

TARTU ÜLIKOOL

LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Füüsika Instituut

Mats Mikkor

**ZrO₂ ja Co₃O₄ koosnevate kihiliste struktuuride võimalikud
kasutusvõimalused spinntroniilistes seadmetes**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja: Aile Tamm, PhD

Tartu 2017

ZrO₂ ja Co₃O₄ koosnevate kihiliste struktuuride võimalikud kasutusvõimalused spinnitronilistes seadmetes

Uudsete spinnitronikaseadmete konstrueerimisel on vajalikud materjalid, mis ilmutavad samas faasis nii jääkmagneetvust kui ka elektrilist jääkpolarisatsiooni. Sellel eesmärgil on antud töös käsitletud ZrO₂ ja Co₃O₄ kihist koosnevaid kilesid, mis kasvatati aatomkihtsadestamise meetodil 300 °C juures. Kasvatati kaks erinevat objektide seeriat, muutes teiseks seeriaks kihtide sadestamise järjekorda. Mõõdeti objektide magneetuvust ning iseloomustati kilede paksust, faasikoostist ning pinna morfoloogiat. Objektide paksus varieerus 20 – 22 nm, ZrO₂ kihtides tuvastati peamiselt kuubiline kristallvõre ja Co₃O₄ kihtides kuubiline võre. Kõik proovid ilmutasid küllastusmagneetuvust kuni $2.5 \cdot 10^{-6}$ emu ning koertsitiivsust kuni H_c 150 Oe.

Märksõnad: spinnitronika, aatomkihtsadestamine, materjalitehnoloogia.

CERCS kood: T150 Materjalitehnoloogia, P260. Tahke aine: elektrooniline struktuur, elektrilised, magneetilised ja optilised omadused, ülijuhtivus, magnetresonants, spektroskoopia.

Possible use of ZrO₂ ja Co₃O₄ deposited thin film structures in spintronics

For new spintronic applications materials that show electrical polarization and ferromagnetic properties are needed. For these purposes this thesis investigates thin solid films consisting of layers of ZrO₂ and Co₃O₄ grown by atomic layer deposition at 300 °C. Two series of test objects were grown, changing the deposition order for the second deposition. Films magnetization was measured along with thickness, phase and surface morphology. Thickness varied from 20 to 22 nm, ZrO₂ layers were mainly cubic, but also had hints of monocline lattice, Co₃O₄ had a cubic lattice. All samples showed a saturation magnetization up to $2.5 \cdot 10^{-6}$ emu and some samples also had magnetic hysteresis loops with coercivity up to H_c 150 Oe.

Keywords: spintronics, atomic layer deposition, material technology.

CERCS code: T150 Material Technology, P260 Condensed matter: electronic structure, electrical, magnetic and optical properties, superconductors, magnetic resonance, relaxation, spectroscopy.

Sisukord

1. Sissejuhatus	5
1.1 Aatomkihtsadestamine	7
1.2 Röntgenfluorestsents spektroskoopia.....	8
1.3 Vibreeriva prooviga magnetomeeter.....	9
1.4 Pinna morfoloogia ja materjali faasi määramine.....	11
2. Töö eesmärk	13
3. Eksperiment.....	14
3.1 Aatomkihtsadestamine	14
3.2 Analüüsimeetodid.....	18
3.2.1 Röntgenfluorestsents.....	18
3.2.2 Skaneeriv elektronmikroskoop	19
3.2.3 Röntgenstruktuuranalüüs	20
3.2.4 Vibreeriva prooviga magnetomeeter.....	20
4. Tulemused ja analüüs	23
4.1 Nanostruktuuride karakteriseerimine	23
4.2 Objektide magnetilised omadused	26
5. Kokkuvõte	30
Tänuavaldused	31
Kasutatud kirjandus	32

Kasutatud lühendid.

AKS – aatomkihtsadestamine (*atomic layer deposition*)

CVD – keemilise aurufaasi sadestamine (*chemical vapour deposition*)

GIXRD – libiseva kiirega röntgenstruktuuranalüüs (*grazing Incidence X-ray diffraction analysis*)

SEM – skaneeriv elektronmikroskoop (*scanning electron microscope*)

VSM – vibreeriva prooviga magnetomeeter (*vibrating sample magnetometer*)

M_s – küllastusmagneetuvus

M_r – jääkmagneetuvus

H_c – koertsitiivsus

QD PPMS – füüsikaline mõõtekamber (*physical property measurement system*)

TÜ FI – Tartu Ülikooli füüsika instituut

1. Sissejuhatus

Nanotehnoloogia on üsna uus teadus, maailmakuulus füüsik R. Feynman oli esimene, kes kirjeldas oma 1959. aasta kõnes California Tehnoloogia Instituudis “Allpool on ruumi küllalt” (“There’s plenty of room in the bottom”) ees ootavat progressi ning võimalust läbi aatomite ja molekulide manipuleerimise toota makroskaalas tooteid [1]. Mõiste “nanotehnoloogia” pakkus esimest korda välja Tokyo Ülikooli professor Norio Taniguchi alles 1974. aastal ning kiire areng algas 1981. aastal koos skaneeriva tunnelmikroskoobi leiutamisega, mis võimaldas uurida süsteeme täpsusega vähem kui kümnendik mikromeetrist, avades sellega nanoskaalas mõõtmise võimalused. Tegu oli niivõrd tähtsa leiutisega, et juba viis aastat hiljem võitised autorid Gerd Binnig ja Heinrich Rohrer Nobeli füüsikapreemia [2]. Nanomeeter on 10^{-9} m ning Ameerikas koostatud Rahvusliku Nanotehnoloogia Initsiatiivis on nanotehnoloogia defineeritud kui manipuleerimine ainega, mille vähemalt üks dimensioonidest jääb alla 100 nm [3]. Nanotehnoloogia uurib materjalide omadusi väga väikeste mõõtmete korral, kus nad ilmutavad teistsuguseid füüsikalisi, bioloogilisi ja keemilisi omadusi tänu nanoskaalal ilmnevatele kvantomadustele [3]. Näiteks on praeguse nanotehnoloogia üks keskseid uurimisvaldkondi kvanttäpp, pooljuhtmaterjalist osake, mille suurus jääb vahemikku 10 – 100 aatomit (2 - 10 nm) ning tänu diskreetsele energiaspektrile saab olenevalt täpi suuruselt väga täpselt muuta täpi poolt kiiratva valguskvandi energiat [4]. Hetkel on arenduses kvanttäpil töötavad valgusdiodid, kuvarid, laserid, transistorid, päikeselemendid, markerid bioloogias ja kuvamisseadmed meditsiinis [5]. Nanoskaalal on võimalik jälgida ka kvantlõksustusest tulenevaid nähtusi, mille tõttu kasvab energiatasemete vaheline kaugus materjalitüki mõõtmete nanoskaalale jõudmisel ning ta energiatasemed muutuvad diskreetseks [6].

Tänapäeval kasutatakse nanotehnoloogiad väga laialt ning tarbijale on kättesaadav üle 1600 nanotehnoloogial põhineva toote [7]. Nanotehnoloogia areng on muutnud tennisepallid vastupidavamaks, golfipallide lennu sirgemaks ning muutnud keeglikuulide pealispinna tugevamaks ja vastupidavamaks. Sokid ja aluspüksid suudavad tänu nanotehnoloogilistele kiududele reguleerida temperatuuri ja peavad paremini vastu. Haavade kiiremaks ravimiseks seotakse plaastreid hõbeda nanoosakestega. Nanotehnoloogia arengud on võimaldanud toota odavamaid, kiiremaid ning võimsamaid mängukonsoole ning arvuteid, lisaks on kasvanud ka nende mälumaht [8].

Nende tehnoloogiate edasisi arenguid uurib spinnitronika - teadusharu, mis uurib elektroni elektrilaengut, elektroni spinni ja sellega seonduvat magnetmomenti. Avastatud omadusi loodetakse kasutada tahkistel põhinevates elektroonikaseadmetes [9] [10]. Spinnitronika seadmetes manipuleeritakse spinnidega nii magnet- kui elektriväljades võimaldades kasutada andmesalvestuseks ja transpordiks korraga nii magnet- kui elektrivälja [11]. Selleks on vajalik leida materjale, mis korraga ilmutavad nii jääkmagneetuvust kui elektrilist jääkpolarisatsiooni, neid omadusi korraga ilmutavaid materjale nimetatakse ka multiferroidideks [12].

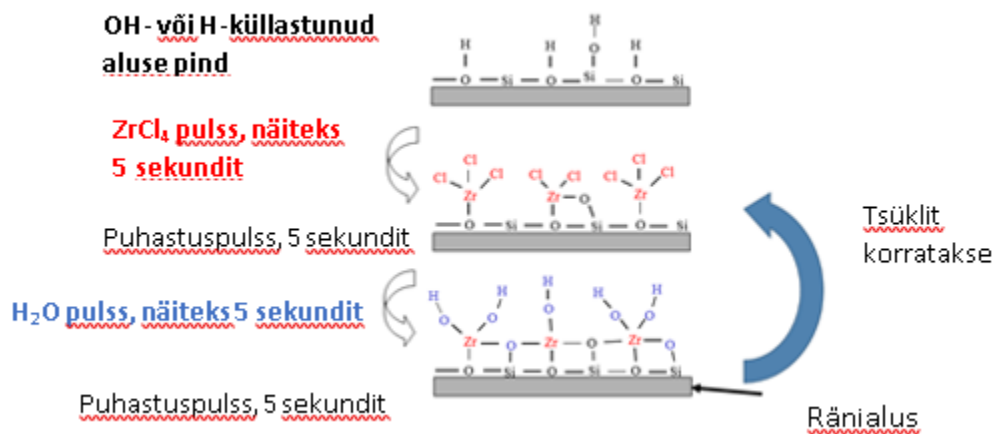
Paljude multiferroidide spekulatsioonid rakenduste keskmises on võime magnetvälja kaudu muuta multiferroidi elektrilisi omadusi või vastupidi. Üks oluline uurimissuund on nende muutusteks kuluva aja minimeerimine, üritades jõuda nanosekundite või veelgi väiksemate ajaskaaladeni. See võimaldaks multiferroidide kasutamist moodsas elektroonikas, näiteks järgmise põlvkonna mäluseadmetes. [13]

Elektrooniliste komponentide mõõtmete pidev vähenemine ning integraallülitustes (integrated circuit, IC) aina detailsemate struktuuride kasutuselevõtt nõudis üha õhemaid dielektrikute kihte ja vajadust neid võimalikult homogeenelt sadestada, seetõttu on alates 1990.-ndatest aastatest üha enam hakanud levima aatomkihtsadestamise (AKS) meetod. [14] Kõige laialdasemalt uuritud AKS-i valdkond on kõrge dielektrilise läbitavusega oksiidide, näiteks Al_2O_3 , ZrO_2 ja HfO_2 sadestamine. Kõrge dielektrilise läbitavusega oksiide kasutatakse järjest väiksemate mõõtmetega väljatransistorite (metal-oxide-semiconductor field-effect transistor, MOSFET) valmistamisel, et vähendada õhukeste dielektrikute puhul tekkivaid lekkevoolusid, kasutamata paksemaid dielektrikkihte. Ühtlasi võimaldatakse transistori paisu dielektriku pindala ehk kondensaatori elektroodi pindala vähenemisel, kasutades kõrge dielektrilise läbitavusega materjale, säilitada paisukondensaatori mahtuvust õhemate, kuid väiksema dielektrilise läbitavusega, materjalidega (SiO_2) võrreldaval tasemel [14]. Tänapäeval otsitakse AKS-ega võimalusi puhaste metallide sadestamiseks, seni on õnnestunud AKS-ga sadestada: hõbedat [15], kulda [16], vaske, alumiiniumi, ruteeniumi, iriidiumi, roodiumi, niklit, koobaltit ja plaatina [17].

