

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Füüsika Instituut

Kristjan Kalam

Aatomkihtsadestatud ternaarsete oksiidide ellipsomeetria

Füüsika õppekava magistritöö (30 EAP)

Juhendaja: Aarne Kasikov, PhD

Tartu 2016

Aatomkihtsadestatud ternaarsete oksiidide ellipsomeetria

Käesoleva magistritöö eesmärk on uurida aatomkihtsadestamise teel valmistatud kahe metalloksiidi segust ($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ja $\text{TiO}_2\text{-HfO}_2$) koosnevate üliõhukeste dielektriliste tahkiskilede ellipsomeetrilise karakteriseerimise võimalusi. Käesolevas töös näidatakse, et ka keerulise struktuuriga kilede puhul on võimalik ellipsomeetriliste andmete modelleerimisel leida materjali dispersioonikõver ning objekti paksus. Murdumisnäitaja annab informatsiooni materjali kasvu ja struktuuri kohta – need omakorda määravad materjali elektrilised omadused, mis on olulised elektroonika seisukohast. Lisaks uuritakse murdumisnäitaja sõltuvust kile komponentide vahekorra- ning erinevatest lähteainetest valmistamise mõju TiO_2 ja Al_2O_3 segude murdumisnäitajatele.

Märksõnad: ellipsomeetria, õhukesed kiled, metalloksiidid, aatomkihtsadestamine, dielektrikud.

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

Ellipsometry of ternary oxides grown by atomic layer deposition

The purpose of this master's thesis is the ellipsometric study of dielectric solid thin films grown by atomic layer deposition which consist of two metal oxides ($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{TiO}_2\text{-HfO}_2$). This thesis shows that it is possible to determine the dispersion function and thickness of a sample by modelling ellipsometric data even in the cases of rather complicated film structures. The refraction index of a material gives information about the material's growth and structure, which define it's electrical properties that are important in electronics. This thesis also studies how the refractive index depends on the ratio of film components and what effect it has on the refractive index if different precursors to grow $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mixtures are used.

Keywords: ellipsometry, thin films, metal oxides, atomic layer deposition, dielectrics.

CERCS – P260. Condensed matter: electronic structure, electrical, magnetic and optical properties, supraconductors, magnetic resonance, relaxation, spectroscopy.

Sisukord

1	Sissejuhatus	5
2	Valdkonna ülevaade	7
2.1	Murdumisnäitaja seos dielektrilise läbitavusega	7
2.2	Uuritavate dielektrike peamine kasutusvaldkond	7
3	Aatomkihtsadestamine	9
3.1	Aatomkihtsadestamise ajalugu	10
4	Spektroskoopiline ellipsomeetria	11
4.1	Dispersioonimudelid	13
4.1.1	Lorentzi mudel	13
4.1.2	Sellmeieri ja Cauchy mudelid	15
4.1.3	Tauc-Lorentzi mudel	15
5	Tulemused	18
5.1	Ellipsomeetrias mõõdetud spektrid	18
5.2	Mõõteandmetest arvatud tulemused	19
6	Kokkuvõte	33
7	Tänuavaldused	35
	Kasutatud kirjandus	36

1 Sissejuhatus

Dielektrilised tahkisekiled on laialdaselt kasutusel kõigis elektroonikaseadmetes. Eelkõige on nad vajalikud kondensaatori plaatide vaheliseks dielektrikuks ning väljatransistori paisu ja aluse vaheliseks dielektrikuks.

John Bardeen ja Walter Brattain valmistasid esimese transistori 1947. aastal. 1958. aastal konstrueeris Texas Instrumentsi töötaja Jack Kilby integraalskeemi, sest muutus üha keerulisemaks ühendada ükshaaval pidevalt suurenevat hulka elektroonikakomponente. Alates 1960. aastatest valmistati integraalskeemides transistore ränist alusele ning dielektrikeks olid ränipõhised ühendid. [1].

Tehnoloogiate arengu võimalused ja vajadused on tinginud uute dielektrike väljatöötamise, et säilitada sama kondensaatori või paisudielektriku mahtuvus tema mõõtmeid vähendades. Põhjus, miks ränipõhised ühendid on nii kaua integraalskeemides dielektrikuna kasutusel olnud, seisneb selles, et neid on lihtne ränist alusele valmistada. Tänu aatomkihtsadestamise arengule on tänapäeval võimalik sadestada ühtlast ja kvaliteetset tahkisekile mõistliku sadestuskiirusega, sõltumata aluse geomeetriast, ka teistsugustest lähteainetest ning seetõttu uuritakse intensiivselt uusi kandidaate sobivaimateks dielektrikeks.

2007. aastal teatas ettevõtte Intel, et nad vahetavad transistorides välja ränidioksiidi hafniumipõhiste dielektrike vastu. Uute dielektrike väljatöötamine siiski jätkub ning viimasel ajal on just aatomkihtsadestamine olnud see tehnoloogia, mis on võimaldanud Moore'i seaduse jätkumise [2].

Tahkisekilesid valmistades tuleb neid ka karakteriseerida, selleks on olemas palju erinevaid meetodeid erinevate karakteristikute mõõtmiseks. Üks neist on ellipsomeetria – tegemist on optilise meetodiga, mis on kiire ega kahjusta uuritavat objekti. Selle meetodi abil on võimalik mõõta eelkõige uuritava objekti paksust ning andmete lähendamisel mõnele tuntud dispersioonimudelile on võimalik määrata uuritava materjali dispersioonikõver ehk murdumisnäitaja sõltuvus lainepikkusest.

Käesolevas töös on näidatud, kuidas materjali murdumisnäitaja on seotud materjali struktuursete omadustega, nagu elementkoostis ja tihedus. Uuritakse ka murdumisnäi-

taja sõltuvust materjali valmistamise viisist. Struktuur määrab ka materjali elektrilised omadused ning teadmine, milline on struktuuri tekkimise viis, annab protsessile kontrollitavuse ja korratavuse.

Käesoleva töö eesmärk on näidata, et ellipsomeetria abil on võimalik dispersioonikõverat ja objekti paksust määrata ka keerulisema struktuuriga materjalide jaoks, uuritud on kahest erinevast metalloksiidist koosnevaid kilesid, täpsemalt Al_2O_3 ja TiO_2 segu ning HfO_2 ja TiO_2 segu.

2 Valdonna ülevaade

2.1 Murdumisnäitaja seos dielektrilise läbitavusega

Üldteada seos on $N = \sqrt{\epsilon\mu}$, kus $N = n + i\kappa$ on kompleksne murdumisnäitaja, μ on magnetiline läbitavus, mis on mittemagnetiliste materjalide puhul väga lähedane ühele, ning $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ on kompleksne dielektriline läbitavus. Murdumisnäitaja reaalsa n iseloomustab elektromagnetlainete faasikiiruse muutust aines ning κ iseloomustab elektromagnetlainete nõrgenemist aines. κ on seotud neeldumisteguriga β seose $\beta = 2\omega\kappa/c$ kaudu, kus ω on aines neelduva elektromagnetkiirguse nurksagedus ning c on valguse kiirus vaakumis [3].

Sellest seosest saab avaldada nii n kui ka κ dielektrilise läbitavuse reaali- ja imaginaariosade kaudu järgnevalt:

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + \epsilon_1}{2}}$$
$$\kappa = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_1}{2}}.$$

Tuleb veel mainida, et optilistest ning elektrilistest mõõtmistest saadud dielektriline läbitavus leitakse väga erinevates spektripiirkondades – esimene nähtava valguse piirkonnas, sagedusega u. 400–800 THz ning teine vähem kui 1 MHz piirkonnas. Seetõttu ei saa selliseid tulemusi otseselt võrrelda, kuivõrd tulemused sõltuvad mõõtmispiirkonnast.

2.2 Uuritavate dielektrike peamine kasutusvaldkond

DRAM (*i k dynamic random access memory* – dünaamiline muutmälu) mäluelement ühe biti informatsiooni hoidmiseks koosneb ühest transistorist ning ühest kondensaatorist. DRAM patenteeriti 1967. aastal ning toodi turule 1972. aastal ettevõtte Intel poolt. Vähesed elementide hulga tõttu on see muutmälu tüüp arvutites, kaamerates, mobiiltele-

fonides jms tänapäeval eelistatuid. DRAM kondensaatorites kasutatavaid dielektrikke on erinevaid, näiteks Ta_2O_5 , Al_2O_3 , HfO_2 või ZrO_2 [4].

Aastani 2000 arendati DRAM kondensaatori omadusi tema geomeetria muutmisega või SiO_2 vahetamisega Si_3N_4 vastu. Aastast 2001 on välja vahetatud ränipõhised DRAM kondensaatori dielektrikud ning turule on nende asemel tulnud Al_2O_3 ja Ta_2O_5 [4].

Dielektriliste materjalide puhul toimub antud rakenduses optimeerimine dielektrilise läbitavuse ning lekkevoolu vahel. Kasutataval materjalil võiks olla võimalikult väike lekkevool ning suur dielektriline läbitavus. Siiski tuleb mõnevõrra arvestada ka muude parameetritega – näiteks võrreldes omavahel Al_2O_3 ja Ta_2O_5 , on esimesel küll tagasihoidlik dielektriline läbitavus, kuid ta on oluliselt vähem reaktiivne metallektroodide suhtes, kui Ta_2O_5 . Lisaks on Al_2O_3 peale kasvatust amorfne, erinevalt mõnest suure dielektrilise läbitavusega materjalist, nagu näiteks HfO_2 ja ZrO_2 . Viimati nimetatud kasvavad kristallilisena, mis põhjustab pinnakaredust ning lekkevoolu teekondi piki struktuuri [4].

Käesolevas töös on võetud uurimise alla ühendid TiO_2 , Al_2O_3 ja HfO_2 . Kuivõrd need ühendid eraldiseisvalt on põhjalikult uuritud ning tööstuslikult kasutuses, siis Kiletehnoloogia laboris proovitakse optimeerida isoleeriva kihi struktuuri selliste binaarsete oksiidide koos ühes kiles kasutamise teel. Eesmärk on moodustada kahe metalloksiidi segu ning uurida, kas sellised materjalid võiksid mingis komponendi vahekorras endas ühendada kummagi oksidi parimaid omadusi.

Käesolevas töös uuritakse kilesid ellipsomeetriselt, et saada informatsiooni materjali struktuuri kohta. Kiletehnoloogia laboris teostatakse ka elektrilisi mõõtmisi, muuhulgas mõõdetakse madalsageduslikus piirkonnas dielektrilist läbitavust. Kõikide mõõtmistulemuste seostamisel materjali struktuursete omadustega soovitakse luua mudel, mis näitaks, kuidas valmistada soovitud omadustega materjali.

3 Aatomkihtsadestamine

ALD (*i k atomic layer deposition* – aatomkihtsadestamine) on edasiarendus vanemast tehnoloogiast, mida nimetatakse CVD-ks (*i k chemical vapour deposition* – keemiline aurufaassadestamine). 1920. aastatel alguse saanud CVD puhul lastakse gaaside segul voolata üle kuumutatud aluse, gaaside segu reageerib alusega ning seeläbi kasvab alusele tahkisekile. Aluse kuumutamine on vajalik, et pinnareaktsioon kulgeks kiiremini. Ideaaljuhul ei tohiks gaaside segus olevad komponendid omavahel reageerida, vaid reaktsioonid peaks toimuma vaid alusega. Optimaalne lähteainete valik suurima kasvukiiruse ja madalaima kasvutemperatuuri mõttes on kasutada kõige reaktiivsemaid gaase. See tekitab aga gaaside omavahelisi reaktsioone gaasifaasis ning need ebasoovitavate reaktsioonide tulemused sadestuvad samuti tekkivas tahkisekiles ning osutuvad seal defektideks [5].

