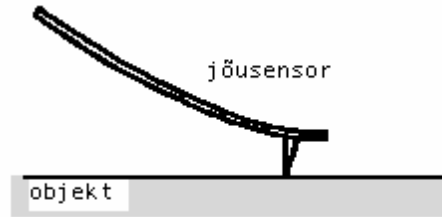
### 2.2.1. Meetodi tööpõhimõte/iseloomustus

Skaneeriva teravikmikroskoopia (ingl. keeles *Scanning Probe Microscopy, SPM*) perekonda kuuluv aatomjõumikroskoopia (ingl. keeles *Atomic Force Microscopy, AFM*) on väga tõhus meetod erinevate objektide pindade uurimiseks nii aatom kui ka sub-mikroonsel tasemel. Enamlevinud teravikmikroskoopidel on sarnane tööpõhimõte (joonis 1), kuid erinevused tulenevad detekteerimise ning andmete kogumise ja esitamise süsteemist. Tavaliselt saadakse pilt uuritava pinna topograafiast objektile lähendatud teraviku skaneerimisel üle soovitud pindala, kusjuures skaneerimise ajal kontrollitakse tagasiside ahelaga kas vedrukese painet või võnkeamplituudi muutust.



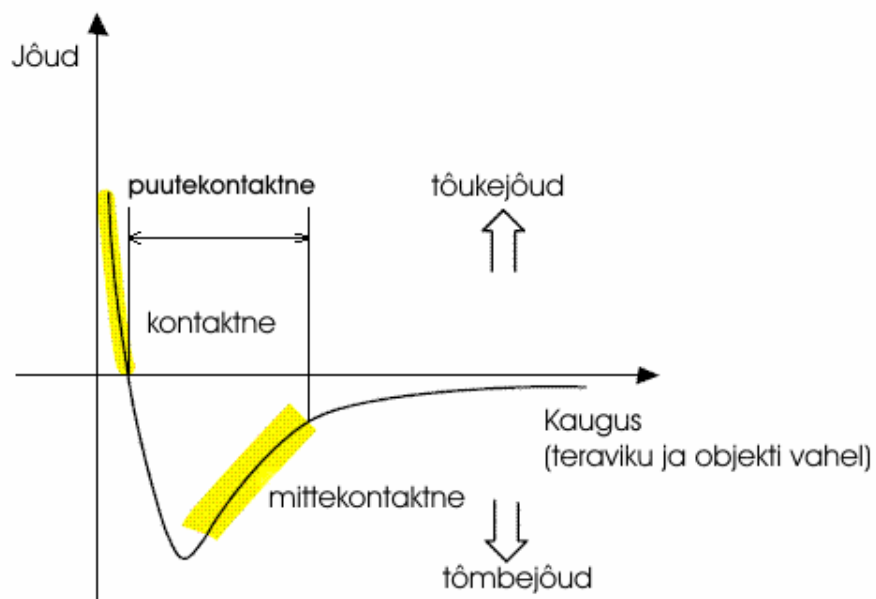
Joonis 1. Teravikmikroskoopide tööpõhimõte [27].

Aatomjõumikroskoobis lähendatakse uuritavale objektile nn. jõusensor, mis koosneb teatud jäikusega lehtvedrukdest ning nende küljes olevatest teravikest. (joonis 2). Interaktsiooni teraviku ja objekti vahel kirjeldatakse kas tõmbe- või tõukejõududega, mis ei sõltu uuritavate objektide elektrijuhtivusest. Seetõttu võimaldab meetod uurida nii isolaatoreid kui ka elektrit juhtivaid objekte.



**Joonis 2.** Uuritava objekti pinnale lähendatud jõusensor [27].

Vaatleme lähemalt teraviku ja objekti pinna vahelist interaktsiooni. Kui teraviku ja objekti pinna vaheline kaugus on mõnikümmend nanomeetrit, siis sellisel juhul on domineerivaks van der Waalsi tõmbejõud. Vahekauguse vähendamisel kuni mõne kümnendiku nanomeetrini, osutuvad teraviku ja pinna aatomite väliskatete elektronide lainefunktsioonid kattuvateks ja ülekaalu saavutavad eksponentsiaalselt suurenevad vahetusseoses olevad tõukejõud. Need vahetusseose tõukejõud kompenseerivad kiiresti van der Waalsi tõmbejõud. Teraviku edasisel lähendamisel pinnale muutuvad jõud Pauli keeluprintsiibi tõttu tõukuvateks. Mehaaniline kontakt defineeritakse kui piirkond, kus on tasakaal tõmbe- ja tõukejõudude vahel [26] (joonis 3).



**Joonis 3.** Teraviku ja objekti vaheline interaktsioon [26].

### 2.2.2. Jõusensorite omadused

Jõusensorid ja nende külge kinnituvad teravikud on kõige olulisemad komponendid aatomjõumikroskoobis, sest nende omadustest otseselt sõltub uuritavale objektile rakendatav jõud ja pinnast saadava pildi lateraalne lahutus. Seega on vajalik leida jõusensoritele optimaalsed omadused, mis vastaksid esitatud nõuetele. Väikeste jõudude (nN suurusjärgus) määramiseks peab vedrukese enda jäikus olema samuti piisavalt väike s.t. mida painduvam vedru, seda suurem tundlikkus saavutatakse. Samas on vajalik vedrukese kõrge resonantssagedus, et vähendada mikroskoobi tundlikkust mehaanilistele müradele. Vedrukese reonantssageduse  $w_0$  saab esitada avaldisega:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{c}{m}}, \quad (1)$$

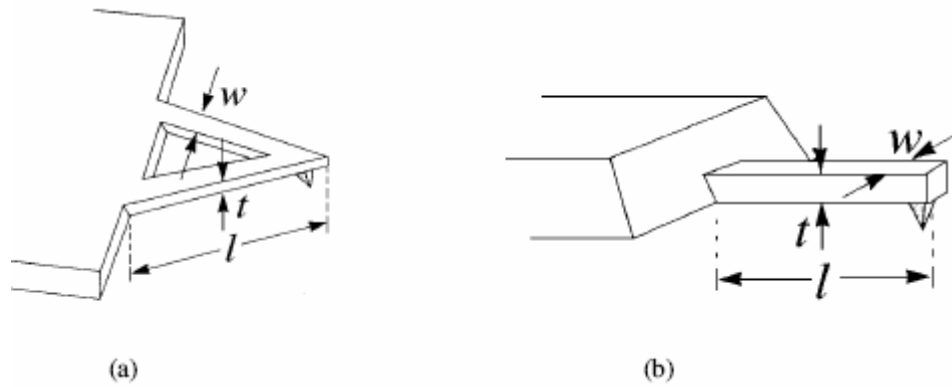
kus  $c$  on vedrukese jäikus ja  $m$  vedrukese mass.

Avaldisest (1) selgub, et suure resonantssageduse ja väikese jäikusega vedrukese puhul peab tema mass olema võimalikult väike. Vedrukese jäikust saab hinnata tahkise aatomite vahelise sideme tüüpilise jäikuse kaudu järgmise avaldisega:

$$c_{at} = w_{at}^2 m_{at} = 10 \frac{N}{m}, \quad (2)$$

kus  $w_{at} \sim 10^{13}$  Hz on aatomite võnkumise sagedus ja  $m_{at} \sim 10^{-25}$  kg on aatomi mass [26]. Peale piisava jäikuse ja kõrge resonantssageduse on suure lateraalse lahutuse (aatomlahutuse) saamiseks vajalik väikese tipuraadiusega teravikud. Oluline on ka, et teraviku poolnurk oleks väike ja teravik oleks piisavalt pikk. Pikem ja peenem teravik võimaldab korrektselt esitada järske üleminekuid ning sügavaid auke ja/või poore. Tavaliselt selliseid pikki ja peenikesi teravikke iseloomustatakse pikkuse ja laiuse suhtega [28] st. mida suurem suhtarv seda peenem teravik.

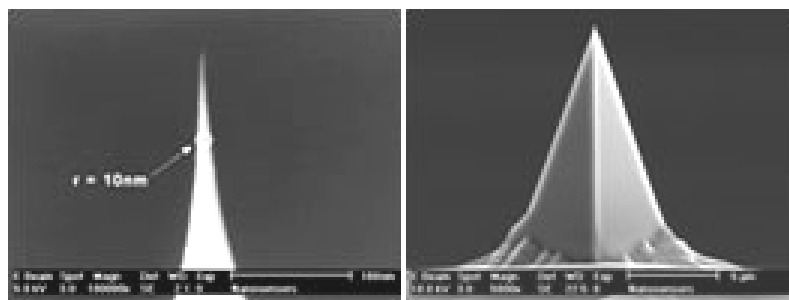
Teravikele esitatud tingimuste ja hästi väljaarendatud tehnoloogia tõttu valmistatakse tänapäeval enamik vedrukesi räninitriidist ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) või puhtast ränist (Si). Sõltuvalt uuritavate objektide iseärasustest on võimalik kasutada nii V-kujulisi kui ka riskülikukujulisi vedrukesi (joonis 4). Suurema jäikuse saavutamiseks kasutatakse sageli V-kujulisi vedrukesi, mistõttu need vedrukesed ei ole väga tundlikud hõõrdejõudude suhtes. Samas riskülikukujulised vedrukesed väänduvad kergemini ning see muutub oluliseks kui objekti pind on väga reljeefne [26].



**Joonis 4.** Aatomjõumikroskoobi erineva kujuga jõusensorid, a) V-kujuline ja b) ristkülikukujuline.

Joonisel 4 on näidatud ka olulised vedrukese parameetrid, millega saavutatakse optimaalsed jäikus- ja sagedusparameetrid. Vedrukete pikkus ( $l$ ) on 100-200  $\mu\text{m}$ , laius ( $w$ ) 10-40  $\mu\text{m}$  ning paksus ( $t$ ) 0,3-2  $\mu\text{m}$ . Jäikused ja resonantssagedused jäävad vastavalt vahemiku 0.1-10  $\text{N m}^{-1}$  ja 5–400 kHz [27].

Teravike kju poolest on kasutusel peamiselt koonilised või püramiidsed teravikud, millede tipuraadius on tavaliselt alla 50 nm, parematel juhtudel isegi alla 10 nm, mistõttu selliste teravikega on võimalik saavutada aatomlahutus. Joonisel 5 on esitatud skaneeriva elektronmikroskoobi pildid vasakul koonilisest ja paremal püramiidsest räniteravikust [34].



**Joonis 5.** Kooniline ja püramiidjas teravik [34].

### 2.2.3. Jõusensorile rakendatud jõudude detekteerimine

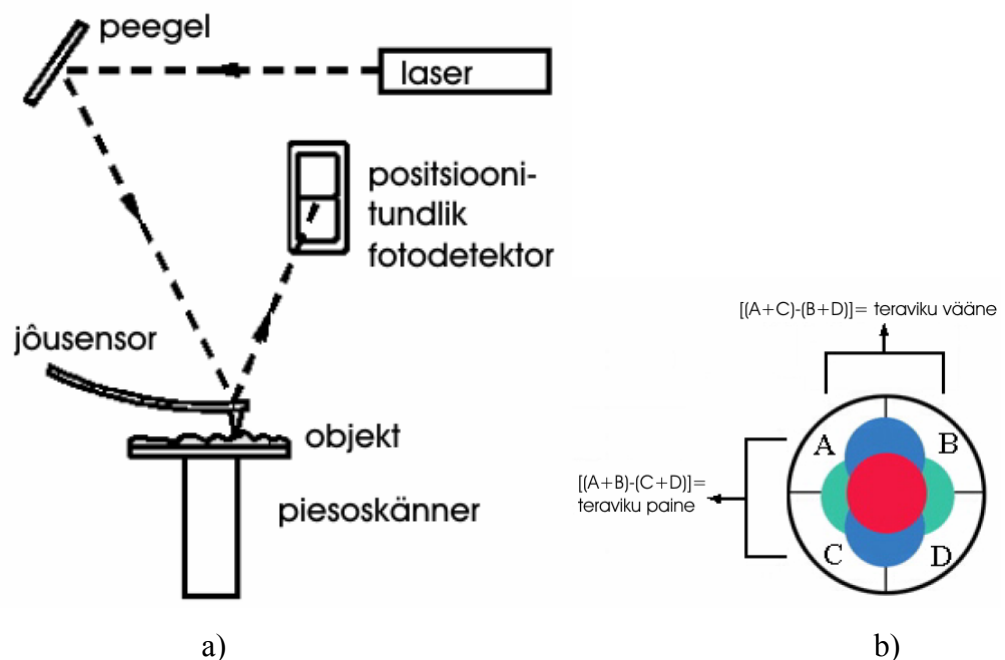
Kui aatomjõumikroskoobi teravik on lähendatud uuritava objekti pinnale, siis interaktsiooni tulemusena paindub vedruke vastavalt Hooke'i seadusele [16], mis avaldub järgmiselt:

$$F = c \cdot \Delta f, \quad (3)$$

kus  $c$  on vedru jäikus,  $F$ - vedrukese elastsusjõud ja  $\Delta f$  vedru pikkuse muutus.

Objekti topograafia saamiseks kontaktsetes töörežiimis tuleb registreerida väga täpselt vedrukese paine. Selleks, et saada aatomlahutust, peab painde detekteerimise tundlikkus olema parem kui 0.1 nm [26]. Seega peab detekteerimissüsteem olema väga täpne ning ei tohi avaldada vedrukesele märgatavat mõju ega põhjustada kujutiste moonutusi pildil.

Varasematel aatomjõumikroskoopidel kasutati vedrukese painde määramiseks tunnelvoolu, samuti mahtuvuse muutuse mõõtmist vedrukese ja abielektroodi vahel. Seevastu tänapäevastes mikroskoopides on kasutusel optiline detekteerimissüsteem, kus vedrukese paine registreeritakse tema tagaküljelt peegeldunud laserkiire detekteerimisega positsioonitundliku fotodetektori abil (joonis 6). Parema signaali saamiseks kaetakse vedruke tagaküljelt peegeldava kattega (nt metallikihiga).



**Joonis 6.** Vedrukese painde optiline detekteerimissüsteem a) ja positsioonitundlik fotodetektor b) [17].

Positsioonitundlik fotodetektor on jaotatud neljaks sektoriks (Joonis 6 b) ning täpselt justeeritud laserkiir vastab punasele täpile joonisel. Kui objekti skaneeritakse kontaktsetes režiimis, siis vedrukese painet detekteeritakse laserkiire vertikaalse nihkumisega (sinine osa joonisel 6 b)). Hõõrdejõust tingitud vedrukese vändumist iseloomustab joonise roheline osa, antud juhul laserkiir nihkub horisontaalselt. Vertikaalne või horisontaalne laserkiire liikumine detekteeritakse signaalide erinevusega vastavates sektorites –

$(A+B)-(C+D)$  vastab vertikaalsele nihkele ja  $(A+C)-(B+D)$  vastavalt horisontaalsele. Fotodetektoriga on võimalik mõõta laserkiire nihkeid suurusjärgus 1 nm.

#### 2.2.4. Aatomjõumikroskoobi töörežiimid

Aatomjõumikroskoobi põhilised töörežiimid on kontaktne (ingl. keeles *contact-AFM*, *CM-AFM*), mittekontaktne (ingl. keeles *Non-contact AFM*, *NC-AFM*) või puutekontaktne (ingl. keeles *Intermittent-contact AFM* või *Tapping-mode AFM*, *IC-AFM*) [26,27]. Iga töörežiimi jaoks on kasutusel erinevad teravikud, mille valik sõltub väga palju uuritava objekti pinnastruktuurist.

