

Tartu Ülikool

Loodus- ja tehnoloogiateaduskond

Füüsika Instituut

Tõnis Arroval

**KASVUTINGIMUSTE JA -ALUSTE MÕJU  $\text{TiO}_2$   
AATOMKIHTSADESTUMISELE**

Magistritöö

Juhendaja: Jaan Aarik

Tartu 2012

## Sisukord

Sisukord .....	2
1. Sissejuhatus .....	5
2. Kirjanduse ülevaade .....	9
2.1. Aatomkihtsadestamine kui meetod õhukeste kilede kasvatamiseks .....	9
2.2. Varasemad TiO <sub>2</sub> kilede aatomkihtsadestamise uuringud .....	10
2.3. Mõõtmismeetodid.....	13
2.3.1. Struktuuriuuringud.....	13
2.3.2. Meetodid tiheduse määramiseks .....	16
2.3.3. Meetodid kareduse määramiseks .....	16
2.3.4. Meetodid kilede paksuse ja kasvukiiruse määramiseks.....	16
3. Eksperimendi kirjeldus .....	19
3.1. TiO <sub>2</sub> aatomkihtsadestamine.....	19
3.2. Kilede karakteriseerimine.....	20
3.2.1. Röntgenfluorestsents.....	20
3.2.2. Röntgenpeegeldus .....	20
3.2.3. Ramanhajumine .....	22
3.2.4. Röntgendifraktsioon.....	22
4. Tulemused.....	26
4.1. Struktuuri sõltuvus kasvutemperatuurist. ....	26

4.2. Struktuuri sõltuvus kasvatatud kile paksusest. ....	36
4.3. Kile tiheduse sõltuvus kasvutemperatuurist, aluse materjalist ja paksusest.....	39
4.4. Kile kareduse sõltuvus kasvutemperatuurist, aluse materjalist ja paksusest. ....	42
4.5. Kile kasvukiiruse sõltuvus kasvutemperatuurist, aluse materjalist ja paksusest. .	45
Kokkuvõte .....	53
Kasutatud kirjandus.....	56
Summary .....	66

## Kasutatud lühendid

**A**- anataasi faasi tähis graafikutel

**AFM**- *Atomic Force Microscopy*- aatomjõumikroskoop

**ALD**- *Atomic Layer Deposition*- aatomkihtsadestamine

**ALE**- *Atomic Layer Epitaxy*- aatomkihtepitaksia

**BBXRD**- *Bragg-Brentano X-Ray Diffraction*- Bragg-Brentano röntgendifraktsioon

**CVD**- *Chemical Vapor Deposition*- keemiline aurufaasist sadestamine

**DRAM**- *Dynamic Random Access Memories*- muutmälud

**EOT**- *Equivalent Oxide Thickness*- ekvivalentne oksiidi paksus

**GIXRD**- *Glazing Incidence X-Ray Diffraction*- libisevakiire röntgendifraktsioon

**ITRS**- *International Technology Roadmap for Semiconductors*- rahvusvaheline tehnoloogia teekaart

**MEMS**- *Micro Electromechanical Systems*- mikroelektromehaanilised süsteemid

**O**-  $\text{TiO}_2$ -II faasi tähis graafikutel

**R**- rutiili faasi tähis graafikutel

**RHEED**- *Reflection High-Energy Electron Diffraction*- elektrondifraktsioon

**SEM**- *Scanning Electron Microscopy*- skaneeriv elektronmikroskoop

**S-K**- *Stranski-Krastanov*- Stranski-Krastanov

**TEM**- *Transmission Electron Microscopy*- läbivalgustav elektronmikroskoop

**WD**- *Wavelength Dispersive*- lainepikkuse dispersiivne

**XRD**- *X-Ray Diffraction*- röntgendifraktsioon

**XRF**- *X-Ray Fluorescence*- röntgenfluorestsents

**XRR**- *X-Ray Reflection*- röntgenpeegeldus

$\omega$ - primaarkiire langemisnurk

$2\theta$ - difraktsiooni nurk

## 1. Sissejuhatus

Titaandioksiid on tööstuslikult ja tehnoloogiliselt oluline materjal. Seda tõestavad ulatuslikud rakendused pigmentides, kosmeetikas, fotokatalüüsis, päikesepatareides, biomaterjalides, elektroonikas, sensorites jm. Tänu titaanoksiidi keemilisele inertsusele, on ühe võimaliku rakendusena uuritud selle kasutamist kaitsvates katetes [1]. Suur dielektriline konstant võimaldab TiO<sub>2</sub> kasutada bioelektroonikas [2] ja elektroonikas, näiteks muutmälude (*Dynamic Random Access Memories, DRAM*) kondensaatorites dielektrikukihina [3, 4, 5]. Titaanoksiidi on võimalik stabiliseerida amorfses faasis [6, 7, 8, 9] ja vähemalt viies erinevas kristallfaasis [10, 11, 12]. Anataas [6, 7, 8, 9, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21] ja rutiil [7, 8, 13, 14, 19, 20, 21] on levinuimad kristallfaasid, mis tavaliselt moodustuvad normaal- või alarõhul. Kasvutemperatuuridel, kus titaanoksiidi kristallisatsioon on võimalik, kasvab madalamatel temperatuuridel eelistatult anataas ja kõrgematel on tõenäolisem rutiili teke [8, 22, 23, 24, 25].

Katalüütilistes rakendustes on anataasil eeliseid rutiili [16, 17, 18] ja amorfse [6] faasi ees. Anataasil on suurepäraseid omadusi ka sensorite valdkonnas [15]. Seetõttu pakub huvi selle faasi kontrollitav moodustumine ja stabiilsuse suurendamine.

Rutiili struktuuriga TiO<sub>2</sub> monokristalli dielektrilise konstandi väärtusteks on mõõdetud 90 ja 170, vastavalt piki a ja piki c telge, mis on palju suuremad anataasi ja amorfse TiO<sub>2</sub> vastavatest väärtustest (dielektriline konstant  $\leq 40$ ). Rutiili väga suured dielektrilise konstandi väärtused muudavad TiO<sub>2</sub> väga perspektiivseks dielektrikuks, mida võiks kasutada muutmälu elementides. Siiski enamik TiO<sub>2</sub> kilesid, mis on kasvatatud madalatel temperatuuridel (alla 400°C) DRAM-rakenduseks sobivate meetoditega, on sageli amorfseid või sisaldavad polükristallilist anataasi [19, 22, 26, 27].

Tänu suurepärasele optilistele omadustele ja madalale defektide sisaldusele, pakub huvi ka epitaksiaalselt kasvatatud TiO<sub>2</sub>. Võrreldes amorfsete ja polükristalliliste TiO<sub>2</sub> kiledega on epitaksiaalsetel paremad optilised omadused, näiteks suurem murdumisnäitaja [14]. On leitud, et epitaksiaalsete kilede kasutamine keemilistes gaasisensorites võib vähendada sensori reaktsiooniaega [28]. Hiljuti on kirjeldatud ka titaanoksiidi lokaalset epitaksiaalset kasvu RuO<sub>2</sub> kiledel ning sellest tulenevalt rutiili teket suhteliselt madalatel temperatuuridel [29, 30]. Rutiili kasv madalatel

temperatuuridel on eelistatud vaid väga väikese võreparameetrite erinevuse tõttu tetragonaalsel  $\text{RuO}_2$  (võreparameetrid:  $a = b = 0,450 \text{ nm}$ ,  $c = 0,310 \text{ nm}$ ) ja tetragonaalsel rutiili struktuuriga  $\text{TiO}_2$  (võreparameetrid:  $a = b = 0,459 \text{ nm}$ ,  $c = 0,296 \text{ nm}$ ). On kirjeldatud ka  $\text{TiO}_2$  epitaksiaalset kasvu (012) orienteeritud safiiralustele [14] ning epitaksiaalsetele  $\text{RuO}_2$  kiledele, mis on sadestatud (012) orientatsiooniga safiiralustele [31, 32], ning tõestatud, et lekkevoolud on epitaksiaalsetes  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  struktuurides väiksemad [31] kui polükristallilistes  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  struktuurides.

Kuigi enamik varasemaid uurimusi käsitleb kristallilist  $\text{TiO}_2$ , on ka amorfne faas tehnoloogiliselt kasulik, eriti optika ja fotoonika komponentide tööstuses [33, 34]. Mitmete rakenduste juures, nagu elektrokeemilised päikesepatareid [35], keemilised sensorid [36] ja optilised katted [37], kasutatakse amorfset või juhuslikult orienteeritud polükristallilist titaandioksiidi.

Seoses elektroonikaseadiste komponentide jätkuva miniaturiseerimisega on kasvanud nõudlus meetodite järele, mis võimaldaksid valmistada täpselt kontrollitud paksusega ja koostisega õhukeste kilede struktuure ning seda eelistatult madalatel temperatuuridel [38]. Aatomkihtsadestamine (*Atomic Layer Deposition, ALD*), mida on varem nimetatud ka aatomkihtepitaksiaks (*Atomic Layer Epitaxy, ALE*) [7, 39], on üks sobilikumaid meetodeid selliste nõudmiste rahuldamiseks, eriti õhukeste kilede kasvatamisel keerulise kujuga pindadele [40, 41].

Kuivõrd erinevad rakendused seavad enamasti piiranguid kasvatamisprotsessi ja õhukeste kilede omaduste (faas, puhtus, karedus jne) suhtes, on oluline teada protsessi parameetrite mõju kasvatatava materjali omadustele. Üks oluline omadus, mis mõjutab kilede käitumist ja omadusi on struktuur. Mitmetes rakendustes vajatakse väga õhukesi kilesid, millede kristallstruktuur võib aga erineda laialdaselt uuritud paksemate analoogide omast. Seetõttu on vajalik teada, millisest paksusest alates kile kristalliseerub ning kuidas see sõltub alusematerjalist ja kasvutemperatuurist. Samas mõjutab kristallstruktuur kilede pinnaomadusi ja nende kaudu kasvukiirust, eriti protsessides, mis põhinevad pinnareaktsioonidel.

Kirjanduse ülevaatest on näha, et varasemaid töid  $\text{TiO}_2$  kilede valmistamise ja omaduste kohta on küll arvestatav kogus, kuid näiteks infot kilede tiheduse kohta on väga vähe.

Kirjanduse ülevaatest selgub ka, et siiani puudub ülevaade TiO<sub>2</sub> kristallstruktuuri tekkest ja kasvukiirusest elektroonikatööstuse jaoks olulisele RuO<sub>2</sub> aluskihile erinevatel kasvutemperatuuridel ning erinevatel kile paksustel. Selle uurimistöö ülesandeks ongi uurida struktuuri teket õhukestes (2-30 nm) TiO<sub>2</sub> kiledes nende kasvatamisel nii RuO<sub>2</sub> pinnale kui ka räni- ja safiiralustele. RuO<sub>2</sub> kiledel sadestatud TiO<sub>2</sub> kilede kasvatamine ja uurimine toimub Slovakkia Teaduste Akadeemia Elektrotehnika Instituudi ja Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi koostöös [30, 31, 42, 43]. Selle koostöö tulemusena on sama ekvivalentse oksiidi paksuse juures saadud TiO<sub>2</sub> kiledel oluliselt väiksemaid lekkevoolu tihedusi [42] võrreldes teiste seni selle materjali kohta avaldatud tulemustega [44]. Samuti on näidatud, et TiO<sub>2</sub> kiledel võib võrreldavate ekvivalentse oksiidi paksuste korral saada samasuguseid lekkevoolu tihedusi kui teise lootustandva, kuid tehnoloogiliselt märksa keerukama dielektrikuga, strontsiumtitanaadiga (SrTiO<sub>3</sub>) [45].

Töö üheks ülesandeks on ka hinnata erinevate meetodite ja seadmete, s.h. uue Smart Lab (Rigaku, Jaapan) röntgendifraktomeetri, võimekust materjaliparameetrite mõõtmiseks üliõhukestes kiledes.

Autori osa uurimistöös on titaanoksiidkilede kasvatamine analüüsiks, röntgen- ning ramanmõõtmiste läbiviimine, peegeldus-, fluorestsents-, ramanhajumise- ja difraktsiooniandmete töötlus ning järelduste tegemine saadud tulemustest nii materjalide füüsikaliste parameetrite kui kasvuprotsessi (iseärasuste) kohta. Põhilisteks analüüsimeetoditeks olid röntgenpeegeldus, (libisevakiire) röntgendifraktsioon, ramanspektroskoopia ning röntgenfluorestsents-spektroskoopia. Röntgenfluorestsentsmõõtmistega on käesoleva töö autor andnud oma panuse ka avaldamiseks vastu võetud publikatsiooni [42], mis kirjeldab TiO<sub>2</sub> aatomkihtsadestamist RuO<sub>2</sub> elektroodidele eesmärgiga valmistada mahtuvuslikke muutmäluelemente.

Käesoleva töö järgmises osas antakse kirjanduse ülevaade varasematest uuringutest TiO<sub>2</sub> alal, eelkõige nendest, mis põhinevad TiCl<sub>4</sub> kui lähteaine kasutamisel. Selle osa lõpus iseloomustatakse ja võrreldakse ka töös kasutatavaid kasvatus- ja uurimismeetodeid. Töö kolmandas osas kirjeldatakse uuritud kilede kasvatamise ja mõõtmise protsesse lähtuvalt töö eesmärkidest, s.h. kasvatusaluseid, nende eeltötlust, kilede kasvatusprotsessi parameetrid ning kilede mõõtmistingimusi. Töö neljandas osas kirjeldatakse ja analüüsitakse saadud mõõtmistulemusi. Esitatakse nii kile

struktuuriandmed kui ka tiheduse, kasvukiiruse ja kareduse sõltuvused temperatuurist, alusest ja kilede paksusest. Töö viimases osas võetakse saadud tulemused lühidalt kokku.

## 2. Kirjanduse ülevaade

### ***2.1. Aatomkihtsadestamine kui meetod õhukeste kilede kasvatamiseks***

Aatomkihtsadestamine on meetod, mis põhineb tõsiasi, et gaasifaasis olevate ühendite keemiline reaktsioon tahkisega võib teatud tingimustes olla iseküllastuv. ALD fundamentaalne eelis teiste õhukeste kilede kasvatamismeetodite ees on asjaolu, et kasvava kile paksus ei sõltu enam lähteaine doosidest, kui need ületavad teatud taseme. Aatomkihtsadestamisel saadakse ühtlase paksusega kilesid ja tagatakse väga täpne paksuse kontroll, mis võimaldab suhteliselt lihtsalt kontrollitavalt valmistada vaid mõne nanomeetri paksusi kilesid, nanolaminaate ja timmitavate omadustega oksiidide segusid. Kuna õigesti valitud kasvatustingimuste juures sõltub kasvanud kihi paksus väga vähe või ei sõltu praktiliselt üldse lähteaine aururõhust gaasifaasis, siis on võimalik valmistada ühesuguse paksusega kilesid ka keerulise profiiliga pindadele. Meetodi puudusteks on tahkisekile aeglane kasv ning suhteliselt ranged ja sageli ka vastuolulised nõuded lähteainetele.

Tahkisekilede sünteesiks ALD meetodil kasutatakse tavaliselt kahte või enam erinevat reagenti (lähteainet). Tingimustes, kus reagente doseeritakse üksteise järel, jättes iga doseerimispulsi vahele pausi, viiakse pinnareaktsioon iga kord küllastuseni. Pausid on vajalikud lähteainete segunemise vältimiseks gaasifaasis. Ühes sadestustsükliks, mis sisaldab kõigi vajalike reagentide pulse ja pulssidevahelisi pause, sadestub mitte rohkem kui monokiht (s.o kasvava ühendi kõiki aatomeid sisaldav tihe elementaarkiht) tahkist. Enamasti läheb aga ühe monokihi kasvatamiseks 3 kuni 5 sadestustsükli. Paksema kile saamiseks tuleb tsükleid vajalik arv kordi korrata.

Titaandioksiidi aatomkihtsadestamisel titaankloriidist ( $\text{TiCl}_4$ ) ja veeaurust juhitakse esimeses reaktsioonietapis pinnale  $\text{TiCl}_4$ . See reageerib pinnal olevate hüdroksüülrühmadega, mille tulemusel osa titaankloriidis olevast kloorist liitub vesinikuga ja eraldub vesinikkloriidina. Titaan koos ülejäänud klooriga seotakse aga hapniku vahendusel pinnaga. Järgnevalt puhastatakse reaktsiooniala üleliigsest  $\text{TiCl}_4$ -st ja tekkinud  $\text{HCl}$ -st ning seejärel töödeldakse pinda veeauruga. Selles reaktsioonietapis

asendatakse titaaniga seni veel seotud olnud kloor hapniku ja/või OH-rühmadega. Kloor liitub seejuures vesinikuga ja eraldub vesinikkloriidina.

## **2.2. Varasemad $TiO_2$ kilede aatomkihtsadestamise uuringud**

Titaandioksiid on üks materjalidest, mille aatomkihtsadestamist on kõige enam uuritud ning see oli üks esimesi, mille kasvatamist ALDga teostati [7]. Selles protsessis saab kilede kristallstruktuuri, faasi ja keemilist koostist ning seeläbi ka titaanoksiidi dielektrilisi omadusi varieerida muutes kasvuprotsessi parameetreid nagu näiteks kasvutemperatuuri, lähteaineid (e. prekursorid) ja lähteainete doseerimist [8, 22, 23, 24, 25, 46, 47, 48]. On üldiselt teada, et mida madalam on kasvutemperatuur, seda suurem on lisandite kontsentratsioon ja amorfse faasi osakaal kiles [22, 25, 46, 47]. Prekursorite keemia mõju struktuurile on vähemalt osaliselt seotud kasvava kile keemilise koostisega. Halogeniidid põhjustavad kile saastumise halogeeni-ioonidega, alkoksiidid lähteainetena aga on oluliseks jääksüsiniku allikaks, olles samas aldis ka termilisele lagunemisele [25, 46, 47]. Soovimatud defektid ja lisandid võivad omakorda viia kilematerjali muude omaduste halvenemisele, mille tulemusena suurenevad näiteks lekkevoolud mahtuvuslikes mäluseadmetes [47, 49].

Väga paljudes ALD-alastes uurimistöodes on kasutatud  $TiCl_4$  titaani prekursorina ja  $H_2O$  hapniku prekursorina [7, 13, 19, 50, 51, 52].  $TiCl_4$  on küllaltki hea prekursor, sest see on odav, mitte mürgine, keemiliselt stabiilne ja mõõduka aururõhuga toatemperatuuril. Peamised tagasilöögid selle lähteainepaari kasutamises on olnud kõrvalproduktina tekkiv söövitava toimega HCl ja valmistatud kilede saastatus klooriga [19].  $TiO_2$  kilede tüüpiliseks kasvukiiruseks on temperatuuride vahemikus 150–400°C saadud 0,04–0,07 nm tsükliks, kui lähteaineteks on olnud  $TiCl_4$  ja  $H_2O$  või  $TiCl_4$  ja  $H_2O_2$  [7, 8, 53, 54, 55].

Enamikes uurimustes on kile kasvu vaadeldud ränialustel [14, 19, 51, 56, 57, 58, 59]. Seejuures on saadud tulemusi võrreldud ka kvartsalustele ja safiiralustele [14, 56] või polükarbonaatalustele [58] kasvatatud analoogidega. Uuritud on ka  $TiO_2$  aatomkihtsadestumist soodaklaasist alustele [60]. Vanemates töodes on enamasti uuritud 100 nm ja paksemaid  $TiO_2$  kilesid [19, 51, 56], kuid uuemates pigem õhemaid, 0–200 nm paksuseid kilesid [57, 58, 59, 60]. Tasapinnaliste aluste kõrval on vaadeldud

kile kasvu suure eripinnaga, nanomõõtmeliste süvistega ränialustele, mis on mõeldud suure salvestustihedusega muutmälude valmistamiseks [57].

Paksudes (>100 nm) räni- [19, 56] ja kvartsalusele [14] kasvatatud kiledes on anataasi kristallstruktuuri tekkimist nähtud juba 150°C juures. Õhemate kilede korral tuvastati aga anataasi faas alles 200°C juures ränialustele [57] ning 250°C juures Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alustele kasvatatud TiO<sub>2</sub> kiledes [59].

Rutiili faasi on leitud paksudes (>100 nm) ränialustele ning r-orientatsiooniga safiiralustele kasvatatud kiledes, kui kasvutemperatuur on olnud vastavalt 425°C [19] ja 275–350°C [14, 56] või kõrgem. Seejuures faasipuhta rutiili epitaksiaalne kasv safiiralustele leiti toimuvat 425°C ja sellest kõrgematel temperatuuridel. Ränialustele kasvatatud õhemates kiledes aga tekkis rutiili faas alles kasvutemperatuuridel 500°C ja üle selle [57]. On näidatud, et 350°C juures soodaklaasalustele toimub TiO<sub>2</sub> kile kasv väiksematel paksustel anataasi faasis, kuid alates 65 nm paksusest sisaldab kile ka rutiili faasi [60]. Anataasi difraktsioonimaksimum oli seejuures jälgitav 10 nm paksusel kilel [60]. Teistes uuringutes on anataasi faasi tuvastatud aga ka ainult 2 nm paksustes 300°C juures kasvatatud kiledes [8].

Lisaks anataasi ja rutiili faasile on titaanoksiidkiledes nähtud ka ortorombilist TiO<sub>2</sub>-II faasi [10, 11]. Kuna TiO<sub>2</sub>-II faas tekib üldiselt kõrgete rõhkude korral, on see faas (meta)stabiilne ka normaalrõhul. Tiheduselt on tegemist rutiilist tihedama faasiga [12]. On näidatud, et TiO<sub>2</sub>-II tekib näiteks ka aatomkihtsadestamisel madalatel rõhkudel kasvutemperatuuride vahemikus 375–550°C [10], kusjuures TiO<sub>2</sub>-II faasi tekkimist soodustab kasvuprotsessi käigus pinnale jõudva hapniku puudujääk.

Lisaks kristallstruktuurile on üsna palju uuritud ka TiO<sub>2</sub> kilede karedust [7, 59], sest mikroelektromehaaniliste süsteemide (*Micro Electromechanical Systems, MEMS*) funktsionaalkihtide adhesiooniomadused sõltuvad suuresti just sellest [61]. Kareduse kasvu täheldati kile paksuse kasvuga kõigi aluste puhul. On nähtud efekti, kus karedus hakkab järsult kasvama ca 25°C madalamal temperatuuril, kui on kile kristalliseerumiseks vajalik temperatuur [51, 57]. Karedus sõltub suuresti kristalliidi mõõtmetest. Kristalliidi mõõtmete hinnangutest on leitud, et aatomjõumikroskoobi mõõtmistest arvatud kristalliidi mõõtmed võivad olla isegi suuremad, kui kile

keskmine paksus [59]. On näidatud anataasi kristalliidi mõõtmete kasvu 9-lt 13 nanomeetrini kile paksuse suurenedes 10-lt 260 nanomeetrini [60]. Samas rutiili kristalliidi suuruse olulist muutust uuritud kilede paksuse vahemikus, 65–260 nm, ei täheldatud [60].

Varasemates töödes on märgatud korrelatsiooni lisandite, struktuurilise korrastatuse ja juhtivuse vahel ALD titaanoksiidkiledes [47]. Soovimaks kontrollida voolu läbi kile, on kasulik teada millises ulatuses lisandite sisaldus mõjutab kile struktuuri. On leitud, et kõrgeim dielektriline konstant ja madalaim ekvivalentne oksidi paksus (*Equivalent Oxide Thickness, EOT*) saavutatakse  $\text{TiCl}_4$  ja  $\text{H}_2\text{O}$  ALD lähteaine paari korral [62].

Muutmälude kiire areng ja mälu mahtude jõudmine gigabaitideni on tekitanud vajaduse alternatiivse kõrge dielektrilise konstandiga isoleeriva kihi järele. Lähtuvalt rahvusvahelise tehnoloogia teekaardi (*International Technology Roadmap for Semiconductors, ITRS*) hinnangutest peavad alla 50 nm tehnoloogiaga valmistatud DRAMide kondensaatorid omama mahtuvustihedusi, mis vastaksid  $\text{SiO}_2$  dielektriku paksusele alla 0,5 nm, ja lekkevoolutihedusi alla  $10^{-7} \text{ A/cm}^2$ . Titaanoksiidi rutiili faas on paljulubav materjal DRAMide rakenduses, sest selle dielektriline konstant on üle 100 ja võimaldab seeläbi vähendada EOT väärtusi isegi alla 0,5 nm [63]. On näidatud ka, et kasvava titaanoksiidkile struktuur on tugevas seoses aluse struktuuriga ning c-teljise eelissuunaga kasvanud rutiili kile omab suuremat dielektrilise konstandi väärtust [64].  $\text{RuO}_2$  alusele aatomkihtsadestatud titaanoksiidkilesid on uuritud erinevate kondensaatorstruktuuride [43] ja legerivate lisandite korral [42] ning dielektrilise konstandi väärtusteks on mõõdetud 130-160 [42]. Paraku eksisteerib rutiil tihti õhukestes kiledes koos anataasiga, millel on väiksem dielektriline konstant. Seeläbi väheneb kogu dielektriku efektiivne dielektriline konstant märgatavalt. Seega on sellisteks rakendusteks kasutatavate kilede kasvatamisel äärmiselt tähtis kontrollida nii kile faasikoostist kui ka kristallograafilist orienteeritust.