ALD on protsess, kus reaktoris asetseva tahke alusega reageerivad samuti (enamasti) gaasilised lähteained, kuid lähteained suunatakse alusele vaheldumisi pulssidena, et nad ei reageeriks omavahel gaasifaasis. Lähteainet suunatakse sadestuskambrisse piisavalt, et tema reaktsioon alusega oleks küllastunud – see tähendab, et alusele adsorbeerub materjali üks terviklik kiht, selle peale aga lähtematerjal enam adsorbeeruda ei saa. Iga lähteaine pulsi vahel on paus, mille jooksul suunatakse reaktorisse inertse gaasi pulss, mis eemaldab sadestuskambrist eelneva lähteaine ülejäägid. Vajalike lähteainete pulsside ja nendevaheliste pauside kombinatsioon moodustab ühe tsükli. Sadestustsükli arv valitakse vastavalt sellele, kui paks kile soovitakse sadestada [6].

ALD puhul on oluline reaktsiooni küllastumine iga lähteaine pulsi jooksul. Vastasel juhul on tegemist CVD-ga. ALD jaoks peab lähteainete pulss olema piisavalt pikk, et objekti pind saaks täielikult kaetud. Küllastustingimuse täitmisel ei sõltu kile kasv enam lähteainete aururõhust, lähteainete pulsside pikkustest ega nende ühtlusest. Lähteained peavad pinnaga reageerima kiiresti ning lähteained peavad agressiivselt reageerima ka teineteisega. Nii on võimalik saavutada küllastus ühe tsükli jooksul lühikese ajaga (alla 1 s) ning seeläbi kindlustada mõistlik sadestuskiirus [6].

3.1 Aatomkihtsadestamise ajalugu

ALD aluseks olevate adsorptsiooniprotsesside võimalikke rakendusi hakati uurima 1960. aastate lõpul Leningradi Lensoveti nimelises Tehnoloogia Instituudis akadeemik Valentin Aleskovski juhtimisel ning ülevaade tulemustest anti 1974. aastal. Muuhulgas näidati, et töödeldes pinda vaheldumisi TiCl_4 ning H_2O auruga, oli võimalik pinnale sünteesida üliõhukeksi TiO_2 kihte [7].

1970. aastate keskel patenteerisid Soome teadlased Tuomo Suntola ja Jorma Antson meetodi, mida nad nimetasid aatomkihtepitaksiaks. Erinevalt V. Aleskovski tööühma meetodist sünteesisid Soome teadlased kahest keemilisest elemendist koosnevaid ühendeid elementaarsetest lähteainetest [7].

Eestis (Tartus) rakendatakse meetodit uurimiseesmärgil alates aastast 1984. Kesksel kohal on olnud dielektrikute (Al_2O_3 , Ta_2O_5 , TiO_2 , HfO_2 ja ZrO_2) ja pooljuhtide (SnO_2 ja Cr_2O_3) kasvatusemeetodite täiustamine ja saadud kilede mitmekülgne analüüs [8].

Esimesed katsed ALD vallas teostas Aleks Aidla. Jaan Aarik liitus uuringutega 1986. aastal ning Kaupo Kukli 1990. aastal. Esimene Eesti autorite ALD alane töö avaldati rahvusvahelises väljaandes 1990. aastal [7].

4 Spektroskoopiline ellipsomeetria

Ellipsomeetria on optiline mõõtmistehnika, mis iseloomustab valguse peegeldumist (või läbivust) uuritavalt objektilt. Ellipsomeetria võtmekomponent seisneb asjaolus, et mõõdetakse valguse polarisatsiooni muutust, mis leiab aset objektilt peegeldumisel (või läbimisel). Nimetus "ellipsomeetria" tuleneb faktist, et valguse polarisatsioon on peale peegeldumist üldiselt elliptiline. Ellipsomeeter mõõdab kahte füüsikalist suurust – Ψ ja Δ – mis tähistavad vastavalt p- ja s-polariseeritud valguslainete vahelist amplituudide suhet ning faasivahet. Mõõdetud suurused Ψ ja Δ on defineeritud p- ja s-polarisatsioonide peegelduskoeffitsientide kaudu:

$$\rho \equiv \tan \Psi \exp(i\Delta) \equiv \frac{r_p}{r_s}. \quad (1)$$

Mõõtes valguse läbivust, mitte peegeldumist, on Ψ ja Δ defineeritud läbivuskoeffitsientide kaudu:

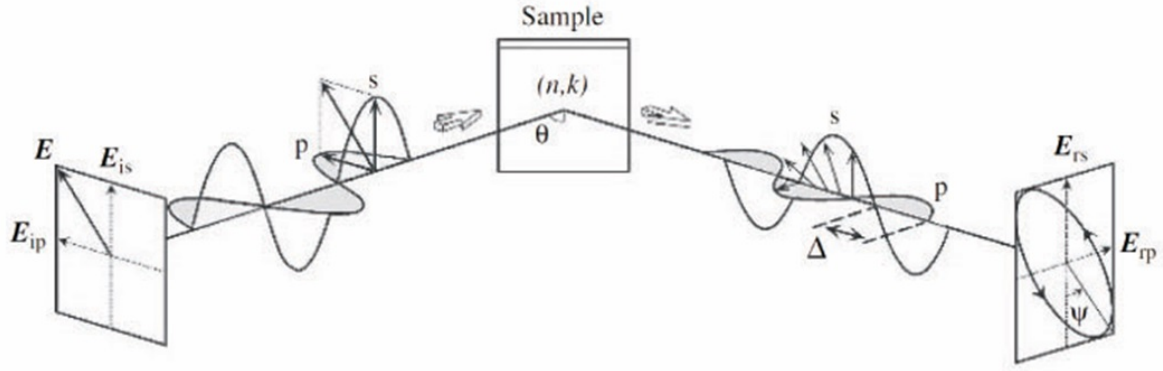
$$\rho \equiv \tan \Psi \exp(i\Delta) \equiv \frac{t_p}{t_s}.$$

Ψ ja Δ on kantud ka ellipsomeetria põhimõtteskeemile joonisel 1. Spektroskoopilises ellipsomeetrias mõõdetakse Ψ ja Δ spektreid, muutes katseobjektile pealelangeva valguse lainepikkust [9].

Käesolevas töös kasutatud katseseadmega mõõdetakse kogu spekter korraga ning mõõtmised on tehtud nähtava valguse ja ultraviolettkiirguse piirkonnas (1.3–7 eV). Modelleerimine on aga teostatud peamiselt vahemikus 1.3–4 eV, sest sellest kõrgematel energiatel muutub TiO₂ valgust neelavaks materjaliks ning läbipaistvat ja neelavat spektriosa ühte mudelisse koondada on märkimisväärselt keeruline.

Uuritavale objektile pealelangeva valguse langemisnurk valitakse selliselt, et mõõtmise tundlikkus oleks maksimaalne. Selline langemisnurk sõltub katseobjektist, kuid pooljuhtide puhul on see tüüpiliselt 70–80° [9].

Käesolevas töös kirjeldatud katsetes on valguse langemisnurk 70°.



Joonis 1: Ellipsomeetria mõõtmispõhimõte [9].

Joonisel 1 on kujutatud lineaarselt polariseeritud valguse langemist uuritavale objektile. Joonisel on p- ja s-polarisatsioonide amplituudid võrdsed ning nende faasivahe on null. Kuna p- ja s-polarisatsioonide peegelduskoeffitsiendid on erinevad, siis peale katseobjektile peegeldumist on valguse polarisatsioon muutunud. Kasutades peegelduskoeffitsientide definitsiooni (peegelduskoeffitsient on peegeldunud ja pealelangenud elektriväljade tugevuste suhe), saab kirjutada valemi 1 järgmiselt:

$$\rho \equiv \tan \Psi \exp(i\Delta) \equiv \frac{r_p}{r_s} \equiv \left(\frac{E_{rp}}{E_{ip}} \right) / \left(\frac{E_{rs}}{E_{is}} \right).$$

Lihtsa katseobjekti struktuuri korral ning eeldades poollõpmatut objekti paksust, on mõõdetavad suurused Ψ ja Δ otseselt seotud vastavalt objekti murdumisnäitajaga n ja neeldumiskoeffitsiendiga κ . Poollõpmatu objekti paksus tähendab seda, et objekti vastaskülje (valguskiire sisenemise suhtes) mõju võime arvestamata jätta – see on tagatud objektile pealelangeva valguse koondamisega väiksesse punkti, sellisel juhul on tagumiselt küljelt peegeldunud valguskiir oluliselt hajunud ega satu ka analüsaatorisse, kuhu jõuab pealmiselt pinnalt peegeldunud valguskiir [9].

Käesolevas töös kasutati Microspot mõõtmisrežiimi, kus katseobjektile pealelangev valgus koondatakse väikeseks punktiks, u. 0,8 mm läbimõõduga, sest katseobjektile võib esineda paksuse ebahühtlus üle pinna. See režiim tagab ka eelpoolnimetatud poollõpmatuse tingimuse, kuid käesolevas töös on see tagatud nimetatud režiimist sõltumata, sest siin uuritud objektid on kasvatatud ränist alusele, mis neelab talle langenud valguse ning kile tagumisest, aluse peal olevast servast, peegeldumist ei toimu.

Eeldades, et Ψ ja Δ on määratud valguse peegeldumisega õhu ja katseobjekti piirpinnal,

st katseobjektiks on ainult poollõpmatu paksusega alus, on võimalik Ψ ja Δ avaldada Fresnel'i võrrandite kaudu järgmiselt:

$$\frac{r_p}{r_s} = \left(\frac{N_1 \cos \Theta_0 - N_0 \cos \Theta_1}{N_1 \cos \Theta_0 + N_0 \cos \Theta_1} \right) / \left(\frac{N_0 \cos \Theta_0 - N_1 \cos \Theta_1}{N_0 \cos \Theta_0 + N_1 \cos \Theta_1} \right). \quad (2)$$

Valemis 2 esinevad suurused N_0 ja N_1 on vastavalt ümbritseva keskkonna ja katseobjekti komplekssed murdumisnäitajad ($N = n + i\kappa$, kus n on murdumisnäitaja ning κ on neeldumiskoeffitsient). Θ_0 on valguse langemisnurk ning Θ_1 on valguse murdumisnurk. Ühendades valemid 1 ja 2, saab kirjutada:

$$\left(\frac{N_1}{N_0} \right)^2 = \sin^2 \Theta_0 \left[1 + \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \tan^2 \Theta_0 \right].$$

Saadud on seos valguse langemisnurga Θ_0 , eksperimendis mõõdetava suuruse ρ , ümbritseva keskkonna murdumisnäitaja N_0 ning uuritava objekti murdumisnäitaja N_1 vahel. See seos kehtib aga eespool kirjeldatud juhul, kus uuritav objekt on vaid alus. Uurides alusele sadestatud kilet, see seos ei kehti ning tuleb kasutada mingit teadaolevat dispersiooni mudelit. Selliseid mudeleid on mitmeid, seega tuleb katsetada, milline neist (ning milliste parameetritega) kõige paremini sobib.

4.1 Dispersioonimudelid

Ellipsomeetria andmetöötluses on vajalik teada katseobjektis asetleidva dispersiooni funktsionaalset kuju. Kui see ei ole teada, on vaja seda funktsiooni modelleerida. Kuivõrd dispersiooni kirjeldavaid mudeleid on palju, tuleb valida sobivaim mudel, sõltuvalt katseobjekti optilistest omadustest.

4.1.1 Lorentzi mudel

Lorentzi mudel on klassikaline dispersioonimudel, kus kujutatakse elektroni olevat tuumaga seotud vedru abil. Sellele süsteemile mõjuva valguse elektrivälja indutseerib dielektrilise

polarisatsiooni vedru telje sihis. Elektron võngub vedru küljes, kuid tuuma asukoht on fikseeritud, kuna tema mass on palju suurem elektroni massist. Newtoni II seaduse abil saab antud mudeli kirja panna kujul:

$$m_e \frac{d^2x}{dt^2} = -m_e \Gamma \frac{dx}{dt} - m_e \omega_0^2 x - eE_0 \exp(i\omega t), \quad (3)$$

kus m_e ja e on vastavalt elektroni mass ja laeng [9].