1.1 Aatomkihtsadestamine

Aatomkihtsadestamine (AKS) on meetod õhukeste tahkisekilede kasvatamiseks aatomkiht haaval. Meetod põhineb tõdemusel, et gaasifaasis oleva ühendi reaktsioon tahkise pinnaga võib teatud tingimustes olla iseküllastuv. [18] Tavaliselt kasutakse AKS-i metallioksiidide sadestamiseks, selleks on vaja vähemalt ühte metalli lähteainet ja oksüdeerijat, näiteks H_2O , O_2 või O_3 . Tüüpilises AKS protsessis viiakse kandegaasiga kasvualusele kordamööda kahte erinevat lähteainet (metalli lähteaine ja siis oksüdeerija). Iga lähteaine reageerib pinnaga iseküllastuval viisil, ehk ainult piiratud arv kambrisse puhutud lähteaine molekule reageerib objekti pinnal kuni enam ei jagu vabu absorptsioonitsentreid. AKS tsüklil koosneb tavaliselt neljast pulsist [19].

1. Esimene lähteaine pulss: lähteaine aur juhitakse kandegaasiga kasvukambrisse, lähteaine reageerib kasvualusega.
2. Esimene puhastuspulss: kamber puhutakse inertgaasiga reageerimata lähteainest ning alusele mitte-kinnitunud reaktsioonisaadustest tühjaks.
3. Oksüdeerija pulss: kandegaasiga juhitakse kasvukambrisse teine lähteaine, aluse pinnal toimuvad lähteainete omavahelised reaktsioonid.
4. Teine lähteaine pulss: kasvukamber puhutakse intergaasiga reageerimata lähteainest ning alusele mitte-kinnitunud reaktsioonisaadustest tühjaks.



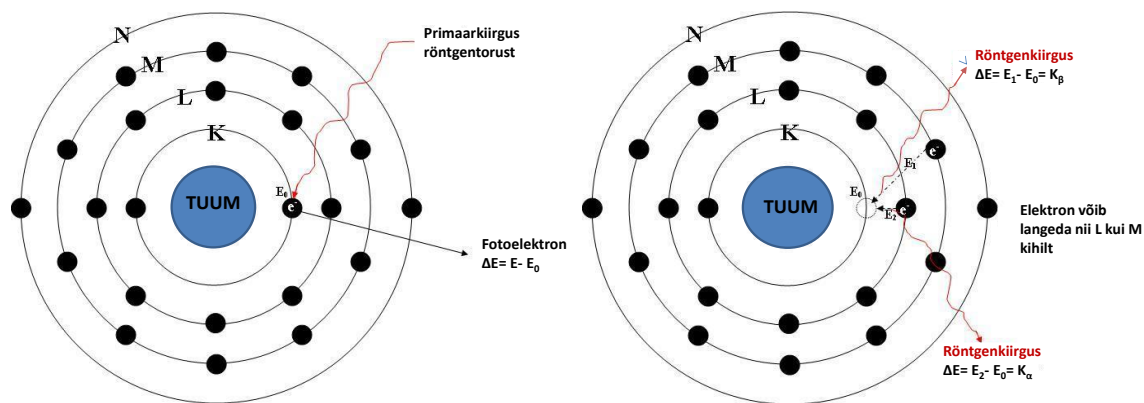
Joonis 1. Põhimõtteline AKS tsükli skeem, metallioksiidi sadestamise protsessis [14].

Protsessi tundes on võimalik väga täpselt sadestada kindla paksusega kilesid, sest igas tsüklis kasvab kile olenevalt protsessist vaid 0.1 Å kuni 3 Å. Samuti on lihtne kasutada tahkeid lähteaineid, kuna kambrisse juhitakse lähteaine aur. Lähteained võivad samuti olla agressiivsed reagentid, sest nende viimine kasvukambrisse toimub eraldi, seega ei teki probleemi, et nad enne kasvukambrisse jõudmist omavahel reageeriksid. Lisaks eelnevale on AKS protsessi võimalik teha üle suurte pindade, mis annab hea eelduse tööstuslikeks lahendusteks [14].

1.2 Röntgenfluorestsents spektroskoopia

Kasvatatud kilede uurimiseks kasutati erinevaid analüüsimeetodeid. Nanostruktuuride koostise ja paksuse hindamiseks kasutati röntgenfluorestsentspektroskoopiat (XRF), mis on laialt levinud meetod tahkete ainete koostise määramisel, kus uuritavat ainet kiiritatakse röntgenkiirtega ning mõõdetakse ioniseerumise tagajärjel vabaneva röntgenkiirguse parameetreid. Antud meetod on populaarne tänu oma suhteliselt odavale hinnale, lihtsale ja mugavale proovi ettevalmistusprotsessile ning võimalusele mõõta küllaltki suuri ainetükke korraga [20].

XRF töötab põhimõttel, et kui materjalidele lasta peale lühilainelist röntgen- või gammakiirust, siis võib juhtuda, et mõned aatomid, millest see materjal koosneb, ioniseeruvad ning ioniseerumise käigus loovutab aatom elektrone. Röntgen- ning gammakiirgus on niivõrd kõrge energiaga, et suudavad lahti lüüa ka elektrone aatomi sisemistelt elektronkihtidelt, misjärel jääb sinna tühik, mille aga täidab koheselt mõni kaugema, välise kihi elektron.

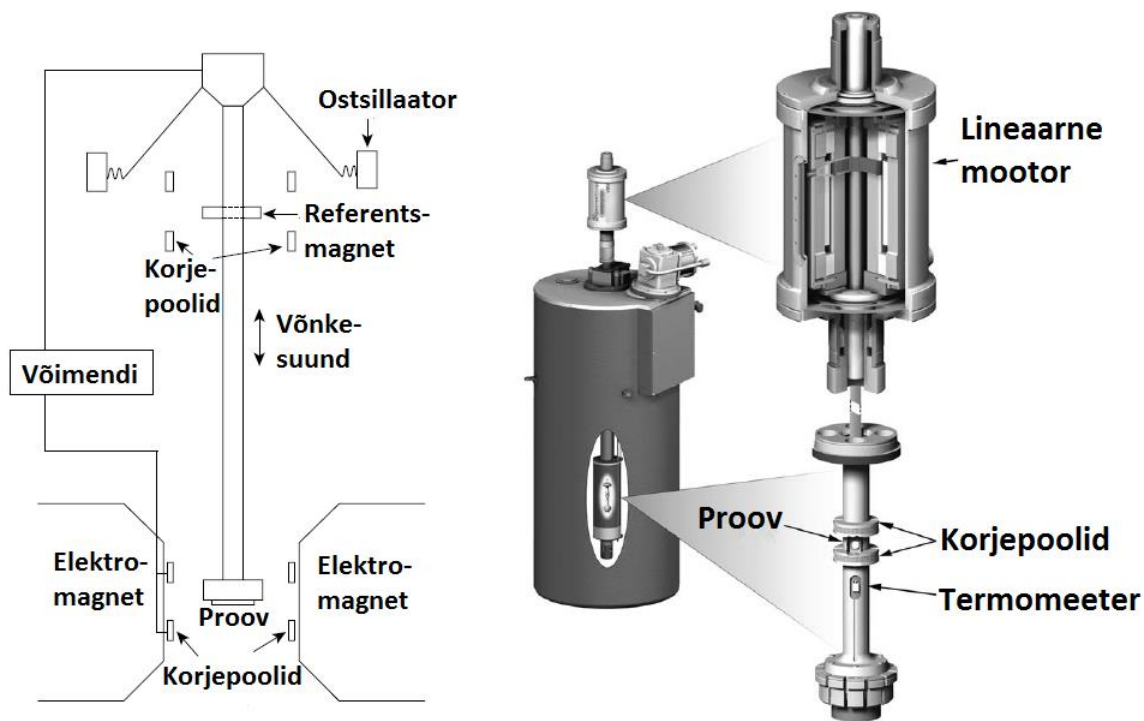


Joonis 2: Röntgenfluorestsentskiirguse tekkimine aatomituumas: primaarkiirgusega aatomi ergastamine (vasakul) ja sekundaarkiirguse tekkimine (paremal) [21].

Nagu näha ka jooniselt 2, siis ülekanne ei pea toimuma alati kõige välimiselt kihilt, vaid ka lihtsalt kõrgema taseme kihilt, kus on suurema energiaga elektronid. See elektroni ülekanne seesmisele orbitaalile tähendab, et elektron ei vaja enam niivõrd palju energiat kui välimistel kihtidel viibimiseks oli tarvis ning üle jääv energia kiiratakse sekundaarkiirgusena, mis on madalama energiaga kui algne röntgenkiirgus. Kuna erinevates aatomites asuvad elektronkihid erinevatel kaugustel siis on erinev ka vabaneva kiirguse energia, mille kaudu saab väga täpselt hinnata, millise elemendi aatomist konkreetne kiirgus pärit on [20].

1.3 Vibreeriva prooviga magnetomeeter

Sadestatud kilede magnetiliste omaduste uurimiseks kasutati vibreeriva prooviga magnetomeetrit (VSM), 1955. aastal Simon Foneri poolt välja töötatud mõõtemetodit, mis põhineb Faraday seadusele, mis sätestab, et elektromagnetilise induksiooni elektromotoorjõud on võrdeline magnetvoo muutumise kiirusega. Sellise seadmega mõõdetakse prooviobjekti magnetmomenti, võngutades seda magnetväljas kahe mõõtepooli vahel, milledes magneetunud prooviobjekt indutseerib elektrivoolu [22]. Lisaks suurele mugavusele mõõtmiste läbiviimisel elimineerib antud meetod mitmed teistes meetodites leiduvad veaallikad ning on lihtne ning paindlik, võimaldades magnetmomendi mõõtmistes muuta temperatuuri, välise magnetvälja tugevust ning mõõdetava objekti orientatsiooni [22]. Joonisel 3 vasakul pool on VSM üldine skeem, kus 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 [23].

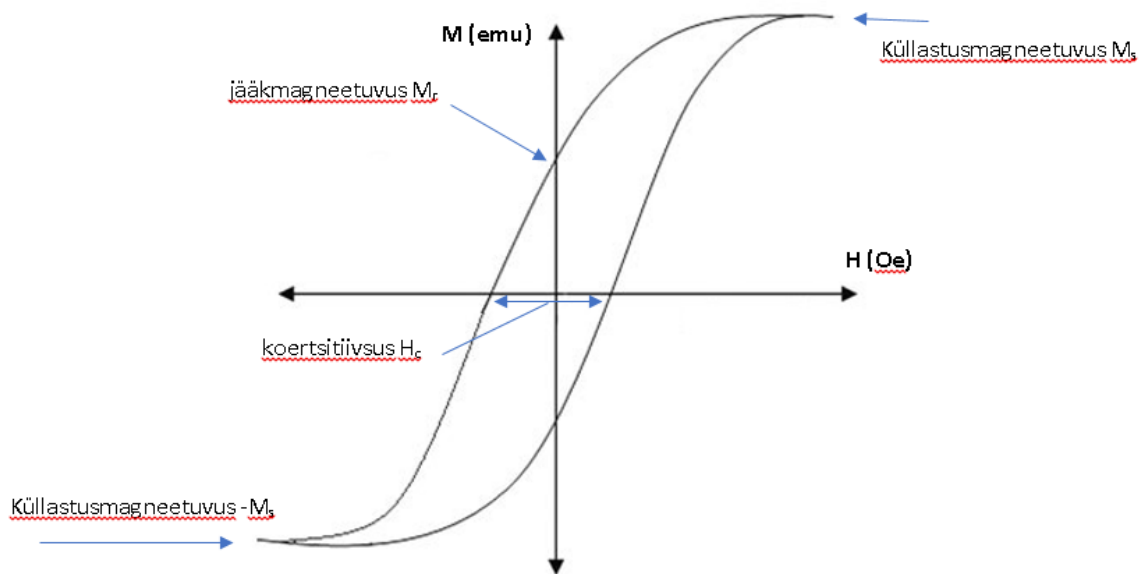


Joonis 3: Vibreeriva prooviga magnetomeetri üldine skeem (vasakul) ja lineaarse mootoriga versiooni joonis (paremal) [23].