## **2.3. Mõõtmismeetodid**

### **2.3.1. Struktuuriuuringud**

Kõige rohkem on struktuuriuuringuteks kasutatud Bragg-Brentano röntgendifraktsiooni (*Bragg-Brentano X-Ray Diffraction, BBXRD*) [6, 19, 21, 65, 66, 67, 68], libisevakiire röntgendifraktsiooni (*Glazing Incidence X-Ray Diffraction, GIXRD*) [25, 26, 40, 59, 69, 70], ramanhajumise e. ramanspektroskoopia [11, 25, 56, 69] ja elektrondifraktsiooni (*Reflection High-Energy Electron Diffraction, RHEED*) [8, 9, 25, 71] meetodeid.

Elektrondifraktsiooni meetodit on enamasti kasutatud vanemates uurimustes. Meetod baseerub väikese langemisnurgaga elektronide difraktsioonil kristalltasanditelt objekti pinnal. Tegemist on väga pinnatundliku meetodiga, mistõttu infot struktuuri kohta saadakse vaid väga õhukesest pinnakihist [72]. Seetõttu peab RHEEDiga mõõdetavate objektide pind olema äärmiselt puhas. Juhul, kui selle meetodiga uuritakse paksemaid kilesid [8, 71], on ilmselt raske saada informatsiooni struktuuri kohta kile sisemuses. Meetodi puuduseks on ka asjaolu, et elektronergastus võib pinna omadusi ja materjali struktuuri (pikaajaliste) mõõtmiste käigus muuta [73].

Ramanspektroskoopia baseerub valguse mitteelastsel hajumisel, mille käigus muutub valguse lainepikkus [74]. Lainepikkuse muutused sõltuvad omakorda valgust hajutava materjali struktuurist. TiO<sub>2</sub> kiledel on ramanspektroskoopia meetodiga uuritud anataasi ja rutiili faasi kujunemist sõltuvalt kasvutemperatuurist [56] erinevatel kasvualustel. On leitud, et kristalliidi mõõtmete vähenemine mõjutab ramanhajumise meetodi tundlikkust oluliselt vähem kui röntgendifraktsiooni meetodi tundlikkust kuna ramanhajumine ei nõua signaali tekkimiseks nii ulatuslikku korrapära [56]. Uuritud on ka ortorombilise TiO<sub>2</sub>-II struktuuri tuvastamist ramanhajumisega [11]. Ramanhajumise mõõtmine amorfsetel alustel on lihtsam, kuna sellisel juhul ei ole probleemiks alusest pärinev hajumine [25]. Samas monokristallilistele ränialustele kasvatatud õhemates kiledes BBXRD meetodiga tuvastatud rutiili faasi ei ole ramanhajumisega mõnikord leitud [57]. See on põhjustatud räni väga intensiivsest ramanhajumise joonest rutiili põhijoonte piirkonnas. Suurema rutiili sisalduse korral on aga see faas ramanhajumisega identifitseeritav [69]. Ramanhajumise eelisteks TiO<sub>2</sub> mõõtmisel on suur tundlikkus anataasi ja ortorombilise TiO<sub>2</sub>-II faasi suhtes ning lihtne ja kiire mõõtmisprotsess,

puudusteks aga kristallilistest alustest pärinevate tugevate joonte kattuvus mõne faasi põhijoonega. Selle meetodi eeliseks võib lugeda ka signaali saamist väga väikeselt proovi pindalalt.

Röntgendifraktsioon on mittedestruktiivne materjali analüüsi meetod, mis annab informatsiooni aine faasikoostise kohta. Meetod baseerub röntgenkiirguse elastsel hajumisel, s. t. difraktsioonil, kusjuures difraktsioon toimub aatomtasanditelt. Selleks, et selline protsess saaks toimuda, peab uuritavas aines olema teatav korrapära ehk saab uurida ainult kristallilisi aineid. Meetod tugineb Bragg'i valemil [75]. Röntgendifraktsiooni mõõtmistel kasutatakse peamiselt BBXRD ja GIXRD geomeetriaat.

Bragg-Brentano geomeetria iseärasuseks on see, et objektile langenud kiir ja suund, milles difrageerunud kiirt mõõdetakse, on sümmeetrilised objekti pinnanormaali suhtes. Selle saavutamiseks pööratakse mõõtmiste käigus nii röntgenkiiretoru kui ka detektorit (samaaegselt) nurga  $\theta$  võrra. Detektorisse jõuab difraktsioon ainult nendelt aatomtasanditelt, mis on paralleelsed proovi välispinnaga. Pulbrilises proovis on kristalliitide orientatsioon tavaliselt juhuslik ja seetõttu kõik sellele faasile omased refleksid põhimõtteliselt mõõdetavad. Tahkiskiledes võivad kristalliidid olla tugevalt orienteeritud ja seetõttu ei tarvitse me (kõiki) antud faasi reflekse üldse näha, sest nendelt tasanditelt, mis proovi välispinnaga paralleelsed ei ole, difraktsiooni ei näe. Õhukeste kilede puhul võivad segavaks osutada ka tugevad aluse jooned, sest röntgenkiire lühikese teekonna tõttu uuritavas õhukeses kiles on sealt saadav signaal nõrk. BBXRD geomeetria eelisteks on aga lihtsad parandused intensiivsustele ja peaaegu sümmeetrilised jooned, kui mõõtmisel kasutatakse Solleri pilusid.

Väga õhukeste proovide puhul oleks kasulik kasutada libisevakiire geomeetriaat, kus peamine osa signaalist saadakse uuritavast kilest, mitte alusest. See meetod, mis põhineb samuti röntgenkiirte difraktsioonil, võtab arvesse röntgenkiirte omadust tungida ainesse alates teatud kriitilisest langemisenurgast. Väiksemate langemisenurkade korral kiired peegelduvad pinnalt ja veidi suuremate langemisenurkade korral tungivad kiired vaid teatud sügavusele ainesse. Kui kiired langevad ainesse kriitilise nurga juures või veidi suurema nurga all, siis toimub aine ja kiirguse vastasmõju vaid väga õhukeses ainekihis ning me saame difraktsioonipildi kaudu informatsiooni vaid selle kihi

struktuuri kohta. Põhiline erinevus BBXRD meetodist on see, et mõõtmistel fikseeritakse nurk toru ja objekti pinna vahel ( $\omega = \text{const}$  tavaliselt vahemikus  $0,2-0,5^\circ$ ) ja mõõtmiste käigus muudetakse vaid difraktsiooni nurka  $2\theta$ . Seega kiirte langemisnurk proovile on fikseeritud ehk mõõtmine toimub asümmeetriliselt objekti pinnanormaali suhtes. Eksperimendis me näeme neid proovis olevaid aatomtasandeid, mis on kaldu proovi välispinnaga, kusjuures difraktsiooni tekitavate tasandite kaldenurk sõltub difraktsiooninurgast. Erinevate langemisnurkade juures skaneerides saame määrata faasilise koostise muutumist proovis piki selle pinnanormaali. Selle geomeetriaga mõõtmiste juures tuleb aga arvestada, et me ei saa signaale nendelt aatomtasanditelt, mis on paralleelsed proovi pinnaga.

BBXRD meetodiga saadav signaal on piisavalt intensiivne, kui tegemist on paksude ( $>100$  nm) kiledega ning vanemates töödes on enamasti amorfsetel ja ränialustel kilesid ka selle meetodiga uuritud [6, 19, 66, 67]. Õhemate kilede korral aga võib signaal jääda nõrgaks [65] ning ilmselt tasuks eelistada GIXRD geomeetriat. BBXRD geomeetria kasutamine on põhjendatud epitaktsiaalse kasvu uurimiseks, näiteks safiiralustel [21, 68], kus kristalltasandid on kile pinnaga paralleelsed. Enamik tänapäeval uuritavatest kiledest on õhukesed ning seetõttu kasutatakse uuemates töödes ( $\text{TiO}_2$ ) struktuurianalüüsiks enamasti GIXRD geomeetriat [26, 40, 59, 60, 76]. Sõltuvalt kasutatavast aparatuurist võib meetod olla väga tundlik. Rutiili faasi on tuvastatud näiteks isegi alla 1 nm paksuses kiles [76]. Enamasti on libisevakiire geomeetrias kasutatud väga väikesi ( $0,2-1^\circ$ ) primaarkiire langemisnurkasid [25, 60], kuid on tehtud mõõtmisi ka suuremate, näiteks  $6^\circ$  nurkade juures [70]. Viimasel juhul uuriti siiski küllalt pakse kilesid. On näidatud ka, et väga väikeste langemisnurkade korral tungib liiga vähe kiirgust ainesse ning signaal jääb sel juhul nõrgaks [25].

Kuna kõikidel eelpool kirjeldatud meetoditel on teatud eeliseid mingites konkreetsetes rakendustes ja puudusi mõnedes teistes rakendustes, siis struktuuri igakülgselt kirjeldamiseks on sageli vajalik kasutada paralleelselt mitmeid meetodeid. Seda teed mindi ka käesolevas töös, kus õhukesi kilesid uuriti BBXRD, GIXRD ja ramanhajumise meetoditega, kasutades ära nende eeliseid erinevat tüüpi objektide korral.

### 2.3.2. Meetodid tiheduse määramiseks

Enamasti on varasemates uurimustes TiO<sub>2</sub> kile tihedust hinnatud kaudselt, määrares kile murdumisnäitaja optilise läbilaskvusspektri mõõtmisega [6, 8, 9, 71], samas töid TiO<sub>2</sub> kilede tiheduse määramisest röntgenpeegeldusmeetodiga (*X-Ray Reflection, XRR*) on vähe [52, 59]. Enamasti on röntgenpeegeldusega määratud ainult mõne võrdlusobjekti tihedus [59]. Optiliste mõõtmistega on täheldatud TiO<sub>2</sub> kilede murdumisnäitaja ehk optilise tiheduse anomaalset käitumist mõnedes kasvutemperatuuride vahemikes [14, 51]. Kuna aga optilisi mõõtmisi mõjutab tugevasti pinnakaredus ja seda mõju on suhteliselt raske arvesse võtta, siis karedate kilede puhul ei ole see meetod eriti usaldusväärne [52]. Röntgenpeegeldus on mittedestruktiivne meetod, millega saab analüüsida nii kahekihilisi (kile aluse peal) kui ka suurema kihtide arvuga struktuure. Röntgenkiire peegeldumist proovi pinnalt uuritakse täielikule välispeegeldusele lähedastes tingimustes. Sellisel moel saab mõõta (iseloomustada) kihi paksust, pinna ja piirpinna karedust ning kihi tihedust. Kuna on olemas usaldusväärsed arvutusmeetodid, mis võimaldavad röntgenpeegelduse mõõtmistulemustest arvutada nii kareduse kui ka tiheduse väärtusi, siis käesolevas töös kasutati kile tiheduse määramiseks just röntgenpeegelduse meetodit.

### 2.3.3. Meetodid kareduse määramiseks

Tahkisekilede karedust on uuritud põhiliselt aatomjõumikroskoobiga (*Atomic Force Microscopy, AFM*) [9, 26, 60, 67, 77, 78], aga leidub ka publikatsioone pinnakareduse mõõtmisest röntgenpeegelduse meetodil [52, 59]. AFMi pilt pinna topograafiast saadakse uuritavale objektile lähendatud teraviku skaneerimisel üle soovitud pinna, kusjuures skaneerimise ajal kontrollitakse tagasisideahelaga kas vedru painet või võnkeamplituudi muutust. Enamasti uuritakse AFMiga pinna karedust väikeselt (1-20 μm<sup>2</sup> suuruselt) pindalalt. On nähtud XRR ja AFM meetodil määratud pinnakareduse väärtuste head kokkulangevust, kui karedus oli suurem kui 1 nm [59], kuid siledamate kilede korral täheldati mõningast tulemuste lahknevust, ilmselt hakkas tulemusi mõjutama AFMi teraviku suurus. Mõlemad meetodid annavad ruutkeskmise kareduse.

Käesolevas töös kasutati kareduse määramiseks XRR meetodit, eelkõige selle meetodi kompleksuse, lihtsuse ja mõõtmise kiiruse tõttu.

#### 2.3.4. Meetodid kilede paksuse ja kasvukiiruse määramiseks

Enamlevinud meetodid kile paksuse mõõtmiseks on ellipsomeetria [26, 60, 64, 79], röntgenpeegeldus [64, 65, 69, 76], röntgenfluorestsents (*X-Ray Fluorescence, XRF*) [21, 26, 79] ning elektronmikroskoopia [8, 40, 80, 81].

Ellipsomeetria põhineb Snell'i seadusel [82]: valguskiire langedes materjalikihile, peegeldub osa kiirgust pealmiselt pinnalt, osa aga tungib enne peegeldumist sügavamale materjali sisse. Materjalikihi paksust on seeläbi võimalik määrata mõõtes nende kahe peegelduse erinevust. Peegeldumisel muutub valguse polarisatsioon, selle baasil arvutatakse aine murdumisnäitaja. Enamasti on ellipsomeetrilised mõõtmised kiired ja lihtsad, kuid teoreetiliste kõverate lähendamine eksperimendi kõveratega võib osutuda väga keeruliseks, eriti olukordades, kus kiles esineb mittehomoogeensusi.

Röntgenpeegeldusest oli juba juttu eespool, kus tutvustati meetodeid kareduse ja tiheduse määramiseks. Kui kareduse või tiheduse määramise kohta selle meetodiga on avaldatud suhteliselt vähe artikleid, siis kile paksuse mõõtmisel on XRR meetod märksa levinum, kusjuures uuritud on ka kuni viiekihilisi struktuure [76].

Röntgenfluorestsents meetod põhineb röntgenkiirguse ja uuritava aine vahelisel interaktsioonil nagu ka mitmed teised eespool kirjeldatud materjalialalüüsi meetodid nagu XRD ja XRR. Kui kiirguse footoni energia on piisav tugevalt seotud sisekihi elektroni väljalöömiseks, muutub aatom ebastabiilseks ning väliskihi elektron langeb sisekihi vabale kohale. Kui selline protsess aset leiab, võib vabaneda uue footonina energia, mis vastab erinevate kihtide seoseenergiate vahele. Kiiratava sekundaarkiirguse ehk fluorestsentskiirguse energia on karakterne erinevate elementide aatomitele. Lisaks kvalitatiivsele analüüsile on röntgenfluorestsentsiga võimalik teostada ka kvantitatiivset analüüsi, kuna kiiratava sekundaarkiirguse intensiivsus on esimeses lähenduses võrdeline proovis sisalduva aine hulgaga. Kuivõrd XRF meetodiga ei saada informatsiooni materjalikihi tiheduse kohta, iseloomustatakse kile paksust enamasti massipaksusega [26, 79]. Leidub ka töid, kus uuritava objekti ja tuntud paksuse ja tihedusega objekti XRF signaalide suhte kaudu arvutatakse uuritava kile paksus [21]. Sellisel juhul eeldatakse, et tundmatu kile massitihedus on sarnane võrdlusobjekti

omaga, vastasel juhul hinnatakse kile õhemaks või paksemaks tegelikust. XRF meetodi eeliseks on mõõtmiste kiirus ja lihtsus.

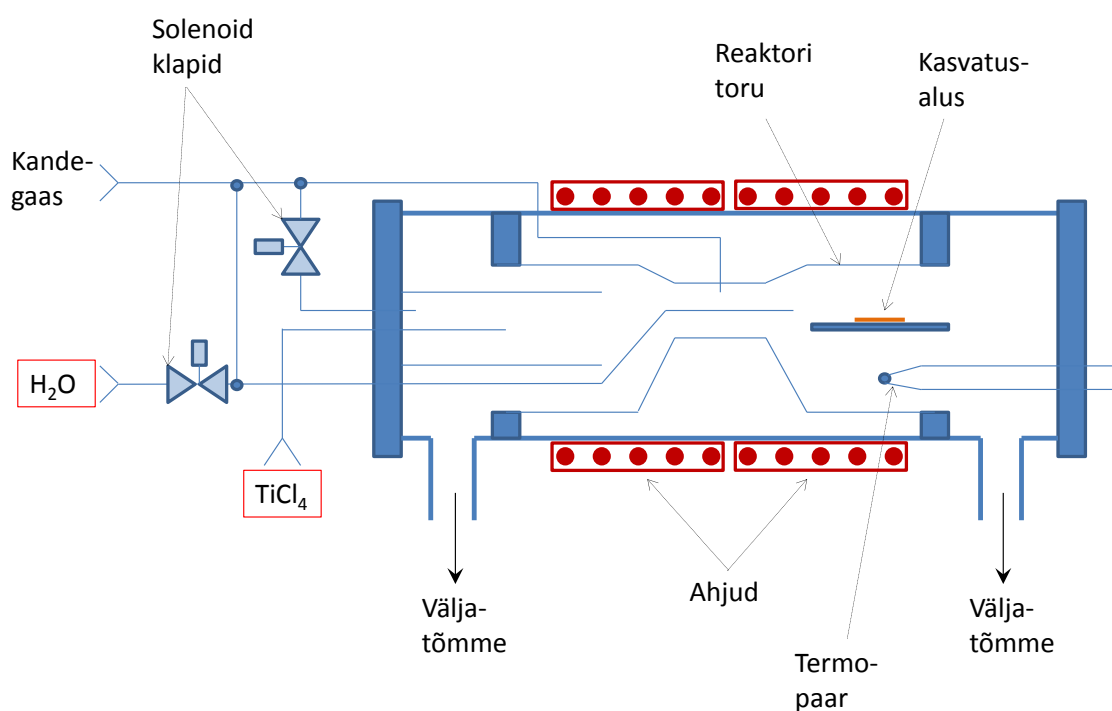
Küllalt levinud on ka kilede paksuse määramine elektronmikroskoopiaga, kasutatud on näiteks skaneerivat elektronmikroskoopi (*Scanning electron microscopy, SEM*) [8, 40, 65] ja läbivalgustavat elektronmikroskoopi (*Transmission electron microscopy, TEM*) [80, 81]. Nende meetodite puhul on eelkõige probleemiks mõõtmiste ajamahukus, eriti objekti ettevalmistamisel mõõtmisteks, ja info saamine väga väikesest proovi osast. Keskmise tulemuse saamiseks tuleb objekti mõõta mitmest punktist, mis veelgi pikendab mõõtmisteks kuluvat aega.

Kuna igal meetodil on teatud eelised ja puudused, siis paljudes töodes on kile paksuse määramiseks kasutatud mitut eespool kirjeldatud meetodit [26, 64, 65, 79]. Käesolevas töös mõõdeti kilede paksusi nii XRR kui ka XRF meetodiga, sest XRR ei andnud karedapinnaliste ja/või mitmekihiliste (näiteks  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{Si}$ ) struktuuride jaoks alati usaldusväärseid tulemusi.

### 3. Eksperimendi kirjeldus

#### 3.1. $TiO_2$ aatomkihtsadestamine

Titaandioksiidkiiled kasvatati aatomkihtsadestamise reaktoris, mille skeem on toodud joonisel 1. Kõikide kasvatuste ajal oli kandegaasiks 99,999%  $N_2$ . Gaasi rõhk reaktoris oli 2 mbar, voog 140 sccm/min ning voolu kiirus 1 m/s  $300^\circ C$  juures. Lähteainetena olid kasutusel  $TiCl_4$  ja  $H_2O$ .



**Joonis 1.** Aatomkihtsadestamise seadme põhimõtteskeem.

$TiO_2$  kiilede kasvu uuriti Si(100),  $Al_2O_3(001)$ ,  $Al_2O_3(012)$  ja  $RuO_2/Si$  alustel. Ränialustele on iseloomulik see, et nende pind on kaetud loodusliku oksiidikihiga ( $SiO_2$ ). Vahetult enne aluste reaktorisse viimist oksiidikiht eemaldati söövitamisega HF lahuses, seejärel loputati neid deioniseeritud vees. Varem on näidatud, et sellise töötlemise käigus kattub räni pind taas väga õhukese oksiidikihi ja OH-rühmadega [77], mis toimivad aatomkihtsadestamisel adsorptsioonitsentritena.

Räni- ja safiiralustele kasvatati TiO<sub>2</sub> kiled temperatuuridel 100–650°C. Kõikide objektide kasvatamisel kasutati tsükli aegade kombinatsioone 0,5-2-2-2 s ja 0,5-2-2-5 s, kus vastavalt TiCl<sub>4</sub> pulss oli 0,5 s, järgnev puhastus N<sub>2</sub>-ga 2 s, H<sub>2</sub>O pulss 2 s ja teine puhastus 2 või 5 s. Tsükli arvu varieeriti vahemikus 50–4000.

Selleks, et uurida RuO<sub>2</sub> vahekihi mõju TiO<sub>2</sub> kasvule, kasvatati rida kilesid Si(100) alustele, mis olid eelnevalt kaetud keemilise aurufaassadestamise (*Chemical Vapor Deposition, CVD*) meetodil ruteeniumoksiidiga. TiO<sub>2</sub> kiled kasvatati sellistele alustele temperatuuridel 150–425°C kasvutsükli vahemikus 50–500 tsükli. Enne TiO<sub>2</sub> kasvatamist töödeldi RuO<sub>2</sub> pinda kõrgsagedusplasmaga hapniku ja argooni segus 2 minuti jooksul.

## **3.2. Kilede karakteriseerimine**

### **3.2.1. Röntgenfluorestsents**

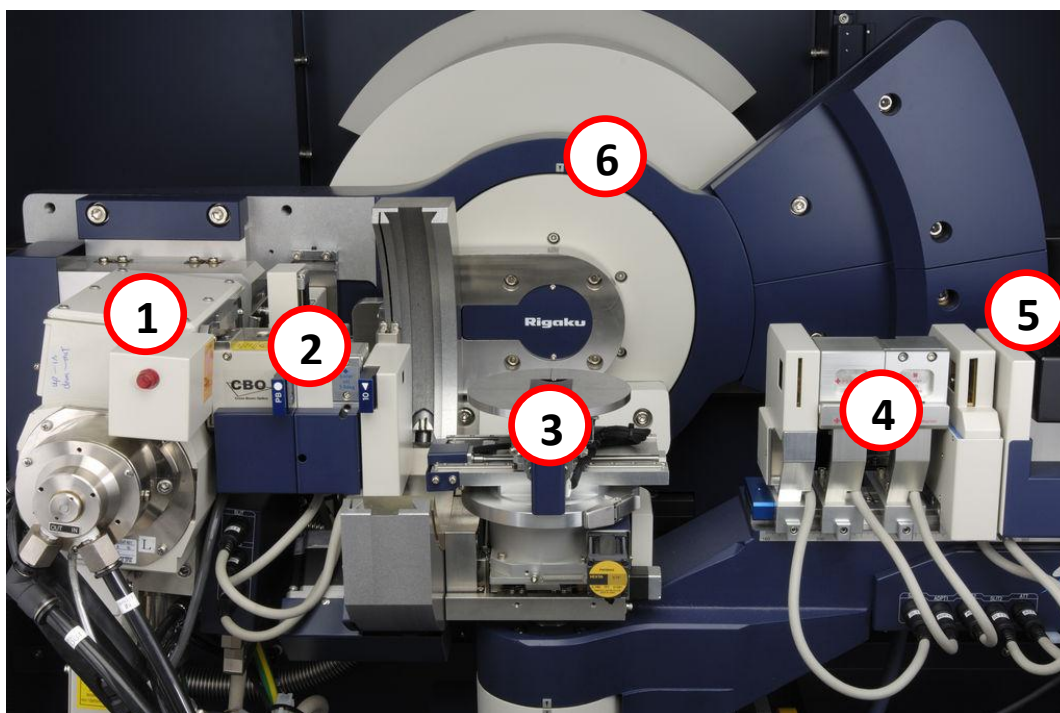
Käesolevas töös kasutati kilede massipaksuse mõõtmiseks XRF seadet Rigaku ZSX 400 (Jaapan), mille Rh-röntgenkiiretoru maksimaalne võimsus on 4 kW. Selles seadmes kasutatakse End-Window tüüpi röntgenkiiretoru, mis võimaldab toru vahetamata mõõta nii kergeid, kui ka raskeid elemente. Sekundaarkiirgust analüüsiti lainepikkusedispersiivsel (*Wavelength Dispersive, WD*) meetodil, sest sellega tagatakse suurem tundlikkus ja parem selektiivsus keemiliste elementide suhtes. Dispergeeriva elemendina oli kasutusel LiF(200) kristall, mis on kõige sobilikum titaani sisalduse mõõtmiseks. Detektorina kasutati stsintsillatsioonidetektorit, mille võimendutegur on 10<sup>6</sup>. Sõltuvalt objektide mõõtmetest koguti signaal 20–80 mm<sup>2</sup> suuruselt pinnalt.

