

TARTU ÜLIKOOL

LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Füüsika instituut

Oliver Vanker

**Aatomkihtsadestatud alumiiniumoksiidist ja
tsirkooniumdioksiidist kilede mehaanilised
omadused**

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Juhendaja: PhD Taivo Jõgiaas

Tartu 2021

Aatomkihtsadestatud alumiiniumoksiidist ja tsirkooniumdioksiidist kilede mehaanilised omadused

Antud töös uuriti, kuidas alumiiniumoksiidi osakaalu suurendamine tsirkooniumdioksiidi suhtes muudab kile mehaanilisi omadusi. Õhukesed kiled sadestati aatomkihtsadestamisega kvartsklaasile ja ränialustele. Spektroskoopilise ellipsomeetriga määrati kile paksus ränialustelt ja kilede paksused jäid vahemikku 107 - 138 nm. Röntgenfluorestsentspektroskoopiaga mõõdeti kile elementkoostis ning arvutati koos spektroskoopilise ellipsomeetriga saadud paksustega tihedused, mis olid 2,5 - 5,5 g/cm³. Kõvadused ja elastsusmoodulid mõõdeti nanotäkkijaga. Suurima kõvadusega oli alumiiniumoksiid kile kõvadusega 11,0 GPa. Suurima kõvadusega komposiitkile oli 400 × (2 × Al₂O₃ + ZrO₂), mille kõvaduseks oli 10,4 GPa. Alumiiniumoksiidi ja tsirkooniumdioksiidi elastsusmoodulid olid ligilähedased, vastavalt 110,2 GPa ja 109,3 GPa. Suurima elastsusmooduliga kile oli 400 × (2 × Al₂O₃ + ZrO₂), mille elastsusmooduliks oli 108,0 GPa. Tööst leidis, et kui lisada aatomkihtsadestatud alumiiniumoksiidile tsirkooniumdioksiidi, siis komposiitkile muutub pehmemaks ja jäigemaks võrreldes alumiiniumoksiidiga.

Märksõnad: alumiiniumoksiid, tsirkooniumdioksiid, aatomkihtsadestamine, spektroskoopiline ellipsomeetria, röntgenfluorestsentspektroskoopia, röntgendifraktsioon, nanotäkkimine

CERCS kood: P250 Tahke aine: struktuur, termilised ja mehhaanilised omadused, kristallograafia, faasitasakaal

Atomic layer deposited Al₂O₃ and ZrO₂ thin films and their mechanical properties

In this work the hardness and elastic modulus of thin composite films of aluminium oxide and zirconium dioxide, grown by atomic layer deposition, were analyzed. Using spectroscopic ellipsometry it was found that the thickness of grown thin films was between 107 – 138 nm. With X-ray fluorescence spectroscopy measurements and spectroscopic ellipsometry the densities of thin films were calculated to be between 2,5 – 5,5 g/cm³. Hardness and elastic modulus of thin films was measured using nanoindentation. Aluminium oxide had the highest hardness with 11,0 GPa. Composite film with the highest hardness was 400 × (2 × Al₂O₃ + ZrO₂), which had a hardness of 10,4 GPa. Aluminium oxide and zirconium dioxide had similar elastic moduli with 110,2 GPa and 109,3 GPa respectively. Composite film with the highest elastic modulus was 400 × (2 × Al₂O₃ + ZrO₂), which had an elastic modulus of 108,0 GPa. It was found that adding zirconium dioxide to atomic layer deposited aluminium oxide makes resulting composite films softer and lowers their elastic modulus compared to aluminium oxide.

Keywords: aluminum oxide, zirconium dioxide, atomic layer deposition, spectroscopic ellipsometry, X-ray fluorescence spectroscopy, X-ray diffraction, nanoindentation

CERCS kood: P250 Condensed matter: structure, thermal and mechanical properties, crystallography, phase equilibria

Sisukord

Kirjanduse ülevaade	7
Aatomkihtsadestamine	7
Spektroskoopiline ellipsomeetria	9
Röntgenfluorestsentspektroskoopia	10
Röntgendifraktsioon	11
Nanotäkkija	13
Ekspirimenti kirjeldus	19
Õhukeste kilede kasvatamine	19
Kilede karakteriseerimine	20
Tulemused ja analüüs	22
Kilede elementkoostise, kristallstruktuuri ja paksuse määramine	22
Kilede kõvadused ja elastsusmoodulid	24
Kokkuvõte	28
Summary	29
Viited	30

Kasutatud lühendid

ALD – *Atomic Layer Deposition* - Aatomkihtsadestamine

XRF – *X – Ray Fluorescencespectroscopy* - Röntgenfluorestsentspektroskoopia

XRD – *X – Ray Diffraction* – Röntgendifraktsioon

GIXRD – *Grazing Incident X – Ray Diffraction* – Libiseva kiire röntgendifraktsioon

SPM – *Scanning Probe Microscopy* – Skaneeriv teravikmikroskoopia

TMA – Trimetüülalumiinium ($C_6H_{18}Al_2$)

TÜ FI – Tartu Ülikooli Füüsika instituut

PET – *Pentaerythritol* - Pentaerütritool ($C_5H_{12}O_4$)

RX40 – Röntgenfluorestsentspektroskoopia analüsaatorkristall, kasutatakse hapniku mõõtmiseks

Sissejuhatus

Aatomkihtsadestamisega on võimalik sadestada erinevate ainete kihtide paksuse suhtega materjale, millest tulenevaid erinevaid mehaanilisi omadusi uuritakse käesolevas töös [1, 2]. Lisaks on võimalik nii vaadelda, kuidas erinevad ainekihid mõjutavad üksteist. Aatomkihtsadestamist kasutatakse, kuna tegu on ennast piirava protsessiga. Nii saab kindel olla, et kasvutsüklist tekib ainult üks kiht korraga. Antud töös luuakse kilesid alumiiniumoksiidist (Al_2O_3) ja tsirkooniumdioksiidist (ZrO_2). Töös vaadeldakse, kuidas muutub kile elastsusmoodul ja kõvadus, kui muudetakse Al_2O_3 monokihtide hulkade suhet ZrO_2 monokihtide suhtes.

Kilede elastsusmoodul ja kõvadus saadakse nanotäkkimisel. Nanotäkkimine on meetod, mille abil on võimalik lokaalselt uurida materjalide mehaanilisi omadusi.

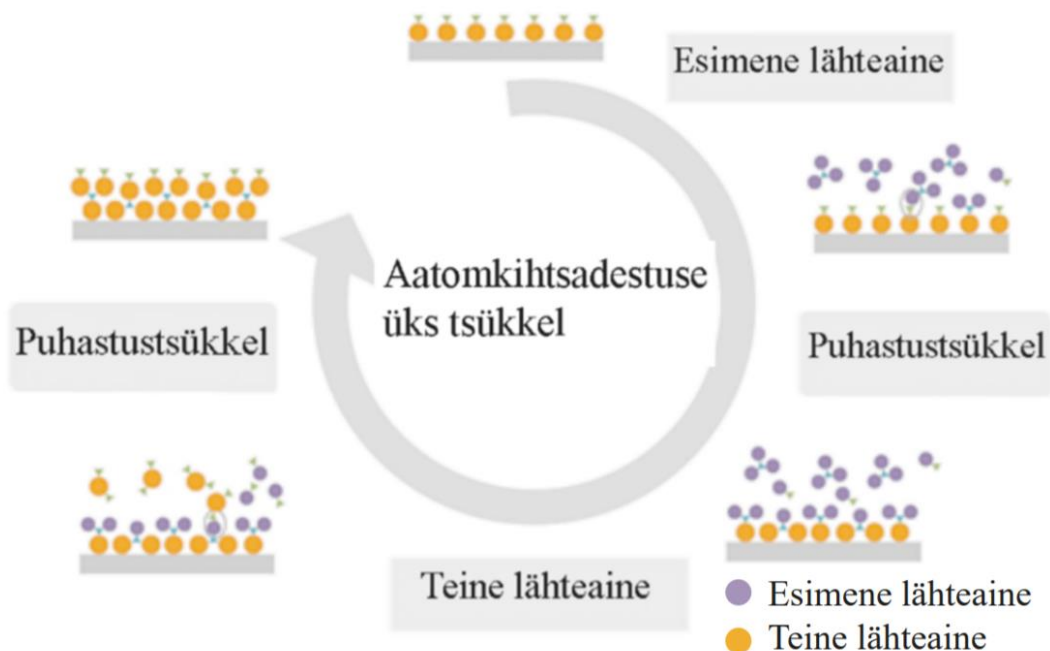
Antud töö hüpotees on, et Al_2O_3 osakaalu suurendamine ZrO_2 suhtes muudab segu kõvemaks ja jäigemaks.

Kirjanduse ülevaade

Aatomkihtsadestamine

Aatomkihtsadestamine (ingl *Atomic Layer Deposition* ehk ALD) on meetod, millega saab pindu katta õhukese kilega, sadestades aatomkihi haaval ainet tahkele alusele. Õhukeste kilede puhul on tegemist kiledega, mille paksus võib jääda ühest nanomeetrist kuni mõne mikromeetri vahemikku. Aatomkihtsadestamise puhul on tegu ennast piirava protsessiga, mis takistab rohkem, kui ühe aatomkihi korraga sadestamist, kuna ainult esimene sadestunud aatomkiht tekitab pinnaga keemilise sideme ning ülejäänud lähteaine eemaldatakse pinnalt inertgaasiga. Sellest tulenevalt on võimalik väga täpselt reguleerida sadestatavate kihtide paksust (sadestatava aatomkihi suurusjärgus). Lisaks on võimalik saada ühtlase keemilise koostisega kilesid ning on võimalik kasvatada ühesuguse paksusega kihte erineva struktuuriga pindadele [3, 4].