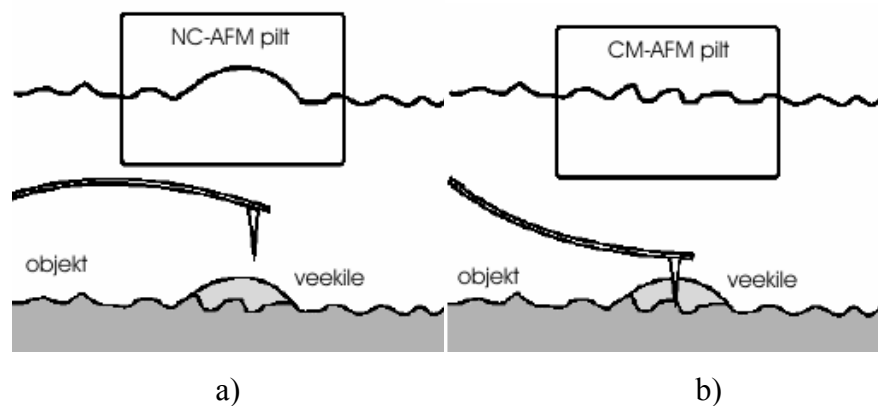
Kontaktse režiimis töötades saadakse topograafiline kujutis kas konstantse kõrguse või konstantse jõu režiimis. Konstantse kõrguse puhul skaneerimise jooksul piesoskänner ei muuda oma pikkust ning topograafilised andmed saadakse fotodetektori signaali muutustest ehk vedrukese paindumisest. Konstantse kõrguse tööviisi kasutatakse sageli aatomlahutuse saamiseks. Sellega vaadeldakse atomaarselt siledaid pindu, mille puhul vedrukese painded ja seega ka jõud on väiksed ning ei tekita objektis märgatavaid deformatsioone [26]. Konstantse jõu töörežiimis kontrollitakse piesoskänneri liikumist Z-sihis ja hoitakse vedrukese paine konstantne. Sellisel juhul saadakse topograafiline pilt registreerides piesoskänneri pikkust reguleerivat pinget.

Mittekontaktse töörežiimi (*NC-AFM*) korral vibreeritakse jäika vedrukest uuritava objekti kohal peaaegu tema resonantssagedusega (30-400 kHz) ja amplituudiga 1-10 nm. Teraviku lähendamisel pinnale või topograafia muutumisel, hakkab antud režiimis muutuma vedrukese võnkumise sagedus, kindla sagedusega võnkumise amplituud, või võnkefaas [26,27]. Võnkumise amplituudi säilitamiseks muudetakse skänneri pikkust ning viimase pinge muutus kirjutab üles pinna topograafia muutused. Kuna antud režiimis teraviku ja objekti vaheline kaugus on ligikaudu 1-10 nm ja objektile mõjuv jõud on väike, siis saab selles režiimis uurida pehmeid objekte [26,27].

Puutekontaktse töörežiimi (*IC-AFM*) tööpõhimõte on sarnane mittekontaktse omaga, kuid erineb viimasest selle poolest, et puutekontaktse lähendatakse teravikku objektile senikaua kuni ta hetkeks puudutab pinda. Analoogselt mittekontaktsele režiimile

saadakse ka selles režiimis topograafiline signaal skänneri z-suunaliste pingete muutuste abil ning samal ajal kontrollitakse tagasisideahelaga vedrukese amplituudi muutusi.

Teravikmikroskoopia meetodeid saab rakendada mitmesugustes keskkondades alustades ülikõrgvaakumist ning lõpetades vedelikega. Kõige sagedamini töötatakse *AFM*-ga õhu käes ja toatemperatuuril, mis tähendab seda, et mõõtmistel tuleb alati arvestada võimaliku õhukese vee kile tekkimisega objektile, eriti oksiidkilede korral (joonis 7). Selline veekile võib tekitada mittekontaktse režiimis töötades objekti pinnale väärkujutisi ning raskendab pildil oleva informatsiooni interpreteerimist.



**Joonis 7.** Topograafia erinevates töörežiimides, kui objekti pinnal on õhuke veekile [27]. a) mittekontaktne ja b) kontaktne režiim.



## 2.3. FOTOELEKTRONSPEKTROSKOOPIA

### 2.3.1. Meetodi kirjeldus

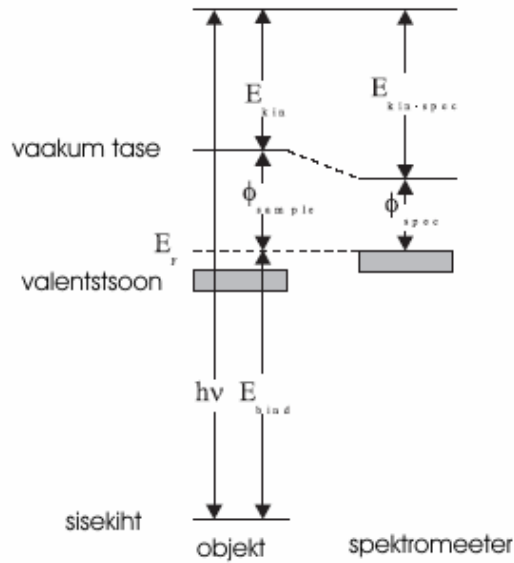
Fotoelektronspektroskoopia/mikroskoopia on rakendus fotoelektrilisele efektile, mis avastati 1887. aastal H. Herti poolt [29] ja seletatud koos vastava teooriaga 1905. aastal A. Einsteini poolt [30]. Antud meetodit kasutatakse üsna laialdaselt materjalide keemiliste, elektroonsete ja struktuuri omaduste uurimisel, kuna see võimaldab mõõta elektronide energiaspektrit, mis peegeldab aatomi elektronkatete energeetilist struktuuri ja selle muutuseid. Viimastel aastatel on fotoelektronspektroskoopia olnud peamine meetod pinnaanalüüsidel, sest võimaldab üheaegselt sooritada nii kvalitatiivset kui ka kvantitatiivset keemilist analüüsi.

Sõltuvalt kiirguse allikast kasutatakse fotoelektronspektroskoopias objekti aatomite või molekulide ergastamiseks kas ultraviolet-, röntgen- või sünkrotronkiirgust. Kiiritamise tulemusena võivad objektist emiteeruda kas fotoelektronid ( $FE$ ), Auger-elektronid ( $AE$ ) või sekundaarelektronid ( $SE$ ), mida analüüsitakse elektronspektromeetriga. Tahkises elektronid jagunevad sisekihtide ja valentstsooni vahel ning kui objektis neeldub kiirguskvant, mille energia on võrdne mõne sisekihi või valentstsooni elektroni seoseenergiaga, siis genereeritakse fotoelektron ja spektris ilmub vastava energiaga joon. Sisuliselt viiakse elektron seotud seisundist vabasse seisundisse ja tekib elektron-auk paar või nende seotud seisund (eksiton).

Elektroni kineetiline energia on kirjeldatav järgmise seosega [31]:

$$E_{kin} = h\nu - E_{bind} - \phi_{sample} \quad (4)$$

Selgub, et objektist emiteerunud elektronide kineetiline energia ( $E_{kin}$ ) on määratud pealelangeva monokromaatse footonite kiirgusega ( $h\nu$ ), elektronide seoseenergiaga ( $E_{bind}$ ) ja potentsiaalibarjääriga s.o. objekti pinnaga, mida käsitletakse kui objekti väljumistööd ( $\phi_{sample}$ ). Eksperimentides mõõdetakse elektronide kineetilist energiat spektromeetris ( $E_{kin-spec}$ ), kus ( $\phi_{spec}$ ) on spektromeetri väljumistöö. Joonis 8 selgitab emiteerunud elektronide ja spektromeetri energiatsoonide diagrammi.



**Joonis 8.** Spektromeetri ja objekti energiatsoonide diagramm [31].

Eksperimentis soovitakse leida suurus  $E_{bind}$ , kuid see suurus ei ole alati otseselt määratav spektromeetri ja objekti väljumistööde erinevuse tõttu. Kui objekt on elektrilises kontaktis spektromeetriga, siis Fermi nivood ( $E_f$ ) on võrdsed (joonis 8). Registreerides võrdlusspektri Fermi nivool, sama footoni energiaga nagu huvipakkuval spektrilgi, siis  $h\nu - E_{kin-spec}$  Fermi nivool annab spektromeetri väljumistöö  $\phi_{spec}$  ja nüüd saab määrata  $E_{bind}$  [31].

Tahkises keemiliste sidemete moodustamisel võtavad osa valentsielektronid. Kuigi sisekihi elektronid on lokaliseeritud aatomile ja nemad ei võta osa keemilise sideme tekitamisest, sõltuvad nende seoseenergiad ümbritsevast keskkonnast. Keskkonna muutus pinnal või kristallstruktuuri erinevus naaberaatomitel põhjustavad muutusi aatomi valentstsoonis ja seeläbi muutuvad ka sisekihi elektronide potentsiaalid.

Emiteerivate FE väljumissügavus objektist sõltub elektronide kineetilisest energiast, seega pealelangeva footoni energia varieerimisega saab muuta meetodi pinnatundlikkust. Väljumissügavust kirjeldatakse vaba tee pikkusega, mis määrab keskmise vahemaa kahe järgneva mitteelastse põrke vahel aines ning on kirjeldatav seosega:

$$\lambda_{mfp} = \frac{1}{n\sigma}, \quad (5)$$

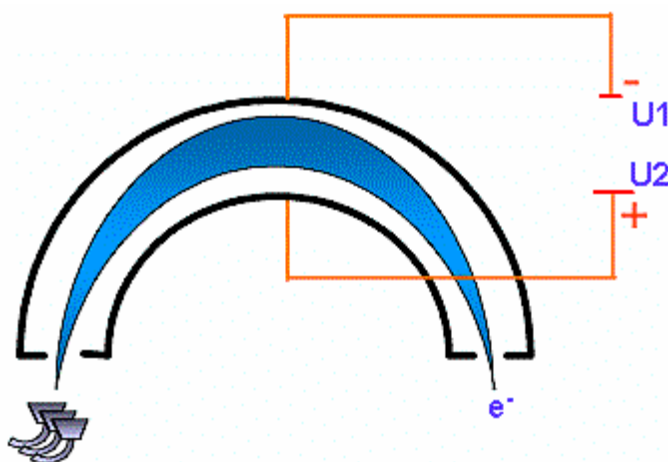
kus  $n$  on osakeste kontsentratsioon ja  $\sigma$  on neeldumise ristlõige.

Üldjuhul fotoelektronspektroskoopias 95% kogu emiteerunud FE saadakse objektist sügavuselt  $3\lambda_{mfp}$  [32]. Tavaliselt eksperimentides on fotoelektronide väljumissügavus  $\sim 20 \text{ \AA}$  ning sellest tulenevalt uuritakse objektis ainult mõnda pealmist aatomkihti. Erinevate materjalide minimaalne väljumissügavus ulatub mõne kümnendiku nanomeetrini [33] ning see seab piirid ka eksperimendi keskkonna jaoks. Elektronide hajumise ja pinna puhtuse seisukohalt fotoelektronspektroskoopilised mõõtmised viiakse läbi ülikõrgvaakumis ( $\sim 10^{-10}$  Torr). Fotoelektronide registreerimiseks kasutatakse poolsfäärilisi analüsaatoreid (joonis 9), mis koosnevad kahest pingestatud poolusest. Kui elektron siseneb analüsaatorisse, siis talle mõjub elektriväli, mis sunnib teda liikuma mööda etteantud trajektoori [32]:

$$F = qE = m\left(\frac{V^2}{R}\right), \quad (6)$$

kus  $F$ - on elektronile mõjuv jõud,  $V$ - elektroni liikumiskiirus,  $R$ - analüsaatori raadius,  $E$ - rakendatud elektriväli,  $m$ - elektroni mass,  $q$ - elektroni laeng.

Seosest järeldub, et sõltuvalt elektriväljast jõuavad analüsaatori väljundisse ainult kindla kineetilise energiaga elektronid, mistõttu poolsfääriline analüsaator toimib energiafiltrina, mida kontrollib arvuti elektrodidele rakendatud pinge abil. Lisaks fokuseerib analüsaator erinevatelt suundadelt sisenevad elektronid ühele tasapinnale.

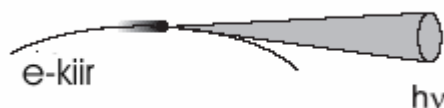


**Joonis 9.** Poolsfääriline analüsaator [32].

### 2.3.2. Sünkrotronkiirgus

Enamus kaasaja fotoelektronmikroskoobe, mis töötavad röntgenkiirgusel kasutavad kiirguse allikana sünkrotronkiirgust (SK) [31]. Sünkrotronkiirgus on karakteristiklik elektromagnetkiirgus, mis emiteerub kui laetud osake liigub kiirendusega. Kogujaringides hoitakse osakesed orbiidil dipoolmagnetitega ning energia juurdekasv saavutatakse kõrgsagedusliku elektriväljaga, mis kompenseerib kiirguskaod ja suurendab saavutatava energia taset. Lorentzi jõu abil muudetakse elektroni kiirust magnetväljas, seejuures elektronid liiguvad ringis relativistliku kiirusega st  $mc^2 \gg m_{rest}c^2$  [31] ja tekkinud kiirgus levib joonisel 10 näidatud suunas. SK olulisemad omadused on kiirguse suur heledus, suur footonite voog, kiirguse polariseeritus, pidev ja lai energiaspekter.

Kuna sünkrotronkiirguse kiiratav võimsus on väga palju osakeste massist ( $\sim m^4$ ), siis on oluline kasutada kogujaringides kergemaid osakesi – elektrone või positrone. Tugeva suunatuse tõttu valgustab kiirgus liikumatut vaatlejat väga lühikese ajavahemiku jooksul ning elektron pidevalt kiirgab liikumise suunas ettepoole (joonis 10).



**Joonis 10.** Elektronikiire liikumine ja kiirguse levik sünkrotronis [31].

Kiirguse spekter sisaldab harmoonilise põhikomponendi  $\omega_0$  ja selle kordseid kõrgemaid harmoonilisi komponente. Põhilise harmoonilise komponendi lainepikkus  $\lambda_0$  on peaaegu võrdeline sünkrotroni orbiidiraadiusega ning avaldub järgmiselt:

$$\lambda_0 = \frac{2\pi R c}{v}, \quad (7)$$

kus  $v$ - on elektroni kiirus,  $c$ - valguse kiirus ja  $R$ - sünkrotroni raadius.

Kõrgemate harmooniliste komponentide pideva spektri moodustumine lühilainelises osas on tingitud mitmesugustest häiritustest orbiidil, kuna üksikute elektronide kiirused ei ole enam ühesugused. SK pideval spektril on iseloomulik maksimum, mis kuulub kõrgetele harmoonilistele komponentidele ja määratakse seosega:

$$\lambda_{\max} = 0,42 \frac{4\pi R}{3\gamma^3} = 0,234RE^{-3} \qquad \gamma = \frac{E}{m_0c^2}, \quad (8)$$

kus  $\gamma$  kirjeldab elektroni energiat seisuenergia ühikutes.

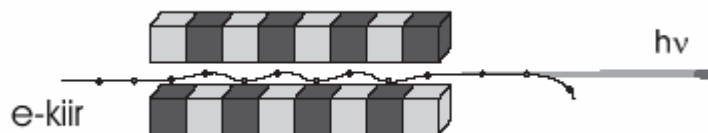
Seosest 8 järeldub, et energia kasvades nihkub kiirgusmaksimum lühilainelisse piirkonda. Muutes elektroni energiat saab SK maksimumi nihutada suvalisse spektripiirkonda, alates infrapunasest (IP) kuni lõpetades kalgi röntgenkiirgusega. Selliseid omadusi võimaldavad veel mõningad kiirgusallikad, kuid mitte üheaegselt. Näiteks laser on väga suure heledusega, kuid on väga kitsa kiirgusribaga. Samas lambid ja röntgentorud võimaldavad suuremaid energiasid, kuid nende heledus on väike ja kiirgusribad suhteliselt kitsad [31].