Kilede paksuse määramiseks mõõdeti XRF meetodiga Ti signaali. Meid huvitava objekti ja tuntud paksuse ja tihedusega võrdlusobjekti Ti signaali kaudu arvutati kilede massipaksus.

### **3.2.2. Röntgenpeegeldus**

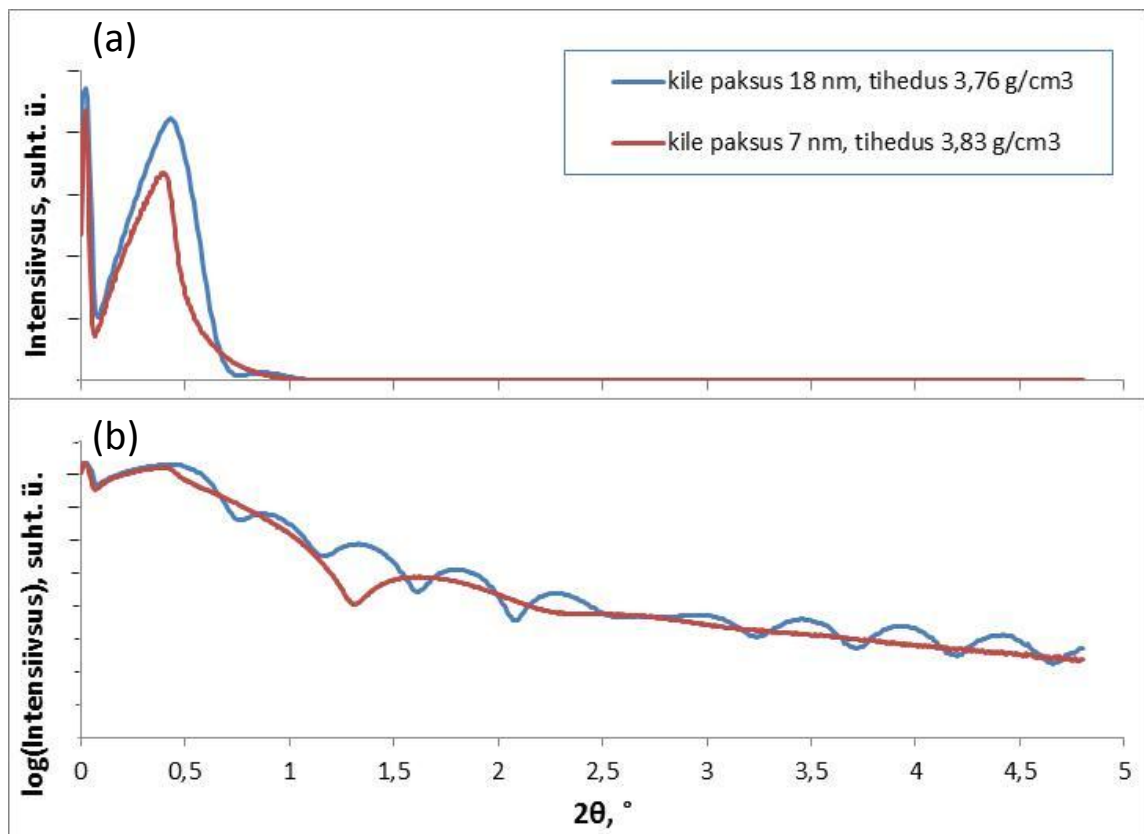
Röntgenpeegelduse mõõtmised teostati Smart Lab (Rigaku, Jaapan) difraktomeetriga. Joonisel 2 on toodud difraktomeetri elementide paiknemine, mis on samasugune kõigi nii XRR, BDXRD kui ka GIXRD meetodi rakendamisel. Kõikide tehnikate puhul

kasutatakse pöörleva Cu anoodiga röntgenkiirtetoru primaarkiirguse saamiseks ja stsintsillatsioonidetektorit peegeldunud või difrageerunud kiirguse registreerimiseks.



**Joonis 2.** SmartLab difraktomeeter: 1- röntgenkiiretoru, 2- primaarkiire pilud ja filtrid, 3- objekti alus, 4- sekundaarkiire pilud ja filtrid, 5- detektor, 6- goniomeeter.

Röntgenpeegelduse mõõtmistel kasutati enamasti nurkade vahemikku  $2\theta = 0-8^\circ$ , kuigi karedamate objektide puhul piisas ka kitsamast piirkonnast. Mõõtmistel saadi peegeldunud kiire intensiivsuse sõltuvus nurgast  $2\theta$  (joonis 3). Eksperimendi kõveraid lähendati AXES programmiga [83], mis võimaldab modelleerida õhukeste kilede röntgenpeegeldust. See programm võimaldab leida eksperimendiandmetest kile paksuse, tiheduse ja pinna kareduse ning aluse tiheduse ja aluse kareduse. Arvutusliku kõvera lähendamine toimus Simplex meetodil. Lineaarses skaalas esitatud peegelduskõveralt (joonis 3a) määrati kriitiline nurk, mille juures intensiivsus hakkas peale maksimumi saavutamist kiiresti langema. Seda nurka kasutati tiheduse arvutamiseks. Logaritmilise skaalaga graafikul (joonis 3b) hästi nähtavate Kiessingi maksimumide perioodi ja intensiivsust analüüsides määrati kilede paksused ja pinnakaredused.



**Joonis 3.** Ränialusele kasvatatud TiO<sub>2</sub> kilede peegelduskõverad (a) lineaarse ja (b) logaritmilise intensiivsuse skaalaga esitustes.

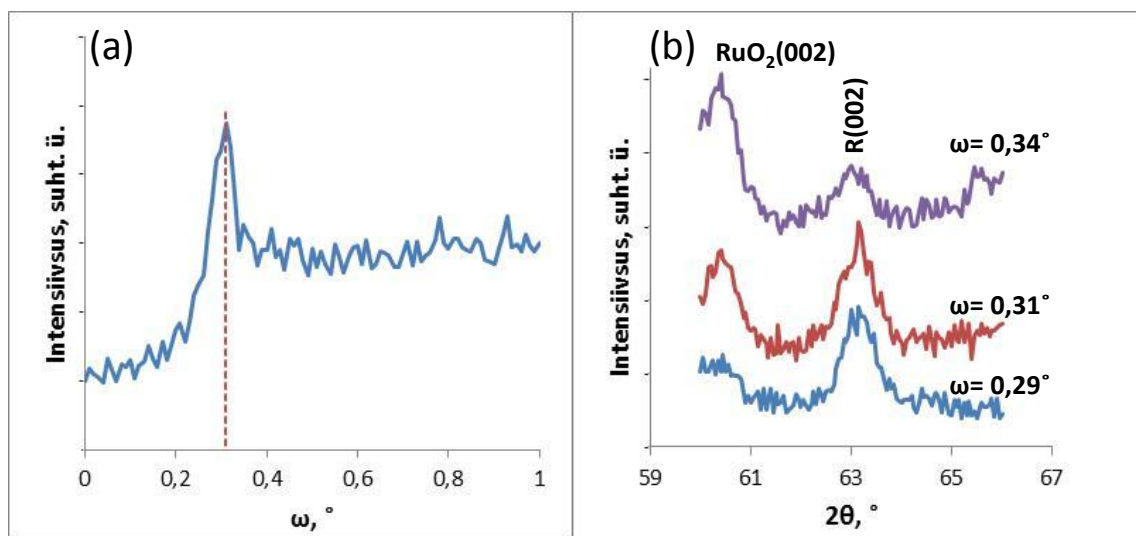
### 3.2.3. Ramanhajumine

Ramanhajumise spektreid mõõdeti Renishaw InVia ramanspektromeetriga kasutades 514 nm lainepikkusel töötava Ar-laseri kiirgust. Laserkiir fookuseeriti objekti pinnale 50-kordse suurendusega objektiiviga. Laseri võimsust varieeriti, sõltuvalt objektist, vahemikus 10–100% ning mõõtmised teostati vahemikus 100–800 cm<sup>-1</sup>. Spektromeetri kalibreerimiseks kasutati monokristallilisest ränist võrdlusobjekti.

### 3.2.4. Röntgendifraktsioon

Röntgendifraktsioonimõõtmised tehti Smart Lab difraktomeetriga. Mõõtmisi teostati enamasti 2θ vahemikus 20–80°. Enamikku uuritud kiledest mõõdeti kasutades röntgendifraktsiooni libisevakiire geometriat. Kui klassikalise, sümmeetrilise BBXRD korral muutub primaarkiire langemisnurk samaaegselt ja samaväärselt signaali kogumisnurgaga (detektori asendiga), siis GIXRD korral on mõõtmine asümmeetriline,

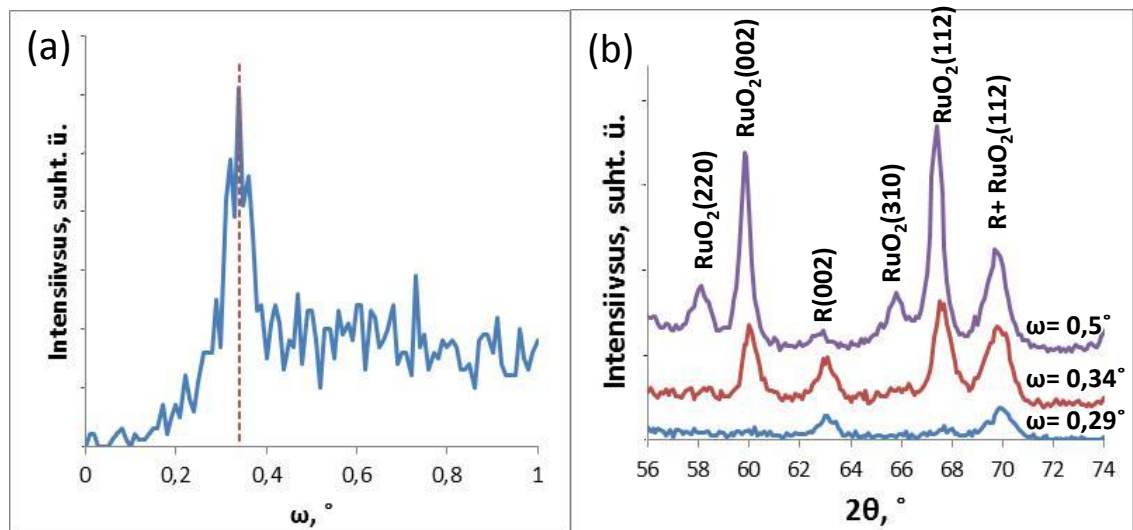
primaarkiire langemisnurk ( $\omega$ ) on fikseeritud. Mida suurem on  $\omega$ , seda sügavamale objekti röntgenkiir tungib. Õhukeste kilede korral soovime enamasti saada võimalikult palju signaali kilest endast ja võimalikult vähe seda signaali segavat infot alusest või uuritava kile all olevatest kihtidest. Käesolevas töös osutus see väga oluliseks, kuna RuO<sub>2</sub>/Si alustele kasvatatud TiO<sub>2</sub>-kilede uurimisel tuli üksteisest eristada kahest väga sarnase kristallstruktuuriga kihist, RuO<sub>2</sub>-st ja TiO<sub>2</sub>-st, pärinevaid reflekse. Seetõttu osutus väga oluliseks primaarkiire langemisnurga täpne valik. Optimaalse  $\omega$  leidmiseks fikseeriti detektori asukoht primaarkiire suhtes kindla  $2\theta$  juures, millele vastas TiO<sub>2</sub> rutiili faasi 002 difraktsioonijoon (R(002)), ja skaneeriti üle  $\omega$ , et leida, millise nurga korral on saadav signaal maksimaalne (joonis 4a). Jooniselt 4a on näha, et konkreetselt selle objekti puhul oli signaal maksimaalne  $\omega = 0,31^\circ$  korral. GIXRD mõõtmised, mis teostati erinevate  $\omega$  väärtuste juures, kinnitasid signaali maksimaalset intensiivsust selle nurga väärtuse korral (joonis 4b).



**Joonis 4.** 15 nm paksuse rutiili struktuuriga TiO<sub>2</sub> kile GIXRD (a) signaali intensiivsuse sõltuvus langemisnurgast  $2\theta = 63,15^\circ$  korral ja (b) erinevate langemisnurkade juures registreeritud difraktogrammide. TiO<sub>2</sub> kile oli kasvatatud temperatuuril 350°C rutiili struktuuriga RuO<sub>2</sub> kihile. RuO<sub>2</sub> 002 refleksi maksimum on  $2\theta = 59,7^\circ$  juures.

Sama paksu, aga kõrgemal temperatuuril kasvatatud rutiili struktuuriga TiO<sub>2</sub> kilel on sama 002 difraktsioonijoon intensiivsus maksimaalne  $\omega = 0,34^\circ$  juures (joonis 5a). Sellest tulemusest võib järeldada, et see kile on suurema tihedusega kui joonisel 4

esindatud kile. Mida suurem on kile tihedus, seda suurema nurga juures signaal oma maksimumväärtuse saavutab, sest seda suurem on kiirguse materjali tungimise piirnurk ehk kriitiline nurk. Seega näiteks anataasi, rutiilist hõredama faasi, mõõtmisel andis maksimaalse signaali palju väiksem  $\omega$  väärtus. Alati ei ole maksimaalset signaali intensiivsust tagavat langemisnurka siiski otstarbekas kasutada. Jooniselt 5b on näiteks näha, et  $\omega = 0,34^\circ$  korral on ka  $\text{RuO}_2$  difraktsioonimaksimumid küllalt intensiivsed ning näiteks kahe materjali 112 refleksi ei ole võimalik üksteisest eristada. Samas  $\omega = 0,29^\circ$  korral röntgenkiir praktiliselt  $\text{RuO}_2$  kihini ei jõuagi,  $\text{TiO}_2$  ja  $\text{RuO}_2$  piirpinnal toimub röntgenkiirguse täielik välispeegeldumine, ning praktiliselt kogu signaal tuleb  $\text{TiO}_2$  kihist. Seda näitab  $\text{RuO}_2$  002 refleksi puudumine  $\omega = 0,29^\circ$  juures registreeritud difraktogrammil (joonis 5b). Seetõttu kasutatigi GIXRD mõõtmistel peamiselt just sellist langemisnurka.



**Joonis 5.** 15 nm paksuse rutiili struktuuriga  $\text{TiO}_2$  kile GIXRD (a) signaali intensiivsuse sõltuvus langemisnurgast  $2\theta = 63,15^\circ$  korral ja (b) erinevate langemisnurkade juures registreeritud difraktogrammid.  $\text{TiO}_2$  kile oli kasvatatud temperatuuril  $425^\circ\text{C}$  rutiili struktuuriga  $\text{RuO}_2$  kihile.  $\text{RuO}_2$  002 refleksi maksimum on  $2\theta = 59,7^\circ$  juures.

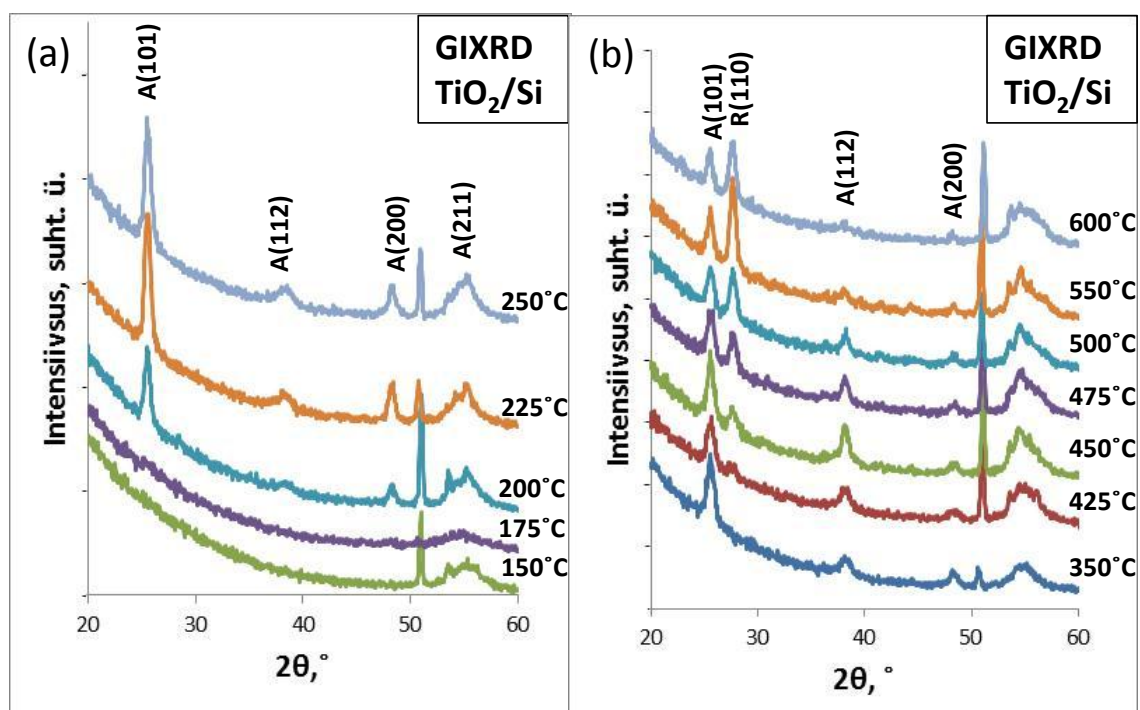
Lisaks tagas langemisnurk  $\omega = 0,29^\circ$  hea signaali nii anataasi kui ka rutiili faasi kohta. Olgugi, et kummagi faasi intensiivsus selle nurga korral pole maksimaalne, esinevad need tihti kiledes koos ning seepärast on otstarbekas valida mõõtmistingimused selliselt, et mõlemad faasid oleksid ühe mõõtmisega määratavad.

Jooniselt 5b on väga hästi näha veel üks GIXRD mõõtmiste iseärasus. Nimelt tuleb difraktsioonijoonete täpse asukoha määramiseks kasutada  $2\theta$  korrigeeringu. Mida väiksem on  $\omega$ , seda enam nihkub difraktogrammil maksimumi asukoht suurema nurga väärtuse poole. Lisaks langemisnurga väärtusele sõltub korrigeeringu suurus ka nn kriitilisest nurgast, mis omakorda sõltub kile tihedusest, mida tihedam kile, seda suurem kriitilise nurga väärtus ja seda suurem korrigeeringu väärtus. Selles töös kasutatud  $\omega$  väärtuse korral jäi see korrigeering enamasti  $0,2\text{--}0,3^\circ$  vahemikku.

## 4. Tulemused

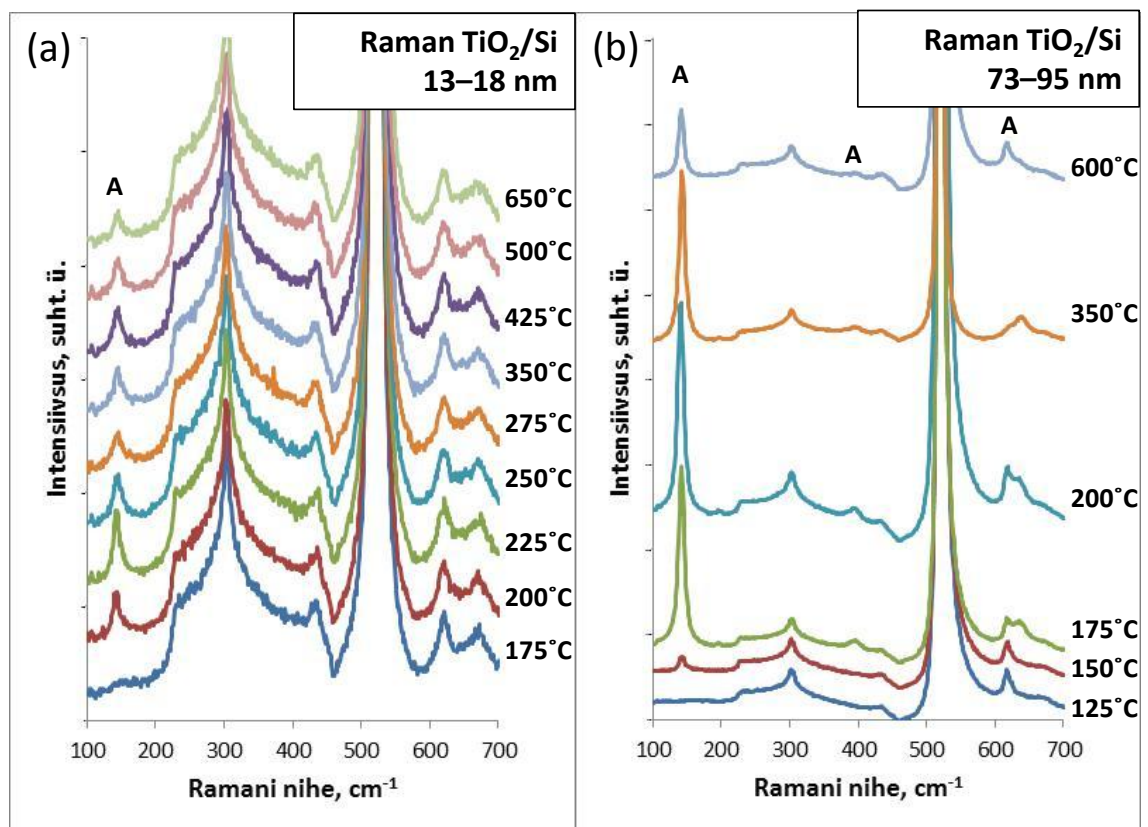
### 4.1. Struktuuri sõltuvus kasvutemperatuurist.

Joonisel 6 on näidatud 13–18 nm paksuste ränialusele kasvatatud TiO<sub>2</sub> kilede kristallstruktuuri sõltuvus kasvutemperatuurist. Jooniselt on näha et, kasvutemperatuuri tõusul ilmub nõrk anataas difraktsioonijoon 175°C juures kasvatatud kile GIXRD difraktogrammi, kuid arvestatav anataasi faas kujuneb alles temperatuuril 200°C. Sarnaseid tulemusi on saadud ka varasematest uurimustest [57]. Temperatuuridel alla 175°C kasvab sellise paksusega kile amorfses faasis (joonis 6a). Neid tulemusi kinnitavad ka ramanmõõtmised (joonis 7a).



**Joonis 6.** GIXRD difraktogrammid 13–18 nm paksustest Si(100) alustele 0,5-2-2-5 s ajavalemiga kasvatatud kiledest. Difraktogrammid näitavad (a) anataasi (A) kujunemist madalamatel temperatuuridel ja (b) rutiili (R) kujunemist kõrgematel temperatuuridel. Tähistamata maksimumid pärinevad alusest.

Paksemates kiledes tekib anataasi ramanspektroskoopiaga tuvastatavas koguses juba 150°C juures, kuid märkimisväärne anataasi sisaldus on jälgitav alates temperatuurist 175°C (joonis 7b). Ka varasemates töodes on analoogsetes kiledes täheldatud anataasi faasi kujunemist 150°C juures [19, 56]. Temperatuuridel üle 200°C kasvatatud kilede GIXRD difraktogrammides on lisaks intensiivseimale anataasi 101 difraktsioonimaksimumile näha ka nõrgema intensiivsusega jooni, ramanspektrites aga nõrgema intensiivsusega jooni ei ole võimalik tuvastada.