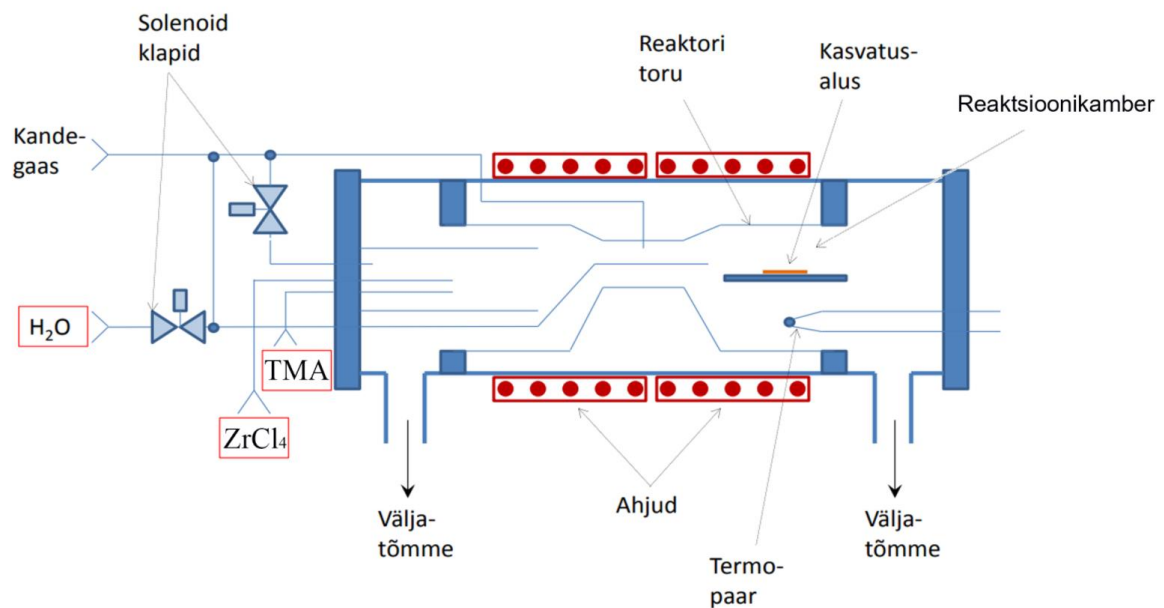
Sadestamise protsess töötab tsükliliselt (joonis 1) [6]. Aatomkihtsadestamisel kasutatakse kas



Joonis 1. Joonisel on näha, kuidas töötab ALD tsükel [5].

ühte või mitut lähteainet, mis viiakse aurufaasi. See aurufaasis lähteaine viiakse inertse gaasiga (milleks tihti lämmastik või argoon) reaktsioonikambrisse (joonis 2), kus esimene lähteaine reageerib kaetava objektiga kuni küllastumiseni. Järgneb puhastuspulss, millega

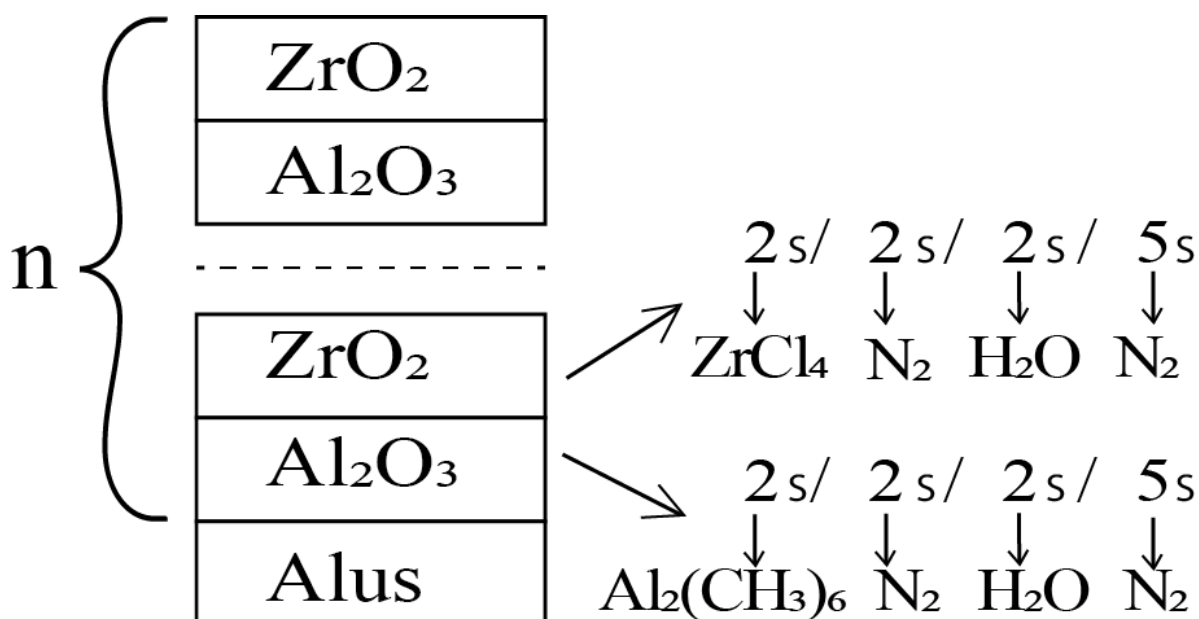
reageerimiskamber puhastatakse esimesest lähteainest ja üleküllastunud lähteaineosadest ning tekkinud reaktsiooni kaasproduktidest. Füsiosorbeerunud lähteaine molekulid lahkuvad kaetava objekti pinnalt, kuna need pole pinnaga tugevalt seotud. Sellist ühe lähteaine ja aluse vahelist reaktsiooni ja sellele järgnevat puhastuspulssi nimetatakse „pooltsükliks“, kuna ta on ainult pool ühe kilekihi sadestamise tsüklist. Peale puhastuspulssi hakkab teine pooltsükkel.



Joonis 2. Aatomkihtsadestamise seadme skeem [7].

Kasvukambrisse lastakse sisse teine lähteaine auruna kandegaasis, mis läbib samad etapid kui esimene lähteaine. Peale seda tuleb taas puhastuspulss. Selliseid pulsside kogumeid, kus lähteained lastakse kordamööda peale ja nende vahel on puhastuspulss, nimetatakse tsükliteks [8, 9].

Aatomkihtsadestuse korral saab reguleerida, millises järjekorras lastakse reaktsioonikambrisse lähteained ja milliste tsükli vahetajate vahetamisega nad kile moodustavad (joonis 3). Saadava kile paksus oleneb tsükli arvust - mida rohkem tsükleid läbitakse, seda paksem kile tuleb [10]. Antud töös kasutati sadestatud kilede tähistamiseks kasvatuste retsepte. Näiteks tsükli skeemi „ $120 \times (9 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2)$ ” korral sadestati 9 tsükli alumiiniumoksiidi ja üks tsükkel tsirkooniumdioksiidi ning antud kaksikkihti korrati 120 korda [11].



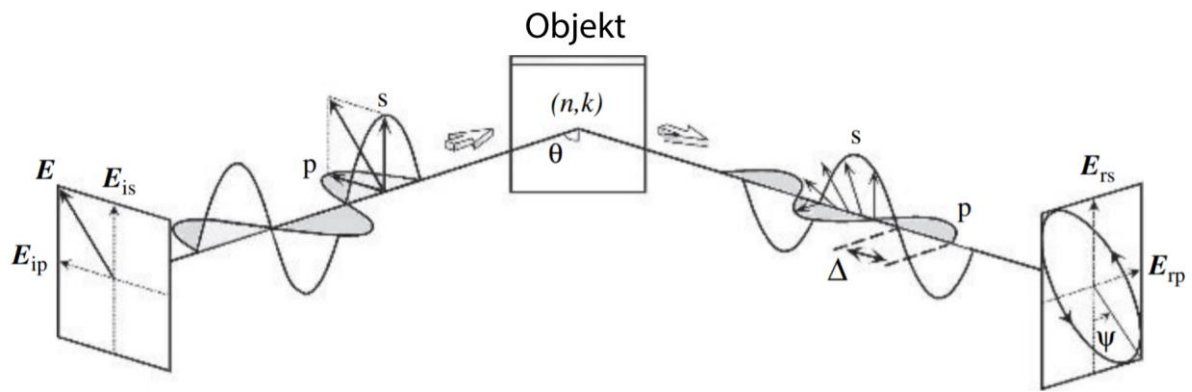
Joonis 3. Aatomkihtsadestatud kile skeem ja tsüklite ajaline skeem koos kasutatud ainetega.

Aatomkihtsadestamisel on tähtis kaetava objekti temperatuur ehk kasvutemperatuur. Kui kasvutemperatuur on liiga madal, siis ei pruugi lähteaine ja kaetava objekti vahel reaktsiooni toimuda ja nii võib lähteaine puhastuspulsi ajal lahkuda objekti pinnalt. Liiga kõrge temperatuuri korral toimub desorbeerumine ja ei teki ühtlast kilekihti.

Suurimaks aatomkihtsadestuse miinuseks on tema ajanõudlikus, kuna õhukeste kihtide kaupa kile kasvatamine kirjeldatud meetodil on ajakulukas [12, 13].

Spektroskoopiline ellipsomeetria

Spektroskoopiline ellipsomeeter on vahend õhukeste kilede paksuse, murdumisnäitaja ja neeldumiskoeffitsiendi mõõtmiseks. Spektroskoopiline ellipsomeetria põhineb valguse polarisatsioonitasandi muutusel peale peegeldumist, mis on üldjuhul peale peegeldumist elliptiline (joonis 4). Lisaks kasutatakse Snelli seadust ehk seda, kuidas valgus murdub, kui ta läheb ühest keskkonnast teise. See tuleneb sellest, et peale pinnalt peegeldumist muutub valgus elliptiliseks. Kahe keskkonna piirpinnal väikeste nurkade korral suurem osa valgusest peegeldub, kuid osa valgusest läheb kilesse sisse. Kiles olev valgus aga peegeldub omakorda suuremal osal kile ja aluse kokkupuute pinnal ning nende kahe peegelduse erinevuse järgi on võimalik määrata kile paksus. Kuna peegeldumisel muutub ka valguse polarisatsioon, saab selle läbi leida ka kile murdumisnäitaja. Ellipsomeetriga saadav info teisendatakse ellipsomeetriliseks spektriks. Ellipsomeetriline spekter on peegeldunud valguse elektrivälja tugevuse sõltuvus kvandi energiast.



Joonis 4. Joonisel on E elektrivälja suund, p ja s on polarisatsioonide suunad, Δ on p - ja s -polariseeritud valguse faasivahe, Ψ on p - ja s -polariseeritud valguslainete vaheline amplituudide suhe, n on objekti murdumisnäitaja ja k neeldumiskoeffitsient, θ on valguse langemisnurk objektile [14].

Ellipsomeetria eeliseks on selle mõõtmise kiirus ja lihtsus, kuid antud mõõteviis on sobimatu juhtudel, kui kile pole homogeenne ehk olukordades kus kasvatamisel kasutatakse mitmeid tsüklikeeme [15, 16].

Röntgenfluorestsentspektroskoopia

Röntgenfluorestsentspektroskoopia (ingl *X-Ray Fluorescence Spectroscopy* ehk XRF) on analüüsimeetod, millega saab määrata aine keemilist koostist ja selles olevate elementide kogust. Röntgenfluorestsentspektroskoopia põhineb elektronide relakseerumisel vabaneval energial. Elektronid aatomites ergastatakse madalamatelt tasemetelt kõrgematele, kasutades selleks intensiivset röntgenkiirgust, jätab elektron endast maha augu. Auguga elektronkiht on ebastabiilne ning ülemistelt kihtidelt tuleb relakseeruv elektron, mis kiirgab teatud energiaga kvandi, mille energia järgi saab määrata, milliselt aatomilt see pärineb, kuna see suurus on iga elemendi jaoks isesugune (tabel 1). Mõõtes katsekehalt tagasituleva kvandi energiat saab teada, mis elemendiga on tegu ning jälgides kiirguse intensiivsust saab määrata ka, kui palju on seda elementi uuritavas materjalis.