Mõõteseadmes asub kaks pooli, pika varda otsa kinnituv proov asetatakse nende vahele. Varda teine ots on ühendatud ostsillaatori külge, mis mõõtmisprotsessil võngutab proovi kahe pooli vahelise keskpunkti ümber kindlaks määratud amplituudi ja sagedusega z-telje sihis (Joonis 3, paremal). Mõõtekambris ümbritseb elektromagnet, mis tekitab homogeenset magnetvälja mõõtekambris ning selle ümber. Kuna mõõtepoolid on selle magneti suhtes paigal ja väli homogeenne, siis ei indutseerita mõõtepoolides välise välja tõttu pinget U . Pinge U indutseeritakse vertikaalselt võnkuva proovi poolt tekitatud magnetvoo muutuse tõttu ning vastavalt Faraday seadusele on indutseeritud pinge võrdeline proovi magnetmomendile.

VSM on väga tundlik, võimaldades mõõta magnetmomente $10^{-8} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ skaalal, sellise tugevusega magnetvälja tekitab umbes $0,04 \mu\text{g}$ rauda. [23] Kõrge tundlikkus tähendab, et see meetod sobib väga hästi vähese materjaliga õhukeste kilede magnetmomentide mõõtmiseks. Erinevatel välise magnetvälja tugevustel mõõtes saadakse tulemused vastavalt x-teljele välise magnetvälja tugevus

ning y-teljele proovi magnetmoment, ehk ferro- või ferrimagnetilise materjali puhul tekib hüstereesi kajastav graafik (Joonis 4). [24] Selliselt graafikult on võimalik välja lugeda proovi küllastusmagneetuvus M_s , ehk olukord proovis kui kõik magnetmomendid on välise väljaga samasuunalised. Välise välja suurendamisel magnetmoment enam ei kasva, sest kõik momendid on pööratud välise välja suunda, tegu on graafiku suurima väärtusega Y-teljel. [23] Lisaks saab sellelt samalt graafikult näha jääkmagneetuvuse M_r väärtust, mis näitab, kui magnetiseerituks jääb materjal välise magnetvälja eemaldamisel. Graafikul asetseb jääkmagneetuvus hüstereesisilmuse ja Y-telje lõikepunktis. [24] Antud töö kontekstis on kõige huvitavam aga proovi koertsitiivsus H_c , mis näitab välise välja väärtust, mille juures õnnestub magnetiseerunud proovis mittemagnetiline seisund taastada. Koertsitiivsus loetakse hüstereesisilmuse keskpunkti ehk X-telje ja silmuse lõikepunkti. [23]



Joonis 4: Magneetumuse põhimõtteline käitumine ferromagnetilises materjalis välise magnetvälja tugevuse ja suuna muutmisel [25].

1.4 Pinna morfoloogia ja materjali faasi määramine

Lisaks eelpoolmainitud meetoditele kasutati sadestatud proovide analüüsimiseks veel skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM) kilede morfoloogia visualiseerimisel ja libiseva kiirega röntgen-

struktuuranalüüsi (GIXRD) kilede faasikoostise kindlakstegemisel. Röntgenstruktuuranalüüs (XRD) on meetod kristallstruktuuri ehk materjali korrastatuse määramiseks, kus kristallile langev röntgenkiirgus difraktsiooni tõttu erinevatesse suundadesse kiirgab. Mõõtes kiirguse intensiivsust ning kiirgamise suunda on võimalik toota kolmemõõtmeline pilt proovis olevate elektronide tihedusest, millest on võimalik teha järeldusi aatomite asukoha, korrastatuse ning sidemete tüübi kohta [21]. XRD on suhteliselt pinnatundlik ja on seetõttu sobilik õhukeste kilede analüüsimiseks, selle seadme abil on veel võimalik hinnata kilede paksust, karedust ja tihedust [26].

Skaneeriv elektronmikroskoop on seade, mis skaneerib uuritavat proovi kõrge energiaga elektronkiirega. Pinna moodustavad aatomid interakteeruvad kiire elektronidega, saates detektoritesse tagasi signaale, mis sisaldavad infot pinna kuju, koostise, elektrijuhtivuse ja muude omaduste kohta. [27] Induktiivpoolide magnetvälja abil fookuseeritakse elektronkimp soovitud punkti, väiksesse täppi, läbimõõduga 0,4-10 nm. Seejärel hakatakse skaneerimispoolle kasutades kiirt üle soovitud pinna liigutama, kuni kogu pind on n.ö „rida-realt“ üle käidud. Kui elektronid jõuavad objektile, siis nad hajuvad aatomite elektronkihtide lähedusse jõudes 0,1 - 5 μm paksuses koostisaatomite kihis, kusjuures hajumise intensiivsus sõltub elektronide energiast, proovi koostiselementide aatomnumbrist ning materjali tihedusest. [27]

2. Töö eesmärk

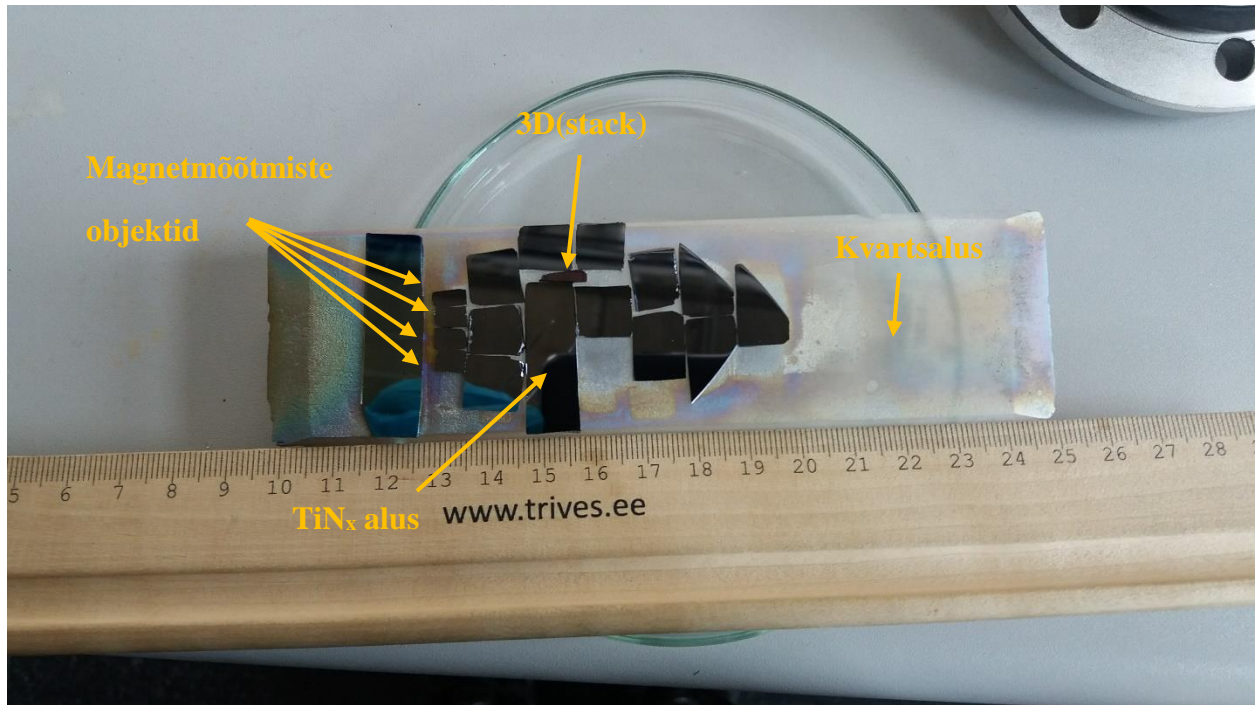
Selle töö käigus, uuriti kahekihiliste Si/Co₃O₄/ZrO₂ ja Si/Co₃O₄/ZrO₂ nanostruktuuride sadestamist aatomkihtsadestamise abil, karakteriseeriti tekkinud nanostruktuurid XRF, SEM ja GIXRD meetoditega. Lisaks mõõdeti sadestatud kilede magneetuvust VSM abil, koostööpartnerite juures Tallinnas Eesti Magnetlaboris. Uurimuse hüpoteesiks oli, et tsirkooniumoksiidi (ZrO₂) ja koobaltoksiidi (Co₃O₄) kihtidest koosnevates nanostruktuurides on võimalik saavutada korraga nii magnetilist kui elektrilist korrastatust tänu erinevatele kihtidele, kus Co₃O₄ kiht tekitab jääkmagneetuvuse ning ZrO₂ kiht annab elektrilise jääkpolarisatsiooni. Kilede elektriline karakteriseerimine ei kuulu selle bakalaureuse töö hulka, sellega tegeletakse edaspidi, magistritöö raames. Selliste omadustega kilesid oleks võimalik rakendada uudsetes spinnitronikalistes mälumaterjalides või sensorites. Materjale, mis omaksid eelnimetatud omadusi toatemperatuuril ei ole suudetud veel aatomkihtsadestamise teel luua.

