

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Füüsika instituut

Helina Seemen

**MAGNETILISTE METALLOKSIIDKILEDE JA  
NENDE KORRUSSTRUKTUURIDE  
MIKROSKOOPIA JA STRUKTUURANALÜÜS**

Magistritöö (30 EAP)

Juhendajad: Dr. Aile Tamm

Dr. Kaupo Kukli

Kaitsmisele lubatud .....

Juhendajad .....

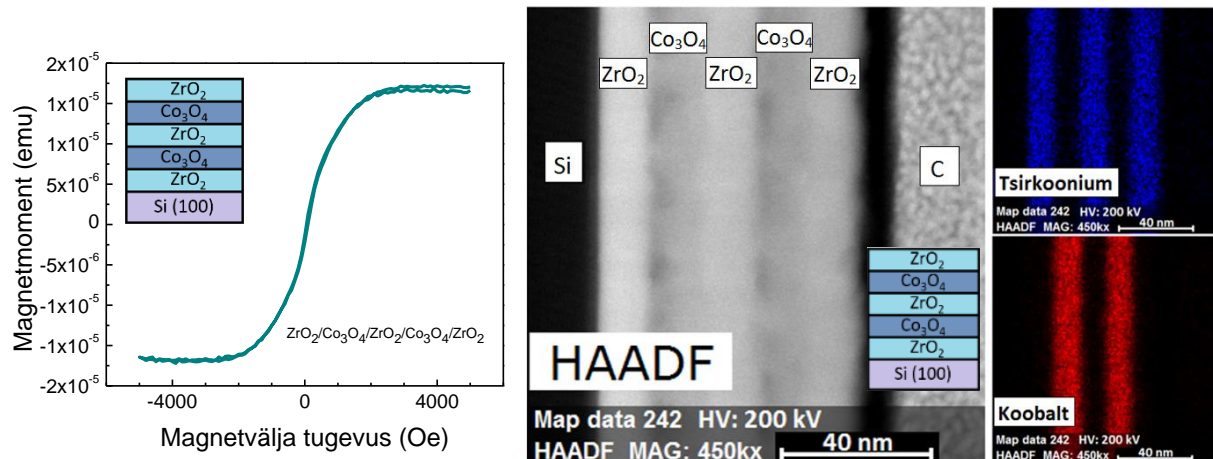
.....

*Allkiri, kuupäev*

Tartu 2017

## Magnetiliste metalloksiidkilede ja nende korrusstruktuuride mikroskoopia ja struktuuranalüüs

Kaasaegses mikro- ja nanoelektronikas püsib vajadus magnetoelektriliste seadiste järele, kus komponendid polariseeruksid välise elektri- või magnetvälja toimetel nii elektriliselt kui ka magnetiliselt. Seejuures on rakenduslikel põhjustel oluline, et materjal oleks võimeline säilitama oma magnetoelektrilisi omadusi ka toatemperatuuril ja et sellist materjali oleks võimalik korratavalt valmistada, mistõttu on järjest enam keskendutud selliste materjalide „kunstlikule“ valmistamisele laboratooriumites. Käesolevas töös konstrueeriti aatomkihtsadestamise meetodit kasutades 300°C juures viiekihilised korrusstruktuurid, mis koosnesid vaheldumisi potentsiaalselt eeldatavalt kasulike elektriliste omadustega  $ZrO_2$  kihtidest ja potentsiaalselt kasulike magnetiliste omadustega  $Co_3O_4$  kilekihtidest. Kontrolliti elemendilist ja faasilist koostist, paksusi, pinna morfoloogiat ja magnetilisi omadusi. Transmissioonelektronmikroskoobi abil sooritatavate analüüside jaoks prepareeriti objektid skaneerivas elektronmikroskoobis fokuseeritud ioonkiire meetodi abil sobivale kujule lamellide valmistamise teel, mille käigus valmis ka lamellide prepareerimise kasutusjuhend. Magnetilisi omadusi uuriti vibreeriva prooviga magnetomeetri abil 300 K (26,85°C) keskkonnas. Suuremat magnetumust võrreldes  $ZrO_2:Co_3O_4$  segukiledega näitas korrusstruktuur, mis koosnes vaheldumisi kolmest  $ZrO_2$  kihist ja kahest  $Co_3O_4$  kihist (Joonis).



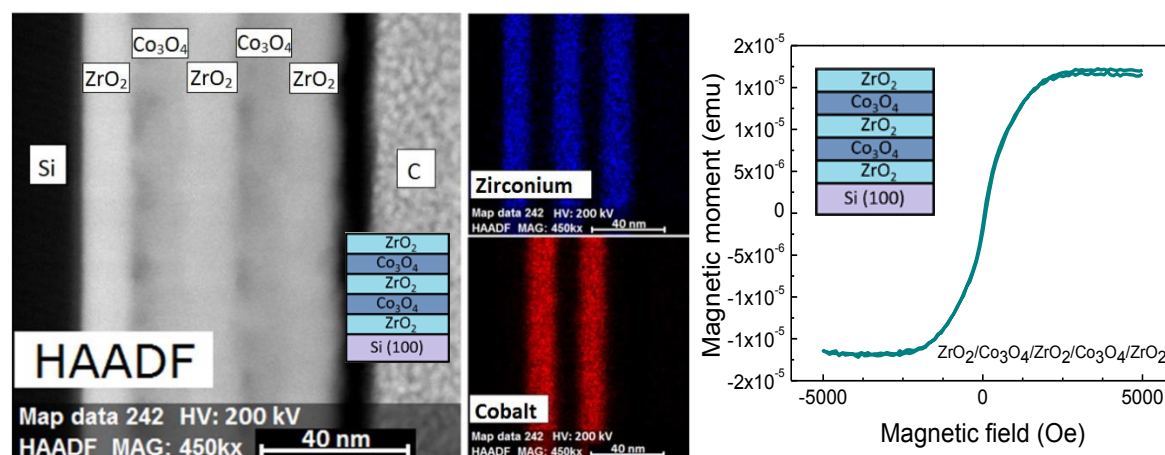
**Joonis.** Korrusstruktuuri magnetmomendi sõltuvus väljatugevusest (vasakul) ja transmissioonelektronmikroskoobis sooritatud koostisjärge kaardistamise tulemused (paremal).

Märksõnad: tsirkooniumdioksiid, koobaltoksiid, aatomkihtsadestamine, skaneeriv elektronmikroskoopia, läbivkiirguse elektronmikroskoopia, lamellide valmistamine

CERCS kood: T150 Materjalitehnoloogia

## Microscopy and structural analysis of magnetic metal oxide thin films and their multilayers

In contemporary micro- and nanoelectronics there remains the demand for magnetoelectric devices, where components would polarize electrically or magnetically by the influence of an external magnetic or electric field. From practical point of view it is important that the material would be able to maintain its magnetoelectric properties at room temperature and that it would be possible to reproducibly fabricate this material. This is why the laboratories focus more on the fabrication and study of „artificial“ materials. In this study, five-layer structures consisting, alternately, of  $\text{ZrO}_2$  layers that might potentially have advanced electrical properties and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  layers that might hold magnetic properties, were constructed using atomic layer deposition method at  $300^\circ\text{C}$ . Analysis involving elemental composition, phase, thickness, surface morphology and magnetization were carried out. For transmission electron microscopy studies objects were prepared by creating lamellae using scanning electron microscopy and focused ion beam method. During this process a lamellae preparation manual was also created. Magnetic properties were examined in 300 K ( $26,85^\circ\text{C}$ ) environment using vibrating sample magnetometer. The multilayer object that alternately consisted of three  $\text{ZrO}_2$  and two  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thin film layers (Figure, left panel) showed the highest magnetization and ferro- or ferrimagnetic like behavior (Figure, right panel) compared to mixtures of  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



**Figure.** Cross-sectional Energy-Dispersive Spectroscopy composition profiling (left) and magnetic moment vs. external magnetic field (M-H) curve (right) of the multilayer object.

Keywords: zirconium dioxide, cobalt oxide, atomic layer deposition, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, lamellae creation

CERCS code: T150 Material Technology

# Sisukord

Kasutatud lühendid.....	6
1. Sissejuhatus .....	7
1.1 Teematika olulisus .....	7
1.2 Töö eesmärk .....	10
1.3 Autori osa töös ja töö ülesehituse tutvustus.....	10
2. Ülevaade kasutatud meetoditest .....	12
2.1 Aatomkihtsadestamise meetod kilede sadestamiseks .....	12
2.2 Karakteriseerimismeetodid .....	13
2.2.1 Röntgenfluoretsentspektroskoopia.....	13
2.2.2 Röntgendifraktsioonanalüüs.....	14
2.2.3 Skaneeriv elektronmikroskoop ja energiadispersiivne spektroskoopia .....	14
2.2.4 Fokuseeritud ionkiir .....	16
2.2.5 Läbivkiirguse elektronmikroskoop .....	19
2.2.6 Vibreeriva prooviga magnetomeeter.....	20
3. Eksperimendi metoodika.....	23
3.1 Aatomkihtsadestamine.....	23
3.2 Kilede karakteriseerimine .....	25
3.2.1 Röntgenfluoretsentspektroskoopia.....	25
3.2.2 Röntgendifraktsioonanalüüs.....	25
3.2.3 Skaneeriv elektronmikroskoop .....	25
3.2.4 Läbivkiirguse elektronmikroskoop .....	26
3.2.5 Magnetmõõtmised vibreeriva prooviga magnetomeetriga .....	27
4. Tulemused ja analüüs .....	29
4.1 Kile koostise, paksuse ja kasvukiiruste hinnangud .....	29
4.2 Pinna morfoloogia .....	31
4.3 Röntgenstruktuuranalüüs .....	34

4.4 Korrusstruktuuride läbilõikeline analüüs.....	35
4.4.1 Korrusstruktuuride läbilõikeline koostis.....	35
4.4.2 Kihtide paksusehinnang .....	38
4.4.3 HR-TEM kujutiste analüüs .....	39
4.5 Magnetomeetria .....	41
5. Kokkuvõte .....	45
6. Microscopy and structural analysis of magnetic metal oxide thin films and their multilayers .....	46
7. Tänuavaldused.....	47
Kasutatud kirjandus .....	48
Lisad .....	53
Lisa 1. TEM lamellide prepareerimise juhend SEM-FIB seadmes .....	53
L1.1 Aluse vahetus.....	53
L1.2 Mikroskoobi ja laua justeerimine .....	57
L1.3 Objektist lamelli lõikamine .....	58
L1.4 Lamelli asetamine TEM alusele ja õhendamine.....	66
Lisa 2. Ränialuste puhastamine .....	73
Lisa 3. Kirkendalli efekt .....	74

## **Kasutatud lühendid**

ALD – *Atomic Layer Deposition* – aatomkihtsadestamine

EDX/EDS – *Energy-Dispersive (X-Ray) Spectroscopy* – energiadispersiivne spektroskoopia

FIB – *Focused Ion Beam* – fokuseeritud ioonkiir

GIXRD – *Grazing Incidence X-Ray Diffraction Analysis* – libiseva röntgenkiirega röntgendifraktsioonanalüüs

HR-TEM – *High-Resolution Transmission Electron Microscope* – kõrglahutusega transmissioonelektronmikroskoop

KBFI - Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut

MRAM – *Magnetic Random Access Memory* – magnetiline muutmälu

PDF – *Powder Diffraction File* – pulberdifraktsioon andmebaas

QD PPMS – *Quantum Design Physical Property Measurement System* – Quantum Design füüsikaliste omaduste mõõtmise seade

SEM – *Scanning Electron Microscope* – skaneeriv elektronmikroskoop

TÜ FI – Tartu ülikooli füüsika instituut

VSM – *Vibrating Sample Magnetometer* – vibreeriva prooviga magnetomeeter

XRF – *X-Ray Fluorescence Spectroscopy* – röntgenfluorestsents spektroskoopia

XRR – *X-Ray Reflectometry* – röntgenpeegeldus

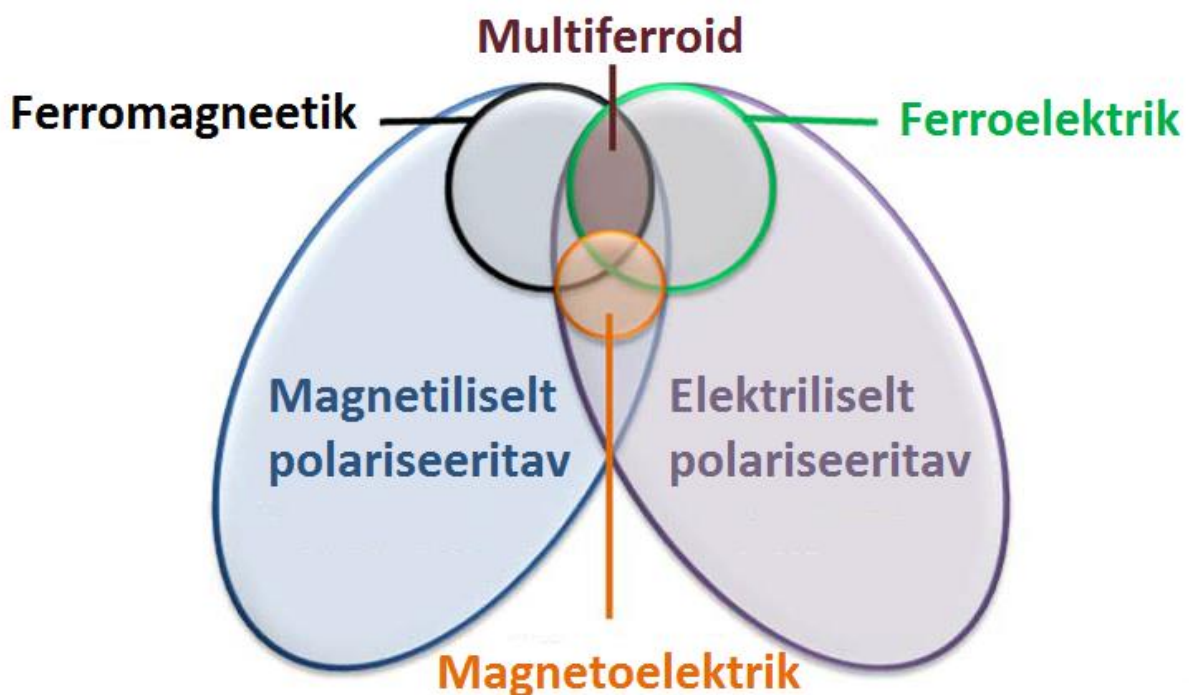
# 1. Sissejuhatus

## 1.1 Teematika olulisus

Kaasaegses mikro- ja nanoelektronikas on aktuaalne ja arenev magnetismi ning elektroonikat ühendav tehnoloogiasuund, kus kasutatakse lisaks elektronide laengutele ära ka elektronide spinni ja sellega seonduvat magnetmomenti [1, 2, 3]. Tahkes olekus süsteemide spinnide vabadusastmete aktiivne kontrollimine ja manipuleerimine tekitab omakorda rohkelt uusi efekte nagu näiteks spinn-polarisatsiooni [2], eelmisest tingitud spinn-polariseeritud voolu [2], magnetotakistuslikke efekte [1] ja Seebecki efekti [4], mis omakorda võimaldavad luua uusi rakendusi [1, 2, 3]. Esimesed rakenduslikud saavutused olid näiteks 1993. aastal autotööstuses rakendust leidnud magnetilised sensorid [3] ja 1997. aastal tootmisesse suunatud kõvaketaste lugemispääd [3], millest viimasele järgnes kiire ja märkimisväärne kõvaketastele salvestatava infomahu tiheduse kasv [1, 3, 4]. Kaasaegsematest saavutustest on mainimisväärne magnetilised muutmälud (*Magnetic Random Access Memory*, akronüümiga MRAM) ja magnetilised lülitid (*magnetic switches*) [3, 4]. Esimesed MRAM-d lasti turule 2006. aastal ning arvatakse, et uuemate generatsioonide MRAM-idel on arvutitehnoloogiale võrreldes esimestega märgatavalt suurem mõju [3, 4]. Magnetiliste lülitite puhul saab manipuleerida ferromagnetilise keha magnetmomenti ilma sellele magnetvälja peale rakendamata, selleks piisab näiteks polariseeritud spinnidega voolu spinni impulsimomendi üleandmisest [3, 4, 5]. On demonstreeritud magnetmomentide ümberlülitumist nii polariseeritud spinnidega voolu, elektrivälja kui ka footonite välja mõjul [4]. Selle fenomeni tehnoloogiline mõju rakendub lähitulevikus muuhulgas eespool mainitud uue generatsiooni MRAM-ides ja samuti telekommunikatsiooni valdkonda jäävates rakendustes [3, 4, 6]. Selles valdkonnas aset leidvad arengud on jätkuvalt tugevalt sõltuvuses uudsete materjalide ja materjalisüsteemide avastamisest ja uurimisest. [4].

Eelnevaga on tihedalt seotud multiferroidsed ja magnetoelektrilised materjalid, millede uurimissuund on samuti suurel määral aktiveerunud [7, 8]. Multiferroism kirjeldab materjale, milles esineb üheaegselt kas kaks või kolm ferroidset korrastatust, milledeks on ferroelektrilisus, ferromagnetism ja ferroelastsus [8, 9]. Ferroelektrilisuse korral leiab aset spontaanne elektriliste dipoolmomentide korrastatus, ferromagneetikute korral spontaanne magnetmomentide korrastatus ja fotoelastsuse korral spontaanne mehaaniline pinge [9]. Seda ühisosa kuhu ferroidsed materjalid peavad kuuluma, et neid saaks klassifitseerida multiferroidideks on skemaatiliselt kujutatud Joonisel 1 [8, 10]. Skeemilt selgub, et ainult väike

alagrupp kõigist magnetiliselt ja elektriliselt polariseeruvatest materjalidest kvalifitseeruvad ferromagneetikuteks või ferroelektrikuteks ning veel väiksem osa neist ilmutavad samaaegselt mõlemale iseloomulikke omadusi [8, 10]. Selliste materjalide puhul eksisteerib võimalus, et elektriväli mitte ainult ei orienteerii elektrilist polarisatsiooni ümber vaid kontrollib ka magnetilist polarisatsiooni ja samamoodi võib magnetväli muuta elektrilist polarisatsiooni [8]. Sellise funktsionaalsuse olemasolu pakub lisakasutusvõimalusi ja selliseid materjalidele nimetatakse ka magnetoelektrikuteks [8].  $\text{CrO}_3$  oli esimene materjal, milles tuvastati magnetoelektrilise efekti olemasolu [8]. Magnetoelektrikud on eraldiseisev nähtus, mis võib tekkida igas materjalis kus esineb magnetilist ja elektrilist polariseeritavust, sõltumata sellest kas tegu on multiferroidiga või mitte [8, 10]. Definitsiooni järgi peab magetoelektriline multiferroid olema samaaegselt nii ferromagneetik kui ka ferroelektrik [8, 10], kuid seda mõistet plaanitakse laiendada nii, et multiferroidideks kvalifitseeruksid ka materjalid, milles esineb antiferroelektrilisi ja antiferromagnetilisi omadusi [8].



**Joonis 1.** Seos multiferroidsete ja magnetoelektriliste materjalide vahel. Ferromagneetikud moodustavad magnetiliselt polariseeritavate materjalide alarühma ja ferroelektrikud moodustavad elektriliselt polariseeritavate materjalide alarühma. Nende ühine kattuv osa tähistab multiferroidseid materjale. Magnetoelektriline käitumine on eraldiseisev fenomen, mis võib esineda materjalides, mis on nii magnetiliselt kui ka elektriliselt polariseeritavad [8, 10].



Selliste (ferroelektriliste, ferromagnetiliste või multiferroidsete) materjalide puhul, mida plaanitakse rakendada mikro- ja nanoelektronika komponentides, on oluline, et materjali ferroidsed või magnetoelektrilised omadused säiliks ka toatemperatuuril ning materjali mikro- ja nanoskaalas mõõtmete korral.

Osalt on multiferroidsete materjalide vastu esile kerkinud huvi ajendatud õhukeste kilede sadestustehnoloogia vallas toimunud arengute tõttu, mis võimaldavad toota mittetasakaalulise faaside ja kõrge kvaliteediga materjale kontrollitud tingimustes ja suuremas lateraalses ulatuses kui seda võimaldaksid monokristallilised proovid [8, 11]. Multiferroidseid kilesid ja nanostruktuure on konstrueeritud kasutades mitmeid erinevaid sadestusmeetodeid, muuhulgas näiteks molekulaarkiirepitaksia [11], vurr-katmise [12] ja sool-geel meetodit [13]. Praeguseks on ferroelektrilistest materjalidest reaalsesse tehnoloogiasse teisaldatud ainult oksiidi kujul esinenud ferroelektrilisi materjale, milleks on olnud näiteks heksagonaalsed manganiidid ( $\text{YMnO}_3$ ) ja vismuti ning plii baasil perovskiidid ( $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ) [8]. Olenemata paljude teadlaste ühisest jõupingutusest on endiselt keeruline väljakutse selliste multiferroidsete materjalide leidmine, mis oleksid samaaegselt ferromagnetilised ja ferroelektrilised ka toatemperatuuril [8].

Käesolevas töös sadestati räni Si(100) alustele aatomkihtsadestamise (ALD) meetodit kasutades  $\text{ZrO}_2$ -st ja  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -st koosnevad viiekihilised korrusstruktuurid (Tabel I), mida seejärel karakteriseeriti. Sobiva korrusstruktuuri koostisosade valimisel lähtuti  $\text{ZrO}_2$  potentsiaalselt ferroelektrilistest ja  $\text{Co}_3\text{O}_4$  potentsiaalselt ferromagnetilistest omadustest, mis võivad ühises korrusstruktuuris tekitada korrastust ja sellega seoses elektrilist jääkpolarisatsiooni ja jääkmagneetumust. Kristallisatsiooni hindamiseks kasutati libiseva röntgenkiirega röntgendifraktsioonanalüüsi (GIXRD) ja kiledele pinna morfoloogia uurimiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM), mille külge installeeritud energiadispersiivse spektroskoobiga (EDX) sooritati ka esmane koostise analüüs. Hiljem kasutati röntgenfluorestsentspektroskoopia (XRF) meetodit objektide koostise kindlaks tegemiseks ja selle kaudu objektide paksuste arvutamiseks. Ühekihiliste objektide paksus määrati võrdluseks ka röntgenpeegelduse (XRR) meetodi abil. Korrusstruktuure analüüsiti ka kõrglahutusega transmissioonelektronmikroskoobiga (HR-TEM) ja nende läbilõikelist koostist kaardistati selle külge installeeritud EDX seadme abil. Selleks tuli korrusstruktuurid eelnevalt TEM-i jaoks sobivale kujule prepareerida ehk mõlemast objektist välja lõigata õhuke viil, mida nimetatakse lamelliks või ka õhikuks. Lamelli lõikamise toiming sooritati fokuseeritud ioonkiire (FIB) abil SEM-FIB kahekiirelises seadmes ning sobiva võre külge kinnitamine sooritati sealsamas

seadmes Omniprobe *in-situ* nanomanipulaatorit kasutades. Toatemperatuuril avalduvate magnetiliste omaduste uurimiseks kasutati vibreeriva prooviga magnetomeetrit (VSM).

## 1.2 Töö eesmärk

Seoses nõudlusega „tehislike“ materjalide järele, mida oleks võimalik rakendada uudsetes mälumaterjalides ja sensorites oli käesoleva uurimustöö eesmärk konstrueerida ränialusele viiekihilised korrusstruktuurid, mille puhul oleks potentsiaalselt võimalik saavutada nii elektrilist kui ka magnetilist korrastatust ning välja selgitada konstrueeritud struktuuride magnetiseerumisvõime ehk magneetumus. Elektriliste omaduste uurimine jäi antud töö raamidest väljapoole. Lisaks oli uurimustööl suur osakaal mikroskoopilistel analüüsidel, mille eesmärk oli nanokristalliliste tahkiskihtide struktuuri ja paksuste visualiseerimine ja elemendilise koostise monitoring. Sellest tulenevalt oli teine ja mitte vähem oluline eesmärk korrusobjektide transmissioonelektronmikroskoopiliste analüüside jaoks sobivale kujule prepareerimine ehk objektidest lamellide valmistamine ja selle protsessi kirjeldamine kasutusjuhendi vormis. Kasutusjuhend on oma suure mahu tõttu esitatud Lisas 1.

Uurimuse hüpoteesiks oli, et korrusstruktuure, milles paiknevad vaheldumisi struktuuri ja koostise järgi defineeritud  $ZrO_2$  ja  $Co_3O_4$  kiled, on võimalik kontrollitaval viisil kasvatada aatomkihtsadestusmeetodiga ja neis struktuurides on võimalik saavutada pehmetele ferromagneetikutele iseloomulike omaduste teket.

## 1.3 Autori osa töös ja töö ülesehituse tutvustus

Käesoleva magistr töö autori ülesanne oli koostöös TÜ FI kiletehnoloogia labori ja Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudi (KBFI) magnetlaboriga anda oma panus uute ferroidsete omadustega materjalide uurimisele.

Autori osa töös oli:

1. ränialustele korrusstruktuuride sadestamise sooritamine ALD meetodit kasutades;
2. sadestatud korrusstruktuuride ning referentsobjektide sadestamisjärgne iseloomustamine pinna morfoloogia ja koostise analüüsimise eesmärgiga SEM-i ja EDX-i abil;
3. sadestatud korrusstruktuuridele XRF-analüüsi sooritamine koostise analüüsimise ja ligikaudse paksuse hinnangu andmise eesmärgiga;

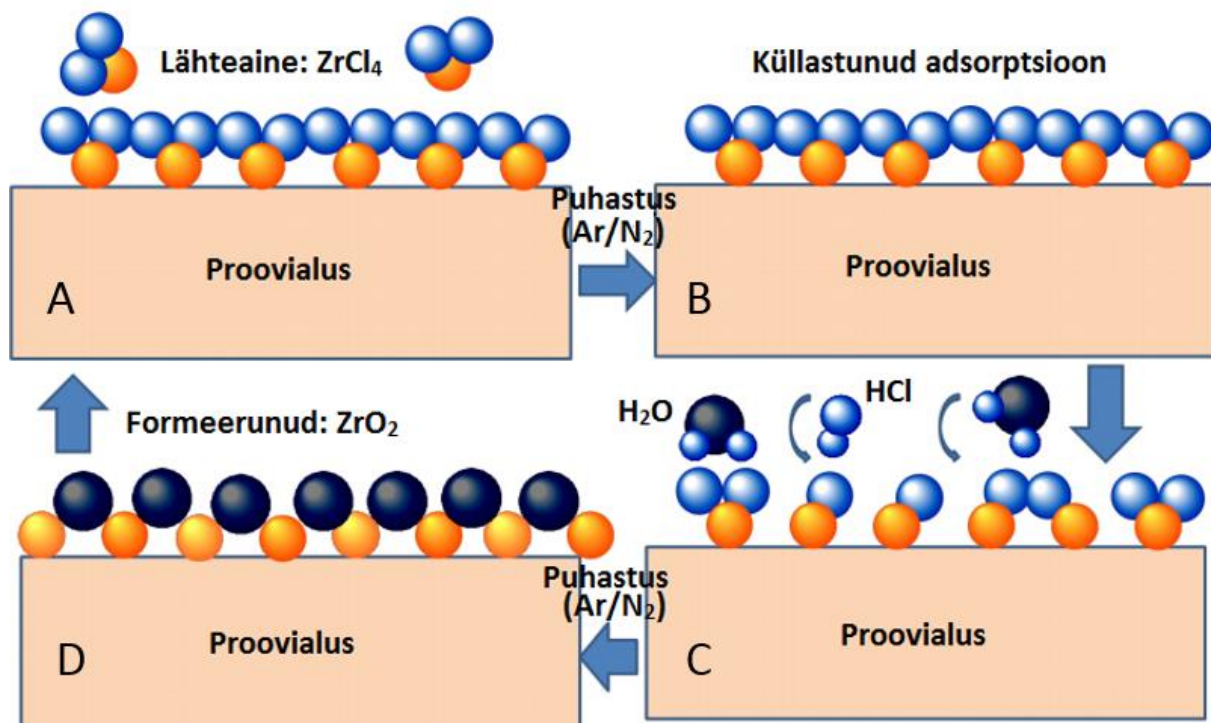
4. sadestatud korrusstruktuuridest lamellide prepareerimine, Omniprobe võre külge kinnitamine ja õhendamine eesmärgiga prepareerida objektid TEM analüüsi sooritamise jaoks sobivale kujule;
5. VSM-iga magnetmõõtmiste sooritamiseks vajalike oskuste omandamine ja magnetmõõtmiste sooritamine KBFI-s järelevalve all;
6. saadud tulemuste analüüsimine ja järelduste tegemine objektide sobivuse kohta soovitud rakendussuunda;
7. kasutusjuhendi koostamine lamellide valmistamiseks.

Käesoleva magistritöö järgmises osas iseloomustatakse töös kasutatavaid sadestus- ja karakteriseerimismeetodeid üldpõhimõtete kaudu ja tutvustatakse erinevaid meetoditega seotud spetsiifilisi mõisteid. Töö kolmandas osas kirjeldatakse kilestruktuuride sadestamisel kasutatud alusmaterjale, samuti kilede sadestamisel ja karakteriseerimisel kasutatud seadmetega seotud spetsiifilisi parameetreid ja muid mainimisväärte mõõtmistingimusi. Töö neljandas osas kirjeldatakse ja analüüsitakse karakteriseerimise tulemusi. Töö viiendas osas esitatakse lühikokkuvõtte tehtud tööst ja saadud tulemustest.

## 2. Ülevaade kasutatud meetoditest

### 2.1 Aatomkihtsadestamise meetod kilede sadestamiseks

Aatomkihtsadestamine (inglise keeles *Atomic Layer Deposition*, lühendiga ALD) on keemiline gaasilisest faasist tahke materjali sadestamise meetod, mis võimaldab katta vabalt valitava kuju ja suurusega kasvualuseid soovitud tahkiskilede ehk tahke õhukese materjalikihiga või kilestruktuuridega [14, 15, 16]. ALD põhineb valitud kasvualuse järjestikusel eksponeerimisel kahe või enama gaasilise ja keemiliselt reaktiivse lähteaine joas ning sellega kaasneval molekulide gaas-tahkis reaktsioonidel ja aluspinnale adsorbeerumisel, mille käigus tekib tahke materjal [14, 16, 17]. Joonisel 2 on kujutatud ALD meetodi ühe tsükli põhimõtteline skeem metallilise lähteaine  $ZrCl_4$  ja oksüdeerijana käituvat lähteaine  $H_2O$  abil  $ZrO_2$  sadestamise näitel [17]. Sadestustsükkel koosneb neljast etapist, mida nimetatakse pulssideks [16]. Esimese pulsi käigus suunatakse sadestuskambrisse ehk pulseeritakse kandegaasi (näiteks  $N_2$  või  $Ar$ ) joas reaktorisse esimene lähteaine, kus see reageerib proovialusega (Joonis 2, A). Teine pulss on puhastuspulss, mille käigus läbib kambrist inertgaasi voog, mis viib endaga kaasa lähteaine ülejääke ja reaktsiooniprodukte. Kolmanda pulsi käigus juhitakse sadestuskambrisse teine



**Joonis 2.** ALD meetodi tsükli põhimõtteline skeem  $ZrCl_4$  ja  $H_2O$  lähteainetest  $ZrO_2$  sadestamise näitel [17].

lähteaine ehk oksüdeerija (Joonis 2, C), misjärel toimuvad kahe lähteaine omavahelised keemilised reaktsioonid. Neljanda ja viimase pulsi käigus eemaldatakse taas inertgaasi voos lähteaine ülejääke ja reaktsiooniprodukte. Ühes sadestustsüklis võib alusega nakkuda maksimaalselt üks kiht keemilise lähteaine (näiteks metalli sisaldava ühendi) molekule ehk maksimaalselt ühe metalli aatomite kiht [14]. Seda seni kuni kõik varjestamata ja aktiivsed adsorptsioonitsentrid pinnal on konsumeeritud. Tsükleid korratakse seni, kuni soovitud paksus või tsüklite arv on saavutatud [16]. Olulised parameetrid ALD protsessis on lisaks tsüklite arvule nii aurustite kui ka reaktsioonikambri temperatuurid ja pulsipikkus ehk ühe pulsi kestvus [14, 16].