Röntgenfluorestsentspektroskoopias mõõdetakse aine massi pindala ühiku kohta ehk pindtihedust.

Lainepikkusest sõltuv röntgenfluorestsentspektroskoop (ingl *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*) on röntgenfluorestsentspektroskoobi versioon, mis katsekehalt tulevad kvandid suunab kollimaator kristallile, mis dispergeeriva võrena, eraldab kindlad lainepikkused. Sel viisil vähendatakse mõõtmistel müra signaali [19].

Tabel 1. Osade elementide kiirataivate kvantide energia [17].

Z	Sümbol	Element	K α_1	K β_1	L α_1	L β_1
12	Mg	Magneesium	1,254	1,302		
13	Al	Alumiinium	1,486	1,557		
14	Si	Räni	1,740	1,837		
39	Y	Ütrium	14,958	16,739	1,924	1,998
40	Zr	Tsirkoonium	15,775	17,668	2,044	2,126
41	Nb	Nioobium	16,615	18,625	2,169	2,260

Antud seadmes oli dispergeerivaks võreks Zr korral LiF, Al korral PET ja O korral analüsaatorkristall koodiga RX40. Nende K α spektrijooned olid teada ning mõõdeti difraktsiooninurki, mis peale difrageerumist tekivad. Neid andmeid kasutades selgitatakse välja eraldunud kvandi energia ning selle järgi on võimalik tuvastada elementi, millelt saadud kvant tuli [20].

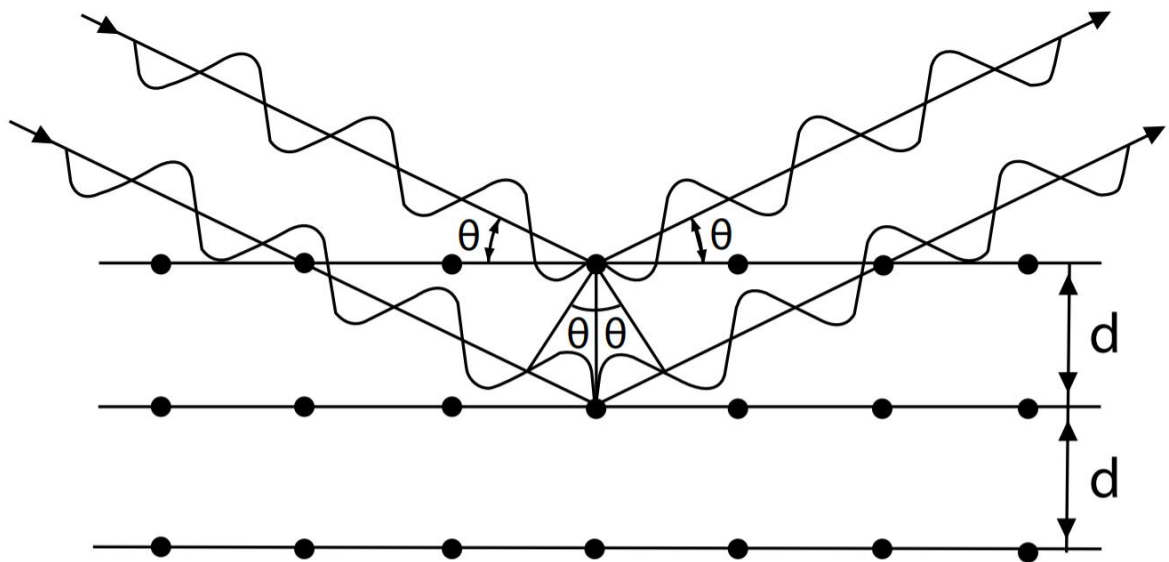
Katses kasutatud seade suudab Al₂O₃ puhul saada andmeid maksimaalselt 3 μ m sügavuselt ja ZrO₂ puhul maksimaalselt 100 μ m sügavuselt [21]. Antud töö käigus mõõdetud kilede paksused jäid alla nende maksimumide ning oli võimalik mõõta kogu kile paksuses olnud aatomid. See sügavus on erinevate röntgenfluoretsentspektroskoopide juures erinev, kõige enam sõltub see ergastatud röntgenkiirguse võimsusest ehk sellest, kui tugevalt on võimeline kasutatav röntgenkiirgus aatomit ergastama. Seetõttu tuleb uurida selle abil aineid, mis on homogeenised või mis on õhemad kui maksimaalne läbistavus sadestatud elemendi korral [22 – 26].

Röntgendifraktsioon

Röntgendifraktsioon (ingl *X-Ray Diffraction* ehk XRD) põhineb kristallide võimel röntgenkiirgust murda ehk toimida kui difraktsioonivõre. Kristallvõre pärast hajub kiirgus difraktsiooni tõttu erinevates suundades. Olukorrad, kus kristallvõrelt hajuv kiirgus on nurga θ_B all nii, et nende liikumismaa erineb teisest hajunud kiirest lainepikkuse võrra, siis tekib antud kiirte korral konstruktiivne interferents (joonis 5). Konstruktiivne interferents tekib, kui ta rahuldab Braggi valemi tingimusi:

$$n\lambda = 2d * \sin\theta_B, \quad (1)$$

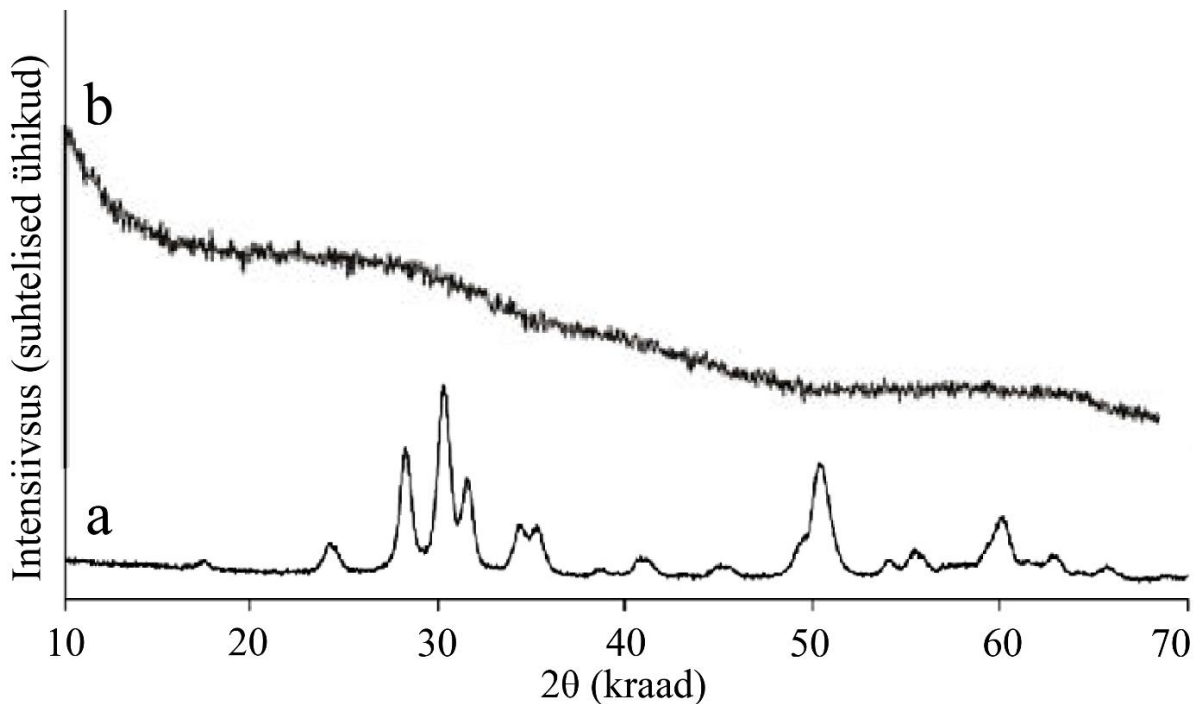
kus n on difraktsioonijärk, λ on pealelangeva kiirguse lainepikkus, d tähistab kahe kristallivõre aatomkihtide omavahelist kaugust ja nurk θ_B on Braggi nurk ehk nurk, mille all röntgenkiir langeb kristallile. Kristallivõrel toimub peale kiirguse hajumist nii konstruktiivne kui ka destruktivne lainete liitumine ehk interferents. See, milline lainete interferents toimub, oleneb kiirguse pealelangemisnurgast. Kui kristallis tekib konstruktiivne interferents, siis on tegu nurgaga, mida saab kasutada Braggi valemis selleks, et leida aatomtasandite vaheline kaugus. Teades aatomitasandite vahelist kaugust ja mille intensiivsust, mis selle nurga alt tuleb, saab leida aines oleva kristallivõre tüübi, võrekonstandi ja kristallstruktuuri orientatsiooni. Kui aines on kristallivõre, esineb see difraktogrammil refleksina ehk intensiivsuse tõusuna teatud nurga juures [1, 27 – 31].



Joonis 5. Difraktsiooni kristallivõrelt kirjeldav joonis [32].

Libiseva röntgenkiirega röntgendifraktsioonanalüüs (ingl *Grazing Incidence X-Ray Diffraction* ehk GIXRD) on röntgendifraktsiooni vorm, milles kasutatakse pealelangemisnurk objekti ja röntgenkiire vahel on väga väike, aga suurem kui täieliku sisepeegeldumise nurk. See meetod ei tungi ainesse sügavale ja võimaldab vähendada aluse mõju mõõtmistulemustele. GIXRD on objekti pinna osas tundlikum ning võimaldab määrata ka karedust, kile paksust ja tihedust [35 – 37].

Objekti kristallilisust saab järeldada difraktogrammilt (joonis 6). Kristallilise aine puhul avaldub see difraktogrammil refleksina ehk järsu intensiivsuse tõusuna kitsas röntgenkiire peegeldumisnurga muutuses.



Joonis 6. ZrO_2 difraktogramm (a), kus on näha kristallstruktuuri olemasolu reflekside näol. Al_2O_3 difraktogramm (b), kus refleksid puuduvad, millest saab järeldada, et tegu on amorfse materjaliga [33, 34].