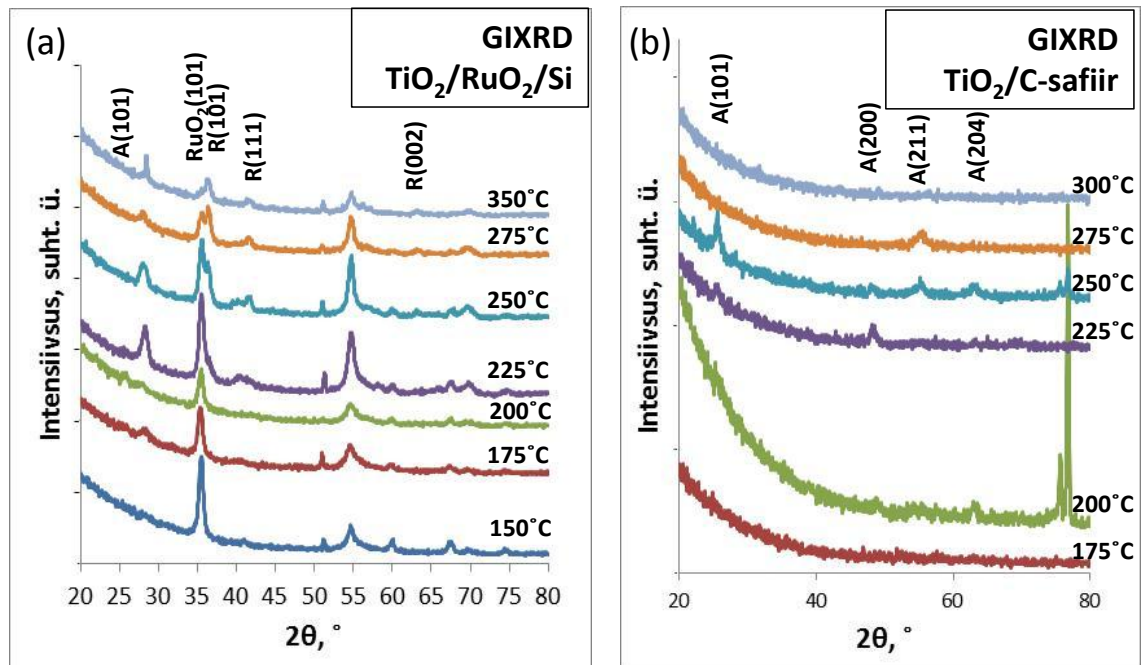
**Joonis 7.** Ramanspektrid, mis näitavad anataasi (A) tekkimist (a) 13–18 nm paksustes ränialustele 0,5-2-2-5 s ajavalemiga kasvatatud kiledes ja (b) 73–95 nm paksustes ränialustele 0,5-2-2-2 s ajavalemiga kasvatatud kiledes. Tähistamata maksimumid pärinevad alusest.

Anataasi difraktsioonijoonete intensiivsused kasvavad koos temperatuuri kasvuga vahemikus 200–425°C. Seega anataasi sisaldus kiledes suureneb kuni kasvutemperatuurini 425°C, millest alates tekib lisaks anataasile rutiili faas (joonis 6b) ja anataasi difraktsioonimaksimumide intensiivsused hakkavad vähenema ning rutiili

omad suurenema. Kuni maksimaalse uuritud temperatuurini kasvavad kiled kahe faasi seguna. Õhukeste kilede korral on varasemates töödes tuvastatud rutiili faasi 500°C kasvutemperatuuri korral [57], kuid selles uurimuses oli temperatuurisamm väga suur ning objekte, mille kasvutemperatuur oleks jäänud 175 ja 500°C vahele, ei uuritud. Käesolevas töös õhemate kilede ramanspektrites rutiili jooni ei tuvastatud. See on vähemalt osaliselt põhjustatud tugevatest ränialuse joontest selles piirkonnas. Paksemates kiledes (73–95 nm) tuvastati rutiili faasi difraktsioonimaksimumid samuti 425°C ja kõrgemate temperatuuride juures kasvatatud objektide korral [52]. Rutiili faasi kujunemist 425°C juures ränialusele kasvatatud sarnase paksusega TiO<sub>2</sub> kiledes on täheldatud ka varasemates töödes [19].

Nii nagu ränialusele kasvab TiO<sub>2</sub> kile ka RuO<sub>2</sub>/Si alusele temperatuuridel alla 175°C amorfses faasis. Joonisel 8a nähtavad difraktsioonimaksimumid selles temperatuuri piirkonnas kuuluvad alusele: polükristallilisele RuO<sub>2</sub> ja monokristallilisele Si(100). Temperatuuril 175°C algab kile kristallisatsioon ning difraktogrammi ilmub väga nõrk anataasi difraktsioonimaksimum, temperatuuridel 175–200°C kasvatatud kiledes sisalduv ainus kristalliline faas on anataas. 225°C juures kasvatatud objektide difraktogrammis on lisaks anataasile jälgitav ka nõrk rutiili joon. TiO<sub>2</sub> ja RuO<sub>2</sub> rutiili faasi difraktsioonimaksimumid paiknevad difraktogrammil enamasti väga lähestikku ning nende eristamine on keeruline, kuid näiteks TiO<sub>2</sub> rutiili 101 joonte asukoht GIXRD difraktogrammil erineb umbes 1° võrra. RuO<sub>2</sub> rutiili 101 joone maksimum paikneb 35,1° juures, TiO<sub>2</sub> vastav joon aga 36,1° juures. Jooniselt 8a on selgelt näha, et temperatuurivahemikus 150–200°C kasvatatud objektidel on RuO<sub>2</sub> rutiili faasi 101 joon sümmeetriline, kuid 225°C juures on see joon suuremate nurkade ehk TiO<sub>2</sub> rutiili faasi vastava maksimumi poole välja venitatud. 250–275°C juures kasvatatud kilede difraktogrammidel on aga juba nähtavad kaks erinevat maksimumi ning 350°C juures kasvatatud kilel on peamiselt näha ainult TiO<sub>2</sub> rutiili faasi 101 difraktsioonimaksimum. TiO<sub>2</sub> rutiili faas tekib nendes struktuurides juba 225°C juures, sest RuO<sub>2</sub> rutiili faasi kristallvõre on väga sarnane TiO<sub>2</sub> rutiili faasi kristallvõrega ning kasv saab seetõttu toimuda epitaktsiaalselt [43]. Alates temperatuurist 250°C kasvab TiO<sub>2</sub> kile RuO<sub>2</sub>-le põhiliselt rutiili faasis ning mitmest difraktsioonijoonest võib järeldada, et orienteeritult sarnaselt alusega. Ka varasemates töödes on rutiili faasi tuvastatud 250°C juures RuO<sub>2</sub>/Si alustele kasvatatud õhukestes TiO<sub>2</sub> kiledes [64]. Difraktogrammidelt on näha,

et RuO<sub>2</sub> difraktsioonimaksimumide intensiivsus kahaneb temperatuuri kasvuga. See on ilmselt tingitud temperatuuri kasvuga suurenevast TiO<sub>2</sub> kile tihedusest, mille tagajärjel GIXRD primaarkiir ei tungi enam nii sügavale proovi sisse.



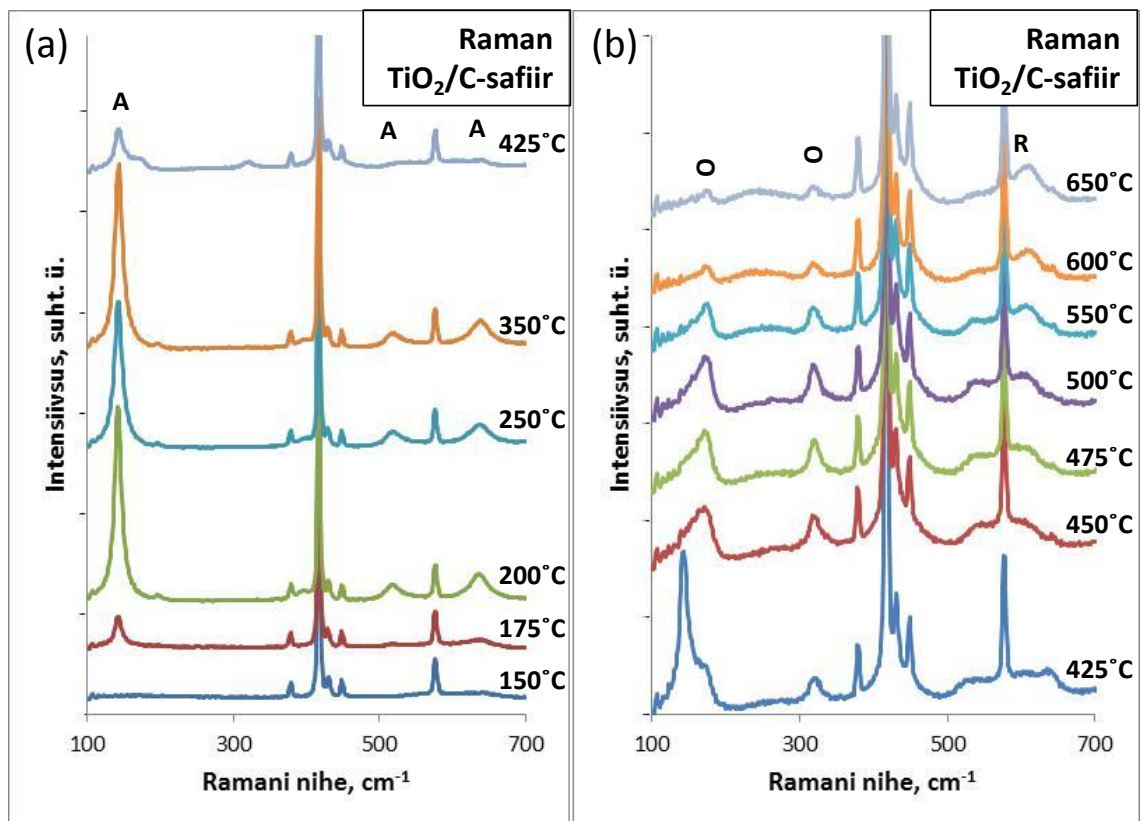
**Joonis 8.** GIXRD difraktogrammide 12–19 nm paksustest kiledest, mis on 0,5-2-2-5 s ajavalemiga kasvatatud (a) RuO<sub>2</sub>/Si alustele ja (b) c-safiiralustele. Tähistamata maksimumid pärinevad alusest.

Lisaks ruteeniumoksiid- ja ränialustele kasvatatud TiO<sub>2</sub> kiledele uuriti GIXRD meetodiga ka orienteeritud safiiralustele kasvatatud kilesid. Kasutatud alused olid kahe erineva orientatsiooniga:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) ehk c-safiir ning  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(012) ehk r-safiir.

Libisevakiire geomeetriaga saadud röntgendifraktsiooni andmete kohaselt kasvab TiO<sub>2</sub> kile c-safiirile ja r-safiirile temperatuurini 175°C amorfses faasis. Alates temperatuurist 200°C on difraktogrammides näha nõrku anataasi difraktsioonimaksimume, millede intensiivsus temperatuuri kasvuga oluliselt ei kasva, pigem on kõrgematel temperatuuridel näha maksimumide intensiivsuste vähenemist või isegi nende kadumist (joonis 8b). Kiledes, mis mõlema orientatsiooniga safiiralusele olid kasvatatud 300°C juures ja kõrgematel temperatuuridel, GIXRD ei anataasi ega rutiili faasi ei tuvastanud. Siinkohal tuleb aga arvestada GIXRD geomeetria iseärasusega, nimelt signaal saadakse

ainult objekti pinnaga kaldu olevatelt kristalltasanditelt, pinnaga paralleelsetelt tasanditelt signaal puudub. Seetõttu teostati safiiralustel objektidele struktuuriuuringud ka röntgendifraktsiooni Bragg-Brentano geomeetriaga, mille eripäraks on informatsiooni saamine ainult pinnaga paralleelsetelt tasanditelt, ning ramanhajumisega.

C-safiirile kasvatatud kilede ramanspektritest on näha anataasijoone tekkimine 175°C juures kasvatatud kilede spektrites (joonis 9a). See tähendab, et ramanspektroskoopilised uuringud tuvastasid anataasi 25°C madalamal temperatuuril kasvatatud kiledes kui GIXRD meetod. Anataasi jooned on nähtavad 175–425°C juures kasvatatud kilede ramanspektrites (joonis 9a), kõrgematel temperatuuridel kasvatatud kiledes anataasi ei tuvastatud.

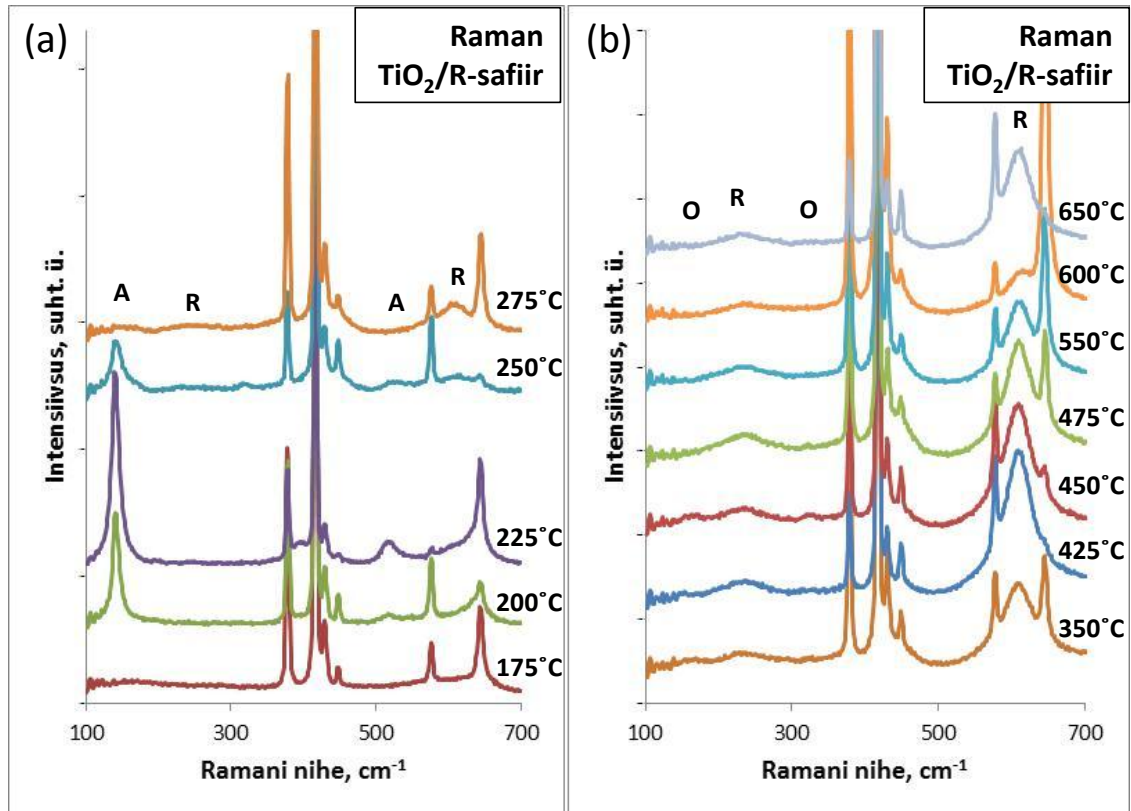


**Joonis 9.** Ramanspektrid 11–18 nm paksustest c-safiiralustele 0,5-2-2-5 s ajavalemiga kasvatatud kiledest, mis näitavad (a) anataasi (A) ja (b) rutiili (R) ning ortorombilise TiO<sub>2</sub>-II faasi (O) kujunemist. Tähistamata maksimumid pärinevad alusest.

Ramanmõõtmiste tulemusi GIXRD omadega võrreldes võib järeldada, et temperatuurivahemikus 300–425°C kasvab TiO<sub>2</sub> kile c-safiiralustele anataasi faasis

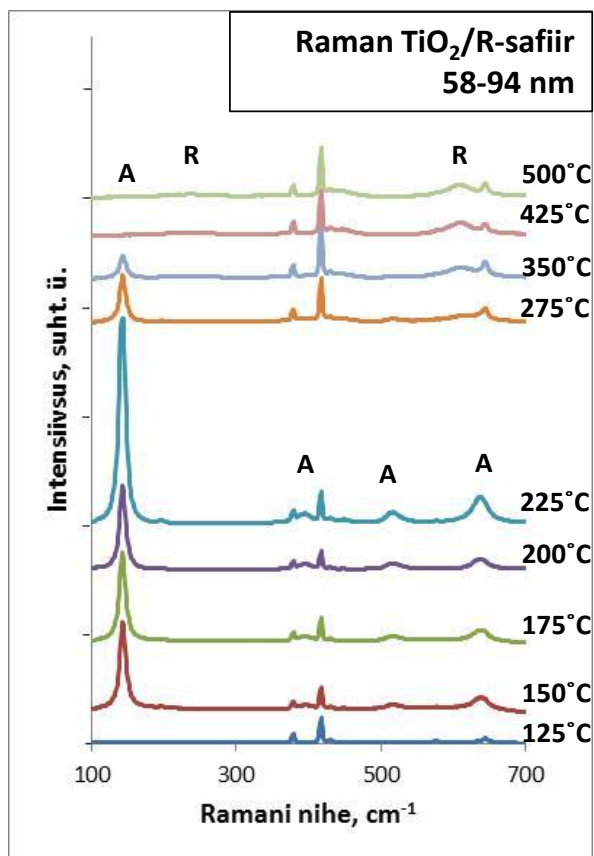
selliselt, et kristalltasandite eelorientatsiooni tõttu libisevakiire geomeetria seda faasi ei tuvasta. Temperatuuridel 425–650°C kasvatatud kilede ramanspektrisse ilmuvad jooned, mis ei kuulu ei anataasi ega rutiili faasile (joonis 9b). Varasematele uurimustele tuginedes võib need omistada TiO<sub>2</sub> ortorombilisele TiO<sub>2</sub>-II faasile [11]. Ramanspektrite järgi tekib TiO<sub>2</sub>-II faas kiledesse temperatuuridel 425–650°C, seejuures temperatuuridel 475–650°C koos rutiili faasiga. Rutiili sisaldus suureneb temperatuuri tõustes ning TiO<sub>2</sub>-II sisaldus samas väheneb, mida võib järeldada vastavate ramanspektrijoonte pindalade muutustest. Varasemas töös on c-safiiralusele sadestatud ca 10 nm paksustes kiledes anataasi ja rutiili faasi tuvastatud vastavalt 350°C ja 550°C kasvutemperatuuri korral [84], kuid TiO<sub>2</sub>-II faasi jooni nende kilede BBXRD difraktogrammidel ei esinenud.

R-safiirile kasvatatud õhemate kilede ramanspektritest on näha anataasi faasi tekkimine 200°C juures kasvatatud kiledes (joonis 10a). Kile kasvab selle orientatsiooniga safiiralusele anataasi faasis suhteliselt kitsas temperatuurivahemikus, 200–250°C. Temperatuuridel 250–650°C kasvatatud kilede ramanspektrites on näha rutiili faasi jooni, millede intensiivsus enamasti kasvab temperatuuri tõusuga. Sarnaselt teise orientatsiooniga safiiralustele kasvatatud kiledega ilmuvad ka r-safiiralustele kasvatatud TiO<sub>2</sub> ramanspektritesse ortorombilise TiO<sub>2</sub>-II faasi [11] jooned (joonis 10b), kuid erinevalt c-safiiralusele kasvatatud kilede TiO<sub>2</sub>-II joontest on need väga nõrgad ja tuvastatavad palju kitsamas temperatuurivahemikus (425–475°C). Võrreldes erineva orientatsiooniga safiiralustele kasvatatud TiO<sub>2</sub> kilede ramanspektreid võib väita, et kõrgemal temperatuuril kasvatatud kiledes konkureerivad rutiili ja TiO<sub>2</sub>-II faas, ühe sisalduse suurenedes teise sisaldus väheneb ja vastupidi. Kui c-safiirile kõrgematel temperatuuridel kasvatatud kiled sisaldavad enamasti rohkem TiO<sub>2</sub>-II faasi, siis r-safiiralusele kasvatatud kiledes on ülekaalus rutiili faas. Ilmselt soodustab safiiraluse kristallvõre c-orientatsiooni pinnastruktuur TiO<sub>2</sub>-II faasi ja r-orientatsiooni pinnastruktuur rutiili faasi teket.



**Joonis 10.** Ramanspektrid, mis näitavad (a) anataasi (A) ja (b) rutiili (R) ning TiO<sub>2</sub>-II (O) teket 11–18 nm paksustes r-safiiralustele 0,5-2-2-5 s ajavalemliga kasvatatud kiledes. Tähistamata maksimumid pärinevad alusest.

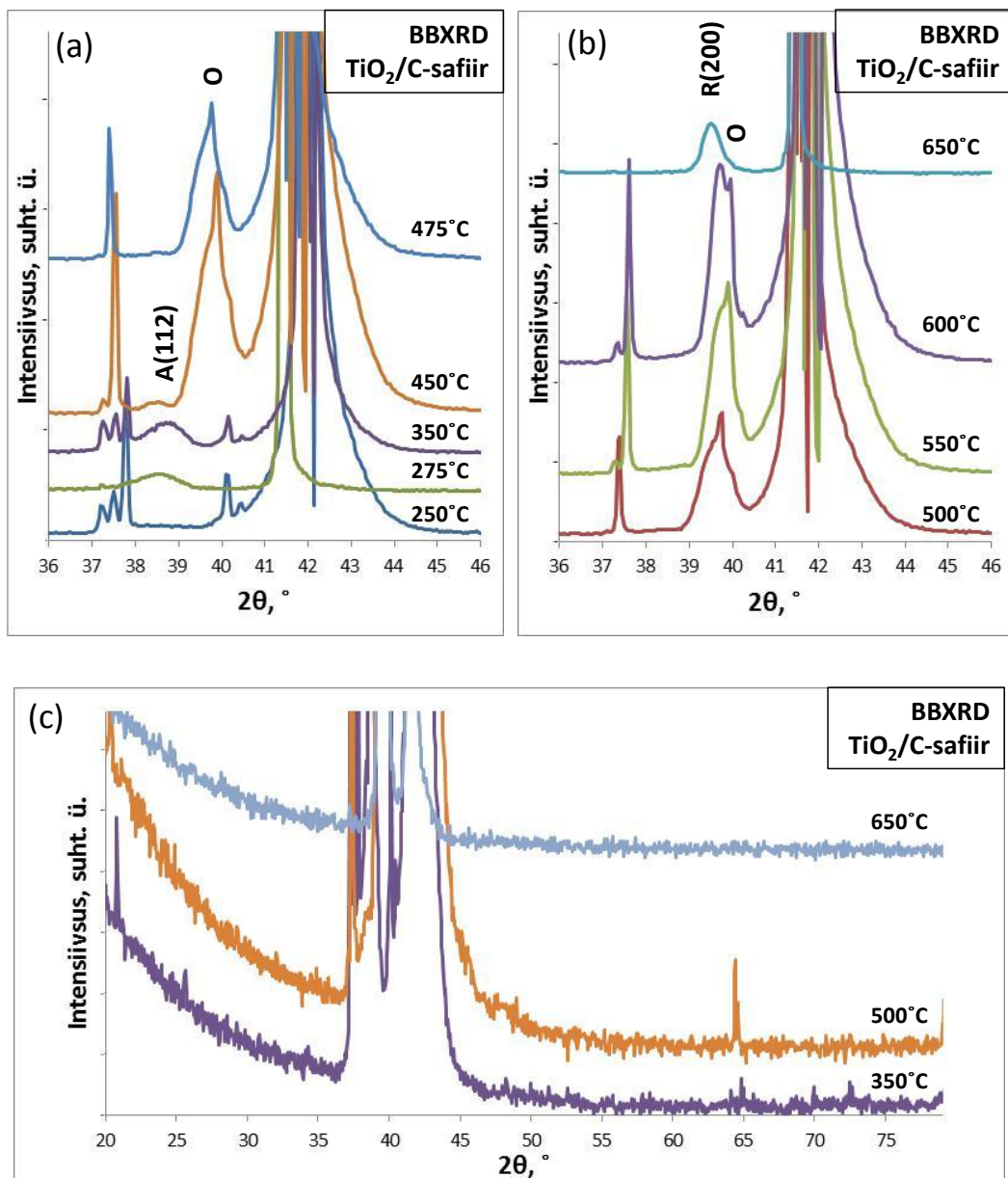
R-safiirile kasvatatud paksemate (58–94 nm) TiO<sub>2</sub> kilede ramanspektritest on näha anataasi faasi tekkimine 150°C juures kasvatatud kiledes (joonis 11). Temperatuuridel 275–500°C kasvatatud paksemate kilede ramanspektrites on näha rutiili faasi jooni, millede intensiivsus kasvab temperatuuri kasvuga. Võrreldes õhemate kiledelga, toimub paksematel kristallisatsioon 50°C madalamal temperatuuril. Paksemates kiledes TiO<sub>2</sub>-II faasi ei avastatud.



**Joonis 11.** Ramanspektrid, mis näitavad anataasi (A) ja rutiili (R) teket 58–94 nm paksustes r-safiiralustele 0,2-2-2-2 s ajavalemiga kasvatatud kiledes. Tähistamata maksimumid pärinevad alusest.