ALD meetod on optimaalsete parameetrite valikul võimeline ühtlase paksusega katma lisaks tasasele pinnale ka nanoosakesi [19] ja kolmedimensionaalseid struktuure [20], mistõttu kasutatakse ALD meetodit kõrgtehnoloogilises nanoelektronikas ja mikromehhaanikas dimensionaalselt nõudlikele pindadele tahke kihi sadestamiseks ja tööstuslikus nanoelektronikas protsessoritransistoride paisudielektrike [21] ning mälukondensaatorite [20] isolaatorkihtide formeerimiseks.

## **2.2 Karakteriseerimismeetodid**

### **2.2.1 Röntgenfluorestsentspektroskoopia**

Röntgenfluorestsentspektroskoopia (inglise keeles *X-Ray Fluorescence Spectroscopy*, lühend XRF) on analüüsimeetod, mida kasutatakse materjalide keemilise koostise iseloomustamiseks. Selleks suunatakse objektile piisavalt suure energiaga röntgenkiir, mis interakteerub uuritava materjali koostises olevate aatomitega ja „lööb“ ergastades elektronkihtidelt välja elektrone. Kuna tekkinud vakantsid muudavad aatomi ebastabiilseks, täidetakse need järgmiselt elektronihilt pärit elektronidega. Kuna elektronidel on seda kõrgemad seoseenergiad, mida kaugemal nad tuumast paiknevad, siis eraldub elektroni järjest kõrgema energiaga elektronorbitaalilt madalamale liikudes järjest rohkem energiat (röntgenkvandi kujul). Eraldunud energia hulk on võrdne nende kahe elektronikihi vaheliste energiatega, mis on määratud nende kahe kihi vahelise energeetilise distantsiga ja see vahemaa on iga elemendi jaoks unikaalne suurus. Seega, detekteerides eraldunud energia suurust (või sellega seotud elemendile karakteristlikku lainepikkust), tuvastab seade, millisele elemendile see iseloomulik on. Lisaks elementidele tuvastamisele määratakse proportsionaalselt ka proovis sisalduvate elementide kogused. [22], [23]

## 2.2.2 Röntgendifraktsioonanalüüs

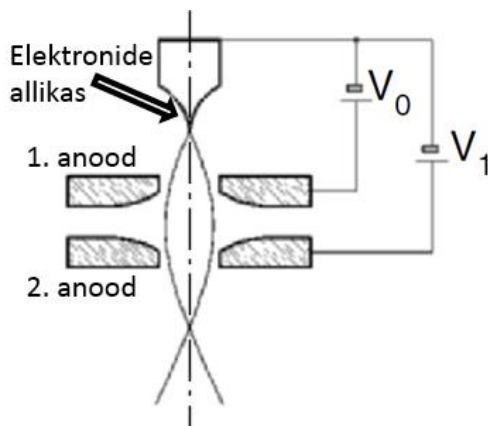
Röntgendifraktsioonanalüüs (inglise keeles *X-Ray Diffraction*, lühendiga XRD) on analüüsimeetod, mida kasutatakse kristallilistes materjalides struktuuri, kristallide orientatsiooni ja sisalduse määramiseks [24]. XRD põhineb röntgenkiirguse difraktsioonil ehk monokromaatse röntgenkiirguse kui elektromagnetlainelise kõrvalekalduvuse korral sirgjoonelise levikusuunast ning kandumisel tõkete taha kokkupuutes uuritava objektiga, mille tulemusel hajub see röntgenkiirgus erinevatel aatomtasanditelt, võimendudes või summutades olenevalt naabertasanditelt sama nurga all edasi levivate ehk difrakteeruvate röntgenlainete võnkefaaside kokkulangevusest [24]. Seade väljastab difraktogrammi, mis kujutab endast mustrit, mis näitab, kuidas difrakteerunud kiirguse intensiivsus muutub vastavalt difraktsiooninurgale. Sellel eristuvad piigid on difraktsioonimaksimumid. Iga difraktsioonimaksimum viitab kindlale aatomtasandile, millelt difraktsioon toimus. Tuvastades difraktsioonimaksimumidele vastavad difraktsiooninurgad, saab rohkete andmebaaside abil määrata nii faasikoostise, Milleri indeksid kui ka muu huvipakkuvat [24].

XRD üks alaliikidest, mida ka antud töös kasutati, on libiseva röntgenkiirguse röntgendifraktsioonanalüüs (inglise keeles *Grazing Incidence X-Ray Diffraction*, lühendiga GIXRD), kus kiir juhitakse objektile sellise fikseeritud nurga all, et röntgenkiire ja objekti vaheline nurk on väga väike, kuid täieliku sisepeegelduse levimise nurgast ehk kriitilisest nurgast veidi suurem [25]. Sellisel juhul on kilest pärinev signaal märgatavalt suurema intensiivsusega. See meetod on märgatavalt pinnatundlikum ja on seetõttu sobilik õhukeste kilede analüüsimiseks. Lisaks on nendel seadmetel olemas ka võimalus määrata röntgenpeegelduse abil kilede paksust, karedust ja tihedust [26].

## 2.2.3 Skaneeriv elektronmikroskoop ja energiadiispersiivne spektroskoopia

Skaneeriv elektronmikroskoop (inglise keeles *Scanning Electron Microscope*, lühendiga SEM) koos energiadiispersiivse spektroskoopia (inglise keeles *Energy-Dispersive Spectroscopy*, lühendiga EDS) meetodiga on mitmekülgne vahend tahkete materjalide morfoloogia karakteriseerimiseks ja keemilise koostise analüüsimiseks [27]. SEM-i head ruumilist resolutsiooni ja võimalust uurida väga erinevat liiki tahkeid ja vaakumkeskkonda taluvaid objekte alustades kiledest ja nanoosakestest ning lõpetades bioloogiliste proovidega, kasutatakse ära mitmetes erinevates valdkondades. SEM-i kasutatakse muuhulgas näiteks meditsiiniuringuteks, kohtuekspertiisi- ja kriminalistikalaborites ning materjalide ja pooljuhtide uurimiseks teaduslaborites [28].

SEM kasutab objekti pinnast ruumilise kujutise loomiseks fokuseeritud elektronkiirt, mida liigutatakse süstemaatiliselt mööda objekti pinda ehk skaneeritakse. Elektronkiire ja objekti



**Joonis 3.** Väljaemissioonkahuri skeem koos olulisemate komponentidega [27].

vahelise interaktsiooni käigus tekib suur hulk signaale, millest osasid (mida on täpsemalt kirjeldatud allpool) detekteeritakse ja kasutatakse kujutise saamiseks [28].

Modernsemates seadmetes kasutatakse elektronkiire allikana stabiilse, kõrge voolutugevusega ja muudetava energiaga elektronkiire tekitamiseks väljaemissiooni kahurit (*Field Emission Gun*, lühendiga FEG), mis kasutab elektronide allikana ülimalt terava tipuga monokristalset volframtraati ja

kiire moodustamiseks kahte elektrostaatilise läätsena toimivat anoodide paari [27]. Teravasse tippu tekib tugev elektriväli, milles olevad elektronid liiguvad anoodide suunas, kus neist formuleeritakse stabiilne elektronkiir, mida kiirendatakse olenevalt olukorrast energiatasemini, mis saab olla 0,1 keV ja 30 keV vahemikus [27]. Elektronide teravast tippust eemaldamiseks kasutatakse 1. anoodi ja tippu vahel mõne kV suurust pinget  $V_0$  ja elektronide kiirendamiseks kasutatakse 2. anoodil pinget  $V_1$  (Joonis 3).

Seejärel läbib kiir elektronmagnetilistest läätsedest ja apertuurist koosneva süsteemi, mille eesmärk on objektile jõudva elektronkiire diameeter võimalikult väikseks muuta. See on oluline seetõttu, et seadme lahutusvõime ei saa olla tehnilistel põhjustel väiksem kui objektile jõudva elektronkiire diameeter [27]. Rida-realt üle proovi skaneerimise muudavad võimalikuks skaneerimispoolid, mida kasutatakse selleks, et elektronkiirt oma liikumissuunast kõrvale suunata nii, et kiir liiguks objekti pinda mööda x- ja y telje suunas [27].

Elektronkiire interaktsioonil objektiga tekivad sekundaarelektronid, tagasipeegeldunud elektronid, karakteristiklik röntgenkiirgus, Auger'i elektronid ja katoodluminescents [27, 28]. Kujutise saamise eesmärgil detekteeritakse neist vastavate detektoritega peamiselt kahte – sekundaarseid elektrone ja tagasipeegeldunud elektrone [27, 28]. Sekundaarsed elektronid on aatomite ioniseerimise järel pinnast eemaldunud elektronid. Tagasipeegeldunud elektronid on elektronkiire ja aatomituumade vahelise elastse kokkupõrke tagajärjel tagasi põrkunud elektronid. Energiadispersiivne spektroskoopia meetod detekteerib koostise määramiseks elementidele karakteristiklikku röntgenkiirgust, mis on elementidele karakterne kiirgus, mille

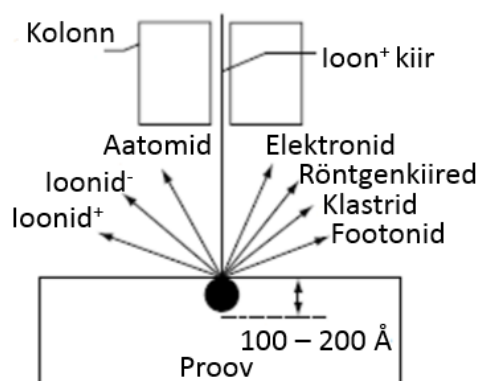
järgi on võimalik elemendi olemasolu objektis tuvastada [27, 28]. Detektoritest pärinevad signaalid töödeldakse seejärel sobivale kujule ja visualiseeritakse arvutiekraanile.

Siin erinevates lõikudes lühidalt kirjeldatud süsteemi osasid on võimalik jaotada operatiivsüsteemidesse, milledeks on vaakumsüsteem, elektronkiire tekitamise süsteem, kiire manipuleerimissüsteem, kiire interaktsioonisüsteem, tuvastamis-, signaali töötlemis- ja kuvamis- ning salvestamissüsteem. SEM seadme ehitusest ja tööpõhimõttest skeemi ja peamiste operatiivsüsteemide kaudu ning energiadispersiivse spektroskoopia tööpõhimõttest on detailsemalt kirjutatud autori bakalaureusetöös [29].

#### 2.2.4 Fokuseeritud ionkiir

Fokuseeritud ionkiir (inglise keeles *Focused Ion Beam*, lühendiga FIB) on mitmekülgne töövahend, mida saab kasutada nii skaneeriva ionmikroskoobina ehk objektist kujutise saamiseks kui ka objekti modifitseerimiseks peentööluse, implanteerimise, söövitamise ja sadestamise kaudu [30, 33].

FIB on oma tööpõhimõttelt ja ehituselt väga sarnane SEM-ile, kuid FIB-i korral kasutatakse elektronide voo objektile suunamise asemel  $Ga^+$  ioonide voogu. Rakendades sobiva tugevusega elektrivälja, sulatatakse vaakumkeskkonnas paiknev gallium ja tekib piisk, mille tipp võib olla kõigest mõne nanomeetri laiune. Sellest tipust eralduvad  $Ga^+$  ioonid, mida kiirendatakse ja juhitakse kolonnist välja ning millest tekitatakse apertuuri ja läätesüsteemi abil mõne nanomeetri laiune ionkiir [30, 32]. Seda ionkiirt liigutatakse punkt-punkti ja rida-rea haaval



**Joonis 4.** Ioonkiire ja tahkise vahelise interaktsiooni mõjuala ulatus ja tekkivad signaalid [32].

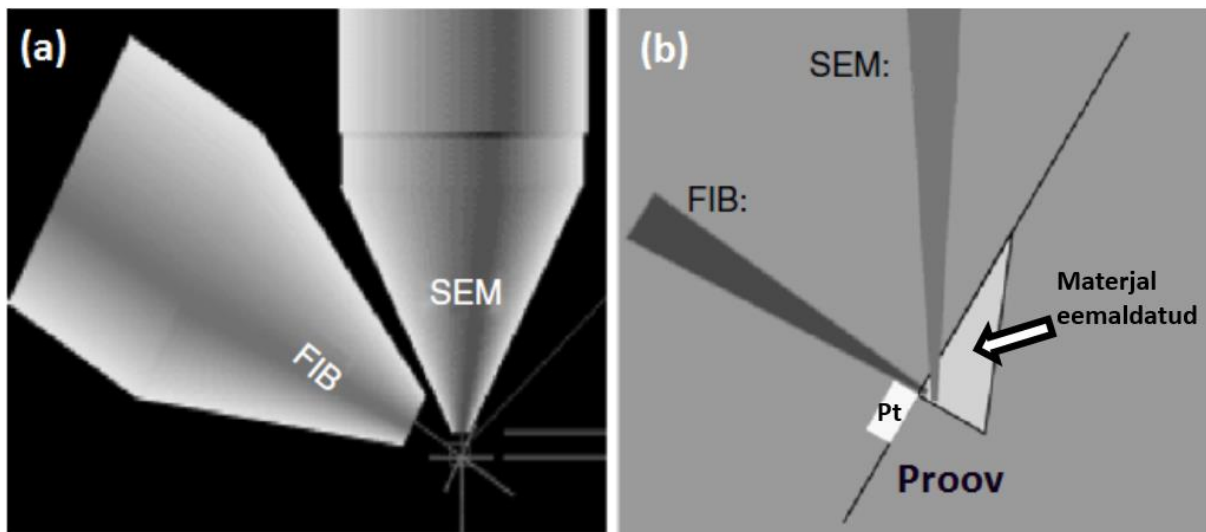
üle objekti pinna, kus see interakteerub pinnaga. Ioonide ja tahkise vahelised interaktsioonid tekitavad sekundaarseid ioone, röntgenkiirgust, tagasi pörkunud ioone, neutraalseid aatomeid ja tahkise klastreid (Joonis 4) [32, 33]. Ioonkiire interaktsioonisügavus on 100 – 200 Å (Joonis 4), mis on võrreldes elektronkiire interaktsioonisügavusega märgatavalt väiksem [32].

Objektist kujutise saamiseks kasutatakse madalama voolutugevusega kiirt ja detekteeritakse sekundaarseid ioone või elektrone. Kõrgema voolutugevusega kiirt kasutatakse materjali spetsiifilisest soovitud alast eemaldamiseks. Mõnikord tekib vajadus kaitsta osa



pinnast kiire kahjuliku mõju eest. Sellisel juhul sadestatakse olulisele osale proovist sealsamas seadmes FIB abiga peale kaitsev kiht. Selleks juhitakse kaitstava koha lähedusse metall- orgaanilist gaasi, mis kokkupuutel ioonkiirega sadestab gaasis sisaldunud metalli ainult sellele osale proovi pinnast, kuhu ioonkiir suunatud oli [30, 33].

Kuna FIB ja SEM on nii põhimõttelt kui ka ehituselt sarnased ning kohati esineb olukordi, kus ühe objekti puhul tekib vajadus kasutada mõlemat, siis on järjest enam rakendust leidnud kahekiirelised SEM-FIB seadmed, kus FIB ja skaneeriv elektronkiir paiknevad koos ühes seadmes ja samal platvormil. Nende paigutust üksteise suhtes on kujutatud Joonisel 5 [32].



**Joonis 5.** FIB-i ja elektronkiire paigutus üksteise suhtes (a) ja vastavate kiirte telgede lõikumine proovi suhtes (b). Lisaks on kujutatud kaitsvat Pt kihti ja kolmnurga kujulist ala, kus FIB-i tagajärjel on materjal eemaldunud [32].

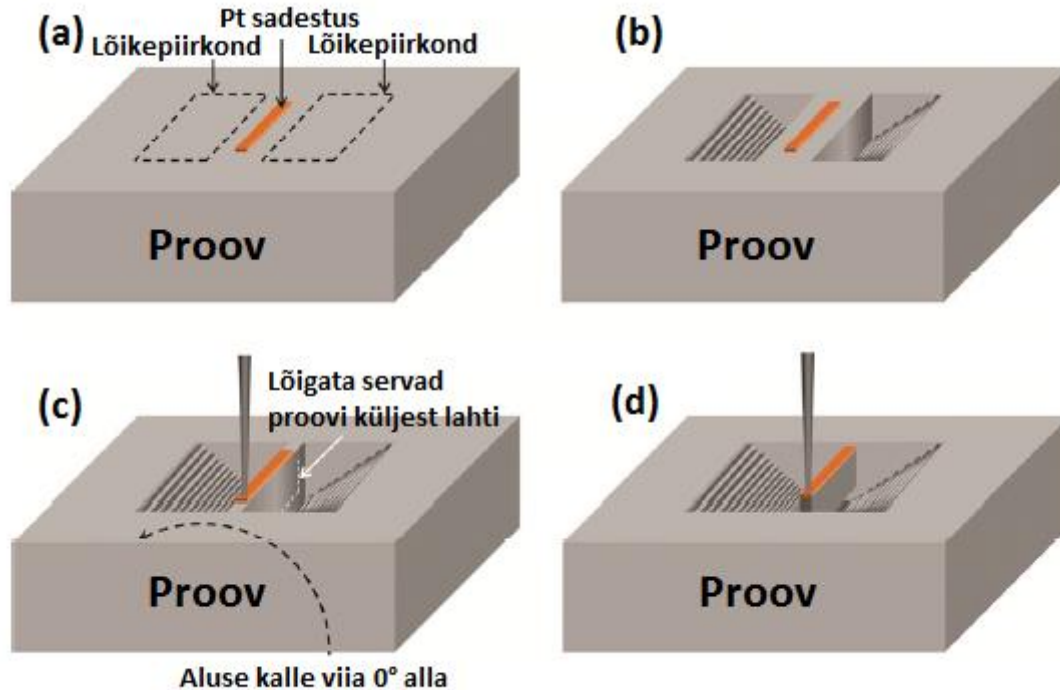
Mõlema kiire vaheldumisi ja ohutult kasutamiseks on oluline teada eutsentrilise positsiooni mõistet. Eutsentriline positsioon on selline aluse asetus, mille korral objektialuse kalde, elektronkiire ja ioonkiire teljed omavahel lõikuvad (Joonis 5). See võimaldab jääda huvipakkuval alal ekraani keskele ja fookusesse ka alust kallutades [34]. Sellise paigutuse leidmise järel on võimalik kasutada mõlemaid kiiri ja süsteemi muid komponente (nt nanomanipulaatorit ja gaasisestussüsteemi materjalide sadestamiseks) vaheldumisi vastavalt vajadusele ja turvalisel ning optimaalsel viisil [34]. Eutsentrilise punkti leidmise protseduurist on pikemalt kirjutatud lisas L1.2 alapunktis.

#### 2.2.4.1 Objektist FIB-i abil lamellide prepareerimine

FIB-i abil saab prepareerida proove TEM analüüside jaoks sobivale kujule. Tänu FIB seadme võimekusele saab proovist välja lõigata õhukese alla 100 nm paksuse liistaku, mida nimetatakse

õhikuks või lamelliks. See lamell talletab endas informatsiooni vaadeldava objekti ristlõikelise ülesehituse ja koostise kohta. Nanomanipulaatori abil on võimalik selle lamelli kinnitamine sobivat tüüpi TEM võre külge. Selline prepareerimismeetod on küll ajamahukas, kuid on viimasel ajal laialt levinud. Selle lamellide prepareerimise meetodi detailne juhend on esitatud Lisas 1 ning põhietapid on üldistatud kujul järgmised:

1. kinnitatakse spetsiaalselt sellise protsessi jaoks ettenähtud alused ja detailid koos objektiga proovikambrisse, tekitatakse proovikambrisse kõrgvaakum ja justeeritakse paika parameetrid;
2. valitakse välja sobiv koht proovi pinnal, millest soovitakse lamelli lõigata, leitakse selle koha eutsentriline positsioon, sadestatakse sinna kõigepealt aluse  $0^\circ$  kalde korral elektronsadestust ja seejärel aluse  $52^\circ$  kalde korral ioonsadestust kasutades üksteise peale Pt kihid eesmärgiga kaitsta huvipakkuvat piirkonda  $\text{Ga}^+$  ionide eest (Joonis 6.a);
3. märgitakse mõlemale poole Pt triipu sellise paigutusega lõikepiirkonnad nagu on Joonisel 6.a punktiiriga märgitud ja eemaldatakse sealt ionikiire abil materjal nii, et jääksid järele kaks sellist süvendit nagu näha Joonisel 6.b; parempoolse lõike korral on kalle  $53,5$  kraadi ja vasakpoolse korral  $50,5$  kraadi;
4. sooritatakse täiendav õhendamine kuni Pt triibuni (Joonis 6.c), kallutatakse proovialus algasendisse ( $0^\circ$ ) ja lõigatakse lamelli küljed lahti, 2 külge täies ulatuses ja üks osaliselt nagu näidatud Joonisel 6.c;
5. nanomanipulaatori nõel viiakse lamelliga kontakti ja lamell kinnitatakse Pt sadestuse abil nõela külge, söövitatakse lamelli viimane kontakt prooviga läbi ja tõstetakse lamell süvendist välja (Joonis 6.d) ning eemaldatakse koos nõelaga ohutusse distantsi;
6. seejärel kinnitatakse lamell selleks spetsiaalselt ettenähtud TEM-võre külge, eemaldatakse ühendus nõela ja lamelli vahelt ning viiakse õhendamise protsess lõpuni kuni soovitud lamelli paksus (alla  $100$  nm, enamasti u  $70$  nm) on saavutatud. [30]



**Joonis 6.** FIB-iga proovist lamelli välja lõikamine. (a) Pt triibu sadestamine ja süvendatavate alade märkimine; (b) kaks  $\text{Ga}^+$  ionidega tekitatud süvendit; (c) õhendamine mõlemalt poolt kuni Pt triibuni, aluse  $0^\circ$  alla tagasi keeramine, külgede osaliselt läbi söövitamine ja manipulaatornõela ligi viimine ning kinnitamine; (d) viimase lamelli ja aluse vahelise kontakti läbisöövitamise järel tõstetakse lamell koos nõelaga välja [30].

### 2.2.5 Läbivkiirguse elektronmikroskoop

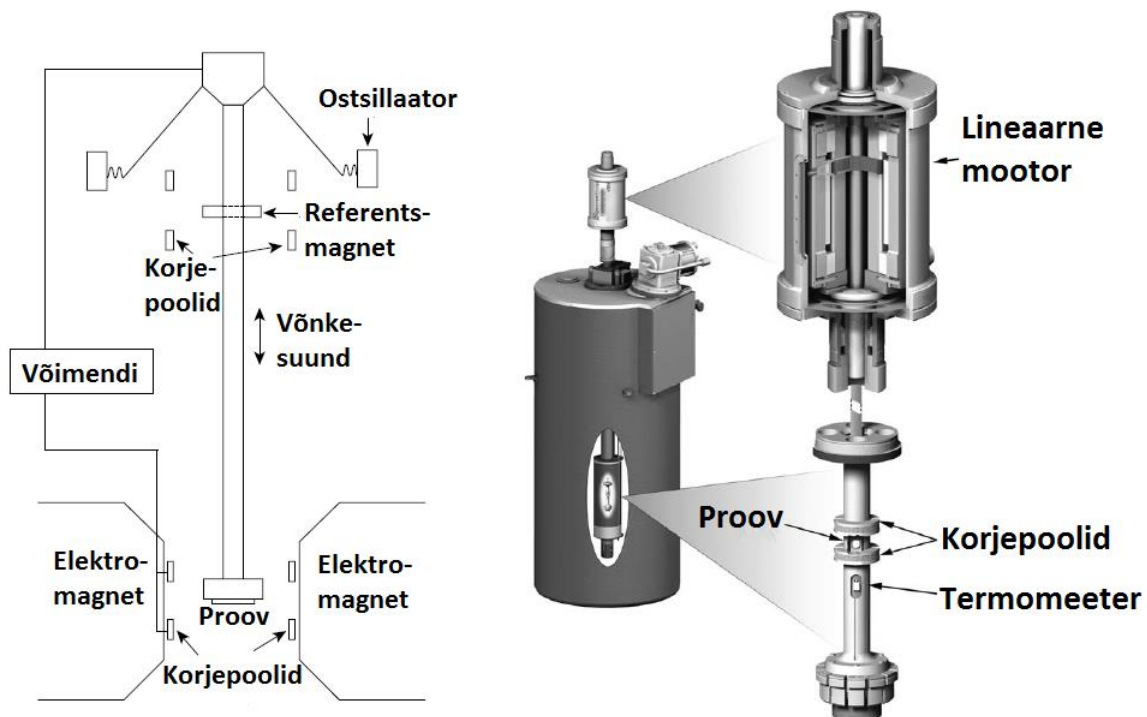
Transmissioon- ehk läbivkiirguse elektronmikroskoopia (inglise keeles *Transmission Electron Microscopy*, lühendiga TEM) on meetod prooviobjektide struktuuride uurimiseks, mis võimaldab saada objektist väga kõrge (olenevalt seadmest ja objektist kuni umbes ongströmi suurusjärgus) lahutusvõimega kujutisi ja informatsiooni struktuuri (elektron difraktsiooni nähtuse abil) ning keemilise koostise kohta (kõrge energiaga elektronide interaktsioonist objekti aatomites olevate elektronidega) [30]. TEM-is tekitatakse kujutise saamiseks kõigepealt elektronkiir, mida kiirendatakse ja mis suunatakse elektromagnetläätsede abil vaadeldava objekti pinnale. Kiire elektronid läbivad objekti, kusjuures objekti paksus peab olema alla 100 nm, et see toimuda saaks. Proovi läbides elektronkiir modifitseerub. Objekti läbinud elektronidest tekkivat kujutist suurendatakse järjekordse läätsesüsteemi abil ja detekteeritakse ning kuvatakse kujutis. Skaneeriva läbivkiirguse elektronmikroskoopia (inglise keeles *Scanning Transmission Electron Microscopy*, lühend STEM) puhul jääb üldine põhimõte

samaks, kuid kogu vaatluse all olevale alale elektronkiire suunamise asemel, suunatakse elektronkiir mingile kindlale punktile objekti peal ja punkt-punkti ning rida rea haaval liigutatakse seda elektronkiirt üle vaadeldava pinna ja detekteeritakse vastavatele punktidele omast signaali, saades lõpuks kokku kujutise. [30, 31]

### **2.2.6 Vibreeriva prooviga magnetomeeter**

Vibreeriva prooviga magnetomeeter (inglise keeles *Vibrating Sample Magnetometer*, lühendiga VSM) on oma olemuselt Faraday seadusel baseeruv seade, mida kasutatakse proovi magnetiliste omaduste uurimiseks. Igasugune kinnise kontuuriga pinda (nt traatmähist) läbiva magnetvoo muutus indutseerib selles kontuuris elektromotoorjõu. Faraday seaduse paikapidavuse puhul ei ole oluline, kuidas magnetvoo muutus poolis tekitatakse, alati tekitab see sellele vastava elektromotoorjõu [35]. Magnetvoo muutust saab saavutada muutes muuhulgas näiteks magnetvälja tugevust, liigutades magnetit edasi-tagasi pooli suunas ja sellest eemale, liigutades mähist magnetvälja ja sellest välja ja ka näiteks mähist magneti suhtes keerates [35]. VSM puhul tekitatakse detektorpoolis ehk korjepoolis magnetvoo muutus, pannes proovi ühtlases magnetväljas korjepooli läheduses kindla sageduse ja amplituudiga vibreerima [35].

VSM-i puhul kinnitatakse proov keerme abil mittemagneetuvast materjalist varda alla, mis VSM-i sisestamise järel paikneb sümmeetriliselt süsteemi keskel, ümbritsetuna elektromagnetitest, mida kasutatakse püsिमagnetvälja tekitamiseks ja korjepoolidest (Joonis 7 vasakpoolsel paneelil). Selle varda ülemine ots on kinnitatud ostsillaatori külge, mis paneb varda ja seeläbi ka proovi ühtlase sagedusega vertikaalses ehk z-sihis ostsilleeruma ehk vibreerima [36]. Objekti ostsilleeruv magnetväli indutseerib korjepoolides vahelduva proovi magnetmomendiga proportsionaalse suurusega elektromotoorjõu. Seda indutseeritud elektromotoorjõudu võimendatakse kindlat tüüpi võimendi abil, mis on tundlik ainult sellel kindlal vibratsioonisagedusel esinevate signaalide suhtes [36, 37]. See võimendi peab omama referentsignaali sellel vibratsioonisagedusel, mis pärineb olenevalt seadmest näiteks optilisest, magnetilisest või mahtuvuslikust andurist, mis on ühendatud vibratsiooni tekitava juhtsüsteemi külge. See korjepoolide paigutus, mida on kujutatud Joonisel 7 vasakpoolsel paneelil, on üks paljudest variantidest, mida meetodi looja S. Foner kirjeldas, kuid selline ülesehitus on väga sageli kasutuses [36, 37].



**Joonis 7.** VSM seadme üldine skeem (vasakul) ja modernsema lineaarse mootoriga versiooni joonis (paremal) [36]. Prooviga varras paikneb sümmeetriliselt süsteemi keskel. Süsteemi ülemine osa keskendub püsiva sageduse ja amplituudiga vibratsiooni tekitamisele ja selle kontrollimisele. Alumises osas paiknevad elektromagnetid tekitavad magnetvälja ja korjepoolid registreerivad muutuva magnetvoo tõttu esineva elektromotoorjõu muutumise.

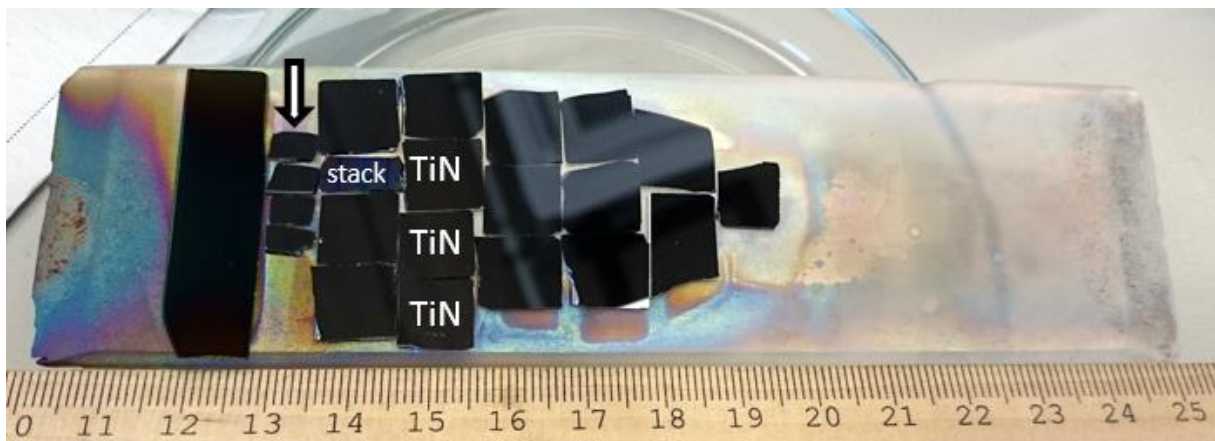
Varda ja proovi vibreerimist tekitav juhtsüsteem võib olla väikese mehaanilise sünkroonse mootoriga või lineaarse mootoriga. Lineaarne mootor on kasutuses hiljutistes kommertsiaalsetes VSM seadmetes (Joonis 7, parempoolsel paneelil) ning sellisel juhul on vibratsiooni sagedus üldiselt 40 Hz ja alla selle suurusjärgus ja vibratsiooni amplituud on mõne millimeetri suurune [36]. Võnkeamplituudi suurus on piiratud mehaanilise süsteemi geometriaga või lineaarmootorisse suunatud signaaliga. Joonisel 7 vasakpoolsel paneelil esitatud skeemil baseerus vibratsiooni tekitamise süsteem kõlaril ning kuna sellisel juhul võib amplituud varieeruda sõltuvalt proovi massist ja selle interaktsioonist magnetväljaga, on seetõttu sellisel juhul vajalikud vahendid amplituudi ja vibratsioonisageduse monitoorimiseks ja/või kontrollimiseks. Näiteks kinnitatakse selleks proovivarda külge väljaspoole varda alaosas esinevat magnetvälja püsomagnet ja selle lähedusse uued korjepoolid (Joonis 7, vasakpoolne paneel) [36]. Nendelt korjepoolidelt pärinevat signaali kasutatakse selleks, et hoida konstantset vibratsiooniamplituudi.