Kiirguse tõttu kaotab sünkrotronis liikuv elektron oma energiat ning ühe ringi läbimisel saab energia kadu leida järgmise seosega:

$$\Delta E = \frac{88,5E^4}{R} \quad (9)$$

Elektronide voog laguneb kiirendamisel üksikuteks kimpudeks, mis täidavad osa sünkrotroni orbiidist. Kimbus võib olla kuni  $10^{11}$ - $10^{12}$  elektroni ja seetõttu on kiirguse summaarne energia väga suur.

Kuna väline vaatleja kasutab elektroni poolt kiiratud energiast väga väikest osa ( $10^{-4}$ - $10^{-5}$  kogu energiast), siis intensiivsuse ja heleduse suurendamiseks lisatakse kogujaringi sirgetele osadele kallutusmagnetite vahele lisaseadmeid, mis koosnevad perioodilistest magnetstruktuuridest – undulaatoritest. Undulaatoris läbib elektronide voog märki muutva, ristsuunas asetseva püsiv magnetväljade süsteemi, mis kallutab kiirt ristsuunas kõrvale (joonis 11).



**Joonis 11.** Elektronikiire liikumine undulaatoris [31].

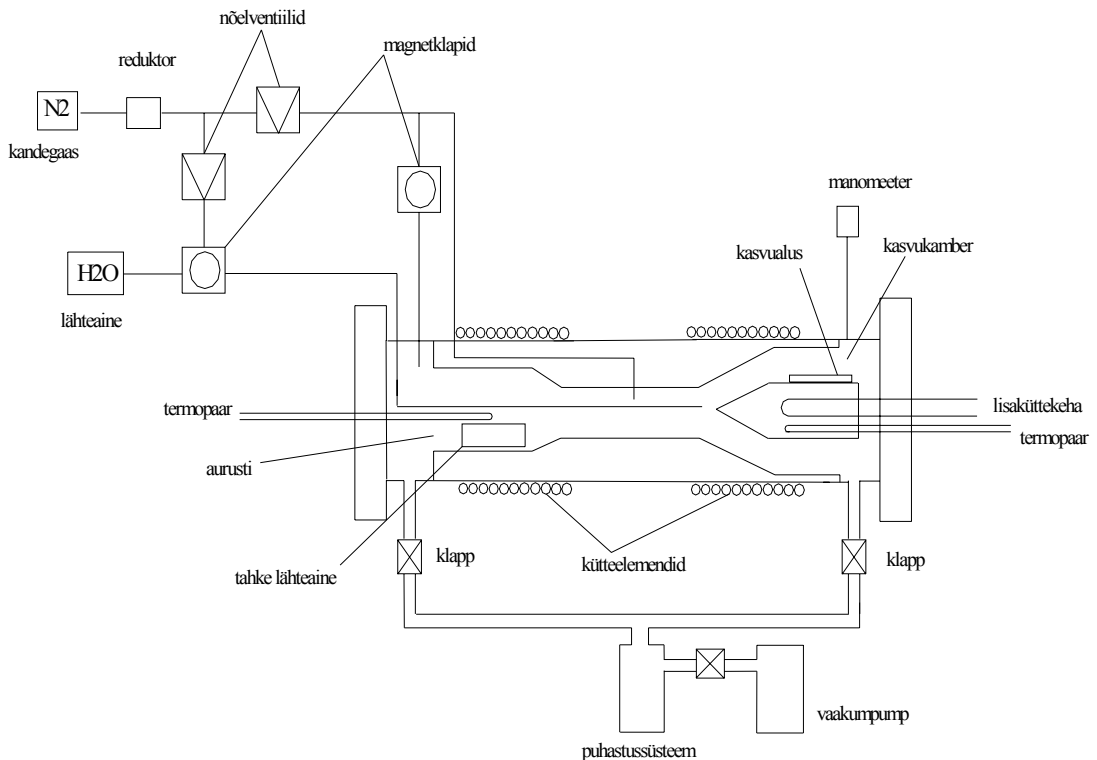
Undulaatori kiirgus on ruumilise dispersiooniga, mistõttu erinevate nurkade all kiirguvad erinevad lainepikkused st mida kaugemal tsentrist, seda suurem lainepikkus.

See võimaldab lihtsa diafragma löigata välja vajalik spektriosa. Liikudes perioodiliste väikeste kõrvalekalletega trajektoiril, võib osakese kiirus trajektoori erinevates punktides olla koherentne ja interferentsi tulemusena võib saavutada signaali olulise võimenduse. Undulaatori kiirguse võimsuse maksimum asub lainepikkusel  $\lambda_{und}$ , mis on undulaatori magnetvälja perioodist  $\lambda_0$  väiksem  $2\gamma^3$  korda. Sünkrotron- ja undulaatorikiirguse kadude vähendamiseks liiguvad osakesed ülikõrgvaakumis ( $\sim 10^{-10}$  Torri).

### 3. EKSPERIMENT

#### 3.1. Kasvatusseadmete ja objektide kirjeldus

Käesoleva töö eksperimentaalses osas on uuritud  $\text{HfO}_2$  kilede aatomkihtkasvu (joonis 8)  $\text{HfCl}_4$  ja  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HfI}_4$  ja  $\text{H}_2\text{O}$  ning  $\text{HfI}_4$  ja  $\text{O}_2$  aurudest. Kiled kasvatati gaasivoolureaktoris, mille kasvu- ja aurustikambri välimised osad on valmistatud roostevabast terasest. Seevastu sisemised osad, millega puutuvad kokku lähteained ja kus toimuvad reaktsioonid, on valmistatud kvartsist. Kasvu- ja aurustikamber on ümbritsetud küttekehadega, mis tagavad seinte ühtlase kuumutamise vajaliku temperatuurini. Kõrgematel temperatuuridel kasvatamiseks asetatakse mõnikord koos kasvualustega kambrisse ka lisaküttekeha, millega kaasneb kambriruumala vähenemine ning seetõttu ka kandegaasi voolukiiruse suurenemine.



Joonis 12. Gaasivoolu aatomkihtsadestamise reaktori ehitust kirjeldav skeem.

Sadestusprotsessi juhitakse arvuti abil, mis mõõdab ja reguleerib temperatuuri kasvukambris ja aurustis ning kontrollib klappide tööd, formeerides lähteainete pulsid ja

puhastustsüklid. Temperatuuri mõõdetakse termopaaridega kummaski kambris eraldi. Lähteainete doseerimine toimub magnetklappidega, mida juhitakse kontrollsüsteemilt saadud pingepulssidega. Hafniumi lähteainena kasutati käesolevas töös pulbrilist  $\text{HfCl}_4$  ja  $\text{HfI}_4$ . Hapniku lähteaineallikateks olid destilleeritud ja deioniseeritud vesi, ning puhas hapnik ( $\text{O}_2$ ). Kandegaasina kasutati lämmastikku ( $\text{N}_2$ ) puhtusega 99.999%.

$\text{HfO}_2$  kasvu algaasi uurimiseks kasutati kilesid, mis sadestati monokristalsetele Si (100) alustele, kusjuures looduslikust oksiidist vabanemiseks töödeldi aluseid eelnevalt HF-ga ja loputati seejärel destilleeritud ning deioniseeritud vees. Ränile sadestatud kilede puhul varieeriti lähteaineid ning uuriti pinnakareduse ja fotoelektronspektrite sõltuvust lähteainetest ning samuti kasvutemperatuurist. AFM meetodit kasutades vaadeldi kuidas formeeritakse esimesed kasvualgmed/kristalliidid räni pinnale. Kiled sadestati 2 s pikkuste pihustus- ja puhastusaegadega ning tsükleid korrati soovitud paksuse saavutamiseni.  $\text{HfCl}_4$  hoiti temperatuuril ( $T_A$ ) 141-142°C,  $\text{HfI}_4$  temperatuuril ( $T_A$ ) 201-203 °C ja  $\text{H}_2\text{O}$  hoiti toatemperatuuril. Kiled kasvatati aluse temperatuuridel 300 ja 600 °C ja nende paksused ulatusid 8 nm-ni.

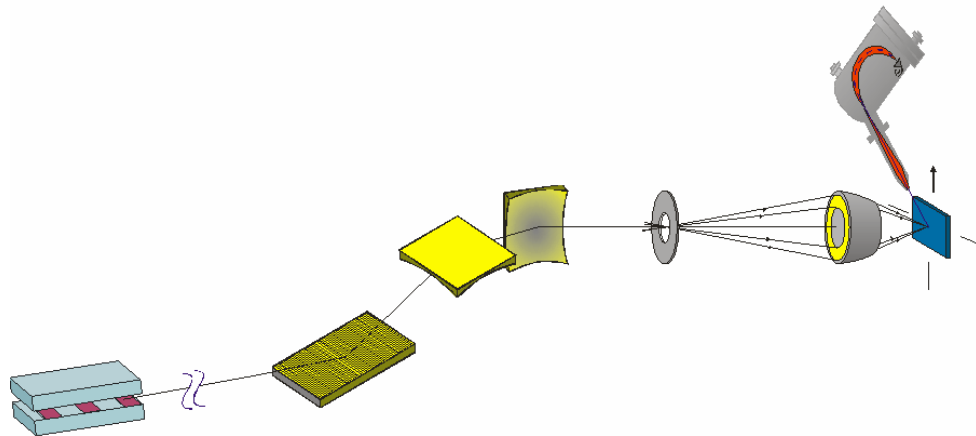
Optilistel mõõtmistel kasutatud  $\text{HfO}_2$  kiled sadestati amorfsetele  $\text{SiO}_2$  alustele, mis olid eelnevalt töödeldud  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$  (5:2) lahusega 80 °C juures, loputatud destilleeritud veega kolm korda ultrahelivannis ning kuivatatud etanooli ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) aurudes. Need kiled sadestati samasuguste tsükliägedega nagu kasvu algaasi uurimiseks kasvatatud kiledki. Hafniumi lähteainena kasutati  $\text{HfCl}_4$  mille temperatuuri ( $T_A$ ) vahemik oli 140-146 °C,  $\text{H}_2\text{O}$  hoiti toatemperatuuril.  $\text{HfO}_2$  kiled kasvatati aluse temperatuuridel 220-750 °C. Kilede paksused varieerusid vahemikus 100-150 nm. Samu kilesid uuriti ka aatomjõumikroskoobiga selgitamaks välja seoseid pinnakareduse ja optiliste kadude vahel.

### 3.3. Fotoelektronspektroskoopilised mõõtmised

Fotoelektronmikroskoopilised mõõtmised viidi läbi Lundi Ülikooli juures asuvas Max-labi sünkrotronkeskuses kiirekanalil 31, kasutades skaneerivat fotoelektronmikroskoopi. Antud meetod võimaldab mõõta väikese energiaga fotoelektrone kuni mikromeetrilise lateraalse lahutusega.



Joonisel 9 on toodud fotoelektronmikroskoobi tööpõhimõtte ja peamised sõlmed. Jooniselt on näha, et sünkrotronkiirgus suunatakse undulaatorile ehk rivimagnetseadmele, mis võimaldab kasutada väga eredat/intensiivset sünkrotronkiirgust energiavahemikus 15-150 eV. Edasi suunatakse kiirgus monokromaatorile, mis koosneb kahest vahetatavast tasapinnalisest difraktsioonvõrest joonte arvuga 500 ja 1000 ning on optimeeritud footoni energiatele 50 eV ja 100 eV. Seejärel jõuab kiirgus esimesele fokuseerivale süsteemile – *Kirkpatrick- Baez*-i<sup>1</sup> konfiguratsioonis asetatud sfäärilistele peeglitele ning edasi apertuuravani, mida saab muuta vahemikus 10-100 mikromeetriteni. Monokromaatses kiire lõplik fokuseerimine toimub ellipsoidpeegliga, mis võimaldab saada objekti pinnal ~1.5 µm läbimõõduga kiire. Skaneerimise ajal liigutatakse uuritavat objekti piesoskanneritega XY-tasandis ning fotoelektronid detekteeritakse poolsfäärilise analüsaatoriga.



**Joonis 13.** Max-labi kiirekanali 31 skaneeriva fotoelektronmikroskoobi tööpõhimõtte [37].

Emiteerunud fotoelektronide detekteerimiseks kasutatakse firma *Vacuum Generators*, poolsfäärilist elektronspektromeetrit *CLAM2*, mille keskmine raadius on 100mm. Detekteerimise kaugus elektronlätse ja objekti vahel on 39 mm ning analüsaator on asetatud objekti pinnanormaali suhtes 47° nurga all. Analüsaatori tundlikkus sõltub energeetilisest pilu laiusest ( $E_{pass}$ ), mis omakorda on määratud sisend- ja väljundpilu geomeetrilise laiusega ( $I_{slit}$ ). Energeetiline lahutusvõime avaldub järgmiselt:

$$\Delta E_{Anal} = \frac{I_{slit} \cdot E_{pass}}{2R} \quad (4)$$

<sup>1</sup> - süsteem koosneb kahest sfäärilisest peeglist, kus esimene peegel fokuseerib kiire horisontaalselt ja teine vertikaalselt.

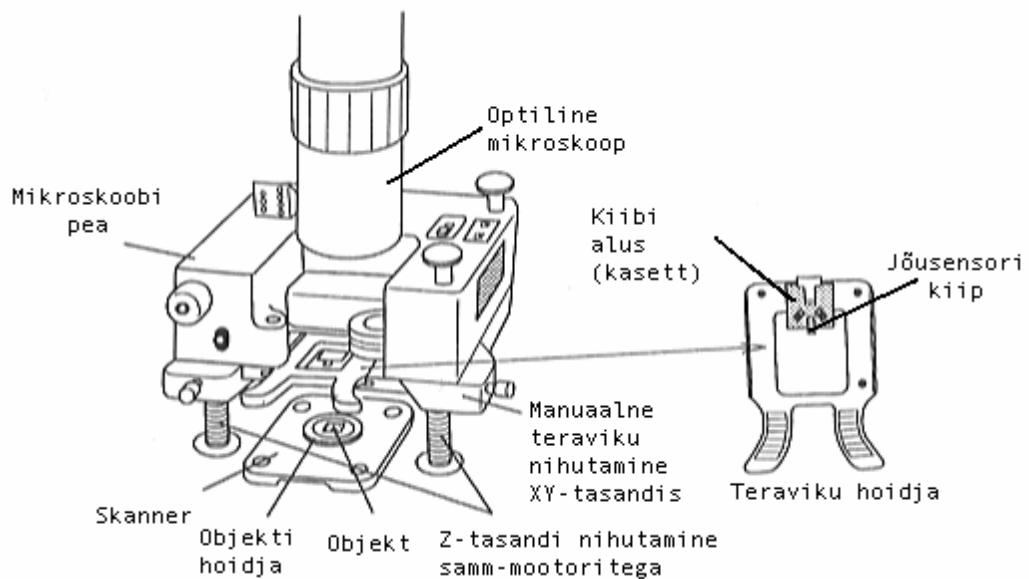
Suure lahutuse või loenduskiiruse saavutamiseks kasutatakse nelja erinevat sisend- ja väljundpilu, millede apertuurava jääb vahemikku 0,5-4 mm. Fotoelektronide detektor on asetatud otse analüüsikambri kohale ilma lisäühendusteta ning sõltuvalt elektronide kineetilisest energiast on analüsaatori suunatundlikkus  $\pm 3-4$  kraadi. Fotoelektron-spektrite ja piltide kogumine toimub tarkvaraga, mis on välja töötatud *VG* poolt.