Pinnaga paralleelsete kristalltasandite tuvastamiseks teostatud BBXRD mõõtmistest on samuti selgelt näha, et kõrgematel temperatuuridel c-safiirile kasvatatud  $\text{TiO}_2$  kiled ei ole sugugi amorfseid, nagu GIXRD difraktogrammidest järeldada võiks, vaid sisaldavad anataasi faasi kui kasvutemperatuur ei ületa  $450^\circ\text{C}$  (joonis 12a). Anataasi joone kõrval on  $450^\circ\text{C}$  juures kasvatatud kilede BBXRD difraktogrammides näha intensiivne difraktsioonimaksimum ( $2\theta = 39,7^\circ$ ), mis ei kuulu ei anataasi ega rutiili faasile, asudes rutiili joonest ligi pool kraadi suuremate nurkade pool (joonis 12b). Samas langeb selle joone asukoht kokku  $\text{TiO}_2\text{-II}$  (200) joone oodatava asukohaga [85]. Ka ramanmõõtmiste järgi sisaldas kile sellel ja sellest kõrgematel temperatuuridel  $\text{TiO}_2\text{-II}$  faasi (joonis 9b).  $450^\circ\text{C}$  juures kasvab kile ilmselt kolme faasi seguna: anataas, rutiil ja kõrgrõhu faas. Rutiili ja kõrgrõhu faasi difraktsioonijooned on küll väga lähestikku ning nende eristamine on keeruline, kuid jooniselt 12a on aga ka näha, et vaadeldav

difraktsioonijoon ei ole sümmeetriline, vaid väiksemate nurkade poole välja venitatud. Seega ei saa välistada rutiili olemasolu nendes kiledes. Juhul, kui aga rutiil nendes kiledes olemas on, peaks tema kristallvõre olema tugevasti deformeeritud. Kasvutemperatuuri tõstmine üle 600°C põhjustab joone nihke väiksemate  $2\theta$  väärtuste suunas (joonis 12b), nii et 650°C juures langeb selle asukoht kokku rutiili 200 refleksi eeldatava asukohaga.

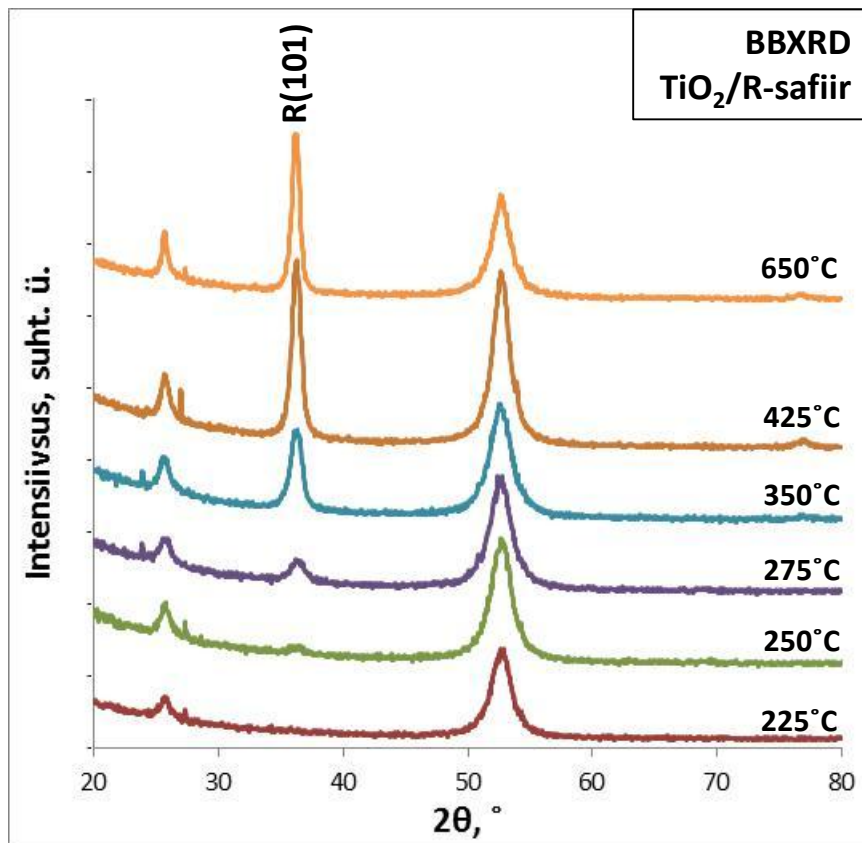


**Joonis 12.** BBXRD difraktogrammid 11–18 nm paksustest c-safiiralustele 0,5-2-2-5 s ajavalemiga kasvatatud kiledest. Tähistamata maksimumid pärinevad alusest.

Kõrvutades omavahel c-safiirile kasvatatud TiO<sub>2</sub> kilede GIXRD, ramanhajumise ja BBXRD mõõtmistulemusi (joonis 12) võime väita, et temperatuurivahemikus 175–275°C kasvab kile polükristallilisena anataasi faasis ning selliste kilede difraktsioonimaksimume BBXRD meetodiga praktiliselt ei nähta, sest pinnaga paralleelseid kristalltasandeid on vähe. Alates temperatuurist 275°C muutub aga kile kasv kristallograafiliselt hästi orienteerituks, mistõttu kristallitasandid paiknevad ainult kindlates suundades. Need suunad ei lange üldjuhul kokku nende suundadega, mida on võimeline tuvastama GIXRD, ja seetõttu ei saagi me signaali selle meetodiga. Samas ilmuvad anataasi jooned BBXRD difraktogrammidesse, näidates et anataasi (112) tasand on paralleelne kile pinnaga. Ramanhajumine ei ole nii tundlik kristallitasandite paiknemise suhtes. Seetõttu on anataasi jooned ramanspektrites nähtavad kogu temperatuuri piirkonnas, milles anataas tekib. Seega üks meetod täiendab teist ning võime väita, et kile kasvab c-safiiralusele kristallilisena alates temperatuurist 175°C kuni maksimaalse kasvutemperatuurini, mida käesolevas uurimistöös kasutati.

R-safiiralustele kasvatatud kilede BBXRD analüüsist selgus, et alates temperatuurist 250°C hakkab kile kasvama rutiili faasis, anataasi difraktsioonijooni pole näha (joonis 13). Samas aga asub intensiivseima anataasi difraktsioonimaksimum parasjagu aluse joonega samas kohas  $2\theta \approx 25^\circ$ , mistõttu selle tuvastamine on põhimõtteliselt võimatu. BBXRD mõõtmistest on näha, et alates rutiili faasi tekkimisest 250°C juures hakkab rutiili difraktsioonijooni intensiivsus temperatuuri kasvuga suurenema, mis tähendab, et kiles selle faasi sisaldus suureneb. Rutiili faas kasvab orientatsiooniga (101) kuni maksimaalse uuritud temperatuurini. Ramanspektrites tuvastatud ortorombilise faasi olemasolu BBXRD difraktogrammide ei kinnita, ilmselt on selle sisaldus väga väike.

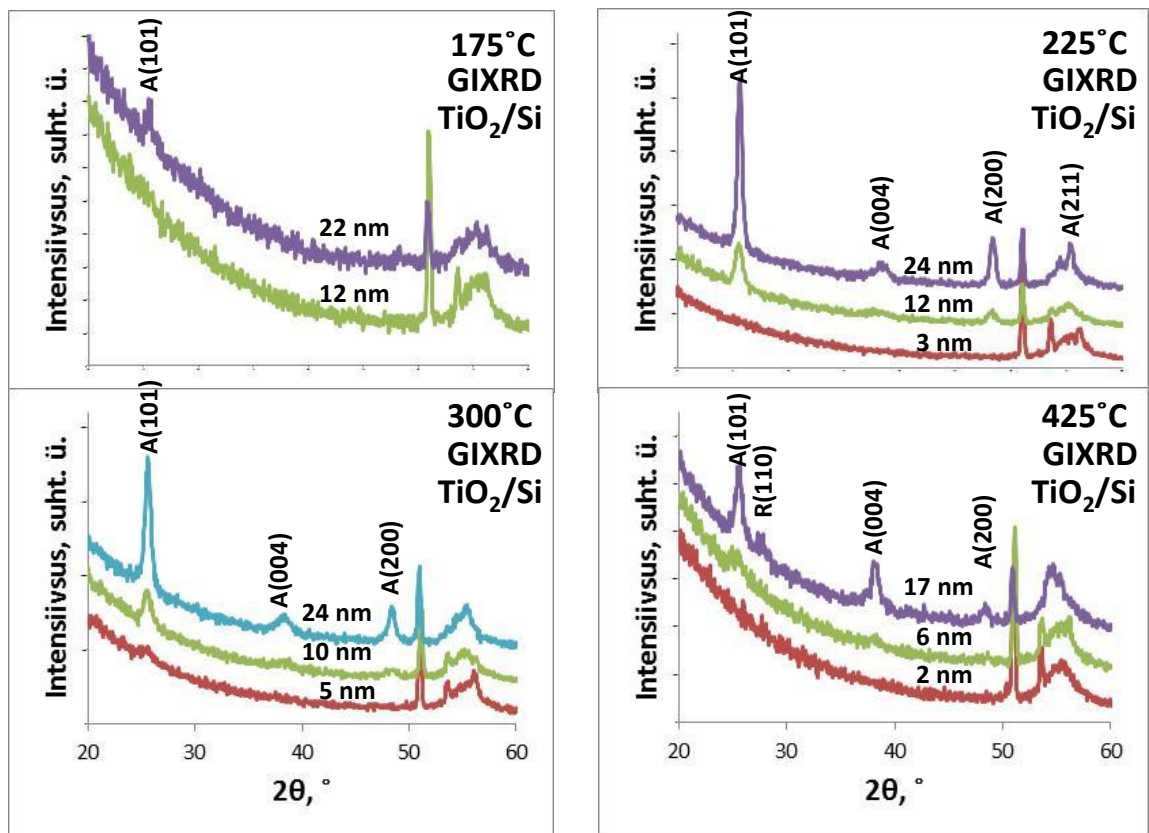
Kõrvutades omavahel r-safiirile kasvatatud TiO<sub>2</sub> kilede GIXRD, ramanhajumise ja BBXRD mõõtmistulemusi võime väita, et temperatuurivahemikus 200–225°C kasvab kile polükristalliliselt anataasi faasis ning vahemikus 250–275°C rutiili ja anataasi faasi seguna. Kõrgematel temperatuuridel kasvab kile rutiili faasis, kui välja arvata temperatuurivahemik 425–475°C, kus võib vähesel määral tekkida ka ortorombilist faasi. Varasemate uurimuste põhjal kasvab paksemates (>100 nm) TiO<sub>2</sub> kiledes anataas ka juba 150°C [56], rutiili faas muutub domineerivaks aga alles 350°C juures [14].



**Joonis 13.** BBXRD difraktogrammid 11–18 nm paksustest r-safiiralustele 0,5-2-2-5 s ajavalemiga kasvatatud kiledest. Tähistamata maksimumid pärinevad alusest.

#### **4.2. Struktuuri sõltuvus kasvatatud kile paksusest.**

Joonisel 14 on toodud ränialustele erineva paksusega ja erinevatel temperatuuridel kasvatatud TiO<sub>2</sub> kilede GIXRD difraktogrammid. Nendelt võib näha, et mida kõrgem on kasvutemperatuur, seda õhemates kiledes kristallisatsioon toimub. 175°C juures kasvatatud kilede GIXRD difraktogrammides on anataasi faasi intensiivseimat difraktsioonimaksimumi (101) näha, kui kile on kasvanud 22 nm paksuseks. Joonisel 6 on esindatud ka 15 nm paksune 175°C juures kasvatatud kile ja selles, nii nagu joonisel 14 esindatud 12 nm paksuses kileski, anataasi ei tuvastatud. 225°C juures algab kristallisatsioon juba ligi kaks korda õhemates kiledes. Selgelt on näha nii anataasi intensiivseim, (101) tasanditelt pärit difraktsioonijoon kui ka nõrgema intensiivsusega anataasi jooned (004 ja 200). 300 ja 400°C juures kasvatatud TiO<sub>2</sub> kiledes tuvastati anataasi faas juba paksustel 5–6 nm.

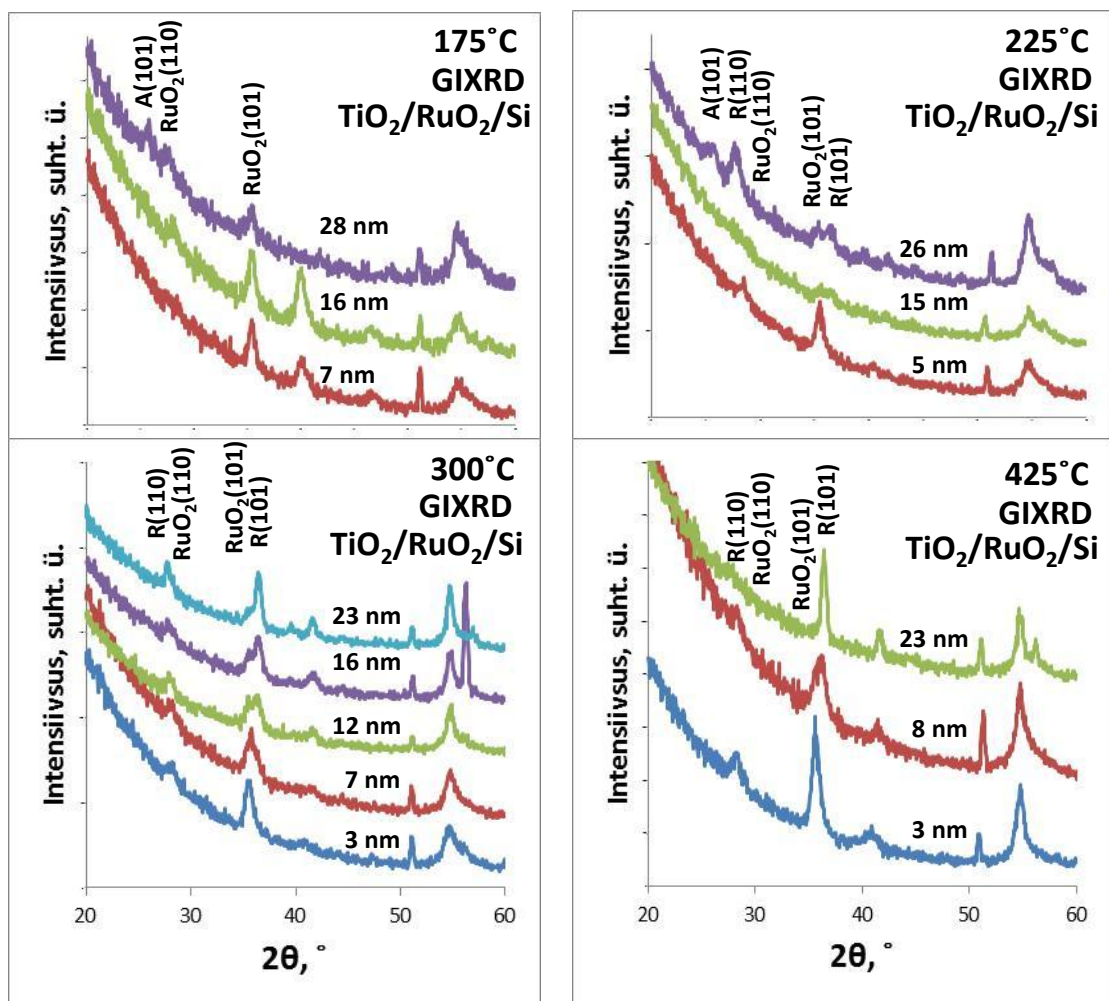


**Joonis 14.** GIXRD difraktogrammide Si(100) alustele 0,5-2-2-5 s ajavalemiga kasvatatud kiledest. Tähistamata maksimumid pärinevad alusest.

RuO<sub>2</sub>/Si alusele 175°C juures kasvatatud kiledes tuvastati anataasi faas, üsna sarnaselt ränialusele sadestatud kiledel, paksustel 28 nm (joonis 15). Temperatuuril 225°C tekib aga anataas ränialustel õhemates TiO<sub>2</sub> kiledes, kui RuO<sub>2</sub>/Si alustel. Nagu jooniselt 15 näha, ilmub RuO<sub>2</sub>/Si alustele kasvatatud kilede difraktogrammi anataasi joon alles siis, kui kile on kasvanud 26 nm paksuseks. 300 ja 425°C juures kasvatatud kiledel ühegi uuritud paksuse juures anataasi faasi ei tuvastatud.

Nagu juba eespool kirjeldatud, tekib RuO<sub>2</sub> alustele kasvatatud kiledes TiO<sub>2</sub> rutiili faas, kui kasvutemperatuur on 225°C või kõrgem. TiO<sub>2</sub> rutiili faasi difraktsioonimaksimumid on enamasti väga lähedastikku RuO<sub>2</sub> rutiili faasi maksimumidega, kuid nagu jooniselt 15 näha, on need siiski täiesti eristatavad. Kui 225°C juures kasvatatud 5 nm paksuse kile korral on näha ainult suhteliselt teravad RuO<sub>2</sub> rutiili faasi 110 ja 101 difraktsioonimaksimumid, siis 15 nm paksuse kile korral on need oluliselt laienenud

TiO<sub>2</sub> rutiili faasi difraktsioonijoonete asukoha poole ning 26 nm paksuste objektide difraktogrammidel on TiO<sub>2</sub> rutiili faasi jooned enamasti suurema intensiivsusega, kui RuO<sub>2</sub> omad. Ühesõnaga 225°C juures RuO<sub>2</sub>/Si alustele kasvatatud kiledes on TiO<sub>2</sub> rutiili faas selgelt eristatav, kui kilepaksus on vähemalt 15 nm. Paksemates (26 nm paksustes) kiledes on näha aga ka anataasi olemasolu (joonis 15). Sellest järeldub, et kile kasvu käigus tekib kõigepealt TiO<sub>2</sub> rutiili faas, ilmselt lokaalse epitaktsiaalse kasvu tulemusena rutiili struktuuriga RuO<sub>2</sub> pinnale [32], ning alles seejärel, märksa paksemates kiledes, ka anataas.



**Joonis 15.** GIXRD difraktogrammide RuO<sub>2</sub>/Si alustele 0,5-2-2-5 s ajavalemiga kasvatatud kiledest. Tähistamata maksimumid pärinevad alusest.

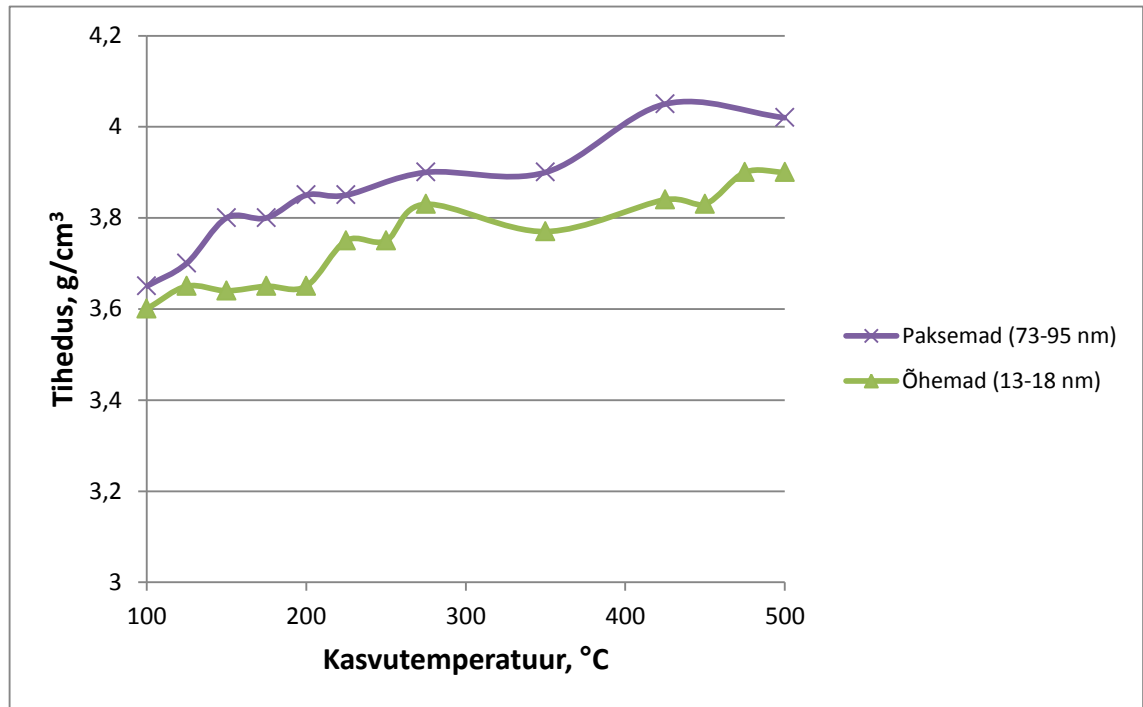
Joonisel 15 on näha, et sarnaselt ränialustele kasvatatud kiledes anataasi faasi tekkimisega on ka  $\text{RuO}_2/\text{Si}$  alustel rutiili faasi tekkimisel näha, et mida kõrgem kasvutemperatuur, seda õhemate kilede korral on juba  $\text{TiO}_2$  rutiili jooned difraktogrammis nähtavad.  $300^\circ\text{C}$  juures ja veelgi kõrgematel temperatuuridel kasvatatud  $\text{TiO}_2$  kiledes anataasi  $\text{RuO}_2/\text{Si}$  alustel enam aga ei teki. Difraktogrammides nähtav  $\text{RuO}_2$  rutiili faasi difraktsioonijoon intensiivsuse (suhteline) vähenemine on ilmselt tingitud  $\text{TiO}_2$  kile paksuse kasvust, mistõttu  $\text{RuO}_2$  kihini ulatuva röntgenkiire ja ka difrageerunud kiire intensiivsus väheneb.

#### ***4.3. Kile tiheduse sõltuvus kasvutemperatuurist, alusest ja paksusest.***

Joonisel 16 on toodud kile tiheduse sõltuvus kasvutemperatuurist kahe erineva paksusega kiledeseeria korral. Mõlema uuritud paksuse puhul on näha tiheduse suurenemist temperatuuri tõstmisel. Umbes  $225^\circ\text{C}$  juures saavutatakse õhemate kilede korral anataasi tihedus  $3,79 \text{ g/cm}^3$  [12], mis on ka igati loogiline, sest alates sellest temperatuurist titaanoksiid kristalliseerub meil kasutatud ALD protsessis ja tekib anataasi faas (joonis 6). Õhemad kiled on kõigil võrreldavatel temperatuuridel väiksema tihedusega kui paksemad, mis on ilmselt põhjustatud hõredama siirdekihi suuremast osakaalust õhemate kilede summaarses tiheduses, aga ka suuremast suhtelisest karedusest, nagu näidatakse käesoleva töö järgmises osas. Paksemad kiled saavutavad rutiili faasile lähedase tiheduse  $425^\circ\text{C}$  juures ning GIXRD mõõtmistest järeldub, et tõepoolest sellel temperatuuril ilmuvad difraktogrammi rutiili jooned [52]. Sellest temperatuurist kõrgematel kasvab rutiili osakaal ja kõrgeimal temperatuuril kasvab kile juba peamiselt rutiili faasis. Ka õhemate kilede GIXRD difraktogrammidesse ilmuvad rutiili difraktsioonijooned  $425^\circ\text{C}$  juures (joonis 6), kuid rutiili-antaasi suhe ei suurene temperatuuri kasvuga nii kiiresti, kui paksemate kilede korral. Lisaks eespool kirjeldatud siirdekihi mõjule, põhjustab ka rutiili faasi väiksem osakaal õhemates kiledes väiksemat tihedust võrreldes analoogsete paksemate kiledega.

Kuigi mõlema uuritud paksuse puhul on näha tiheduse suhteliselt monotoonset tõusu, on õhemate kilede puhul võimalik eristada kahte piirkonda,  $100\text{--}200^\circ\text{C}$  ja  $250\text{--}450^\circ\text{C}$ , kus tihedus pigem ei muutu või kasvab väga vähe (joonis 16). Nendest esimeses

temperatuurivahemikus kasvab kile amorfses ja teises anataasi faasis (joonis 6). Sellisest sõltuvusest võib järeldada, et kui ei ole tegemist faasiülemineku piirkonnaga, kasvab kile teatud faasis, mille tihedus oluliselt temperatuuri kasvuga ei suurene.