VSM on väga mitmekülgne ja tundlik meetod, mida võib kasutada nii nõrgalt kui ka tugevalt magnetiliste materjalide korral. Mõlemat tüüpi materjali puhul on vajalik aparatuuri kalibreerimine prooviga, mis on sama kuju ja suurusega nagu see proov, mida mõõtma hakatakse, kuid mille magnetmoment on teada. Standardsed meetodid on võimelised detekteerima minimaalselt  $u 10^{-8} \text{ A}\times\text{m}^2$  suurust magnetmomenti, mis vastab ligikaudu 0,04 mg Fe küllastusmagneetuvusele [36]. Selliste väikeste koguste või magnetiliselt pehmete materjalide korral on objekti puhtus väga oluline [36]. Mõõtmised toimuvad erinevatel magnetvälja tugevustel ja seade väljastab graafiku, kus X-teljel asub magnetvälja tugevus H ja Y-teljel sellele vastav proovi magnetmoment M [36]. Selline graafik kujutab magnetilist hüstereesi (hüstereesisilmust), millelt on võimalik välja lugeda mitmeid materjali magnetilisusega seotud olulisi väärtusi ja omadusi.

## 3. Eksperimendi metoodika

### 3.1 Aatomkihtsadestamine

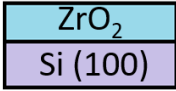
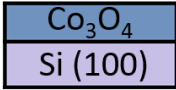
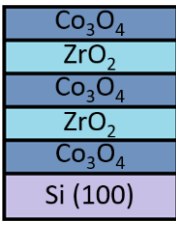
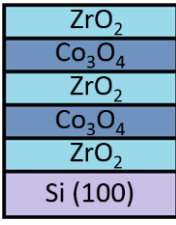
Kõik sadestamisprotsessid viidi läbi TÜ FI kiletehnoloogia laboris ehitatud ja kasutusel olevas kuumade seintega läbivoolu tüüpi (inglise keeles *hot-wall, flow-type*) ALD reaktoris [38]. Kõiki alustena kasutusel olnud ränitükke puhastati ja töödeldi enne kvartsklaasile ja reaktoris asetamist Lisas 2 kirjeldatud viisil. Ränialuste Si(100) paigutus ühisel kvartsklaasil reaktori kasvuskambrisse viimiseks on kujutatud Joonisel 8, kus noolega märgitud veeru Si-tükid on sobilike mõõtmega magnetmõõtmiste läbiviimiseks. Lisaks Si-alustele olid kvartsklaasil ka TiN alus ja 3D-struktuurne objekt, millest esimene on vajalik alusmaterjal elektrimõõtmiste jaoks ning teine kasvatusmeetodi ja antud protsessikeemia sobivuse hindamiseks poorsesse alusstruktuuridesse sadestamiseks. Nende tulemuste, ehk kilede elektrilise käitumise ja alusega konformse kasvu hindamine jääb väljaspoole käesoleva töö raame ja neid omadusi hakatakse käsitlema hiljem ettevalmistatavas ning publitseeritavas teadusartiklis. ZrO<sub>2</sub> (tsirkooniumdioksiidi) sadestamisreaktsioonide korral olid lähteaineteks tsirkoonium(IV)kloriid (ZrCl<sub>4</sub>) ja osoon (O<sub>3</sub>). Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (koobaltoksiid) sadestati koobalt(III)atsetüülatsetonaaadist (C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>CoO<sub>6</sub> ehk Co(acac)<sub>3</sub>-st) ja osoonist (O<sub>3</sub>). Kõikide sadestuste korral oli kande- ja puhastusgaasiks 99,9995% puhtuseastmega N<sub>2</sub>, sadestuskambri temperatuur oli 300±2°C ja ZrCl<sub>4</sub> ja Co(acac)<sub>3</sub> pulbriliste lähteainete aurustite temperatuurid olid vastavalt 160±2°C ja 120±2°C. Kambri rõhk varieerus sadestuste käigus vahemikus 2,05-2,60 mbar (205-260 Pa).



**Joonis 8.** Räni- (kõik märketa tükid) ja muude aluste paigutus kvartsklaasil enne reaktoris minekut – Si tükid magnetmõõtmiste jaoks (noolega veerg), TiN alused elektrimõõtmiste jaoks ja kolmedimensionaalne (3D) ehk ränisse söövitatud õõnsustega (stack) alus.

Sadestatud kilestruktuure oli ülesehituselt nelja erinevat tüüpi ja need on kirjeldatud koos tähistustega Tabelis I. Nii Si/ZrO<sub>2</sub> kui ka Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> korral oli sadestustsüklite arv 250. Sama sadestustsüklite arv võimaldas hinnata ja võrrelda mõlema kile kasvukiirusi, mille teadmine oli muuhulgas vajalik selleks, et valida viiekihiliste kilede puhul mõlema oksidi jaoks optimaalne arv sadestustsükleid. Viiekihiliste korrusstruktuuride (sageli on nimetusena kasutusel ka nanolaminaat) puhul oli eesmärgiks sadestada vähemalt 50 nm paksune kile, mille iga kihi paksus oleks vähemalt 10 nm. Seetõttu on mõlema viiekihilise korrusstruktuuri puhul iga üksiku ZrO<sub>2</sub> kihi tsüklite arv 100 ja iga Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kihi tsüklite arv 200. Seega näiteks Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> korral jagunesid tsüklite arvud järgnevalt: 200 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tsükli, 100 ZrO<sub>2</sub> tsükli, 200 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tsükli, 100 ZrO<sub>2</sub> tsükli ja 200 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tsükli.

**Tabel I.** Kilestruktuuride ülesehituse kirjeldus, tähistus ja selgitav joonis.

1. Ränialusel ZrO <sub>2</sub> kile — Si/ZrO <sub>2</sub> 250×(ZrCl <sub>4</sub> – O <sub>3</sub> )	
2. Ränialusel Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> kile — Si/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 250×(Co(acac) <sub>3</sub> – O <sub>3</sub> )	
3. Ränialusel viiekihiline korrusstruktuur, milles kihid paiknevad vaheldumisi ja esimene kiht ränialuse peal on Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> kiht — Si/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 2×[(200×(Co(acac) <sub>3</sub> – O <sub>3</sub> )+100×(ZrO <sub>2</sub> – O <sub>3</sub> )]+200×(Co(acac) <sub>3</sub> – O <sub>3</sub> )	
4. Ränialusel viiekihiline korrusstruktuur, milles kihid paiknevad vaheldumisi ja esimene kiht ränialuse peal on ZrO <sub>2</sub> kiht — Si/ZrO <sub>2</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> 2×[(100×(ZrO <sub>2</sub> – O <sub>3</sub> )+200×(Co(acac) <sub>3</sub> – O <sub>3</sub> )]+100×(ZrO <sub>2</sub> – O <sub>3</sub> )	

Iga tsüklil koosnes neljast pulssist, mis ZrO<sub>2</sub> sadestamise tsükli korral olid ZrCl<sub>4</sub>, puhastuspulss N<sub>2</sub>-ga, O<sub>3</sub> ja puhastuspulss N<sub>2</sub>-ga ning nende pulsside pikkused Si/ZrO<sub>2</sub> kile puhul olid vastavalt 5-5-5-5 sekundit. Iga Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tsükli korral olid need 4 pulssi Co(acac)<sub>3</sub>, puhastuspulss, O<sub>3</sub> ja puhastuspulss pikkustega vastavalt 5-3-5-5 sekundit. Mõlema viiekihilise struktuuri korral oli igas ZrO<sub>2</sub> sadestamise tsükli pulsside pikkusteks samuti 5-5-5-5 sekundit ja Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> korral 7-5-5-5 sekundit. Aatomkihtsadestamise eksperimendi sooritas töö autor Helina Seemen.



## 3.2 Kilede karakteriseerimine

### 3.2.1 Röntgenfluorestsentspektroskoopia

Ränialusel kilede XRF analüüsid viidi läbi TÜ FI kiletehnoloogia laboris asuva Rigaku ZSX 400 lainedispersiivse röntgenfluorestsentspektromeetriga. Lainedispersiivse (inglise keeles *Wavelength Dispersive*) spektromeetri korral kasutatakse difrageeriva võrena erinevaid teadaoleva võreparameetriga monokristalle ja mõõdetakse difraktsiooninurga suurus [22]. Teades difraktsiooninurga suurust, tuvastatakse selle kaudu sellele vastav lainepikkus [22]. Kuna lainepikkus ja elemendi aatomnumber on omavahel seotud, siis on seeläbi võimalik tuvastada elementi, millelt sellise lainepikkusega röntgenkvant eraldus. Co ja Zr tuvastamiseks kasutati LiF(200) kristalli ja Cl, O ja C tuvastamiseks kasutati analüsaatorkristalle koodidega vastavalt RX9, RX35 ja RX61 [39]. Analüüsi sooritamisel kasutati 10 mm-se diameetriga ava, seega koguti objektist signaali 78,5 mm<sup>2</sup> ulatuses. XRF-iga mõõtmised sooritas autor Helina Seemen kiletehnoloogia labori inseneri Peeter Ritslaidu juhendamisel.

### 3.2.2 Röntgendifraktsioonanalüüs

Kõik GIXRD analüüsid sooritati TÜ FI kiletehnoloogia laboris asuva SmartLab Rigaku™ röntgendifraktomeetriga, mis on võimeline sooritama mitut erinevat liiki mõõtmisi, muuhulgas ka antud töös vajaliku GIXRD ja XRR analüüsi. Mõõtmistel kasutati CuK $\alpha$  röntgentoru, mille voolutugevus oli 200 mA ja pinge 45 kV. Mõõdetav difraktsiooninurga ( $2\theta$ ) vahemik oli 15°-75°. Mõõdetud difraktogramide analüüsimisel kasutati pulberdifraktsioonide andmebaase (inglise keeles *Powder Diffraction File*, lühendiga PDF) koodidega 00-042-1467 kuubilise Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-le, 00-027-0997 kuubilisele ZrO<sub>2</sub>-le ja 00-037-1484 monokliinsele ZrO<sub>2</sub>-le iseloomulike piikide tuvastamiseks. GIXRD ja XRR mõõtmised sooritas TÜ FI kiletehnoloogia labori doktorant Kristjan Kalam.

### 3.2.3 Skaneeriv elektronmikroskoop

Kõikide SEM-FIB ja EDS seadmetega seotud operatsioonide jaoks kasutati TÜ FI kiletehnoloogia laboris asuvat FEI Helios Nanolab 600 SEM-FIB kahekiirelist seadet, millel on lisana muuhulgas külge installitud ka EDS analüüsise läbiviimise jaoks vajalik aparaat ja Omniprobe mudel 100.7 *in-situ* nanomanipulaator.

Objektide kinnitamiseks aluse külge kasutati pinna morfoloogia uuringute ja EDS analüüsi korral kahepoolset süsinikteipi, mille kasutamine on lihtne ja kiire, kuid mille puhul võib

esineda vähesel määral objekti nihkumist. Nende objektide puhul, millest valmistati TEM analüüsi jaoks lamelle, kasutati objekti aluse külge kinnitamiseks hõbepastat. Objekti kinnitamiseks hõbepastaga lisati paar tilka hõbepastat alusele, suruti pasta peale objekt ja selleks, et pasta tahkuks, jäeti alus koos objektiga õhu kätte ootele. Hõbepasta kasutamist eelistatakse läbilõigete ja lamellide puhul seetõttu, et see tagab objekti suurema stabiilsuse ehk objekti nihkumist esineb märgatavalt vähem. Hõbepasta kasutamise miinuseks on pikk tahkumisaeg. Kuigi tahkumise protsess algab koheselt, siis enamasti soovitatakse enne objekti vaakumkeskkonda sisestamist oodata vähemalt paar tundi. Antud töö käigus kinnitati objektid aluste külge mõõtmisele eelnevatel päevadel ja jäeti kaanega karp kuivama, et takistada liigse prahi sattumist pinnale.

Kõigi SEM-iga sooritatud pinna morfoloogia uuringute puhul kasutati objekti pinnast kujutiste saamiseks detektorit, mille nimetus otsetõlkes on „läbi läätse detektor“ (inglise keeles *Through Lens Detector* lühendiga TLD), mis on disainitud ja oli vajalik selleks, et saada pinnast kõrge lahutusvõimega kujutisi [34]. Elektronikiire kiirendav pinge oli 10 kV ja voolutugevus 86 pA.

Erinevalt XRF-ist, kus elementanalüüsi jaoks vajalikke karakteristiklike signaale kogutakse kogu 10 mm diameetrise ava ulatuses, kogutakse EDS-i korral objektist signaali märgatavalt väiksemast alast, kuhu elektronkiir peale suunatud on. Seetõttu määrati EDS-i abil kilede koostist kõigi nelja erinevat tüüpi kile korral mõõtes kolmest erinevast lokaalsest alast ja leides nende kolme mõõtmise keskmise tulemuse, mida hiljem analüüsiti ja võrreldi teiste objektide elementanalüüsitude tulemusega. Analüüsitava ala suurus oli alati sama, selle tagas iga mõõtmise korral sama suurenduse (10000×) kasutamine. Elektronkiirt kiirendav pinge kõikide EDS analüüsitude läbiviimise ajal oli 20 kV ja voolutugevus 1,4 nA.

TEM-i jaoks objektist lamelli prepareerimine ja sobivale alusele kinnitamine sooritati FIB-i ja Omniprobe-i *in-situ* nanomanipulaatori abil ning selle detailsem kirjeldus on leitav Lisast 1. Kõigi objektide SEM mõõtmisteks prepareerimise ja kõik SEM-i abil sooritatud pinna morfoloogia uuringud, EDS analüüsid ja lamellide valmistamise viis läbi töö autor Helina Seemen.

### **3.2.4 Lävikiirguse elektronmikroskoop**

Antud töös sadestatud korrusstruktuuride TEM-is analüüsimiseks vaja eelnevalt neist SEM-FIB seadmes prepareerida ja Omniprobe võre külge kinnitada õhukesed alla 100 nm paksused liistakud, mida nimetatakse lamellideks ja mille valmistamisest on pikemalt kirjutatud Lisas 1.

Nende korrusstruktuuride ristlõigete detailsemaks karakteriseerimiseks kasutati TÜ FI-s asuvat kõrglahutusega TEM-i FEI Titan Themis 200, millel on olemas ka kiire sfäärilise aberratsiooni korrigeerimissüsteem (inglise keeles probe  $C_s$  corrector) ja Bruker SuperX SDD EDX süsteem. Viimast kasutati korrusstruktuuride läbilõigete koostiste kaardistamiseks. Elektronallikana oli kasutuses termiliselt abistatud väljaemitter (X-FEG). Kiirendav pinge oli 200 kV. Seadme lahutusvõime spetsifikatsiooni järgi on 0,09 nm (0,9Å). Konkreetsete mõõdetud objektide puhul oli lahutusvõime ~0,14 nm (~1,4Å) suurusjärgus. Kõik TEM uuringud viis läbi TÜ FI insener Dr. Mihkel Rähn.

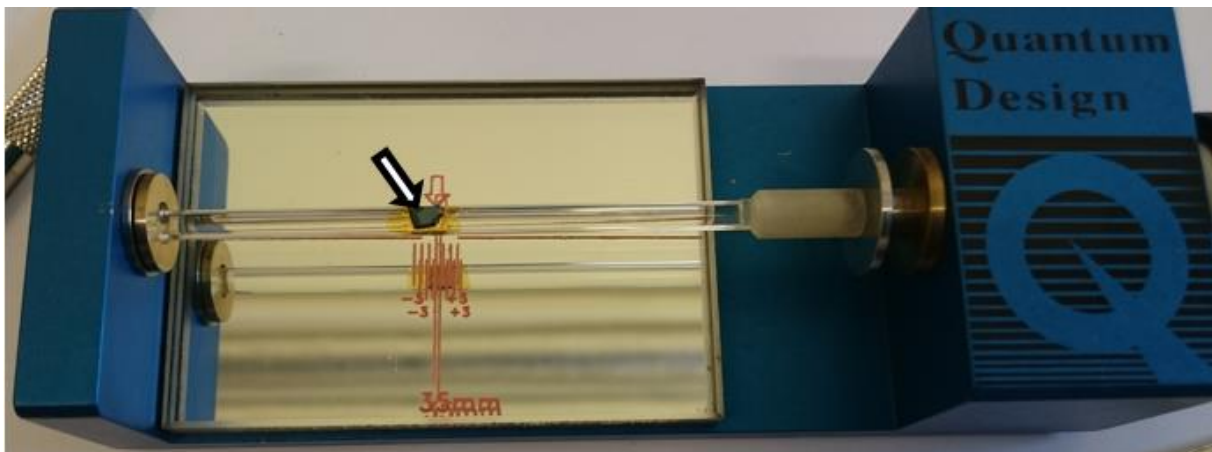
### 3.2.5 Magnetmõõtmised vibreeriva prooviga magnetomeetriga

Magnetmõõtmised viidi läbi, kasutades Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudis (KBFI-s) asuvat tootja Quantum Design-i füüsikaliste omaduste mõõtmise seadet (inglise keeles *Physical Property Measurement System*, lühendiga PPMS) [40]. PPMS on oma olemuselt multifunktsionaalne seade, mis võimaldab sobivate moodulite olemasolul muuhulgas uurida nii materjalide elektrilisi, termilisi kui ka magnetilisi omadusi väga laias temperatuurivahemikus (1,9K - 400 K) ja kuni 14 Tesla tugevuses magnetväljas [40, 41, 42]. Viimase tekitamiseks on kasutusel 14 T suurune ülijuhtmagnet. Magnetmõõtmiste sooritamiseks lisatakse PPMS külge P525 vibreeriva prooviga magnetomeeter (VSM) (Joonis 9), mille tööpõhimõtet on kirjeldatud alapunktis 2.2.6 alapunktis.



**Joonis 9.** P525 VSM-ga Quantum Design PPMS seade koos arvuti ja kontrollsüsteemiga (vasakul); proovi mõõtesüsteemi sisestamine (paremal), prooviga hoidja on keeratud pika varda alumisse otsa, pildil sisestab proovi töö autor.

Vaadeldav objekt kinnitatakse GE 7031 laki abil kvartsklaasist 4 mm-se diameetriga poolsilindri kujulise aluse külge (Joonis 10) ja jäetakse lakk tahkuma. VSM-seadme jaoks on olemas ka mitmeid teisi aluseid, kuid kilealuste mõõtmiseks on see sobivaim [43]. Kui lakk on kuivanud, kinnitatakse kvartsalus keerme abil pika süsinikfiibrist varda külge, mis sisestatakse mõõtesüsteemi (Joonis 9, parempoolne paneel). Seejärel sisestatakse kontrollsüsteemis arvuti kaudu paika vajalikud mõõteparameetrid ja viiakse läbi kalibratsioon objekti täpse asukoha määramiseks. Seejärel vakumeeritakse keskkond ja seade alustab mõõtmist. Kuigi antud seadmega saab mõõta ka magneetumuse sõltuvust temperatuurist, pakkus potentsiaalseid rakendussuundi arvestades käesoleva töö raames huvi ainult toatemperatuuril aset leidvad nähtused, mistõttu oli antud töö raames sooritatud eksperimentide korral temperatuur 300 K (26,85°C), standardhälvega  $\sigma = 0,003$  K ja maksimaalne tekitatud magnetvälja tugevus oli 5000 örstedi (tähis Oe) (SI ühikutes  $\sim 397887,4$  A/m) ehk välise magnetvälja muutuse ulatus oli -5000 Oe-st kuni 5000 Oe-ni. VSM seadme korral on kalibreeritult proovi võnkumise sagedus 40 Hz ja sellele vastav võnkumise amplituud on tüüpiliselt 1-3 mm vahemikus [43, 44].



**Joonis 10.** Kvartsklaasist 4 mm laiune proovialus koos noolega tähistatud objektiga. Proovialus kinnitub PPMS seadmesse sisestatava varda külge keerme abil.

## 4. Tulemused ja analüüs

### 4.1 Kile koostise, paksuse ja kasvukiiruste hinnangud

Kõigile neljale Tabelis I esitatud ALD struktuuritüübile sooritati koostise määramiseks SEM-EDX ja XRF mõõtmised. SEM-EDX seadet kasutati kilede koostises sisalduvate elementide esialgseks tuvastamiseks ja suurema täpsusega ning korraga suuremat pinda analüüsivat XRF seadet ettemääratud elementide koguste täpsemaks määramiseks. XRF meetodi abil määratud elementide massipaksus ehk elementide hulk pindalaühiku kohta on esitatud Tabelis II. Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> puhul süsiniku ja Si/ZrO<sub>2</sub> puhul kloori esinemine on põhjendatud antud oksiidide lähteainete valikuga. Kuna Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üheks lähteaineks olnud Co(acac)<sub>3</sub> sisaldas rohkelt süsinikku ja ZrO<sub>2</sub> üheks lähteaineks olnud ZrCl<sub>4</sub> kloori, siis on sellistes sadestusprotsessides levinud, kuid mittesoovitav nähtus väikese koguse jääksüsiniku ja -kloori sattumine kilesse. Just seetõttu oli oluline eelistada teise lähteainena ehk oksüdeerijana osooni veele, kuna vee ja teisi vesinikku sisaldavate lähteainete kasutamisel on levinud probleemiks kilede saastumine vesinikuga, kus see võib põhjustada defekte, katkiseid metalli-hapniku sidemeid ja seeläbi suurendada vooluleket [45, 46, 47]. Lisaks võib jääkvesinik jääkklooriga kokku puutudes formeerida vesinikkloriidi, mis võib olla söövitava mõjuga [47].

**Tabel II.** XRF seadme abil määratud elementide massipaksus ühikutes µg/cm<sup>2</sup> kohta.

	Si/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Si/ZrO <sub>2</sub>	Si/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> / Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Si/ZrO <sub>2</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / ZrO <sub>2</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>
Zr (µg/cm <sup>2</sup> )	-	13,1	18,8	16,0
O (µg/cm <sup>2</sup> )	2,42	5,49	10,2	9,80
Co (µg/cm <sup>2</sup> )	6,36	-	9,09	9,12
C (µg/cm <sup>2</sup> )	0,74	-	1,27	1,11
Cl (µg/cm <sup>2</sup> )	-	0,08	0,18	0,26

Tabelis II esitatud andmete abil sai anda ligikaudse hinnangu sadestatud oksiidide stöhhiomeetria kontrollimiseks. Seda tehti, leides eeldatava stöhhiomeetria ja elementide aatommasside abil teoreetilise massisuhte ja arvutades antud tabelis esitatud XRF andmete põhjal eksperimentaalse suhte. Üksikoksiidide puhul saadi Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> korral teoreetiliseks Co:O suhteks 2,77 ja eksperimentaalseks XRF meetodi põhjal 2,63 ja Si/ZrO<sub>2</sub> korral teoreetiline Zr:O 2,85, eksperimentaalne 2,39. Mõlema korrusstruktuuri oli korral teoreetiline suhe (Co+Zr):O 2,79 ja eksperimentaalne tulemus Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> korral 2,73 ning

Si/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> korral 2,56. Antud juhul oleks olnud täpse teoreetilise ja tegeliku suhte kattumine üsna ebatõenäoline nii eksperimentaalse määramatusteguri kui ka jääkelementide mõju tõttu, kuid lähestikused tulemused lisavad kaudselt kinnitust soovitud stõhhiomeetria olemasolule.

XRF meetodi abil saadud andmeid kasutati lisaks veel kilestruktuuride paksuste määramiseks, mis on koos XRR-i abil määratud ühekihiliste kilede paksuste, sadestustsükliite arvu ja kilede kasvukiirustega esitatud Tabelis III. Arvutusteks kasutati lisaks XRF andmetele järgnevaid tihedusi:  $\rho(\text{ZrO}_2) = 5,68 \text{ g/cm}^3$  ja  $\rho(\text{Co}_3\text{O}_4) = 6,11 \text{ g/cm}^3$ . Tasub täpsustada, et tegu oli nimetatud oksiidide tihedusega üldjuhul ja antud töö raames sadestatud oksiidide tegelikke tihedusi tehnilistel põhjustel üle ei kontrollitud, mistõttu võis tegelik paksus arvutatust vähesel määral erineda. Hiljem alapeatükis 4.4.2 võrreldakse siinesitatud korrusstruktuuride paksusi TEM-EDX-i abil määratud paksuste tulemustega, mis võimaldavad hinnata antud meetodi ja tiheduste sobivust kilede paksuse määramiseks.

Võrreldes Tabelis III esitatud Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ja Si/ZrO<sub>2</sub> XRF ja XRR meetodi abil leitud oksiidikihtide paksusi selgub, et kahe erineva meetodi abil leitud paksused kattuvad määramatuse piires. XRF meetodi ja tsükliarvude abil selgus, et ZrO<sub>2</sub> kasvukiirus oli 0,13 nm/tsükkel ja Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kasvukiirus 0,06 nm/tsükkel. Varasemalt on erinevas reaktoris samade lähteainete ja sadestustemperatuuriga, kuid suurema tsükliite arvuga ALD protsessis saadud ZrO<sub>2</sub> kasvukiiruseks 0,07 nm/tsükkel [47] ja Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kasvukiiruseks XRR meetodi abil 0,03 nm/tsükkel [48]. Kui Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kasvukiirused on samas suurusjärgus, siis ZrO<sub>2</sub> korral erinevad kasvukiirused märgatavalt. Oma mõju võib avaldada nii sadestusreaktorite kui ka pulsipikkuste erinevus. Olenemata sellest, et ka käesolevas töös esitatud kilestruktuuride eel viidi läbi katseseeria, mille eesmärk oli leida optimaalseid sadestustingimusi, viitab erinevus sellele, et edaspidi sama oksiidi sadestades tuleks leida veelgi optimaalsemad sadestustingimused.

ZrO<sub>2</sub> kasvukiirus oli Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kasvukiirusega võrreldes ligikaudu kaks korda suurem ja korrusstruktuuride puhul oli eesmärgiks sadestada vaheldumisi ligikaudu võrdse, kuid vähemalt 10 nm paksused Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ja ZrO<sub>2</sub> kihid, siis valiti korrusstruktuuride sadestamisel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tsükliite arvuks 200, mis oli võrreldes ZrO<sub>2</sub> 100 tsükliga kaks korda suurem. Sadestatud korrusstruktuuride kogupaksusi võrreldes selgub, et Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oksiidikihtide kogupaksus oli võrreldes Si/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> kogupaksusega 4,3 nm võrra suurem. Kasutades nii ZrO<sub>2</sub> kui ka Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oksiidide kogupaksusi, leiti arvutuslikult ühe oksiidikihi paksus. Näiteks Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> korrusstruktuuri korral leiti ühe oksiidikihi paksus jagades kogu Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> signaali kolmeks ja ZrO<sub>2</sub> signaali kaheks, vastavalt

korrusstruktuuri olevale oksiidikihtide arvule. Sellise lähenemise sobivuse eelduseks on see, et kõik sama tüüpi oksiidikihid on võrdse paksusega. Sellisel juhul selgub arvutuslikke ühe kihi paksusi omavahel võrreldes, et Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> korrusstruktuuri suurema paksuse põhjus võib peituda veidi suurema paksusega Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kihtides. Tegelikult ei pruugi see eeldus paika pidada ja selgituse võib pakkuda objektide läbilõigete analüüs.

**Tabel III.** Ühekihiliste kilede ja korrusstruktuuride paksused, sadestustsüklite arvud ja oksiidide kasvukiirused. Kõik paksused (välja arvatud XRR-märkmega rea puhul) on leitud XRF meetodist pärineva elementide massitiheduse ja oksiidide tiheduse abil.