3. Eksperiment

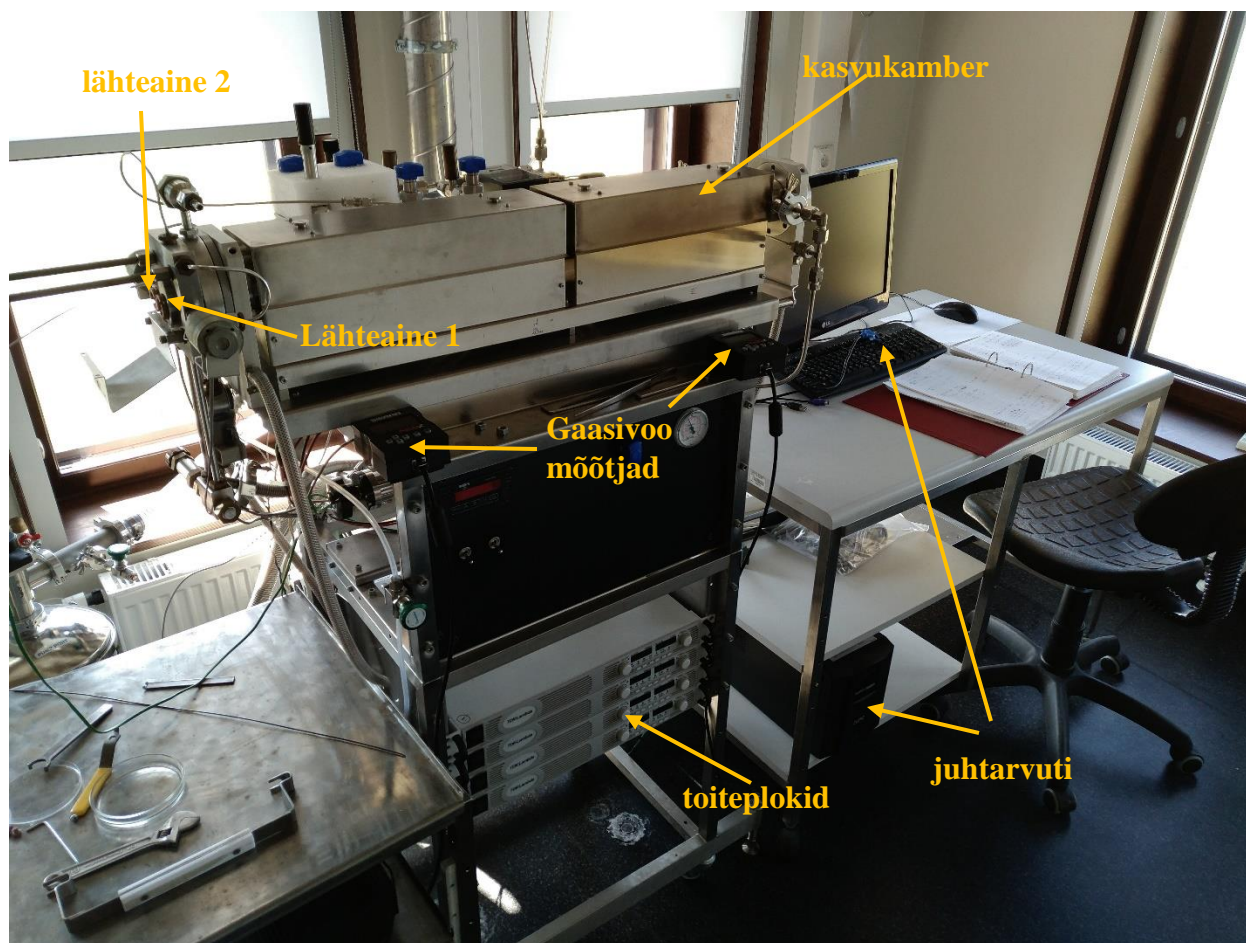
3.1 Aatomkihtsadestamine

Kõik uuritud kiled sadestati, kasutades Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi (TÜ FI) kiletehnoloogialabori kuumade seintega AKS reaktorit [28]. Antud reaktor võimaldab korraga kasutada kahte metalli lähteainet ja metalloksiidse kile saamiseks ka oksüdeerija lähteaine kanaleid. Meie eksperimendi jaoks lisati AKS seadmele osooni generaatori, oksüdeerija O_3 saamiseks. ZrO_2 kile saamiseks kasutati lähteainetena $ZrCl_4$ (Aldrich, 99,99%) ning osooni (O_3), Co_3O_4 lähteaineteks olid $Co(C_5H_7O_2)_3$ ($Co(acac)_3$, koobaltatsetüülatsenaat) ning osoon (O_3). Osooni tootmiseks kasutati hapnikku, O_2 (99,999%, AGA) ning osoonigeneraatorit BMT Messtechnik 802 N. Kande- ja puhastusgaasina oli kasutusel lämmastik, N_2 (99,999%, AGA). Lämmastikuvoogu hoiti umbes 220 sccm juures ning osooni voog oli hinnanguliselt 67 sccm, osoonikontsentratsioon mõõdetuna BMT Messtechnik 964 analüsaatori poolt oli 245 – 250 g/m^3 . Kilesid sadestati räni (Si), titaaniumnitriidi (TiN_x) ja 3D alustele (ehk stack – mis on mõeldud AKS kilede konformaalsuse uurimiseks, ei vaadelda antud töös), kusjuures TiN_x alused olid vajalikud hilisemate elektriliste mõõtmiste sooritamiseks (ei käsitleta käesolevas töös).

Ränialuste puhastamiseks kuumutati neid 80 °C juures pliidil kaks minutit lahuses [kaks osa vesinikperoksiidi (H_2O_2) ja viis osa väävelhapet (H_2SO_4)]. Seejärel loputati Si alused destilleeritud vees ning pandi viieks minutiks ultrahelivanni, millele järgnes 30–sekundiline söövitamine 7 %-ses vesinikfluoriidi (HF) lahuses, et eemaldada ränialuse pinnalt sinna õhuga reageerimisel tekkinud ränioksiid, see oli vajalik, et sadeneva kile ning aluse vahele ei jääks ränioksiidikihti. Selle järel puhastati objekte happest destilleeritud veega ning lõpetuseks jäeti veel kaheks minutiks ultrahelivanni, et eemaldada viimased võimalikud ülearused osakesed.



Joonis 5: AKS kasutatav kvartsalus objektide hoidmiseks, millele on asetatud puhastatud ränialused, TiN_x (mõeldud AKS kilede elektriliste omaduste uurimiseks, mida küll antud töös ei vaadelda) ja 3D alus (kilede konformaalsuse uurimiseks, antud töös ei vaadelda).

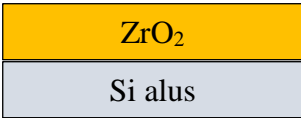
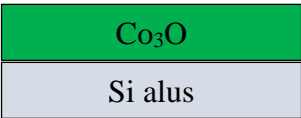
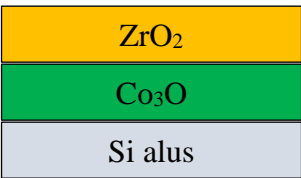
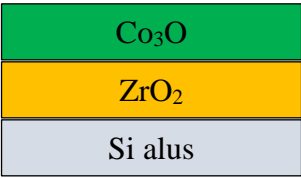


Joonis 6: TÜ FI kiletehnoloogialabori kuumade seintega AKS reaktor ning tema tähtsamad osad.

Puhastatud objektid asetati kvartsist kasvualusele (Joonis 5), kusjuures enne objektide reaktorisse asetamist skitseeriti, tähistati ja/või isegi fotografeeriti nende asukohad kasvualusel, et erinevaid kasvatusi oleks omavahel võimalik võrrelda. Oluline oli jälgida, et TiN_x ja 3D alus asuksid alati samal positsioonil, et kasvatuselast kasvatusse kindlustada võimalikult sarnane faasikoostis tõenäoliselt esinevate paksuse ja koostise profiilide korral piki gaasi voogu. Peale kasvualuse reaktorisse asetamist suleti reaktor ja pumbati alarõhule $p = 2,04 - 2,07$ mbar. Seejärel algas lähteainete ning kasvukambri kuumutamine: pulbriline $ZrCl_4$ lähteaine kuumutati temperatuurini $160\text{ }^\circ\text{C} - 162\text{ }^\circ\text{C}$, $Co(acac)_3$ temperatuurini $120\text{ }^\circ\text{C} - 122\text{ }^\circ\text{C}$ ning kasvukamber, kus asuvad uuritavad objektid, $300\text{ }^\circ\text{C}$ juurde (Joonis 6). Kui vajalikud temperatuurid saavutatud, alustati AKS protsessiga.

ZrO₂ kilede sadestamiseks kasutati pulspikkusi 5-5-5-5 s, markeerides vastavalt järgnevust metallilähteaine (ZrCl₄) pulss – puhastuspulss (N₂) – oksüdeerija (O₃) pulss – puhastuspulss (N₂). Co₃O₄ kilede sadestamistsükli 7-5-5-5 s korral oli pulsside järgnevus vastavalt metallilähteaine Co(acac)₃ pulss – puhastuspulss (N₂) – oksüdeerija (O₃) pulss – puhastuspulss (N₂). Tsükli arvu varieeris 100-st kuni 250-ni olenevat soovitud tulemust ning sadestatavast ainest (Tabel 1).

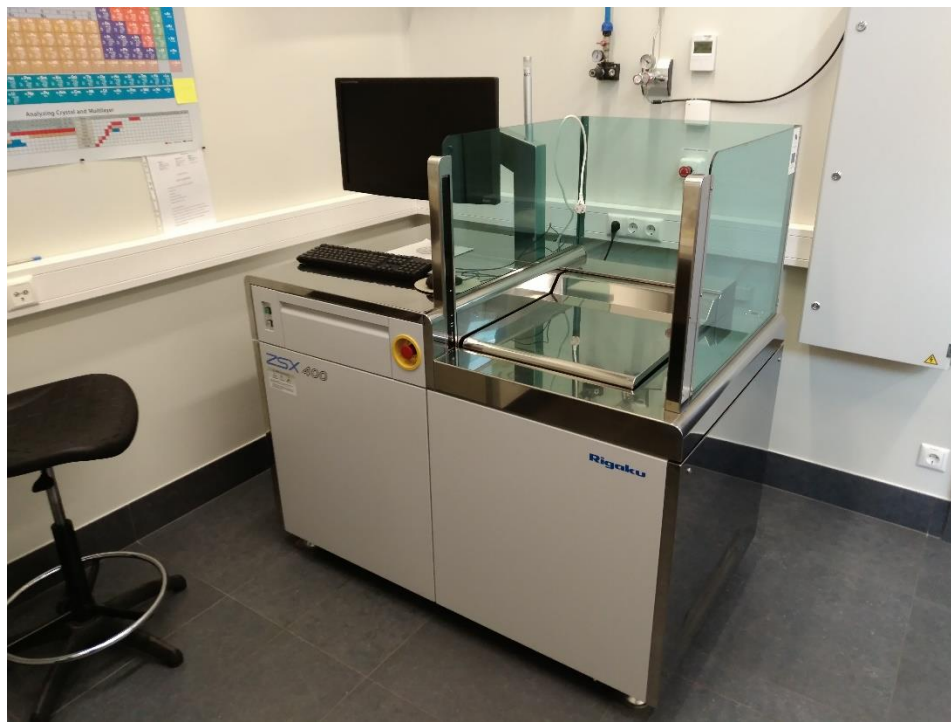
Tabel 1: Sadestatud nanostruktuuride kirjeldus, tähistus ja selgitav joonis.

<p>1. Struktuuris ainult ZrO₂ kile – Si/ZrO₂ Ränialus, TiN_x, 250 × (ZrCl₄ - O₃) tsükli</p>	
<p>2. Struktuuris ainult Co₃O₄ kile – Si/Co₃O₄ Ränialus, TiN_x, 250 × (Co(acac)₃ - O₃) tsükli</p>	
<p>3. Kahekihiline struktuur – Si/Co₃O₄/ ZrO₂ Ränialus, TiN_x, 200 × (Co(acac)₃ - O₃) + 100 × (ZrCl₄ - O₃) tsükli</p>	
<p>4. Kahekihiline struktuur – Si/ZrO₂/ Co₃O₄ Ränialus, TiN_x, 100 × (ZrCl₄ - O₃) + 200 × (Co(acac)₃ - O₃) tsükli</p>	

3.2 Analüüsimeetodid

3.2.1 Röntgenfluorestsents

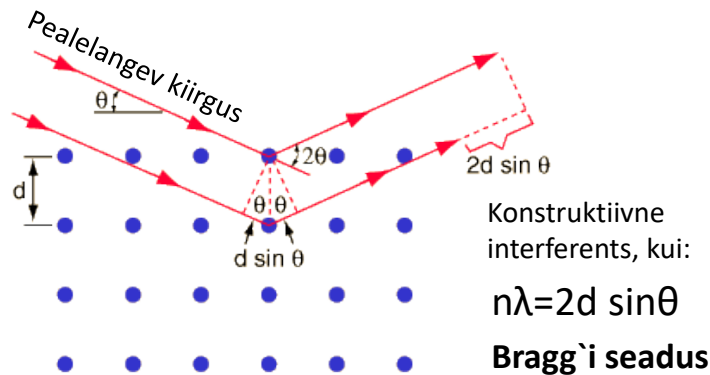
Sadestatud kilesid uuriti kasutades Rigaku ZSX 400 XRF spektromeetrit, milles ergastav röntgenkiirgus genereeritakse röntgenkiiretorus roodiumist (Rh) märklauda pommitades. Rigaku ZSX 400 röntgenkiiretoru maksimaalne võimsus on 4 kW ning tegu on End-Window tüüpi röntgenkiiretoruga, mida saab efektiivselt kasutada erineva massiga elementide mõõtmisel. [21]



Joonis 7: Rigaku ZSX 400 XRF spektromeeter.