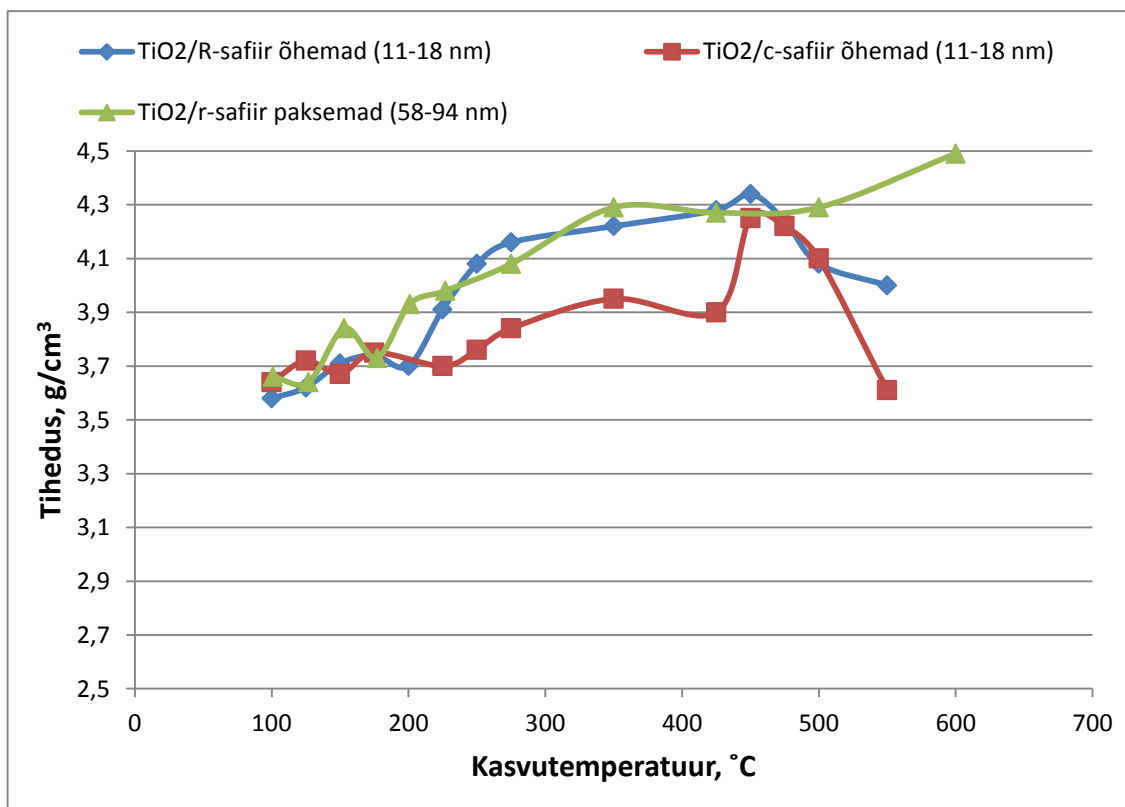
**Joonis 16.** Tiheduse sõltuvus kasvutemperatuurist Si(100) alustele 0,5-2-2-5 s ajavalemiga (õhemad) ja 0,5-2-2-2 s ajavalemiga (paksemad) kasvatatud TiO<sub>2</sub> kilede korral. Tihedus on määratud XRR meetodiga.

Jooniselt 17 on näha, et kõikidel safiiralustel on kilede tihedus temperatuurivahemikus 100–175°C küllaltki sarnane ja püsib praktiliselt muutumatuna. Selles piirkonnas kasvavad mõlemale safiiralusele õhemad TiO<sub>2</sub> kiled amorfsetena (joonis 12), seetõttu on sarnane tihedus igati kooskõlas struktuuriandmetega. Näha on vaid väga väikest tiheduse kasvu selles piirkonnas, millest võib järeldada, et temperatuuri kasvuga suureneb siiski ka amorfse faasi tihedus.

Temperatuuril 200°C hakkab õhem kile r-safiiralusele kasvama anataasi faasis (10a) ning alates temperatuurist 250°C juba ka rutiili faasis (joonis 13). Seetõttu on ootuspärane tiheduse järsk suurenemine selles piirkonnas, mida ilmekalt näitab ka joonis 17. Jooniselt 17 on ka näha, et temperatuuridel 225 ja 275°C on kiled praktiliselt saavutanud vastavalt anataasi ja rutiili faasi tiheduse. Kuna anataasi tihedus on

saavutatud 225°C juures, toimub edasine tiheduse suurenemine ilmselt rutiili tekke tõttu kiles, mida kinnitavad ka struktuuranalüüsi tulemused. Rutiili kasvu piirkonnas, temperatuurivahemikus 250–450°C, tihedus enam nii kiiresti ei kasva kui anataasi kasvu piirkonnas, temperatuuri edasise kasvuga suureneb kile tihedus vaid pisut. Kui kasvutemperatuur ületab 450°C on aga näha hoopis kile tiheduse langust. See langus on seotud ilmselt kile kareduse suurenemisega ja selle põhjusi on selgitatud hiljem. Ortorombilise faasi osakaal r-safiiralusel on ilmselt marginaalne ning olulist mõju kogu kile tihedusele ei avalda, kuigi väike tiheduse suurenemine on joonisel 17 selles piirkonnas (400–425°C) siiski näha. Paksemate r-safiiralusele kasvatatud kilede tihedus on enamikel kasvutemperatuuridel sarnane õhematega, kuid ootuspäraselt toimub tiheduse järsk suurenemine 25°C võrra madalamal kasvutemperatuuril kui õhemates kiledes. See erinevus on tingitud sellest, et paksemates kiledes tekib kristalline faas madalamal temperatuuril (joonis 11).

C-safiiralustele kasvatatud kilede korral täheldati kile tiheduse märksa aeglasemat suurenemist kasvutemperatuuri tõusuga temperatuurivahemikus 200–275°C võrreldes r-safiirile kasvatatud analoogidel nähtuga. Vastavalt struktuuranalüüsi andmetele tekib anataasi faas c-safiirile juba 175°C juures (joonis 9a) s.t. 25°C võrra madalamal temperatuuril kui r-safiirile. Seega võiks eeldada tiheduse kasvu algust c-safiirile kasvatatud kiledes madalamal temperatuuril kui r-safiirile kasvatatud analoogides. Vaadates jällegi c-safiirile kasvatatud amorfsete kilede tihedust on näha, et temperatuuril 150°C on see praktiliselt anataasi tasemel. Seega polükristallilise anataasi teke ei saagi tihedust märgatavalt suurendada. Küll suureneb aga tihedus oluliselt, kui anataas hakkab c-safiirile temperatuuridel 275–425°C kasvama orienteeritult (joonis 12a). Nendel temperatuuridel on joonisel 17 toodud kile tihedus praktiliselt võrdne anataasi teoreetilise väärtusega. Temperatuuridel, mis ületavad 425°C, saavutab c-safiirile kasvatatud TiO<sub>2</sub> kiledes ülekaalu TiO<sub>2</sub>-II faas (joonis 12b), mis on oluliselt tihedam kui anataas [12] ning viibki tiheduse järsule kasvule temperatuurivahemikus 425–450°C (joonis 17). Kasvutemperatuuri tõus üle 475°C toob aga kaasa kile tiheduse vähenemise, mille põhjusi analüüsitakse käesoleva töö järgmistes osades.



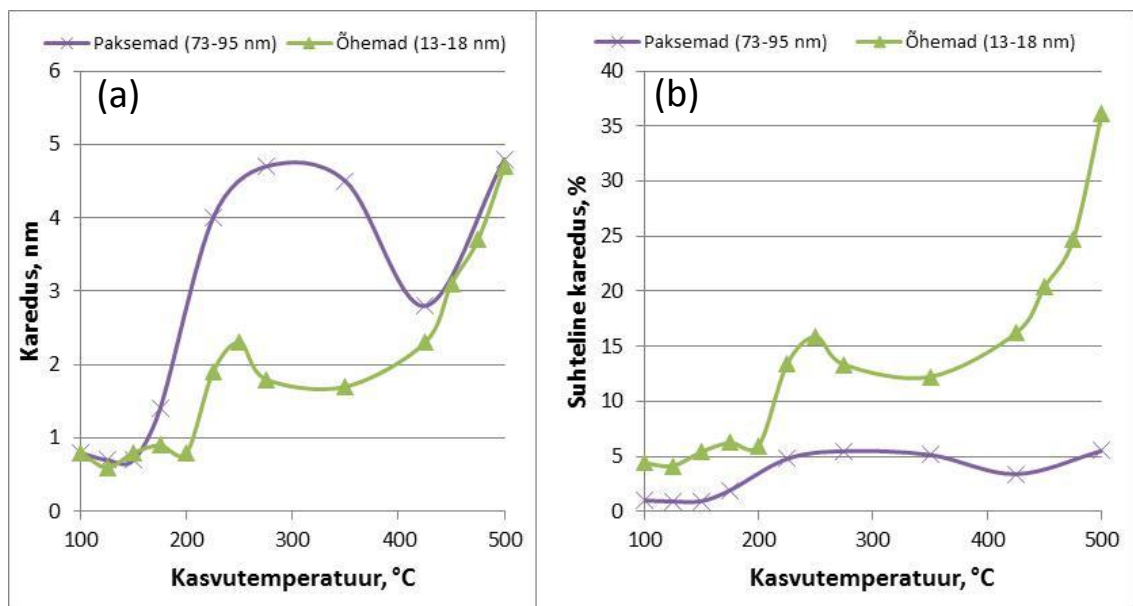
**Joonis 17.** Tiheduse sõltuvus kasvutemperatuurist c-safiir- ja r-safiiralustele 0,5-2-2-5 s ajavalemiga (õhemad) ja 0,2-2-2-2 s ajavalemiga (paksemad) kasvatatud TiO<sub>2</sub> kiledes. Tihedus on määratud XRR meetodiga.

#### ***4.4. Kile kareduse sõltuvus kasvutemperatuurist, alusest ja paksusest.***

Jooniselt 18 on näha, et õhemate kilede karedus on praktiliselt muutumatu temperatuuridel 100–200°C. Temperatuuri tõusuga üle 200°C kaasneb järsk kareduse suurenemine ning seejärel kareduse aeglane vähenemine. Temperatuuridel, mis ületavad 425°C on jällegi näha kareduse järsku kasvu. Kõrgematel temperatuuridel (600–650°C) ränialustele kasvatatud kiled olid aga nii karedad, et XRR meetodiga oli nende kilede paksuse ja kareduse usaldusväärne määramine võimatu. Paksemate kilede kareduse temperatuurisõltuvus on sarnane õhemate kilede omaga, kuid kareduse kasv algab juba temperatuurist 150°C.

Kareduse praktiliselt muutumatu väärtus õhematel, 100–175°C juures kasvatatud kiledel on tingitud nende amorfsusest (joonis 6a). Kuna kile pole veel kristalliseerunud, pole ka

kristalliite, mis pinna karedust suurendaksid. Temperatuurivahemikus 100–150°C on õhemate ja paksemate kilede absoluutsed karedused sarnased. Suhteline karedus, s.o. absoluutse kareduse ja kile paksuse suhe, on seetõttu õhematel kiledel paksuse erinevusest tingituna ligi 5 korda suurem. Kuna mõlema paksuse korral kasvab kile selles temperatuurivahemikus amorfses faasis, võib eelnevalt kirjeldatud tulemustest järeldada, et amorfsete kilede pinnakaredus sõltub väga vähe paksusest. Kristalliseerumine, mis õhemates kiledes toimub, kui kasvutemperatuur on 200°C või kõrgem (joonis 6a), viib kareduse kasvuni (joonis 18), sest siledast amorfsest faasist hakkavad välja kasvama kristalliidid. Paksemate kilede korral toimub sarnane kristallisatsioonist (joonis 7b) põhjustatud kareduse hüpe, kui kasvutemperatuur ületab 150°C. Paksematel kiledel on absoluutse kareduse kasv suurem, sest tekivad suuremad kristalliidid [60].



**Joonis 18.** Si(100) alustele 0,5-2-2-5 s ajavalemiga (õhemad) ja 0,5-2-2-2 s ajavalemiga (paksemad) kasvatatud TiO<sub>2</sub> kilede (a) absoluutse ja (b) suhtelise kareduse sõltuvus kasvutemperatuurist. Karedus on määratud XRR meetodiga.

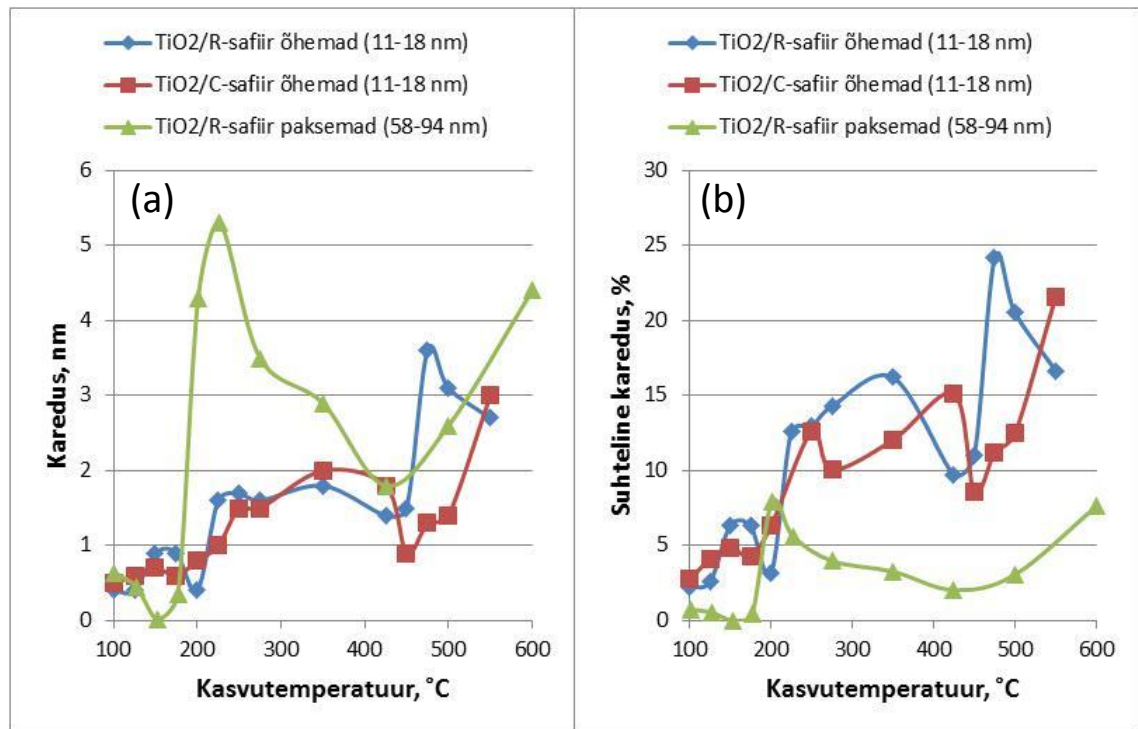
Kasvutemperatuuri tõus vahemikus 250–425°C põhjustab kristallilise faasi kristalliitide suuruse vähenemise, mida näitab anataasi GIXRD difraktsioonimaksimumide poollaiuste suurenemine [52]. Seetõttu väheneb ka pinna karedus selles temperatuurivahemikus. Alates temperatuurist 425°C hakkab kile ränialustele kasvama

anataasi ja rutiili seguna (joonis 6b) [52]. Kristallfaaside segunemine, aga ka kristallitide mõõtmete kasv sellest temperatuurist alates [52], põhjustab jällegi kile kareduse järsu kasvu (joonis 18). Temperatuurivahemikus 425–500°C on õhema ja paksema kile absoluutsed karedused praktiliselt võrdsed, kusjuures paksema ja õhema kile suhtelised karedused erinevad ligi 7 korda.

Safiiralustele kasvatatud kilede kareduse sõltuvus kasvutemperatuurist on toodud joonisel 19. Jooniselt on näha, et mõlema orientatsiooniga safiiralustele kasvatatud õhemate TiO<sub>2</sub> kilede kareduse temperatuuri sõltuvused on sarnase kujuga temperatuurivahemikus 100–425°C. Temperatuuridel 100–200°C kasvatatud kiled on sarnase karedusega ja suhteliselt siledad, sest kasv toimub amorfses faasis (joonis 12). Kareduse järsk kasv on jälgitav temperatuuridel 200–250°C (joonis 19). See on tingitud kristalliseerumisest, mis õhemates kiledes toimub, kui kasvutemperatuur on 200°C või kõrgem (joonis 13a). Kareduse suurenemine, mis kaasneb kasvutemperatuuri tõusuga selles vahemikus, on r-safiirile kasvatatud kilede korral mõneti suurem, sest antud temperatuurivahemikus kasvab kile sellele alusele anataasi ja rutiili faasi seguna (joonis 10a). Temperatuurivahemikus 250–425°C kasvab kile r-safiiralusel rutiili ja c-safiiralusel anataasi faasis. Nende kilede karedus on sarnaste paksuste juures sarnane ning selle väärtus püsib selles temperatuurivahemikus praktiliselt muutumatuna. Kasvutemperatuuri tõus üle 425°C toob aga kaasa kareduse suurenemise r-safiirile kasvatatud kiledel ning kareduse esialgse vähenemise ja sellele järgneva järsu suurenemise c-safiirile kasvatatud kiledel. Esimesel juhul kilede faasikoostis ei muutu, sest rutiil on domineeriv kõigis kiledes, mis on temperatuurivahemikus 250–650°C kasvatatud r-safiirile (joonis 13). Teisel juhul põhjustab temperatuuri tõus vahemikus 350–450°C ülemikneku TiO<sub>2</sub>-II faasi, kusjuures edasisel temperatuuritõusul, millega kaasneb kareduse suurenemine hakkab TiO<sub>2</sub>-II faasile üha suuremates kogustes lisanduma rutiili (joonis 10).

Paksemate r-safiirile kasvatatud kilede korral toimub kristallisatsioonist (joonis 11) põhjustatud kareduse hüpe siis, kui kasvutemperatuur ületab 175°C. Nendel kiledel on absoluutse kareduse kasv suurem, sest tekivad suuremad kristalliidid [60]. Tõenäoliselt hakkab analoogselt ränialusele kasvatatud kiledega [52], r-safiirile kasvatatud kiledes kristalliidi suurus vähenema, kui temperatuuridel üle 225–275°C kasvanud kiledes

hakkab üha suuremat mõju omama rutiili faas (joonis 11). Seetõttu väheneb ka pinna karedus temperatuurivahemikus 225–350°C. Edasine kareduse vähenemine, mis kaasneb temperatuuri tõusuga vahemikus 350–425°C, on seotud kilede epitaksiaalsuse, s.t. rutiili kristalliitide orienteerituse, märgatava paranemisega. Sarnaselt õhemate analoogidega toob kasvutemperatuuri tõus üle 450°C kaasa kile kareduse suurenemise, mille põhjusi analüüsitakse käesoleva töö järgmistes osades.



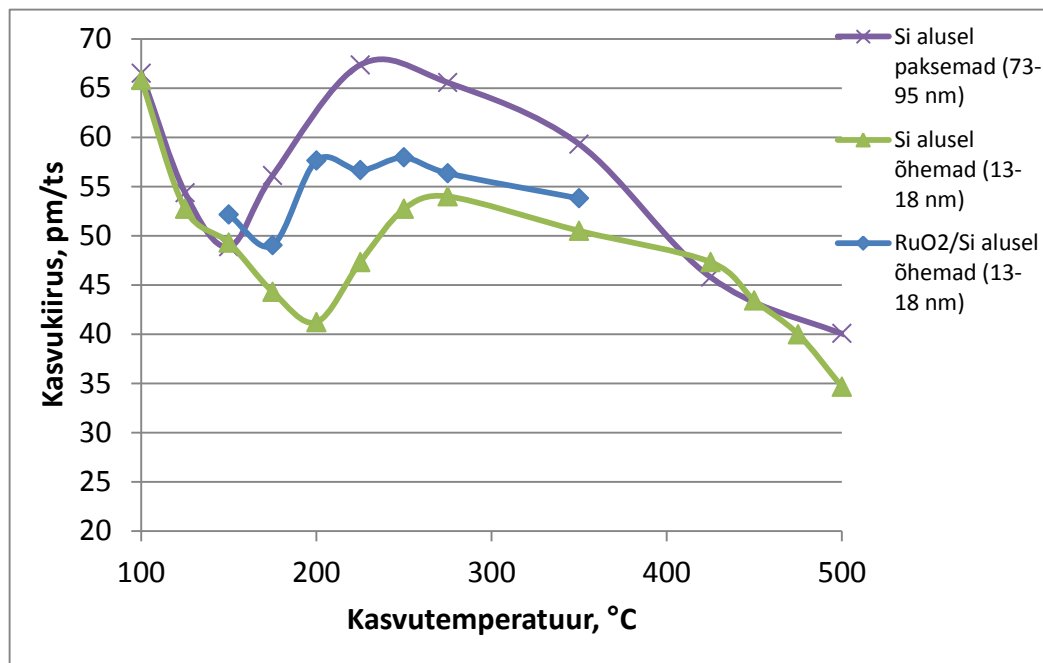
**Joonis 19.** C-safiir- ja r-safiiralustele 0,5-2-2-5 s ajavalemiga (õhemad) ja 0,2-2-2-2 s ajavalemiga (paksemad) kasvatatud TiO<sub>2</sub> kilede (a) absoluutse ja (b) suhtelise kareduse sõltuvus kasvutemperatuurist. Karedus on määratud XRR meetodiga.

#### ***4.5. Kile kasvukiiruse sõltuvus kasvutemperatuurist, alusest ja paksusest.***

Joonisel 20 on toodud ränialustele ja RuO<sub>2</sub>/Si alustele kasvatatud TiO<sub>2</sub> kilede kasvukiiruse sõltuvus kasvutemperatuurist kahe erineva paksusega kiledeseeria jaoks. Üldine kasvukiiruse sõltuvus temperatuurist on kõigil uuritud ridadel sarnase kujuga. Esmalt on näha kasvukiiruse ühtlane langus ning seejärel järsk kasvukiiruse

suurenemine, millele järgneb temperatuuri kasvades taas kasvukiiruse monotoonne langus.

Ränialustele kasvatatud kilede kasvukiirus väheneb temperatuuri tõustes vahemikus 100-200°C õhemate ja vahemikus 100-150°C paksemate objektide korral. See on igati ootuspärane. Kuna titaanoksiid kasvab selles vahemikus amorfses faasis (joonis 6a) ja temperatuuri tõustes on pinnal üha vähem hüdroksüülrühmi, millega  $TiCl_4$  saaks reageerida, siis kile kasvukiirus selles vahemikus väheneb. Selles piirkonnas ränialustele kasvatatud objektidel erinevusi paksema ja õhema kile kasvukiiruste vahel pole.



**Joonis 20.** Si(100) ja  $RuO_2/Si$  alustele 0,5-2-2-5 s ajavalemiga (õhemad) ja 0,2-2-2-2 s ajavalemiga (paksemad) kasvatatud  $TiO_2$  kilede kasvukiiruse sõltuvus kasvutemperatuurist. Kile paksused on määratud XRR ja XRF meetodiga.

Ränialustele kasvatatud paksemates (73-95 nm) kiledes tekib kristalliline faas, kui kasvutemperatuur ületab 150°C ja õhemates (13-18 nm) siis, kui kasvutemperatuur on üle 200°C. Kristalliline (anataasi) faas kasvab ilmselt kiiremini kui amorfne faas, see põhjustabki joonisel 20 avalduva kasvukiiruse hüppe. Üheks põhjuseks sellise hüppe tekkele on ka kareduse kasvust (joonis 18) tingitud aktiivse pinna suurenemise nimetatud temperatuuridel. Kasvukiiruse monotoonne langus alates temperatuurist

250°C mõlema paksusega kiledel on tingitud hüdroksüülrühmade kontsentratsiooni vähenemisest pinnal ning anataasi kristalliitide suuruse vähenemisega [52] seotud pinnakareduse langusest temperatuuri kasvades.

RuO<sub>2</sub>/Si alusele kasvatatud titaanoksiidkilede kasvukiirus on amorfse kasvu piirkonnas, 150–175°C (joonis 8a), mõneti suurem, kui ränialusele kasvatatud analoogidel. See on ilmselt tingitud RuO<sub>2</sub> aluse suuremast karedusest [86], mis tähendab ka suuremat aktiivset pinda, millele kile kasvab. Erinevalt sama paksudest ränialusel analoogidest toimub RuO<sub>2</sub> alusel kasvatatud kile kasvukiiruse hüpe 25°C võrra madalamal temperatuuril. Eespool esitatud GIXRD difraktogrammidel (joonis 8a) on 200°C kasvutemperatuuri korral näha väga nõrka anataasi difraktsioonimaksimumi, kristallisatsiooni algus sellel temperatuuril viibki kasvukiiruse kasvuni. Pole välistatud, et ka RuO<sub>2</sub>/Si alustel mõjutab kristallisatsioon TiO<sub>2</sub> kile pinna karedust, mis omakorda suurendab kasvukiirust. Kahjuks RuO<sub>2</sub> kihi pinna suhteliselt suure kareduse tõttu muutusi TiO<sub>2</sub> kihi pinnakareduses mõõta ei olnud võimalik. Varem avaldatud läbivalgustava elektronmikroskoobi pildid [30] näitavad siiski, et TiO<sub>2</sub> kilede pinnakaredus ei erine oluliselt selle all oleva RuO<sub>2</sub> kihi pinnakaredusest.

Kui temperatuuridel 200–225°C RuO<sub>2</sub>-le kasvatatud kiled sisaldavad anataasi, siis alates temperatuurist 250°C kasvab TiO<sub>2</sub> kile RuO<sub>2</sub> pinnale rutiili faasis (joonis 8a). Joonisel 20 on näha, et selline faasikoostise muutus kilede kasvukiirust ei mõjuta. Samuti on näha, et temperatuuri vahemikus 250-350°C ränialustele kasvanud anataasi kilede ja RuO<sub>2</sub>/Si alustele kasvanud rutiili kilede kasvukiirused üksteisest oluliselt ei erine.