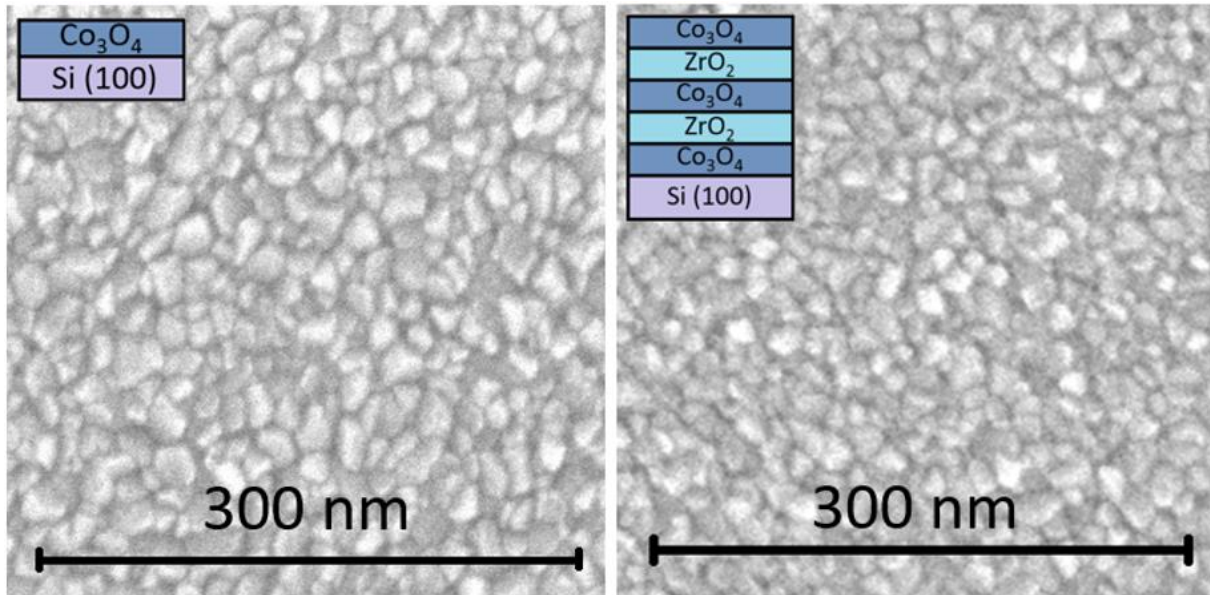
	Si/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Si/ZrO <sub>2</sub>	Si/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> / Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		Si/ZrO <sub>2</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / ZrO <sub>2</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	
<b>Kilede kogupaksus (nm)</b>	15,6±1,0	32,9±1,0	64,0±1,0		59,7±1,0	
<b>Kilede kogupaksus (nm) XRR-i järgi</b>	15,0±1,0	32,0±1,0				
			<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>ZrO<sub>2</sub></b>	<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>ZrO<sub>2</sub></b>
<b>Sadestustsüklite arv (tsükli)</b>	250	250	200	100	200	100
<b>Oksiidide kogupaksus (nm)</b>			41,9±1,0	22,1±1,0	25,6±1,0	34,1±1,0
<b>Arvutuslik ühe kihi paksus (nm)</b>			14,0±2,0	11,1±2,0	12,8±2,0	11,4±2,0
<b>Kasvukiirus (nm/tsükkel)</b>	0,06	0,13	0,21	0,22	0,13	0,34

## 4.2 Pinna morfoloogia

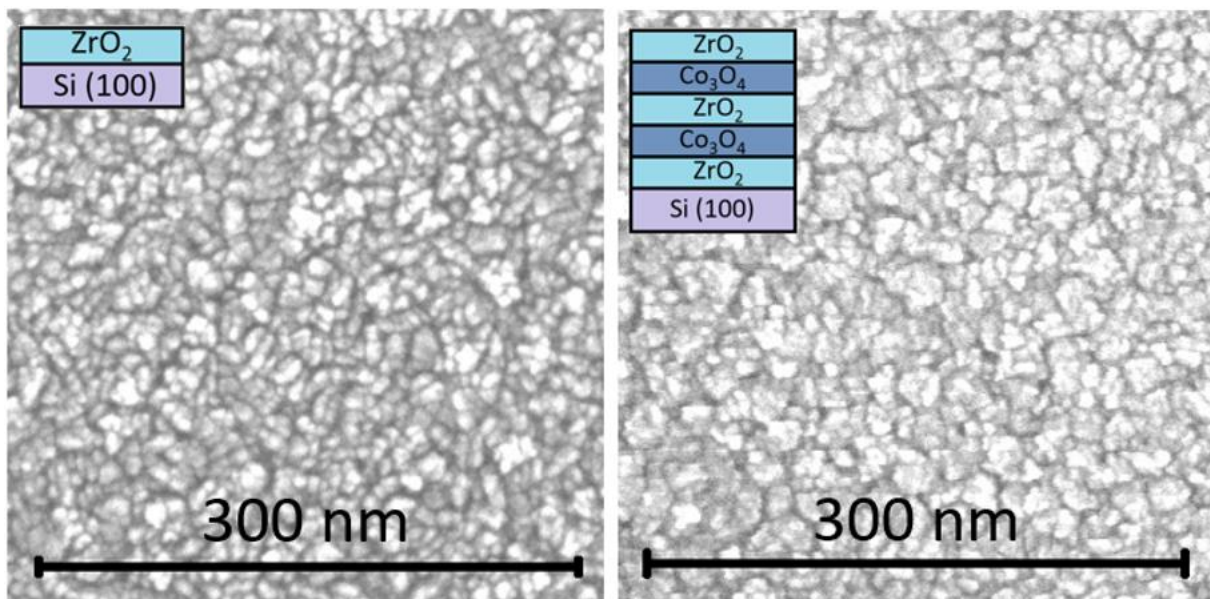
SEM-iga sooritatud objektide pinnavaatlused (Joonised 11 ja 12) võimaldasid hinnata sadestamise tulemusena aset leidnud muutusi pinna morfoloogias. Visuaalse hinnangu järgi jätab pind kõigi nelja objekti puhul küllaltki kareda mulje, mistõttu võib eeldada, et nii Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kui ka ZrO<sub>2</sub> korral piisas kilede kristalliseerumiseks kolmesajakraadisest sadestustemperatuurist. Võrreldes omavahel Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Joonis 11, vasakpoolne paneel) ja Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Joonis 11, parempoolne paneel) ehk kahe sellise objekti morfoloogiat, kus pinnapealseks oksiidiks on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, võib täheldada nende vahelist sarnasust,

mistõttu võib antud juhul eeldada, et korrusstruktuuri korral ei ole ilmselt kihid omavahel segunenud, vaid tõepoolest on korrusstruktuuri pealmine kiht  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Samas on kristalliidid korrusstruktuuri puhul võrreldes  $\text{Si}/\text{Co}_3\text{O}_4$ -ga mõõtetelt väiksemad, mis võib olla põhjustatud nii aluspinna mõjust kasvukiirusele kui ka võrreldavate kihtide erinevast paksusest.

Võrreldes omavahel selliste objektide morfoloogiat, mille pealpoolsem oksiid oli  $\text{ZrO}_2$  ehk  $\text{Si}/\text{ZrO}_2$  (Joonis 12, vasakpoolne paneel) ja  $\text{Si}/\text{ZrO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2$  (Joonis 12,



**Joonis 11.** SEM kujutised objektide  $\text{Si}/\text{Co}_3\text{O}_4$  (vasakul) ja  $\text{Si}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$  (paremal) pinna morfoloogiast.



**Joonis 12.** SEM kujutised objektide  $\text{Si}/\text{ZrO}_2$  (vasakul) ja  $\text{Si}/\text{ZrO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2$  (paremal) pinna morfoloogiast.



parempoolne paneel), märkab samuti sarnasusi. Seekord on korrusstruktuuri puhul pealmise  $ZrO_2$  kihi kristalliidid võrreldes  $Si/ZrO_2$  objektiga visuaalselt hinnates mõõtudelt suuremad.

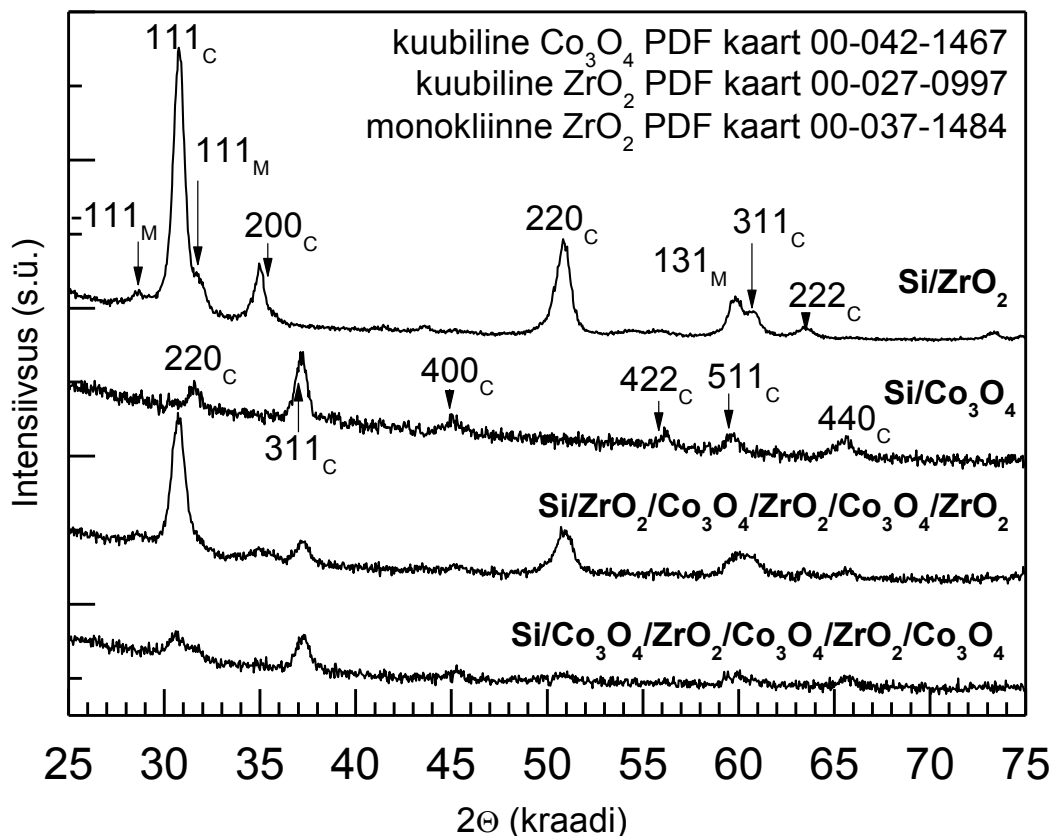
Võrreldes omavahel pealmise kihina  $Co_3O_4$  (Joonis 11) ja  $ZrO_2$  (Joonis 12) kihte sisaldavaid objekte eristuvad kristalliidid üksteisest märgatavalt. Samas võib  $Si/ZrO_2$  ja  $Si/ZrO_2/Co_3O_4/ZrO_2/Co_3O_4/ZrO_2$  korral täheldada suuremat laadumiseefekti, mis väljendub erkvalgete alade esinemisega, mis on iseloomulikum mittejuhtivate omadustega materjalidele.

Laadumiseefektide esinemist ja mõju käsitlevas K. H. Kim *et al.* [49] töös leiti, et laengut juhtivate objektide puhul oli pildi kontrast põhjustatud peamiselt aatomnumbrite erinevusest (mis on teadaolevalt üks kontrasti liikidest SEM analüüsis – aatomnumbri kontrast) ja et juhtivate materjalide korral on laadumiseefekt tavaliselt väiksem kui mittejuhtivate objektide korral. Samas varieerus mittejuhtivate proovide SEM-i kontrast laialt sõltuvalt sellest, kas ja kui suures osas neid laengut juhtiva osmiumikihiga kaeti. Võrreldi kolme olukorda – proov oli kogu ulatuses kaetud, proov oli külgedest täies ulatuses kaetud ja proov oli ilma katteta. Olukorras, kus proov oli kogu ulatuses osmiumiga kaetud, oli kontrast aatomnumbri kontrastist tingitud ja tänu juhtivale kattele välditi staatiliste negatiivsete laengute kogunemist proovi pinnale. Kui mittejuhtiv proov oli pealt katmata ja külgedelt osmiumiga kaetud, siis proovi katmata pealmise osa keskmine ala oli ere ja servad tumedamad. Servad olid tumedad seetõttu, et tänu juhtiva osmiumi kattega külgedele ei kogunenud negatiivsed laengud nurkadesse. Keskmised alad olid eredad, kuna need alad olid negatiivselt laetud ja seetõttu emiteerusid sekundaarsed elektronid proovist tõukejõu tõttu kergemini. Juhul kui proov oli täies ulatuses katmata, siis kontrast vähenes ja pind muutus tumedamaks tagasi. Sellisel juhul arvati, et negatiivsete laengute tihedus oli nii suur, et elektroniir võis seetõttu kõrvale kalduda, mistõttu võis objektini jõuda väiksem arv elektrone ja seeläbi väheneda ka objektist emiteeruvate sekundaarsete elektronide kogus. Seega olid kontrasti variatsioonid põhjustatud objekti pinnale kogunenud negatiivsete laengute tiheduse variatsioonide poolt.

Selleks, et materjal esineks ferroelektrilisi omadusi, peab materjal olema ka isoleeriv ehk laengut mittejuhtiv, sest vastasel juhul takistaksid liikuvad laengud elektrilise polarisatsiooni teket [50]. Kuna käesoleva töö raames valiti  $ZrO_2$  teiseks komponendiks välja just tema potentsiaalse elektriliste omaduste tõttu siis olenemata sellest, et käesoleva töö raames elektrilise mõõtmise tulemusi ei esitata, on potentsiaalne mittejuhtivus tervitatav nähtus.

### 4.3 Röntgenstruktuuranalüüs

Kõik GIXRD analüüsi käigus registreeritud difraktogrammide sadestatud kiledest ja korrusstruktuuridest on esitatud Joonisel 13. GIXRD difraktogrammidele selgus, et kõikide kilede puhul olid kiled sadestusjärgselt kristalliseerunud. Difraktsioonipiigid on küllalt madala intensiivsusega ja laiad ning kiled küllaltki õhukesed. Selliseid kristalliseerunud kilesid võib nimetada ka nanokristallilisteks kiledeks.



**Joonis 13.** Kilede ja korrusstruktuuride röntgendifraktogrammide. Vastavate difraktogrammide tähistused on pärit Tabelist I. Piigid on tähistatud vastava metalloksiidi kristallstruktuuriga seotavate Milleri indeksitega. Alaindeks „C“ viitab kuubilisele ja „M“ monokliinsele faasile.

Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> difraktogrammil eristus kuus piiki 2θ väärtustel 31,3°, 36,9°, 44,8°, 55,7°, 59,4° ja 65,2°, mis vastavad kuubilise Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> faasi võretasanditele 220, 311, 400, 422, 511 ja 440 [PDF kaart 00-042-1467]. Si/ZrO<sub>2</sub> difraktogrammil eristus kaheksa piiki, millest viis vastavad kuubilisele ZrO<sub>2</sub> faasile [PDF kaart 00-027-0997] ja kolm monokliinsele ZrO<sub>2</sub> faasile [PDF kaart 00-037-1484]. Kuubilisele ZrO<sub>2</sub> faasile viitavad piigid asusid 2θ väärtustel 30,5°, 35,2°,

50,6°, 60,3° ja 63,2°, millele vastavuses olevad kuubilised võretasandid on 111, 200, 220, 311 ja 222. Monokliinsele ZrO<sub>2</sub> faasile viitavad piigid asusid 2θ väärtustel 28,2°, 31,5°, 59,8°, millele vastavuses olevad monokliinised võretasandid on -111, 111 ja 131. Seega olid Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ja Si/ZrO<sub>2</sub> kilede puhul difraktogrammilt tuvastatavad vastavalt kuubiline Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> faas ning kuubilise ja monokliinse ZrO<sub>2</sub> faasi segu (Joonis 13). Kuubilise ja monokliinse faasi esinemist ZrO<sub>2</sub> faasikoostises samadel ALD sadestustingimustel (kambri sadestustemperatuur 300°C ja ZrO<sub>2</sub> lähteained ZrCl<sub>4</sub> ja O<sub>3</sub>) kirjeldati ka K.Kukli *et al.* artiklis [47]. Samasuguse meetodi ja parameetritega sadestatud Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> faasiinformatsiooni sisaldavat artiklit võrdluseks ei leitud.

Röntgendifraktogrammis avalduvate piikide intensiivsuste võrdlemisel võib järeldada, et kuna Si/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> korrusstruktuuri puhul on vastavate piikide intensiivsused märgatavalt suuremad, siis on ZrO<sub>2</sub> vahekihid tunduvalt enam korrastatud võrreldes Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> korrusstruktuuriga ning tõenäoliselt on domineerivaks faasiks kuubiline ZrO<sub>2</sub> polümorf, kuigi päriselt välistada ei saa ka tetragonaalse ja/või ortorombilise ZrO<sub>2</sub> osalust faasikoostises.

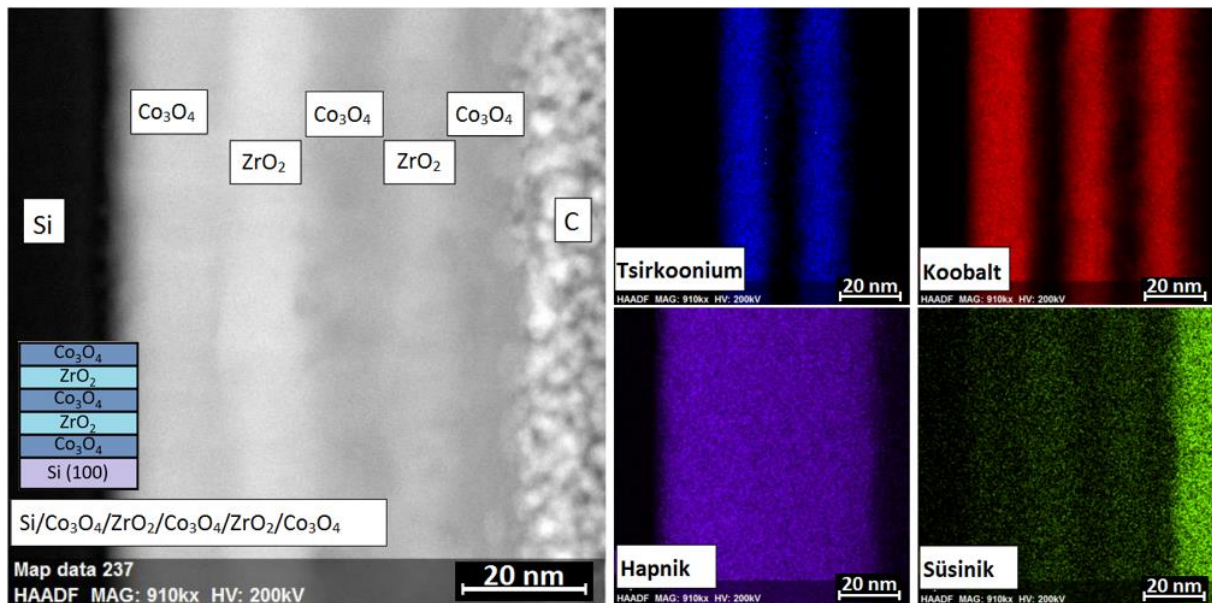
## 4.4 Korrusstruktuuride läbilõikeline analüüs

### 4.4.1 Korrusstruktuuride läbilõikeline koostis

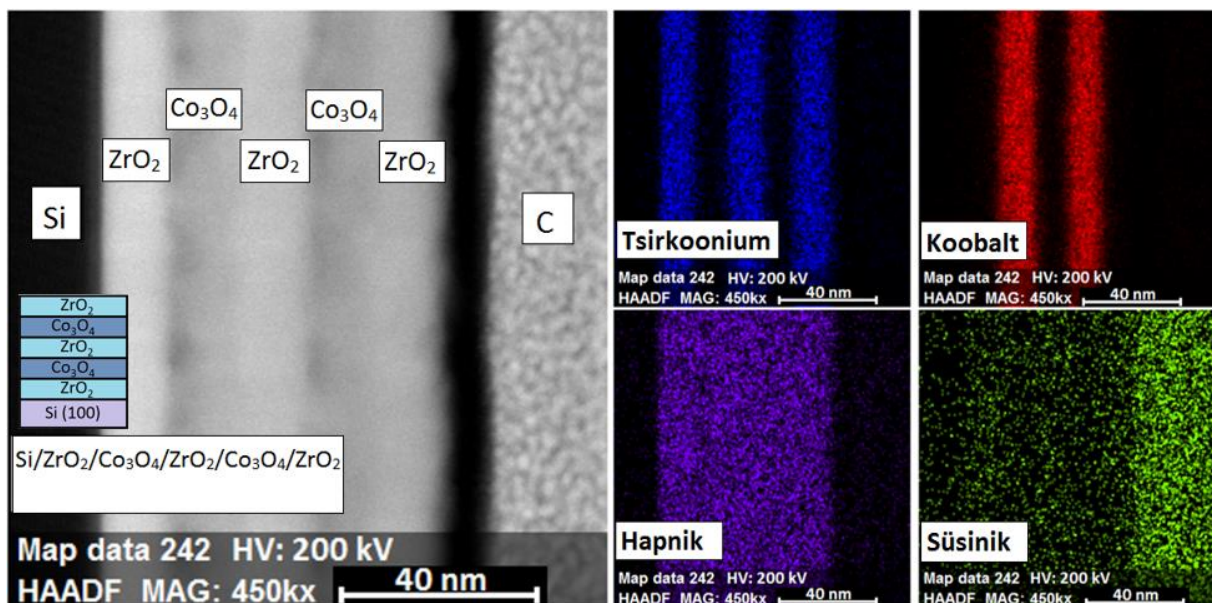
Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Joonis 14) ja Si/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> (Joonis 15) korrusstruktuuridest valmistatud lamellide koostise kaardistamine TEM-EDX seadme abil võimaldas kontrollida sadestatud kihtide olemasolu, koostist ja paksust. Mõlema korrusstruktuuri puhul eristuvad lainurktumeväljakujutisel (Jooniste 14 ja 15 vasakpoolsed paneelid) aluspinna Si peal viis järjestikku sadestatud metalloksiidist koosnevat kihti, mis on ka vastavalt tähistatud. Oksiidikihtidele järgnev süsinikukiht pärineb lamelli lõikamise protsessist, kus proovi pinna kaitsmiseks ionikiire eest sadestati objekti pinnale nii C kui ka Pt kiht, viimane pole antud suurendusega vaatevälja mahtunud.

Joonistel 14 ja 15 paremal paikneval neljal väiksel paneelil on kujutatud EDX kaardistamise käigus detekteeritud elementide koostisprofiili, kus erinevate elementide signaalidele on kunstlikult omistatud värv ja paneel sildistatud vastava elemendi nimetusega nende visuaalselt paremaks eristamiseks. Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> korrusstruktuuri korral eristus ootuspäraselt vaheldumisi kolm koobaltit ja kaks tsirkooniumi sisaldavat kihti ning Si/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> korral kolm tsirkooniumi ja kaks koobaltit sisaldavat kihti, mille paigutus ja arv oli täielikult kooskõlas ALD eksperimendiosas kirjeldatud

kilestruktuuride ülesehitustega (Tabel I). Mõlema korrusstruktuuri puhul on hapniku signaali registreeritud suhteliselt homogeeniselt läbi kõigi viie metalloksiidi kihi alates ränisubstraadist kuni süsinikkatteni, mis oli ka oodatav ja annab koos eelnevaga otseselt kinnitust selle kohta,



**Joonis 14.** Lainurktumeväljakujutis Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> korrusstruktuurist (vasakul) ja sellele vastavad EDX-i abil kaardistatud elementide koostisprofiilid (paremal).

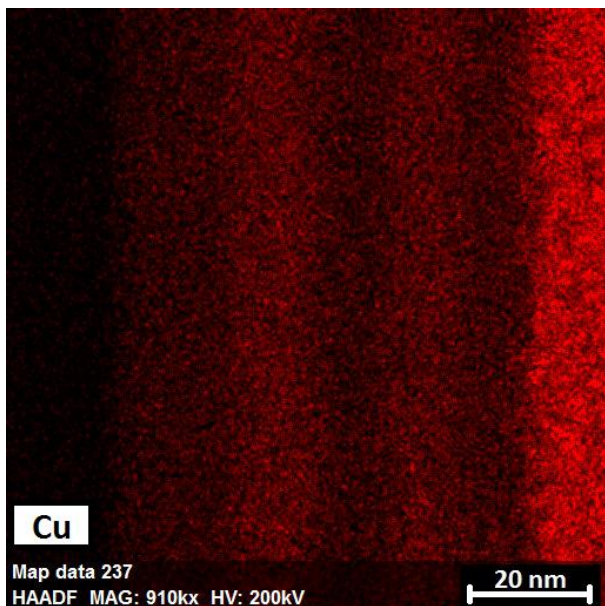


**Joonis 15.** Lainurktumeväljakujutis Si/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> korrusstruktuurist (vasakul) ja sellele vastavad EDX-i abil kaardistatud elementide koostisprofiilid (paremal).

et sadestatud kiled on tõepoolest soovitud metalloksiidi kujul. Signaalidest moodustunud jooned annavad märku sellest, et nähtavasti ei ole Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ja ZrO<sub>2</sub> kihid omavahel keemiliselt märgatavalt segunenud, kuigi vähesel määral segunemist siiski välistada ei saa.

Kõrgemat süsinikusisaldust võib tavaliselt esineda sellistes kiledes, mille lähteaine koostisesse kuulub süsinik. Antud oksiidide lähteainetest sisaldas ainukesena süsinikku  $\text{Co}_3\text{O}_4$  lähteaineks olnud koobalt(III)atsetüülsetonaat, mistõttu oleks  $\text{Co}_3\text{O}_4$  kihtides süsiniku esinemine põhjendatav. Joonistelt 14 ja 15 süsiniku signaalide paneelilt eristub  $\text{ZrO}_2$  kihtides võrreldes  $\text{Co}_3\text{O}_4$  kihiga veidi tugevam süsiniku signaal. See tekitab omakorda küsimuse, miks on süsinikuvabade lähteainetega sadestatud  $\text{ZrO}_2$  kihtides rohkem süsinikku kui  $\text{Co}_3\text{O}_4$  kihtides? Ilmselt ei ole tegu puhtalt jääksüsinikuga. Üheks põhjenduseks võib olla süsiniku difundeerumine  $\text{Co}_3\text{O}_4$  vahekihtidest  $\text{ZrO}_2$  vahekihtidesse, mille toimumiseks peaks  $\text{ZrO}_2$  kiht olema vähemkorrastatud ja väiksema tihedusega kui  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Samas on XRD järgi  $\text{ZrO}_2$  justkui võrreldes  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -ga tugevamalt kristalliseerunud ja võib seetõttu olla  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -st tihedam. Pöörates tähelepanu sellele, et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  korral eristus kindlalt kuubiline faas, mida peetakse  $\text{Co}_3\text{O}_4$  korral stabiilseks faasiks [51] ja  $\text{ZrO}_2$  puhul esines  $\text{ZrO}_2$  korral stabiilseks faasiks peetav monokliinne faas [52, 53]. Kuna stabiilsed faasid on võrreldes metastabiilsete faasidega enamjaolt paremini korrastatud ja suurima elektrontihedusega, siis – kuna  $\text{ZrO}_2$  puhul esines XRD analüüsi põhjal otsustades lisaks stabiilsele faasile olulisel määral ka metastabiilset faasi (Joonis 13), võis polükristalliline ja mitmefaasiline tsirkooniumoksiidi struktuur  $\text{ZrO}_2$  võreparameetreid moonutada, materjali tihedust vähendada, ja võimaldada süsinikul difundeeruda ning lõksustuda  $\text{ZrO}_2$  kihtidesse.

Teiseks põhjenduseks suuremale süsiniku signaalile  $\text{ZrO}_2$  kihtides võib olla lamelli valmistamise protsessis objekti pinnale sadestatud süsiniku mõju elementide koostisprofiilile. Ühelt poolt võis hüpoteetiliselt väga väike osa pinnale sadestatud süsinikust sattuda õhendamise ajal edasi kihilise osa pinnale, teiselt poolt võis lähedalasuv süsiniku kiht kaardistamise signaali mõjutada. Esimese hüpoteesi kontrolliks tuli välja selgitada, kas sellist nähtust esines süsiniku peale sadestatud plaatina korral. Seda seetõttu, et erinevalt süsinikust, ei esinenud plaatina sadestusprotsessis osalevate lähteainete koostises ega ka TEM-võre või aluse koostises ja seetõttu võis korrusstruktuuride koostisesse sattuda ainult lamelli valmistamise etapi käigus. Eespool kirjeldatud Joonistel 14 ja 15 esitatud kaardistamise käigus ehk samast asukohast sama suurendusega sooritatud plaatina kaardistamisel selliseid viirge nagu süsiniku puhul ei täheldatud (pole näidatud), signaal jagunes ühtlaselt laiali ja oli vaevumärgatav. Küll aga esinesid sellised intensiivsemad viirud  $\text{ZrO}_2$  kihtide kohal mõlema korrusstruktuuri korral samas kohas sama kaardistamise käigus sooritatud vase koostisprofiili kujutisel (Joonis 16). Vask on lamelli hoidja materjaliks. Kuna vask ei saanud lamelli koostisesse sattuda ei sadestuse ega lamelli valmistamise protsessis, siis võib nähtu viidata hoopiski sellele, et hoidjast pärinev



**Joonis 16.** Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> vase koostisprofiil.

vase signaal ulatub ka mujale, tekitades segavat signaali, mis mingil põhjusel võimendub just ZrO<sub>2</sub> kihis. Sellisel juhul võib pealesadestatud süsiniku kihist saadud süsiniku signaal samamoodi eksitavalt käituda. Seda, et tegu oli ilmselt foonitasemel (müratasemel) esineva eksitava nähtusega kinnitab mingil määral ka elementide aatomprotsentide suuruse sõltuvus asukohast, mille järgi oli nii süsiniku kui ka vase signaal kilestruktuuride ulatuses liiga madal (≈1..2 massi%) nende esinemise usaldusväärseks tuvastamiseks. Samas tuvastasid objektide koostise määramiseks sooritatud XRF ja

SEM-EDX analüüsid väga madalat süsinikusisaldust ka juba enne lamellide valmistamise protsessi. Seega esines proovil siiski mingil määral jälgi süsinikust ka enne lamelli valmistamisprotsessi.

Antud juhul ühest põhjanevat vastust süsiniku sisaldusprofiiliga seonduvale vastuolule ei leidu, kuid kuna jälgi süsinikust esines objektide puhul ka enne lamellide valmistamist ja Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> lähteaine sisaldas süsinikku, siis on süsiniku vähesel määral esinemine põhjendatav. Sellele, kas süsinik tõepoolest difundeerus ZrO<sub>2</sub> kihti või oli tegu fooni eksitava mõjuga, mis võimendus ZrO<sub>2</sub> potentsiaalselt väiksema tihedusega kihis, üheselt vastata ei saa. Võimalik, et tegu on mitme faktori koosmõjuga.

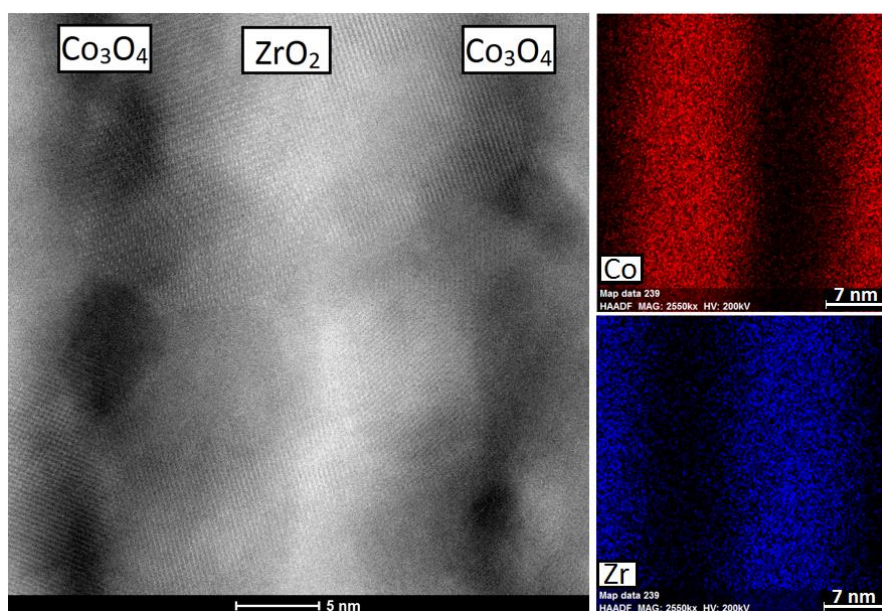
#### 4.4.2 Kihtide paksusehinnang

Nagu ülalpool märgitud, kasutati iga üksiku Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ja ZrO<sub>2</sub> kihi sadestamiseks ALD protsessis vastavalt 200 ja 100 ALD tsüklit, mis olid valitud lähtudes referentskilede erinevast kasvukiirustest, mis erinesid umbkaudu poole võrra ja eesmärgist sadestada enam-vähem võrdse paksusega kihtidest koosnevad korrusstruktuurid. Jooniste 14 ja 15 järgi on oksiidikihtide paksus jaotunud tõepoolest enamjaolt üsna võrdselt, välja arvatud Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> korrusstruktuuri esimese kihi korral, mis on veidi paksem. See võib olla põhjustatud aluspinna mõjust kasvukiirusele. Selgus, et otse Si aluse peale sadestatud Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kasvukiirus oli suurem kui ZrO<sub>2</sub> kihi peale sadestatud Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kihi kasvukiirus.

Arvuliselt jagunesid TEM-ist ja kaardistamisest saadud andmete põhjal arvutatult korrusstruktuuri Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> korral kihtide paksused vastavalt: Si/20±2 nm/11±2 nm/16±2 nm/11±2 nm/15±2 nm ja viie kihi kogupaksuseks tuli 73±3 nm. Korrusstruktuuri Si/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> korral oli kogupaksus 70±3 nm ja kihtide paksused jagunesid Si/13±2 nm/16±2 nm/12±2 nm/16±2 nm/13±2 nm, kus paarinanomeetrisele kogupaksuste erinevusele aitas kaasa eelpoolmainitud Si alusele sadestatud tõenäoliselt suurema kasvukiirusega Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kiht. Võrreldes saadud viie kihi kogupaksusi varem mainitud XRF andmetest arvutatud kogupaksustega, mis olid Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> korral 64,0±1,0 nm ja Si/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> korral 59,7±1,0 nm, võib märgata, et tulemused on küllaltki erinevad, erinedes TEM-i abil saadud paksustest 10 nm võrra.