Mõõtmisi viidi läbi Rigaku enda programmiga ZSX versioon 5.5. Mõõtmisprotsessis aine poolt kiiratava kiirguse uurimiseks kasutati lainepikkus-dispersiivset XRFi, mis tähendab, et kasutatakse analüüsivat kristalli, millele sekundaarkiirgus kõigepealt langeb, eesmärgiga lahutada mõõtmisel saadavad erinevad signaalid üksikuteks. Kogu mõõtesüsteemi pööratakse mõõtmise jooksul, et saada kätte mõõtetulemused üle kogu soovitud spektri. Dispergeerimiseks kõige paremini sobiva kristalli valib masin ise vastavalt operaatori poolt määratud mõõdetavatele ainetele. Antud töö

käigus läbi viidud mõõtmistes oli selleks koobalti ning tsirkooniumi jaoks LiF(200) kristall ning kergemate elementide, hapniku, süsiniku ning kloori puhul erinevad kunstkristallid. [29] Kiirgus langeb kristallile, kus toimub difraktsioon vastavalt Bragg'i seadusele (Joonis 8).



Joonis 8: Analüüsivale kristallile langeva sekundaarkiirguse difraktsiooni seos Bragg'i seadusega. [21]

Erineva suurusega objektide mõõtmiseks on erineva suurusega avadega objektihoidjad, mis määravad ära üle kui suure ala mõõtmistulemusi keskmistatakse. Meie poolt uuritud objektid olid niivõrd suured, et enamikku neist sai mõõta 10 mm läbimõõduga ava kohal, sellest tulenevalt koguti andmeid 78,5 mm² suuruselt alalt.

XRF annab mõõtmistulemuseks soovitud elementide massipaksused ($\mu\text{g}/\text{mm}^2$) antud objektis, mille põhjal saab hinnata sadestatud kile koostist ning mõnel muul viisil määratud paksusega referentsobjekti olemasolul ka kilede paksusi. Antud töö raames sooritatud mõõtmistes hindasime kilede paksusi, kasutades sadestatud oksiidide tihedusi, $\rho(\text{ZrO}_2) = 5,68 \text{ g}/\text{cm}^3$, $\rho(\text{Co}_3\text{O}_4) = 6,11 \text{ g}/\text{cm}^3$ ning mõõdetud massipaksusi, arvestades sealjuures ka aatomite masse.

3.2.2 Skaneeriv elektronmikroskoop

Sadestatud kilede morfoloogia määrati TÜ FI kahekiirelise skaneeriva elektronmikroskoobiga FEI Helios Nanolab 600 SEM-FIB. Objektid kinnitati mõõtmisalusele kahepoolse teibiga ning asetati

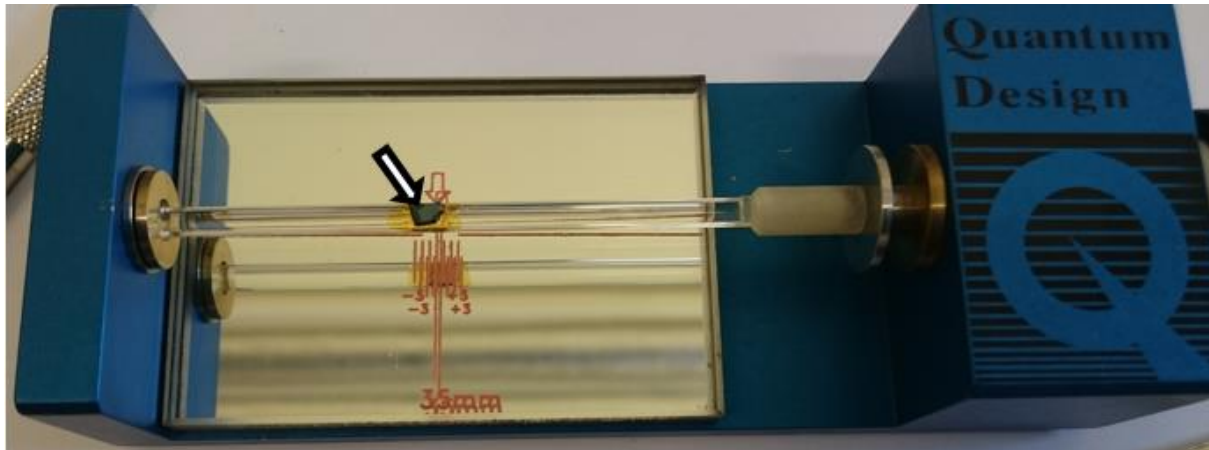
mõõtekambrisse. Mõõtmisel oli elektronkiire kiirendav pinge 10 kV ja voolutugevus 86 pA ning kasutati TLD detektorit (through lens detector), mis on disainitud kõrglahutusega kujutiste saamiseks proovist [30]. SEM uuringud viis läbi TÜ FI kiletehnoloogia labori magistrant Helina Seemen.

3.2.3 Röntgenstruktuuranalüüs

Libiseva röntgenkiirega röntgendifraktsioonanalüüsid (GIXRD) sooritati TÜ FI kiletehnoloogia laboris asuva SmartLab Rigaku™ röntgendifraktomeetriga. Mõõtmisel kasutati $\text{CuK}\alpha$ röntgentoru, mille voolutugevus oli 200 mA ja pinge 45 kV. Mõõdetav difraktsiooninurga (2Θ) vahemik oli 15 – 75 kraadi. Mõõdetud difraktogramide analüüsimisel kasutati andmebaaside PDF kaarte koodidega REF: 00-042-1467, koobaltoksiidile, REF:00-027-0997 ja 00-037-1484 tsirkooniumoksiidi iseloomulike piikide tuvastamiseks. GIXRD mõõtmised ja analüüsi sooritas TÜ FI kiletehnoloogia labori doktorant Kristjan Kalam.

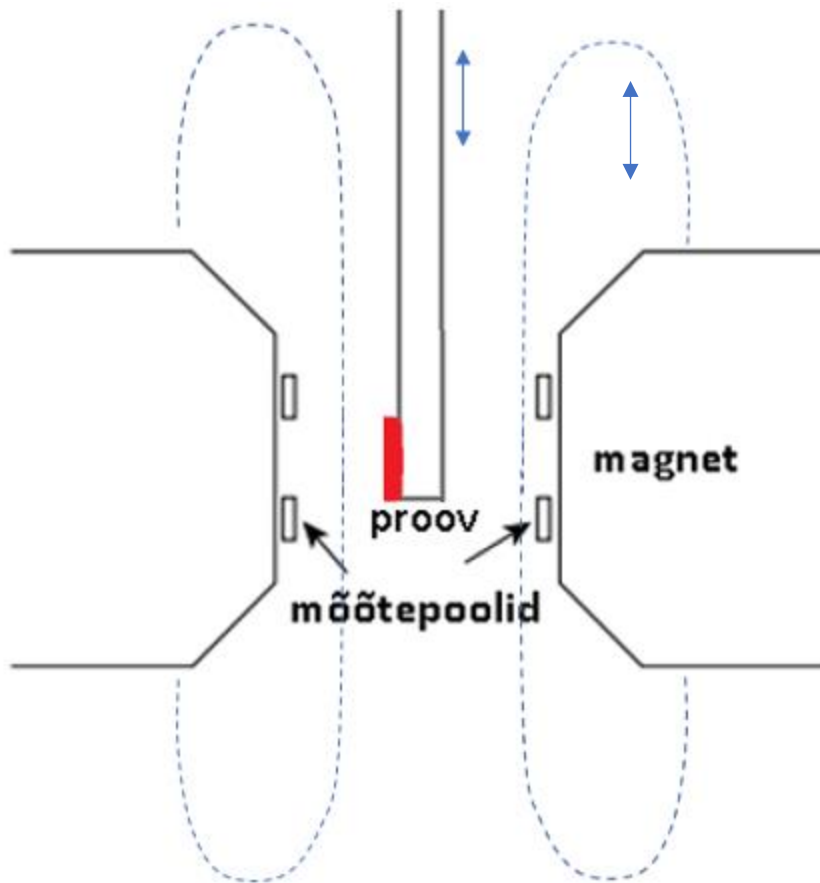
3.2.4 Vibreeriva prooviga magnetomeeter

Magnetmõõtmised viidi läbi koostööpartneri juures Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudis Tallinnas Eesti Magnetlaboris füüsikaliste mõõtmiste seadmel Quantum Desing (QD) PPMS (physical property measurement system) VSM lisamooduliga Dr. Raivo Sterni ja doktorant Joosep Linki juhendamisel. Kõik objektid kaaluti, pildistati millimeeterskaalal ning mõõdeti nihikuga enne kvartsist mõõtealusele lakiga kinnitamist (Joonis 9).



Joonis 9: Kvartsklaasist 3.5 mm laiune proovialus koos noolega tähistatud objektiga. Proovialus kinnitub PPMS seadmesse sisestatava varda külge keerme abil (Joonis 3 vasakul).

Kvartsist mõõtealus kruviti süsinikfiibrist lati külge, mille abil langetati proov mõõtekambri põhja ning teine ots kinnitati ostsillaatori külge, mis võngutas proovi mõõtmisel sagedusega 40 Hz. Mõõdeti 3,5×6 mm suuruseks lõhestatud ränialustele (Joonis 9, noolega näidatud) sadestatud kilede magnetmomente. Mõõtmise käigus muudeti välise magnetvälja tugevust 0,5 T kuni -0,5 T ja kõikide kilede puhul mõõdeti magnetmomenti kile pinna sihis (Joonis 10). VSM mõõtmised sooritati temperatuuril 300 K (26,85°C), standardhällbega $\sigma = 0,003$ K ja maksimaalne tekitatud magnetvälja tugevus oli 5000 Oe (SI ühikutes $\sim 397887,4$ A/m) ehk välise magnetvälja muutuse ulatus oli -5000 Oe-st kuni 5000 Oe-ni.



Joonis 10: VSM mõõtmine kile pinna sihis, kile pinna sihis olevas magnetväljas.

4. Tulemused ja analüüs

4.1 Nanostruktuuride karakteriseerimine

Aatomkihtsadestamisel sadestati kiled Si/ZrO_2 , $\text{Si/Co}_3\text{O}_4$, $\text{Si/ZrO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ ja $\text{Si/Co}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2$, mis on kirjeldatud Tabelis 1. XRF-i määratud masspaksuse järgi arvatud kilede paksused Si alustel on esitatud Tabelis 2. Kahekihiliste struktuuride sadestamisel püüti silmas pidada, et kogustruktuuri paksus tuleks sarnane ning kihtide paksused oleksid omavahel enamvähem võrreldavad. XRF abil määratud masspaksuse järgi arvatud kahekihiliste objektide paksused on toodud Tabelis 2. Võrdluseks olid samas seerias sadestatud kilede läbivelektronmikroskoobi pildid, millest mõõdetud paksused olid heas kooskõlas XRF arvatud paksusega [31].

Tabel 2: Kilede kasvutsüklite arv ja XRF abil mõõdetud kilede arvutuslikud paksused nanomeetrites (arvutustes kasutatud $\rho(\text{ZrO}_2) = 5.68 \text{ g/cm}^3$, $\rho(\text{Co}_3\text{O}_4) = 6.11 \text{ g/cm}^3$) ja sadestatud metalloksiidide kasvukiirused.