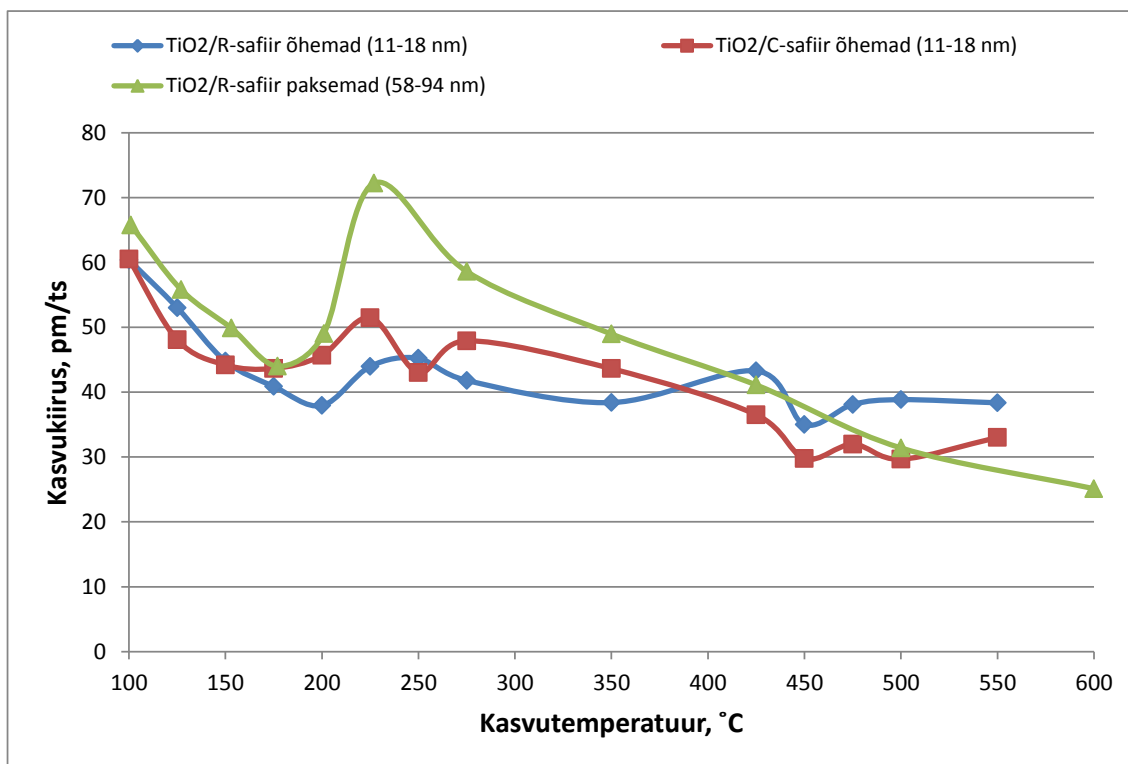
Joonisel 21 on toodud r-safiir- ja c-safiiralustele kasvatatud TiO<sub>2</sub> kilede kasvukiiruse sõltuvus kasvutemperatuurist kahe erineva paksusega kiledeseeriade jaoks.

Temperatuurivahemikus 100–150°C kasvavad TiO<sub>2</sub> kiled mõlemale safiiralusele sarnase kiirusega. Selles temperatuurivahemikus kasvab kile amorfseks (joonis 9a, 10a) ning selle faasi kasvukiirus ei sõltu aluse materjalist. Amorfse faasi kasvukiirust mõjutab aluse karedus, mis on XRR andmete kohaselt kõigil safiiralustel sarnane. Samuti on selles piirkonnas võrreldavatel temperatuuridel safiiralustele kasvava kile kasvukiirus väga sarnane ränialustele kasvava kile kasvukiirusega (joonis 20). Sarnased

on ka kasvukiiruse temperatuurisõltuvuse põhjused. Temperatuurivahemikus 150–225°C nähtav kasvukiiruse järsk suurenemine on tingitud anataasi faasi tekkest (joonised 10, 11 ja 9) ning sellega kaasnevast kareduse ja ühtlasi ka aktiivse pinna suurenemisest (joonis 19).

Õhematel r-safiiralusele kasvatatud kiledel on võrreldes paksemate analoogidega kasvukiiruse suurenemist näha märgatavalt kõrgematel kasvutemperatuuridel. Selle põhjuseks on asjaolu, et õhemates kiledes algab kristallisatsioon samuti kõrgematel temperatuuridel (joonis 10a). Jooniselt 21 on näha, et temperatuurivahemikus 200–400°C r-safiiralusele kasvatatud õhemate kilede kasvukiirus temperatuuri kasvuga pigem ei muutu või alaneb väga vähesel määral. Selles vahemikus on õhemate kilede kasvukiirus oluliselt väiksem paksemate analoogide omast. Selline kasvukiiruste erinevus on tingitud pinna kareduse erinevusest (joonis 19). Paksematel kiledel on absoluutne karedus kuni 4 korda suurem, mis tähendab oluliselt suuremat aktiivset pinda. Temperatuuri kasvades aga erineva paksusega kilede kareduse erinevus väheneb (joonis 19) ja seetõttu on näha ka kasvukiiruste erinevuse vähenemist (joonis 21).

C-safiiralustele sadestatud kiledes toimub kristallisatsioon r-safiirile kasvatatud analoogidest madalamal temperatuuril (joonis 9a). Seetõttu hakkab ka karedus (joonis 19) ning kasvukiirus (joonis 21) suurenema väiksematel kasvutemperatuuridel. Kristallilise kasvu piirkonnas (225–550°C) on c- ja r-safiiralustele kasvatatud kilede kasvukiirused sarnased. Kasvukiiruse vähenemine temperatuuriga on selles piirkonnas samuti suhteliselt väike. Samas temperatuurivahemikus 450–550°C on kilede kasvukiirus c-safiiril siiski väiksem kui r-safiiril. See erinevus on seostatav struktuuri erinevustega kasvanud kiledes – TiO<sub>2</sub>-II faas c-safiiril ja rutiil r-safiiril.



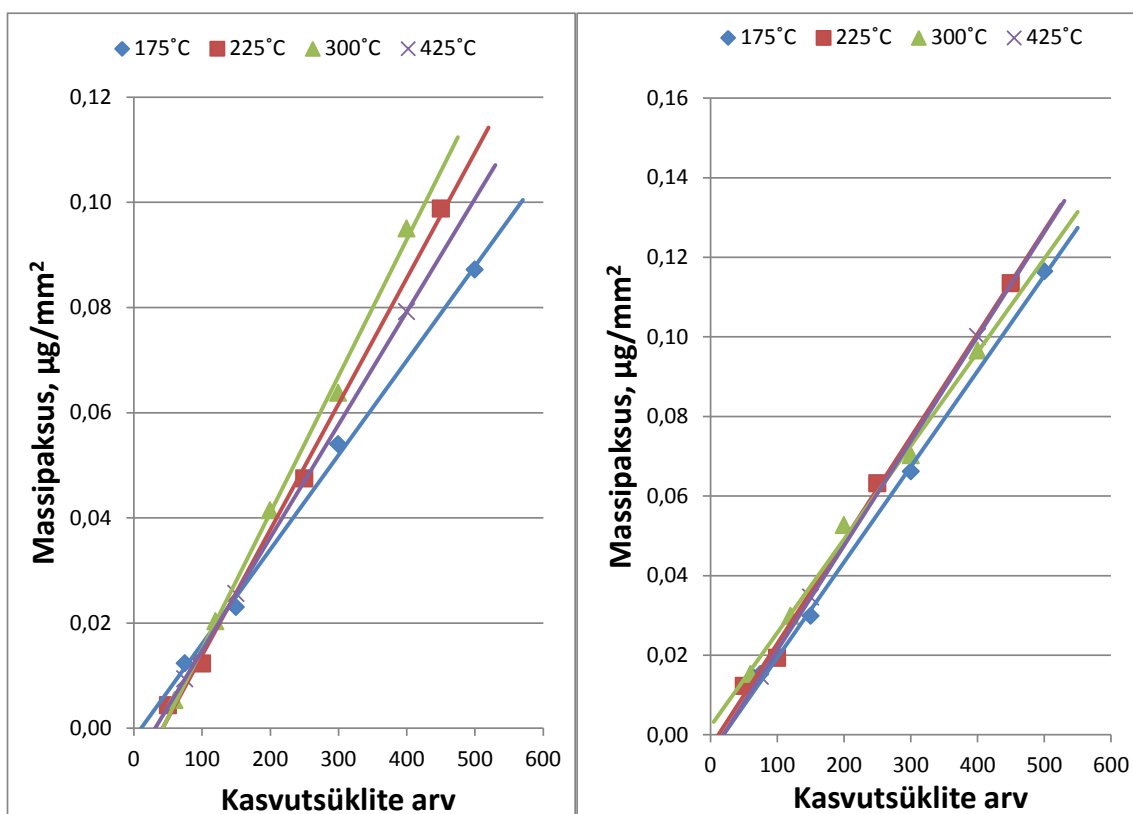
**Joonis 21.** C-safiir- ja r-safiiralustele 0,5-2-2-5 s ajavalemiga (õhemad) ja 0,2-2-2-2 s ajavalemiga (paksemad) kasvatatud TiO<sub>2</sub> kilede kasvukiiruse sõltuvus kasvutemperatuurist. Kilede paksus on määratud XRR ja/või XRF meetodiga.

Kõrvutades omavahel kilede tiheduse (joonis 17), kareduse (joonis 19) ja kasvukiiruse (joonis 21) graafikuid on õhemate kilede puhul näha huvitavaid temperatuurisõltuvusi kasvutemperatuuridel 450-550°C. Selles piirkonnas väheneb järsult kile tihedus ja suureneb karedus, kuid kasvukiirus püsib praktiliselt muutumatu. Selline käitumine on selgitatav Stranski-Krastanovi (S-K) kasvutüübiga [87]. Selle kasvumudeli kohaselt kasvab kile esialgu pideva kihina, kuid seejärel teatud paksusest alates jätkub kasv saarekestena. Sellise kasvutüübi avaldumine sõltub kasvutemperatuurist, kile paksusest ja aluse ning kile võreparameetrite erinevusest. Mida suurem on erinevus võreparameetrite vahel ja mida kõrgem on kasvatus temperatuur, seda väiksem on kriitilise kihi paksus, millest alates kile S-K viisil kasvama hakkab. Saarekestena kasvav kile on aga oluliselt karedam ning suure kareduse ja väikese pideva kile kihi paksuse tõttu hindab XRR tihedust väiksemaks seal sisalduvate tühikute tõttu. Paksemate r-safiirile kasvatatud kilede korral sellist tiheduse vähenemise efekti ei täheldatud (joonis 17). S-K tüüpi kasv esineb küll ilmselt ka paksemates kiledes, mida on näha kareduse

kasvus 450°C juures, kuid tõenäoliselt kasvavad paksematel kiledel teatud paksustel saarekesed jälle kokku ning suhteline karedus ei ole märkimisväärne (joonis 19) ja ei mõjuta märgatavalt kile keskmist tihedust.

S-K tüüpi kasvu tulemusel suureneb järsult kõigi safiirile kasvatatud kilede pinna karedus, millest võiks eeldada ka kasvukiiruse kasvu, kuid kuna kareduse suurenemist põhjustab kasv peamiselt ainult saarekeste pinnal, siis aktiivne pind ja seetõttu ka kasvukiirus ei suurenegi (joonis 21).

Kasvu algfaasi iseloomustamiseks uuriti kilede massipaksusi kasvatustsüklite vahemikus 40–500. Joonisel 22 on näidatud erinevatel temperatuuridel räni- ja ruteeniumoksiidialusele kasvatatud kilede massipaksuse sõltuvus ALD tsüklite arvust.

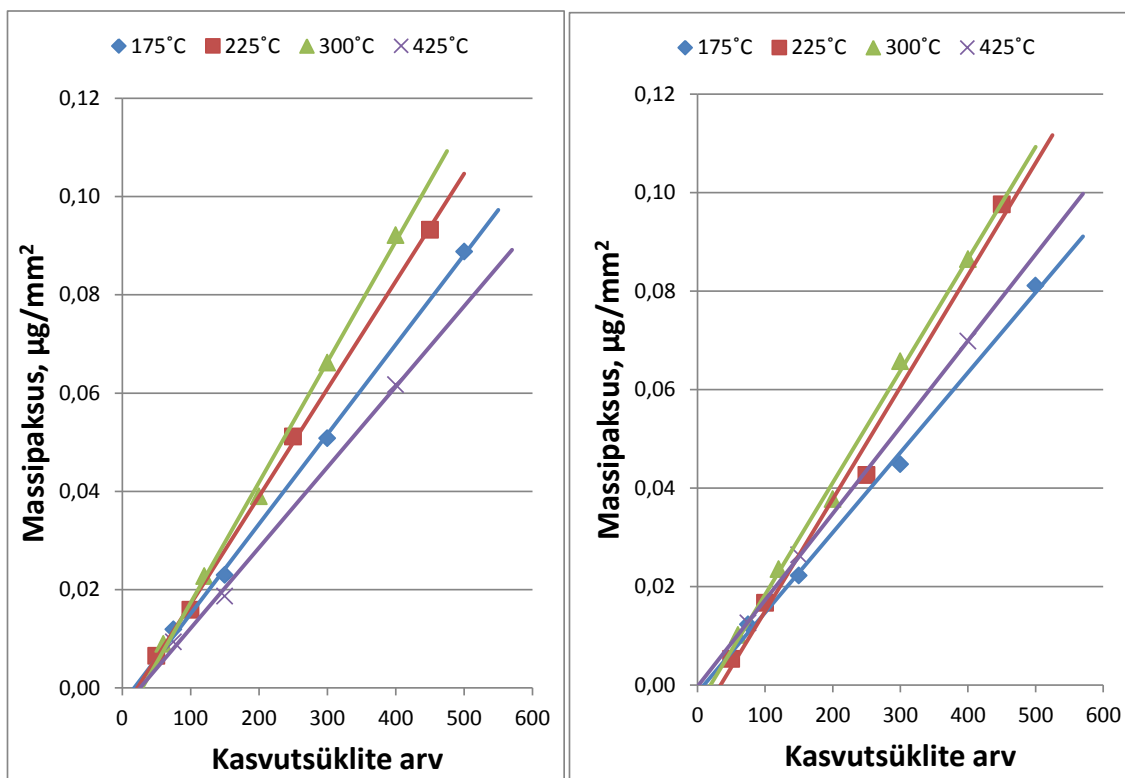


**Joonis 22.** Si(100) (vasakul) ja RuO<sub>2</sub>/Si alustele (paremal) 0,5-2-2-5 s ajavalemiga kasvatatud kilede massipaksuse sõltuvus kasvutsüklite arvust eri temperatuuridel. Massipaksus on arvatud XRF mõõtmistulemustest.

Ränialustel saavutatakse konstantse kiirusega kasv kõige kiiremini kõige madalamal uuritud temperatuuril s.o. 175°C juures. Eksperimendipunktide lineaarsest lähendusest leitud nn. inkubatsiooni tsüklite arv, s.o. tsüklite arv, mille juures lineaarne lähend eksperimendipunktidele lõikub x-teljega, on temperatuuril 175°C 20 tsüklit. Temperatuuridel 225, 300 ja 425°C on see aga peaaegu kaks korda suurem. Ilmselt on madalal temperatuuril ränialuste pinnal oluliselt rohkem hüdroksüülrühmi kui kõrgematel temperatuuridel ja see põhjustabki lühema kasvualguse viivise madalamatel temperatuuridel.

Ruteeniumoksiidialustele kasvatatud kilede korral on aga üldiselt inkubatsiooni tsüklite arv väga väike või puudub sootuks. Ilmselt on see tingitud RuO<sub>2</sub> pinna suuremast aktiivsusest, mis tagab lähteainete efektiivsema adsorptsiooni võrreldes nende adsorptsiooniga ränile.

Joonisel 23 on näidatud erinevatel kasvutemperatuuridel safiiralustele kasvatatud TiO<sub>2</sub> kilede massipaksuse sõltuvus ALD tsüklite arvust. C-safiiraluste korral on kõigil temperatuuridel kasvatatud kiledel peaaegu võrdne inkubatsioonitsüklite arv, umbes 30 tsüklit. R-safiiralusele kasvatatud kilede korral on aga üldiselt inkubatsiooni tsüklite arv veel väiksem, kui c-safiiralustele kasvatatute korral, lähenedes nullile. Vaid 225°C juures kasvatatud kiledel on see umbes 40 tsüklit. Seegi võib aga olla tingitud kasvukiiruse suurenemisest, mis leiab aset kui tsüklite arv ületab 250. Selline kasvukiiruse tõus võib olla tingitud kristalliseerumisprotsessidest, mis leiavad aset kile paksuse suurenemisel. Kui kasvutemperatuuril 225°C võtta arvesse vaid kolme esimese paksuse andmed, siis erinevust teiste kasvutemperatuuridega võrreldes ei ole.



**Joonis 23.** C-safiiralustele (vasakul) ja r-safiiralustele (paremal) 0,5-2-2-5 s ajavalemiga kasvatatud kilede massipaksuse sõltuvus kasvutsüklite arvust eri temperatuuridel. Massipaksus on arvutatud XRF mõõtmistulemustest.

## Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti 2–95 nm paksuste titaanoksiidkilede struktuuri ja füüsikalisi parameetreid. Kiled olid kasvatatud temperatuurivahemikus 100–650°C aatomkihtsadestamisega räni-, ruteeniumoksiid-, c-safiir- ja r-safiiralustele. Kilede parameetreid mõõdeti röntgenpeegelduse, röntgenfluorestsentsi, libisevakiire ja Bragg-Brentano röntgendifraktsiooni ning ramanhajumise meetoditel, kasutades ära erinevate meetodite eeliseid erinevat tüüpi objektide karakteriseerimisel.

Struktuurianalüüsist selgus, et kasvutemperatuuri tõusuga toimuv üleminek amorfse faasi kasvult kristallilise (anataasi) faasi kasvule sõltus kilede paksusest. Paksemate (58–95 nm) räni- ja r-safiiralustele kasvatatud kilede korral toimub see üleminek 150°C juures s.o. 25–50°C madalamatel temperatuuridel kui õhematel (11–19 nm paksustel) analoogidel. Tehti kindlaks anataasi kristallstruktuuri orientatsiooni sõltuvus kasvutemperatuurist õhukestes c-safiiralusele sadestatud kiledes. Juhuslik orientatsioon, mis oli jälgitav temperatuuril 175–275°C kasvatatud kiledes asendus väga selgelt väljendunud (112) orientatsiooniga temperatuuridel 275–450°C kasvatatud kiledes. Kasvutemperatuuri tõusust põhjustatud üleminek anataasi faasist rutiili faasi tuvastati RuO<sub>2</sub> alusele kasvatatud õhemates (12–19 nm) kiledes 225°C alates, r-safiiralustele kasvatatud kiledes 250°C alates ja ränialustele kasvatatud kiledes alles 425°C alates. Temperatuuridel 425–650°C c-safiiralusele kasvatatud 11–18 nm kiledes nähti TiO<sub>2</sub>-II faasi. Õhim kile, milles kristallstruktuur tuvastati oli 5 nm paksune.

Suurim tihedus, 4,2–4,3 g/cm<sup>3</sup>, oli r-safiirile temperatuuridel 350–450°C kasvatatud kiledel, kusjuures erinevalt ränialusele kasvatatud kiledest, õhemate (11–18 nm) ja paksemate (58–94 nm) kilede tihedused uuritud temperatuurivahemikus märgatavalt ei erinenud. Temperatuurivahemikus 100–175°C, kus kiled kasvasid amorfsetena, ei täheldatud tiheduse sõltuvust alusematerjalist, kõigi uuritud aluste korral jäi see 3,6–3,7 g/cm<sup>3</sup> vahemikku.

Kile paksuse mõju pinnakaredusele oli suurim temperatuurivahemikus 200–400°C. Selles piirkonnas võis leida paksemate (58–94 nm) kilede kuni 10 korda suuremat absoluutset karedust võrreldes õhemate (11–19 nm paksuste) kilede pinnakaredusega.

Ülejäänud temperatuuridel nii olulist kile paksuse mõju karedusele ei täheldatud. Kõige siledamad olid, sõltumata aluse materjalist, temperatuurivahemikus 100–175°C kasvatatud amorfsed kiled, kus karedus jäi enamasti vahemikku 0,5–1,0 nm. Lisaks kareduse kasvule, mis oli põhjustatud kristallisatsioonist temperatuuridel 150–200°C, suurenes kilede, eriti r-safiirile kasvatatute, karedus järsult kasvutemperatuuri tõstmisel üle 425–450°C. Safiiralustele kasvatatud kilede tiheduse vähenemist ning kareduse kasvu viimatinimetatud temperatuuridest kõrgematel selgitati Stranski-Krastanovi tüüpi kasvuga. Ränialustele kasvatatud kilede kareduse suurenemine nendel temperatuuridel oli aga ilmselt seotud rutiili faasi tekkimisega.

Kasvukiirus leiti temperatuurivahemikus 100–150°C olevat sarnane kõigi uuritud aluste ja kile paksuste korral. Mõneti kõrgem oli ainult RuO<sub>2</sub> alustele kasvatatud TiO<sub>2</sub> kilede kasvukiirus. Vahemikus 175–400°C oli, sõltumata aluse materjalist, paksematel kiledel suurem keskmine kasvukiirus kui õhematel kiledel. See erinevus tuleneb paksemate kilede suuremast karedusest antud temperatuurivahemikus. Õhemate kilede kasvukiiruse olulist sõltuvust aluse materjalist temperatuurivahemikus 200–400°C ei tuvastatud, see jäi enamasti vahemikku 40–55 pm tsükliks, kuigi mõneti väiksema kiirusega (38–45 pm tsükliks) kasvasid kiled, eriti õhemad, nendel temperatuuridel r-safiiralustele. Kilede paksuseridade uurimisel leiti väikseim inkubatsioonitsükli arv, 0–20 tsükliks, olevat r-safiir- ja ruteeniumoksiidialustele kasvatatud kilede korral.

Kui võrrelda erinevate analüüsimeetodite rakendatavust töös püstitatud ülesannete lahendamisel, siis tuleb märkida ramanhajumise meetodi suuremat tundlikkust anataasi ja XRD suuremat tundlikkust rutiili faasi määramisel. Tuvastati XRF ja XRR meetodil määratud kasvukiiruse väärtuste mõningane lahknevus karedamate objektide korral. Eelkõige osutusid väheusaldusväärseks RuO<sub>2</sub>/Si alustele kasvatatud õhukeste kilede XRR mõõtmiste tulemused. Seega oli mitmete analüüsimeetodite paralleelne kasutamine selles töös igati õigustatud. TiO<sub>2</sub> kasv RuO<sub>2</sub>/Si alustele vajab aga kindlasti veel täiendavat uurimist, sest seda liiki struktuurid pakuvad suurt rakenduslikku huvi ja nagu näitasid kõige viimaste uuringute tulemused, mis on saadud koostöös Slovakkia Teaduste Akadeemia Elektrotehnika Instituudiga, sõltuvad RuO<sub>2</sub>/Si alustele kasvatatud TiO<sub>2</sub> kilede elektrilised omadused RuO<sub>2</sub> pinna plasmatöötlemisest enne TiO<sub>2</sub> kihi kasvatamist. Sellise eeltöötlemise mõju TiO<sub>2</sub> aatomkihtkasvule tasuks seepärast täpsemalt

uurida. Täpsemalt tuleks tundma õppida ka põhjusi, mis viivad  $\text{TiO}_2\text{-II}$  faasi moodustumisele c-safiirile kasvatatud kiledes.

## Kasutatud kirjandus

1. R. Matero, M. Ritala, M. Leskelä, T. Salo, J. Aromaa, O. Forsen, “Atomic layer deposited thin films for corrosion protection”, *J. Phys. IV* 9 (1999) 493–499.
2. F. Wallrapp, P. Fromherz, “TiO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> in electrolyte-oxide-silicon configuration for applications in bioelectronics”, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 114103.
3. S. A. Campbell, H. S. Kim, D. C. Gilmer, B. He, T. Ma, W. L. Gladfelter, “Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>)-based gate insulators”, *IBM J. Res. Develop.* 43 (1999) 383–392.
4. Y. Masuda, T. Sugiyama, H. Lin, W. S. Seo, K. Koumoto, “Selective deposition and micropatterning of titanium dioxide thin film on self-assembled monolayers”, *Thin Solid Films* 382 (2001) 153–157.
5. K. Fujimaru, R. Sasajima, H. Matsumura, “Nanoscale metal transistor control of Fowler–Nordheim tunneling currents through 16 nm insulating channel”, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 6912–6916.
6. V. Pore, A. Rahtu, M. Leskelä, M. Ritala, T. Sajavaara, J. Keinonen, “Atomic layer deposition of photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films from titanium tetramethoxide and water”, *Chem. Vap. Deposition* 10 (2004) 143–148.
7. M. Ritala, M. Leskelä, E. Nykänen, P. Soininen, L. Niinistö, “Growth of titanium dioxide thin films by atomic layer epitaxy”, *Thin Solid Films* 225 (1993) 288–295.
8. J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, V. Sammelselg, “Morphology and structure of TiO<sub>2</sub> thin films grown by atomic layer deposition”, *J. Cryst. Growth* 148 (1995) 268–275.
9. A. Niilisk, A. Rosental, T. Uustare, A. Kasikov, A. Tarre, “Chloride atomic-layer chemical vapor deposition of TiO<sub>2</sub> with a chloride pretreatment of substrates”, *J. Phys.* 11 (2001) 103–107.
10. J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, “Atomic-layer growth of TiO<sub>2</sub>-II thin films”, *Phil. Mag. Lett.* 73 (1996) 115–119.