#### 4.4.3 HR-TEM kujutiste analüüs

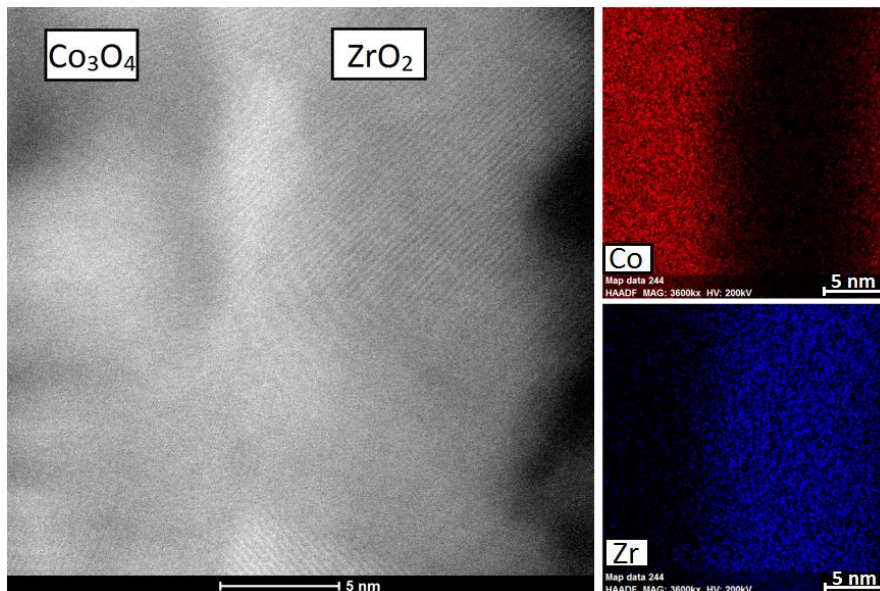
Korrusstruktuuride Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Joonis 17, vasakpoolne paneel) ja Si/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> (Joonis 18, vasakpoolne paneel) HR-TEM kujutiste esialgsel vaatlusel võib kujutistelt oksiidikihtide eristamine olla keeruline kuna valitud suurenduste korral ei ole kõik 5 kihti nähtavad ja ühese üleminekukoha määramine visuaalse hinnangu järgi on raskendatud. Samas lähemalt uurides selgub, et nii nagu Jooniste 14 ja 15 lainurktumeväljakujutiste korral oli ZrO<sub>2</sub> kiht kuvatud heledamalt kui Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kiht, siis sama



**Joonis 17.** HR-TEM kujutis Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> korrusstruktuurist (vasakul) ja sellele vastavad koobalti ja tsirkooniumi koostisprofiilid (paremal).

kehtib ka Joonistel 17 ja 18 vasakpoolsetel paneelidel kujutatud HR-TEM kujutiste korral. Seda kinnitasid ka samalt alalt sooritatud keemilise koostise järgsete kaardistamiste tulemused.

Seega eristuvad Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> HR-TEM kujutisel (Joonis 17, vasakpoolne paneel) kaks tumedamat Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kihti ja üks nende vahel paiknev heledam ZrO<sub>2</sub> kiht. Kihtidevahelisi üleminekualasid jälgides ja neid kaardistamise tulemusega võrreldes (Joonis 17, parempoolne paneel) selgus, et üleminekualadel esineb vähesel määral oksiidikihtide segunemist.



**Joonis 18.** HR-TEM kujutis Si/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> korrusstruktuurist (vasakul) ja sellele vastavad koobalti ja tsirkooniumi koostisprofiilid (paremal).

Korrusstruktuuri Si/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> HR-TEM kujutise korral (Joonis 18, vasakpoolne paneel) oli valitud kohas kihtide eristamine tumeduse järgi veelgi keerulisem. Siingi aitas visuaalselt sarnase tumedusega kihte üheselt määrata samast kohast määratud kaardistamise tulemus (Joonis 18, parempoolne paneel), mille põhjal selgus, et kujutise vasakul pool paikneb Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kiht, millest (võimalik, et tumedam) osa jääb antud pildi raamidest väljapoole. Sellele järgneb ZrO<sub>2</sub> kiht, mille keskkohas asub umbkaudu kohas, kuhu on Joonisel 18 (vasakpoolne paneel) paigutatud ZrO<sub>2</sub> kihi tähis. Paremas servas nähtava ilma tähistuseta musta kihi näol on tegemist järgmise Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kihi algusega. Taaskord on kihtide piirpinnal oksiidid omavahel vähesel määral segunenud. Sama korrusstruktuuri korral jäädvustati ühele teisest kohast tehtud HR-TEM kujutisele (Lisa 3, Joonis 1) tõenäoliselt lokaalne näiliselt struktuuri moonutav nähtus, mille puhul võis tegu olla Kirkendalli efektiga. Detailsemalt on seda käsitletud Lisas 3.

Korrusstruktuuride Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Joonis 17, vasakpoolne paneel) ja Si/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> (Joonis 18, vasakpoolne paneel) HR-TEM aatomlahutusega



kujutiste korral saab ilmnenu ja eraldatavate võretasandite abil tuvastada hästikorrastatud struktuuri teket.

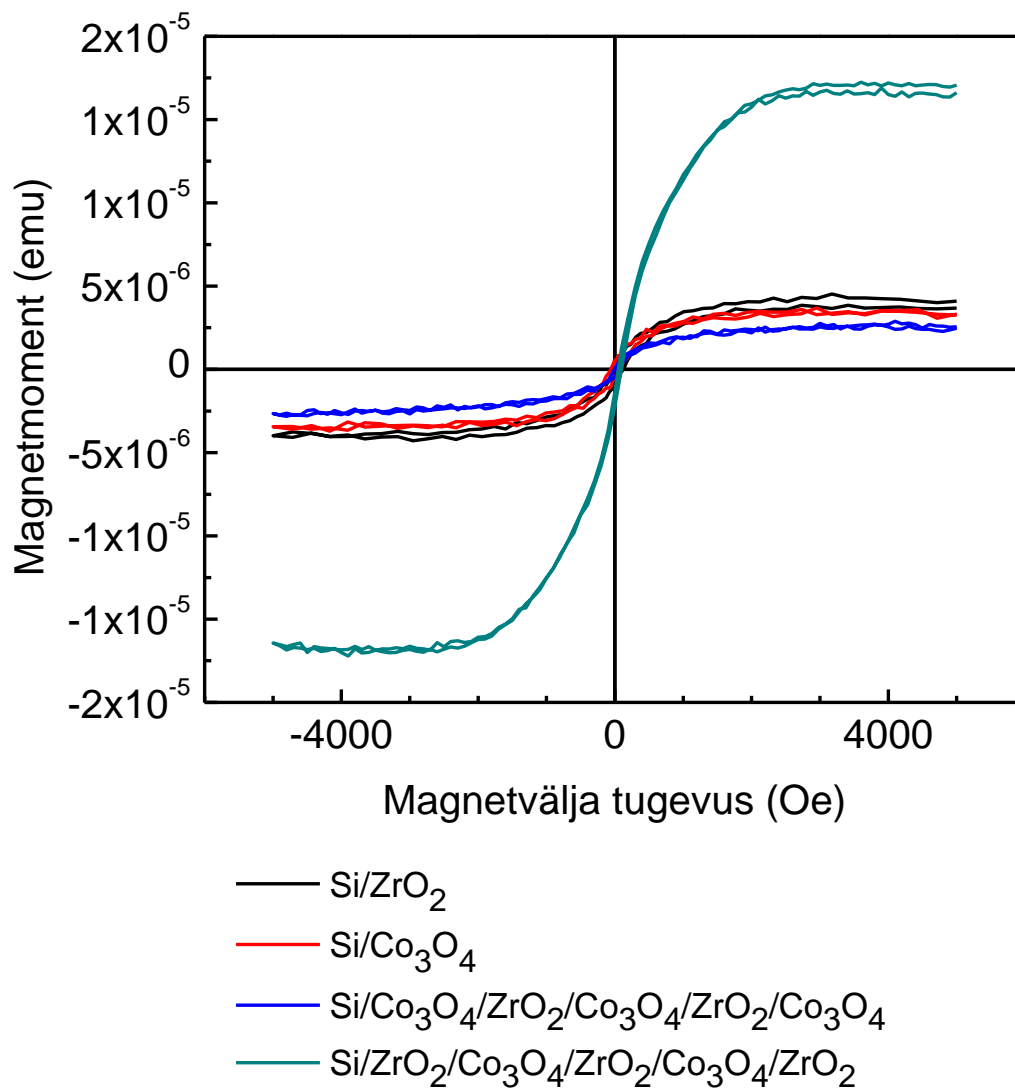
#### 4.5 Magnetomeetria

QD PPMS seadme sisse kinnitatud VSM seadmega mõõdeti magneetumuse sõltuvust tasapinna sihis rakendatud välise magnetvälja tugevusest nii Si/ZrO<sub>2</sub> ja Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üksikkiledes kui ka Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ja Si/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> korrusstruktuurides. Mõõtmiseks väljavalitud tükkide pindalad olid vahemikus 14,4±0,7 mm<sup>2</sup> ehk üksteisele piisavalt lähedased, et nende poolt tekitatud magneetumuskõveraid võiks omavahel võrrelda ka ilma objektide täpset tihedust teadmata. Joonisel 19 on esitatud registreeritud magneetumuskõverad, mis kujutavad objekti magnetmomendi sõltuvust sellele rakendatud magnetvälja tugevusest. Kõikide kõverate puhul on alusmaterjaliks olnud ränist pärinev diamagnetiline signaal maha lahutatud.

Joonisel 19 kujutatud magneetumuskõverate kuju järgi võib otsustada, et kõik selles töös sadestatud struktuurid demonstreerivad tavaliselt ferro- või ferrimagneetilistele materjalidele omaseid karakteristikuid. Seda seetõttu, et magnetmomendi ja magnetvälja tugevuse vaheline seos ei ole ühegi objekti korral lineaarne nagu dia- või paramagnetiliste materjalide korral, vaid on välisest magnetvälja tugevusest sõltuv mittelineaarne funktsioon. Ferro- ja ferrimagneetilistele materjalidele on samuti omane nähtus, kus magneetuvuskõver küllastub ehk mille puhul mingist välja väärtusest kõrgemal väärtusel põhjustab välja suurenemine ainult väga nõrka magneetuvuse tõusu. Seda nähtust nimetatakse küllastusmagneetumuseks ja antud objektide puhul on küllastusmagneetumuse ilmumine selgelt tuvastatav piisavalt tugevates välistes väljades üle 2000 örstedi (159154,9 A/m). Seega on magnetmaterjalide konventsionaalse liigitamise kontekstis ehk magneetumuse järgi kõigil juhtudel tõenäoliselt tegemist väga pehmete ferromagneetikutega.

Võrreldes kõveraid omavahel (Joonis 19) on võimalik näha, et korrusstruktuuris Si/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> on saavutatud küllastusmagneetumus, mis ületab suurusjärgu võrra ülejäänud kolme ehk Si/ZrO<sub>2</sub>, Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ja Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> struktuuride magneetumust. Samuti võib esmapilgul näida üllatav, et Si/ZrO<sub>2</sub> ja Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> küllastusmagneetumus on Si/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> korrusstruktuuriga võrreldes suurem. Selgub, et kaks korrusstruktuuri omavad niivõrd erinevaid magneetumuse omadusi ja paremat magneetumust näitas vaheldumisi kolmest ZrO<sub>2</sub> ja kahest Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kihist koosnev korrusstruktuur, mitte kahest ZrO<sub>2</sub> ja kolmest Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kihist koosnev korrusstruktuur, kus oli

potentsiaalseks magnetmaterjaliks peetavat  $\text{Co}_3\text{O}_4$  üks kiht rohkem. Samuti olid üllatavad  $\text{Si}/\text{ZrO}_2$  ja  $\text{Si}/\text{Co}_3\text{O}_4$  lähedased küllastusmagneetumused.



**Joonis 19.** VSM abil registreeritud magneetumuskõverad ränialusele sadestatud ühekihiliste  $\text{ZrO}_2$  ja  $\text{Co}_3\text{O}_4$  kilede ja viiekihiliste korrusstruktuuride korral. Legendis on kasutatud Tabelis I esmaesitatud tähistusi.

Siinkohal tasub meenutada, et kõige suurema paksusega korrusstruktuuri (XRF:  $64,0 \pm 1,0$  nm, TEM:  $73 \pm 3$  nm) magneetumus oli kõige väiksem ja paksuselt järgmise korrusstruktuuri magneetumus (XRF:  $59,7 \pm 1,0$  nm, TEM:  $70 \pm 3$  nm) oli kõige suurem. Selle vastuolu tõttu ei saa nähtust seostada korrusstruktuuride puhul paksuste erinevusega. Imselt peitub seletus struktuuris ja oksiidide arvatust erinevas käitumises.

Dielektrilise oksiidid ootamatu magnetilise käitumise potentsiaalseid põhjusi kirjeldas M. Venkatesan *et al.* [54] ZrO<sub>2</sub>-le omadustelt sarnase HfO<sub>2</sub> kile näitel. Lühiartiklis näidati, et nanoskaalasse jäävate elektrooniliste seadmete puhul dielektrilise kihina kasutatavad ja isoleerivate omaduste poolest tuntud HfO<sub>2</sub> kiled võivad käituda ferromagnetiliselt ka ilma neid dopeerimata. Eksperimendis oli 45-135 nm paksuste kiled sadestamiseks kasutatud impulsslasersadestust ning analoogilised eksperimendid viidi läbi ka tsink- ja tinaoksiidkilede korral, millede puhul analoogilist ferromagnetilist käitumist ei tuvastatud. Potentsiaalseks põhjenduseks, miks HfO<sub>2</sub> kiled ferromagnetiliselt käitusid, toodi võredefekte.

Veel on täheldatud, et nanokristallilised materjalid võivad magneetuda suhteliselt intensiivselt võrreldes sama keemilise koostisega materjalide massiivsemate (*bulk*, ingl.k.) kogustega. Seda on eriti silmatorkavalt täheldatud selliste materjalide korral, millistes muidu ei oodata ferromagneetiliste omaduste avaldumist. Nii näiteks uuriti F. Máca *et al.* [55] töös teoreetiliselt magnetismi ilmumist kunstlikult defektses kuubilises ZrO<sub>2</sub>-s, mida ei olnud magnetiliste lisanditega segatud ega dopeeritud ja leiti, et magnetismi esinemine on võimalik. Lisaks täheldati ränialustele elektronkiirsadestatud dopeerimata ZrO<sub>2</sub> kiledes S. Ning *et al.* [56] ferromagnetiliste polarisatsioonisilmuste avaldumist, kusjuures oli magneetumus positiivselt korreleeritud metastabiilse tetragonaalse ZrO<sub>2</sub> faasi osakaaluga stabiilse monokliinse faasi suhtes. Sellest järelduvalt arvati, et ferromagnetismi esinemisele dopeerimata ZrO<sub>2</sub> kiled korral aitavad kaasa hapniku vakantsid, mis stabiliseerisid toatemperatuuril tetragonaalse faasi.

M. A. Rahman *et al.* [57] töös uuriti erinevaid võõrkatioonidega dopeerimata ZrO<sub>2</sub> nanostruktuuridest koosnevate impulsslasersadestatud kiled magneetumust. Nende objektide puhul registreeriti ferromagneetiline käitumine, mille juures küllastusmagneetumus ja hüstereesi laius sõltusid märgatavalt struktuuriüksuste ehk ZrO<sub>2</sub> kristalliitide kujust. Lisaks leiti, et ferromagnetilised omadused ei sõltu mitte niivõrd ZrO<sub>2</sub> faasist, vaid hapniku vakantside defektide kogusest ja tüübist. Nimetatud näidetest järeldub, et esmapilgul küsimusi tekitanud ZrO<sub>2</sub> magneetumine võib olla teoreetiliselt võimalik ning on mitmetes olukordades aset leidnud.

Mis puudutab Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> käitumist, siis M. S. Martín-González *et al.* [58] töös näidati, et redutseerimata osakeste kujul Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-s ei pruugi ferromagnetilist polarisatsiooni meenutav magneetumine avalduda, vaid ühend on varasemalt jäänud paramagnetiliseks. Ühendi segamine teise metalli monooksiidiga (ZnO) või dioksiidiga (TiO<sub>2</sub>) võimaldas siiski ilmselt tekitada lisadefekte ja registreerida koobaltoksiidipõhises materjalis ferrimagnetilisust. On siiski olemas näide ka selle kohta (F. Moro *et al.* [59]), et üsna stöhhiomeetrilistes Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoosakestes on

olnud võimalik mõõta ferrimagnetilisust. Seda aga ülimadalatel temperatuuridel ehk kaugel praktilisest toatemperatuurist.

Kirjeldatust lähtuvalt, võib käesolevas töös nähtud magneetumust  $ZrO_2$  ja  $Co_3O_4$  üksikkiledes ning  $ZrO_2-Co_3O_4$  korrusstruktuurides pidada mittekonventsionaalseks, arvestades kilede keemilist koostist, kuid siiski mitte väga üllatavaks. On võimalik, et käesoleva töö jooksul ALD-d tahkiskihid ei koosne täielikult stabiilsetest kristallograafilistest faasidest ega/või neile vastavatest perfektselt stöhhiomeetristest keemilistest ühenditest. On võimalus, et sadestatud oksiidid ei ole näiteks madala sadestustemperatuuri tõttu lõpuni oksüdeerunud. Kuigi Lisas 3. kirjeldatud tõenäoliselt lokaalsel efektil võib olla oma tuvastamata mõju suuremale magneetumusele  $Si/ZrO_2/Co_3O_4/ZrO_2/Co_3O_4/ZrO_2$  korrusstruktuuris, on suurem magneetumus tõenäoliselt tingitud nanokristalse kuubilis-tetragonaalse  $ZrO_2$  faasi märgatavalt suuremast osakaalust.

## 5. Kokkuvõte

Seoses nõudlusega „tehislake“ materjalide järele, mida oleks võimalik rakendada uudsetes mälumaterjalides ja sensorites, konstrueeriti käesolevas töös ränialustele viiekihilised vaheldumisi  $ZrO_2$  ja  $Co_3O_4$  kiledest koosnevad korrusstruktuurid, kus ühel juhul paiknesid vaheldumisi kolm  $Co_3O_4$  ja kaks  $ZrO_2$  kihti ja teisel juhul kolm  $ZrO_2$  ja kaks  $Co_3O_4$  kihti. Konstruksioonid sadestati ALD meetodil, kus  $ZrO_2$  lähteaineteks olid  $ZrCl_4$  ja  $O_3$  ning  $Co_3O_4$  lähteaineteks  $Co(acac)_3$  ja  $O_3$ .

Koostise analüüsimisel selgus, et sadestamise käigus oli korrusstruktuuride koostisesse sattunud vähesel määral süsinikku ja kloori, mis pärinesid lähteainetest. Tegu on sellistes sadestusprotsessides tavalise, kuid mittesoovitava nähtusega. Ligikaudne stõhhiomeetria hinnang andis mõlemat tüüpi korrusstruktuuri korral kinnitust soovitud stõhhiomeetria olemasolule. Morfoloogia hinnangu järgi näitas korrusstruktuur, mille pealpoolsem kiht oli  $ZrO_2$ , laengut mittejuhtivale materjalile omast laadumise efekti. Mõlemat tüüpi korrusstruktuuri puhul oli aset leidnud kristallisatsioon. Seda kinnitasid nii SEM, XRD kui ka HR-TEM kujutistel eristuvad võretasandid. Objektidest valmistatud lamellide koostise profileerimisel eristusid mõlema korrusstruktuuri puhul vaheldumisi viis oksiidikihti sadestamisel ettemääratud järjekorras, mille järgi oli kolmest  $Co_3O_4$  ja kahest  $ZrO_2$  kihist koosneva korrusstruktuuri kogupaksus  $73\pm 3$  nm ja kolmest  $ZrO_2$  ja kahest  $Co_3O_4$  kihist koosneva korrusstruktuuri kogupaksus  $70\pm 3$  nm, erinevus oli põhjustatud esimese  $Co_3O_4$  kihi suuremast paksusest. Suuremat küllastusmagneetumust näitas korrusstruktuur, mis koosnes vaheldumisi kolmest  $ZrO_2$  kihist ja kahest  $Co_3O_4$  kihist. Kõik korrusstruktuurid demonstreerisid ferro- või ferrimagnetilistele materjalidele omaseid karakteristikuid omades küllastusmagneetumust ja mittelineaarset seost magnetmomendi ja välise magnetvälja vahel. Korrusstruktuuride näol oli tegu pehmete ferromagneetikutega. Seega pidas paika töö alguses esitatud hüpotees, et selliseid korrusstruktuure, milles paikevad vaheldumisi struktuuri ja koostise järgi defineeritud  $ZrO_2$  ja  $Co_3O_4$  kiled, on võimalik ALD meetodit kasutades kontrollitaval viisil sadestada ja neis struktuurides on võimalik saavutada pehmetele ferromagneetikutele iseloomulike omaduste teket.

Uurimuse järgmiseks sammuks on sadestatud korrusstruktuuride elektrilise jääkpolarisatsiooni uurimine Hispaanias Valladolidi ülikoolis asuvate koostööpartnerite juures ja tulemuste publitseerimine teadusartiklis.

## 6. Microscopy and structural analysis of magnetic metal oxide thin films and their multilayers

In connection with the demand for „artificial“ materials, which could be applied in the novel memory materials and sensors, in this study, five-layer structures consisting alternately of  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thin film layers were constructed. One type of structure consisted alternately of three  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and two  $\text{ZrO}_2$  layers and another of three  $\text{ZrO}_2$  and two  $\text{Co}_3\text{O}_4$  layers. Constructions were deposited using atomic layer deposition method, where  $\text{ZrCl}_4$  and  $\text{O}_3$  were used as  $\text{ZrO}_2$  precursors and  $\text{Co}(\text{acac})_3$  and  $\text{O}_3$  as  $\text{Co}_3\text{O}_4$  precursors.

During the composition analysis a small amount of carbon and chlorine was found, which originated from precursors. This phenomenon is common but undesirable in such deposition processes. An approximate assessment of the stoichiometry of the two types of five-layer structures confirmed the existence of the desired stoichiometry. The assessment of the morphology showed that the five-layer structure which had  $\text{ZrO}_2$  as the top-most layer showed charging effects that are inherent to non-conductive specimens. Crystallisation had taken place in case of both types of five-layer structure. This was confirmed by morphology assessment, X-Ray Diffractometry and lattice planes that were distinguishable on HR-TEM images. On the composition profiling images of lamellae (prepared of the objects) five alternating thin film oxide layers were clearly distinguishable in the right order that was given to the structures during deposition process and according to which the total thickness of the structure that consisted of three  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and two  $\text{ZrO}_2$  layers was  $73 \pm 3$  nm and the structure that consisted of three  $\text{ZrO}_2$  and two  $\text{Co}_3\text{O}_4$  layers had the thickness of  $70 \pm 3$  nm, the difference between the thicknesses was caused by the larger thickness of the first  $\text{Co}_3\text{O}_4$  layer. The structure that consisted alternately of three  $\text{ZrO}_2$  and two  $\text{Co}_3\text{O}_4$  layers showed higher magnetization compared to the structure that consisted alternately of three  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and two  $\text{ZrO}_2$  layers. All studied structures exhibited characteristics that are inherent to ferro- or ferrimagnetic materials like saturation magnetization and non-linear relationship between magnetic moment and external magnetic field. Five-layer structures acted as weak ferromagnetics. Consequently, the hypothesis that it is possible to create that type of layered structures where the layers of  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thin films defined by composition and structure are located alternately in a controlled manner using atomic layer deposition method and that it is possible to achieve weak ferromagnetic like behavior in those structures was proven.

The next step regarding this study is to analyze the electrical characteristics of the multilayer objects which will be carried out at the University of Valladolid that is located in Spain and publishing the results of this study.

## **7. Tänuavaldused**

Autori suurimad tänusõnad kuuluvad magistritöö juhendajatele vanemteadur Aile Tammele ja uurija-professor Kaupo Kuklile igakülgse toetuse, soovitude, nõuannete ja praktiliste näpunäidete eest. Autor soovib tänada doktorant Jekaterina Kozlovat SEM-i, FIB-i ja EDX-i puudutavate teadmiste ja kogemuste jagamise eest ning autori koolitamise eest selles valdkonnas autori bakalaureuseõppeastme kolmandast aastast alates, samuti professor Väino Sammelselga, kes selle seadmega opereerimiseks loa andis.

Lisaks kuulub autori tänu Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudi teadlasele doktorant Joosep Lingile õppetussõnade ja abi eest magnetuuringute teostamisel. Veel soovib autor tänada TÜ FI kiletehnoloogia labori töötajaid Alma-Asta Kiislerit ränitükkide puhastamise ja sellekohase info jagamise eest, Peeter Ritslaidu XRF-i teemaliste õppetussõnade ja koolituse eest, Kristjan Kalamit GIXRD ja XRR mõõtmiste läbiviimise eest, Mihkel Rähni HR-TEM-i ja TEM EDX-i mõõtmiste läbiviimise ja sellekohaste märkuste eest. Samuti soovib autor tänada oma pereliikmeid, lähedasi sõpru ja kursusekaaslast rohke toetuse, mõistva suhtumise ja motiveerimise eest kogu magistriõppe jooksul.

## Kasutatud kirjandus

- [1] I. Žutić, J. Fabian, S. D. Sarma, „Spintronics: Fundamentals and applications,“ *Reviews of Modern Physics* vol. 76, lk 323-410 (2004).
- [2] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, „Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future,“ *Science* vol. 294, lk 1488-1495 (2001).
- [3] A. Fert, „The present and the future of spintronics,“ *Thin Solid Films* vol. 517, lk 2-5 (2008).
- [4] S. D. Bader, S. S. P. Parkin, „Spintronics,“ *Annual Review of Condensed Matter Physics* vol. 1, lk 71-88 (2010).
- [5] J. C. Slonczewski, „Current-driven excitation of magnetic multilayers,“ *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* vol. 159, lk L1-L7 (1996).
- [6] W. H. Rippard, M. R. Pufall, S. Kaka, S. E. Russek, T. J. Silva, „Direct-Current Induced Dynamics in  $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  Point Contacts,“ *Physics Review Letters* vol. 92, 027201 (2004).
- [7] A. Loidl, H. Von Loehneysen, G. M. Kalvius, „Multiferroics,“ *Journal of Physics: Condensed Matter* vol. 20, 430301 (2008).
- [8] L. W. Martin, Y.-H. Chu, R. Ramesh, „Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films,“ *Materials Science and Engineering R* vol. 68, lk 89-133 (2010).
- [9] D. Khomskii, „Classifying multiferroics: Mechanisms and effects,“ *Physics* vol. 2(20) (2009).
- [10] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, „Multiferroic and magnetoelectric materials,“ *Nature* vol. 422, lk 759-765 (2006).
- [11] D. G. Schlom, J. H. Haeni, J. Lettieri, C. D. Theis, W. Tian, J. C. Jiang, X. Q. Pan, „Oxide nano-engineering using MBE,“ *Materials Science and Engineering: B* vol. 87, lk 282 (2001).
- [12] N. Quandt, R. Roth, F. Syrowatka, M. Steimecke, S. G. Ebbinghaus, „Spin-Coating and Characterization of Multiferroic  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M=Co, Ni)/ $\text{BaTiO}_3$  Bilayers,“ *Journal of Solid State Chemistry* vol. 233, lk 82-29 (2016).
- [13] Y. Wang, Q.-H. Jiang, H.-C. He, C.-W. Nan, „Multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  thin films prepared via a sample sol-gel method,“ *Applied Physics Letters* vol. 88, 142503 (2006).



- [14] A. Rosental, J. Aarik, K. Kukli, „Aatomkihtsadestamine - arenguvõimalus tehnoloogiale, väljakutse füüsikale,“ *Teadusmõte Eestis. Täppisteadused* (Eesti Teaduste Akadeemia, Tallinn, 2006), lk 81-83.
- [15] V. Miikkulainen, M. Leskelä, M. Ritala, R. L. Puurunen, „Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview,“ *Journal of Applied Physics* vol. 113, 021301 (2013).
- [16] L. Aarik, „Aatomkihtsadestamine - kvartsresonantskaalumine praktikumijuhend,“ (Tartu, 2012).
- [17] Y. Hijikata, „*Physics and Technology of Silicon Carbide Devices*“ (InTech, 2012), lk 217-218.
- [18] J. Aarik, „Atomic Layer Deposition of Titanium, Zirconium and Hafnium Dioxides: Growth Mechanisms and Properties of Thin Films“ (Tartu Ülikooli Kirjastus, Tartu, 2007).
- [19] P. Uudeküll, „Nikli mesoosakeste süntees ja karakteriseerimine biomeditsiini rakenduste tarbeks,“ Tartu Ülikool (2016).
- [20] D. Wei, J. H. Edgar, „Atomic layer deposition TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stack: An improved gate dielectric on Ga-polar GaN metal oxide semiconductor capacitors,“ *Journal of Vacuum Science & Technology B* vol. 32, 060602 (2014).
- [21] J. Yang, J. K. Park, S. Kim, W. Choi, S. Lee, H. Kim, „Atomic-layer-deposited ZnO thin-film transistors with various gate dielectrics,“ *Physica Status Solidi (a)* vol. 209, lk 2087-2090 (2012).
- [22] R. Jenkins, *X-Ray Fluorescence Spectrometry*, 2nd edition (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999), lk 1-15.
- [23] M. Haschke, *Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy*, (Springer International Publishing, Switzerland, 2014), lk 1-15, 83-85.
- [24] E. Zolotoyabko, *Basic Concepts of X-Ray Diffraction* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2014), lk 38-45, 157, 275-280.
- [25] *Grazing Incidence X-ray Diffraction (GIXRD) analysis of thin film material* (kuupäev puudub), kasutamise kuupäev: 30.04 2017. a., allikas Rigaku.com: <https://www.rigaku.com/en/products/xrd/ultima/app029>
- [26] *X-Ray Reflectometry* (kuupäev puudub), kasutamise kuupäev 30.04 2017. a., allikas Rigaku.com: [https://www.rigaku.com/en/applications/xray\\_reflectometry](https://www.rigaku.com/en/applications/xray_reflectometry)
- [27] W. Zhou, Z. L. Wang, *Scanning Microscopy for Nanotechnology* (Springer Science+Business Media, LLC, 2006), lk 9-100.

- [28] R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy* (Springer Science+Business Media, Inc. 2005), lk 17-19, 125-151.
- [29] H. Seemen, „Aatomkihtsade statud alumiiniumoksiidi mõju mikrotoomitera lõikevõimele,“ Tartu ülikool, 2015.
- [30] Zhiping Luo, *A Practical Guide to Transmission Electron Microscopy: Fundamentals* (Momentum Press, LLC, 2016), lk 1, 6, 30-32, 45-60.
- [31] F. L. Deepak, A. Mayoral, *Advanced Transmission Electron Microscopy* (Springer International Publishing, Switzerland, 2015), lk 1-6, 10-13.
- [32] W. Zhou, Z. L. Wang, *Scanning Microscopy for Nanotechnology, Techniques and Applications* (Springer Science+Business Media, LLC, 2006), lk 225-230.
- [33] P. J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis*, 3rd edition (Taylor & Francis Inc, London, 2001), lk 115-116.
- [34] M. Dufek, *Helios NanoLab 600i User Operation Manual*, 2nd edition (FEI Company, 2012), lk 42[3-14], 45[3-17], 121[5-13], 137[5-29], 147[5-39].
- [35] R. Nave, „Variations of Faraday's Law“ (kuupäev puudub), kasutamise kuupäev 06.05 2017. a., allikas Hyperphysics.phy: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/electric/farlaw2.html>
- [36] B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*, 2nd edition (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009), lk 67-69.
- [37] S. Foner, „Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer,“ *The Review of Scientific Instruments* vol. 30, lk 548-557 (1959).
- [38] T. Arroval, L. Aarik, R. Rammula, V. Kruusla, J. Aarik, “Effect of substrate-enhanced and inhibited growth on atomic layer deposition and properties of aluminum–titanium oxide films,” *Thin Solid Films* vol. 600, lk 119–125 (2016).
- [39] „Crystal Changer“, *X-Ray Fluorescence Spectrometer ZSX 400 Maintenance Manual* (Rigaku Corporation, ME07-47.20110331).
- [40] *Physical Property Measurement System* (kuupäev puudub), kasutamise kuupäev 03.05 2017. a., allikas Materials Research Laboratory at UCSB, PPMS Brochure: [https://www.mrl.ucsb.edu/sites/default/files/mrl\\_docs/instruments/broPPMS.pdf](https://www.mrl.ucsb.edu/sites/default/files/mrl_docs/instruments/broPPMS.pdf)
- [41] I. Petrov, D. Egorov, J. Link, R. Stern, S. Ruoho, J. Pyrhönen, „Hysteresis Losses in Different Types of Permanent Magnets Used in PMSMs,“ *IEEE Transactions on Industrial Electronics* vol 64(3), lk 2502-2510 (2016).