Uuritava objekti skaneerimine X,Y,Z suundades toimub piesoskänneritega (*Physik Instrumente GmbH & Co*), mis võimaldavad manuaalset positsioneerimist ja kiire fokuseerimist mikromeeterkruvide abil. Maksimalne x,y- suunaline skaneerimise ulatus on  $120 \times 120 \mu\text{m}^2$  ning objekti positsioneerise ulatus 4 mm. Skaneerimise ajal kasutatakse X,Y,Z positsioonide mõõtmiseks Heidenhain-i kodeerimissüsteemi, mille mõõtmistäpsus x,y sihis on  $\pm 50$  nm ja z sihis  $\pm 100$  nm.

Objektide transportimiseks ülikõrgvaakumseadmes kasutatakse ristuvaid magnet-translaatoreid, mis võimaldavad objekte asetada otse analüüsikambris või erinevatele positsioonidele eeltöötuskambris. Nii analüüsikambris kui ka eeltöötuskambris on võimalik objekte eelnevalt kuumutada kuni  $1200$  °C. Käeolevas töös kuumutati objekte ca 1-1,5 tundi  $300$  °C juures nende pinna puhastamiseks adsorbantidest. Lisaks objektidele töödeldi eelnevalt ka roostevabast terasest objektihoidjaid, mida puhastati ultrahelivannis etanooli lahuses ca 5 minutit ja protsessi korrati 2-3 korda.

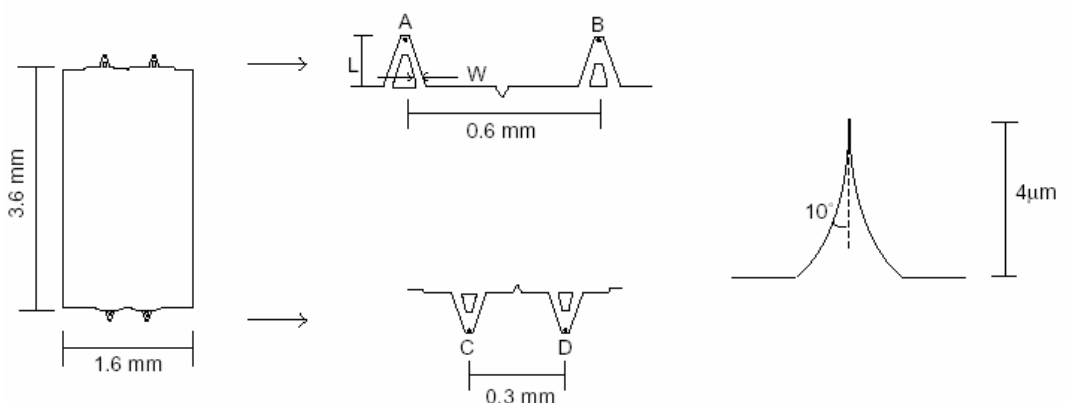
### **3.2. Aatomjõumikroskoopilised mõõtmised**

AFM uuringutes kasutati *Park Scientific Instruments*'i *AutoProbe CP* mitmefunktsionaalset teravikmikroskoopi, mis koosneb baasseadmest ja mikroskoobipeast, elektroonikamoodulist, optilisest mikroskoobist (suurendus 200-700 korda), personaalarvutist ja vibratsiooni vähendavast lauast. Mikroskoobi baasseadme põhilised sõlmed on translaator teraviku käsitsi liigutamiseks XY-tasandis, motoriseeritud süsteem teraviku Z-telje sihiliseks liigutamiseks ja piesoskanner (joonis 10).



**Joonis 14.** AutoProbe CP mikroskoobipea koos teraviku hoidjaga [28].

Käesolevas töös viidi kõik AFM mõõtmised läbi normaaltingimustel puutekontaktse režiimis kasutades nn *Ultralevels TM* teravikega jõusensori kiipe (vt tabel 1 ja joonis 11). Jõusensori kiip on räniplaadike, mille küljes on kullaga kaetud räni lehtvedrukesed koos kooniliste teravikega. Tüüpilised puutekontaktse teravikud (pikkuse ja laiuse suhe 3:1) on tipuraadiusega ca 100 Å, mis on peaaegu 4 korda teravamad kui tavalised kontaktse režiimi räninitriidist ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) teravikud (suhe 1:1). Paljudes objektides teravam/kitsam teravik on otseses seoses pildi lahutusega, näiteks pooljuhtseadmetes, kus on palju teravaid üleminekuid ja kitsaid lõhesid, annavad parema tulemuse just koonilised teravikud [28].



**Joonis 15.** Mittekontaktse- ja puutekontaktse *Ultralevels TM* teravike iseloomulikud mõõtmised [28].

**Tabel 1.** Mittekontaktse ja puutekontaktsete *Ultradevels TM* teravike karakteristikud [28]

Tüüp	Pikkus (µm)	Laius (µm)	Paksus (µm)	Jõukonstant (N/M)	Resonants Sagedus (kHz)
A	180	25	2.0	2.1	80
B	180	38	2.0	3.2	90
C	85	18	2.0	13	280
D	85	28	2.0	17	320

Teraviku hoidja asetatakse mikroskoobi pea küljes asuvasse piludesse ja fikseeritakse väikeste kuulikestega. Hoidjat saab kruvikute abil nihutada XY-tasandis soovitud positsioonile uuritava objekti kohale. Mikroskoobi pea ühendatakse aluse küljes oleva mitmekontaktilise pistikupesaga, mille kaudu saavad toite elektriskeemid ja toimub andmevahetus elektroonikamooduliga [28].

Kogu mikroskoobi tööd juhib programm *ProScan Data Acquisition* versioon 1.5.1b, millega liigutatakse mikroskoobi pead Z-telje sihis üles-alla, toimub kolmemõõtmeline skaneerimine ning topograafia andmete kogumine. Teravike objektile lähendamise protsess on tavaliselt jagatud kahte etappi – esmalt toimub lähendus optilise mikroskoobi fokuseeringu järgi ning manuaalselt liigutatakse samm-mootoreid, edasi kasutatakse arvuti poolt juhitud lähendamist samade samm-mootorite abil [28]. Kogu lähenduse käigus kaugust objektini muudetakse piesoskänneri venitamise ja kokkusurumise teel. Aatomjõumikroskoobi skänneriks on piesokeraamiline toruke, mis elektroodide paigutusega on jagatud neljaks osaks. Piesotorukest on võimalik kallutada XY-telgedes sihis ning venitada ja kokku suruda Z-telje sihis, kui muuta vastavate sektorite pingeid, see võimaldab skänneriga teostada kolmemõõtmelist skaneerimist. Piesoskänner asetatakse mikroskoobi pea all olevasse avasse, mille peale asetatakse alus koos uuritava objektiga. Väiksemad objektid kleebitakse metallist alusele, suuremad asetatakse kvartspaadile, mõlemal juhul alused kinnitatakse magnetile skänneri otsas.

Optiline mikroskoop koosneb objektiivist koos suurenduse ja fokuseerimise nuppudega, alusplaadist ning videomonitorist. Optiline mikroskoop on vajalik teraviku esmase lähendamise jälgimiseks ja samuti skaneerimiseks sobiva piirkonna leidmiseks. Objektile fokuseeritud pilt edastatakse videomonitorile ning kasutades mikromeeterkruvikuid saab alusplaati koos mikroskoobi ja objektiga liigutada soovitud

kohani. Lisaks on võimalik optilise mikroskoobi pilte salvestada kvantitatiivse analüüsi jaoks.

Programmiga *ProScan Data Acquisition* on võimalik muuta teraviku asukohta objekti pinnal kogu skaneerimisala ulatuses ning lisaks saab teraviku tuua suure täpsusega alguspunkti tagasi. Skanner võimaldab liigutada uuritavat objekti Z-telje sihis kuni 7 µm ja XY-tasandis kuni 100 µm. Skanneri Z telje sihiline lahutusvõime on 0.024 Å ning XY-suunaline, lahutusvõime on 0.24 Å [28].

Salvestatud piltide töötlemine toimus programmiga *ProScan Image Processing* versioonide 1,0 ja 2.0 abil. Esmalt kõrvaldatakse/silutakse (*Flattern*) pildi registreerimise käigus tekkinud moonutused, suuremate ebastabiilsuste/mürade korral kasutatakse joone lahutamist, mis arvestab naaberpikseleid ja leiab korrektse lähenduse (*deglitch*). Antud programmiga saab pildid esitada ka kolmemõõtmelistena ning arvutada kile pinna karedust, eripindala, ruumala jne [28]. Kilede pinna iseloomustamiseks kasutatakse kõige sagedamini ruutkeskmist karedust (*RMS – root mean square roughness*), mis avaldub topograafilistest andmetest järgnevalt:

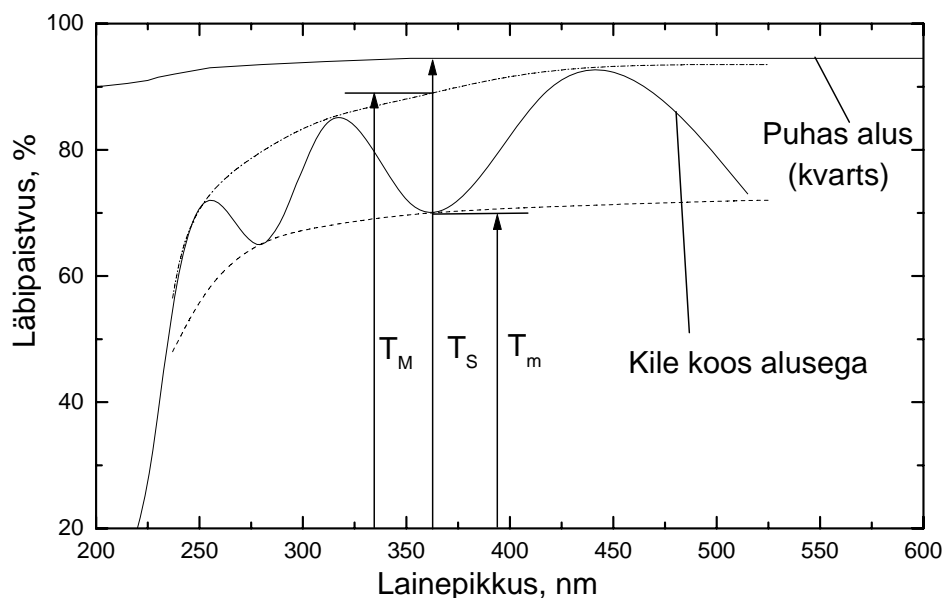
$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - z_k)^2}{N - 1}}$$

kus N on punktide koguarv,  $z_n$  on üksiku punkti kõrgus vertikaalskaalas ja  $z_k$  on punktide keskmine kõrgus.

### 3.4. Optiliste omaduste mõõtmine

Optilisteks uuringuteks kasutati kahekiirelist spektromeetrit *Specord M40*, millega mõõdeti kilede läbipaistvusspektrid (joonis 12). Spektrid registreeriti lainepikkuste vahemikus 190-800 nm. Neelduvuse  $\alpha$ , murdumisnäitaja  $n$  ja paksuse arvutamiseks kasutati R. Swanepoeli arvutusmudelit [35]. Mudel kasutab ühekihilist lähendit, seega eeldatakse, et kile on homogeenne. Oluline silmas pidada, et reaalsed kiled ei pruugi olla absoluutselt homogeenised, mistõttu läbipaistvusspektreid hakkab mõjutama kile pinnakaredus ning muutuv kile paksus [36]. Ühekihilise mudeli [35] korral, sõltub

arvutatud  $\alpha$  peale neeldumise ka valguse hajumisest, st. mida suurem hajumine, seda suurem  $\alpha$ . Seetõttu tulemuste kirjeldamisel nimetame parameetrit  $\alpha$  optilisteks kadudeks, mis arvestab nii valguse neeldumist kui ka hajumist kiles.



**Joonis 16.** HfO<sub>2</sub> kile läbipaistvusspekter, millel on punktiiriga näidatud mähisjooned. Amorfsele SiO<sub>2</sub> alusele sadestatud kile paksus on 140 nm.

Kilede paksus  $d$  arvutati järgnevast põhiseosest:

$$d = \frac{m\lambda}{2n},$$

kus  $m_i$  on interferentsi järk,  $\lambda_i$  läbipaistvusspektri interferentsimaksimumi(-miinimumi) lainepikkus ja  $n$  on kile murdumisnäitaja. Seejuures spektri maksimumide (miinimumide) lainepikkus langeb kokku maksimume (miinimume) läbiva mähisjoone ja spektrijoone kokkupuutepunkti abstsissiga (joonis 12).

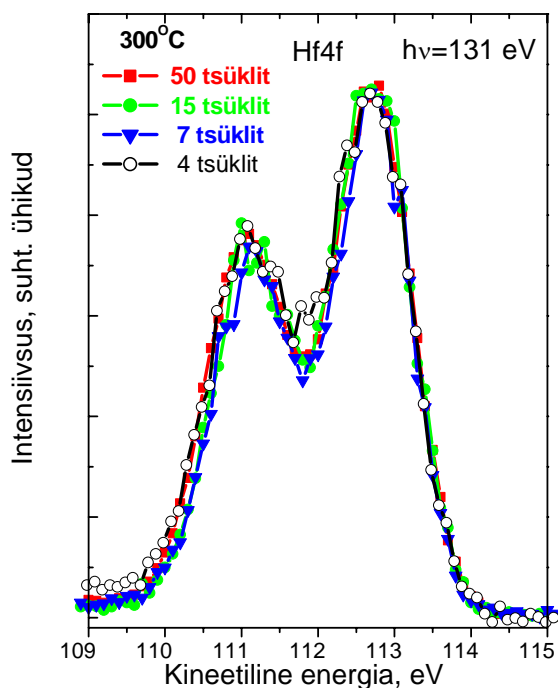
Murdumisnäitaja arvutati kasutades läbipaistvusspektrite interferentsimiinimume ja maksimume läbivatelt mähisjoontelt leitud läbipaistvuse väärtusi. Täpsed valemid murdumisnäitaja ja optiliste kadude arvutamiseks koos vahesuurustega on toodud Swanepoeli artiklis [35]

## 4. TULEMUSED JA ARUTELU

### 4.1 HfO<sub>2</sub> kasvu algaas

#### 4.1.1 Fotoelektronspektrid

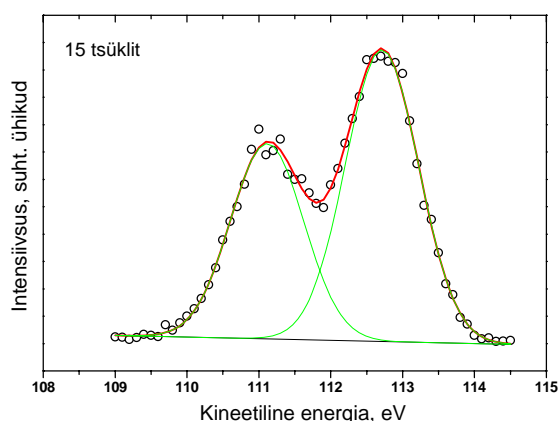
HfO<sub>2</sub> kilede kasvu algaasi uurimiseks skaneeriva fotoelektronmikroskoobiga valiti kiled, mis olid kasvatatud kasutades lähteainetena HfCl<sub>4</sub> ja H<sub>2</sub>O temperatuuridel 300 °C ja 600 °C ning HfI<sub>4</sub> ja O<sub>2</sub> temperatuuril 600 °C. Kiled olid sadestatud monokristalsetele ränialustele ja nende paksus ei ületanud 8 nanomeetrit. Mõõtmistel kasutati footoni energiat 131 eV, mis annab vaba tee pikkuseks ligikaudu 0.5 nm, seega objektist tuleb informatsioon umbes  $d_{3\lambda}=1.5$  nm sügavuselt (vt lk 19 ptk 2.3.1). Esitatud on Hf 4f seisundi fotoelektronspektrid, mis normeeriti maksimaalsele intensiivsusele.



**Joonis 17.** HfO<sub>2</sub> kilede fotoelektronspektrid. Kiled sadestati monokristalsele Si alusele 300 °C juures HfCl<sub>4</sub>-st ja H<sub>2</sub>O-st kasutades 4-50 tsüklit.