Esimene liige võrrandi 3 paremal pool iseloomustab võnkumise sumbuvalt, teine liige ostillaatori omavõnkumist Hooke'i seaduse kohaselt ning viimane liige on välise elektrivälja mõju [10].

Eeldades võrrandi 3 lahendiks lainevõrrandit kujul $x(t) = a \exp(i\omega t)$ ning asendades selle lahendi ning tema esimese ja teise tuletise võrrandisse 3, saame:

$$a = -\frac{eE_0}{m_e} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\Gamma\omega}. \quad (4)$$

Tähistades elektronide arvu ruumalaühiku kohta N_e ning avaldades dielektrilise polarisatsiooni kui $P = -eN_e x(t)$, saame $P = -eN_e a \exp(i\omega t)$. Asendades saadud avaldise P kohta ning teadmise, et $E = E_0 \exp(i\omega t)$ seosesse $\epsilon = 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E}$, saame avaldada dielektrilise läbitavuse ϵ järgnevalt:

$$\epsilon = 1 + \frac{e^2 N_e}{\epsilon_0 m_e} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\Gamma\omega}. \quad (5)$$

Sellisel viisil tuletatud valem 5 ongi Lorentzi mudel aine dielektrilise läbitavuse sõltuvusest pealelangeva valguse sagedusest. Korrutades võrrandi 5 lugeja ja nimetaja suurusega $\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega$, saame:

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{e^2 N_e}{\epsilon_0 m_e} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2}, \quad (6)$$

$$\epsilon_2 = \frac{e^2 N_e}{\epsilon_0 m_e} \frac{\Gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2}, \quad (7)$$

sest $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$ [9].

Kiletehnoloogia labori ellipsomeetri andmetöötlusprogrammis WinElli on Lorentzi mudeli kuju veidi erinev – konstandid $\frac{e^2 N_e}{\epsilon_0 m_e}$ on koondatud üheks parameetriks A ning mudel on antud sageduste asemel lainepikkuste kaudu. Valemis 6 oleva liidetava "1" arvestab programm ise ning ei kuva seda mudelis, mida ta näitab. Kõike eelnevat arvesse võttes on WinElli Lorentzi mudeli kuju järgnev:

$$\epsilon_1 = \frac{A\lambda^2(\lambda^2 - \lambda_0^2)}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 + \Gamma^2 \lambda^2}, \quad (8)$$

$$\epsilon_2 = \frac{A\lambda^3\Gamma}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 + \Gamma^2\lambda^2}, \quad (9)$$

4.1.2 Sellmeieri ja Cauchy mudelid

Sellmeieri mudelis on võetud vaatluse alla piirkond Lorentzi mudelist, kus $\epsilon_2 \sim 0$. Seega sobib antud mudel kasutamiseks aine läbipaistvas piirkonnas. Sellisel juhul eeldatakse, et välise välja sumbuvus iseloomustav tegur $\Gamma \rightarrow 0$ kui $\omega \ll \omega_0$. Sellisel juhul saadakse valemite 6 ja 7 ning seosest $\omega/c = 2\pi/\lambda$ võrrand:

$$\epsilon = \epsilon_1 = n^2 = 1 + \frac{e^2 N_e}{\epsilon_0 m_e (2\pi c)^2} \frac{\lambda_0^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (10)$$

ning $\epsilon_2 = \kappa = 0$, kui $\Gamma = 0$. Sellmeieri mudelis asendatakse samuti konstandid analüütiliste parameetritega, et mudeli kuju lihtsustada:

$$\epsilon_1 = n^2 = A + \sum_j \frac{B_j \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0j}^2}.$$

Valemi 10 rittaarendusest saadakse Cauchy mudel, mis on kirja pandav kujul:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots \quad (11)$$

ja $\kappa = 0$. Seega on Cauchy mudel Sellmeieri mudeli lähendus [9].

4.1.3 Tauc-Lorentzi mudel

Tauc-Lorentzi mudelit on kasutatud nii erinevate amorfsete ainete kui ka oksiidide modelleerimiseks. Dielektrilise läbitavuse imaginaarosa ϵ_2 modelleerimiseks kasutatakse selles mudelis nii eeltoodud Lorentzi mudelit kui ka teadmist, et amorfsete materjalide puhul käitub ϵ_2 teisiti, kui Lorentzi mudelis. Amorfsete materjalide nn. Tauci keelutsoon E_g võetakse arvesse järgnevalt:

$$\epsilon_2 = \frac{AEn_0C(En - E_g)^2}{(En^2 - En_0^2)^2 + C^2En^2} \frac{1}{En}, \quad \text{kui } (En > E_g) \quad (12)$$

$$\epsilon_2 = 0, \quad \text{kui } (En \leq E_g)$$

Dielektrilise läbitavuse reaaloosa ϵ_1 on Tauc-Lorentzi mudelis antud järgneva avaldisega:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 = & \epsilon_1(\infty) + \frac{AC}{\pi\xi^4} \frac{a_{ln}}{2\alpha En_0} \ln \left(\frac{En_0^2 + E_g^2 + \alpha E_g}{En_0^2 + E_g^2 - \alpha E_g} \right) \\ & - \frac{A}{\pi\xi^4} \frac{a_{tan}}{En_0} \left[\pi - \arctan \left(\frac{2E_g + \alpha}{C} \right) + \arctan \left(\frac{-2E_g + \alpha}{C} \right) \right] \\ & + 2 \frac{AEn_0}{\pi\xi^4 \alpha} E_g (En^2 - \gamma^2) \left[\pi + 2 \arctan \left(2 \frac{\gamma^2 - E_g^2}{\alpha C} \right) \right] \\ & - \frac{AEn_0 C}{\pi\xi^4} \frac{En^2 + E_g^2}{En} \ln \left(\frac{|En - E_g|}{En + E_g} \right) + \frac{2AEn_0 C}{\pi\xi^4} E_g \ln \left[\frac{|En - E_g| (En + E_g)}{\sqrt{(En_0^2 - E_g^2)^2 + E_g^2 C^2}} \right], \end{aligned} \quad (13)$$

kus

$$\begin{aligned} a_{ln} &= (E_g^2 - En_0^2)En^2 + E_g^2 C^2 - En_0^2(En_0^2 + 3E_g^2) \\ a_{tan} &= (En^2 - En_0^2)(En_0^2 + E_g^2) + E_g^2 C^2 \\ \xi^4 &= (En^2 - \gamma^2)^2 + \alpha^2 C^2 / 4 \\ \alpha &= \sqrt{4En_0^2 - C^2} \\ \gamma &= \sqrt{En_0^2 - C^2 / 2} \end{aligned}$$

Tulemus 13 on saadud, kasutades Kramers-Kronigi seoseid ϵ_1 ja ϵ_2 vahel. Kramers-Kronigi seos on tuntud mõiste kompleksmuutuja funktsioonide teooriast, mis seob omavahel komplekstasandi ülemises pooles määratud analüütilise funktsiooni reaali- ja imaginaarosad. Pidades meeles, et ϵ_1 ja ϵ_2 on vastavalt ϵ reaali- ja imaginaarosa, saame kirjutada Kramers-Kronigi seosed järgnevalt:

$$\begin{aligned} \epsilon_1(\omega) &= 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \\ \epsilon_2(\omega) &= -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\epsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \end{aligned}$$

kus

$$P \int_0^\infty d\omega' \equiv \lim_{\delta \rightarrow 0} \left(\int_0^{\omega-\delta} d\omega' + \int_{\omega+\delta}^\infty d\omega' \right).$$

Kuigi mudeli võrrand ϵ_1 jaoks on üsna keeruline, saab dielektrilist funktsiooni täielikult väljendada vaid viie parameetri $[\epsilon_1(\infty), A, C, En_0, E_g]$ abil [9].

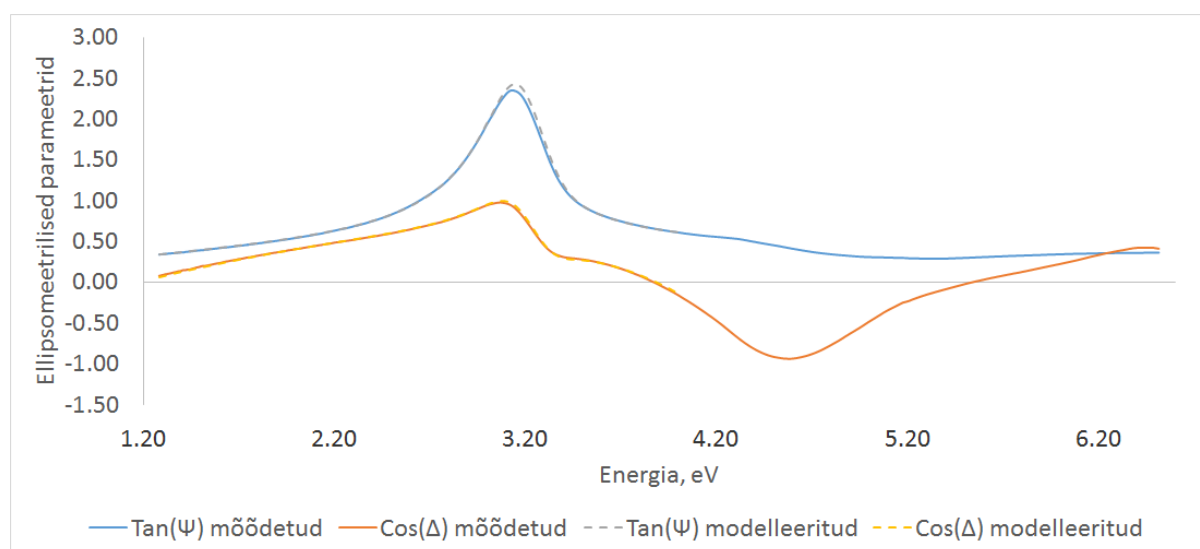
Dielektrilise läbitavuse funktsionaalset kuju kirjeldavaid mudeleid on lisaks eeltoodutele veel mitmeid. Tuntumatest võib välja tuua Drude mudeli, harmoonilise ostsillaatori

lähenduse, Cody-Lorentzi ja Forouhi-Bloomeri mudeli. Neid mudeleid antud töös ei kirjeldata, kuna käesoleva töö tulemused on saadud Cauchy ja Lorentzi mudeli kombinatsiooni ning Tauc-Lorentzi mudeli kasutamise teel.

5 Tulemused

5.1 Ellipsomeetrias mõõdetud spektrid

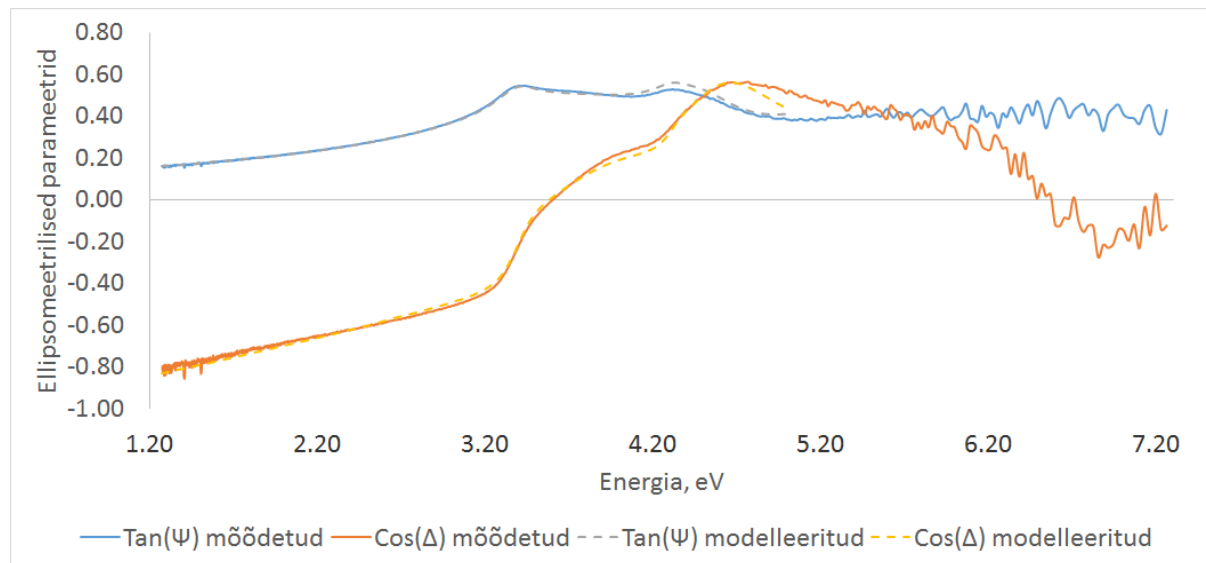
Esmalt tuuakse välja kaks näitespektrit, et demonstreerida, millised on ellipsomeetriga saadud otsesed mõõtmistulemused. Joonisel 2 on toodud ühe $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ segu mõõdetud ellipsomeetrilised parameetrid $\tan(\Psi)$ ja $\cos(\Delta)$. Lisatud on ka kõverad, mis on saadud nende mõõdetud suuruste lähendamisel Tauc-Lorentzi mudelile.



