

Laura Ala-Hakuni

**ATOMIKERROSKASVATETTUJEN  
TITAANIDIOKSIDIOHUTKALVOJEN  
PELKISTYMISEN TUTKIMINEN  
SYNKROTRONIVIRITTEISELLÄ  
FOTOELEKTRONISPEKTROSKOPIALLA**

Kandidaatintyö  
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta  
Tarkastajat: Prof. Mika Valden, Lauri Palmolahti  
Toukokuu 2021

## TIIVISTELMÄ

Laura Ala-Hakuni: Atomikerroskasvatettujen titaanidioksidiohutkalvojen pelkistymisen tutkiminen synkrotroniviritteisellä fotoelektronispektroskopialla

Kandidaatintyö

Tampereen yliopisto

Matemaattisten aineiden di-opettajan koulutus

Toukokuu 2021

---

Tässä kandidaatintyössä tutkitaan atomikerroskasvatettujen titaanidioksidiohutkalvojen pelkistymistä tyhjiössä tehtävän lämmityssarjan aikana. Titaanidioksidi on paljon tutkittu yhdiste, jota käytetään esimerkiksi valoaktiivisten kennojen pinnoitteena keinotekoisessa fotosynteesissä. Tutkittavien näytteiden atomikerroskasvatus suoritettiin Tampereen yliopiston pintatieteen laboratoriossa ja tutkimus suoritettiin MAX IV -synkrotronitutkimuskeskuksen FinEstBeAMS -sädelinjalla Ruotsissa, jossa näytteistä mitattiin XPS-spektrit.

Tutkittavana oli kolmessa eri lämpötilassa, 100 °C, 150 °C ja 200 °C, kasvatettuja ohutkalvoja, jolle suoritettiin lämmityssarja tyhjiöolosuhteissa. Lämmityssarjan aikana ohutkalvot lämmitettiin kumulatiivisesti lämpötiloihin 200, 250, 300, 350, 400, 450 ja 500 °C. Titaanidioksidiohutkalvoista mitattiin XPS-spektrit ennen lämmityssarjaa näytteiden ollessa huoneenlämmössä ja jokaisen lämmitysvaiheen jälkeen, kun ohutkalvot olivat jäähtyneet huoneenlämpöön.

XPS-spektreistä pystyttiin tunnistamaan näytteessä olevia alkuaineita sekä näiden eri komponentteja mitattujen elektronien liike-energioiden avulla. Saadun mittaustiedon ja siihen tehtyjen sovitteiden avulla eri komponenttien ja aineiden suhteellisia osuuksia kyettiin vertailemaan ja saatiin näin tietoa titaanidioksidiohutkalvojen pelkistymisestä.

Saatujen tulosten perusteella voidaan todeta, että korkeimmassa lämpötilassa kasvatettu ohutkalvo pelkistyi enemmän, kuin alemmissa lämpötiloissa kasvatetut ohutkalvot, kun lämpötila ylitti 300 °C. Pelkistymistä tapahtui myös alemmissa lämpötiloissa kasvatetuissa kalvoissa. Kasvatuslämpötila vaikutti myös siihen, missä vaiheessa lämmityssarjaa pelkistyminen alkoi. Korkeammassa lämpötilassa kasvatetut ohutkalvot pelkistyivät aikasemmin kuin alemmassa lämpötilassa kasvatetut ohutkalvot. Titaanidioksidiohutkalvojen pelkistyessä titaanin ja hapen välisiä sidoksia katkeaa. Tutkimuksessa havaittiin, että titaanista irronnut happi jää ohutkalvojen rakenteeseen, eikä happea vapaudu ympäristöön.

Avainsanat: titaanidioksidi, atomikerroskasvatus, ALD, fotoelektronispektroskopia, XPS, MAX IV, FinEstBeAMS, synkrotoni

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -ohjelmalla.

## SISÄLLYSLUETTELO

1.	Johdanto . . . . .	1
2.	TiO <sub>2</sub> -ohutkalvojen pelkistyminen . . . . .	2
3.	Atomikerroskasvatus (ALD) . . . . .	3
3.1	Toimintaperiaate . . . . .	3
3.2	TiO <sub>2</sub> -valmistuksen kemialliset reaktiot . . . . .	4
4.	Synkrotroniviritteinen fotoelektronispektroskopia (PES) . . . . .	6
4.1	Synkrotronien toiminta. . . . .	6
4.1.1	Synkrotronisäteily . . . . .	6
4.1.2	Undulaattorit . . . . .	7
4.2	MAX IV -laboratorio . . . . .	7
4.3	FinEstBeAMS-sädelinja . . . . .	9
4.3.1	Röntgenviritteinen fotoelektronispektroskopia, XPS . . . . .	10
4.3.2	XPS-laitteistojen toiminta . . . . .	11
4.3.3	XPS-spektrien tutkiminen . . . . .	12
5.	Tutkimuksen suorittaminen ja laitteistot . . . . .	14
5.1	ALD-laitteisto . . . . .	14
5.2	XPS-laitteisto . . . . .	15
5.3	Titaanidioksidiohutkalvojen valmistus . . . . .	15
5.4	Ohutkalvojen tutkiminen . . . . .	16
6.	Mittaustulosten analysointi . . . . .	17
7.	Yhteenveto . . . . .	22
	Lähteet . . . . .	23