Nanotäkkija

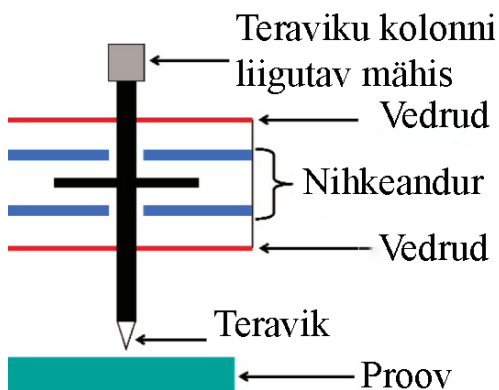
Nanotäkkija (ingl *nanoindentator*) on mitmekülgne vahend erinevat tüüpi mikro- ja nanoskaala omaduste uurimiseks materjalis, alates pehmetest biomaterjalidest kuni kõvade sulamiteni. Lisaks saab sellega kiirelt kätte antud keha mehaanilised omadused ilma õhukest kilet täielikult lõhkumata, vaid tekitades sellesse nanoskaalas täkkeid [38]. Seda saab kasutada õhukeste kilede, sulamite ja polümeeride elastsuse ja kõvaduse uurimiseks, kriimustustele vastupidavuse ja kulumiskindluse hindamiseks. Mõõtmiseks kasutatakse erinevaid teravikke eri tööde jaoks: erinevate kujudega geomeetrilised teravikud kõvaduse määramiseks, sfäärilised surve-deformatsiooni jaoks, koonuselised teravikud, mis on lapiku otsaga, kompleksete moodulite jaoks, kuubi nurgad murdumisele vastupidamise määramiseks. Lisaks saab nanotäkkijat kasutada skaneeriva teravikmikroskoopia režiimis (ingl *Scanning Probe Microscope* ehk SPM), millega saab täkitavast pinnast pildi, kus on näha pinnakaredused ning täkkija poolt tehtud täke (joonis 7). Skaneeriva teravikmikroskoopia nanotäkkijad on kasulikud, kuna tavapärase teravikmikroskoopia jaoks oleks vaja esialgu leida nanotäkkija poolt tehtud täke proovi pinnalt üles. Kuna mõõtkavad on väiksed on võrreldud seda nõela otsimisega heinakuhjast otsimisega.

SPM võimaldab ka kile täkkimisel tekkida võivate mõrade tüüpi ning arvutada mõradele vastupidavust mõnede osakeste korral [39]. SPM-is kasutatakse tihti sama teravikku, millega tehti täkkimine.



Joonis 7. Nanotäkkija poolt tehtud täke.

Nanotäkkija mõõdab jõudu, mida avaldab tema teravik ainele, millesse teda üritatakse suruda. Jõud leitakse nanotäkkija teraviku kolonni liigutavast mähisest läbiva voolu mõõtmisel (joonis 8).



Joonis 8. Nanotäkkija ehituse skeem [40].

See avaldub Lorentz'i jõu valemist:

$$F(t) = B * l * I(t), \quad (2)$$

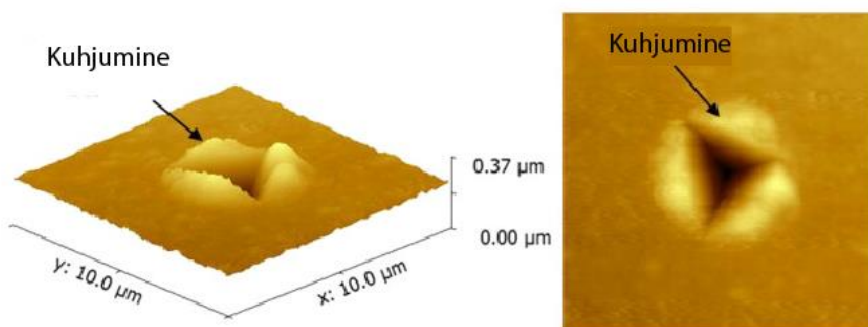
kus $F(t)$ on antud hetkel registreeritud jõud, B on magnetvälja induksioon, l on kolonni mähise pikkus ja $I(t)$ on mähist läbiva elektrivoolu tugevus antud hetkel. Nanotäkkimisel on võimalik reguleerida jõudu, mida avaldab masin teravikule ja seeläbi materjalile ning kui sügavale

uuritavasse ainesse nanotäkkija suudab oma teraviku selle jõu toimele suruda. Nanotäkkija nihkeandur mõõdab teraviku nihet materjali sees.

Nanotäkkija arvutab teraviku kontaktpindala katsekehaga. Seda on vaja keha kõvaduse leidmiseks. Nanotäkkija arvutab kõvaduse kasutades valemit:

$$H = \frac{P}{A_c}, \quad (3)$$

kus H on kõvadus, P on nanotäkkija teraviku poolt avaldatav jõud ja A_c on arvutuslik kontaktpindala nanotäkkija otsa ja katsekeha vahel. Kasutatakse arvutuslikku kontaktpindala, kuna otseselt saada täpset kontaktpindala on keerukas. Seetõttu eeldatakse, et nanotäkkija poolt tehtav täke jääb täpselt sellise kujuga nagu on nanotäkkija teravik. Antud töös ei arvestata võimalust, et nanotäkkija poolt tehtud täkke äärtele võiks tekkida kuhjumist või vajumist täkkesse sisse (joonis 9).



Joonis 9. Nanotäkkija poolt tehtud täke koos kuhjumisega [40].

Arvutuslik kontaktpindala leitakse valemist:

$$A_c = 24,56 h_c^2, \quad (4)$$

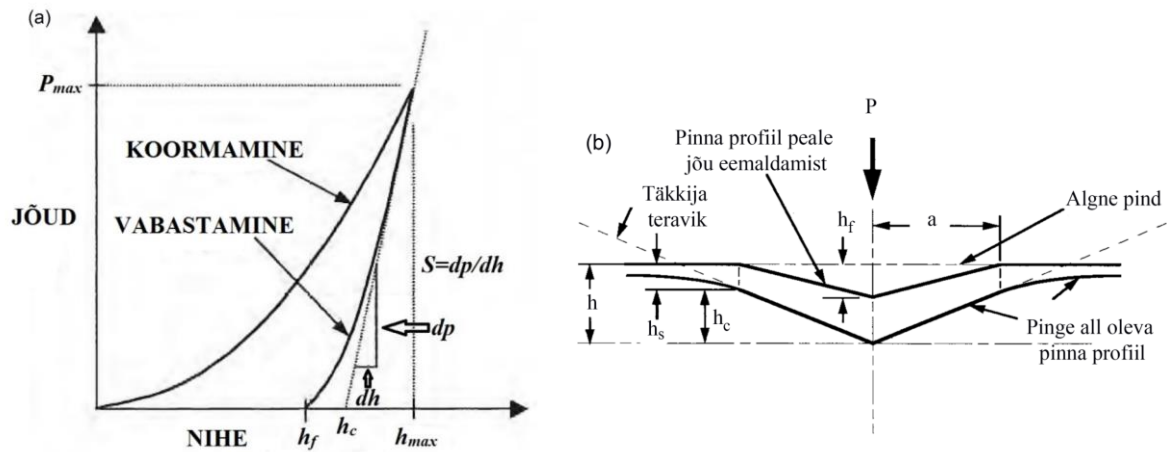
kus A_c on arvutuslik kontaktpindala ja h_c on kontaktsügavus. Mahtuvusandurilt saadakse täkkesügavuse väärtus. Oliver-Pharri mudelist leitakse kontaktsügavus valemiga:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S_{max}}, \quad (5)$$

kus h_c on täkkimise kontaktsügavus, h on täkkimise sügavus ja ε on tipu geometriast sõltuv konstant, P_{max} on teravikule avaldatud maksimaalne jõud ja S_{max} on materjali jäikus maksimaalse jõu korral (joonis 10) [42, 43]. Lisaks saab nanotäkkija enne katsete tegemist oma

teravikku kalibreerida teadaoleva materjali peal. Seal nanotäkkija arvutab tõelise kontaktpindala ainega, kuna teada on nii nanotäkkija otsale mõjunud jõud kui ka aine kõvadus.

Õhukeste kilede (alla 100 nm) korral võib hakata mõõtmisi mõjutama alus, millele kile kasvatatud on. Selle vältimiseks kasutatakse väikseid jõude täkkija teravikul, mistõttu ei lähe ots väga sügavale ning alus omab väiksemat mõju kogutulemusele. Selleks on võimalik



Joonis 10. (a) Jõu-nihke graafik, kus P_{max} on suurim jõud mida nanotäkkija teravikule avaldatakse, S on pinna jäikus, h_{max} on suurim sügavus, milleni nanotäkkija teraviku surus, h_c on kontaktsügavus, h_f on plastse deformatsiooni ulatus, a on poole pinda jäänud tække läbimõõt [1, 44]; (b) Nanotäkkija poolt tehtud tække läbilõige.

kasutada katses täkkimissügavusi, mis ei ületa 10% kile paksusest. Sel juhul viiakse aluse poolt tekitatud mõju mõõtmistulemustes väiksemaks kui 2% [45 – 46].

On olemas ka mudeleid, mis arvestavad aluse poolset mõju mõõdetava kile omadustele. Selleks on üheks võimaluseks Tuck'i mudel, mille abil on võimalik koostada parima sobivusega mudel, mille abil on võimalik saada ainult kile kõvadus ilma aluse mõjutuseta. Tucki mudel:

$$H_c = H_s + \frac{H_f - H_s}{1 + kZ_R^x}, \quad (6)$$

kus H_c on mõõdetud kile kõvadus, H_s on aluse kõvadus, H_f on kile tegelik kõvadus, k ja x on dimensionitud parameetrid ning Z_R tähistab täkkimise sügavuse ja kile paksuse suhet.

$$Z_R = \frac{d}{7t}, \quad (7)$$

kus d on täkkimise sügavus ja t on kile paksus. Z_R tõttu liigub väikeste täkkimissügavuste juures Tuck'i mudelis nimetaja ühe lähedale ning on võimalik nii saada kile kõvadus ilma aluse mõjuta [47, 48].

Täkkimise käigus saadud andmete järgi koostatakse mehaanilise pinge koormamise ja vabastamise graafik (joonis 10). Kuna esialgse plastilise deformatsiooni käigus saab nanotäkkija teraviku kuju lähendada sfäärilisele tipule, saab koostada oodatava elastsuse kõvera kasutades Hertzi teooriat. Hertzi teooria kohaselt on võimalik määrata oodatav elastsuse kõver kasutades valemit:

$$P(h) = \mu * H^{\frac{3}{2}}, \quad (8)$$

kus $P(h)$ on nanotäkkija otsa poolt avaldatav jõud, H on tükke sügavus ja μ on proportsionaalsuse konstant, mis sõltub teraviku raadiusest ja kahe kokkupuutuva pinna elastsustest [49].

Hertzi teooria abil saab määrata plastilise deformatsiooni alguse, kui elastsuse oodatav kõver ja andmepunktid enam ei kattu. Nanotäkkija pinda surumisel kasutatavad jõud jäävad, olenevalt seadmest, mõnest nN kuni mõne N suurusjärku [39]. Tükete sügavus oleneb sellest, kui suurt jõudu kasutatakse teraviku katsekehasse surumiseks [35].