Joonis 2: Ellipsomeetria parameetrite mõõdetud ja modelleeritud graafikud. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ segu.

Mõõteandmete lähendamisel teatud parameetritega Tauc-Lorentzi mudelile spektriosas 1,3–4 eV saadi joonisel 2 oleva spektri puhul korrelatsioonikordajaks on $R^2 = 0,9994$, mida võib lugeda väga heaks kokkulangevuseks. Töös kasutatava tarkvara kasutusjuhendis on märgitud, et tulemust võib usaldada, kui $R^2 > 0,97$. Antud töös on kõigi saadud tulemuste puhul lähendused mudelile $R^2 > 0,99$. Peale sobiva lähenduse leidmist võetakse kasutusele mudel ja tema parameetrid, millega lähendus saadi ning arvutatakse samast mudelist vajalikud suurused, milleks käesolevas töös on objekti paksus ning murdumisnäitaja väärtused objektile pealelangeva valguse lainepikkustel, mis vahemikus modelleerimine toimus.

Joonisel 3 on toodud ühe $\text{HfO}_2\text{-TiO}_2$ segu mõõdetud ja Tauc-Lorentzi mudelile lähendatud $\tan(\Psi)$ ja $\cos(\Delta)$ väärtused.



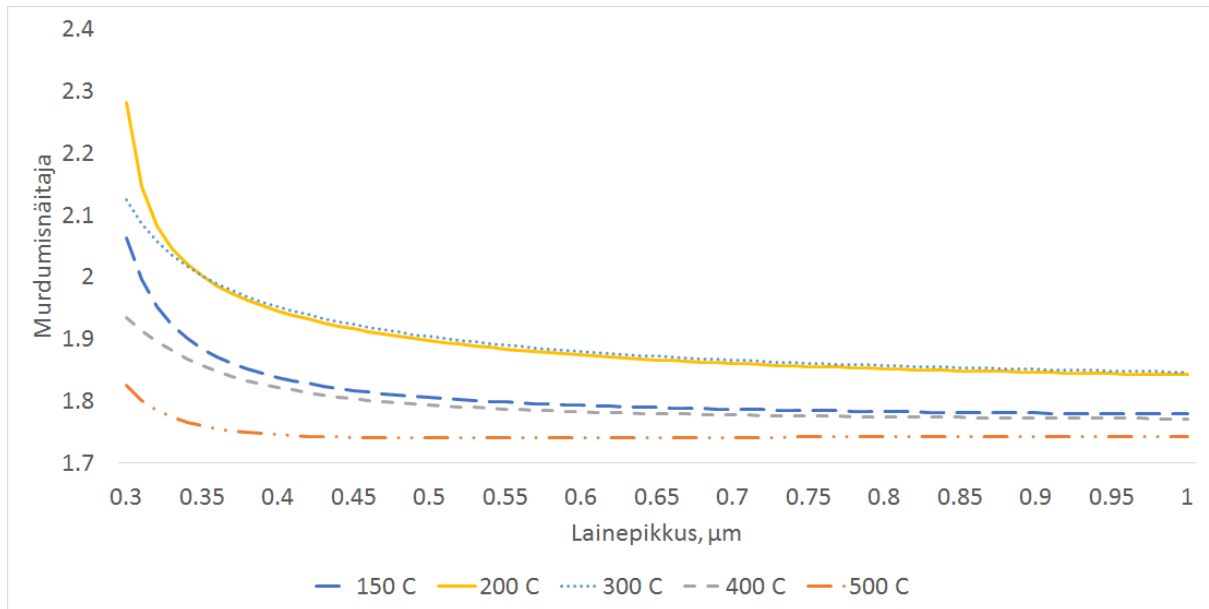
Joonis 3: Ellipsomeetriliste parameetrite mõõdetud ja modelleeritud graafikud. $\text{HfO}_2\text{-TiO}_2$ segu.

Joonisel 3 toodud spektrid on Tauc-Lorentzi mudelile lähendatud laiemas spektripiirkonnas, kui joonisel 2 toodud spektrite puhul – vahemik on 1,3–5 eV. $\text{HfO}_2\text{-TiO}_2$ segude mõõtmistulemuste lähendamise andis mudeliga kooskõlalisi tulemusi laiemas vahemikus, sest $\text{HfO}_2\text{-TiO}_2$ segu hakkab pealelangevat valgust neelama kõrgemal valguse energial, kui sama TiO_2 kontsentratsiooniga $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ segu. Joonisel 3 toodud spektrite lähendused olid korrelatsioonikordaja väärtusega $R^2 = 0,9964$.

5.2 Mõõteandmetest arvutatud tulemused

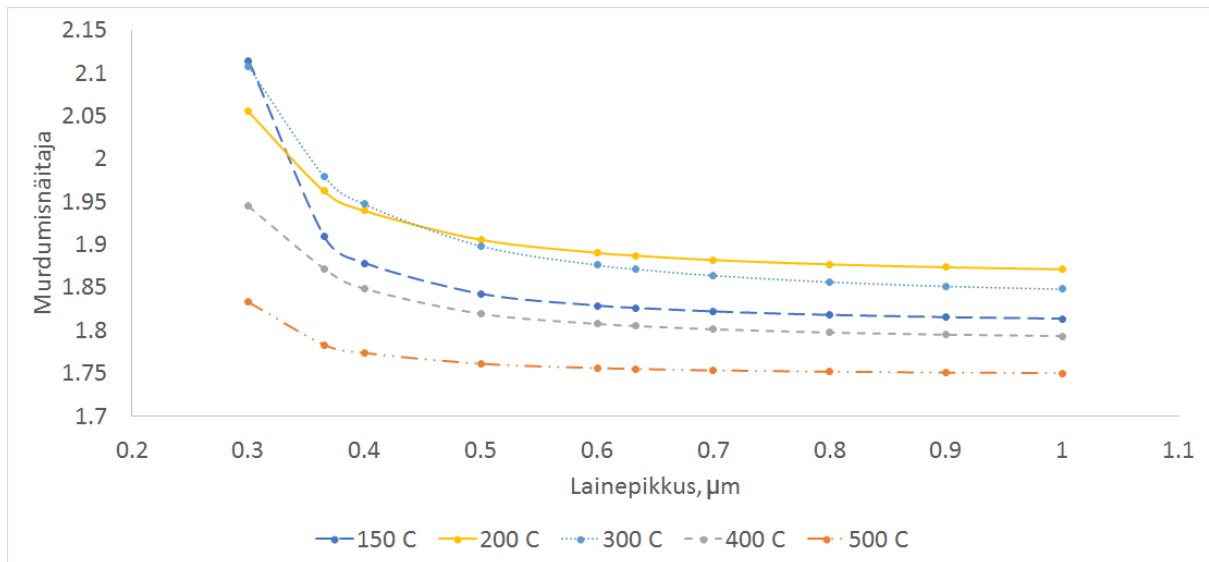
Esmalt uuriti kilesid, mis olid kasvatatud erinevatel temperatuuridel, kuid samade lähteainete tsüklite parameetritega. Üks sadestustsükkel moodustus järgmiselt: kõigepealt suunati sadestuskambrisse 1 s pikkune TiCl_4 pulss, seejärel oli 2 s paus kambri lämmastikuga läbipuhumiseks, 3 s pikkune AlCl_3 pulss, 2 s paus, 2 s pikkune H_2O pulss ning lõpuks 5 s paus. Saadud kiled, mille koostises oli nii TiO_2 kui ka Al_2O_3 , mõõdeti spek-

trooskoopilise ellipsomeetriga ning nende dispersiooni modelleerimiseks kasutati Cauchy mudelit kombineerituna Lorentzi mudeliga (valemid 8, 9 ja 11). Sellist mudelit kasutades saadi uuritavate objektide dispersioonikõverad, mis on toodud joonisel 4.



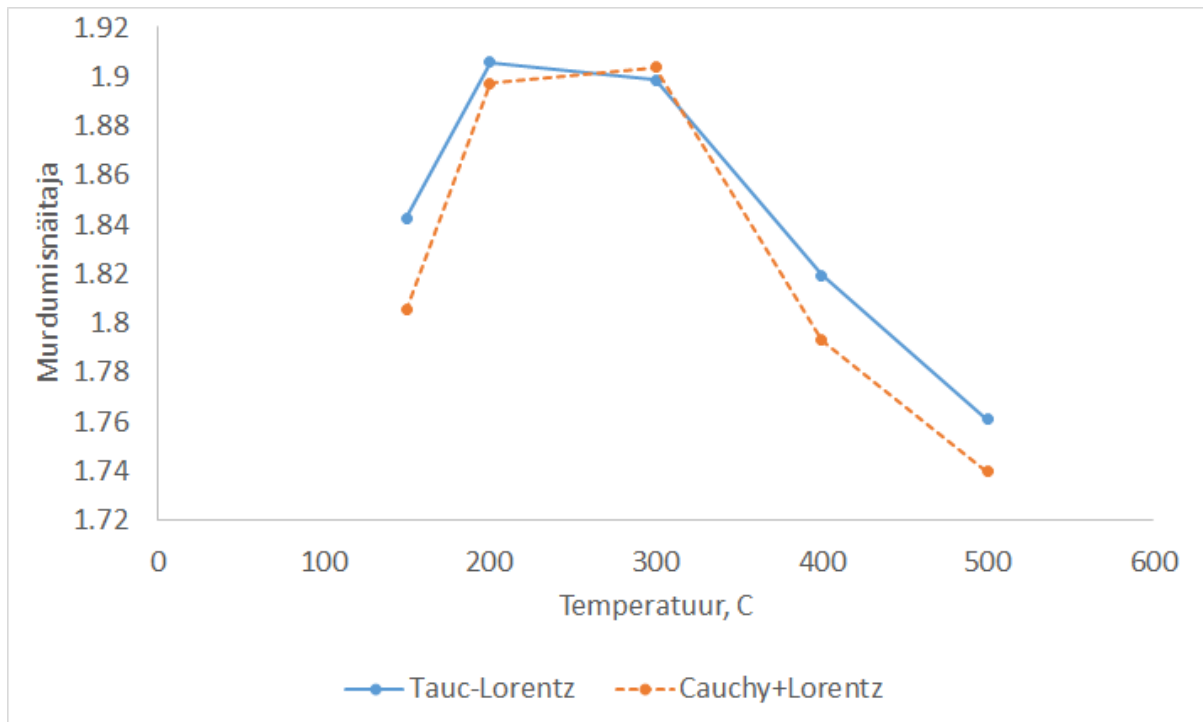
Joonis 4: Cauchy ja Lorentzi mudelite kombinatsiooni kasutades saadud dispersioonikõverate parv erinevate kasvatustemperatuuride jaoks.

Samade objektide mõõtmistulemuste andmeid Tauc-Lorentzi mudeliga töödeldes saadi dispersioonikõverad, mis on toodud joonisel 5.