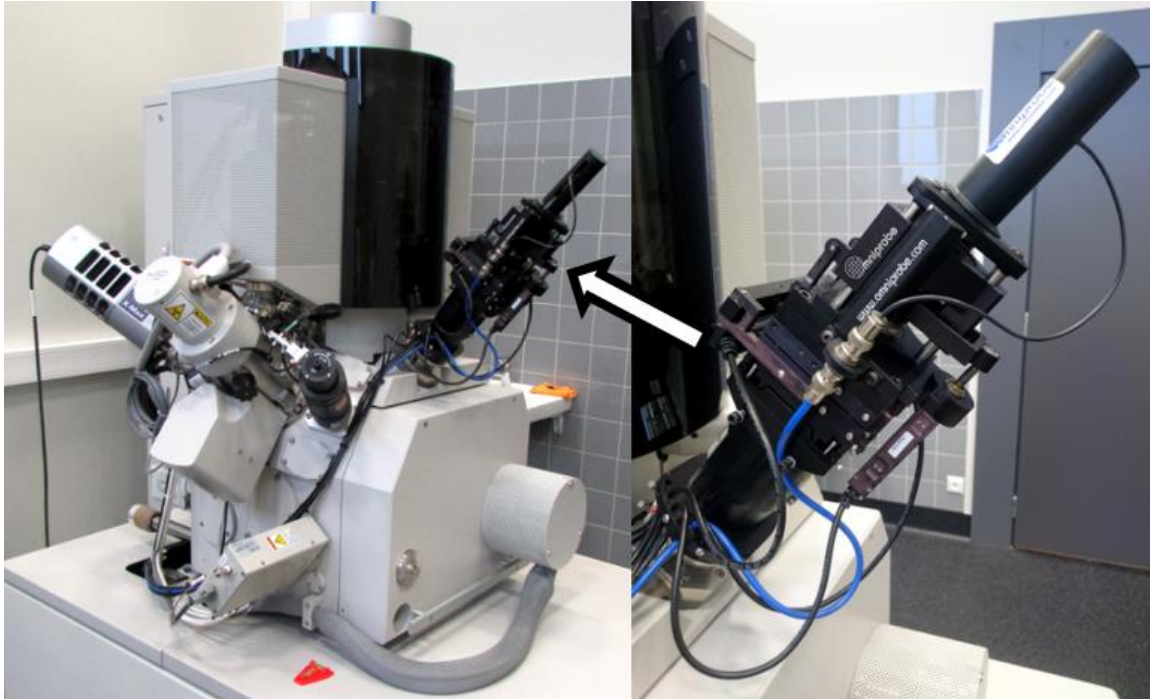
- [42] *Quantum Design Vibrating Sample Magnetometer application note* (kuupäev puudub), kasutamise kuupäev 03.05 2017. a., allikas Quantum Design: [https://www.qdusa.com/sitedocs/appNotes/vsmappnote\\_5-09.pdf](https://www.qdusa.com/sitedocs/appNotes/vsmappnote_5-09.pdf)
- [43] „VSM Sample Mounting Techniques“, *Quantum Design Application Note 1096-306*, lk 1-8 (2016).
- [44] „VSM operation manual“ (kuupäev puudub), kasutamise kuupäev 03.05 2017. a., allikas The Chinese University of Hong Kong: <http://www.phy.cuhk.edu.hk/djwang/teachlab/projects/CuNiAlloy/VSM%20operation%20manual.pdf>
- [45] M. Houssa, L. Pantisano, L.-A. Ragnarsson, R. Degraeve, T. Schram, G. Pourtois, S. De Gendt, G. Groeseneken, M.M. Heyns, „Electrical properties of high- $\kappa$  gate dielectrics: challenges, current issues, and possible solutions,“ *Materials Science and Engineering Reports* vol. 51, lk 37-85 (2006).
- [46] M. Houssa, G. Pourtois, M.M. Heyns, A. Stesmans, „Defect generation in high  $\kappa$  gate dielectric stacks under electrical stress: the impact of hydrogen,“ *Journal of Physics: Condensed Matter* vol. 17, lk S2075-S2088 (2005).
- [47] K. Kukli, M. Kemell, J. Köykkä, K. Mizohata, M. Vehkamäki, M. Ritala, M. Leskelä, „Atomic layer deposition of zirconium dioxide from zirconium tetrachloride and ozone,“ *Thin Solid Films* vol. 589, lk 597-604 (2015).
- [48] V. Pore, M. Dimri, H. Khanduri, R. Stern, J. Lu, L. Hultman, K. Kukli, M. Ritala, M. Leskelä, „Atomic layer deposition of ferromagnetic cobalt doped titanium oxide thin films,“ *Thin Solid Films* vol 519, lk 2218-3324 (2011).
- [49] K. H. Kim, Z. Akase, T. Suzuki, D. Shindo, „Charging Effects on SEM/SIM Contrast of Metal/Insulator in Various Metallic Coating Conditions,“ *Materials Transactions* vol 51, no. 6, lk 1080-1083 (2010).
- [50] R. Ramesh, N. A. Spaldin, „Multiferroics: progress and prospects in thin films,“ *Nature Materials* vol. 6, lk 22 (2007).
- [51] R. Shantyr, „Scanning tunneling microscopy/scanning tunneling spectroscopy on growth, atomic and electronic structure of Co oxide and Mn oxide films on Ag(001),“ doktoriväitekiri (2004).
- [52] O. Y. Kurapova, V. G. Konakov, „Phase Evolution in Zirconia Based Systems,“ *Reviews on Advanced Materials Science* vol 36, lk 177 (2014).
- [53] „Temperature-Dependent Phase Transitions of ZrO<sub>2</sub>,“ *Materials Design Application Note*, lk 1 (2009).

- [54] M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, J. M. D. Coey, „Unexpected magnetism in a dielectric oxide,“ *Nature* vol. 430, lk 630 (2004).
- [55] F. Máca, J. Kudrnovský, V. Drchal, G. Bouzerar, „Magnetism without magnetic impurities in ZrO<sub>2</sub> oxide,“ *Applied Physics Letters* vol. 92, 212503, (2008).
- [56] S. Ning, P. Zhan, Q. Xie, Z. Li, Z. Zhang, „Room-temperature ferromagnetism in undoped ZrO<sub>2</sub> thin films,“ *Journal of Physics D: Applied Physics* vol. 46, 445004 (2013).
- [57] M. A. Rahman, S. Rout, J. P. Thomas, D. McGillivray, K. T. Leung, Defect-rich dopant-free ZrO<sub>2</sub> nanostructures with superior dilute ferromagnetic semiconductor properties, *Journal of the American Chemical Society* vol. 138, lk 11896–11906 (2016).
- [58] M. S. Martin-González, Miguel A. García, I. Lorite, J. L. Costa-Krämer, F. Rubio-Marcos, N. Carmona, J. F. Fernández, „A Solid-State Electrochemical Reaction as the Origin of Magnetism at Oxide Nanoparticle Interfaces,“ *Journal of The Electrochemical Society* vol. 157, E31-E35 (2010).
- [59] F. Moro, S. V. Y. Tang, F. Tuna, E. Lester, „Magnetic properties of cobalt oxide nanoparticles synthesised by a continuous hydrothermal method,“ *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* vol. 348, lk 1-7 (2013).
- [60] Y. Yang, D.S. Kim, R. Scholz, M. Knez, S. M. Lee, U. Gösele, M. Zacharias, „Hierarchical three-dimensional ZnO and their shape-preserving transformation into hollow ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanostructures,“ *Chemistry of Materials* vol. 20, lk 3487–3494 (2008).
- [61] K. Kukli, J. Lu, J. Link, M. Kemell, E. Puukilainen, M. Heikkilä, R. Hoxha, A. Tamm, L. Hultman, R. Stern, M. Ritala, M. Leskelä, „Holmium and titanium oxide nanolaminates by atomic layer deposition,“ *Thin Solid Films* vol. 565, lk 165-171 (2014).
- [62] H. Nakajima, „The Discovery and Acceptance of the Kirkendall Effect: The Result of a Short Research Career,“ *JOM The Member Journal of The Minerals, Metals & Materials Society* vol 49, lk 15-17 (1997).

## Lisad

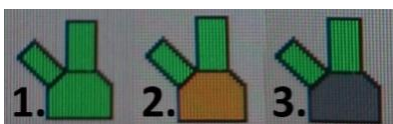
### Lisa 1. TEM lamellide prepareerimise juhend SEM-FIB seadmes

Käesolev juhend on mõeldud Helios Nanolab 600 SEM-FIB seadmele, millesse on installeeritud Omniprobe (mudel 100.7) *in-situ* nanomanipulaator (Joonis 1).



**Joonis 1.** SEM-FIB seade (vasakul) ja Omniprobe nanomanipulaator (paremal).

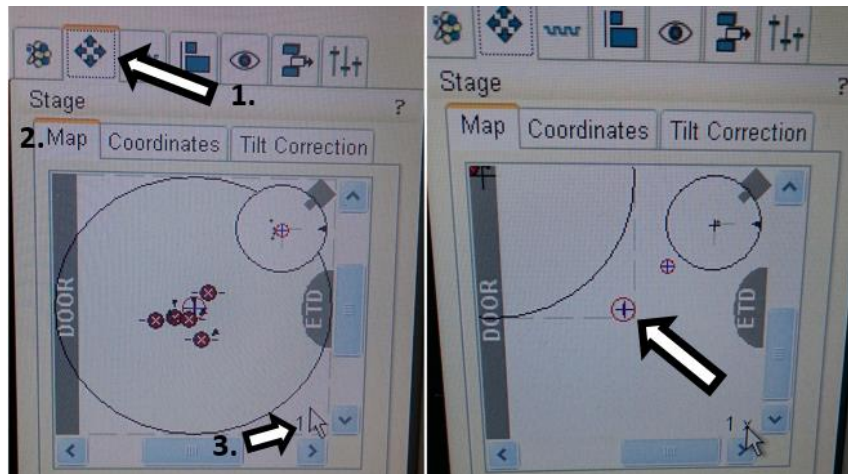
#### L1.1 Aluse vahetus



**Joonis 2.** Kambrirõhu markeering: roheline (1.) – kambris on vaakumkeskkond; oranž (2.) – käib gaasi sisse- või väljapumpamise protsess; hall (3.) – kambri siserõhk on ühtlustunud välisrõhuga ja kambrist on võimalik avada.

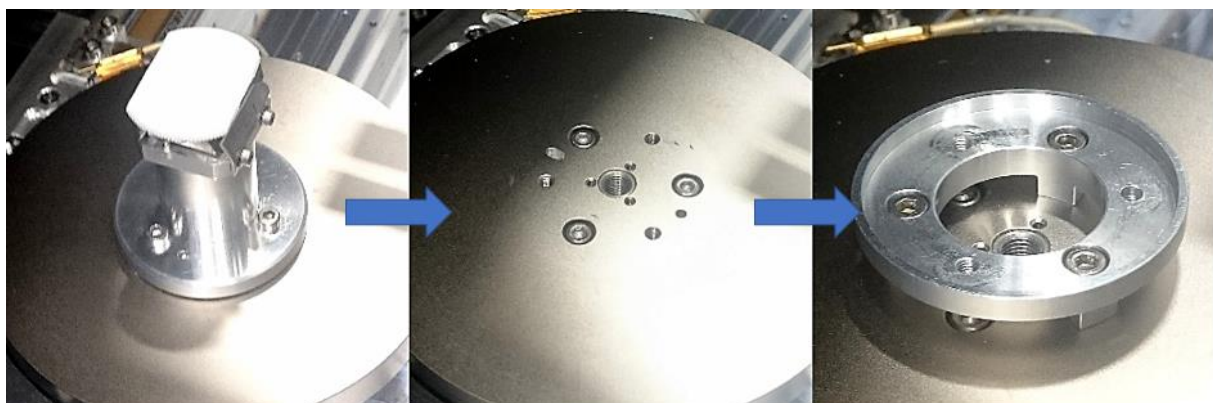
Alguses tuleb kamber ventileerida ja kambri luuk avada. Selleks tuleb kõigepealt vajutada nupule *Vent*, mille järel hakkab seade kambrist lämmastikuga täitma. Rõhu muutusest annab ekraani paremal allosas märku vastav ikoon (Joonis 2), mis vaakumi piisava taseme ehk piisavalt madala rõhu korral on roheline. Lämmastikuga täitmise etapiks (hiljem ka gaasi kambrist välja pumpamise käigus) muutub sobiva vaakumi kadumisel ja rõhu kasvades ikoon oranžiks. Kambri avamisega tuleb oodata seni kuni kambri siserõhk ühtlustub välise rõhuga, ikoon muutub halliks ja kambri luuk avab ennast ise vähesel määral. Seejärel tuleb kambri luuk käsitsi avada.

Et aluse vahetus toimuks võimalikult sujuvalt, tuleks alus viia optimaalsesse positsiooni. Selleks tuleb aktiveerida Joonisel 3 vasakpoolsel paneelil 1.-ga märgitud ikoon, misjärel kuvatakse aken *Coordinates*. Seejärel tuleb menüüs aktiveerida *Map* (Joonisel 3. 2.-ga märgitud) ja selleks, et alust sobivasse positsiooni liigutada, tuleb sooritada arvutihiire vasakpoolse klahviga topeltklakk selles punktis, kus Joonisel 3 vasakul paneelil on kuvatud hiirekursor (tähistatud 3.-ga), misjärel liigub alus soovitud positsiooni (Joonis 3, parempoolse paneeli noole tipp) ja aluse manuaalne vahetamine lihtsustub.



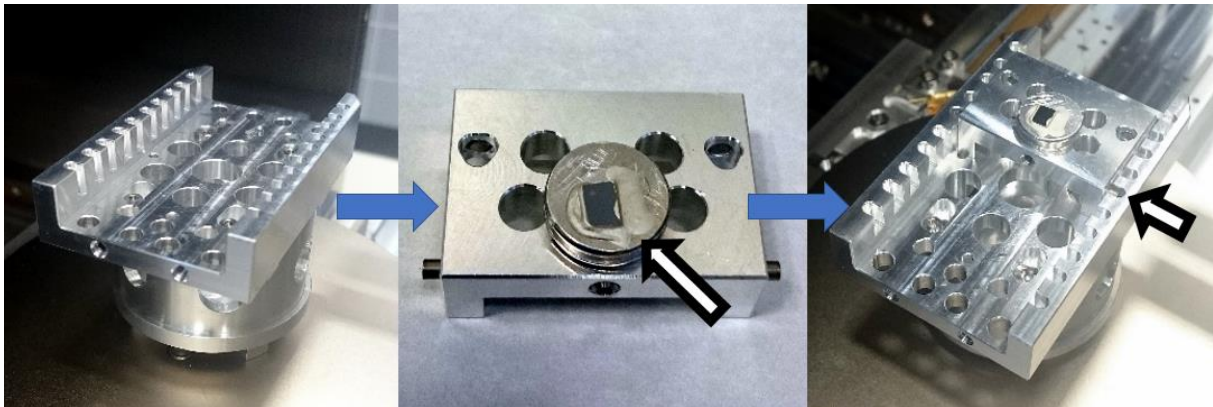
**Joonis 3.** Vasakpoolsel paneelil tähised 1. ja 2. viitavad ikoonidele, millele on vaja vajutada, et jõuda õigesse aknasse ja tähis 3. hiirekursori asukohale, kus on vaja teha topeltklakk. Parempoolsel paneelil on kuvatud hiirekliki järgne situatsioon, kus alus on liikunud soovitud kohta.

Järgmise sammuna tuleb eelmine proovihoidja (Joonis 4, vasakpoolseim paneel) kuuskantkruvikeeraja abil eemaldada ja arvutiekraanil eelmises lõigus mainitud *Coordinates* aknas muuta rotatsiooni väärtus nulliks ( $R = 0$ ), sisestades R lahtris  $89^\circ$  asemele 0-i ja vajutades klahvi *Enter* või nuppu *Go To*. Seejärel kinnitatakse uue hoidja esimene detail (Joonis 4,



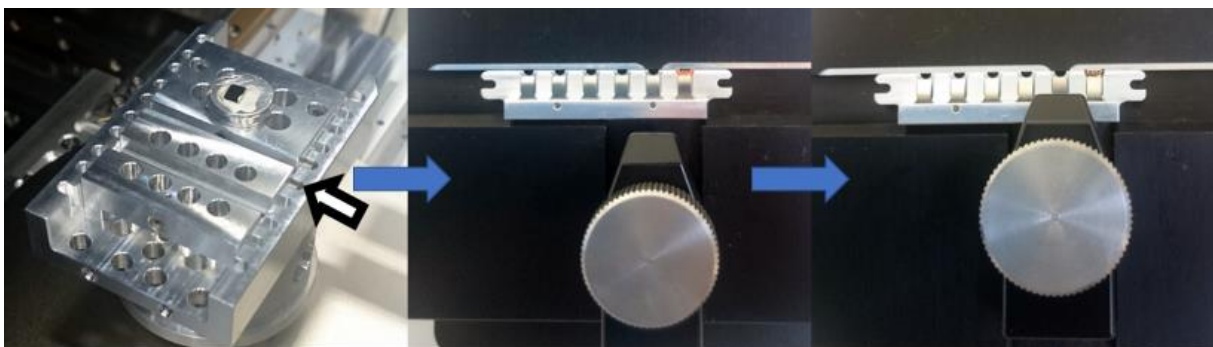
**Joonis 4.** Eelmine hoidja (vasakul); alus peale hoidja eemaldamist ja R-i 0-ks muutmist (keskel); vajamineva hoidja esimene kinnitatud detail (paremal).

parempoolseim paneel) kolme kruviga aluse külge. Seejärel kinnitatakse teine detail kolme kruviga esimese detaili külge (Joonis 5 vasakpoolseim paneel) ning selle külge edasi kõik ülejäänud detailid, alustades sellest detailist, mille külge kinnitatakse objekti alusseen, mille külge on omakorda varem hõbepastaga kinnitatud see objekt, millest soovitakse lamelli teha (Joonis 5, keskmine paneel). On oluline, et see detail kinnitataks nii, et selle küljes olevad kinnitussõrmed sobituksid jooniselt tagantpoolt vaadates viiendasse noolega tähistatud pesa (Joonis 5, parempoolseim paneel). See on vajalik, kuna otsa peale peab jääma veel üks vaba pesa ja kogu detailide kogumik oleks lõpptulemusena kindlamalt fikseeritud.



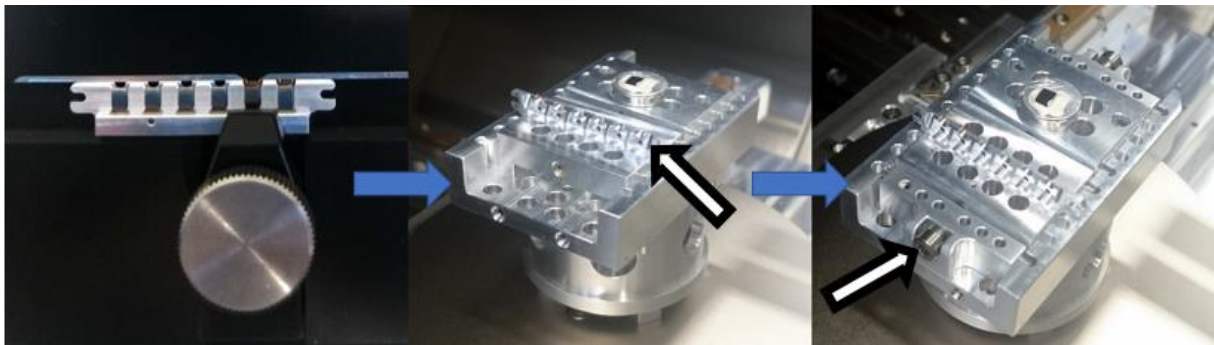
**Joonis 5.** Teine detail peale kinnitamist (vasakul); 3. detail koos alusseene ja eelnevalt kinnitatud objektiga (keskel ja nool); 3. detail teise detaili tagantpoolt viiendas pesas (paremal ja nool).

Neljäs kinnitav detail on TEM-võre (inglise keeles *grid*, spetsiifilisemalt *lift-out TEM grid*) aluse hoidja, mille kinnitussõrmed asetatakse Joonisel 6 vasakpoolseimal paneelil kuvatud hoidjal tagantpoolt lugedes kuuendasse pesa. Enne TEM-võrede aluse kinnitamist on vaja alusele kinnitada uus võre, mille külge hiljem kinnitatakse lamell. Selleks kasutatakse spetsiaalset abivahendit, kuhu asetatakse TEM-võrede alus (Joonis 6, keskmine paneel). Seejärel liigutatakse kruviga abivahend vertikaalsihis TEM-võrede aluse kohale ja keeratakse



**Joonis 6.** Neljanda detaili paigutus (vasakul), TEM-võre alus ja abivahend algasendis (keskel) ja abivahend TEM-võre aluse kohal kinnikeeratud asendis (paremal).

krugi kinni seni, kuni surve tõttu alusele avaneb vastav hoidja (Joonis 6, parempoolseim paneel). Seejärel lükatakse uus võre sinna vahele (Joonis 7, vasakpoolseim paneel), keeratakse krugi lahti ja liigutatakse kruviga element vertikaalsihis tagasi esialgsesse asendisse. Nüüd on uus võre kinnitatud ja saab TEM-võre hoidja (aluse) asetada eespoolmainitud neljanda detaili keskel asuvasse lohku (Joonis 7, keskmine paneel). Viimased kinnitatavad detailid on vajalikud kogu konstruktsiooni kinnitamiseks, need lähevad aluse otsmistesse pesadesse ja alusesse jäänud (ülalpool mainitud) viimase vaba pesa jaoks mõeldud krugi kinnitamise järel on kõik eelnevalt lisatud detailid fikseeritud (Joonis 7, parempoolseim paneel).



**Joonis 7.** Uus TEM-võre tema hoidjas (vasakul), hoidja paigutus neljanda detaili suhtes (keskel) ja kogu süsteemi fikseerivad kinnitusdetailid aluse otstes (paremal). Keskmisel paneelil asuv nool juhhib tähelepanu sellele kumba pidi hoidja detaili külge kinnitada, madala objekti korral kehtib pildil jäädvustatud olukord, kõrge objekti korral tasuks võre hoidja asetada neljanda detaili külge teistpidi. Parempoolne nool osutab ühele fikseerivatest kruvidest.

Kuna aluse vahetamise käigus võib alus mõnevõrra nihkuda, tuleb peale uue aluse ja kõigi vajaminevate detailide kinnitamist üle kontrollida, kas aluse pöördumine (R väärtus) jäi nulliks ning vajadusel see uuesti nulli viia. Klaviatuuril *Ctrl* ja 0 klahve korraga vajutades liigub alusplaat keskele. Seejärel tuleb kambri luuk sulgeda, jälgides ekraanil paikneva CCD kaamera akna kaudu (Joonis 8, parempoolseim ikoon), et objekt mahuks ohutult (vähemalt 4 mm suuruse varuga) elektronkolonni alla ja kambrisse tekitada sobiva tasemega vaakum. Selleks tuleb kambri sulgemise järel vajutada nupule *Pump* ja suruda luuki käsitsi kinni seni kuni hakkab kostma kambri tühjaspumpamisele viitav heli. Seni kuni pumpamine kestab, püsib Joonisel 2 kujutatud ikoonil varem mainitud oranž värvus, mis muutub roheliseks kui piisavalt madal kambri siserõhk on saavutatud. Nüüd võib edasi liikuda mikroskoobi ja laua justeerimise etapi juurde.



## L1.2 Mikroskoobi ja laua justeerimine



**Joonis 8.** Elektronkiire (vasakul), ioonkiire (keskel) ja CCD kaamera (paremal) sümbolid [34].

Programmis ekraanil paiknevast neljast suurest aknast on kolme juures oma kindla tähendusega sümbol (Joonis 8). Elektronkiire sisselülitamiseks tuleb aktiveerida elektronkiire sümboliga aken ja vajutada Joonisel 10 ülaserivas paikneva esimese *Beam Control* nimelise ikooni all asuvalle *Beam On* tekstiga nupule.

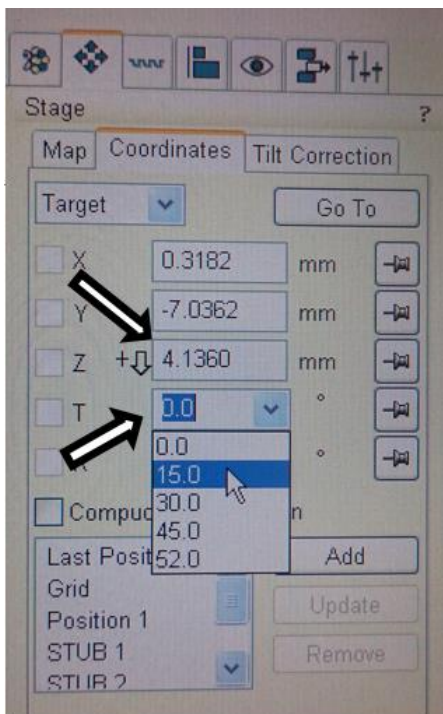
Enne aluse sobivale töökõrgusele viimist, tuleb määrata tegelik töökaugus (inglise keeles *actual Free Working Distance*, lühendiga



**Joonis 9.** 1 – funktsioon pole aktiivne; 2 – Z on FWD-ga sidumata; 3 – Z on ligikaudu seotud FWD-ga, vajab üle korrigeerimist; 4 – Z on täpselt FWD-ga seotud [34].

*actual FWD*) ehk objekti pinna kaugus elektronkolonnist.

Selle kinnitamiseks kasutatakse ikooni, mis on aktiveeritud elektronkiire akna korral selline nagu Joonisel 9 kujutatud 2-ga märgitud sümbol, mille kohale hiirt liigutades, ilmub sinna tekst *link Z to FWD*. Enne sellele vajutamist tuleb pilt piisavalt hästi fokuseerida. Kui eelnev on tehtud, võib vajutada *link Z to FWD* nupule, mille peale ilmub Z reale, mis asub Joonisel 10 teise ikooni all *Coordinates* aknas, määratud kauguse väärtus. Aluse liigutamiseks 4 mm kaugusele kolonnist, tuleb Z reale sisestada „4.0“, veenduda selles, et kõik on ohutu ja vajutada *Go To* nimelisele nupule. Enamasti muutub seejärel ikoon selliseks nagu Joonisel 9 3-ga tähistatud ikoon, mis tähendab seda, et kaugus kolonnist ei ole enam täpselt määratletud, seega tuleb uuesti fokuseerida ja vajalikud parameetrid (*Crossover*, *Lens Alignment*, *Stigmator*) paika sättida, veel korra fokuseerida ja uuesti *link Z to FWD* nupule vajutada.



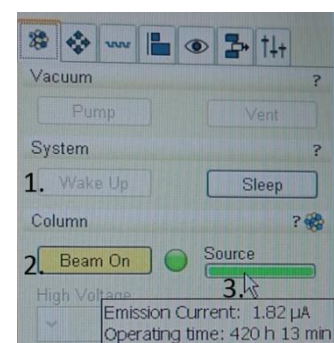
**Joonis 10.** Z lahter (ülemine nool) ja kalde ehk *Tilt* lahter (alumine nool)

Järgmiseks võiks *Beam Shift* olla nii elektronkiire kui ioonkiire korral alguses nullasendis. Selleks tuleb vastava kiire aken aktiveerida ja vajutada *Beam Control* ikooni all asuvas vastavas *Beam Shift* kastis paremat hiireklahvi ja valida *zero*.

Edasi tuleb võimalusel leida objekti pinnalt väike kontrastne punkt, mille kõrvalt või pealt soovitakse lamelli lõigata ja leida eutsentriline positsioon. See tähendab seda, et alust tuleb justeerida nii, et valitud koht oleks paigal erineva suurusega kaldenurkade ( $0^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $30^\circ$  ja  $52^\circ$ ) all ning seda on vaja muuhulgas selleks, et kogu protsess toimiks seadmele ja selle lisarakendustele ohutult. Punkti kontrastsus on oluline seetõttu, et sedasama kohta peab operaator erinevate nurkade all ära tuvastama. Samas peab see huvipakkuvale kohale olema väga lähedal, sest peale eutsentrilise punkti leidmist ei saa mööda objekti pinda kaugemale liikuda (ainult väga piiratud *Beam Shift* nupuga reguleeritavas alas), vastasel juhul peab eutsentrilise punkti leidmise etapi uuesti läbi tegema. Valitud kontrastne punkt tuleb liigutada elektronkiire akna keskele ja fokuseerida. Alust tuleb kõigepealt kallutada  $15^\circ$  nurga alla ehk Joonisel 10 alumise noolega näidatud T reakt valida 15.0 ja vajutada *Go To* nupule. Seejärel tuleb hinnata, kas see väike kontrastne punkt on pildi keskelt ära nihkunud. Enamasti see nii on ning sellisel juhul tuleb see tagasi keskele liigutada objekti aluse üles või alla liigutamisega. Selleks tuleb vajutada CCD kaamera (Joonis 8 kolmas ikoon) aknale ja hiire rullikule peale vajutades ja seda selles asendis hoides, tuleb hiirt samal ajal liigutada (mitte rullida) vastavalt vajadusele ülesse või alla nii, et see kontrastne punkt asuks enam vähem samal kõrgusel, kus see algasendis asus. Seejärel tuleb T muuta  $0^\circ$ -ks ning vaadata, kas kontrastne punkt jäi samasse kohta, kus see eelnevalt asus. Kui jäi, siis tuleb alust kallutada  $30^\circ$ -se nurga võrra ja viia kontrastne punkt CCD kaamera aknas uuesti keskele. Seejärel tuleb alus uuesti algasendisse kallutada ning kontrollida, kas punkt jäi paika. Samamoodi tuleb toimida  $52^\circ$  nurga juures. Peale seda kui on veendunud, et ka  $52^\circ$  nurga alt tagasi  $0^\circ$  nurga juurde minnes, jääb punkt enam-vähem paika, võib öelda, et eutsentriline punkt on leitud ja võib liikuda edasi lamelli lõikamise etapi juurde.