Joonisel 17 on näha, et temperatuuril 300 °C algab HfO<sub>2</sub> kile kasv HfCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O protsessis juba esimeste sadestustsüklitega. 4 tsükli korral detekteeritakse Hf 4f fotoelektronjoon, mis on oluliselt intensiivsem kui alusest tulnud signaal, seega ränialusele formeeritakse

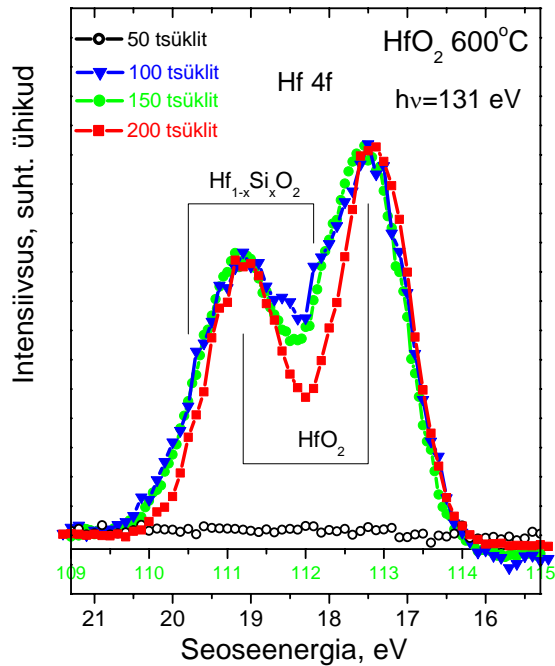
HfO<sub>2</sub> kile. Edasisel paksuse suurendamisel saadakse kindlad Hf 4f piigid ning kujuneb välja multipletstruktuur, mis on tingitud osaliselt täitmata välisest elektronkihist.



**Joonis 18.** Fotoelektronspekter HfO<sub>2</sub> kilelt, mis oli kasvatatud 300 °C juures HfCl<sub>4</sub>-st ja H<sub>2</sub>O-st kasutades 15 tsükli.

Fotoelektronspektrite uurimise üheks eesmärgiks oli tuvastada ränialuse ja HfO<sub>2</sub> kihi vahele tekkiva hafniumsilikaat (Hf<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>2</sub>) [38] vahekihi olemasolu. Tavaliselt selline vahekihi komponent nihutab Hf 4f piiki väiksemate kineetiliste energiatega (suuremate seoseenergiatega) suunas ja tekitab väikese moonutuse piigis. 300 °C juures kasvatatud kiledel toimusid teatavad nihked fotojoontes, kuid need olid peamiselt tingitud objektide laadumisest. Samas silikaatide tekkimine on suuresti seotud pinnaolekutega ja kristallisatsiooni protsessidega, mistõttu madalamatel temperatuuridel vahekiht olulist mõju ei avalda [38, 40]. Fotoelektronspektrite lähendus (joonis 18) tõepoolest näitab, et 300 °C juures vahekihti HfO<sub>2</sub> kile ja ränialuse vahele ei teki. Piikide lähendamisel ei ole näha lisakomponendi tekkimist, mis võiks jooni laiendada/nihutada.



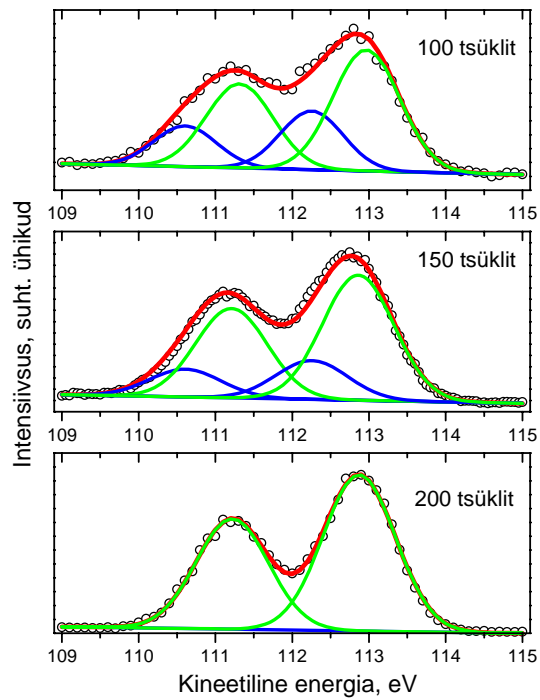


**Joonis 19.** HfO<sub>2</sub> kilede fotoelektron-spektrid. Kiled sadestati monokristalsele Si alusele 600 °C juures HfCl<sub>4</sub>-st ja H<sub>2</sub>O-st kasutades 50-200 tsükli.

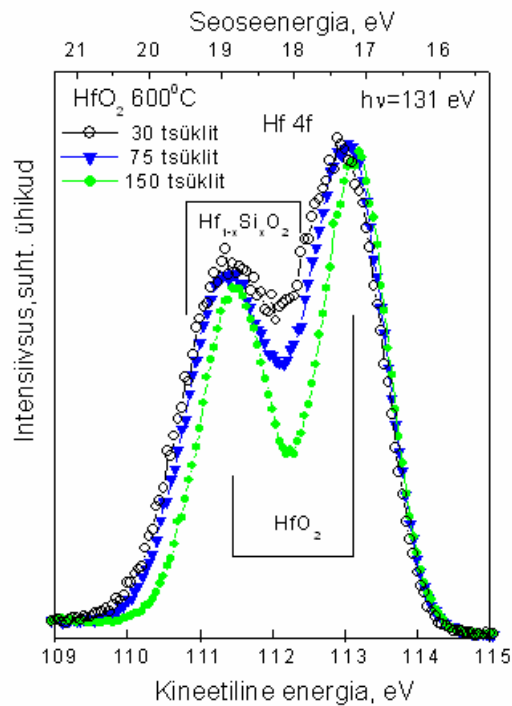
Joonisel 19 on näha, et 600 °C juures esimese 50 tsükliga Hf 4f fotoelektronjooni ei registreerita ning signaal pärineb ainult ränialusest. 100 tsükli puhul juba detekteeritakse Hf 4f piik, kuid väga tugev signaal tuleb ka alusest, mistõttu võib oletada, et kile on väga õhuke või äärmiselt ebaühtlane. Edasisel paksuse suurendamisel registreeritakse juba selged fotoelektronjooned ning korrektselt välja kujunenud Hf 4f joone spinn-orbitaalselt lõhenenud duplet.

Vahekihi analüüs näitab, et 600 °C juures 100 ja 150 tsükliliste kilede korral (joonis 19), fotojooned on laienenud ning nihkunud väiksema kineetilise energia suunas. Samas 200 tsüklilise kile puhul laienemist ei esine, sest kile paksus on liiga suur vahekihi signaalide detekteerimiseks. Piikide täpsem analüüs (joonis 20) kinnitab hafniumsilikaadist vahekihi olemasolu Si aluse ja oksiidikihi vahel. 100-150 tsükliliste kilede puhul on selgelt näha lisakomponendi tekkimine (joonisel sinine joon). Jooniselt selgub, et 100 tsüklilise kile puhul on lisakomponendi intensiivsus oluliselt suurem kui 150 tsüklilise kile puhul. Selline tulemus on ootuspärane, sest õhema kile puhul tuleb oluliselt rohkem informatsiooni aluse ja kile piirpinnalt. Nagu näha 200 tsükli puhul Hf 4f piik on tunduvalt kitsam ja lisakomponent puudub. Analüüsist tulenevalt esimeste

sadestustsüklitega tõenäoliselt formeeritakse silikaatkiht, mis hiljem kaetakse  $\text{HfO}_2$  kilega.

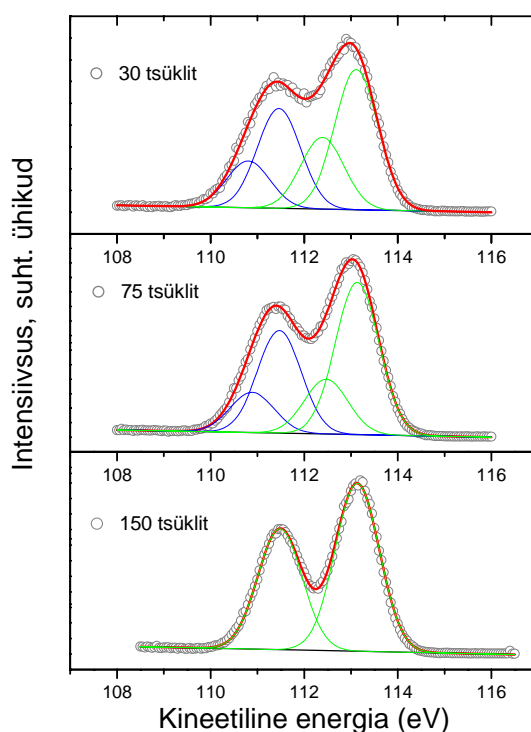


**Joonis 20.**  $\text{HfO}_2$  kilede fotoelektronspektrite lähendus. Kiled olid kasvatatud  $600^\circ\text{C}$  juures  $\text{HfCl}_4$ -st ja  $\text{H}_2\text{O}$ -st kasutades 100-200 tsüklit.



**Joonis 21.**  $\text{HfO}_2$  kilede fotoelektronspektrid. Kiled sadestati monokristalsele Si alusele  $600^\circ\text{C}$  juures  $\text{HfI}_4$ -st ja  $\text{O}_2$ -st kasutades 30-150 tsüklit.

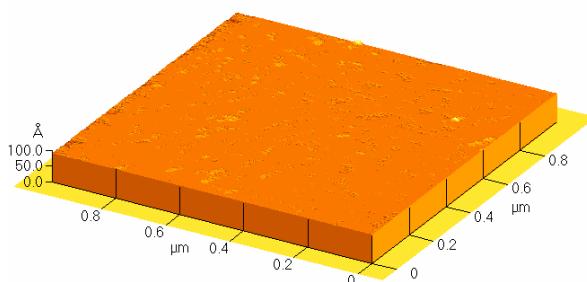
Joonisel 21 on registreeritud fotoelektron-spektrid  $\text{HfO}_2$  kiledelt, mis on kasvatatud  $600^\circ\text{C}$  juures  $\text{HfI}_4\text{-O}_2$  lähteainete kombinatsiooniga. Jooniselt selgub, et jodiidil põhinevates protsessis saavutatakse märgatava paksusega kile juba esimese 30 sadestustsükliga ning registreeritakse Hf 4f fotojooned. Joonisel on selgelt näha joonte nihkumine, mis on tingitud silikaadist vahekihi formeerimisega. Joonte lähendus (joonis 22) kinnitab samuti vahekihi tekkimist ning 30-75 tsüklilistel kiledel tekib lisakomponent, mis nihutab piike madalama kineetilise energia suunas. 150 tsüklilisel kilel enam lisakomponenti ei fikseerita, sest kile paksus on liiga suur vahekihist pärineva informatsiooni detekteerimiseks.



**Joonis 22.**  $\text{HfO}_2$  kilede fotoelektron-spektrite lähendus. Kiled kasvatati  $600^\circ\text{C}$   $\text{HfI}_4$ -st ja  $\text{O}_2$ -st kasutades 30-150 tsüklit.

### 4.1.1 Pinnakareduse sõltuvus kile paksusest

HfO<sub>2</sub> kilede kasvu algfaasi kirjeldamiseks HfCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O protsessis valiti temperatuurid 300 °C ja 600 °C. Antud temperatuurid kirjeldavad olukordi, kus esimesel juhul kile algfaas on selgelt amorfne ja teisel juhul kristalliline [38]. Kasutatud kiled sadestati (100) orientatsiooniga ränialustele. Kuna uuritavad kiled olid väga õhukesed (kuni 8 nm), siis mõõdeti ka aluse pinnakaredus (joonis 23). Selgus, et ilma suuremate pinnadefektideta aladel oli ruutkeskmine karedus ~0,1 nm.

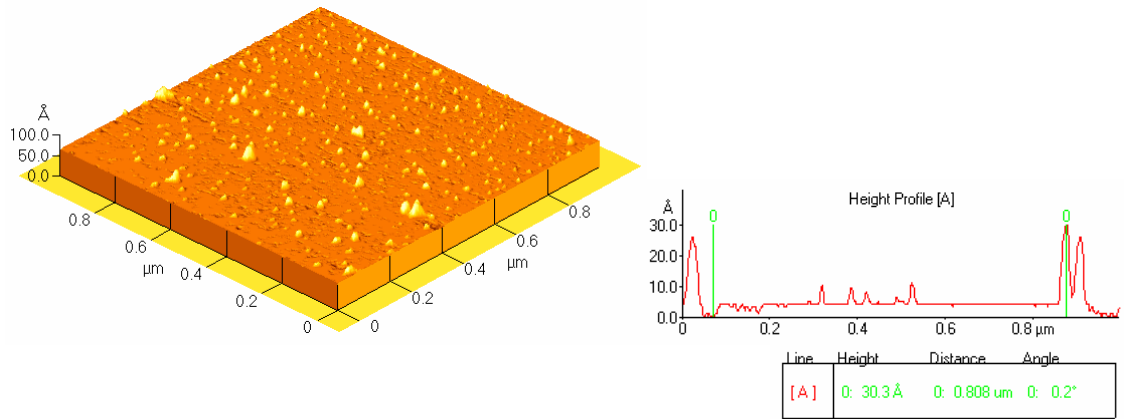


**Joonis 23.** Ränialuse pind ruutkeskmise karedusega ~0.1 nm.

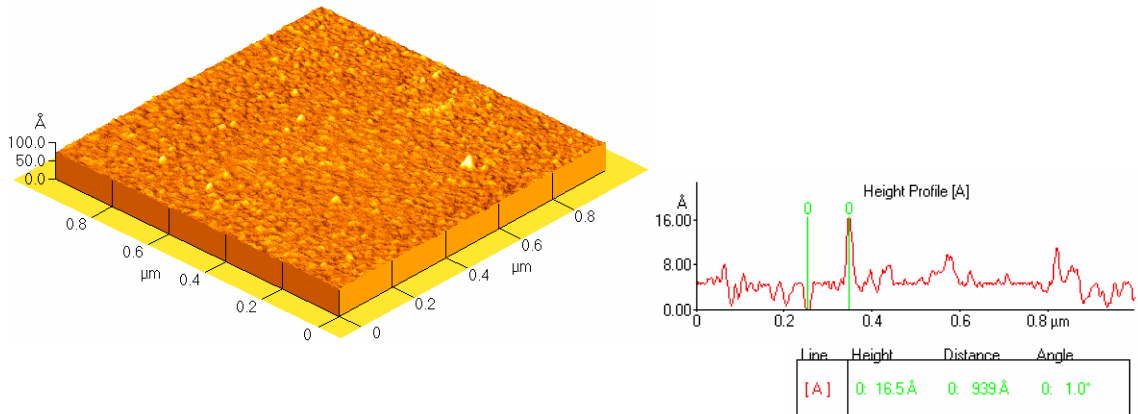
AFM mõõtmised kinnitavad fotoelektronspektrite (joonis 17) põhjal tehtud järeldusi, et 300 °C juures pind kaetakse HfO<sub>2</sub> kilega juba esimeste sadestustsüklitega. Jooniselt 24a on näha, et esimese 4 tsükliga tekivad pinnale HfO<sub>2</sub> kasvualgmed ning samas toimub nende kuhjumine mõnda eelistatud piirkonda alusel, joonanalüüs annab selliste aglomeraatide suuruseks ligikaudu 3 nm. Samas 7 tsükliga ei ole enam näha märgatavat osakeste kuhjumist. Pind kaetakse kilega ühtlaselt ning kasvualgmete vahelised tühemikud täidetakse. Kuhjumist seletatakse sellega, et kasvu algfaasis, kui pinnaenergia osa kile koguenergiast on suur, on energeetiliselt soodsam selline olukord, kus kile ei kata pinda ühtlase kihina. Alternatiivne seletus on, et kasvu algfaasis ei ole aluse katmiseks piisavalt palju soodsaid reaktsioonitsentreid [22]. Aglomeraadid kasvavad üldjuhul 3-mõõtmeliselt ning kokku kasvades moodustavad ühtlase kile, mis on oluliselt karedam aluse omast [22] (joonis 24, tabel 2 lk 40).