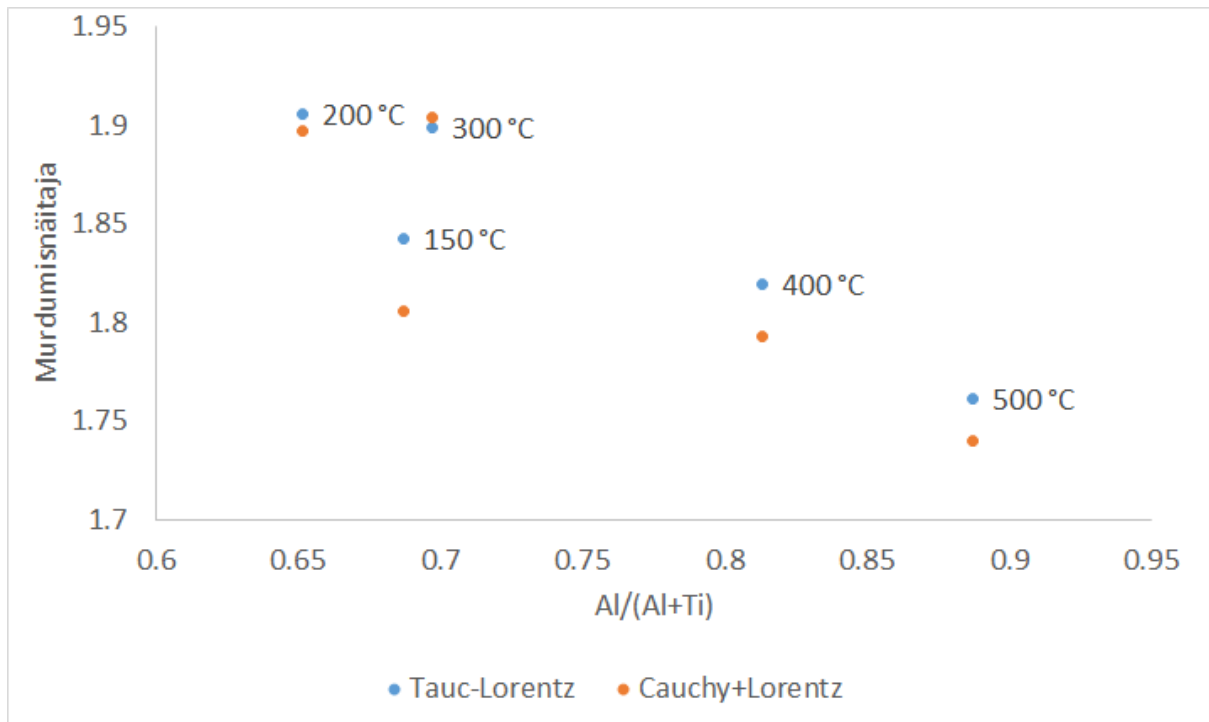
Joonis 5: Tauc-Lorentzi mudelit kasutades saadud dispersioonikõverate parv erinevate kasvatustemperatuuride jaoks.

Cauchy ja Lorentzi mudelite kombinatsiooni ning Tauc-Lorentzi mudeliga saadud tulemuste võrdlemiseks ja paremaks demonstreerimiseks, kuidas kilede murdumisnäitaja sõltub kilede kasvatamise temperatuurist, võeti joonistelt 4 ja 5 igalt kõveralt andmepunktid 500 nm väärtusel ning koostati graafik murdumisnäitaja kasvatustemperatuurist sõltuvusest, mis on toodud joonisel 6.



Joonis 6: Cauchy ja Lorentzi mudelite kombinatsiooni ning Tauc-Lorentzi mudeli võrdlus 500 nm juures.

Eelnevat kolme graafikut analüüsid on näha, et juhul, kui mõlemad mudelid annavad tulemust, mis on heas kooskõlas eksperimendist saadud andmetega, siis langevad erinevate mudelite tulemused ka üsna hästi kokku. Füüsilisest aspektist näeme, et suurim murdumisnäitaja saavutatakse kilede kasvatustemperatuuril 200–300 °C. Selgitamaks, miks murdumisnäitaja just sellises kasvatustemperatuuride vahemikus suurim on, uuriti XRF (*i k X-ray fluorescence* – röntgenfluorestsents) meetodi abil kilede koostist. Joonisele 7 on kantud murdumisnäitaja sõltuvus Al ja Ti vahekorra kile koostises.



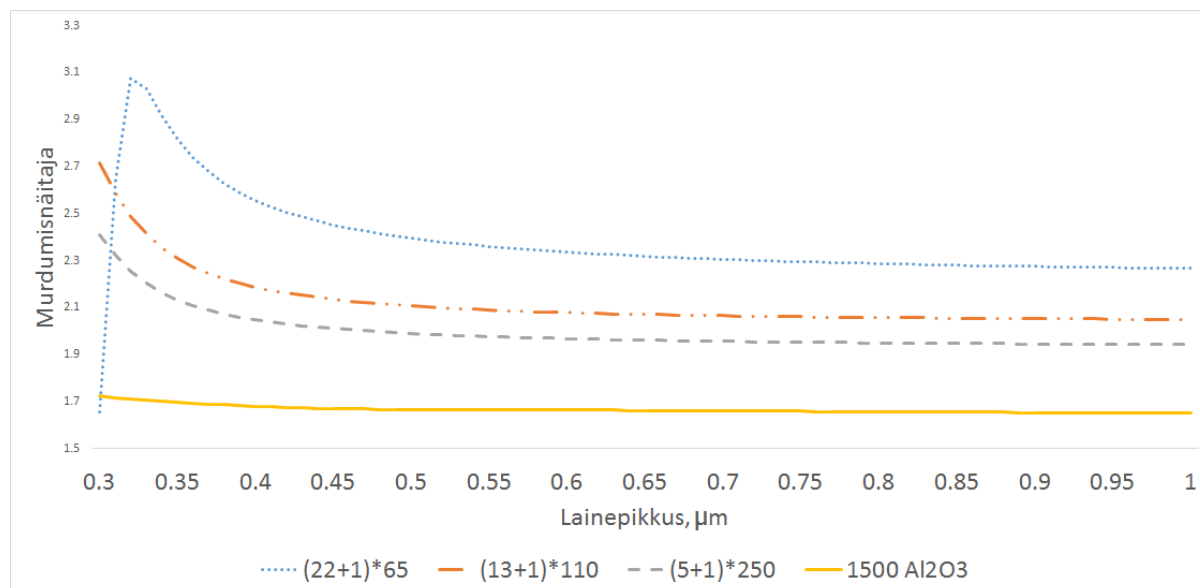
Joonis 7: Kahte erineva mudeli kaudu leitud murdumisnäitaja sõltuvus Al ja Ti vahekorra 500 nm juures.

Jooniselt 7 on näha, et kasvatustemperatuuride vahemikus 200–500 °C seletub murdumisnäitaja vähenemine kasvatustemperatuuri kasvades selgelt Al sisalduse suurenemisega kiles. See tulemus on kooskõlas teiste uurijate tulemustega. Abaffy jt leidsid erinevate Al_2O_3 ja TiO_2 vahekorradega kilesid uurides, et murdumisnäitajate väärtused jäävad vahemikku $n = 1,6 - 2,4$ lainepikkuse $\lambda = 550$ nm korral. $n = 1,6$ puhta Al_2O_3 jaoks ning $n = 2,4$ puhta TiO_2 jaoks [11].

Kasvatustemperatuuri 150 °C korral ei seletu murdumisnäitaja väärtus ainult Al ja Ti vahekorraga. Kilede tihedusi uurides selgus, et temperatuuril 150 °C kasvatatud kile on 14% väiksema tihedusega kõigi ülejäänud kilede keskmisest tihedusest, mis viitab madalamal kasvutemperatuuril suurema poorsuse tekkele materjalis ning murdumisnäitaja langus on tingitud hõredamast materjalist.

Järgmiseks uuriti kasvatustsüklite varieerimise mõju kile omadustele. Selleks kasvatati kõik kiled samal temperatuuril, milleks oli 350 °C, aga varieeriti kasvatustsükleid. Tulemused on joonisel 8. Joonise legendil olev avaldis $(22 + 1) \cdot 65$ kirjeldab TiO_2 ja Al_2O_3 vahekorda kiles. Arvuliselt tähendab see, et kõigepealt sadestatakse 22 tsüklit TiO_2

(lähteainetest TiCl_4 ja H_2O), seejärel 1 tsükkel Al_2O_3 (lähteainetest AlCl_3 ja O_3). Seda tehakse 65 korda. Seega kasvatust kirjeldavas avaldises esimese arvu vähenemine näitab TiO_2 kontsentratsiooni langust ja ühtlasi Al_2O_3 kontsentratsiooni kasvu kile koostises. Viimane legendi kirje tähendab, et teostati 1500 tsüklit Al_2O_3 kasvatust, st kiles puudub TiO_2 .



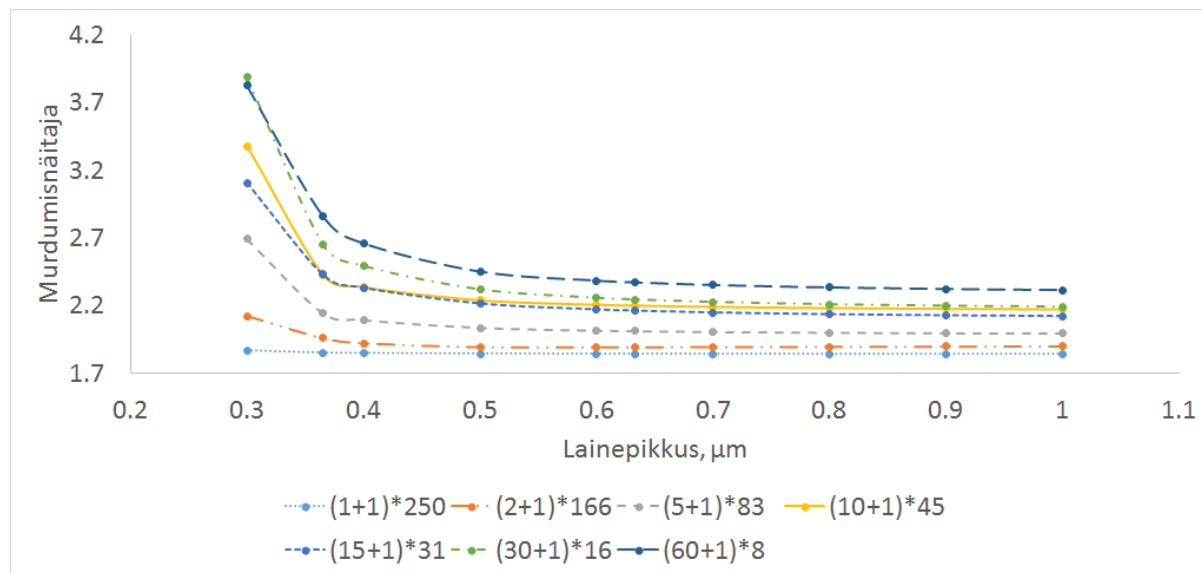
Joonis 8: Cauchy ja Lorentzi mudelite kombinatsiooni kasutades saadud dispersioonikõverate parv erinevate kasvatustsüklite vahekordade jaoks. Lähteaineteks TiCl_4 , H_2O , AlCl_3 , O_3 .

Jooniselt 8 on näha, et puhas Al_2O_3 on madalaima murdumisnäitajaga ning TiO_2 osakaalu kasvades suureneb ka murdumisnäitaja.

Graafiku suurema energiaga servas on näha suurima TiO_2 sisaldusega kile dispersioonikõvera järsku langust. See on tingitud TiO_2 neeldumisservast, mis on seda madalama energia juures, mida suurem on materjali TiO_2 sisaldus.

Y. Park ja K. Kim on leidnud, et TiO_2 neeldumine algab juba u. 3,5 eV juures, millele vastab u. 350 nm [12].

Järgmiste, samuti temperatuuril 350 °C valmistatud, objektide andmeanalüüs Tauc-Lorentzi mudeliga andis tulemused, mis on joonisel 9. Siin ja edaspidi on jäädud ainult Tauc-Lorentzi mudeli juurde, sest katsete käigus selgus, et see annab eksperimendiga parema kooskõlaga tulemusi, eriti keerulisema struktuuriga objektide puhul, ning sobib rohkemate katseobjektide modelleerimiseks.