### L1.3 Objektist lamelli lõikamine

Kõigepealt tuleb teada saada ionkiire kulu näit ja see logiraamatusse ülesse kirjutada. Selleks tuleb ionkiire aken aktiveerida ja viia hiir *Beam Control* ikooni ja *Source* all asuva riba kohale, mille peale ilmub sinna vajaminev näit (Joonis 11, 3.-ga tähistatud). Seejärel tuleb ionkiir tekitada ja stabiliseerida, vajutades sealsamas kas *Wake up* või *Beam On* nupule. Järgmiseks tuleb soojenema panna nii plaatina- kui ka süsinikuallikas avades selleks kõigepealt kolmanda *Patterning* nimelise ikooni ja tehes seejärel sealse *Gas Injection* alarühma all paikneval



**Joonis 11.** 1 – *Wake Up* nupp; 2 – *Beam On* nupp; 3 – *Operating Time* ehk ionkiire kulu näit.

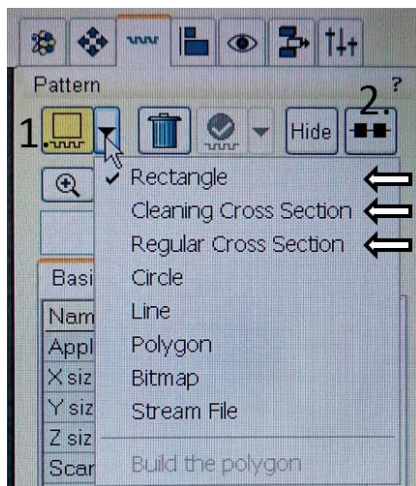
plaatinasadestust tüürival *Pt dep* real topeltkliki veerus *Heat* paikneva nupu *Cold* peal (Joonis 12, 6.). Samuti tuleb teha topeltklikk süsinikusadestust tüüriva *C dep* rea *Cold* nupul. Kasutajaliides *User Interface* annab mõningase ootamise järel teate kõigi kolme korrasoleku kohta. Selleks hetkeks on ioonkiire allika riba muutunud roheliseks ja nii plaatina kui ka süsiniku reale ilmub kiri *Warm*.



**Joonis 12.** 1. *Application*; 2. *X size*, *Y size*, *Z size* read; 3. kiire tüüp, hetkel ioonkiir; 4. järeljäänud ooteaeg; 5. Pt düüsi kast (linnukese lisamine sisestab Pt düüsi); 6. Pt allika seisund (alguses *Cold*, töökorras olekus *Warm*).

Esimese sammuna sadestatakse elektronkiire ja süsiniku gaasi kujul väljastava düüsi abiga õhuke C kiht, mille eesmärk on objekti pinda muutuste eest kaitsta. Süsiniku kihi sadestamine on vajalik ainult kilede korral. Aluse kalle peab sellel hetkel olema  $0^\circ$ . Süsinikku gaasi kujul väljastava düüsi (inglise keeles *Gas Injection Nozzle*) objektile lähedale viimiseks tuleb teha linnuke rea *C dep* ette. Kui programm annab selle peale hoiatuse, tuleb valida *Yes* ja hetke oodata kuni nõel õigesse positsiooni jõuab. Seejärel valida kolmanda ikooni *Patterning* all asuvast nupust *Rectangle* (Joonis 13, 1.) ja joonistada elektronkiire aknas hiirega ristkülik, mille mõõte saab muuta vastavates lahtrites manuaalselt (Joonis 12, 2.). Mõõdud on enamasti järgnevate väärtustega: *Z size* = 0.1  $\mu\text{m}$ ; *Y size* = 2  $\mu\text{m}$ ; *X size* = 20-30  $\mu\text{m}$ . Viimane tuleb valida vastavalt sellele kui laiast alast lamelli lõigata soovitakse. Realt *Application* (Joonis 12, 1.) tuleb valida *C e-dep structure* ja kontrollida, et kiire tüüp (Joonis 12, 3.) oleks elektronkiir. Sellest annab märku ka joonistatud kasti värvus, mis elektronkiire kasutamisel on roheline ja ioonkiire kasutamisel kollane. Selleks, et sadestamiseks kuluvat aega lühendada, tuleb tõsta voolu väärtus nt. 5.5 nA-ni. Pinge võib jääda 10 kV peale. Seejärel tuleb kujutis uuesti kiirelt fokuseerida, peatada skaneerimine, vajutades nupule *Pause* ja teha mõne aja pärast *Snapshot* veendumaks, et objekt vahepeal nihkunud poleks. Kui on nihkunud, siis tuleb vastav kast uuesti tagasi soovitud kohta liigutada, oodata, et olukord stabiliseeruks ning teha uus *Snapshot*, et olukorda kontrollida. See hetkelise ootamise nõue jääb kehtima ka hilisemate sammude korral. Seejärel tuleb

veenduda, et kõik on õigesti sisestatud ja alustada sadestust vajutades nupule *Play*. Juhul kui esineb tõrge ja programm muudab *Z size* väärtuse nulliks on üheks lahenduseks suurema *Z size* väärtuse valimine ja sadestuse peatamine 1-2 minuti möödudes *Stop* nupule vajutades. Sadestuse lõppemise järel tuleb süsiniku düüs eemaldada võttes ära „linnukese“ *C dep* ees olevast kastist ja panna C allikas jahtuma, tehes topeltkliki *C dep* reas asuva *Warm* teksti peal, kuhu ilmub seejärel tekst *Cold*.



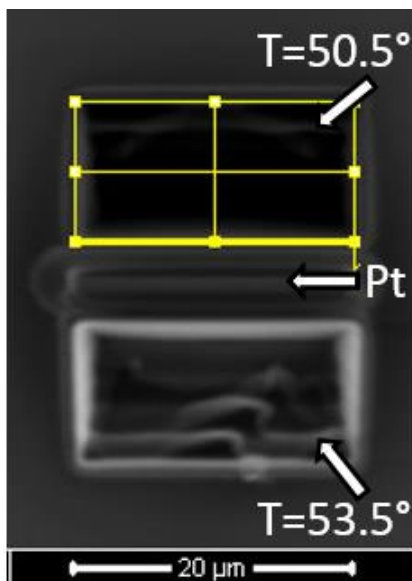
**Joonis 13.** 1. *Pattern Type Selector*, lamelliga seoses olulised esimesed kolm noolega märgitud; 2. *Serial/Parallel Milling*, hetkel *Serial* asendis.

Järgmiseks sadestatakse aluse  $0^\circ$  kalde all olles elektronkiire ja Pt düüsi abiga õhuke Pt kiht täpselt sama põhimõtte järgi nagu sadestati eelmine C kiht. Elektronidega tehakse seda seetõttu, et ionikiir lõhuks objekti pindmist kihi liiga ulatuslikult. Alustuseks tuleb Pt düüsi objektile lähedale viia, tehes selleks linnukese valiku *Pt dep* ette (Joonis 12, 5.). Seejärel joonistada elektronkiire aknas funktsiooni *Rectangle* (Joonis 13, 1.) kasutades C kasti peale ristkülik järgnevate mõõtudega: *Z size* = 1  $\mu\text{m}$ ; *Y size* = 2  $\mu\text{m}$ ; *X size* = sama, mis süsinikukihi puhul ehk antud juhul 20-30  $\mu\text{m}$ . Realt *Application* (Joonis 12, 1.) tuleb valida *Pt e-dep structure* ja kontrollida, et kiire tüüp (Joonis 12, 3.) oleks elektronkiir. Voolutugevuse väärtus olgu 5.5 nA. Seejärel tuleb kujutis uuesti kiirelt fokuseerida, peatada skaneerimine, vajutades nupule *Pause* ja teha mõne aja pärast *Snapshot* veendumaks, et objekt vahepeal nihkunud poleks ning võib alustada sadestust vajutades nupule *Play*.

Sadestuse lõppemise järel võib eelmise kasti ära kustutada, vähendada voolutugevust 86 pA-ni ning kiirt fokuseerida. Seejärel peab maha võtma „linnukese“ valiku *Pt dep* eest (Joonis 12, 5.), et saaks düüsi eemaldada. Tuleb veenduda selles, et düüs eemaldus ja siis kallutada alust  $52^\circ$  võrra. Kallutatud olekus ei või alust hiirega liigutada, vähesel määral saab x-y suundades liikuda ainult *Beam Shift* nuppu kasutades.

Järgmiseks tuleb elektronkiire aknas skaneerimine peatada ja muuta ionikiire aknas suurendus võrreldavaks elektronkiire omaga (nt. 1200-2000 $\times$ ). Järgmine etapp on ionikiire abil platinakihi sadestamine eelnevat sadestatud platinakihi peale. Selleks tuleb aktiveerida ionikiire aken, valida taaskord *Rectangle* ja joonistada ionikiire aknasse eelneva platinakihi kohale kast järgmistes mõõtudes: *X size* = sama, mis elektroniga sadestatud platinakihil, *Y*

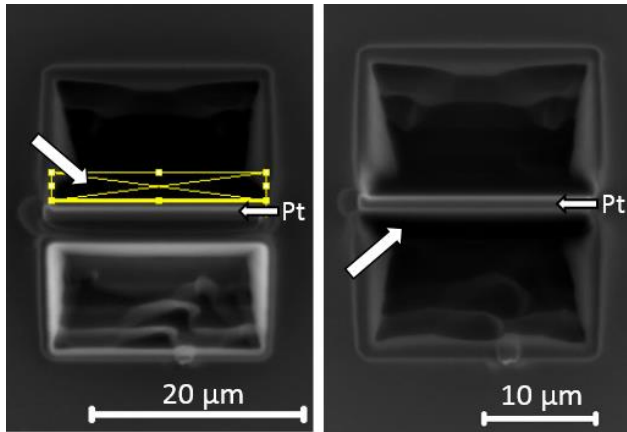
$size = 1 \mu\text{m}$ ,  $Z size = 1.5 \mu\text{m}$ . Seejärel tuleb real *Application* valida *Pt dep* (Joonis 12, 1.) ja veenduda, et kiir tõepoolest on ioonkiir (Joonis 12, 3.). Muuta tuleb ka voolutugevust nii, et sadestus kestaks vähemalt 3-4 min (nt. 0.28 nA võimaldab sellist sadestusaega) ning fokuseerida kiir uuel voolutugevuse väärtusel kontrolliks ainult operatsiooni *Snapshot* kasutades. Seejärel tuleb lähendada Pt düüsi uuesti objektile, tehes linnukese *Pt dep* ees olevasse kasti (Joonis 12, 5.) ja vajutada sadestamiseks nupule *Play*. Selle sadestuse lõppedes tuleb kontrollida, et Pt sadestus ja viia Pt düüs objektist eemale eemaldades linnukese *Pt dep* ees olevast kastist.



**Joonis 14.** Pt triibust allapoole aluse  $53.5^\circ$  kalde korral (alumine nool) ja ülespoole aluse  $50.5^\circ$  kalde korral (ülemine nool) söövitatud ala. Operaatori poolt joonistatav kast (kollane), määrab söövitatava ala suuruse. Paksem joon peab asuma Pt triibu poolses servas.

Seejärel tuleb aluse kaldenurka muuta  $53.5^\circ$ -ni, sisestades selle väärtuse manuaalselt vastavale T reale, kuna vaikumisi valikus seda pole (Joonis 10, alumine nool). Seekord tuleb *Rectangle* asemel valida *Regular Cross Section* (Joonis 13, alumine nool) ja joonistada ioonkiire aknasse plaatinatriibust mõne  $\mu\text{m}$  võrra allapoole (Joonis 14 alumine nool) selliste mõõtudega kast, et X size oleks sama väärtusega nagu oli plaatinat sadestades, Y size olgu vähemalt  $1.5 \times Z size$  väärtus ja Z size valida vastavalt aluspinnale ja sellele kui kõrget lamelli soovitakse saada, nt  $7 \mu\text{m}$ . Seadistus *Application* tuleb muuta Si-ks. Voolutugevus tuleb valikus muuta kõige suuremaks (nt pinge 30 kV ja voolutugevus 21 nA). Ioonkiir tuleb fokuseerida kontrolliks vaid operatsiooni *Snapshot* kasutades, kuna niivõrd kõrge vool kahjustab pinda väga kiiresti ning olles veendunud, et valikus *Application* on Si, kaldenurgaks on  $53.5^\circ$ , kasti suurus on *Regular Cross Section* sobivate mõõtude ja asukohaga, võib alustada söövitamist, vajutades nupule *Play*.

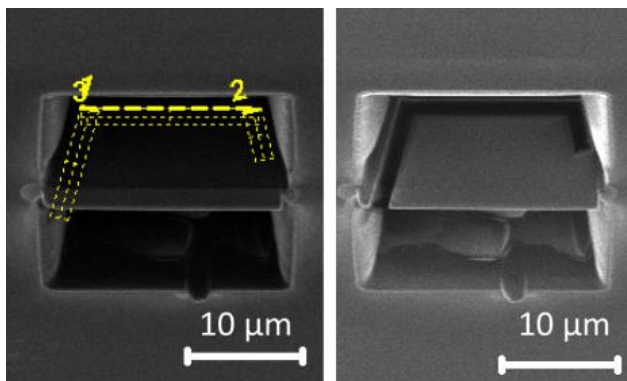
Seejärel tuleb Pt triibu kohale sadestada samasuguste mõõtudega ja parameetritega ümberpööratud kast, kuid seekord tuleb kaldenurgaks võtta  $50.5^\circ$  ning seejärel uuesti fokuseerida (Joonis 14 ülemine nool). Eelnevalt joonistatud kasti saab  $180^\circ$  võrra ümber keerata, vajutades (Joonisel 12 nähtavale) valiknupu *Basic* kõrval olevale nupule *Advanced* ja sisestades avanevale reale *Rotation* nurgaväärtuse  $0^\circ$  asemele  $180^\circ$  ning vajutades klahvile *Enter* või keerates kasti nurgast hiirega haarates ja liigutades käsitsi ümber. Kui söövitamisprotsess on lõppenud, tuleb voolutugevust vähendada (nt. kuni väärtuseni 9.3 nA),



**Joonis 15.** Eelmise lõike piirilt kuni plaatinaribani sooritatud siluva söövituse järgne olukord ülevalt poolt (vasakul) ja altpoolt (paremal) sooritatud lõike järel. Kollane kast – ala, mille ulatuses siluv söövitus toimus.

kujutis fokuseerida operatsiooni *Snapshot* abiga tulemust aeg-ajalt kontrollides ja joonistada samale poole endiselt  $50.5^\circ$  kalde korral uus kast eelmise lõike piirilt kuni plaatinaribani (Joonis 15 kollane kast). Seekord tuleb valida joonistatud kasti tüübiks *Cleaning Cross Section* (Joonis 13, ülevalt teine nool), joonistatava kollase kasti paksem serv peab jääma Pt triibu poole ja *Z size* tuleb muuta eelnevalt määratud poole väiksemaks, nt  $3.5 \mu\text{m}$ . Kui ülevalt poolt on siluv söövitus tehtud, siis tuleb aluse kalle muuta tagasi  $53.5^\circ$ -ks, fokuseerida ja sooritada plaatinatriibust allpool sama toiming.

Seejärel tuleb voolutugevust vähendada vähemalt  $0.46 \text{ nA}$ -ni, viia aluse kalle tagasi  $0^\circ$  juurde, sooritada *Snapshot* ja joonistada operatsiooni *Rectangle* kasutades kolm üksteisega järjestikku ristuva paigutusega ristkülikut, nagu näha Joonisel 16 vasakul paneelil. Ristkülikute *Z size* väärtus võiks jääda  $3\text{-}4 \mu\text{m}$  vahemikku. Kindlasti tuleks kontrollida, et kõigil ristkülikutel on sama sügavuse väärtus. Klaviatuuril klahvikombinatsiooni *Ctrl+A* vajutamise järel saab kõiki kolme kasti korraga liigutada kui selleks peaks vajadus tekkima. Selle kahe ja poole serva läbi söövitamiseks on oluline valida võimalus „palleelsöövitamiseks“ ehk aktiveerida valik



**Joonis 16.** Ristkülikute paigutus kahe ja poole külje objekti küljest lahti lõikamiseks (vasakul); söövitamise järgne olukord (paremal).

*Parallel Milling* selleks, et söövitamine toimuks kõigis kolmes ristkülikualas samaaegselt. Selleks tuleb klikkida Joonisel 13 2.-ga märgitud ikoonil, kus algseisus on vaikimisi kuvatud ikoon *Serial Milling*. Selleks, et söövitamise aeg oleks lühem, tuleb valida mõnevõrra suurem voolutugevus (pinge endiselt  $30 \text{ kV}$ , voolutugevus nt.  $0.46 \text{ nA}$ ). Seejärel tuleb fokuseerida (kontrolliks kasutades operatsiooni *Snapshot*) ja siis kastid tagasi

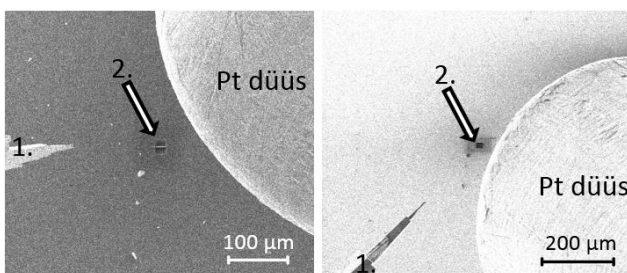
sobivasse kohta nihutada, veendudes, et kasti tüüp on *Rectangle*, rakendusluseks *Application* on Si ja kiire tüüp on ionkiir. Seejärel võib söövitada.

Kui söövitamise ajal aktiveeritud ionkiire akna korral aken pausirežiimi pealt maha võtta, siis skaneerib kiir aktiivselt ainult kastisisesid alasid ning kontrasti lisades saab jälgida, kuidas alguses on löikekoht valge ning aja jooksul muutub aina tumedamaks. Selle järgi saab jooksvalt hinnata seda, kas lamell on nende servade kaudu alusobjektist lahti lõigatud või mitte.

Järgmiseks oluliseks etapiks on lamelli kinnitamine Omniprobe nanomanipulaatori nõela külge. Selleks tuleb kõigepealt veenduda, et allikas *Pt dep* oleks endiselt soe ehk vastavasse lahtrisse *Heat* oleks kirjutatud *Warm* (Joonis 12, 6.) ja lähendada platinadüüs, lisades linnukese *Pt dep* ees olevasse kasti (Joonis 12, 5.) Järgmiseks tuleb teha hiirega linnuke *Insert Omniprobe* ees



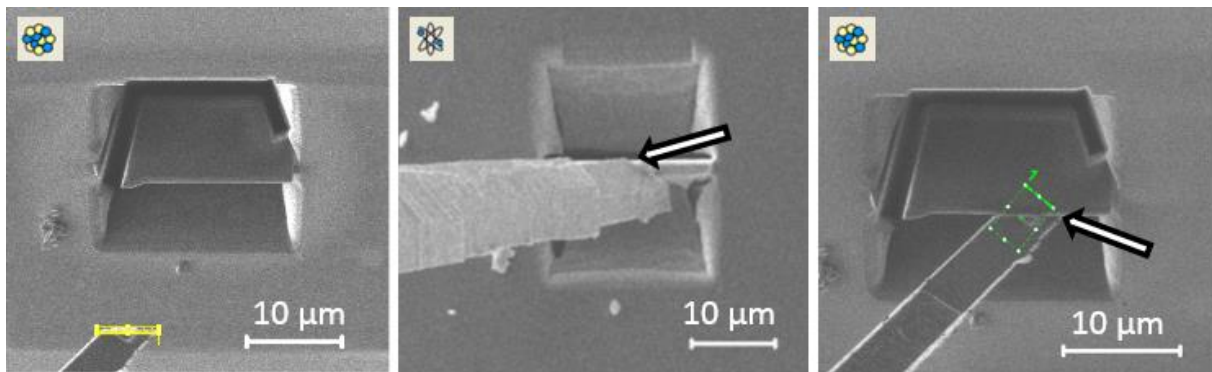
**Joonis 17.** Pult nanomanipulaatori nõela liigutamiseks; 1. – toitelüliti; 2. – nupud allolevate nuppude tundlikkuse reguleerimiseks, tundlikkus kasvab päripäeva suunas; „+“ liigutab nõela objektist kaugemale ja „-“ liigutab objekti suunas.



**Joonis 18.** Nanomanipulaatori nõela (1.) lähendamine lamellile (2.) jäädvustatud vastavalt elektronkiire (vasakul) ja ionkiire (paremal) abil. Suur „Pt düüs“ tekstiga kaar mõlema paneeli peal tähistab Pt düüsi.

olevasse kasti (Joonis 12), et nanomanipulaatori nõel sisestataks kambrisse, kuid seekord ei sisene nõel iseseisvalt lõppasendisse nagu Pt düüsi korral, vaid see tuleb manuaalselt ja ettevaatlikult lähemale viia. Selleks kasutatakse Joonisel 17 kujutatud pulti, mis tuleb kõigepealt toitelülitist sisse lülitada. Sellel hetkel tasub langetada ionkiire voolutugevust (nt. 28 pA) selleks, et oleks võimalik lasta kiirel nõela lähendamise ajal pidevalt üle pinna skaneerida ilma, et lamell selle tagajärjel kahjustada saaks. Alguses tuleb vähendada suurendust nii elektronkiire kui ka ionkiire aknas, sest nõela ei ole kohe ekraanil näha. Korraga saab skaneerida ainult kas elektron- või ionkiirega. Alguses võiks lasta elektronkiirel pilti pidevat skaneerida ja liigutada nõela lähemale Joonisel 17 nähtavat miinusmärgiga nuppu perioodiliselt vajutades seni, kuni nõela ots jõuab skaneeritavale alale (Joonis 18).

Seejärel tuleb lähendamist jätkata seda ettevaatlikumalt, mida lähemale nõel lamellile jõuab, muutes jooksvalt skaneeritava akna suurendust suuremaks ja nupu tundlikkust madalamaks. Nupu tundlikkuse all on siin ja edaspidi antud kontekstis mõeldud seda kui palju liigub samasuguse nupulevajutuse korral nõel edasi. Suurema tundlikkuse korral liigub nõel kiiremini, läbides suurema vahemaa ning madala tundlikkuse korral aeglasemalt, läbides väiksema vahemaa. Joonisel 17 nähtava puldi kuue valge nupu tundlikkuse reguleerimiseks tuleb nende kohal paiknevaid 2.-ga tähistatud nuppe sobivalt keerata arvestades, et tundlikkus kasvab nuppu päripäeva suunas keerates. Vahepeal tasub kontrollida ka ioonkiire aknas näha olevat ning enne lamellini jõudmist tuleb ioonkiire aknas nõela otsa tasandada, (Joonis 19, vasakpoolne paneel) kasutades kõigepealt funktsiooni *Rectangle* ja seejärel silumiseks *Cleaning Cross Section*-tüüpi kasti, valides *Z size* 1  $\mu\text{m}$  ja söövitades Si-ga. Seejärel võib lähendamist jätkata, soovitatav lõppasend on selline, et elektronkiire aknas oleks nõela ülemine serv kohakuti lamelli plaatinariba ülemise servaga (Joonis 19, keskmine paneel) ja ioonkiire aknas võiks nõel kontakti saavutamise hetkel paikneda enam-vähem lamelli plaatinatriibu keskel, kuigi enamasti



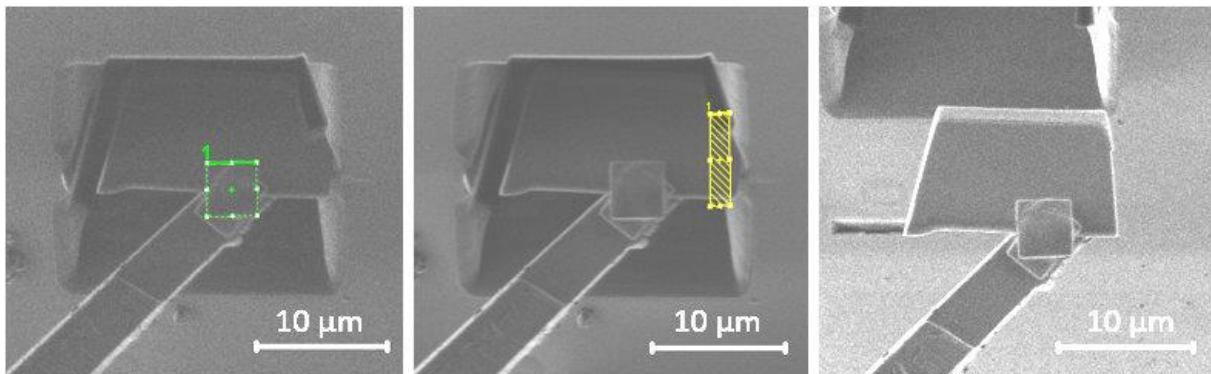
**Joonis 19.** Nõela otsa tasandamine (vasakul, kollane kast) ioonkiire aknast vaadatuna; nõela paigutus elektronkiire aknast vaadatuna – nõela ülaserv samal kõrgusel lamelli ülaservaga (keskel, nool); nõela paigutus kontakti saavutamise hetkel ioonkiire aknast vaadatuna - nõel enam-vähem lamelli keskel (paremal), plaatina sadestamiseks joonistatud roheline kast.

kipub see veidi paremale poole nihkuma (Joonis 19, parempoolne paneel). Just nende kahe tingimuse samaaegseks täitmiseks ongi vajalik enne lõplikku kokkupuudet ka lamelli üles-alla ja vasakule-paremale liigutamine Joonisel 17 kujutatud mustade nooltega märgitud nuppude abil. Kokkupuute saavutamise eel peab puldi nuppude tundlikkus nupuvajutuste suhtes olema muudetud väga madalaks selleks, et nõela liikumistempo oleks väga aeglane ja igasugune liigutamine toimuks väga ettevaatlikult. Nupule vajutamise järel tuleks mõned sekundid oodata, kuna nõel liigub endiselt veel veidi edasi. Kontakti saavutamisest annab peale visuaalse pildi



kinnitust ekraani all paremal servas kirjas oleva *Specimen Current* väärtuse muutumine negatiivseks, kuid alati ei ole selle muutumine negatiivseks tagatud.

Kui kontakt nõela ja lamelli vahel on saavutatud, tuleb sadestada kokkupuute pinnale platinakiht ehk ionkiire aknasse joonistada funktsiooni *Rectangle* kasutades kast, rakenduse *Application* tüüp olgu *Pt dep*, kiire tüüp ionkiir ja *Z size* 0.5  $\mu\text{m}$  (Joonis 19, roheline kast). Enamasti sadestatakse esimese kasti peale ka teine sama paksusega, kuid veidi teistsuguse kujuga platinakiht (Joonis 20, vasakpoolne paneel ja roheline kast), et oleks kindel, et lamell on kindlalt nõela külge fikseeritud, kuid see ei ole kohustuslik. Seejärel tuleb viimane kokkupuutepind aluse ja lamelli vahelt ära söövitada, joonistades selleks funktsiooni *Rectangle* abil sellise kasti nagu kujutatud Joonisel 20 keskmisel pildil ning kasutades rakendust (*Application*) *Si*, parameetrina *Z size* 3-4  $\mu\text{m}$  ja voolutugevust vähemalt 48 pA. Voolutugevus võib olla ka veidi suurem (nt. 0.28 nA), et söövituseks kuluvat aega lühendada.



**Joonis 20.** Teise platinakihi sadestamine (vasakul, roheline kast); viimase ühenduskoha lahtisöövitamine (keskel, kollane kast); nõela ja lamelli eemale viimise etapp (paremal).

Kui viimane kokkupuutepind on eemaldatud ja lamell püsib nõela otsas tuleb järgmiseks nõel koos lamelliga ettevaatlikult eemalda. Selleks on vaja väga ettevaatlikult alust allapoole liigutada ehk aktiveerida CCD kaamera aken, vajutada hiire rullikule peale ja rullikut selles asendis hoides hiirt ennast allapoole nihutada (tekib kollane allapoole noolega märk), korrata seda seni kuni lamell paikneb aluse suhtes umbes nii nagu näha Joonisel 20 parempoolsel paneelil ja seejärel tuleb nõel Joonisel 17 nähtaval puldil „+“ nupule vajutades eemaldada. Keerata puldi nuppude nupuvajutuse tundlikkus maksimaalseks ja hoida „+“ nuppu all seni kuni kambri seest ei kosta nõela liikumisele iseloomulikku heli. Seejärel tuleb võtta linnuke *Insert Omniprobe* eest ära ja nõela eemaldamise etapp on sellega lõppenud. Seejärel tuleb eemaldada ka Pt düüs ja liikuda edasi järgmise etapi juurde. Skaneerimine ionkiire aknas tuleb jätta mõneks ajaks pausile.

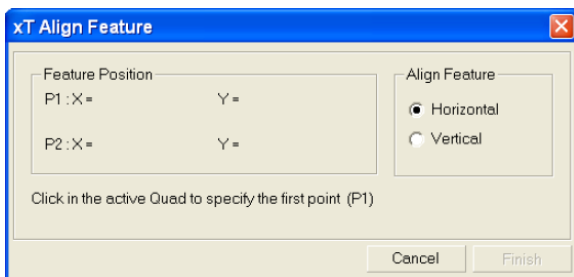
#### L1.4 Lamelli asetamine TEM alusele ja õhendamine

Enamasti on objekti kõrgus võrreldes TEM-võre hoidja kõrgusega madalam, kuid juhul kui objekt koos aluseenega on palju kõrgem, siis siinkohal tuleb enne edasist protsessi langetada valik selles osas, kuidas olukorda lahendada.

- a) Eelistatud lahendus oleks seda kohe alust masinasse paigaldades märgata ja sellisel juhul teadlikult Joonisel 7 keskmisel paneelil nähtav hoidja paigutada neljanda detaili külge teistpidi. Sellisel juhul tuleb praeguses etapis kasutada *Scan Rotation Align Feature* nimelist funktsiooni, mille leiab ekraani ülaserval asuvalt tegumrealt *Stage* alt nimega *xT align Feature*. See võimaldab alust 180° võrra üsna kiirelt ümber keerata nii, et soovitud ala jääks horisontaalseks. See teguviis võimaldab tagada selle, et TEM-võre paikneks õigetpidi ja kõrgema aluse oht kolonnile oleks kõrvaldatud. Selleks tuleb toimida järgnevalt:
  1. Tuleb liikuda elektronkiire aknas topeltkliki abil protsessi alguses selle lamelli jaoks hoidjasse asetatud TEM-võre juurde. Veendumaks, et tegu on õige TEM-võrega, tasub vaadata, et mõlemale poole jääks õige arv tühje ja täis pesasid. Antud näidisjuhul peaks õigest TEM-võrest ühele poole jääma 4 tühja pesa ja teisele poole 1 täidetud pesa (Joonis 7, vasakpoolne paneel). CCD kaamera aknast näha oleva aluse liikumise järgi saab vastavalt hinnata ka seda, kummale poole mitu pesa jääma peaks.
  2. Peab fokuseerima ja valima funktsiooni *xT Align Feature*, mille peale ilmub ekraanile Joonisel 21 nähtav kast. Aktiveerida elektronkiire aken ja tekitada hiire vasakut klahvi vajutades ja peal hoides sirge joon mööda võre serva suunaga paremalt vasakule. Veenduda tuleb seejärel ka selles, et ükski detail süsteemis ei hakkaks oma mõõtmete (kõrguse) tõttu keeramise jooksul kolonniga mehhaaniliselt kokku puutama ega liikumist takistama ja siis kasutada funktsiooni *Finish*.
  3. Kui kõik on õigesti justeeritud, laseb alus end ringi keerata nii, et võre jääb horisontaalseks ja on elektronkiire aknas nähtav. Juhul kui tulemuseks on võre viltune positsioon, siis sama protsessi korrates, kuid seekord joont vasakult paremale mööda viltust võre serva tõmmates ja funktsiooninupule *Finish* vajutades, muutub võre serv elektronkiire aknast vaadatuna horisontaalseks.

b) Aeganõudvam ja seetõttu vähem eelistatud valik toimimiseks juhul kui objekt koos alusseenega on palju kõrgem TEM-võre hoidjast, on eemaldada objektiga alusseen hoidjast. Selleks tuleb toimida järgnevalt:

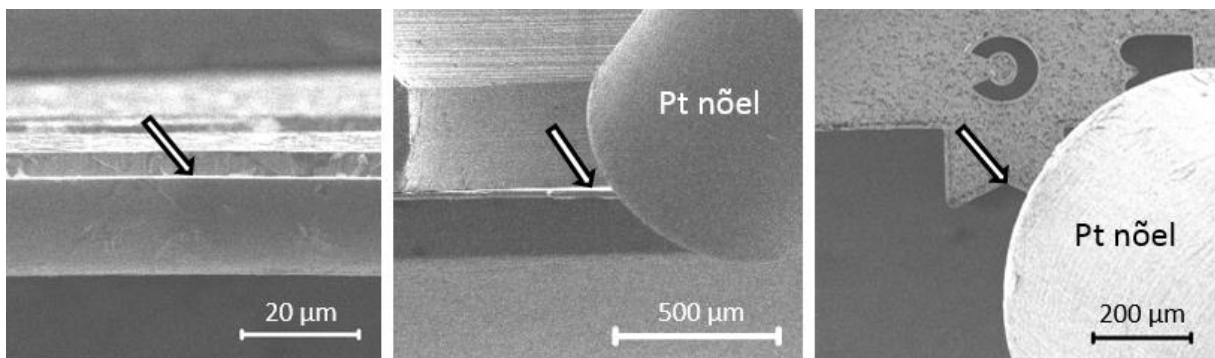
1. Lülitada kõik kiired välja, vajutades esimese ikooni all paiknevale nupule *Sleep* ja ühtlustada kambri rõhk välisrõhuga, vajutades nupule *Vent*.
2. Rõhkude ühtlustumise järel avada kambri luuk, eemaldada objektiga alusseen, kuid kinnitada selle hoidja (3. detail) tagasi teise detaili tagantpoolt viiendasse pessa (Joonis 5, parempoolseim paneel) ja otsmine kinnitusdetail tagasi viimasesse vabasse pessa, sulgeda kamber ja tekitada uuesti vaakum, vajutades nupule *Pump*.
3. Sobiva vaakumtaseme saavutamise järel tuleb kiired uuesti sisse lülitada *Wake*



**Joonis 21.** *xT Align Feature* aken [34].

*Up* nupu abil, otsida elektronkiire aknas üles see TEM-võre, kuhu soovitakse lamelli kinnitada, veenduda selle õigsuses nagu ülalpool variandis a) 1. punkti all oli kirjeldatud. Seejärel tuleb justeerida paika parameetrid, määrata võre kaugus kolonnist ja viia kaugus ohutult 4.1 mm peale.