Nanotäkkija arvutab täkkimise käigus saadud täkkija teravikule avaldatud jõu ja teraviku ja pinna kontaktpindala järgi taandatud Youngi mooduli kasutades Sneddoni seost:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}}, \quad (9)$$

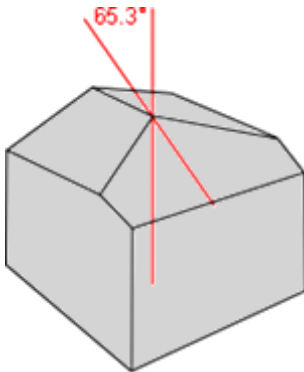
taandatud Youngi moodul sõltub ainult materjali jäikusest S ja tipu ning materjali pinnale projitseeritud kontaktpindalast A , E_r on taandatud Youngi moodul [50]. Materjali jäikus S saadakse jõu vabastamise graafiku ülemise osa tuletisest sügavuse järgi ehk sellest alast, kus koormamise graafik ei ühildu enam Hertzi teooriaga:

$$S = \frac{dP}{dh}. \quad (10)$$

Kui on teada nii keha kui ka nanotäkkija tipu elastsusmoodul ja Poissoni tegur, siis saab leida uuritava objekti elastsusmooduli E :

$$E = \frac{(1-\nu^2)E_r * E_i}{E_i - E_r(1-\nu_i^2)}, \quad (11)$$

kus E_r on taandatud Youngi moodul, E ja ν on vastavalt uuritava aine elastsusmoodul ja Poissoni tegur ning E_i ja ν_i on vastavalt nanotäkkija Berkovichi teraviku (joonis 11) elastsusmoodul (1141 GPa) ja Poissoni tegur (0,07) [51].



Joonis 11. Berkovichi teravik.

Kindlustamaks, et nanotäkkijalt saadakse mõõtmiste käigus täpsed andmed, kalibreeritakse nanotäkkija teravik, kasutades selleks varem teadaoleva elastsusmooduli ja kõvadusega objekti ehk standardproovi. Kalibreerimisel arvutatakse kalibratsioonistandardil tehtud mõõtmistest kontaktpindala ja kontaktsügavuse seost [52].

Eksperimendi kirjeldus

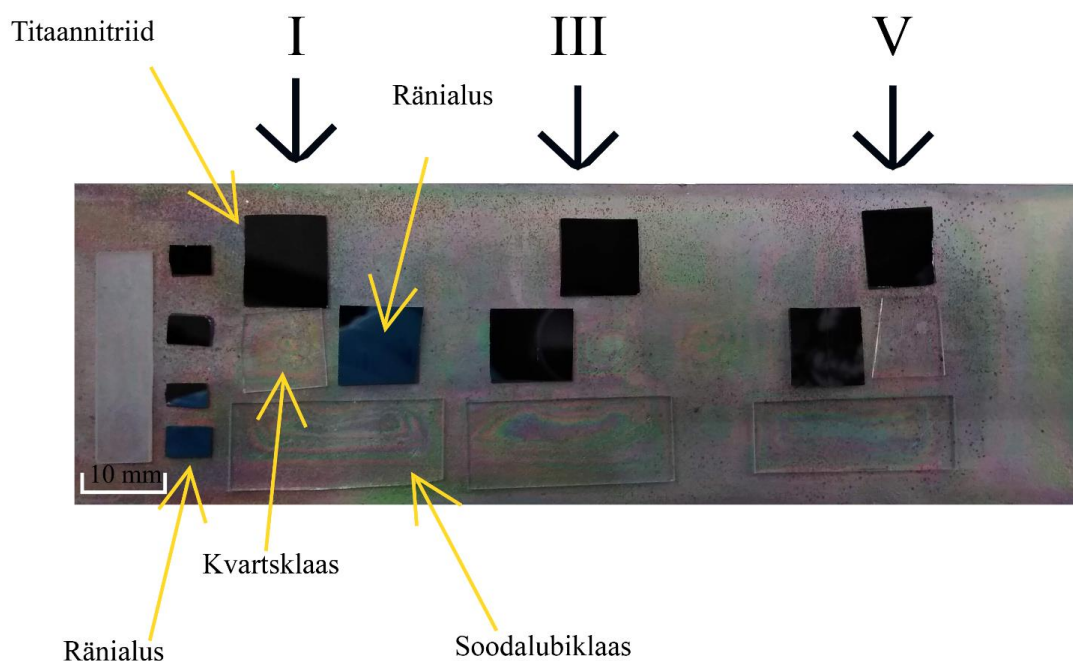
Õhukeste kilede kasvatamine

Alustele sadestamine toimus TÜ FI kiletehnoloogia laboris ehitatud aatomkihtsadestamise reaktoris. Sadestamine, mida katsetes jälgiti, toimus kvartsklaasile. Lisaks sama sadestamise käigus sadestati ka titaannitraadist, ränist ja soodalubiklaasist alustele, kuid neid antud töös ei vaadelda. Alused puhastati enne sadestamist mustusest ja naturaalselt räni pinnal esinevast SiO₂ kihist. SiO₂ eemaldamine muudab aluse pinna võimalikult reageerivaks. Selleks, et alused ei jõuaks õhus oleva hapnikuga ulatuslikult reageerida ning mustust pinnale koguneda puhastati alused vahetult enne kilede kasvatamist. Kilede puhastamiseks:

1. Kuumutatakse lahuses 80 °C juures 5 minutit, milles kaks mahuosa 35%-list vesinikperoksiidi (H₂O₂) ja viis mahuosa 95% väävelhapet (H₂SO₄).
2. Loputati korduvalt destilleeritud veega ja pandi 5 minutiks destilleeritud veega ultrahelivanni.
3. 30-ks sekundiks 7%-lisse vesinikfluoriidhappesse (HF).
4. Loputatakse destilleeritud veega ja destilleeritud veega kaheks minutiks ultrahelivanni.
5. Objektid kuivatakse suruõhuga ning asetati kvartsalusel ALD reaktoris. Ränioksiidist aluste selline puhastamine aitab viia aluse pinnalt SiO₂ ja aluse pind kattub hüdriidide- ja hüdroksüülrühmade kihiga. Hüdroksüülrühmad toimivad adsorptsioonitsentritena [53].

Kvartsklaasi ja soodalubiklaasi puhul toimus puhastusprotsess samamoodi, kuid ei söövitatud vesinikfluoriidhappega. Titaannitriidist alused kuumutati 5 minutit umbes 60 °C atsetoonis ning 5 minutit isopropanooliga ultrahelivannis.

Kasvualuste paiknemine ränioksiidist alusele on näidatud joonisel 12, kus noolega on näidatud sadestatud aluste asukohad kasvukambris, lisaks on märgitud ka, milliste alustega oli tegu. Esimene positsioon oli lähim lähteaine sisenemiskohale.



Joonis 12. Kasvualused ning nende positsioonid.

Kilede kasvatamisel hoiti kasvukambris temperatuuri 300 °C ja seda temperatuuri mõõdeti termopaariga. See temperatuur on valitud, kuna see on piisavalt kõrge, et toimuks lähteainete adsorbeerumine ning piisavalt madal, et ei tekiks lähteainete desorbeerumist pinnalt. Süsteem töötas madalas vaakumis. Kasvukambris oli rõhuks 2,3-2,5 mbar ja seda 230 sccm N₂ gaasivoo korral.

Tabel 2. Kasvutsüklite järgnevus

Kasvatustsüklite järgnevus
1200 × ZrO ₂
1200 × Al ₂ O ₃
120 × (9 × Al ₂ O ₃ + ZrO ₂)
240 × (4 × Al ₂ O ₃ + ZrO ₂)
400 × (2 × Al ₂ O ₃ + ZrO ₂)
400 × (Al ₂ O ₃ + 2 × ZrO ₂)

Kilede karakteriseerimine

Röntgenfluorestsentspektroskoopia mõõtmistes kasutati Rigaku ZSX 400 lainedispersiivset röntgenfluorestsentspektroskoopi, mis on mõeldud madala Z arvuga elementide efektiivseks ja suure täpsusega mõõtmiseks [54]. Röntgenkiirus saadi roodiumist anoodiga

röntgenkiiretoru abil ning selle maksimaalne võimsus on 4 kW. Mõõtmistel kiiritati katseobjektile 78,5 mm² ala. Antud töös mõõdetud kilede puhul suutis röntgenfluorestsents-spektroskoop läbistada kile täielikult ja seetõttu on saadud andmed terve kile paksuse kohta. Kasutades pindtihedust on võimalik koos ellipsomeetri abil teada saadud kile paksusega arvutada välja kile tihedus, kasutades valemit:

$$\rho = \frac{\omega}{t}, \quad (12)$$

kus ρ on tihedus, ω pindtihedus ja t on kile paksus [18]. Mõõtmised teostas töö autor TÜ FI kiletehnoloogia labori inseneri Peeter Ritslaiu juhendamisel.

Spektroskoopilist ellipsomeetrit kasutati 75° nurga all. Ellipsomeetrist saadud andmete järgi koostati spektrid, kus on näidatud kiirguseamplituudi sõltuvust energiakvandist. Kasutades Tauc-Lorentz'i reeglit [55] koostati teoreetilised spektrid, mis ühildati mõõtmise käigus saadud spektriga. Selleks muudeti Tauc-Lorentz'i reeglis parameetreid, milleks oli kile paksus, spektri haripunktide asukohad ja haripunktide kõrgus. Spekter mõõdeti kvandi energia vahemikus 1,3-5,5 eV ehk lainepikkustes 225-954 nm. Ellipsomeetrilised mõõtmised tehti ränialuselt, kuna antud meetodiga poleks saanud kvartsaluselt õiget kile paksust. Mõõtmised teostas töö autor TÜ FI materjaliteaduse teaduri Aarne Kasikoviga.

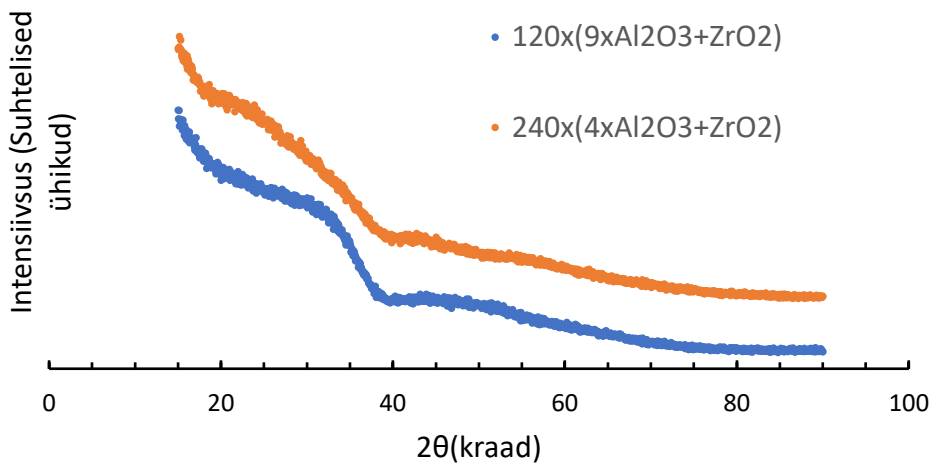
Röntgendifraktsiooni kasutati selleks, et teada saada, kas kvartsklaasile kasvatatud kiled olid kristallilise struktuuriga. Mõõtmistel kasutati Rigaku SmartLab röntgendifraktomeetrit libiseva kiire meetodil (GIXRD). Mõõtmised tehti primaarkiire nurga 5,76° all ja difraktsiooninurka 2θ mõõdeti vahemikus 15° kuni 90°. Mõõtmised teostas TÜ FI materjaliteaduse kaasprofessor Hugo Mändar.