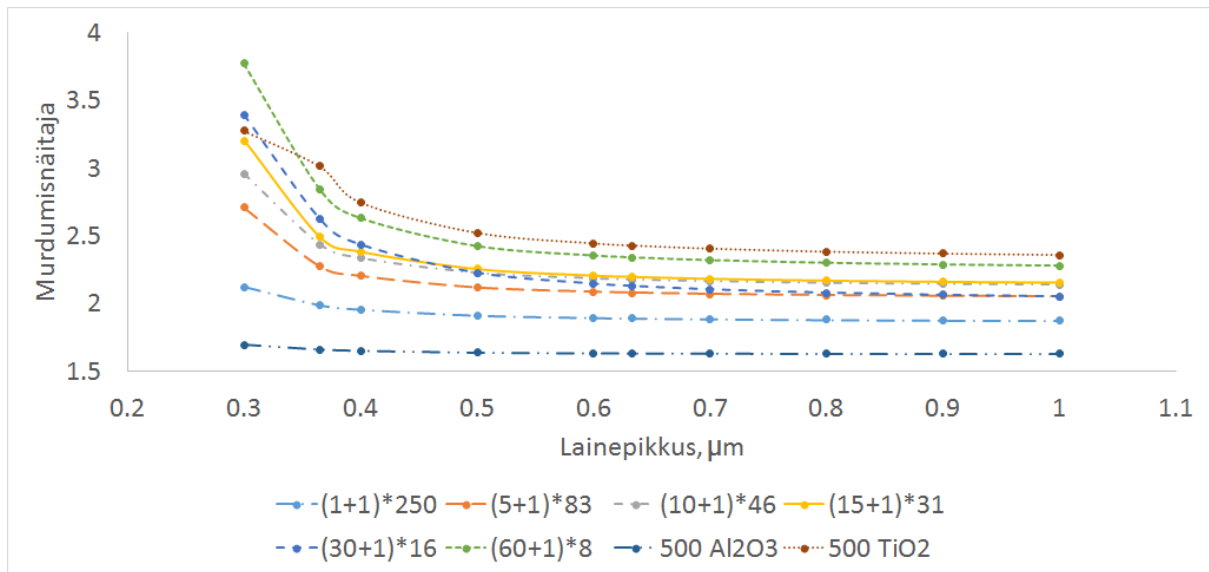


Joonis 9: Tauc-Lorentzi mudelit kasutades saadud dispersioonikõverate parv erinevate kasvatustsüklite vahekordade jaoks. Lähteaineteks TiCl_4 , H_2O , AlCl_3 , H_2O .

Joonistel 9–11 toodud dispersioonikõverate legendid on sama tähendusega, nagu joonisel 8: sulgudes olev avaldis näitab, mitu tsükli TiO_2 sadestatakse ühe tsükli Al_2O_3 kohta. Erinevus eelnevatest objektidest seisneb ühes lähteaines – joonisel 9 kujutatud dispersioonikõveratele vastavates kiledes on TiO_2 saadud lähteainetest TiCl_4 ja H_2O , Al_2O_3 on saadud lähteainetest AlCl_3 ja H_2O . Jooniselt 9 on samuti näha, et suurem TiO_2 kontsentratsioon annab materjalile kõrgema murdumisnäitaja, sest puhta TiO_2 murdumisnäitaja on kõrgem, kui puhta Al_2O_3 murdumisnäitaja.

Järgmised objektid kasvatati samuti temperatuuril 350 °C, kuid alumiiniumi lähteaineks oli eelneva AlCl_3 asemel TMA ehk trimetüülalumiinium $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$. Tulemused on joonisel 10.

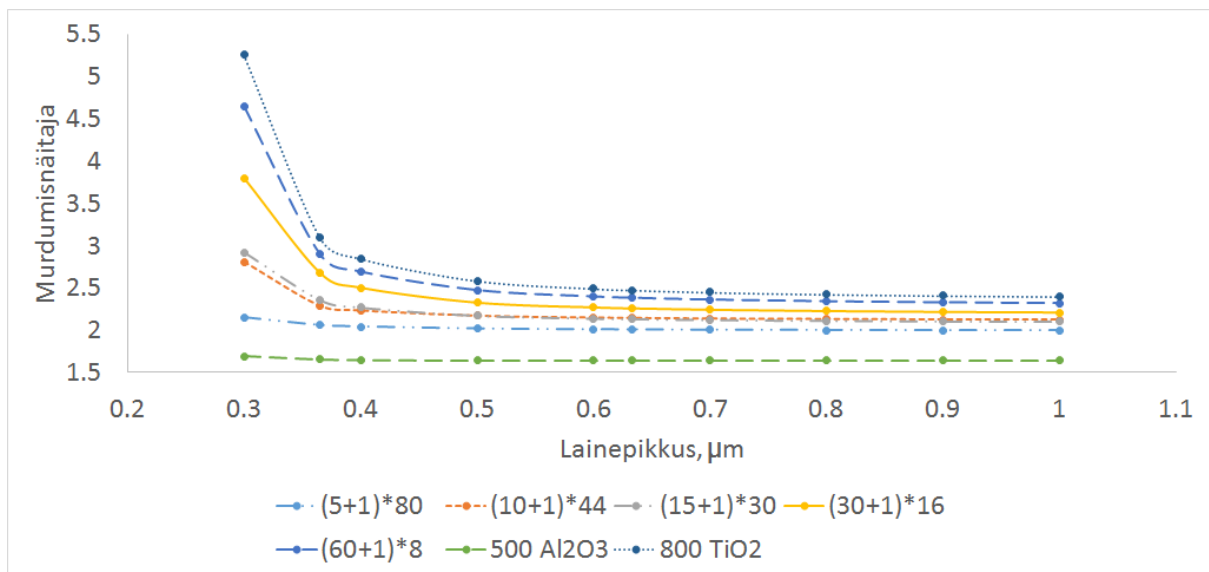
Joonisele 10 on võrdluseks kantud ka puhaste TiO_2 ja Al_2O_3 dispersioonikõverad, mis on vastavalt kõige ülemine ja alumine joon.



Joonis 10: Dispersioonikõverate parv erinevate kasvatustsüklite vahetunde jaoks. Lähteaineteks TiCl_4 , H_2O , TMA, H_2O .

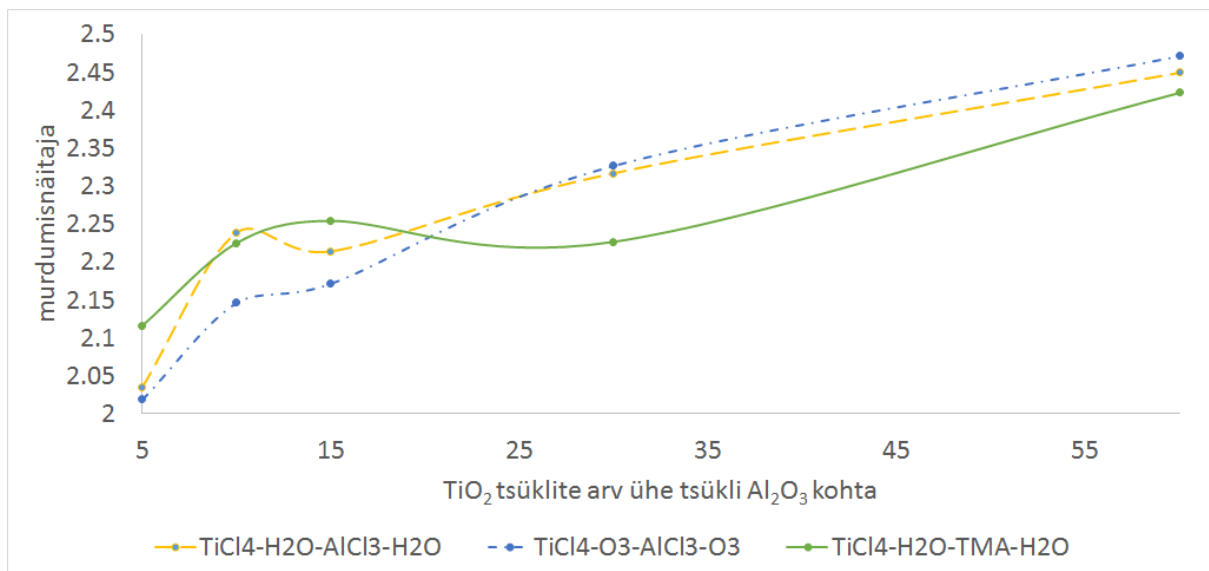
Sarnaselt eelmiste graafikutega on näha murduisnäitaja suurenemist TiO_2 kontsentratsiooni kasvuga. Puhta TiO_2 dispersioonikõvera anomaalne käitumine graafiku suurema energiaga servas on seletatav TiO_2 neeldumisservaga, kus kasutatud mudel enam kooskõlalisi tulemusi ei anna.

Järgmiste objektide puhul olid lähteaineteks TiCl_4 , AlCl_3 ning O_3 , st H_2O asemel oli oksüdeerijaks O_3 . Kasvatustemperatuur endiselt $350\text{ }^\circ\text{C}$. Tulemused on joonisel 11.



Joonis 11: Dispersioonikõverate parv erinevate kasvatustsüklite vahelkordade jaoks. Lähteaineteks TiCl_4 , O_3 , AlCl_3 , O_3 .

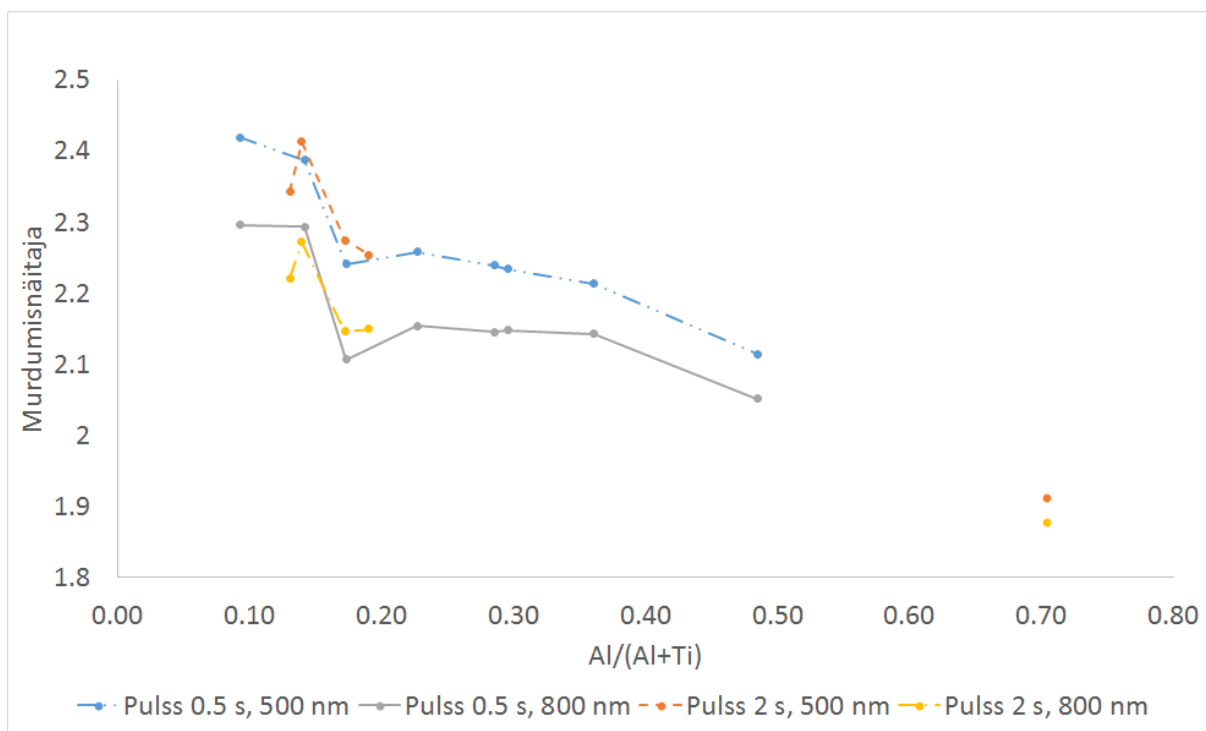
Joonised 9–11 näitavad, et murdumisnäitaja väärtus sõltub peamiselt TiO_2 ja Al_2O_3 vahelkorrast. Samade TiO_2 ja Al_2O_3 tsüklite arvude korral kilede sadestamisel erinevate lähteainete kasutamise analüüsimiseks on võetud joonistelt 9–11 kõik punktid pealangeva valguse lainepikkuse 500 nm juurest ja kantud Joonisele 12.