300 °C saavutatakse juba kile kasvu alguses arvestatav sadestuskiirus ca 0,1 nm/tsükliks, ning aluse katmine HfO<sub>2</sub> kilega on väga ühtlane ja kiire. See on ka oodatav tulemus, kuna on teada, et madalamatel temperatuuridel on pind ühtlaselt kaetud

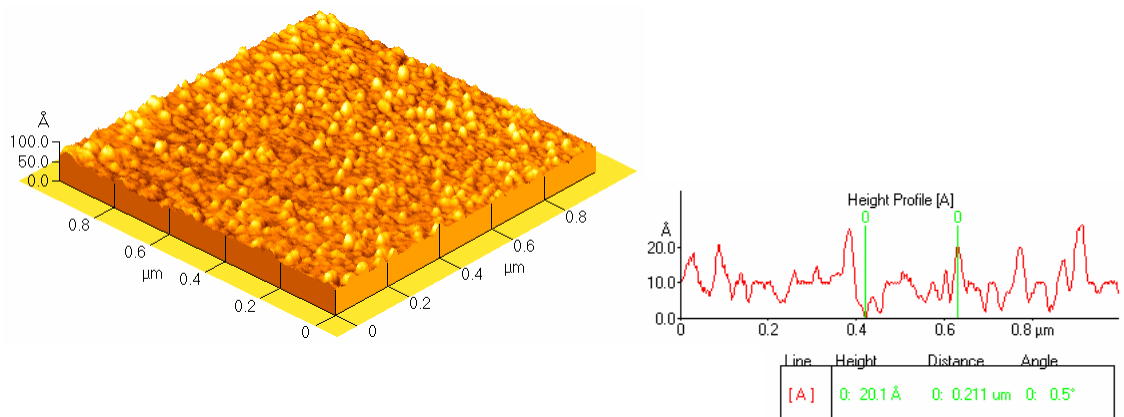
hüdrosüülrühmadega [39]. Kilede siledat pinda võib seletada ka asjaoluga, et antud temperatuuril on kile kasvu algfaasis amorfne [38].



a)



b)

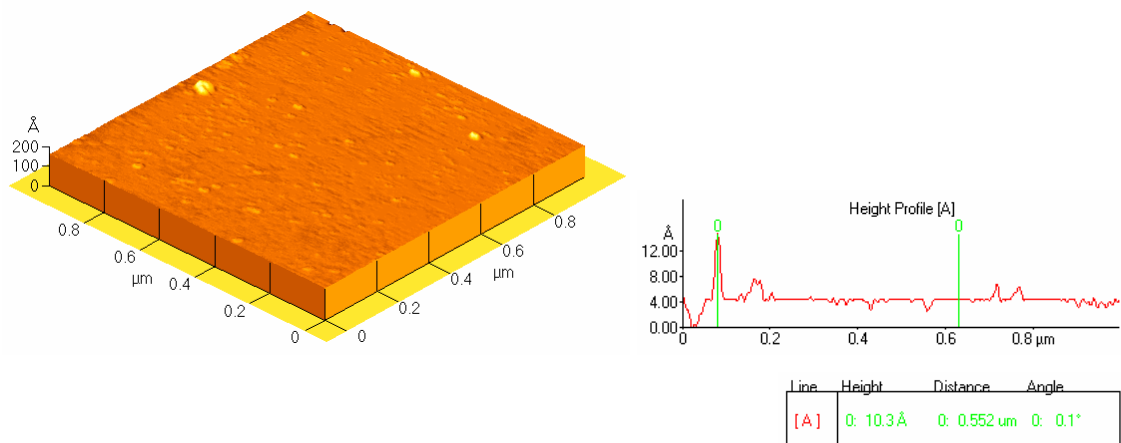


c)

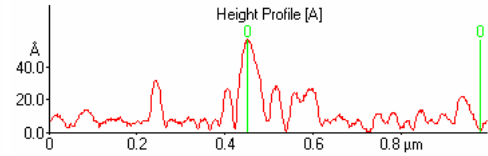
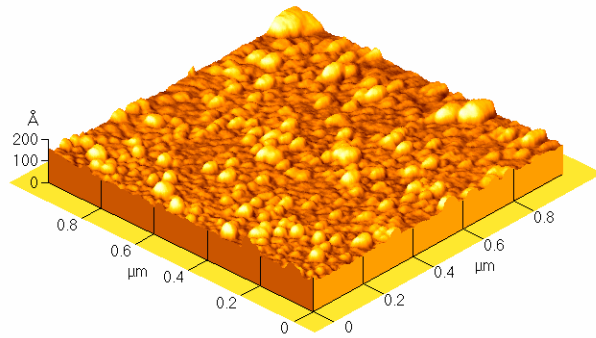
**Joonis 24.** 300 °C juures kasvatatud HfO<sub>2</sub> kilede pinnatopograafia. Kiled olid kasvatatud HfCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O protsessis kasutades a) 4, b) 7, c)50 sadestustsükli ja nende ruutkeskmine karedus oli a) 0,15 nm, b) 0,17 nm, c) 0,52 nm.

Jooniselt 25a selgub, et 600 °C juures esimese 50 tsükliga töödeldud pind oluliselt ei erine puhtast ränialusest, saavutades ruutkeskmise kareduse 0,13 nm. Tulemus on kooskõlas fotoelektronspektritega (joonis 18), kus oli näha, et esimese 50 tsükliga ei teki HfO<sub>2</sub> kilet ränialusele. Tõenäoliselt antud temperatuuril HfCl<sub>4</sub> sadenemistõenäosus ränile on väga väike st stabiilseid sidemeid alusega ei teki üldse või tekib väga vähe. Selline käitumine on mõneti oodatav, sest tavaliselt temperatuuri kasvades hüdroksüülrühmade kontsentratsioon pinnal väheneb ning seeläbi on pinnal vähem ALD protsessiks vajalikke reaktsioonitsentreid [20]. Samas on näha (joonis 25b ja c), et kui tekivad soodsad reaktsioonitsentrid, siis algab HfO<sub>2</sub> kile kasv. 100 sadestustsükli korral on räni kaetud 1,2 nm paksuse HfO<sub>2</sub> kihiga (tabel 2 ja joonis 25b), seega saame keskmiseks kasvukiiruseks 0,012 nm/tsükliks. Järgneva 100 tsükliga saavutatakse sadestuskiirus 0,07 nm/tsükliks ning formeeritakse juba 8 nm paksune HfO<sub>2</sub> kile.

Jooniselt 25b on näha, et 100 tsükli puhul kile kasv toimub ebaühtlaselt ning üksikute suuremate kristallitidena (aglomeraatidena), kile kasvab eelistatult sinna kus on olemas reaktsioonitsenter ning ei kandu ühtlaselt üle kogu aluspinna. Samas olukord paraneb (200 tsükli) kui uus kiht hakkab kasvama HfO<sub>2</sub> kihile ning saavutatakse oluliselt kõrgem sadestuskiirus. Paksemate kilede puhul on samuti näha piirkonnad, kus kristallitide suurus varieerub, mistõttu suureneb ka pinna karedus (joonis 25c). Lisaks sõltub kile karedus aglomeraatide tihedusest pinnal, mis moodustatakse kasvu algfaasis [22]. Ebaühtlane kasv ja suur karedus 600 °C juures ongi seotud kristallitide algse mittehomoogeense jaotusega aluse pinnal. Seejuures kristalliidid formeeritakse otse ränialusele [38]. Samas võib oletada, et osakeste liikuvus aluse pinnal on suhteliselt suur, kuna see soodustab omakorda aglomeratsioonide teket [39].

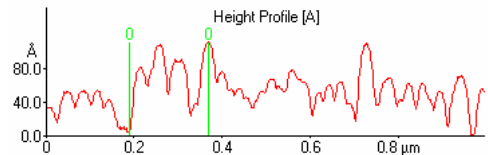
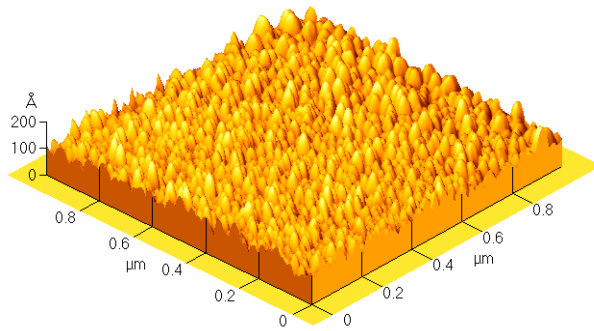


a)



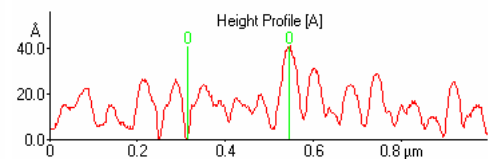
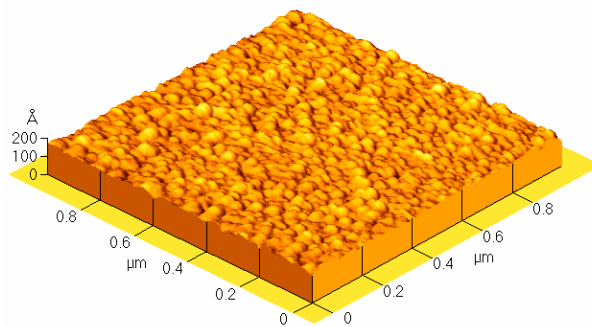
Line	Height	Distance	Angle
[A]	0: 55.3 Å	0: 0.530 μm	0: 0.6°

b)



Line	Height	Distance	Angle
[A]	0: 106 Å	0: 0.178 μm	0: 3.4°

c)



Line	Height	Distance	Angle
[A]	0: 39.8 Å	0: 0.233 μm	0: 1.0°

d)

**Joonis 25.** 600 °C juures kasvatatud HfO<sub>2</sub> kilede pinnatopograafia. kiled on kasvatatud HfCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O protsessis kasutades a) 50, b) 100, c)200 ja d) 15+90 (300/600 °C) sadestustsüklit. Kilede ruutkeskmine karedus oli a) 0,13 nm, b) 1,2 nm, c) 2,2 nm d) 0,9 nm ning kilede paksused vastavalt a) <1 nm, b) 1,2 nm, c) 8 nm ja d) 5 nm

Tabelist 2 selgub, et võrreldava paksuse korral saab 300 °C juures kasvatada ligikaudu 3 korda siledamaid kilesid kui 600 °C juures. Samuti on antud temperatuuril HfO<sub>2</sub> kile kasv oluliselt ühtlasem. Samas saab kõrgel temperatuuril kilede kasvukiirust ja materjali ühtlasemat paigutumist alusele oluliselt parandada, kui madalamal temperatuuril (nt. 300 °C juures ) sadestatakse ette teatav kiht HfO<sub>2</sub> kilet. Selliselt toimides saame esimese 100 kasvutsükli jaoks ligikaudu 5 korda suurema keskmise kasvukiiruse ja samuti efektiivsema ning ühtlasema pinna katmise kile materjaliga (joonis 25d). AFM tulemustest selgub, et puhverkihiga kilede korral saame ca 2 korda siledamad pinnad (tabel 2) võrreldes tavalises režiimis kasvatud kiledega.

On teada, et kilede ruutkeskmise karedus suureneb kile paksusega, seetõttu kasutame käesolevas töös kilede kareduse võrdlemiseks suhtelist karedust. Suhteline karedus saadakse kile ruutkeskmise kareduse jagamisel paksusega.

**Tabel 2.** HfO<sub>2</sub> kilede RMS karedus erinevatel kasvutemperatuuridel [40].

Kile	T <sub>K</sub> , °C	Tsüklite arv	Ruutkeskmise Karedus, nm	Suhteline karedus	Paksus, nm
HfO <sub>2</sub>	300	4	0,15	-	<1*
HfO <sub>2</sub>	300	7	0,18	-	<1*
HfO <sub>2</sub>	300	15	0,20	-	1,5*
HfO <sub>2</sub>	300	50	0,52	0,1	5
HfO <sub>2</sub>	600	50	0,13	-	<1*
HfO <sub>2</sub>	600	100	1,2	1,0	1,2
HfO <sub>2</sub>	600	150	1,6	0,9	1,8
HfO <sub>2</sub>	600	200	2,2	0,28	8
HfO <sub>2</sub>	300/600	100	0,9	0,17	5,4

\* hinnanguline paksus, õhemaid kilesid ei olnud võimalik täpselt mõõta.

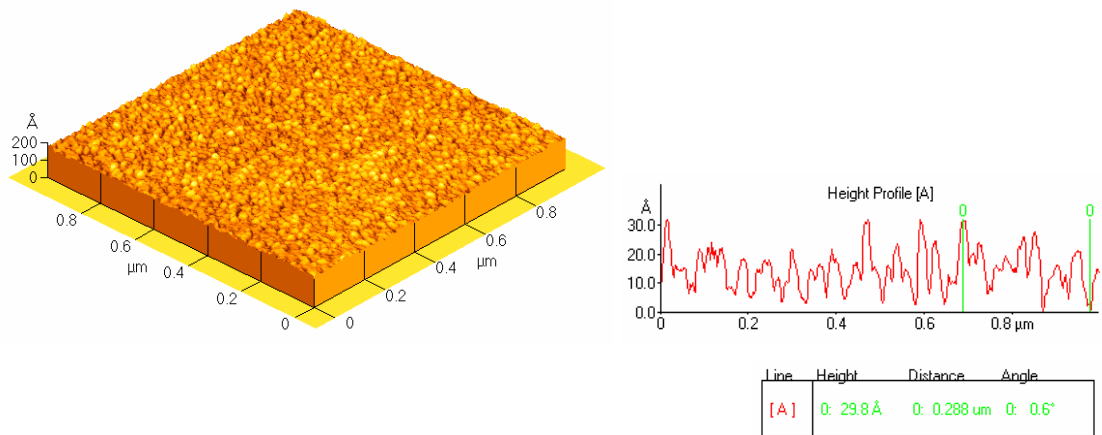
### 4.1.3 Lähteainete mõju kasvu algfaasile

HfO<sub>2</sub> kilede kasvuprotsessi algfaasi uurimisel kasutati lisaks erinevatele alusetemperatuuridele ka erinevaid lähteainete kombinatsioone. Selleks valiti lähteaineteks (lisaks HfCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O aurudele) ka HfI<sub>4</sub> ja H<sub>2</sub>O ning HfI<sub>4</sub> ja O<sub>2</sub>. Kasvutemperatuur oli nendes katsetes 600 °C. Kõrgema temperatuuri kasutamine oli