	Si/ZrO_2	$\text{Si/Co}_3\text{O}_4$	$\text{Si/ZrO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$		$\text{Si/Co}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2$	
Paksus (nm)	$32,9 \pm 1,0$	$15,6 \pm 1,0$	$22 \pm 1,0$		$20 \pm 1,0$	
			ZrO_2	Co_3O_4	Co_3O_4	ZrO_2
Tsüklite arv (tsükli)	250	250	100	200	200	100
Oksiidide kogupaksus (nm)			10 ± 1	12 ± 1	8 ± 1	12 ± 1
Kasvukiirus (nm/tsükkel)	0,13	0,06	0,1	0,06	0,04	0,12

ZrO_2 kile kasvukiirus oli $\text{ZrCl}_4 - \text{O}_3$ protsessis 300°C juures $0,13 \text{ nm/tsükkel}$, mis on suurem kui varasemalt sarnase protsessi jaoks avaldatud $0,07 \text{ nm/tsükkel}$ [32], kuid selles artiklis oli ZrO_2 sadestamiseks kasutatud teistsugust reaktorit ja lühemaid pulsiaegu. Antud töös sadestatud kilede kasvukiirus on väga suur, mis ilmselt viitab sellele, et sadestusprotsess vajab veel optimeerimist.

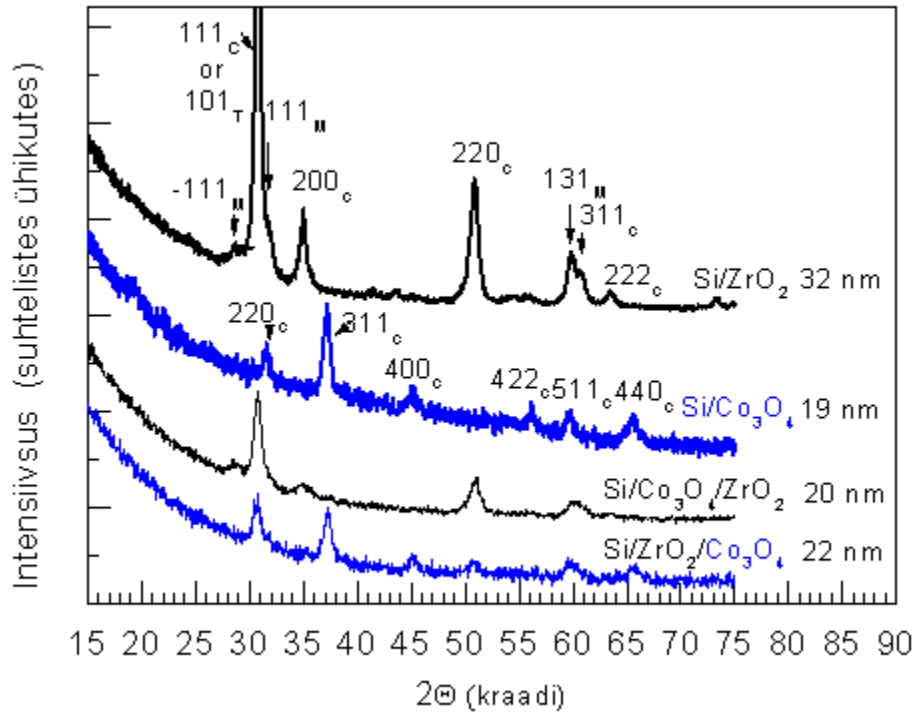
Co_3O_4 kile kasvukiirus Si-alusel 300 °C juures oli 0,06 nm/tsükkel, mis on küllaltki tüüpiline selliste metalloksiidide korral [33]. Tulemustest ilmnes ka, et Co_3O_4 kasvas kiiremini ZrO_2 pinnale kui ränialusele. Seda protsessi $\text{Co}(\text{acac})_3 - \text{O}_3$ Co_3O_4 -kile sadestamiseks pole varem publitseeritud ja selle protsessi kirjeldus publitseeritakse lähitulevikus, seega selle protsessi kirjeldamine ei ole antud töö osa.

Referentsobjektidel (Si/ ZrO_2 ja Si/ Co_3O_4) ja kihtstruktuuride röntgendifraktogrammide on näha joonisel 11. Puhta ZrO_2 kile korral on difraktogrammil näha refleksid, millest viis vastavad kuubilisele (alaindeks „C“) ZrO_2 faasile [PDF kaart 00-027-0997] ja kolm monokliinsele (alaindeks „M“) ZrO_2 faasile [PDF kaart 00-037-1484]. Kuubilisele ZrO_2 faasile viitavad refleksid asuvad 2θ väärtustel 30,5°, 35,2°, 50,6°, 60,3° ja 63,2° (vastavad Milleri indeksid on 111, 200, 220, 311 ja 222) ja monokliinsele ZrO_2 faasile viitavad refleksid asuvad 2θ väärtustel 28,2°, 31,5°, 59,8° (vastavad Milleri indeksid on -111, 111 ja 131). Saadud puhta tsirkooniumoksiidi kile koostis on heas kooskõlas Kukli ja teiste poolt [32] kirjeldatud sarnase protsessi puhul sadestatud kilede koostistele.

Puhta koobaltoksiidi korral on difraktogrammil näha refleksid kohtadel 31,3°, 36,9°, 44,8°, 55,7°, 59,4° ja 65,2° (vastavad Milleri indeksid 220, 311, 400, 422, 511 ja 440), mis vastavad kuubilise Co_3O_4 faasi võretasanditele [PDF kaart 00-042-1467]. Seega on tegu peamiselt kuubilise kristallvõrega (Joonis 11), samas on koobaltoksiidi difraktsioonipiigid küllalt madala intensiivsusega ja laiad, see on seotud sellega, et kiled on küllalt õhukesed ja kristallisatsioon vähene.

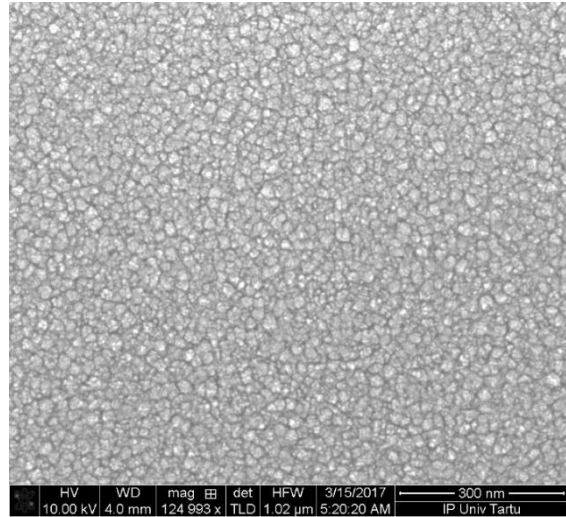
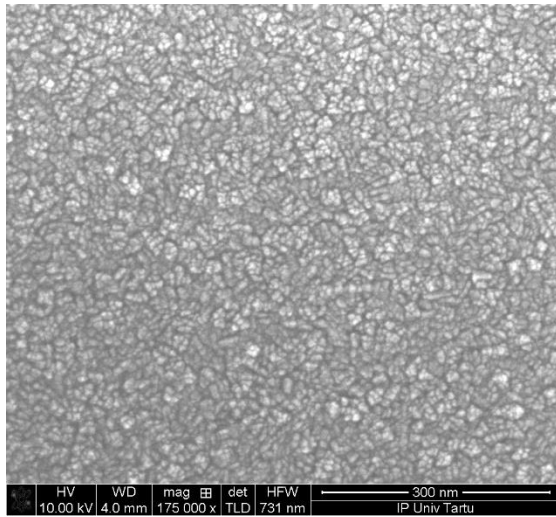
Neid metalloksiide teineteise peale sadestades kihtstruktuuridena ilmnes, et säilis nii ZrO_2 kuubiline struktuur kui ka Co_3O_4 kuubiline struktuur (Joonis 11). Kuivõrd koostise analüüs viitas, et laminaatide paksus sõltub nende sadestamise järjekorrast (Tabel 1), siis seda kinnitas ka struktuuranalüüs, mille puhul on näha, et objekt, mille puhul on räni peale kasvatatud 200 tsükli Co_3O_4 ning seejärel 100 tsükli ZrO_2 , näitab märksa suuremat ZrO_2 osakaalu kogu proovis, kui seda on objekti korral, kus räni peale on sadestatud esimesena 100 tsükli ZrO_2 ning seejärel 200

tsüklit Co_3O_4 (Joonis 11). Seda näitas ka XRF koostise analüüs, et objektis $\text{Si}/\text{ZrO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ oli katioonide suhe $\text{Co}/\text{Zr} = 1.5$ ja objektis $\text{Si}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ oli katioonide suhe $\text{Co}/\text{Zr} = 0,7$.

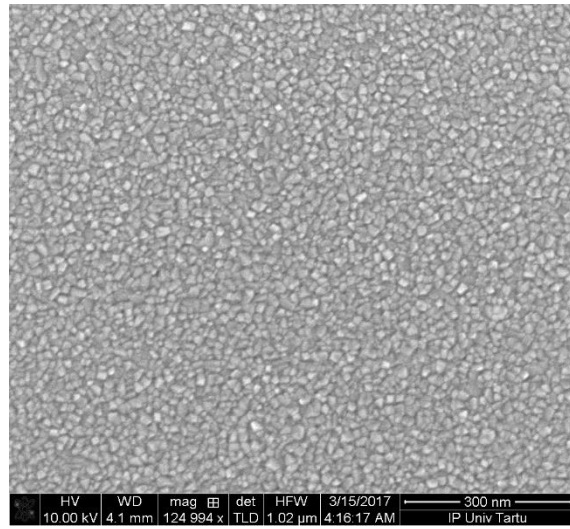
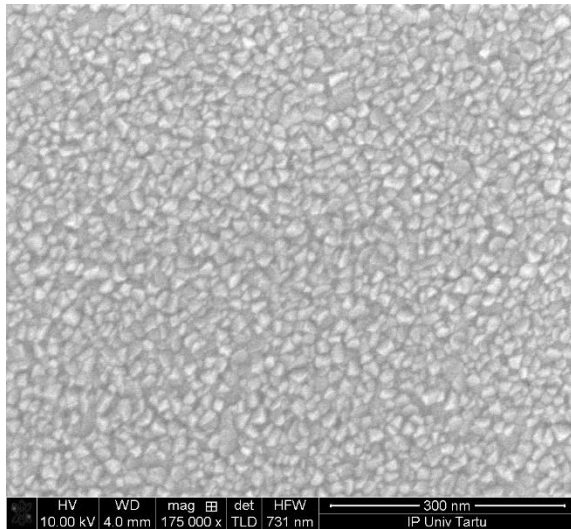


Joonis 11: Referentskilede ja kihtstruktuuride röntgendifraktogrammid. Vastavate difraktogram-
mide tähistused ja paksused on pärit Tabelist 1. Refleksid on tähistatud vastava metalloksiidi
kristallstruktuuriga seotavate Milleri indeksitega, alaindeks „C“ viitab kuubilisele, „T”
tetragonaalsele ja „M“ monokliinsele faasile.

Sadestatud kilede pinna morfoloogiat uurides SEM abil on näha, et sadestatud ZrO_2 referentskile
pind sarnaneb kihilisele struktuurile, milles pealmiseks kihiks sadestati ZrO_2 sellest võib järeldada,
et on sadestatud piisavalt materjali, et see saaks tekitada omaette materjalikihi, mille pind on
iseloomulik antud metalloksiidile (Joonis 12, 13). Vaatamata sellele, et kiled on üsna õhukesed ja
koosnevad kahest erinevast metalloksiidist (ja kahest erinevast protsessist teineteise peal), on
pinnad ühtlaselt kaetud, pindadel pole poore ega auke ja kilede kerge kristalliseerumine on
märgatav.