Joonis 12: Murdumisnäitaja sõltuvus TiO_2 ja Al_2O_3 tsüklite suhtest erinevate lähteainete korral 500 nm juures.

Jooniselt 12 on näha murdumisnäitaja suurenemist titaani sisalduse suurenemisega, kuid graafikud ei ole lineaarsed ning nad lõikuvad. See on kooskõlas tulemusega, mille on avaldanud Arroval jt, kus leiti, et samas kohas, kus käesolevas töös lõikuvad murdumisnäitajate graafikud joonisel 12, lõikuvad ka $Al/(Al+Ti)$ suhte graafikud [13]. Seega seletub murdumisnäitaja muutus Al ja Ti vahekorra muutusega.

Kuivõrd on kõik tulemused viidanud, et murdumisnäitaja sõltub peamiselt Ti ja Al vahekorrast, koostati vastavad graafikud, millel on murdumisnäitaja sõltuvus Al ja Ti omavahelisest vahekorrast kiles, mis on joonisel 13. Al ja Ti vahekorra leidmiseks on kasutatud XRF meetodit. Sellel graafikul on toodud eraldi jooned olukordade kohta, kus osadel sadestustel oli $TiCl_4$ pulsi pikkus tsüklis 0,5 s ning teistel juhtudel 2 s. Lisaks on toodud jooned samadest objektidest nii 500 nm kui ka 800 nm pealelangeva valguse lainepikkuse juures.



Joonis 13: Murdumisnäitaja sõltuvus Al ja Ti vahekorrast 500 nm ja 800 nm juures. Lähteaineteks $TiCl_4$, H_2O , TMA, H_2O .

Jooniselt 13 on näha, et 500 nm ja 800 nm vastavad jooned on sama kujuga, kuid esimene on kõrgemal ja viimane madalamal, mis vastab normaalsele dispersioonile, mida oli näha ka joonistel 9–11. 2 s pikkusele $TiCl_4$ pulsile vastavatel joontel on kahe parempoolse

katsepunkti vahelt eemaldatud joon, et ei jääks muljet, justkui oleks antud graafikutel kõnealuses piirkonnas niivõrd lineaarne seos.

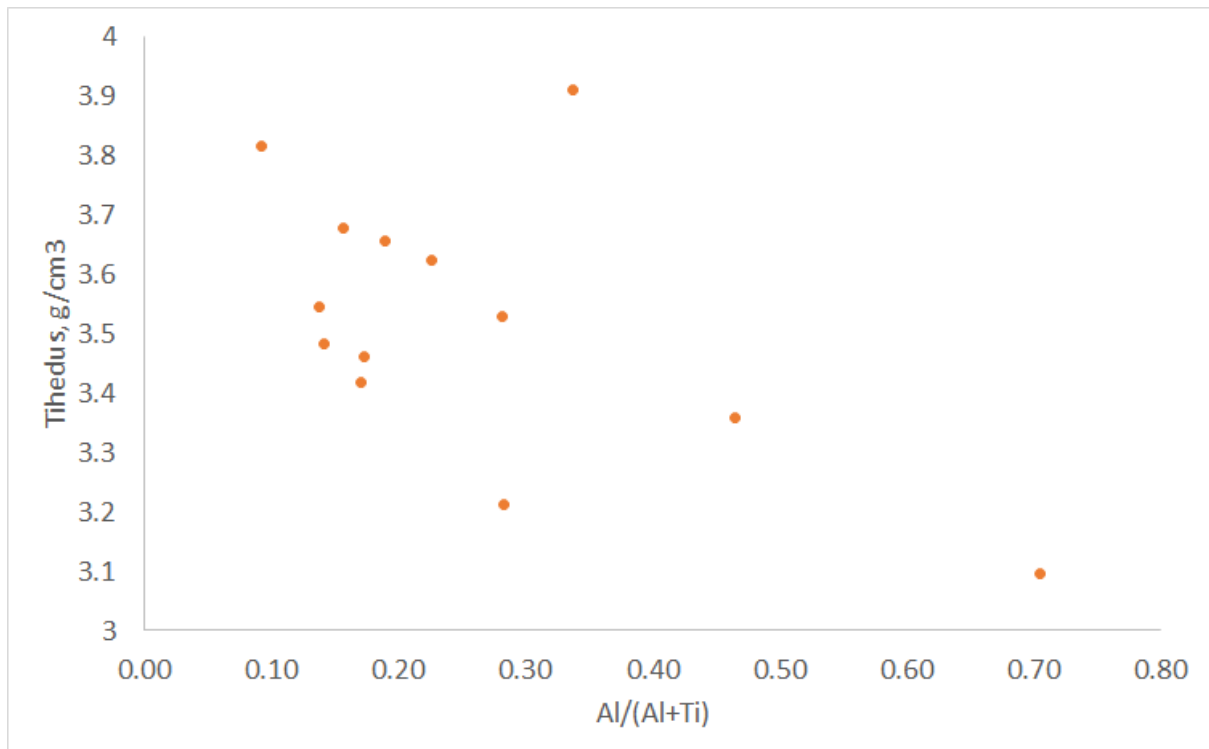
Lisaks on näha, et umbes 15–20% Al sisalduse piirkonnas on graafikul anomaalia. Seda üritati kõrvaldada eeldades, et ränikristallist aluse ja TiO_2 ning Al_2O_3 segu vahele on tekkinud SiO_2 kiht. Ränioksiidiga mudelit kasutades kõrvaldati anomaalia dispersioonikõveral, kuid ellipsomeetriast saadud objektide paksuste kaudu arvutatud kilede tihedused läksid ebarealistlikult suureks. Ligi pooled katsepunktid said selle mudeli kohaselt tihedushinnanguks üle $4,2 \text{ g/cm}^3$, mis on suurem rutiili (kõrgeima murdumisnäitajaga TiO_2 mineraal) tihedusest, seega selline mudel siiski ennast ei õigustanud.

Alekhin jt leidsid TiO_2 ja Al_2O_3 segusid sadestades ning neid AFM (*i k atomic force microscopy* – aatomjõumikroskoopia) meetodil analüüsides, et u. 15 % ning u. 70 % Al sisalduse juures täheldati objektide kristallilist morfoloogiat. Teiste Al ja Ti suhete korral nad seda ei täheldanud [14].

70 % Al sisalduse jaoks ei ole võrdlemiseks käesolevas töös piisavalt katseandmeid, kuid 15 % Al sisalduse puhul võib väita, et murdumisnäitaja langus nimetatud piirkonnas on tingitud kristallisatsiooni algusetapist, kus väheneb materjali tihedus ning murdumisnäitaja langus on sellest tingitud.

Aarik jt on näidanud TiO_2 näitel, et kile kristalliseerumise alguses täheldatakse ka kile tiheduse langust ja poorsuse kasvu. Materjali kristalliseerumise algfaasis tekivad kristallikasvu tsentrid, mis hakkavad eelistatult mingites suundades kasvama ja võivad sellega takistada materjali ligipääsu veel täis kasvamata piirkondadesse ning seetõttu väheneb materjali tihedus [15].

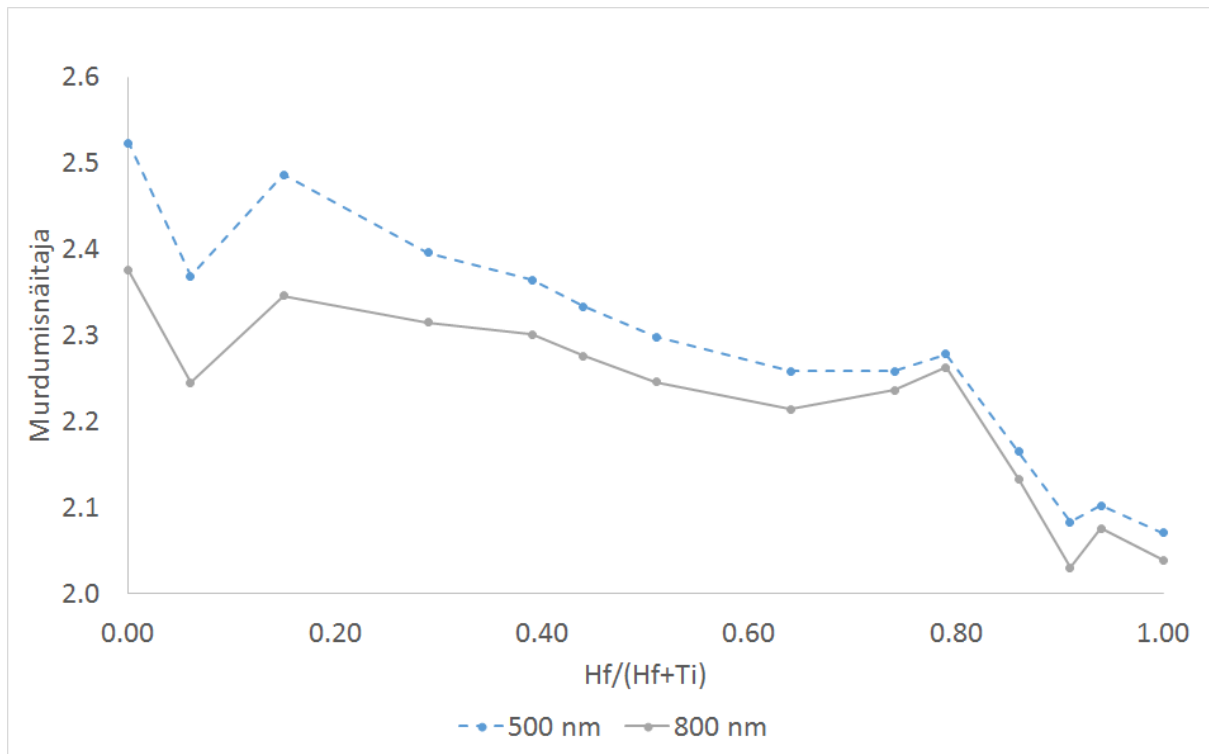
Lisaks dispersioonikõverale on võimalik ellipsomeetria abil määrata ka uuritava objekti paksus. XRF meetodi abil on võimalik leida nii TiO_2 kui ka Al_2O_3 masspaksused ehk massid pindalaühiku kohta. Võttes arvesse kõigi elementide molaarmasse, saab masspaksuste ja objektide paksuste abil leida objektide tihedused. Tiheduste sõltuvus Al ja Ti omavahelisest vahekorras kiles on näidatud joonisel 14.



Joonis 14: Kilede tiheduste sõltuvus Al ja Ti vahekorra-st.

Ellipsomeetriast saadud paksuste põhjal näeme tiheduste joonisel mõnda üldisest trendist lahknevat punkti, kuid üldiselt on siiski näha, et tihedus väheneb Al_2O_3 osakaalu kasvades, mis langeb samuti kokku Arrovali jt saadud tulemustega [13].