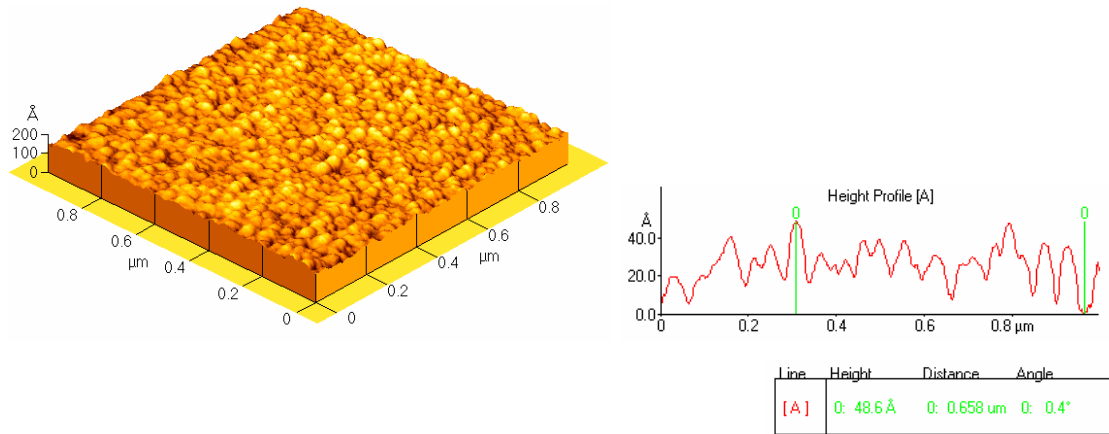


vajalik, sest madalamatel temperatuuridel olid vahetusreaktsioonid  $\text{HfI}_4\text{-O}_2$  protsessis väga aeglased. Sarnaselt  $\text{HfCl}_4\text{-H}_2\text{O}$  protsessile on uuringus kasutatud kiled sadestatud räni (100) alustele ja paksused ulatusid samuti 8 nanomeetrini. Mõlema jodiidil põhineva protsessi korral saavutatakse kasvu algfaasis oluliselt suurem kasvukiirus võrreldes  $\text{HfCl}_4\text{-H}_2\text{O}$  protsessiga. Kasvukiirused olid  $\text{HfI}_4\text{-H}_2\text{O}$  protsessis 0,06 nm/tsüklis ja  $\text{HfI}_4\text{-O}_2$  protsessis 0,08 nm/tsüklis (tabel 3). Mõneti üllatuslikult saadi suurim kasvukiirus, kui lähteaineteks olid  $\text{HfI}_4$  ja  $\text{O}_2$ . Kogu aluse pinnal oleva  $\text{HfI}_4$  oksüdeerimiseks vajalik oksüdeerija osarõhk pidi aga  $\text{HfI}_4\text{-O}_2$  protsessis olema tunduvalt kõrgem kui  $\text{HfI}_4\text{-H}_2\text{O}$  protsessis [21]. Aatomkihtsadestamisel jodiidist saadakse oluliselt siledamad ja ühtlasemad pinnad võrreldes kloriidprotsessiga, kuna kiled sisaldavad ilmselt amorfset faasi [40], mis täidab kristalliitide vahelised tühemikud.

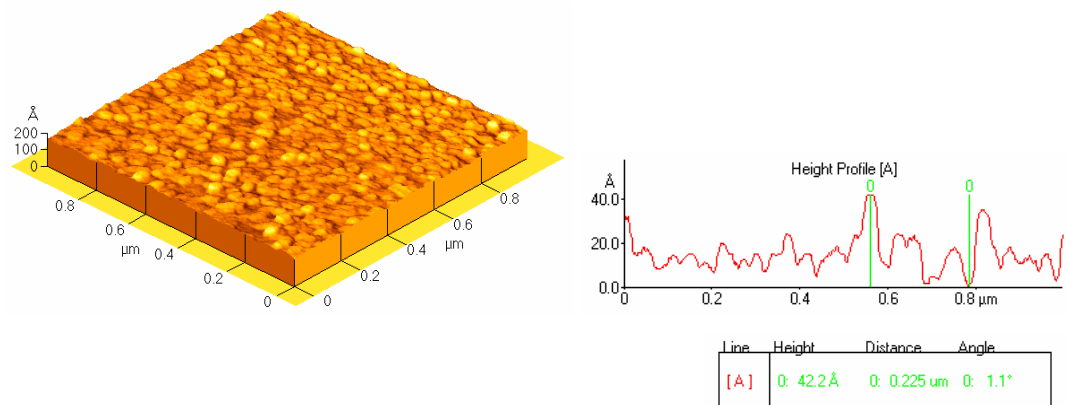
AFM tulemustest (joonis 26) selgus, et  $\text{HfI}_4\text{-H}_2\text{O}$  ja  $\text{HfI}_4\text{-O}_2$  protsessis kasvatatud kiledel ei esine suuri kristalliitide variatsioone ning  $\text{HfO}_2$  kile formeeritakse räni alusele oluliselt ühtlasemalt võrreldes kloriidil põhineva protsessiga. Aatomjõumikroskoobi mõõtmised kinnitavad fotoelektronspektritest (joonis 21) nähtut, et juba 30 tsükliga (joonis 26a) formeeritakse olulise paksusega  $\text{HfO}_2$  kile. Jooniselt 26a on näha kuidas pind on tihedalt ja homogeenselt kaetud kristalliitidega.



a)



b)



c)

**Joonis 26.** 600 °C juures kasvatatud HfO<sub>2</sub> kilede pinnatopograafia. Kiled oli kasvatatud protsessides, milles lähteaineteks olid a) ja b) HfI<sub>4</sub> ja O<sub>2</sub> ning c) HfI<sub>4</sub> ja H<sub>2</sub>O. Kilede kasvatamiseks kasutati a) 30, b) ja c) 100 sadestustsüklit. Kilede ruutkeskmise karedus oli a) 0,4 nm, b) 1 nm, c) 0,7 nm ning kilede paksused vastavalt a) ~2 nm, b) 8 nm, c) 6 nm.

Tabelist 3 selgub, et jodiidil põhinevate protsesside korral saab kasvatada ligikaudu 2.3 korda siledamaid HfO<sub>2</sub> kilesid ning samuti on kasvukiirus kasvu algfaasis tunduvalt suurem kui võrreldavates kloriididel põhinevates protsessides.

Siledaim kile (suhteline karedus 0,12) saavutatakse HfI<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O protsessis. Suurima karedusega ja seeläbi ka suurima eripindalaga kile saavutatakse protsessis HfCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O lähteainetest, suhteline karedus vastavalt 0,28.

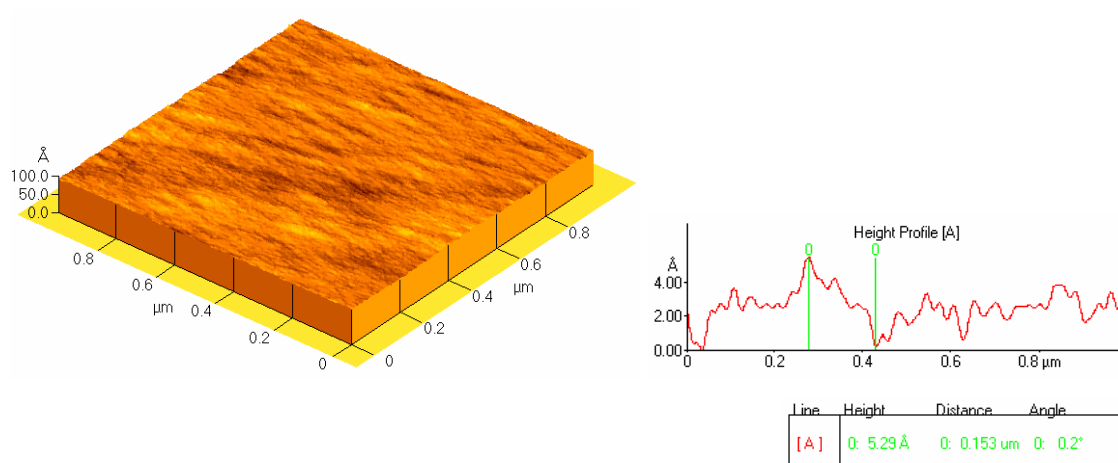
**Tabel 3.** HfO<sub>2</sub> kilede RMS karedus erinevatel kasvutemperatuuridel erinevate lähteainete varieerimisel.

Kile	Lähteained	T <sub>K</sub> , °C	Tsükli- arv	Ruutkeskmine karedus	Suhteline karedus, nm	Paksus, nm
HfO <sub>2</sub>	HfI <sub>4</sub> -O <sub>2</sub>	600	30	0,4	~0,2	~2
HfO <sub>2</sub>	HfI <sub>4</sub> -O <sub>2</sub>	600	75	0,8	~0,13	~6
HfO <sub>2</sub>	HfI <sub>4</sub> -O <sub>2</sub>	600	<b>100</b>	<b>1,0</b>	<b>0,13</b>	<b>8</b>
HfO <sub>2</sub>	HfI <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O	600	<b>100</b>	<b>0,7</b>	<b>0,12</b>	<b>6</b>
HfO <sub>2</sub>	HfCl <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O	600	<b>200</b>	<b>2,2</b>	<b>0,28</b>	<b>8</b>
HfO <sub>2</sub>	HfCl <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O	300/600	<b>100</b>	<b>0,9</b>	<b>0,18</b>	<b>5</b>

## 4.2 KASVUTEMPERATUURI JA KANDEGAASI VOOLU KIIRUSE MÕJU KILE OMADUSTELE

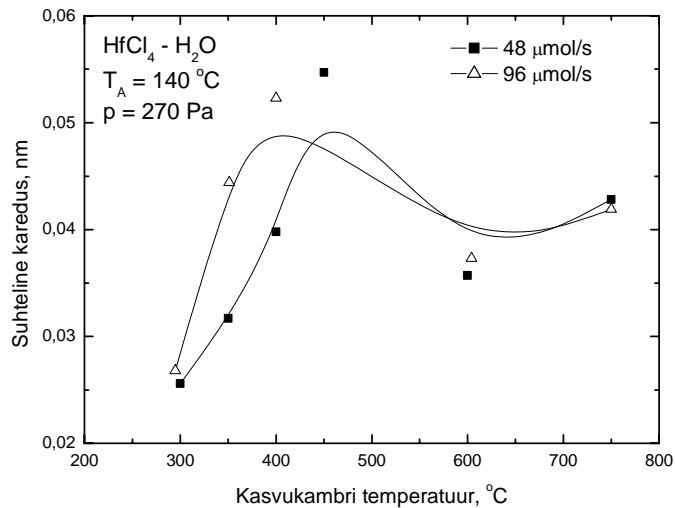
### 4.2.1 Pinnakareduse sõltuvus kasvutemperatuurist ja kandegaasi voolu kiirusest

Pinnakareduse sõltuvust kasvutemperatuurist ja kandegaasi voolu kiirusest uuriti kiledel, mis olid kasvatatud amorfsetele kvartsalustele ( $\text{SiO}_2$ ) ja mille paksused jäid vahemikku 130-160 nm. Kvartsaluse pinnakaredus (joonis 27) ilma suuremate pinnadefektideta oli  $\sim 0,16$  nm. AFM mõõtmistest selgus, et alus oluliselt ei mõjuta kile üldist karedust, sest moodustab ligikaudu 5% kile karedusest.



**Joonis 27.** Kvartsaluse pind ruutkeskmise karedusega  $\sim 0,16$  nm.

On näidatud, et üle 100 nm paksuste  $\text{HfO}_2$  ALD kilede ruutkeskmise karedus suureneb peaaegu võrdeliselt kile paksusega [41]. Seetõttu on kilede kareduse täpsemaks võrdlemiseks käesolevas töös kasutatud normeerimist ja karedust iseloomustatakse suhtelise karedusega (joonis 28).

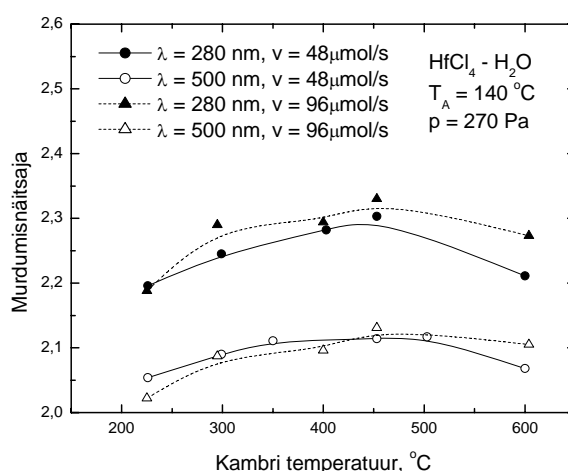


**Joonis 28.** HfO<sub>2</sub> kilede ruutkeskmise kareduse sõltuvus kasvukambri temperatuurist kandegaasi voogudel 48 ja 96 μmol/s. Kasvutemperatuuril 300 °C on voogudele 48 ja 96 μmol/s vastavad kandegaasi voolu lineaarkiirused reaktoris 2,4 ja 4,8 m/s. Pinnakareduse määramisel kasutati kilesid paksusega 130-160 nm, mis olid sadestatud HfCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O protsessis amorfsetele SiO<sub>2</sub> alustele.

Jooniselt 28 on näha, et kilede pinnakaredus temperatuuri tõstmisel alguses kasvab ning alates teatud temperatuurist hakkab uuesti langema. Pinnakareduse sõltuvus kasvutemperatuurist on tõenäoliselt põhjustatud kristallisatsiooniprotsessidest kiledes. Temperatuuril 300 °C kasvab kile alguses sileda amorfseena ning alles teatud paksusest alates hakkab kristalliseeruma. Kareduse suurenemist põhjustabki ilmselt kristallilise faasi kiirem kasv [38] võrreldes amorfse faasiga. 300 °C juures toimub selline üleminek kile paksustel 8-30 nm [20,40]. Seejuures kristalliidid on orienteeritud peamiselt (001) suunal [19,20]. 600 °C juures toimub kristallisatsioon juba vahetult aluse pinnal [38,40]. Jooniselt selgub, et suurema kandegaasi voolu kiiruse korral saavutatakse suurim karedus temperatuuril 400 °C. Väiksema voolu kiiruse puhul vastab suurimale karedusele temperatuur 450 °C. Temperatuuri vahemikus 400-600 °C on kareduse vähenemine peamiselt tingitud korrektselt välja arenenud tekstuurist ja kilede teatavast orienteeritusest (500-600 °C) [19]. Kuna kile kasvab juba selgelt kristallilisena, siis üleminekud erinevate faaside vahel puuduvad ning saame siledama pinna. Pinnakareduse teatav suurenemine toimub uuesti temperatuuri vahemikus 600-750 °C, mis on tõenäoliselt tingitud kristalliitide erinevast suurusest ja ebahürtlasmast jaotusest. Jooniselt selgub, et temperatuuridel 600-750 °C kandegaasi voolu kiiruse suurendamine pinnakaredusele enam mõju ei avalda.

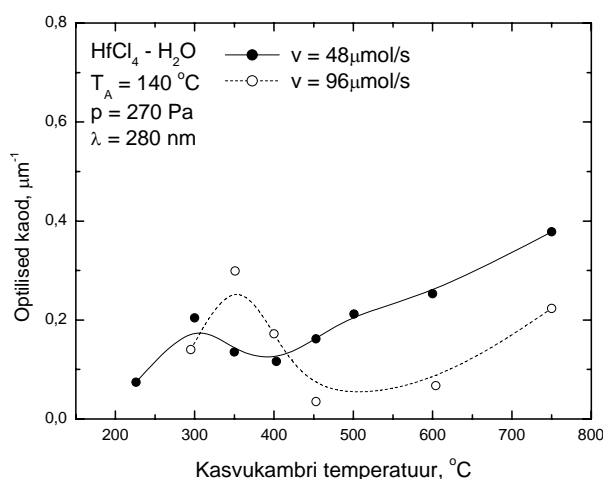
## 4.2.2 Optiliste omaduste sõltuvus kasvutemperatuurist ja kandegaasi voolu kiirusest

Optiliste omaduste (murdumisnäitaja ja optilised kaod) sõltuvust kasvutemperatuurist ja kandegaasi voolu kiirusest uuriti samadel objektidel, mida kasutati pinnakareduse mõõtmistes (vt ptk 3.1 lk 24). HfO<sub>2</sub> kilede murdumisnäitajate väärtused on mõõdetud lainepikkustel 280 ja 500 nm ning optilisi kadusid mõõdeti lainepikkusel 280 nm.