Joonis 12: SEM pildid ZrO_2 kilest (Si/ZrO_2 vasakul) ja kihtstruktuurist ($Si/Co_3O_4/ZrO_2$ paremal), mille pealne kiht on ZrO_2 .



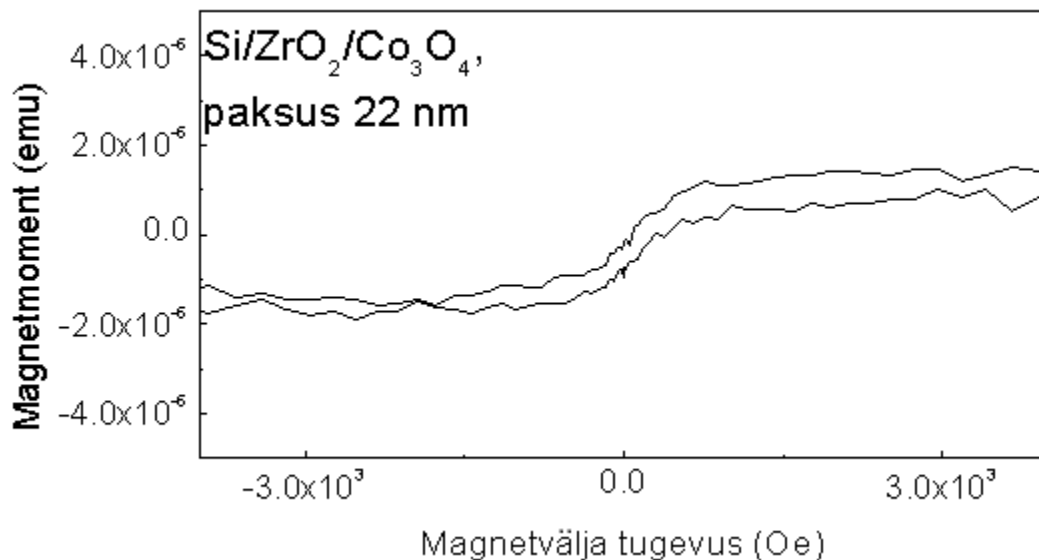
Joonis 13: SEM pildid Co_3O_4 kilest (Si/Co_3O_4 , vasakul) ja kihtstruktuurist ($Si/ZrO_2/Co_3O_4$, paremal), mille pealne kiht on Co_3O_4 .

4.2 Objektide magnetilised omadused

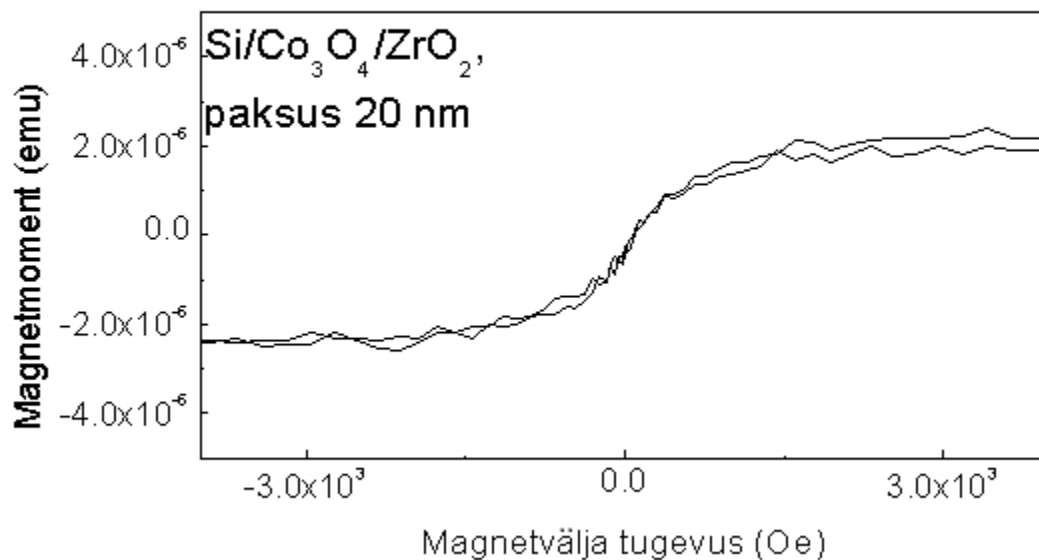
Kõik uuritud kiled magneetusid välises magnetväljas. Kõikidel uuritud kiledel oli näha ka hüstereesisilmused, mis olid väga kitsad, mis viitab jääkmagneetuvuse väga väikesele väärtusele, mis on sesotatav kilede väga väikese paksusega. Proovid näitasid küllastusmagneetuvust M_s , ehk

tekkis magneetimiskõver. Referentsobjektide Si/ZrO₂ ja Si/Co₃O₄ M_s oli vastavalt 2, · 10⁻⁶ emu ja 3,0 · 10⁻⁶ (Joonis 16, 17). Koersitiivsus vastavalt oli 140 Oe ja 80 Oe (Joonis 16, 17).

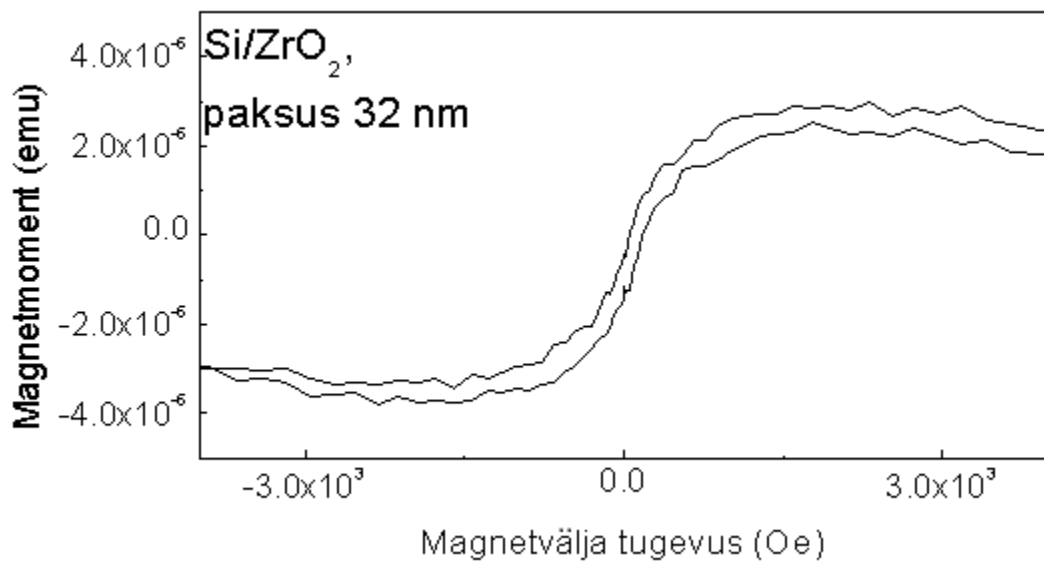
Kihiliste struktuuride Si/ZrO₂/Co₃O₄ ja Si/Co₃O₄/ZrO₂ M_s olid vastavalt 1,5 · 10⁻⁶ emu ja 2,1 · 10⁻⁶ emu (Joonis 14, 15). Koersitiivsus vastavalt oli 150 Oe ja 20 Oe (Joonis 14, 15). Samas võrdluseks K. Kukli oma AKS tehnikas tehtud 32,5 nm 10 kihilises TiO₂ ja Ho₂O₃ struktuuris on saanud oma kilel peale 800 °C juures kuumutamist M_s väärtuse 4 · 10⁻⁵ emu, kuid mõõdetavat koersitiivsust antud kile ei ilmutanud [34]. V. Pore on varem kasvatanud 65 - 175 nm kilesid AKS meetodil sama lähteainega, Co₃(acac)₃, ning peale 650 °C juurde kuumutamist mõõtnud M_s väärtuse 1,3 · 10⁻⁴ ja koersitiivsuse 250 Oe [35] . Mõlemal toodud näitel on küllastusmagneetuvus saavutatud kuumutamise käigus kristalliseerumise teel, mida antud töös uuritud kiledele pole tehtud. Antud töös käsitletud kiled olid kristalliseerunud juba peale sadestamist (Joonis 11), ega vajanud selleks lisakuumutamist. Tuleb silmas pidada, et antud töö tarbeks kasvatatud referentskilede võrdlemine kihiliste struktuuridega on keeruline, nimelt magnetilise materjali koguse kuni kahekordse erinevuse tõttu (Tabel 2). Teades, et õhukeste üleminekumetallioksiidide kilede korral on ka kile kristallisatsioon väga oluline, see selgitab referentskilede suhteliselt suurt magneetuvust [36] [37].



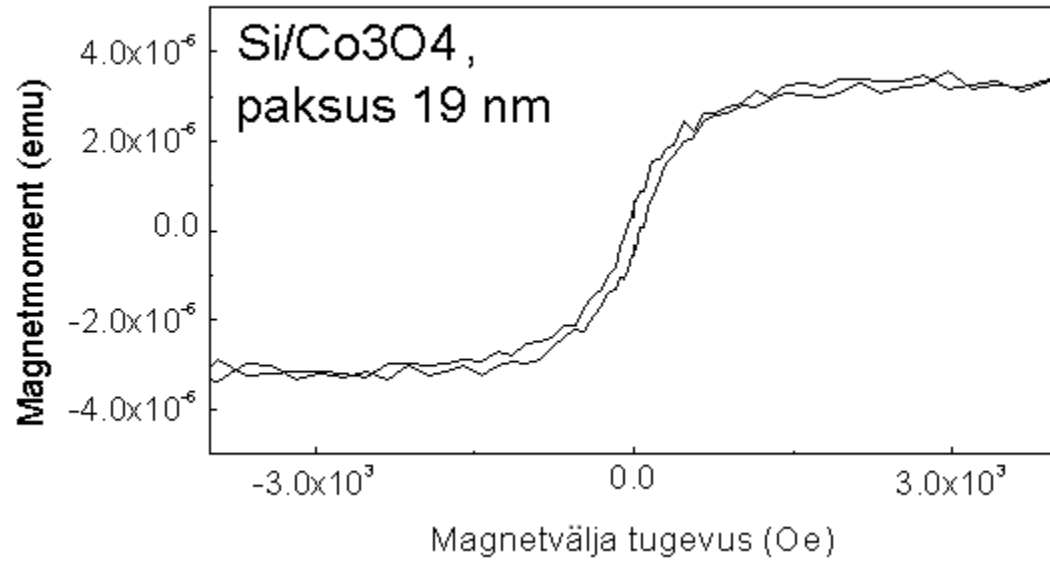
Joonis 14: Si/ZrO₂/Co₃O₄ kahekihilise struktuuri magneetimiskõver välise magnetvälja väärtustel – 4000 kuni 4000 Oe.



Joonis 15: Si/Co₃O₄/ZrO₂ kahekihilise struktuuri magneetimisköver välise magnetvälja väärtustel – 4000 kuni 4000 Oe.



Joonis 16: Si/ZrO₂ kile magneetimisköver välise magnetvälja väärtusel – 4000 kuni 4000 Oe.



Joonis 17: Si/Co₃O₄ kile magneetimiskõver välise magnetvälja väärtustel – 4000 kuni 4000 Oe.