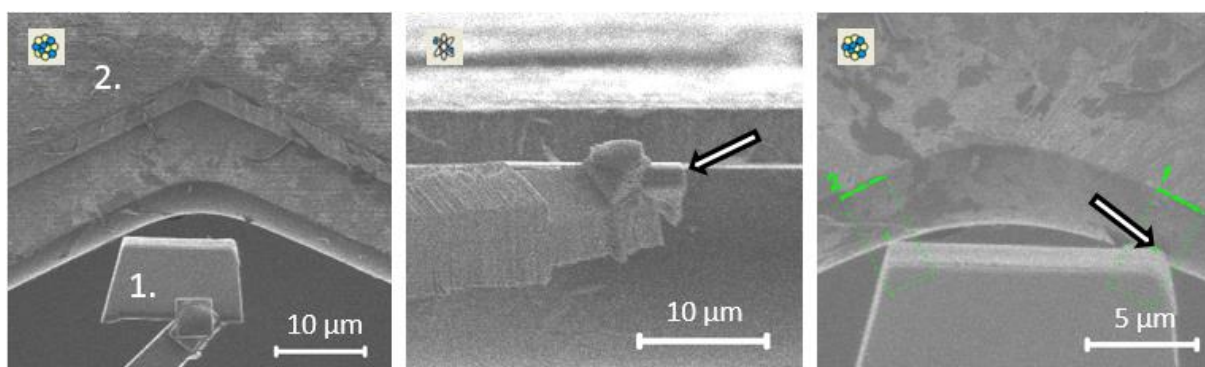
Nüüd peaks mõlema valiku puhul olema saavutatud see olukord, et õige võre on leitud ja paikneb elektronkiire aknas sobivalt. Iga TEM-võre küljes on kolm kinnitamiseks sobivat alust, millistest igäühte tähistab kirjatäht, mida on võimalik alust kallutades näha. Lamell on soovitatav kinnitada neist kolmest vasakpoolseimasse ehk tähega C märgitusse, mis on V-



**Joonis 22.** Sobiv hoidja 0° kalde korral elektron- (vasakul, keskel) ja ionikiire (paremal) aknast vaadatuna; koht hoidiku keskel, mille suhtes tuleb leida eutsentriline punkt (vasakpoolne nooletipp); umbkaudne koht (keskmise ja parempoolse noole tipp), mille suunas lamelliga nõela suunata väiksema suuredusega vastavatest akendest vaadatuna.

kujuline (Joonis 22, parempoolne paneel), kuigi elektronkiire aknas ei ole võimalik seda V-kuju ilma alust kallutamata eristada (Joonis 22, vasakpoolne ja keskmine paneel). Sellest olenemata tuleks seejärel selle aluse keskpunkt fookusesse viia (Joonis 22, vasakpoolne nooletipp), uuesti kontrollida ja vajadusel muuta selle punkti kaugust kolonnist (optimaalne Z väärtus oleks 4.1 mm) ja leida selle eutsentriline punkt. Eutsentrilist punkti tuleb otsida samamoodi alust erinevate nurkade alla kallutades ja punkti paika nihutades nagu varem objekti korral L1.2 alapunktis detailselt kirjeldatud, kuid seekord on selleks punktiks mainitud V-kujulise hoidiku keskpunkt, mis kallutades osutub V-põhjaks, kuhu hiljem lamelli kinnitatakse. Kui eutsentriline punkt on leitud, siis tuleb veenduda, et aluse kalle on taas  $0^\circ$  ja tuua Pt düüs ligi, tehes linnukese vastavasse kasti (Joonis 12, 5.). Kontrollida, et ionkiire aknas oleks voolutugevus madal (nt. 28 pA).

Järgmiseks etapiks on lamelli hoidva Omniprobe nõela lähendamine vastavale hoidikule ja kontakti saavutamine lamelli ja hoidiku vahel. Selleks tuleb taas teha linnuke funktsiooni *Insert Omniprobe* ees olevasse kasti (Joonis 12) ja viia nõel koos lamelliga hoidikule lähemale vajutades perioodiliselt puldil (Joonis 17) miinusega märgitud nupule. Mida lähemale hoidikule jõutakse, seda ettevaatlikum tasub olla ja seda suuremaks võiks suurenduse ja madalamaks puldi nuppude nupuvajutuse tundlikkuse keerata nagu ka eelnevas nõela lähendamist hõlmavas etapis (Joonis 23 vasakpoolne paneel). Seekord peaks elektronkiire aknas lõppolukorras lamelli ülaserv olema samal joonel Joonisel 23 keskmisel paneelil nähtava tasandiga. Ning ionkiire aknas oleks antud juhul ideaalne viia lamell hoidikuga kontakti nii, et seda oleks võimalik kahest nurgast hoidiku külge kinnitada (nagu Joonisel 23 parempoolsel paneelil). See nõuab

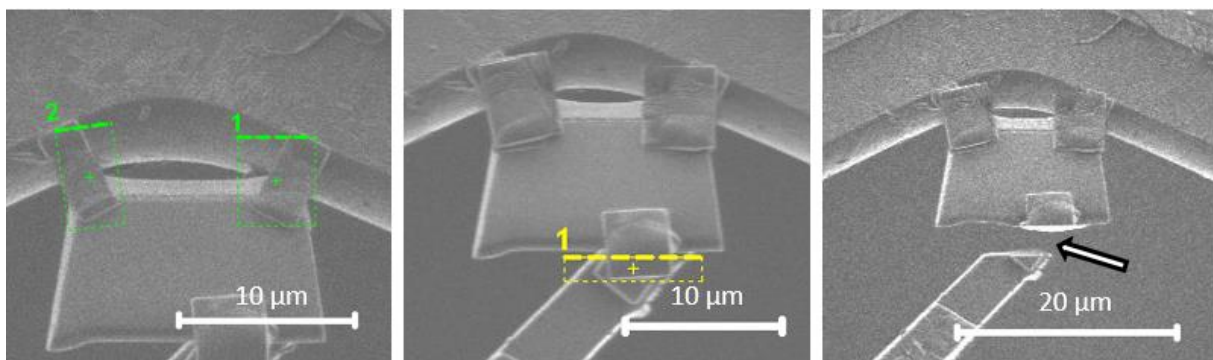


**Joonis 23.** Lamelli (1.) lähendamine alusele (2.) ionkiire aknast vaadatuna (vasakul); lamelli paigutus elektronkiire aknast vaadatuna – lamelli ülaserv samal kõrgusel aluse noole tipus asuva servaga (keskel); lamelli paigutus parempoolse nurgaga kontakti saavutamise hetkel ionkiire aknast vaadatuna (paremal, nool) – vasakus nurgas, kus plaatina sadestamise sihitamiseks on samuti joonistatud roheline kast, pole kontakti saavutatud.

väga täpset manööverdämist nii üles-alla kui ka peamiselt vasakule-paremale sihis ja on raskesti saavutatav. Tavaliselt annab kontakti saavutamisest taas märku indikaatori *Specimen Current* muutumine negatiivseks, kuid see ei toimi alati nii ja eelkõige tuleb lähtuda ionikiire aknast nähtust. Vahetult kontakti eel või ajal võib näha sellist nõrka varju nagu Joonisel 23 parempoolseimal paneelil oleva noole tipus.

Kui kontakt lamelli ja hoidiku vahel on saavutatud, tuleb lamell hoidja külge kindlalt kinnitada. Selleks tuleb ühte või kahte lamelli nurka sadestada eelistatavalt kaks platinakihti (Joonis 23 parempoolne paneel, Joonis 24 vasakpoolne ja keskmine paneel). Esimese ehk alumise kihi paksus ehk *Z-size* võiks olla 1  $\mu\text{m}$  ja teise paksus 0.5  $\mu\text{m}$ . Kastid tuleks joonistada funktsiooni *Rectangle* abil, rakendus (*Application*) peab olema *Pt dep* ja siis peab veenduma, et kiireks on ionikiir. Sadestamise ajal tasuks funktsiooni *Snapshot* abil aeg-ajalt kontrollida, et midagi paigast ära ei nihkuks. Kuigi käesoleval näidisjuhul (Joonisel 23, parempoolseimal paneelil) pole lamelli vasakpoolne nurk samaaegselt parempoolse nurgaga hoidjaga kontakti saavutanud, oli antud nurk alusele siiski piisavalt lähedal selleks, et lubada operaatoril proovida tekitada *Pt* abil vajaminev teine kontakt selleks, et suurendada kinnituse vastupidavust. Antud juhul kontakti tekitamine õnnestus.

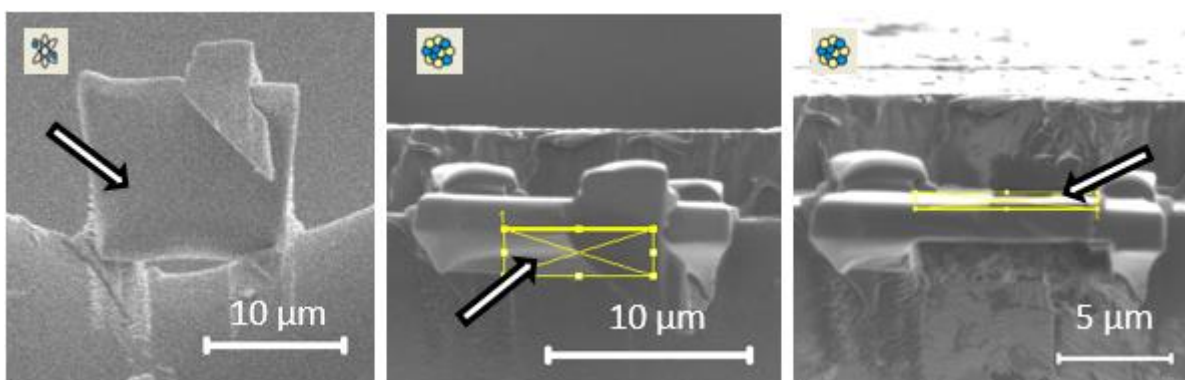
Kui lamell on piisavalt kindlalt aluse küljes kinni, tuleb ühendus nõela ja lamelli vahel lahti söövitada. Selleks tuleb tõsta voolutugevus maksimaalselt 0.28 nA peale ja kontrollides funktsiooniga *Snapshot* pilt fokuseerida. Seejärel joonistada funktsiooni *Rectangle* kasutades kast, valida rakenduseks (*Application*) *Si* ja *Z size* väärtuseks 4  $\mu\text{m}$  ning söövitada (Joonis 24, keskel). Söövitamise ajal tasuks võtta ionikiire aken pausilt maha, sest siis võib tuvastada



**Joonis 24.** Rohelised kastid eelnevalt sadestatud kihile teise *Pt* kihi peale sadestamiseks (vasakul); nõela ja lamelli vahelise kontakti eemaldamiseks joonistatud kollane kast (keskel); söövitamise järgne olukord (paremal) – kontakt nõela ja lamelli vahel on eemaldatud, lamell püsib sadestatud *Pt* abil aluse küljes.

hetke, kus ühendus lamelli ja nõela vahel kaob (Joonis 24, parempoolseim paneel) ning sellisel juhul võib sadestamise enne lõppu katkestada ja nõela „+“ nupule vajutades eemalda. Kui nõel on lamellist ohutus kauguses, tuleb muuta puldi nupu tundlikkus nupuvajutuse suhtes maksimaalseks ja „+“ nuppu tuleb peal hoida seni kuni nõel on lõplikult eemaldunud ehk seni kuni „+“ nuppu peal hoides kaob nõela liikumisele iseloomulik heli. Seejärel võib funktsiooni *Insert Omniprobe* ees olevast kastist linnukese eemaldada ja puldi välja lülitada (Joonis 17, 1.). Samuti tuleb seejärel eemaldada *Pt dep* ees olevast kastist „linnuke“ (Joonis 12, 5.) selleks, et Pt düüs eemaldada ning kuna Pt sadestamist enam vaja ei ole, tuleb allikas jahtuma panna, tehes topeltkliki funktsioonil *Warm* (Joonis 12, 6.), mille järel ilmub sinna tekst *Cold*.

Nüüd, kus nõel ja düüs on eemaldatud, võib alustada lamelli õhendamise protsessi. Selleks on vaja taaskord kallutada alus kõigepealt  $53.5^\circ$  nurga alla (Joonis 25, vasakpoolne ja keskmine paneel) ja sooritada ioonkiire aknas selle etapi esimene silumine. Silumiseks tuleb valida funktsioon *Cleaning Cross Section*, joonistada umbkaudu sellise paigutusega kast nagu näha Joonisel 25 (keskmine paneel, kollane kast), valida rakenduseks (*Application*) Si. Kui tegu on kileobjektiga ehk kui huvipakkuv ala asub lamelli ülemises osas ja alumine osa ei pea olema sile, siis võib vähendada mõõtu *Z-size*  $3.5 \mu\text{m}$  peale (ja jätta samaks ka järgnevate silumiste korral), voolutugevus võiks olla  $0.46 \text{ nA}$ , ehk pilti fookusesse justeerides tuleb kontrollida olukorda ainult funktsiooni *Snapshot* abil. Kuna lamell koos alusega võib veidi ioonkiire akna suhtes liikuda, siis tasuks korrigeerimise juures lähtuda põhimõttest, et mida õhemaks lamell muutub, seda ettevaatlikumalt tuleb kasti asukohta ja suurust valida ning seda rohkem tuleb söövitamise ajal kontrolliks *Snapshot*-e teha, tingituna sellest, et kui nihe peaks juhuslikult toimuma lamelli suunas, võib oluline osa uuritavast proovist nihkuda söövitatava ala keskele ja

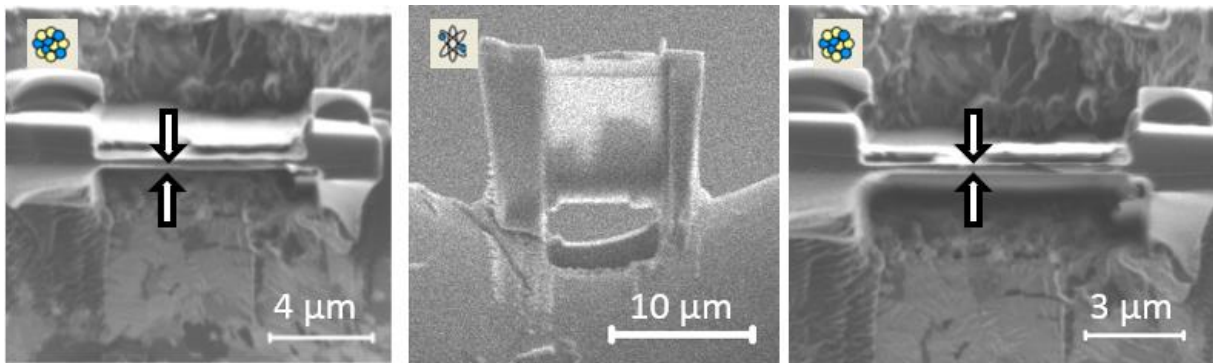


**Joonis 25.** Algseis enne edasist õhendamisprotsessi elektron- (vasakpoolseimal paneelil) ja ioonkiire (keskmisel paneelil) aknast aluse  $53.5^\circ$  kalde korral vaadatuna ning ülevalt poolt tehtava esimese silumise eelne olukord aluse  $50.5^\circ$  kalde korral (parempoolseim paneel).

hävineda. Kasuks võib tulla see, kui ühe laia õhendamisoperatsiooni asemel Y-telje sihis teha 2 kitsamat, mis annavad lõpuks kokku sama tulemuse.

Kui altpoolt on silumine sooritatud voolutugevusel 0.46 nA, tuleb viia alus  $50.5^\circ$  nurga alla, võtta *Snapshot* ja sättida lamell funktsiooni *Beam Shift* abil pildi keskele ning sooritada samasugune silumine ülevaltpoolt (Joonis 25 parempoolseim paneel). Siinkohal tuleb jälgida, et kollase kasti visuaalse hinnangu järgselt paksem serv oleks alati lamelli pool (eristub selgemalt Joonise 25 keskmisel paneelil). Kui see nii ei ole, siis varem mainitud funktsiooni *Advanced Rotation* abil saab kasti sobivalt ringi keerata.

Aina madalama voolutugevusega silumisi on vaja sooritada selleks, et lamell muutuks aina õhemaks ja lamelli pind oleks ühtlasem ja vähem kahjustatud. Järgmine silumine tuleb sooritada voolutugevusel 0.28 nA taas nii pealtpoolt alusega  $50.5^\circ$  nurga all kui ka altpoolt

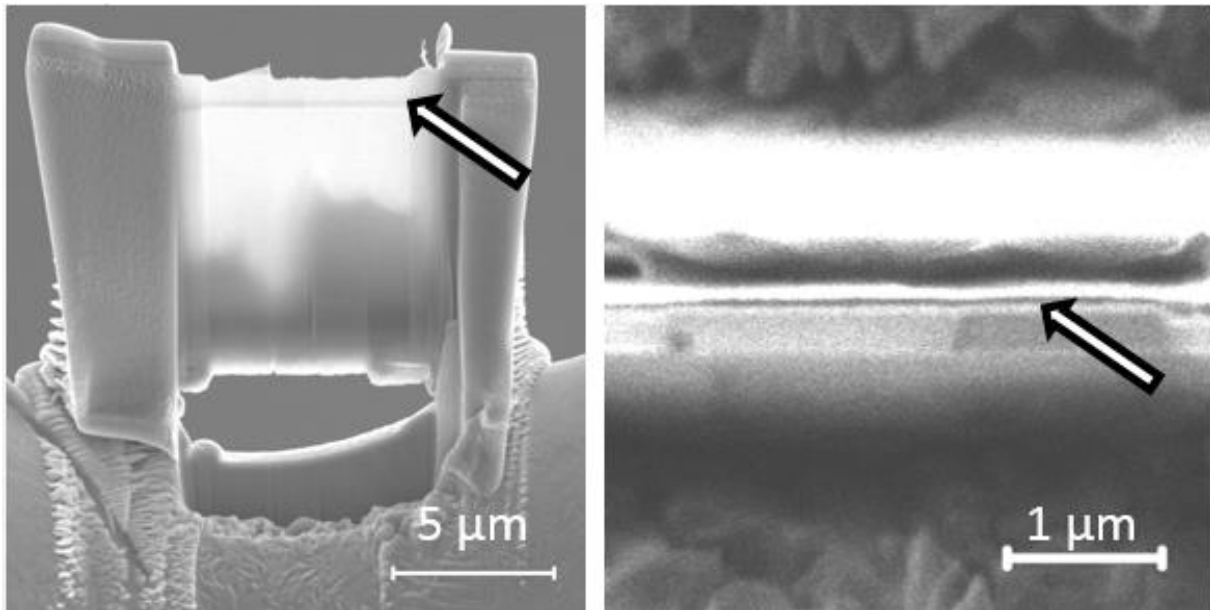


**Joonis 26.** Õhendamise vahetulemused elektronkiire (keskel) ja ionikiire (vasakul, paremal) aknast vaadatuna – lamell paikneb noolte vahel ja selle eristamine raskeneb iga sammuga.

alusega  $53.5^\circ$  nurga all. Kui soovitakse kitsamat ala õhendada võib parameetrit *Y size* vähendada. Seejärel järgmine silumine tuleb sooritada pealtpoolt aluse nurga  $51^\circ$  ja altpoolt  $53^\circ$  all olles ning 93 pA-ga (Joonis 26). Sellele järgneb pealtpoolt aluse nurga  $51.5^\circ$  ja altpoolt  $52.5^\circ$  all olles voolutugevusel 48 pA silumine ning sellele omakorda eeldatavalt viimistlev silumine 28 pA, mille korral peab kaldenurk olema  $52^\circ$  nii ülevalt kui ka altpoolt siludes (Joonis 27).

Ideaaljuhul peaks voolu enne iga järgmist silumist vähendada poole võrra, sest eesmärgiks on jõuda lõpuks võimalikult madala voolutugevuseeni (soovitavalt 28 pA). Seda peaks operaator jooksvalt voolu valides jälgima ehk kui lamell muutub liiga õhukeseks, siis tuleks pigem jätta mõni voolutugevuse vaheväärtus valikus vahele ja lõpetada madalamal voolutugevusel. See oleks parem võrreldes tegevusega, mille käigus valitakse voolutugevuse väärtusi järjest ja jäetakse madalatel voolutugevustel silumisoperatsioon tegemata. Samas kui lamell pole piisavalt õhuke, tuleks silumist seni korrata, kuni on saavutatud soovitud tulemus. Enamasti

soovitakse, et lamelli paksus oleks alla 100 nm, pigem kusagil 60-80 nm kandis ning mida õhem on lamell, seda raskem on teda eristada (Joonis 27, parempoolne paneel). Alati ei pea õhendamine toimuma kogu ulatuses, vaid selle võib sooritada ka osaliselt kitsamas alas.



**Joonis 27.** Lõpptulemus läbivelektronmikroskoopiliseks analüüsiks kõlbliku proovi ettevalmistamise protsessis vaadatuna elektroniire (vasakul paneelil) ja ioonkiire (paremal paneelil) aknast. Edasisteks analüüsideks huvipakkuv ala on näidatud vasakul paneelil noolega ja umbes 67 nm paksune lamell on nähtav paremal paneelil tumeda noolega sihitatud kihina.

Kui õhendamise protsess on lõppenud ja lamell on piisavalt õhuke edasiste analüüside jaoks, siis on soovitatav viia läbi veel üks viimistlev protseduur. Kuna kõrge voolutugevusega ioonkiir mõjutab lamelli pinda, muutes selle amorfsemaks, siis selle amorfse kihi eemaldamiseks kallutatakse alust kõigepealt  $57^\circ$  alla, seejärel muudetakse pinget järjest madalamaks (16 kV, 8 kV, 4 kV ja 2 kV) ja lastakse igal valitud pingega kiirel ioonkiire aknas ligikaudu 30 sekundit üle objekti skaneerida. Sama toiming sooritatakse ka aluse  $48^\circ$  kalde korral.

Lõpetuseks tuleb viia kaldenurk tagasi  $0^\circ$  juurde ja lülitada kõik kiired välja, vajutades selleks esimese ikooni alt nupule *Sleep*. Seejärel tuleb logiraamatusse kirjutada ioonkiire kulu lõppnäit, mille saab teada samal viisil nagu L1.3 alapunkti esimeses lõigus kirjeldatud algnäidugi. Järgmisena tuleb kamber ventileerida, vajutades nupule *Vent*. Kui kambri siserõhk on ühtlustunud ümbritseva keskkonna rõhuga, tuleb kamber avada ja protsessi alguses lisatud detailid eemaldada. Seejärel tuleb seadistada rotatsiooninurk  $89^\circ$  peale ja paigaldada tagasi seal eelnevalt paiknenud alus ning tekitada uuesti kambrisse vaakum. Sellega on lamelli valmistamise protsess lõpule viidud ja lamell on valmis edasisteks TEM-i analüüsideks.



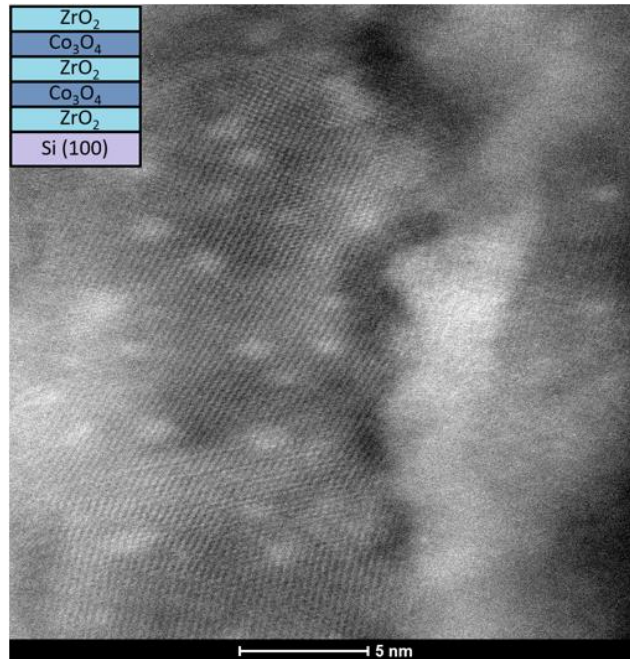
## Lisa 2. Ränialuste puhastamine

Ränialuste puhastamise eesmärgiks on lisaks aluste puhastamisele ka Si pinnal esineva SiO<sub>2</sub> eemaldamine. Selle eemaldamine on vajalik selleks, et pind oleks kõrge reaktsioonivõimega ja lähteaine molekulide adsorptsioon aluspinnale saaks toimuda kogu aluspinna ulatuses. Selleks, et SiO<sub>2</sub> uuesti tekkida ei jõuaks, toimus aluste puhastamine ja SiO<sub>2</sub> eemaldamine antud töö raames sooritatud eksperimentides alati vahetult enne aluste ALD reaktori reaktsioonikambrisse sisestamist.

Puhastusprotsess algas ligikaudu 1x1 cm suuruste ränialuste keeduklaasi asetamisega, misjärel valati klaasi segu, mis sisaldas 2 osa 35%-list vesinikperoksiidi (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ja 5 osa 95%-list väävelhapet (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Seguga keeduklaasi kuumutati pliidil 80° juures 5 minutit, peale mida eemaldati segu anumast ning keeduklaasi loputati korduvalt destilleeritud veega, eesmärgiga segu jäägid anumast ja ränialustelt eemaldada. Seejärel täideti anum uuesti destilleeritud veega ja asetati viieks minutiks ultrahelivanni. SiO<sub>2</sub> eemaldamiseks asetati ränialused plastist keeduklaasi ja lisati sinna 30-ks sekundiks 7%-line vesinikfluoriidhappega (HF) lahus, mis aja täitudes sealt eemaldati ja anumad koos ränialustega loputati koheselt destilleeritud veega. Seejärel täideti plastist keeduklaas uuesti destilleeritud veega ning asetati kaheks minutiks ultrahelivanni. Lõpetuseks kuivatati objektid suruõhku kasutades ja tõsteti kvartsalusele, mis omakorda sisestati ALD reaktorisse. Si-aluste puhastamise protseduuri viis läbi TÜ FI kiletehnoloogia labori insener Alma-Asta Kiisler.

### Lisa 3. Kirkendalli efekt

Korrustruktuuri Si/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> korral esines ühel HR-TEM kujutisel ümmargusi ümbritsevast heledamate laikudena eristuvaid osasid. Heledus võib viidata nii koostise erinevusele ümbritseva materjali suhtes kui ka sellele, et tegu võis olla õhemate kohtadega. Kuna kõikidel HR-TEM kujutisel seda ei esinenud, võis tegu olla lokaalse nähtusega. Sellist nähtust on kilede puhul täheldatud ka varem [60, 61].



**Joonis 1.** HR-TEM kujutis Si/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> korrustruktuurist.

Nähtust on kirjeldanud Y. Yang *et al.* [60] töös, kus sünteesiti ZnO nanostruktuurid, sadestati neile ALD-d kasutades peale Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kile ja viidi läbi lõõmutusprotsess, mille tulemusel kihid omavahel segunesid ja tekkisid seest tühjad ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> struktuurid. Sellist segunemisprotsessi seostati Kirkendalli protsessiga.

Sarnaseid ilminguid TEM kujutistes täheldasid ka K. Kukli *et al.* [61] aatomkihtsadestatud Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> korrustruktuuri korral, mille puhul lõõmutamise tagajärjel Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ja TiO<sub>2</sub> kihid segunesid ja nanolamineeritud struktuur hävines. Koostise kaardistamise tulemuse põhjal olid koostiselemendid lõõmutamise järel jagunenud terve kile ulatuses homogeenselt ning HR-TEM kujutistele ilmusid analoogilised ümmargused laikud, mis olid mõttudelt isegi mitu korda suuremad kui käesolevas töös esitatud korrustruktuuri korral. Taas seostati nähtust Kirkendalli efektiga.

Oma olemuselt kujutab Kirkendalli efekt nähtust, kus kahe metalli (või metalloksiidi) vaheline piirpind nihkub katioonide erineva diffusiooniiruse tõttu. See võib aset leida juhul kui kaks erinevat materjali asetatakse üksteisega kontakti ja nende sisene difusioon toimub vakantside liikumisega seostatava mehhanismi järgi [62]. Kirkendalli efektile on difusiooni protsessi käigus omane õõnsate alade, pooride või tühimike teke, mis võivad veelgi edasi laieneda. Kirkendalli efekti esinemist soodustab kõrge temperatuur [62] ja väidetavalt esineb seda peamiselt pigem metallisulamite kui muude materjalide (kaasa arvatud metallioksiidide) korral [61]. Samuti ei ole käesoleval juhul ehk Joonise 1 põhjal otsustades võimalik üheselt kinnitada, et tegu on õõnsuste või pooridega, kuigi miski ka ei välista seda. Seega tuleb antud töö kontekstis suhtuda lõpliku järelduse tegemisse ettevaatusega ja see nähtus vajaks seetõttu edasist uurimist.

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Helina Seemen

(sünnikuupäev, 26.04.1993)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

**MAGNETILISTE METALLOKSIIDKILEDE JA NENDE KORRUSSTRUKTUURIDE  
MIKROSKOPIA JA STRUKTUURANALÜÜS,**

mille juhendajad on Dr. Aile Tamm ja Dr. Kaupo Kukli

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 29.05.2017