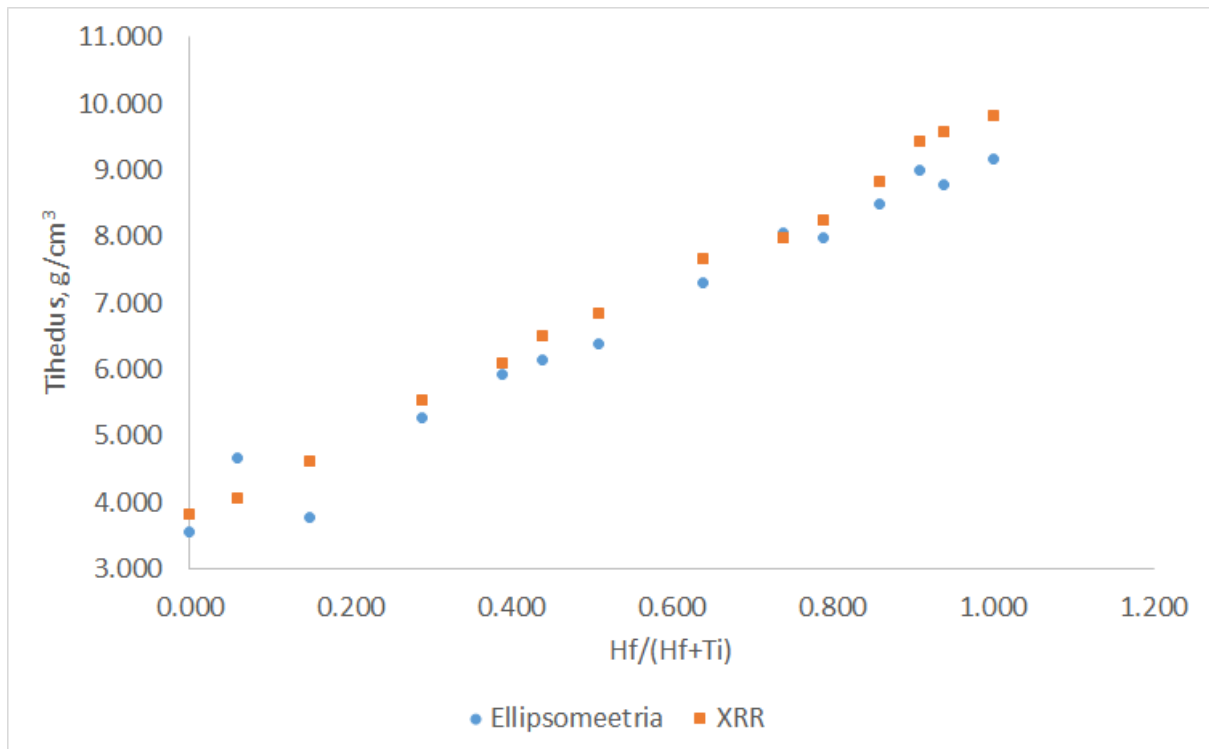
Järgnevalt valmistati kiled TiO_2 ja HfO_2 segust erinevates Ti ja Hf vahekordades. Selleks kasutati lähteainetena TiCl_4 , HfCl_4 ja H_2O . Kasvatus toimus temperatuuril $350\text{ }^\circ\text{C}$. Joonisel 15 on näidatud murdumisnäitaja sõltuvus Hf ja Ti omavahelisest vahekorra-st kahe erineva lainepikkuse, 500 nm ja 800 nm, juures.



Joonis 15: Murdumisnäitaja sõltuvus Hf ja Ti vahekorrast 500 nm ja 800 nm juures.

Jooniselt 15 on näha, et tegemist on normaalse dispersiooniga ning murdumisnäitaja üldiselt väheneb HfO_2 kontsentratsiooni kasvuga. Joonisel on ka kaks erandlikku piirkonda, u. 10% ja u. 80% HfO_2 sisalduse juures. Nende anomaaliate põhjused on käesoleva töö raames teadmata ning vajavad edasist uurimist.

Objektide, mille kohta on joonis 15, ellipsomeetriast modelleeritud paksuste järgi arvutatud tihedused on kantud joonisele 16. Lisaks on samale joonisele kantud XRR (*i k X-ray reflectivity* – röntgenpeegeldus) meetodiga leitud samade objektide tihedused.



Joonis 16: Kilede tiheduste sõltuvus Hf ja Ti vahekorrast.

Joonisel 16 kujutatud tiheduse graafik on väga heas kooskõlas XRR andmetest arvutatud tihedustega ning ka teiste autorite saadud tulemustega. Popovici jt said sarnase graafiku, kasutades samuti XRR-i [16].

6 Kokkuvõte

Dielektriliste materjalide omaduste parandamine elektroonikas rakendamise seisukohalt on toimunud pidevalt nende kasutuselevõtmisest alates. Aatomkihtsadestamise väljatöötamine on võimaldanud oluliselt laiendada uute dielektrike valmistamist ja arendamist. Tänu aatomkihtsadestamisele on lisaks suure hulga uute materjalide valmistamise võimalusele lisandunud võimekus kontrollida varasemast palju täpsemini kasvava tahkisekile struktuuri ja kasvamise kiirust ning seeläbi saadava kile paksust.

Tartu Ülikooli Kiletehnoloogia laboris kasvatatakse aatomkihtsadestamise meetodil muuhulgas selliseid dielektrikke, mis on kahe erineva metalloksiidi segud. Binaarsed metalloksiidid on kasvatatud üheks ternaarseks ühendiks, et selgitada välja, kas ja kui siis millises komponentide vahekorras on selline segu sobivamate omadustega, kui kumbki komponent eraldi.

Antud magistritöö eesmärk oli uurida komponentidest TiO_2 ja Al_2O_3 ning TiO_2 ja HfO_2 koosnevaid tahkisekilesid ellipsomeetria abil – selgitada välja, kas selliste segude ellipsomeetiline modelleerimine on võimalik ning analüüsida saadud tulemusi. Katsetest selgus, et mõõdetud andmetega andis parima kooskõlaga tulemusi Tauc-Lorentzi dispersioonimudel, mida kasutades leiti katseobjektide dispersioonikõverad ja paksused. Analüüsiti murdumisnäitaja ning kile tiheduse sõltuvust kile komponentide omavahelisest vahekorrast. Saadud tulemused langesid kokku teiste autorite leitud tulemustega.

TiO_2 ja Al_2O_3 segude puhul uuriti, millist mõju avaldab kile valmistamisele erinevate lähteainete kasutamine sama segu valmistamiseks. Uuriti ka kilede kasvatustemperatuuri mõju kile koostisele ja murdumisnäitaja väärtusele ning leiti, et väiksem materjali tihedus tingib väiksema murdumisnäitaja. Lisaks leiti, et ternaarsete ühendite puhul hakkab teatud komponentide vahekorra puhul toimuma materjali kristallisatsioon, mis algusetapis viib alla nii materjali tiheduse kui ka murdumisnäitaja.

Käesolevas töös uuriti ellipsomeetria abil materjalide murdumisnäitajaid ning leiti seosed murdumisnäitaja ning materjali struktuuri vahel. Järgnevalt seostatakse Kiletehnoloogia laboris ka elektroonikarakenduste jaoks olulised parameetrid, nagu näiteks dielektriline läbitavus madalsageduslikus piirkonnas, materjali struktuuriga ning seeläbi luuakse ühtne

mudel, mis lubab valmistada sobivate omadustega dielektrikke kontrollitavalt ja korratavalt. Elektriliste parameetrite analüüs ei kuulunud aga käesoleva töö raamistikku ning on edasisel uurimisel Kiletehnoloogia laboris.

7 Tänuavaldused

Täna oma juhendajat Aarne Kasikovi, kes on mind magistriõpingute vältel igakülgset aidanud ning ellipsomeetria alal välja õpetanud.

Veel avaldan tänu Jaan Aarikule, kellel on olnud käesoleva töö osas oluline nõuandev roll.

Täna ka Tõnis Arrovali ja Peeter Ritslaidi, kes on vastavalt valmistanud ning XRR ja XRF meetodiga mõõtnud käesolevas töös kasutatud katseobjektid.

Minu eriline tänu kuulub minu abikaasale, kes toetab mind kõiges, kaasa arvatud õpingutes ja sellega seonduvates töödes.

Kasutatud kirjandus

- [1] D. Haviland, "The Transistor in a Century of Electronics," (2002) <http://www.nobelprize.org/educational/physics/transistor/history/>

- [2] "Intel's Transistor Technology Breakthrough Represents Biggest Change to Computer Chips In 40 Years," (2007) <http://www.intel.com/pressroom/archive/releases/2007/20070128comp.htm>

- [3] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. L. Sands, *The Feynman lectures on physics. Volume II* (Addison-Wesley, Reading, Mass, 1965), ptk. 32–4

- [4] B. Hudec, "Structures for nanoscale DRAM memories". Doktoritöö. Slovak Academy of Sciences, Institute of Electrical Engineering, lk. 14–15 (2012).

- [5] T. Kääriäinen, D. Cameron, M. Kääriäinen, A. Sherman, *Atomic Layer Deposition: Principles, Characteristics, and Nanotechnology Applications* (Scrivener Publishing LLC, Salem, Massachusetts, 2013), lk. 1–2

- [6] M. Leskelä, M. Ritala, "Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures," *Thin Solid Films* 409, 138–146 (2002).

- [7] J. Aarik, A. Aidla, K. Kukli, V. Sammelselg, T. Uustare, "Dielektriliste materjalide aatomkihtsadestamise tehnoloogia arendamine," kogumikus *Eesti Vabariigi Teaduspreemiad*, R. Villems, toim. (Eesti Teaduste Akadeemia, 2007), lk. 68–69.

- [8] A. Rosental, J. Aarik, K. Kukli, "Aatomkihtsadestamine – Arenguvõimalus tehnoloogiale, väljakutse füüsikale," kogumikus *Teadusmõte Eestis*, I. Koppel, P. Saari, toim. (Eesti Teaduste Akadeemia, 2006), lk. 83.

- [9] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications* (Wiley, Chichester, West Sussex, 2007)
- [10] I. F. Almog, M. S. Bradley, V. Bulovic, "The Lorentz Oscillator and its Applications," (2011) http://ocw.mit.edu/courses/electrical-engineering-and-computer-science/6-007-electromagnetic-energy-from-motors-to-lasers-spring-2011/readings/MIT6_007S11_lorentz.pdf.
- [11] N. B. Abaffy, D. G. McCulloch, J. G. Partridge, P. J. Evans, G. Triani, "Engineering titanium and aluminum oxide composites using atomic layer deposition," *Journal of Applied Physics* 110, 123514 (2011); doi: 10.1063/1.3667134
- [12] Y. Park, K. Kim, "Structural and optical properties of rutile and anatase TiO₂ thin films: Effects of Co doping," *Thin Solid Films* 484, 34–38 (2005).
- [13] T. Arroval, L. Aarik, R. Rammula, V. Kruusla, J. Aarik, "Effect of substrate-enhanced and inhibited growth on atomic layer deposition and properties of aluminum-titanium oxide films," *Thin Solid Films* 600, 119–125 (2016).
- [14] A. P. Alekhin, A. A. Chouprik, S. A. Gudkova, A. M. Markeev, Yu. Yu. Lebedinskii, Yu. A. Matveyev, A. V. Zenkevich, "Structural and electrical properties of Ti_xAl₁O_y thin films grown by atomic layer deposition," *Journal of Vacuum Science & Technology B* 29, 01A302 (2011); doi: 10.1116/1.353376
- [15] J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, V. Sammelselg, "Anomalous effect of temperature on atomic layer deposition of titanium dioxide," *Journal of Crystal Growth* 220, 531–537 (2000).
- [16] M. Popovici, A. Delabie, S. V. Elshocht, S. Clima, G. Pourtois, L. Nyns, K. Tomida,

N. Menou, K. Opsomer, J. Swerts, C. Detavernier, D. Wouters, J. A. Kittl, "Growth and material characterization of hafnium titanates deposited by atomic layer deposition," *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (10) G145–G151 (2009).

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Kristjan Kalam (sünnikuupäev: 04.05.1989),

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

„Aatomkihtsadestatud ternaarsete oksiidide ellipsomeetria,“

mille juhendaja on Arne Kasikov,

1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja

1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 20.05.2016