11. M. Nicol, M. Y. Fong, "Raman Spectrum and Polymorphism of Titanium Dioxide at High Pressures", *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 3167–3170.
12. M.-Y. Kuo, C.-L. Chen, C.-Y. Hua, H.-C. Yang, P. Shen, "Density Functional Theory Calculations of Dense TiO<sub>2</sub> Polymorphs: Implication for Visible-Light-Responsive Photocatalysts", *J. Phys. Chem.* 109 (2005) 8693–8700.
13. E.-L. Lakomaa, S. Haukka, T. Suntola, "Atomic layer growth of TiO<sub>2</sub> on silica", *Appl. Surf. Sci.* 60–61 (1992) 742–748.
14. J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, T. Uustare, M. Schuisky, A. Hårsta, "Atomic layer growth of epitaxial TiO<sub>2</sub> thin films from TiCl<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates", *J. Cryst. Growth* 242 (2002) 189–198.
15. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinés, F. Lévy, "TiO<sub>2</sub> anatase thin films as gas sensors", *Sensor. Actuat.* 26 (1995) 71–75.
16. L. Zhao, Y. Yu, L. Song, X. Hu, A. Larbot, "Synthesis and characterization of nanostructured titania film for photocatalysis", *Appl. Surf. Sci.* 239 (2005) 285–291.
17. C.C. Trapalis, P. Keivanidis, G. Kordas, M. Zaharescu, M. Crisan, A. Szatvanyi, M. Gartner, "TiO<sub>2</sub>(Fe<sup>3+</sup>) nanostructured thin films with antibacterial properties", *Thin Solid Films* 433 (2003) 186–190.
18. S. Ichikawa, R. Doi, "Photoelectrocatalytic hydrogen production from water on transparent thin film titania of different crystal structures and quantum efficiency characteristics", *Thin Solid Films* 292 (1997) 130–134.
19. J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, T. Uustare, "Atomic layer deposition of titanium dioxide from TiCl<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O: investigation of growth mechanism", *Appl. Surf. Sci.* 172 (2001) 148–158.
20. J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, K. Kukli, V. Sammelselg, M. Ritala, M. Leskelä, "Atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> thin films from TiCl<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O", *Appl. Surf. Sci.* 193 (2002) 277–286.

21. M. Schuisky, K. Kukli, J. Aarik, J. Lu, A. Hårsta, "Epitaxial growth of TiO<sub>2</sub> films in a hydroxyl-free atomic layer deposition process", *J. Cryst. Growth* 235 (2002) 293–299.
22. J. Aarik, J. Karlis, H. Mändar, T. Uustare, V. Sammelselg, "Influence of structure development on atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> thin films", *Appl. Surf. Sci.* 181 (2001) 339–348.
23. J. Aarik, A. Aidla, V. Sammelselg, H. Siimon, T. Uustare, "Control of thin film structure by reactant pressure in atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub>", *J. Cryst. Growth* 169 (1996) 496–502.
24. J. Aarik, A. Aidla, V. Sammelselg, T. Uustare, M. Ritala, M. Leskelä, "Characterization of titanium dioxide atomic layer growth from titanium ethoxide and water", *Thin Solid Films* 370 (2000) 163.
25. K. Kukli, M. Ritala, M. Schuisky, M. Leskelä, T. Sajavaara, J. Keinonen, T. Uustare, A. Hårsta, "Atomic Layer Deposition of Titanium Oxide from TiI<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", *Chem. Vap. Depos.* 6 (2000) 303–310.
26. W. D. Kim, G. W. Hwang, O. S. Kwon, S. K. Kim, M. Cho, D. S. Jeong, S. W. Lee, M. H. Seo, C. S. Hwang, Y. Min, and Y. J. Cho, "Growth characteristics of atomic layer deposited TiO<sub>2</sub> thin films on Ru and Si electrodes for memory capacitor applications", *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) 552–559.
27. A. Sandell, M. P. Anderson, Y. Alfredsson, M. K.-J. Johansson, J. Schnadt, H. Rensmo, H. Siegbahn, P. Uvdal, "Titanium dioxide thin-films growth on silicon (111) by chemical vapor deposition of titanium (IV) isopropoxide", *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 3381–3387.
28. W.-T. Moon, K.-S. Lee, Y.-K. Jun, H.-S. Kim, S.-H. Hong, "Orientation dependence of gas sensing properties of TiO<sub>2</sub> films", *Sensors Actuators B* 115 (2006) 123–127.
29. S. K. Kim, G. W. Hwang, W.-D. Kim, C. S. Hwang, "Transformation of the crystalline structure of an ALD TiO<sub>2</sub> film on a Ru electrode by O<sub>3</sub> pretreatment", *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) 5–7.

30. K. Fröhlich, M. Āapajna, A. Rosová, E. Dobročka, K. Hušeková, J. Aarik, A. Aidla, “Growth of high-dielectric-constant TiO<sub>2</sub> films in capacitors with RuO<sub>2</sub> electrodes”, *Electrochem. Solid-State Lett.* 11 (2008) 19.
31. K. Fröhlich, M. Āapajna, A. Rosová, E. Dobročka, K. Hušeková, J. Aarik, A. Aidla, “Epitaxial growth of high-k TiO<sub>2</sub> rutile films on RuO<sub>2</sub> electrodes”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 27 (2009) 266–270.
32. K. Fröhlich, D. Machajdik, V. Cambel, I. Kostič, S. Pignard, “Epitaxial growth of low-resistivity RuO<sub>2</sub> films on (1-102)-oriented Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate”, *J. Cryst. Growth* 235 (2002) 377–383.
33. J. S. King, E. Graugnard, C. J. Summers, “TiO<sub>2</sub> inverse opals fabricated using low-temperature atomic layer deposition”, *Adv. Mater.* 17 (2005) 1010–1013.
34. J. S. King, E. Graugnard, O. M. Roche, D. N. Sharp, J. Scrimgeour, R. G. Denning, A. J. Turberfield, C. J. Summers, “Infiltration and inversion of holographically defined polymer photonic crystal templates by atomic layer deposition”, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1561–1565.
35. B. O’Regan, M. Gratzel, “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films”, *Nature* 353 (1991) 737–740.
36. V. Guidi, M.C. Carotta, M. Ferroni, G. Martinelly, L. Paglialonga, E. Comini, G. Sberveglieri, “Preparation of nanosized titania thick and thin films as gas-sensors”, *Sensors Actuators B* 57 (1999) 197–200.
37. T. Honda, K. Yanashima, J. Yoshino, H. Kukimoto, F. Koyama, K. Iga, “Fabrication of Zn-Se based vertical Fabry-Perot cavity using SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> multilayer reflectors and resonant emission characteristics”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 3960–3961.
38. E. Gerritsen, N. Emonet, C. Caillat, N. Jourdan, M. Piazza, D. Fraboulet, B. Boeck, A. Bertelot, S. Smith, P. Mazoyer, “Evolution of materials technology for stacked-capacitors in 65 nm embedded -DRAM”, *Solid-State Electron.* 49 (2005) 1767–1775.

39. L. Niinistö, M. Leskelä, “Atomic layer epitaxy: chemical opportunities and challenges”, *Thin Solid Films* 225 (1993) 130–135.
40. S. K. Kim, K. M. Kim, O. S. Kwon, S. W. Lee, C. B. Jeon, W. Y. Park, C. S. Hwang, J. Jeong, “Structurally and electrically uniform deposition of high-k TiO<sub>2</sub> thin films on a Ru electrode in three-dimensional contact holes using atomic layer deposition”, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) F59–F62.
41. C. F. Hermann, F. H. Fabreguette, D. S. Finch, R. Geiss, S. M. George, “Multilayer and functional coatings on carbon nanotubes using atomic layer deposition”, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 123110.
42. J. Aarik, B. Hudec, K. Husekova, R. Rammula, T. Arroval, T. Uustare, K. Fröhlich, “Atomic layer deposition of high permittivity TiO<sub>2</sub> dielectrics with low leakage current on RuO<sub>2</sub> in TiCl<sub>4</sub>-based processes”, *SST* 27 (2012).
43. B. Hudec, K. Husekova, E. Dobrocka, T. Lalinsky, J. Aarik, A. Aidla, K. Frohlich, “High-permittivity metal-insulator-metal capacitors with TiO<sub>2</sub> rutile dielectric and RuO<sub>2</sub> bottom electrode”, *Mater. Sci. Eng.* 8 (2010) 1–4.
44. J. H. Han, S. Han, W. Lee, S. W. Lee, S. K. Kim, J. Gatineau, C. Dussarrat, C. S. Hwang, “Improvement in the leakage current characteristic of metal-insulator-metal capacitor by adopting RuO<sub>2</sub> films as bottom electrode”, *APL* 99 (2011).
45. M. A. Pawlak, B. Kaczer, W.-C. Wang, M.-S. Kim, M. Popovici, J. Swerts, K. Tomida, K. Opsomer, M. Schaekers, C. Vrancken, B. Govoreanu, A. Belmonte, C. Demeurisse, I. Debusschere, L. Altimime, V. V. Afanasev, J. A. Kittl, “Towards 1XDRAM: Improved leakage 0,4 nm EOT STO-based MIMcap and explanation of leakage mechanism showing further potential”, *VLSI* (2011).
46. V. Sammelselg, E. Rauhala, K. Arstila, A. Zakharov, J. Aarik, A. Kikas, J. Karlis, A. Tarre, A. Seppälä, J. Asari, I. Martinson, “Study of thin oxide films by electron, ion and synchrotron radiation beams”, *Mikrochim. Acta* 139 (2002) 165–169.

47. I. Jõgi, J. Aarik, M. Laan, J. Lu, K. Kukli, H. Käämbre, T. Sajavaara, T. Uustare, “Effect of preparation conditions of properties of atomic layer deposited TiO<sub>2</sub> films in Mo-TiO<sub>2</sub>-Al stacks”, *Thin Solid Films* 510 (2006) 39.
48. A. Kasikov, J. Aarik, H. Mändar, M. Moppel, M. Pärs, T. Uustare, “Refractive index gradients in TiO<sub>2</sub> thin films grown by atomic layer deposition”, *J. Appl. Phys.* 39 (2006) 54–60.
49. S. Dueñas, H. Castán, H. García, E. San Andrés, M. Toledano-Luque, I. Mártil, G. González-Díaz, K. Kukli, T. Uustare, J. Aarik, “A comparative study of the electrical properties of TiO<sub>2</sub> films grown by high-pressure reactive sputtering and atomic layer deposition”, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) 1044–1051.
50. M. Ritala, M. Leskelä, L.-S. Johansson, L. Niinistö, “Atomic force microscopy study of titanium dioxide thin films grown by atomic layer epitaxy”, *Thin Solid Films* 228 (1993) 32.
51. J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, V. Sammelselg, “Anomalous effect of temperature on atomic layer deposition of titanium dioxide”, *Journal of Crystal Growth* 220 (2000) 531–537.
52. T. Arroval, “Titaanoksiidkilede röntgenanalüüs”, bakalaureusetöö (2008).
53. A. Rosental, P. Adamson, A. Gerst, H. Koppel, A. Tarre, “Atomic layer deposition in traveling-wave reactor: In situ diagnostics by optical reflection”, *Appl. Surf. Sci.* 112 (1997) 82.
54. V. Sammelselg, A. Rosental, A. Tarre, L. Niinistö, K. Heiskanen, K. Ilmonen, L.-S. Johansson, T. Uustare, “TiO<sub>2</sub> thin films by atomic layer deposition: a case of uneven growth at low temperature”, *Appl. Surf. Sci.* 134 (1998) 78–86.
55. H. Kumagai, M. Matsumoto, K. Toyoda, M. Obara, M. Suzuki, “Fabrication of titanium oxide thin films by controlled growth with sequential surface chemical reactions”, *Thin Solid Films* 263 (1995) 47–53.

56. A. Niilisk, M. Moppel, M. Pärs, I. Sildos, T. Jantson, T. Avarmaa, R. Jaaniso, J. Aarik, “Structural study of TiO<sub>2</sub> thin films by micro-Raman spectroscopy”, *Central Europ. J. Phys.* 4 (2006) 105–116.
57. I. Jõgi, M. Pärs, J. Aarik, A. Aidla, M. Laan, J. Sundqvist, L. Oberbeck, J. Heitmann, K. Kukli, “Conformity and structure of titanium oxide films grown by atomic layer deposition on silicon substrates”, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4855–4862.
58. G. Triani, J. A. Campell, P. J. Evans, J. Davis. B. A. Latella, R. P. Burford, “Low temperature atomic layer deposition of titania thin films”, *Thin Solid Films* 518 (2010) 3182–3189.
59. R. L. Puurunen, T. Sajavaara, E. Santala, V. Miikkulainen, T. Saukkonen, M. Laitinen, M. Leskelä, “Controlling the crystallinity and roughness of atomic layer deposited titanium dioxide films”, *Journal of Nanoscience and nanotechnology* 11 (2011) 8101–8107.
60. M. -L. Kääriäinen, T. O. Kääriäinen, D. C. Cameron, “Titanium dioxide thin films, their structure and its effect on their photoactivity and photocatalytic properties”, *Thin Solid Films* 517 (2009) 6666–6670.
61. N. Tas, T. Sonnenberg, H. Jansen, H. R. Legtenberg, M. Elwenspoek, “Stiction in surface micromachining”, *J. Micromech. Microeng.* 6 (1996) 385–397.
62. I. Jõgi, K. Kukli, J. Aarik, A. Aidla, J. Lu, “Precursor-dependent structural and electrical characteristics of atomic layer deposited films: Case study on titanium oxide”, *Mat. Sc. in Semicond. Proc.* 9 (2006) 1084–1089.
63. U. Diebold, “The surface science of titanium dioxide”, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53–229.
64. S.K. Kim, W.-D. Kim, K.-M. Kim, C.S. Hwang, J. Jeong, “High dielectric constant TiO<sub>2</sub> thin films on a Ru electrode grown at 250°C by atomic-layer deposition”, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 4112–4114.

65. G. T. Lim, D.-H. Kim, "Characteristics of  $\text{TiO}_x$  films prepared by chemical vapor deposition using tetrakis-dimethyl-amido-titanium and water", *Thin Solid Films* 498 (2006) 254–258.
66. M. Ritala, M. Leskelä, L. Niinistö, P. Haussalo, "Titanium isopropoxide as a precursor in atomic layer epitaxy of titanium dioxide thin films", *Chem. Mater.* 5 (1993) 1174–1181.
67. M. Ritala, M. Leskelä, L. Niinistö, T. Prohaska, G. Friedbacher, M. Grasserbauer, "Surface roughness reduction in atomic layer growth of titanium dioxide thin films", *Thin Solid Films* 249 (1994) 155–162.
68. M. Schuisky, A. Härsta, A. Aidla, K. Kukli, A.-A. Kiisler, J. Aarik, "Atomic Layer Chemical Vapor Deposition of  $\text{TiO}_2$ ", *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 3319–3325.
69. 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* 519 (2011) 3318–3324.
70. A. P. Alekhin, S. A. Gudkova, A. M. Markeev, A. S. Mitiaev, A. A. Sigarev, V. F. Toknova, "Structural properties of the titanium dioxide thin films grown by atomic layer deposition at various numbers of reaction cycles", *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 186–191.
71. J. Aarik, A. Aidla, A.-A. Kiisler, T. Uustare, V. Sammelselg, "Effect of crystal structure on optical properties of  $\text{TiO}_2$  films grown by atomic layer deposition", *Thin Solid Films* 305 (1997) 270–273.
72. W. Braun, "Applied RHEED: Reflection High-Energy Electron Diffraction During Crystal Growth", Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1999).
73. M. R. McCartney, D. J. Smith, "Studies of electron irradiation and annealing effects on  $\text{TiO}_2$  surfaces in ultrahigh vacuum using high resolution electron microscopy", *Surf. Sci.* 250 (1991) 169–178.

74. S. Wartewig, "IR and Raman Spectroscopy: Fundamental Processing", Wiley Online Library (2005).
75. B. D. Cullity, S. R. Stock, "Elements of x-ray diffraction", Prentice Hall (2001).
76. M. Popovici, M.-S. Kim, K. Tomida, J. Swerts, H. Tielens, A. Moussa, O. Richard, H. Bender, A. Franquet, T. Conard, L. Altimime, S. V. Elshocht, J. A. Kittl, "Improved EOT and leakage current for metal-insulator-metal capacitor stacks with rutile TiO<sub>2</sub>", *Microelectronic engineering*, 88 (2011) 1517–1520.
77. K. S. Finnie, G. Tiriani, K. T. Short, D. R. G. Mitchell, D. J. Attard, J. R. Bartlett, C. J. Barbé, "Influence of Si (100) surface pretreatment on the morphology of TiO<sub>2</sub> films grown by atomic layer deposition", *Thin Solid Films* 440 (2003) 109–116.
78. J. P. Lee, Y. J. Jang, M. M. Sung, "Atomic Layer Deposition of TiO<sub>2</sub> Thin Films on Mixed Self-Assembled Monolayers Studied as a Function of Surface Free Energy", *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 873–876.
79. S. K. Kim, S. Y. Lee, M. Seo, G.-J. Choi, C. S. Hwang, "Impact of O<sub>3</sub> feeding time on TiO<sub>2</sub> films grown by atomic layer deposition for memory capacitor applications", *J. Appl. Phys.* 102 (2007).
80. D.-S. Kil, J.-M. Lee, J.-S. Roh, "Low-Temperature ALD Growth of SrTiO<sub>3</sub> Thin Films from Sr β-Diketonates and Ti Alkoxide Precursors Using Oxygen Remote Plasma as an Oxidation Source", *Chem. Vap. Deposition* 8 (2002) 195–197.
81. D. R. G. Mitchell, D. J. Attard, G. Triani, "Transmission electron microscopy studies of atomic layer deposition TiO<sub>2</sub> films grown on silicon", *Thin Solid Films* 441 (2003) 85–95.
82. H. Fujiwara, "Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications", Wiley Online Library (2007).
83. H. Mändar, Difraktsioonandmete töötlemise programm: AXES 3.1, 2008, Online Help.

84. H. Kumagai, Y. Masuda, T. Shinagawa, “Self-limiting nature in atomic-layer epitaxy of rutile thin films from  $\text{TiCl}_4$  and  $\text{H}_2\text{O}$  on sapphire (001) substrates“, *J. Cryst. Growth* 314 (2011) 146–150.
85. L. Gerward, J. S. Olsen, “Post-Rutile High-Pressure Phases in  $\text{TiO}_2$ ”, *J. Appl. Cryst* 30 (1997) 259–264.
86. B. Hudec, K. Hušekova, A. Tarre, J. H. Han, A. Rosova, W. Lee, A. Kasikov, S. J. Song, J. Aarik, C. S. Hwang, K. Fröhlich, “Electrical properties of  $\text{TiO}_2$ -based MIM capacitors deposited by  $\text{TiCl}_4$  and TTIP based atomic layer deposition process“, *Microelectron. Eng.* 88 (2011) 1514–1516.
87. H. Mändar, T. Uustare, J. Aarik, A. Tarre, A. Rosental, “Characterization of asymmetric rhombohedral twin in epitaxial  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  thin films by X-ray and electron diffraction”, *Thin Solid Film* 515 (2007) 4570–4579.

## Summary

### INFLUENCE OF GROWTH CONDITIONS AND SUBSTRATE MATERIAL ON ATOMIC LAYER DEPOSITION OF TiO<sub>2</sub>

Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is a material that has been widely studied because of its applications. Although there have been numerous studies performed on this material, a comprehensive study of the film structure and its effect on film density, roughness and growth rate at low film thicknesses has not been carried out.

In this work, Atomic Layer Deposition (ALD) has been used to deposit titanium dioxide thin films on Si(100), RuO<sub>2</sub>/Si,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(012) substrates using TiCl<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O as the precursors. The growth temperature was varied from 100 to 650°C. A series of films with thicknesses of 2–95 nm was deposited and the film structure was studied with X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. Density, roughness and growth rate of the films was studied using the X-ray fluorescence (XRF) and X-ray reflection (XRR) methods.

According to the structure analyses, amorphous to crystal (anatase) growth transition that takes place with increasing deposition temperature depended on the film thickness. In the case of thicker films (58–95 nm) deposited on silicon and r-sapphire substrates, transition took place at 150°C, i.e. at 25–50°C lower temperatures than in case of thinner (11–18 nm) analogues. For thinner films grown on c-sapphire substrate, random orientation of anatase crystallographic layers was observed at temperatures 175–275°C. This kind of growth was replaced by highly (112) oriented growth of anatase at 275–450°C. Transition from anatase to rutile growth was observed in the case of thinner (11–19 nm) films grown on RuO<sub>2</sub>, r-sapphire and silicon substrates when the substrate temperature reached 225, 250 and 425°C, respectively. TiO<sub>2</sub>-II phase was observed in 11–18 nm thick films deposited on c-sapphire substrate at 425–650°C. It is also worth noting that the thinnest films, in which crystalline phases were observed, were about 5 nm thick.

The highest density values (4,2–4,3 g/cm<sup>3</sup>) were obtained for films grown on r-sapphire substrate at 350–450°C. In case of these substrates, however, there was no significant differences in the densities of thinner (11–18 nm) and thicker (58–94 nm) films. Thicker films grown on Si substrate showed higher density values than thinner ones at all temperatures used. Density values of 3,6–3,7 g/cm<sup>3</sup> were obtained in the case of thinner films grown on all substrates in a temperature range of 100–175°C, where films grew in amorphous phase.

The strongest influence of film thickness on the surface roughness was observed at growth temperatures 200–400°C. In this range up to 10 time higher film surface roughness values were measured for thicker films (58–94 nm) than for thinner ones (11–18 nm). In the case of other growth temperatures such a significant influence of film thickness on roughness was not observed. Films were smoothest in the range of amorphous growth (100–175°C) where roughness values of 0,5–1,0 nm were measured, in the case of all substrates. Besides the rapid increase of roughness caused by crystallization at growth temperatures 150–200°C, another region of surface roughening, especially in the case of films grown on r-sapphire substrates, was observed at temperatures exceeding 425–450°C. Increase of roughness along with a decrease of density at these temperatures could be explained by Stranski-Krastanov type of growth for films on sapphire substrates. Roughness increase of films deposited on silicon substrates at temperatures above 425–450°C was probably related to formation of rutile phase.

In a temperature range of 100–150°C, the growth rate did not depend markedly on the substrates used and on the film thicknesses. Only the growth rate of films on RuO<sub>2</sub> showed slightly higher values at these temperatures. At growth temperatures of 175–400°C, the thicker films showed higher growth rates than the thinner films did. This difference is due to significantly higher surface roughness of thicker films at these temperatures. There was no significant influence of substrate material on the growth rate in the case of thinner films grown at 200–400°C. However, slightly lower growth rate values were measured for thinner films grown on r-sapphire at these temperatures. Lowest number of incubation cycles (0–20) cycles, was found for the deposition of films on r-sapphire and RuO<sub>2</sub> substrates.

The studies performed demonstrated that the Raman spectroscopy method shows higher sensitivity of detecting anatase, while XRD has an advantages in revealing the rutile phase. The results obtained by XRR and XRF were in reasonable agreement, when the surface roughness was sufficiently low.

Most significant problems occurred in characterization of TiO<sub>2</sub> thin films deposited on RuO<sub>2</sub>/Si. In this case some XRR measurements yielded unreliable results. Therefore application of different analysis methods was inevitable in this case. TiO<sub>2</sub> growth on RuO<sub>2</sub>/Si substrates needs further investigation anyway, because these type of structures are of high applicational interest. According to the results of the latest studies performed in collaboration with the researchers of the Institute of Electrical Engineering of Slovak Academy of Sciences, electrical properties of TiO<sub>2</sub> thin films grown on RuO<sub>2</sub>/Si depended on surface plasma treatment used before the TiO<sub>2</sub> growth. Therefore it is of interest to explore in more detail how this kind of pretreatment influences atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub>. The reasons of the TiO<sub>2</sub>-II phase formation on c-sapphire substrate also need further investigation.