5. Kokkuvõte

Maailma juhtivates teaduslaborites töötatakse selliste materjalide valmistamise nimel, mida nimetatakse multiferroidideks – need on materjalid mis ilmutavad samas faasis jääkmagneetuvust ning elektrilist jääkpolarisatsiooni toatemperatuuril, sest sellistel materjalidel nähakse laia kasutusvõimaluste spektrit tuleviku spinnitronikaseadmetes, iseäranis mäluseadmetes. Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida kahekihiliste $\text{Si/ZrO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ ja $\text{Si/Co}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ nanostruktuuride magneetuvust, et selgitada välja nende võimalikke kasutusvõimalusi tuleviku mälumaterjalides. Hüpotees, et tsirkooniumoksiidi (ZrO_2) ja koobaltoksiidi (Co_3O_4) kihtidest koosnevates nanostruktuurides on võimalik saavutada korruga nii magnetilist kui elektrilist korrastatust tänu erinevatele kihtidele, kus Co_3O_4 kiht tekitab jääkmagneetuvuse ning ZrO_2 kiht annab elektrilise jääkpolarisatsiooni, sai kinnitust jääkmagneetuvuse osas. Sealjuures ka ZrO_2 kiht andis panuse jääkmagneetuvuse tekkimisse. Kiled sadestati $300\text{ }^\circ\text{C}$ juures Si ja TiN_x alustele, viimane on vajalik elektrimõõtmiste läbiviimiseks, kus ta on üheks kondensaatori elektroodiks, kuna sadestatav kile ise on dielektrik. Lähteaineteks kasutati ZrCl_4 , $\text{Co}_3(\text{acac})_3$ ja O_3 . Kilede pinnastruktuuri uuriti SEMi abil, mis kinnitas, et kile oli kasvanud eraldi terviklike kihtidena ning segunemist pinnalt näha ei olnud. Faasikoostis määrati GIXRD meetoditega, ZrO_2 kihtides tuvastati peamiselt kuubiline aga ka monokliinne kristallvõre ja Co_3O_4 kihtides kuubiline võre. Samuti toetasid GIXRD tulemused erinevate ainete kihilist kasvu ka niivõrd õhukeste (10 nm) kihtide puhul. Koostist ja paksust hinnati XRFi abil, saades $\text{Si/ZrO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ paksuseks 22 nm ja $\text{Si/Co}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ paksuseks 20 nm. XRF tulemustest selgus, et Co_3O_4 kasvab kiiremini ZrO_2 pinnale kui ränialusele. Magnetilisi omadusi mõõdeti toatemperatuuril (300K) VSM-iga Tallinnas Eesti Magnetlaboris, suurimat koertsitiivsust ilmutas $\text{Si/ZrO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ kile, $H_c = 150\text{ Oe}$. Elektrilise jääkpolarisatsiooni uurimiseks on TiN alusele sadestatud kiledele elektronkiirega peale aurustatud plaatinaelektroodid ning need proovid on juba saadetud uurimiseks Hispaaniasse koostööpartnerite juurde Valladolidi ülikooli ning saadavaid tulemusi uuritakse tulevikus, magistritöö raames.

Tänuavaldused

Autor soovib südamest tänada juhendajat Aile Tamme, kelle entusiasm ning innustus hoolimata olukorrast tõstsid alati motivatsiooni kirjutamiseks väga kõrgeks. Autori tänusõnad lähevad ka Tallinnas asuva Eesti Magnetlabori töötajatele Raivo Sternile ning Joosep Linkile, kes magnetmõõtmiste protsessi selgitasid ja läbi viia aitasid. Lisaks neile tuleb tänada ka TÜ FI kiletehnoloogialabori doktoranti Kristjan Kalamit, kes tutvustas reaktori tööpõhimõtteid ja GIXRD mõõtemetodeid ning magistrant Helina Seemenit, kes tegi teravad SEMi pildid, samuti soovin tänada XRF-i põhimõtete ja mõõteprotsessi selgitamise eest Peeter Ritslaidi.

Kasutatud kirjandus

1. R. P. Feynman, "Plenty of Room at the Bottom," 29 Detsember 1959.
2. "Press Release: The 1986 Nobel Prize in Physics, " 15 Oktoober 1986.
3. "The United States National Nanotechnology Initiative", 2013 allikas: <http://www.nano.gov/nanotech-101>, viimati vaadatud: 19.05.2017.
4. Brus, Louis E., "Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state" *The Journal of Chemical Physics* 80(4403), 1984.
5. Loss, Daniel, "Quantum phenomena in Nanotechnology" *Nanotechnology*, Volume 20, Number 43, 2009.
6. M. Cahay, "Quantum Confinement VI: Nanostructured Materials and Devices : Proceedings of the International Symposium." *The Electrochemical Society*. 2001. ISBN 978-1-56677-352-2.
7. Vance, M. E., Kuiken, T., Vejerano, E. P., McGinnis, S. P., Hochella, M. F., Jr., Rejeski, D. and Hull, M. S. (2015) *Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory*. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6, 1769-.
8. Nano & Me - Nano Products, allikas: <http://www.nanoandme.org/nano-products/>, viimati vaadatud: 20.05.2017.
9. S. A. Wolf, AY Chtchelkanova, D.M. Treger, "Spintronics - A retrospective and perspective", *Ibm Journal of Research and Development* 50(1):101 - 110 · February 2006.
10. Wolf SA1, Awschalom DD, Buhrman RA, Daughton JM, von Molnár S, Roukes ML, Chtchelkanova AY, Treger DM, "Spintronics: a spin-based electronics vision for the future.", *Science*. 2001 Nov 16;294(5546):1488-95.
11. S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Rouke, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, "Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future". s.l. : *Science*, 16 Nov 2001. a., Kd-d Vol. 294, Issue 5546, pp. 1488-1495. DOI: 10.1126/science.1065389.
12. Schmid, Hans, "Multi-ferroic magnetoelectrics". s.l. : *Ferroelectrics*. 162: 317–338. doi:10.1080/00150199408245120.
13. Hur, N.; et al. "Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields". *Nature*. 429: 392–395. 2004.
14. Leskela, Markku; Ritala, Mikko, "Atomic Layer Deposition Chemistry: Recent Developments and Future Challenges". 42, s.l. : *Minireviews*, 2003. a.
15. Antti Niskanen, Timo Hatanpää, Kai Arstila, Markku Leskelä, and Mikko Ritala, "Radical-Enhanced Atomic Layer Deposition of Silver Thin Films Using Phosphine-Adducted Silver Carboxylates". 13, s.l. : *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim*, 2007. a.

16. Matthew B. E. Griffiths, Peter J. Pallister, David J. Mandia, and Sean T. Barry, "Atomic Layer Deposition of Gold Metal". 28, s.l. : ACS Publications, 2015. a. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b04562.
17. Richard W. Johnson, Adam Hultqvist, Stacey F. Bent, "A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications". s.l. : Materials Today, Kd-d Volume 17, Issue 5, June 2014, Pages 236–246. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.04.026>.
18. A. Rosental, J. Aarik, K. Kukli, "Aatomkihtsadeastamine – arenguvõimalus tehnoloogiale, väljakutse füüsikale". Tallinn : Teadusmõte Eestis, 2006. a.
19. H. C. M. Knoops, S. E. Potts, A. A. Bol ja W. M. M. Kessels. Atomic Layer Deposition. 2nd. s.l. : Handbook of Crystal Growth: Thin Films and Epitaxy, 2nd Ed, Elsevier (2015), 2015. 11021110.
20. Bertin, Eugene P. Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis. Virginia : Plenum Press, 1975. 9780306308093.
21. KASVUTINGIMUSTE JA -ALUSTE MÕJU TiO₂ AATOMKIHTSADESTUMISELE. Arroval, Tõnis. Tartu : s.n., 2012. a.
22. FONER, SIMON, "Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer*". VOLUME 30, NUMBER 7, Lexington : THE REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, 1959. a.
23. B. D. CULLITY, C. D. GRAHAM. INTRODUCTION TO MAGNETIC MATERIALS. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc, 2009. ISBN 978-0-471-47741-9.
24. NIKLI MESOOSAKESTE SÜNTEES JA KARAKTERISEEIMINE BIOMEDITSIINI RAKENDUSTE TARBEKS. Uudeküll, Peep. Tartu : s.n., 2016. a.
25. permeability-and-saturation-6.jpg (562×348), allikas: <https://cdn2.rare-earth-magnets.com/images/content/permeability-and-saturation-6.jpg>, Viimati vaadatud 25.05.2017.
26. X-ray reflectometry, allikas Rigaku.com: https://www.rigaku.com/en/applications/xray_reflectometry, kasutamise kuupäev 30.04 2017. a.
27. AATOMKIHTSADESTATUD ALUMIINIUMOKSIIDI MÕJU MIKROTOOMITERA LÕIKEVÕIMELE. Seemen, Helina. Tartu : s.n., 2015. a.
28. 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. Tartu : s.n., 2016. Thin Solid Films 600, 119–125 (2016); doi:10.1016/j.tsf.2016.01.024.
29. corporation, Rigaku. X-ray fluorescence spectrometer ZSX 400 maintenance manual. ME07-47. 20110331.
30. FEI Company, "Helios NanoLab 450/450S7450ML/650/600i User operation manual" 2012.
31. "MAGNETILISTE METALLOKSIIDKILEDE JA NENDE KORRUSSTRUKTUURIDE MIKROSKOPIA JA STRUKTUURANALÜÜS". Seemen, Helina. Tartu : s.n., 2017. a.

32. Kaupo Kukli, Marianna Kemell, Joel Köykkä, Kenichiro Mizohata, Marko Vehkamäki, Mikko Ritala, Markku Leskelä, "Atomic layer deposition of zirconium dioxide from zirconium". 2015. a. *Thin Solid Films* 589 (2015) 597–604.
33. Joseph P. Klesko, Marissa M. Kerrigan, and Charles H. Winter, "Low Temperature Thermal Atomic Layer Deposition of Cobalt Metal". s.l. : *Chemistry of Materials*, 2016. a., Kd-d 28, 700–703.
34. Kaupo Kukli, Jun Lu, Joosep Link, Marianna Kemell, Esa Puukilainen, Mikko Heikkilä, Roland Hoxha, Aile Tamm, Lars Hultman, Raivo Stern, Mikko Ritala, Markku Leskelä, "Holmium and titanium oxide nanolaminates by atomic layer deposition". s.l. : *Thin Solid Films*, Kd-d Volume 565, 28 August 2014, Pages 165–171.
35. Viljami Pore, Mukesh Dimri, Himani Khanduri, Raivo Stern, Jun Lu, Lars Hultman, Kaupo Kukli, Mikko Ritala, Markku Leskelä, "Atomic layer deposition of ferromagnetic cobalt doped titanium oxide thin films". s.l. : *Thin Solid Films*, Kd-d Volume 519, Issue 10, 1 March 2011, Pages 3318–3324.
36. : Nguyen Hoa Hong, Mohammed Benali Kanoun, Souraya Goumri-Said, Jae-Hee Song, Ekaterina Chikoidze, Yves Dumont, Antoine Ruyter and Makio Kurisu, The origin of magnetism in transition metal-doped ZrO₂ thin films: experiment and theory, *J. Phys.: Condens. M.*
37. M.Venkatesan, C. B. Fitzgerald, J.M.D. Coey, "Unexpected magnetism in a dielectric oxide", *NATURE* VOL 430, 5 AUGUST 2004.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, _____ Mats Mikkor _____,

(autori nimi)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose
ZrO₂ ja Co₃O₄ koosnevate kihiliste struktuuride võimalikud kasutusvõimalused spinntroonilistes seadmetes_____.

(lõputöö pealkiri)

mille juhendaja on _____ Aile Tamm _____,

(juhendaja nimi)

- 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, 26.05.2015