**Joonis 29.** HfO<sub>2</sub> kilede murdumisnäitaja sõltuvus kasvukambri temperatuurist. Murdumisnäitajate väärtused on mõõdetud lainepikkustel 280 nm ja 500 nm. Mõõtmisel on kasutatud 130-160 nm paksuseid amorfsetele SiO<sub>2</sub> alustele sadestatud kilesid.

Joonisel 29 on näha, et kandegaasi voolu kiiruse suurendamine murdumisnäitajale suurt mõju ei avalda. Jooniselt ilmneb, et voolukiiruse varieerimisest tingitud murdumisnäitajate muutused ei ületanud 3%. Oluliselt rohkem mõjub kasvutemperatuuri varieerimine. Kasvutemperatuuri mõju murdumisnäitajale on ilmselt seotud muutustega kile struktuuris. Madalaimal temperatuuril (225 °C) kasvatatud kiledes on domineerivamaks amorfne faas, seevastu kõrgematel temperatuuridel (350-600 °C) tekib kiledes kristalliline monokliinne faas [19,38]. Jooniselt on näha, et 300-500 °C kasvatatud kiledel on sarnane murdumisnäitaja ( $2,27 \pm 0,05$  lainepikkusel 280 nm ja  $2,10 \pm 0,05$  lainepikkusel 500 nm). Madalamatel temperatuuridel kasvatatud kiledes, milles on kristallilise faasi sisaldus väiksem on ka murdumisnäitaja väärtused mõnevõrra väiksemad. Väikseim murdumisnäitaja ( $2,19$  lainepikkusel 280 nm ja  $2,06$  lainepikkusel 500 nm) mõõrdeti temperatuuril 225 °C kasvatatud kiledes.



**Joonis 30.** HfO<sub>2</sub> kilede optiliste kadude  $\alpha$  sõltuvus kasvukambri temperatuurist. Mõõdeti kilesid paksusega 130-160 nm ning optilised kaod määrati lainepikkusel 280 nm. Kiled on sadestatud amorfsetele SiO<sub>2</sub> alustele.

Joonisel 30 on näha kilede optiliste kadude sõltuvus kasvutemperatuurist vahemikus 225-750 °C. Analoogiliselt karedusele suurenevad optilised kaod madalamatel kasvutemperatuuridel (225-350 °C) temperatuuri tõusuga. Kasvutemperatuuri edasisel tõusul optilised kaod algul vähenevad, kuid kõrgematel temperatuuridel kasvavad jälle. Sõltuvalt kasutatud kandegaasi voolu kiirusest omavad optilised kaod lokaalset maksimumi temperatuuridel 300-350°C. Samas karedusel olid vastavad maksimumid 400-450°C juures.

Kuna temperatuuride vahemikus 300-750 °C sadestatud HfO<sub>2</sub> kiled sisaldavad peamiselt kristallilist monokliinset faasi [19,38], siis muutuse optilistes kadudes võib põhjustada kristalliitide erinev suurus ja orienteeritus ning nendest sõltuv pakketihedus. Optiliste kadude suurenemine kasvukambri temperatuuridel 600-750 °C on osaliselt tingitud ka kile pinna kareduse suurenemisest (joonis 28).

Jooniselt 30 selgub, et kandegaasi voolu kiiruse suurendamine vähendab kilede neeldumiskoeffitsienti ligikaudu 4 korda temperatuuridel 450-600 °C ning ligikaudu 1,7 korda temperatuuril 750 °C. Seega suuremal kandegaasi voolu kiirusel saab temperatuuridel 450-750 °C kasvatada tunduvalt väiksemate optiliste kadudega kilesid.

## 5. KOKKUVÕTE

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida aatomkihtsadestamise meetodil valmistatud  $\text{HfO}_2$  kilede kasvu algfaasi ja optilisi omadusi sõltuvana kasvatusparameetritest, eelkõige kasvutemperatuurist, lähteainetest ja kandegaasi voolu kiirusest. Kasvuprotsessi algfaasi uurimisel kasutati skaneeriva fotoelektronmikroskoopia ja aatomjõumikroskoopia meetodeid. Optiliste omaduste uurimisel kasutati läbipaistvusspektreid, mille kaudu arvutati kilede paksused, murdumisnäitajad, neeldumiskoefitsiendid ja paksused.

Saadud tulemused näitavad, et kasvutemperatuuri ja lähteainete varieerimine mõjutab oluliselt  $\text{HfO}_2$  kilede kasvukiirust ning homogeensust. Uurimusest selgus, et  $\text{HfCl}_4\text{-H}_2\text{O}$  protsessides on kasvu algfaas temperatuuril  $600\text{ }^\circ\text{C}$  oluliselt pidurdunud, samas  $300\text{ }^\circ\text{C}$  juures algab kile kasv juba esimeste sadestustsüklitega. Jodiidil põhinevates protsessides temperatuuril  $600\text{ }^\circ\text{C}$  algab kile kasv samuti esimeste tsüklitega ning saadakse ligikaudu 2 korda siledamad kiled võrreldes kloriidil baseeruvates protsessides samal temperatuuril kasvatatutega. Kandegaasi voolu kiiruse suurendamine tõstis pinnakaredust ligikaudu 2 korda kasvutemperatuuride vahemikus  $300\text{-}450\text{ }^\circ\text{C}$ . Temperatuuridel  $600\text{-}750\text{ }^\circ\text{C}$  kandegaasi voolu kiirus enam karedusele suurt mõju ei avalda.

Suurimad murdumisnäitajate väärtused saavutati kasvutemperatuuride vahemikus  $300\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$ . Kandegaasi voolu kiiruse suurendamine  $\text{HfO}_2$  kilede murdumisnäitajale märkimisväärset mõju ei avaldanud. Kandegaasi voolu kiiruse tõstmine vähendab kõrgematel temperatuuridel ( $>450\text{ }^\circ\text{C}$ ) kasvatatud  $\text{HfO}_2$  kilede optilisi kadusid kuni 5 korda. Seega kandegaasi voolu kiiruse suurendamine võimaldab saada valgust nõrgemini neelavaid ja/või hajutavaid kilesid.

Lõpetuseks tänan Aleks Aidlat uuritud kilede kasvatamise eest, Arvo Kikast abi eest fotoelektronspektrite piikide analüüsimisel ning Jaan Aarikut ja Väino Sammelselga juhendamise eest.



# ATOMIC LAYER DEPOSITION STUDY OF HfO<sub>2</sub> THIN FILMS

**Raul Rammula**

## SUMMARY

The purpose of current research was to study the effect of process parameters: growth temperature, precursor choice and flow rate of the carrier gas on the atomic layer deposition of HfO<sub>2</sub> thin films. The films were characterized using scanning photoelectron microscopy, atomic force microscopy and spectrometry measurement results. Optical parameters were calculated from transmission spectrum to determine the refractive index, extinction coefficient and film thickness.

The study shows that the growth rate and homogeneity of HfO<sub>2</sub> thin films significantly depended on the deposition temperature and precursors used in ALD processes. Non-uniform initial growth was obtained in the HfCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O process at the growth temperature of 600 °C while at 300 °C the growth was relatively uniform. In the iodide-based processes uniform growth with acceptable rate was obtained from very first deposition cycles. The films grown in the iodide-based processes were 2 times smoother and more homogeneous than the films grown in chloride-based processes. Increase of the carrier gas flow rate caused higher surface roughness in the temperature range of 300-450 °C. At higher temperatures (600-750 °C) carrier gas flow rate did not influence the surface roughness.

The increase of carrier gas flow rate did not influence considerably the refractive indices of HfO<sub>2</sub> films. Highest refractive indices were achieved in growth temperature range 300-500 °C. Variations of the carrier gas flow rate influenced the absorption coefficient of HfO<sub>2</sub> films grown at higher temperatures (>450 °C). Increasing the carrier gas flow rate, allows growing thin films with lower light absorption and/or scattering.

The author would like to thank Aleks Aidla for growing the films studied in this work, Arvo Kikas for aid in fitting the photoelectron spectra and Jaan Aarik and Väino Sammelseg for supervising the work.

## KASUTATUD KIRJANDUS

1. J. Wang, H.P. Li, R. Stevens, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 5397.
2. H. Ibégazéne, S. Alperine, C. Diot, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 938
3. A.J. Waldorf, J.A. Dobrowolski, B.T. Sullivan, L.M. Plante, *Appl. Opt.* 32 (1993) 5583
4. R. Rammula, *ZrO<sub>2</sub> ja HfO<sub>2</sub> õhukeste kilede aatomkihtkasvu ning optiliste omaduste uurimine*, Bakalaureusetöö, Tartu, 2002.
5. M. Balog, M. Schieber, M. Michman, S. Patai, *Thin Solid Films* 41 (1977) 247.
6. V.V. Afanas'ev, A. Stesmans, F. Chen, X. Shi, S.A. Campbell, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1053.
7. H. Kato, T. Nango, T. Miyagawa, T. Katagiri, K.S. Seol, Y. Ohki, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 1106.
8. M. Alvisi, M. Di Giulio, S.G. Marrone, M.R. Perrone, M.L. Protopapa, A. Valentini, L. Vasanelli, *Thin Solid Films* 358 (2000) 250.
9. S. Capone, G. Leo, R. Rella, P. Siciliano, L. Vasanelli, M. Alvisi, L. Mirengi, A. Rizzo, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (1998) 3564.
10. B.H. Lee, L. Kang, R. Nieh, W.J. Qi, J.C. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 1926.
11. E. Ruh, H.J. Garrett, R.F. Domagala, N.M. Tallan, *J. Am. Ceram. Soc.* 4 (1968) 27.
12. A.G. Boganov, V.S. Rudenko, L.P. Makarov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 160 (1965) 1065.
13. J.M. Léger, J. Haines, B. Blanzat, *J. Mater. Sci. Lett.* 13 (1994) 1688
14. J.M. Léger, A. Atouf, P.E Tomaszewski, A.S. Pereira, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 93
15. K. Forsgren, A. Ha°rsta, J. Aarik, A. Aidla, J. Westlinder, J. Olsson, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) F139.
16. O. Sneh, R.B. Clark-Phelps, A.R. Londergan, J. Winkler, T.E. Seidel, *Thin Solid Films* 402 (2002) 248.
17. T Suntola, Cost-effective processing by atomic layer epitaxy. *Thin Solid Films.* 225, 1993, 96-98.
18. M. Ritala, M. Leskelä, Atomic layer deposition. In: *Handbook of Thin Film Materials*, Ed. H. Singh Nalwa, Academic Press 2002, Vol. 1, pp. 103-158

19. J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, V. Sammelselg, T. Uustare, Texture development in nanocrystalline hafnium dioxide thin films grown by atomic layer deposition. *J. Cryst. Growth*, 200, 2000, 105-113.
20. J. Aarik, A. Aidla, A.-A. Kiisler, T. Uustare, V. Sammelselg, Influence of substrate temperature on atomic layer growth and properties of HfO<sub>2</sub> thin films. *Thin Solid Films*, 340, 1999, 110-116.
21. J. Sundqvist, A. Härsta, J. Aarik, K. Kukli, A. Aidla, Atomic Layer deposition of polycrystalline HfO<sub>2</sub> films by the HfI<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> precursors combination. *Thin Solid Films*, 427, 2003, 147-151.
22. M. Ritala, M. Leskelä, Atomic layer deposition. In: *Handbook of Thin Film Materials*, Ed. H. Singh Nalwa, Academic Press 2002, Vol. 1, pp. 103-158
23. S. Haukka, E.-L. Lakomaa, T. Suntola, Adsorption controlled preparation of heterogeneous catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysts*, 120, 1999, 715-750.
24. J. Aarik, A. Aidla, V. Sammelselg, T. Uustare, M. Ritala, M. Leskelä, Characterization of titanium dioxide atomic layer growth from titanium ethoxide and water, *Thin Solid Films*, 370, 2000, 163-172.
25. J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, T. Uustare, Atomic layer deposition of titanium dioxide from TiCl<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O: investigation of growth mechanism. *Applied Surface Science*, 172, 2001, 148-158.
26. Wiesendanger R., *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Great Britain, Cambridge University Press, 1994, 204-230.
27. Howland R., Benatar L., *A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy*, 5-25.
28. Park Scientific Instruments, *Users Guide to AutoProbe CP*, 1997.
29. H. Hertz, *Ann. Phys.*, **31**, 983 (1887).
30. A. Einstein, *Ann. Phys.* **17**, 132 (1905).
31. U. Johansson, *Vacuum Ultraviolet Scanning Photoelectron Microscopy*, 1997
32. <http://www.lasurface.com/> (15.05.2005)
33. M.P. Seah and W.A. Dench, *Surface and Interface Analysis* **1**, 2 (1979).
34. <http://www.nanosensors.com/> (21.04.2005)
35. R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *J. Phys, E: Sci. Instrum.*, 16, 1983, 1215-1222.
36. R. Swanepoel, Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon. *J. Phys, E: Sci. Instrum.*, 17, 1984, 896-903.

37. <http://maxsun5.maxlab.lu.se/beamlines/bl31/> (21.04.2005)
38. K. Kukli, J. Aarik, T. Uustare, J. Lu, M. Ritala, A. Aidla, L. Pung, A. Härsta, M. Leskelä, A. Kikas, V. Sammelselg, Engineering structure and properties on hafnium oxide films by atomic layer deposition temperature. *Thin Solid Films*, 479, 2005, 1-11.
39. S. Haukka, E.-L. Lakomaa, A. Root, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 5085.
40. J. Aarik, A. Aidla, A. Kikas, T. Käämbre, R. Rammula, P. Ritslaid, T. Uustare, V. Sammelselg, Effects of precursors on nucleation in atomic layer deposition on HfO<sub>2</sub>, *Applied Surface Science*, 230, 2004, 292-300.
41. M. Ritala, M. Leskelä, *Thin Solid Film*, 250 (1994) 72-80.

## LISAD

Autori osalusel publitseeritud tööd:

1. J. Aarik, A. Aidla, A. Kikas, T. Käämbre, R. Rammula, P. Ritslaid, T. Uustare and V. Sammelselg. Effects of precursors on nucleation in atomic layer deposition of HfO<sub>2</sub>. *Applied Surface Science* 230 (2004) 292–300.
2. V. Sammelselg, J. Aarik, A. Kikas, R. Rammula, T. Käämbre, K. Kooser, A. Zakharov, I. Martinson. Study of growth of ultrathin hafnia films. *In: MAX-lab Activity Report 2003*. J. N. Andersen, U. Johansson, R. Nyholm and H. Ullman, Eds. National Laboratory, Lund, Sweden. 2004. 84-85.
3. R. Rammula, J. Aarik, A. Kikas, T. Käämbre, V. Sammelselg. AFM and XPS studies of ultrathin HfO<sub>2</sub> films prepared by ALD. *In: Proc. 5th Nordic-Baltic Scanning Probe Microscopy Workshop, 16-19 June, 2004, Trondheim, Norway*. Th. Tybell, A. Borg, eds. Visual Knowledge AS: Trondheim, 2004. PP.93-95.
4. R. Rammula, J. Aarik, A. Kikas, R. Rammula, T. Käämbre, V. Sammelselg. Nucleation of HfO<sub>2</sub> films deposited by chloride and iodide ALD process. *In: Abstract Book of international conference “ALD 2004”, Aug. 16-18, Porthania, Helsinki, Finland. Yliopistopaino: 2004. P.30.*
5. V. Sammelselg, J. Aarik, A. Kikas, R. Rammula, T. Käämbre, K. Kooser, J. Lu, K. Kukli. XPS investigation of ultrathin ALD films and interface layers. *In: Abstract Book of international conference “ALD 2004”, Aug. 16-18, Porthania, Helsinki, Finland. Yliopistopaino: 2004. P.32.*