Kõvaduse ja elastsusmooduli saamiseks kasutati nanotäkkijat Bruker Hysitron TI 980 Triboindenter. Nanotäkkijas kasutati Berkovichi teravikku (joonis 12). Mõõdeti kvartsklaasile sadestatud kilesid. Kõikide objektide puhul kasutati maksimaalse jõuna 1 mN, mõõtmised tehti 5 × 6 matriksina, kus täkete vahemik oli 10 µm. Andmetöötluseks kasutati Microsoft Office'i tabelitöötlusprogrammi Excel. Mõõtmised teostas töö autor koos juhendaja Taivo Jõgiaasaga.

Tulemused ja analüüs

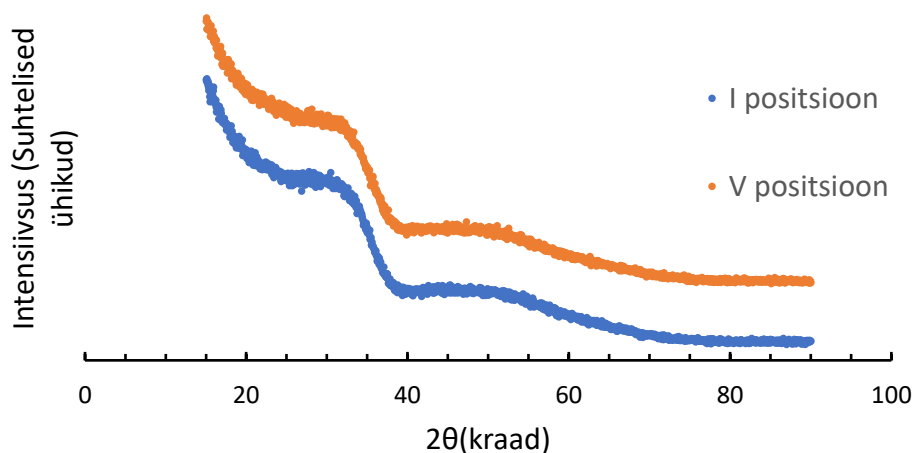
Kilede elementkoostise, kristallstruktuuri ja paksuse määramine

Kui aines on mingi kindla aine kristallifaas olemas, siis see paistab difraktogrammilt refleksina. Kui aine on aga amorfne, siis on saadav graafikul refleks puudub. Saadud graafikud näitavad, et tegu on komposiitkilede puhul oli tegu amorfsete materjalidega (joonis 13).



Joonis 13. Kujutatud on erinevate koostistega ainete suhtelised intensiivsused GIXRD-s.

Jooniselt 14 on näha, et kahe samas kasvatuses olnud kile kristallograafiline struktuur ei olene tema asukohast kasvukambris. Sellest võib järeldada, et kile elastsusmooduli ja kõvaduse arvutamisel ei ole tähtis, millise positsiooni kile mõõdetakse, seetõttu vaadeldi keskmise positsiooni objekte.



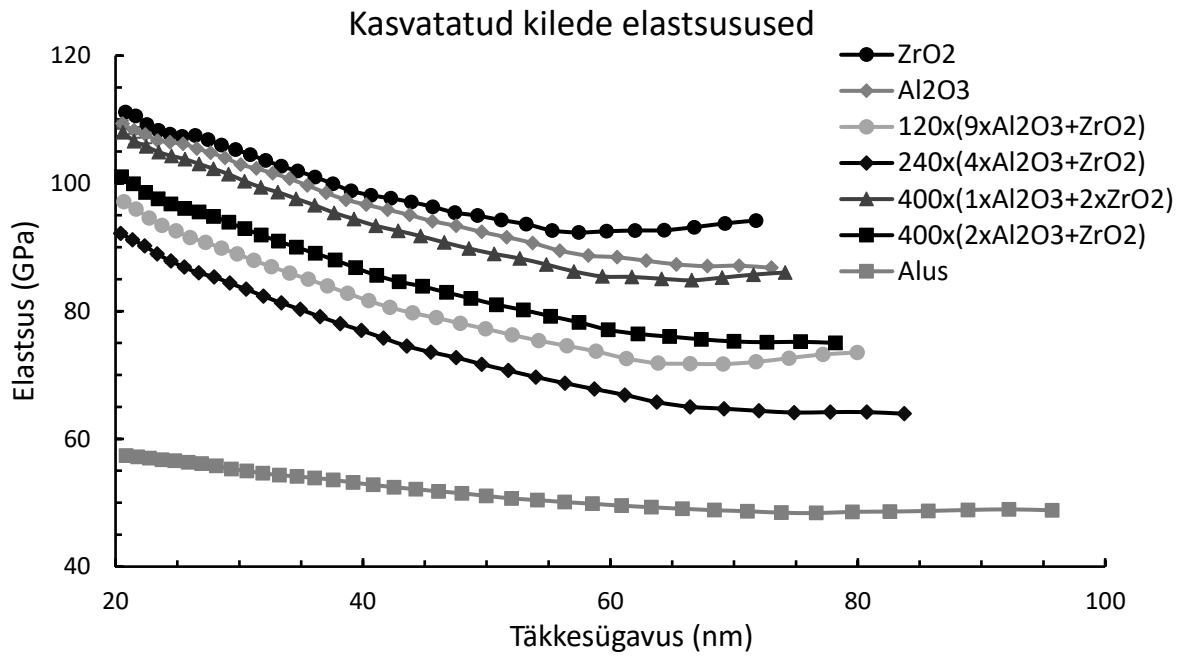
Joonis 14. Kahe sama kasvatuses eri positsioonidel olnud kilede võrdlus.

Tabel 3. Erinevate kilede pindtihedus, kile paksus ja tihedus.

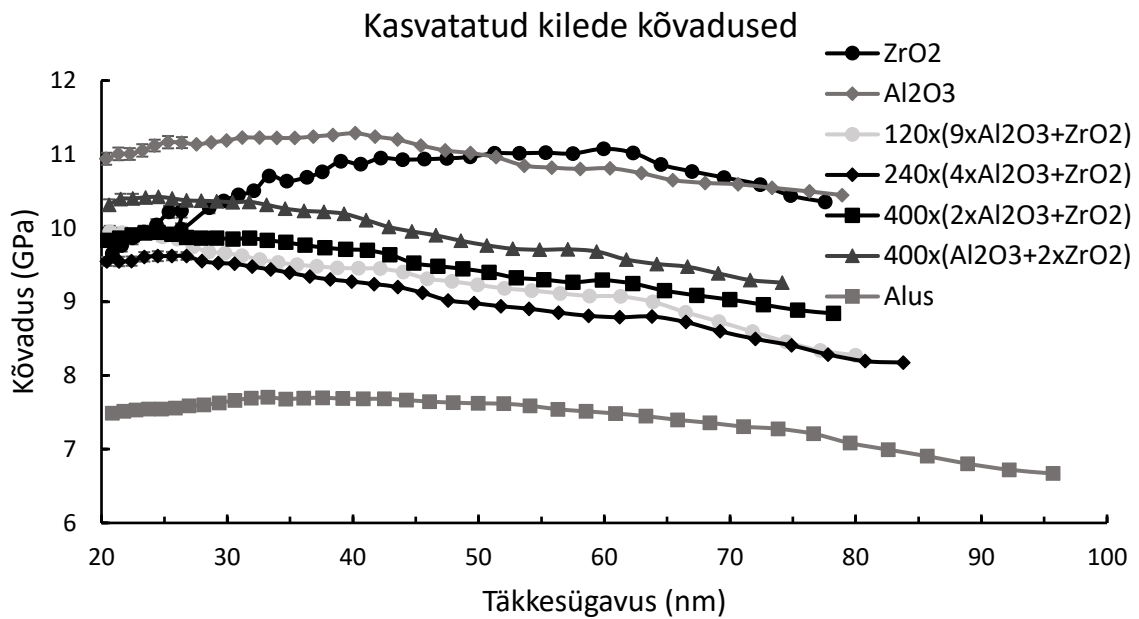
	Pindtihedus ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)				Kile paksus (nm)	Tihedus (g/cm^3)
	Al	Zr	O	Kokku		
$1200 \times \text{Al}_2\text{O}_3$	18,26		15,38	34,08	138	2,5
$1200 \times \text{ZrO}_2$		46,35	16,48	62,95	114	5,5
$400 \times (2 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2)$	10,61	16,02	14,47	41,1	119	3,5
$300 \times (3 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2)$	12,19	9,67	14,01	35,86	120	3,0
$240 \times (4 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2)$	13,63	9,37	14,8	37,8	127	3,0
$200 \times (5 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2)$	14,07	6,71	13,82	34,6	127	2,7
$150 \times (7 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2)$	15,07	5,18	14,48	34,74	128	2,7
$120 \times (9 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2)$	15,58	4,6	14,21	34,38	130	2,6

Kilede kõvadused ja elastsusmoodulid

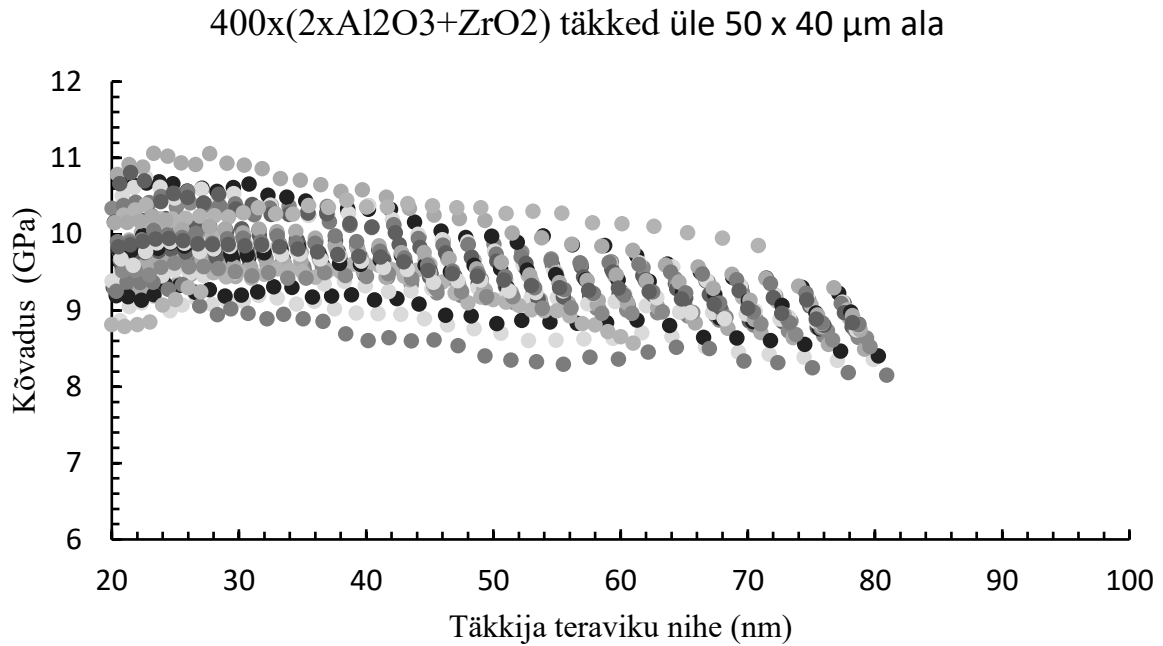
Katseobjektide mehaanilisi omadusi uuriti nanotäkkijaga Bruker Hysitron TI 980, mille abil saadakse elastsus ja kõvadus, lisaks saadakse ka valitud kohtadest pinnast pildid, kasutades skaneerivat teravikmikroskoopi. Selleks, et saada täkkides võimalikult täpset tulemust, valitakse kohad nii, et keskkonnast ainele langenud mustuse hulk oleks minimaalne ja pinnastruktuur oleks võimalikult sile. Ühe objekti kohta tehti 30 mõõtmist, millest esimesed kolm eemaldati koheselt, kuna nanotäkkija poolt kasutatavate mootorite triiv pole nende mõõtmise ajaks jõudnud stabiliseeruda ja mõõtmisandmetes avaldub see täkkesügavuse valesti arvestamisena. Ühe 5×6 maatriksi mõõtmised on joonisel 18, kus on näha, kui palju üle pinna mõõtmised võivad kõikuda. Kõvaduse ja elastsuse väärtused võeti täkkimissügavuselt 22 nm, standardhälbega 0,16 (joonised 16, 17).



Joonis 16. Kasvatatud kilede elastsusmoodulid.



Joonis 17. Kasvatatud kilede kõvadused.



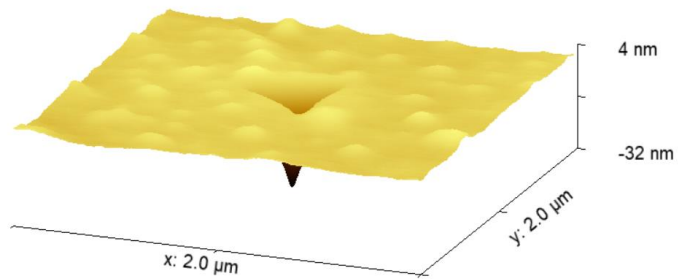
Joonis 18. Ühe objekti mõõtmise tulemused üle 50 × 40 µm ala.

Tabel 4. Mõõdetud kõvadused ja elastsused koos standardhälbega eraldi mõõtmiste vahel (sulgudes). Kõvaduste ja elastsusmoodulite jaoks võeti sügavusel 22 (0,16) nm ja sel kohal nende arvutuslik standardhälve.

Kasvatustsüklite järgnevus	Kõvadus (GPa)	Elastsus (GPa)
1200 × ZrO ₂	9,9 (1,7)	111,2 (13)
1200 × Al ₂ O ₃	11,0 (0,4)	109,3 (2)
120 × (9 × Al ₂ O ₃ + ZrO ₂)	9,9 (0,3)	97,1 (3)
240 × (4 × Al ₂ O ₃ + ZrO ₂)	9,6 (0,4)	92,2 (2)
400 × (2 × Al ₂ O ₃ + ZrO ₂)	9,9 (0,5)	108,0 (5)
400 × (Al ₂ O ₃ + 2 × ZrO ₂)	10,4 (0,5)	101,0 (2)

Nanotäkkimise tulemustest on näha, et aatomkihtsadestamisega sadestatud ZrO₂ ja Al₂O₃ kõvadused ja elastsusmoodulid on sarnased. Tulemustest selgub, et aatomkihtsadestamise käigus ZrO₂ ja Al₂O₃ komposiitkilede kõvadus jääb samaks, kuid elastsusmoodul muutub. Tuleb ka välja, et Al₂O₃ on kõvem ning elastsem kui Al₂O₃ ja ZrO₂ komposiitkiled, väljaarvatud kile 400 × (2 × Al₂O₃ + ZrO₂), mille puhul jääb elastsusmoodul ligilähedaseks puhta Al₂O₃, ja kile 400 × (Al₂O₃ + 2 × ZrO₂), mille puhul on kõvadus ligilähedane puhtale Al₂O₃.

Skaneeriva teravikmikroskoopia režiimis nanotäkkijaga tehti pinnast ka 3D pildid, millelt on näha nii pinda tehtud täkke sügavus kui ka pinnakaredus. Pildilt paistab, et kile pind on kasvanud ühtlaselt, kuna pinnakaredus on väike (joonis 19).



Joonis 19. Nanotäkkija poolt tehtud täke.

Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti, kuidas muutuvad aatomkihtsadestatud ZrO_2 ja Al_2O_3 komposiitkilede mehaanilised omadused, kui muuta nende osakaalu kile koostises. Kilede omadusi mõõdeti kasutades röntgendifraktsiooni, röntgenfluorestsents-spektroskoopiat, spektroskoopilist ellipsomeetriat ja nanotäkkimist.

Röntgendifraktsioonist selgus, et kasvatatud komposiitkiled olid amorfsed. Spektroskoopilise ellipsomeetria ja röntgenfluorestsentspektroskoopiaga saadi teada, et kilede paksused olid vahemikus 107 - 138 nm ja tihedused 2,5 - 5,5 g/cm³. Kiled kasvasid seda paksemad, mida rohkem oli Al_2O_3 kihte võrreldes ZrO_2 kihtidega. Kiled olid seda tihedamad, mida vähem oli Al_2O_3 kihte võrreldes ZrO_2 kihtidega.

Nanotäkkimisega mõõdeti kilede kõvadused ja elastsusmoodulid. Sadestamisel olid ZrO_2 ja Al_2O_3 kõvadused ning elastsusmoodulid ligilähedased. Kui sadestamisel lisada Al_2O_3 kihile ZrO_2 kiht langeb, kile kõvadus võrreldes puhta Al_2O_3 ning kõikidel komposiitkiledel olid kõvadused sarnased ZrO_2 kõvadusele. Komposiitkilede elastsusmoodul langes mõlema oksiidikilega võrreldes. Kõige kõvemad komposiitkiled tulid, kui kahele ZrO_2 kihile lisada üks Al_2O_3 kiht või kui lisada üheksale Al_2O_3 kihile üks ZrO_2 kiht. Neil juhtudel olid kõvadused vastavalt 10,4 GPa ja 10,0 GPa. Kõrgeimad elastsusmoodulid tulid, kui lisada kahele ZrO_2 kihile üks Al_2O_3 kiht või kui lisada kahele Al_2O_3 kihile üks ZrO_2 kiht. Neil juhtudel olid elastsusmoodulid vastavalt 101,0 GPa ja 108,0 GPa.

Lisaks kasutati nanotäkkijat skaneeriva teravikmikroskoopia režiimis, mille tulemustest oli näha, et kile pind oli kasvanud ühtlaselt ning täkkimise käigus ei esinenud kuhjumist ega vajumist, mis oleks võinud tehtud mõõtmisi mõjutada.

Töös püstitatud hüpotees ei pea paika, et kui Al_2O_3 osakaalu suurendamine ZrO_2 suhtes muudab segu kõvemaks ja jäigemaks. Tööst leidub, et Al_2O_3 lisades ZrO_2 muutub kile pehmemaks ja jäigemaks.

Summary

In this work the hardness and elastic modulus of thin composite films of Al_2O_3 and ZrO_2 , grown by atomic layer deposition, were analyzed as the content of Al_2O_3 was increased compared to ZrO_2 . The characteristics of thin films were measured using X-ray diffraction, X-ray fluorescence spectroscopy, spectroscopical ellipsometry and nanoindentation.

X-ray diffraction showed no reflexes so it was concluded that all composite thin films were amorphous. Using spectroscopic ellipsometry and X-ray fluorescence spectroscopy it was found that the thickness of grown thin films was between 107 – 138 nm and their density was between 2,5 – 5,5 g/cm^3 . Thin films grew thicker the more Al_2O_3 layers there were compared to the ZrO_2 layers and the thin films were denser the more ZrO_2 layers there were compared to Al_2O_3 layers.

Hardness and elastic modulus of thin films was measured using nanoindentation. It was found that the elastic moduli of Al_2O_3 and ZrO_2 were comparable. The hardnesses of composite thin films were lower than Al_2O_3 , being close to the hardness of ZrO_2 . Elastic moduli of all composite films were lower than either of the oxide films. Composite thin films with the highest hardness were obtained when a single layer of Al_2O_3 was added to two layers of ZrO_2 or when a single layer of ZrO_2 was added to nine layers of Al_2O_3 . Hardness being 10,4 GPa for the former and 10,0 GPa for the latter. Highest elastic moduli were measured on films that had added one layer of Al_2O_3 to two layers of ZrO_2 or when a single layer of ZrO_2 was added to two layers of Al_2O_3 . In these cases, elastic moduli were 101,0 GPa and 108,0 GPa respectively.

Additionally, the nanoindenter was used as a scanning probe microscope from which was observed, that thin films had grown homogeneously and that there was no pile-up or sinking at the points where indentations were made, that could have affected measurements made with nanoindentation.

The hypothesis, that increasing the amount of Al_2O_3 compared to ZrO_2 will make the thin films harder and more elastic, was not valid. It was found that adding ZrO_2 to a thin film lowers the films hardness and elastic modulus, compared to the hardness and elasticity values of Al_2O_3 .

Viited

- [1] M. Kull, „ZrO₂ ja HfO₂ kihtstruktuuride mehaanilised ning optilised omadused,“ Tartu Ülikool (2018)
- [2] H.-M. Piirsoo, „Nanostruktuursete oksiidkatete kõvaduse määramine,“ Tartu Ülikool (2018)
- [3] P. Cheng, P. Banerjee, “Few Monolayer Atomic Layer Deposition (ALD) on Surfaces and Interfaces for Energy Applications,” *Material Matters* 13, lk 65-69 (2018)
- [4] J. Ahn, et al., “Atomic Layer Deposition of Inorganic Thin Films on 3D Polymer Nanonetworks,“ *Applied Sciences* 9 (2019)
- [5] Coating Technologies, S.L., „What is atomic layer deposition“ [What is ALD \(Atomic Layer Deposition\) | CTECHNANO](#) (Külastatud 17.05.2021)
- [6] R.W. Johnson, A. Hultqvist, S.F. Bent, „A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications,“ *Materials Today* 17, lk 236-246 (2014).
- [7] T. Arroval, “Kasvutingimuste ja -aluste mõju TiO₂ aatomkihtsadestamisele”, Tartu Ülikool (2012)
- [8] M.Leskelä, M. Ritala, „Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures”, *Thin Solid Films* 40, lk 138-146 (2002)
- [9] S.M. George, „Atomic Layer Deposition: An Overview,“ *Chemical Reviews* 110, lk 111- 131 (2010)
- [10] R.L. Puurunen, „A Short History of Atomic Layer Deposition: Tuomo Suntola's Atomic Layer Epitaxy”, *Chemical Vapor Deposition* 20, lk 332-344 (2014)
- [11] T. Jõgiaas, et al., „Hardness and modulus of elasticity of atomic layer deposited Al₂O₃-ZrO₂ nanolaminates and mixtures“, *Materials Chemistry and Physics* 240:122270 (2019)
- [12] M. Westerhausen, et al., "Characterization of Biostable Atomic Layer Deposited (ALD) Multilayer Passivation Coatings for Active Implants," 2019 41st Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society (EMBC), lk 3927-3930 (2019) DOI: [10.1109/embc.2019.8856574](https://doi.org/10.1109/embc.2019.8856574)
- [13] C. Cobianu et al., "Electrical Properties of As-Deposited ALD HfO₂ Films Related to Silicon Surface State," 2018 International Semiconductor Conference (CAS), lk. 69-72 (2018) DOI: [10.1109/SMICND.2018.8539782](https://doi.org/10.1109/SMICND.2018.8539782)
- [14] H. Fujiwara, „Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications,“ Wiley, Chichester, West Sussex (2007).
- [15] Y.-L.Lo, Y.-F. Chung, H.-H. Lin, “Polarization Scanning Ellipsometry Method for Measuring Effective Ellipsometric Parameters of Isotropic and Anisotropic Thin Films“, *Journal of Lightwave Technology* 31 (2013) DOI:[10.1109/JLT.2013.2265716](https://doi.org/10.1109/JLT.2013.2265716)
- [16] A.-H. Liu, P. C. Wayner, J. L. Plawsky, “Image scanning ellipsometry for measuring the transient, film thickness profiles of draining liquids”, *Physics of Fluids* 6, lk 1963-1971 (1994) DOI:[10.1063/1.868203](https://doi.org/10.1063/1.868203)
- [17] Bruker, “Periodic table of elements and X-ray Energies,” http://ramontxrf.260mb.net/Periodic_Table_and_X-ray_Energies.pdf?i=1
- [18] R. E. Burge, N. R. Silvester, „The Measurement of Mass, Thickness, and Density in the Electron Microscope“, *The Journal of Biophysical and Biochemical Cytology* 8, lk 1-11 (1960) <https://doi.org/10.1083/jcb.8.1.1>
- [19] N. Keng, „WDXRF: How Does It Work?“, ThermoFisher Scientific, <https://www.thermofisher.com/blog/metals/wdxf-how-does-it-work/> [Kasutatud: 28.05.21]

- [20] M.Hall, „X-Ray Fluorescence-Energy Dispersive (ED-XRF) and Wavelength Dispersive (WD-XRF) Spectrometry“ kogumikus *The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis*, A. Hunt (Oxford University Press, 2017)
DOI: 10.1093/oxfordhb/9780199681532.013.21
- [21] Corporation, Rigaku, „X-ray fluorescence spectrometer ZSX 400 maintenance manual,“ ME07- 47. 20110331
- [22] Maria Lagerström, Erik Ytreberg, „Quantification of Cu and Zn in antifouling paint films by XRF“, *Talanta* 223, 121820 (2021)
- [23] T.D.T Oyedotun, „X-ray fluorescence (XRF) in the investigation of the composition of earth materials: a review and an overview“, *Journal of Geology, Ecology, and Landscapes* 2, lk 148-154 (2018)
- [24] C. Strelj, P. Wobrauschek, P. Kregsamer, „X-Ray fluorescence Spectroscopy, Applications“, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, lk 2478-2487 (1999) DOI:10.1006/rwsp.2000.0337
- [25] S. Garrigues, „Paints | Organic Solvent-Based,“ *Encyclopedia of Analytical Science*, Third Edition, lk 9-18 (2005) DOI:10.1016/B0-12-369397-7/00438-6
- [26] V. S. Felix, et al., „Analysis of silver coins from colonial Brazil by hand held XRF and micro-XRF,“ *Applied Radiation and Isotopes* 166, 109409 (2020) <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109409>
- [27] H.Toraya, „Introduction to X-ray analysis using the diffraction method,“ *Rigaku Journal*, 32, lk 35-43 (2016)
- [28] H. Mändar „Röntgendifraktsiooni kursus. Difraktogrammide saamine, töötlemine ja analüüs“, Tartu Ülikool, Materjaliteaduse instituut (1999).
- [29] H. O. Tekin, et al., „Structural and physical characterization study on synthesized tellurite (TeO₂) and germanate (GeO₂) glass shields using XRD, Raman spectroscopy, FLUKA and PHITS“, *Optical Materials* 110, 110533 (2020)
- [30] J.R. Connolly, „Introduction Quantitative X-Ray Diffraction Methods“, *X-Ray Powder Diffraction* (2003) <http://www.xray.cz/xray/csca/kol2011/kurs/Dalsi-cteni/Connolly-2005/09-Quant-intro.pdf%>
- [31] T. Fuji, et al., „Analysis of the early stage of stress corrosion cracking in austenitic stainless steel by EBSD and XRD“, *Materials Characterization* 172, 110882 (2021)
- [32] A.K.Chatterjee, „X-Ray Diffraction“, *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*, 2001, lk 275-332 DOI:10.1016/B978-081551437-4.50011-4
- [33] T. Caillot, et al., „Hydrothermal synthesis and characterization of zirconia based catalysts,“ *Journal of Solid State Chemistry* 203, lk. 79–85 (2013) <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.04.005>
- [34] Z. Wang, et al., „Synthesis and characterization of amorphous Al₂O₃ and γ -Al₂O₃ by spray pyrolysis,“ *Green Process Synth* 5, lk 305–310 (2016)
DOI: 10.1515/gps-2015-0128.
- [35] H. Seemen, „Magnetiliste metalloksiidkilede ja nende korrusstruktuuride mikroskoopia ja struktuuranalüüs,“ Tartu Ülikool (2017)
- [36] K. Möldre, „Epitaksiaalse TiO₂ aatomkihtsadestamine safiirile: aluse orientatsiooni mõju õhukeste kilede struktuurile ja kasvukiirusele,“ Tartu Ülikool (2014)
- [37] S. Kobayashi, „In-plane XRD measurements,“ *The Rigaku Journal*, 26, lk 3-11 (2010)
- [38] B. Vignesh et al., „Critical assessment of high speed nanoindentation mapping technique and data deconvolution on thermal barrier coatings“, *Materials & Design* 181, 108084 (2019)

- [39] M. E. Dickinson, J. P. Schirer, „Probing more than the surface,“ *Materials Today* 12, lk 46-50 (2019) [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(09\)70202-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(09)70202-0)
- [40] M. R. Van Landingham, “Review of Instrumented Indentation,” *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 108, lk 249-265 (2003)
- [41] N. Moharrami, S. J. Bull, „A comparison of nanoindentation pile-up in bulk materials and thin films,“ *Thin Solid Films* 572, lk. 189–199 (2014) doi: 10.1016/j.tsf.2014.06.060.
- [42] G. Guillonueau, et al., „Determination of mechanical properties by nanoindentation independently of indentation depth measurement“, *Journal of Materials Research* 27, lk 2551-2560 (2012) DOI: <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.261>
- [43] W. C. Oliver, G. M. Pharr, „An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,“ *Journal of Materials Research* 7, lk 1564-1583 (1992)
- [44] B. Bhushan, „Depth-sensing nanoindentation measurement techniques and applications,“ *Microsystem Technologies* 23, lk 1595–1649 (2017) <https://doi.org/10.1007/s00542-017-3372-2>
- [45] I. A. Kariper, “Hardness of Thin Films and the Influential Factors”, *Diamond and Carbon Composites and Nanocomposites*, M. Aloifkhazraei, IntechOpen (2016) DOI: 10.5772/63302
- [46] D. E. Kramer, et al., “Substrate effects on indentation plastic zone development in thin soft films,“ *Journal of Materials Research* 16, lk 3150-3157 (2001) <https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0434>
[DOI: <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>
- [47] E.S. Puchi-Cabrera, “A new model for the computation of the composite hardness of coated systems,“ *Surface and Coatings Technology* 160, 177-186 (2002) DOI:10.1016/S0257-8972(02)00394-8
- [48] D. Hou, “Micromechanical Properties of Nanostructured Clay-Oxide Multilayers Synthesized by Layer-by-Layer Self-Assembly,“ *Nanomaterials* 6 (2016) DOI:10.3390/nano6110204
- [49] Christopher A. Schuh, „Nanoindentation studies of materials,“ *Materials Today* 9, lk 32-40 (2006) [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(06\)71495-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(06)71495-X)
- [50] I. N. Sneddon, “The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile”, *International Journal of Engineering Science* 3, lk 47-57 (1965) [https://doi.org/10.1016/0020-7225\(65\)90019-4](https://doi.org/10.1016/0020-7225(65)90019-4)
- [51] S. R. Jian, G. J. Chen, T. C. Lin, „Berkovich nanoindentation on AlN thin films,“ *Nanoscale Research Letters* 5 (2010) <https://doi.org/10.1007/s11671-010-9582-5>
- [52] D. R. Tadjiev, R. J. Hand, S. A. Hayes, “Calibrating a nanoindenter for very shallow depth indentation using equivalent contact radius“, *Philosophical Magazine*, Taylor & Francis, lk 1819-1832 (2010) <https://doi.org/10.1080/14786430903571420>
- [53] K. S. Finnie, et al., „Influence of Si(1 0 0) surface pretreatment on the morphology of TiO₂ films grown by atomic layer deposition“, *Thin Solid Films* 440, lk 109-116 (2003) [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00818-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00818-6)
- [54] V.K.Singh, et al., “Application of Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry to Biological Samples”, *Spectroscopy* 32, lk 41-47 (2017)
- [55] D.V.Likhachev, N. Malkova, L. Poslavsky, „Modified Tauc–Lorentz dispersion model leading to a more accurate representation of absorption features below the bandgap,“ *Thin Solid Films* 589, lk 844-851 (2015) <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.07.035>

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Oliver Vanker,

(sünnikuupäev, 09. 06. 1998)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose
„Aatomkihtsadestatud alumiiniumoksiidist ja tsirkooniumdioksiidist kilede
mehaanilised omadused,“
mille juhendaja on dr. Taivo Jõgiaas
 - 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil,
sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse
kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu,
sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja
lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega
isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 29.05.2021