# 1. JOHDANTO

Titaanidioksidi on paljon tutkittu aine, sillä se sopii ominaisuuksiensa puolesta moniin sovelluksiin. Titaanidioksidia käytetään esimerkiksi keinotekoisessa fotosynteesissä valoaktiivisen kennon päällä, sillä amorfisella titaanidioksidilla on hyvä sähkönjohtokyky [1]. Mustaa titaanidioksidia käytetään esimerkiksi aurinkokennoissa, sillä yhdisteellä on hyvä absorptiokyky. Titaanidioksidin ominaisuuksia pystytään myös muokkaamaan tarpeeseen sopivimmiksi. [2]

Aineiden, kuten titaanidioksidin, ominaisuuksien tutkimiseen löytyy monia menetelmiä. Fotoelektronispektroskopia on sopiva menetelmä pintojen koostumuksen mittaamiseen. Fotoelektronispektroskopia hyödyntää röntgensäteilyä, jota voidaan synnyttää esimerkiksi röntgenputkilla. Röntgenputkella synnytetyn säteilyn fotonien energiaa ei pystytä muuttamaan tai säätämään. Synkrotroneilla tuotetun säteilyn energia voidaan säätää haluttuun arvoon, jolloin voidaan hyödyntää tutkimusmenetelmiä laajemmin.

Tässä työssä tutkitaan atomikerroskasvatettujen titaanidioksidihutkalvojen pelkistymistä lämmityssarjan aikana hyödyntäen synkrotroniviritteistä fotoelektronispektroskopiaa. Työn tavoitteena on saada selville, miten titaanidioksidihutkalvojen kasvatustilaparametri vaikuttaa titaanidioksidin pelkistymiseen. Pelkistynyt titaanidioksidi johtaa paremmin sähköä [1], joten tutkimustulosten avulla saadaan tietoa siitä, miten atomikerroskasvatetuista titaanidioksidihutkalvoista saadaan entistä parempia sovelluksiin, joissa hyvä sähkönjohtavuus on tärkeää.

Luvussa 2 käsitellään titaanidioksidikalvojen pelkistymisen teoriaa. Sen jälkeen luvussa 3 käydään läpi atomikerroskasvatuksen taustaa, toimintaperiaatetta ja titaanidioksidihutkalvojen valmistuksen teoriaa. Luvussa 4 käsitellään synkrotronien toimintaa, esitellään MAX IV-laboratoriota ja esitellään fotoelektronispektroskopian teoriaa. Tutkimuksen suorittaminen ja siinä käytettävät laitteistot esitellään luvussa 5 ja luvussa 6 käydään läpi, millaisia tuloksia mittauksista saatiin aikaiseksi.

## 2. $\text{TiO}_2$ -OHUTKALVOJEN PELKISTYMINEN

Aineen pelkistyminen tarkoittaa sitä, että se vastaanottaa elektroneja ja tämä tapahtuu aina samanaikaisesti jonkin toisen aineen hapettumisen, eli elektronien luovuttamisen, kanssa. Hapettumista ja pelkistymistä tutkittaessa käytetään hapetuslukumerkintöjä, jotka ilmaisevat, miten yhdisteiden sidoselektronit ovat sijoittuneet.

Titaanidioksidissa pelkistymättömän titaatin hapetusluku on 4+ ja hapen 2-. Kun titaani pelkistyy titaanidioksidissa, se luovuttaa elektroneja hapelle tai ohutkalvossa oleville muille alkuaineille, joita titaanidioksidissa on epäpuhtautena. Tällöin titaatin ja elektroneja vastaanottaneen alkuaineen välisiä sidoksia katkeaa, kun alkuaineen elektroniorbitaalit täyttyvät. Tutkittaessa hapen käyttäytymistä pelkistymis-hapettumisreaktioissa on kaksi vaihtoehtoa: happi jää ohutkalvon rakenteeseen tai se vapautuu ympäristöön.

Kaikki aineet pyrkivät kohti kemiallista tasapainoa ja tilaa, jossa Gibbsin vapaaenergia on minimissään. Gibbsin vapaaenergian muutos riippuu kemiallisten potentiaalien lisäksi lämpötilasta ja kaasujen osapaineista. Tyhjiössä olevien titaanidioksidiohutkalvojen tapauksessa ainoa reaktioissa esiintyvä kaasu on happikaasu, eli Gibbsin vapaaenergian muutos riippuu hapen osapaineesta. Titaanidioksidille tehtävä lämmityssarja suoritetaan kammiossa, jossa on tyhjiöolosuhteet ja hyvin alhainen ( $10^{-11}$  mbar) paine. Tällöin myös hapen osapaine on hyvin alhainen. Huoneilmassa hapen osapaine olisi huomattavasti suurempi. Hapen osapaineen ollessa tyhjiössä tarpeeksi pieni, titaanidioksidi reagoi pelkistämällä titaania.

Titaanidioksidin pelkistyessä oletetaan havaittavan titaatin 3+-komponenttien kasvua. Vastaavasti, jos ohutkalvoissa tapahtuu hapettumista, oletetaan havaittavan näiden komponenttien määrän vähentyvän.

### 3. ATOMIKERROSKASVATUS (ALD)

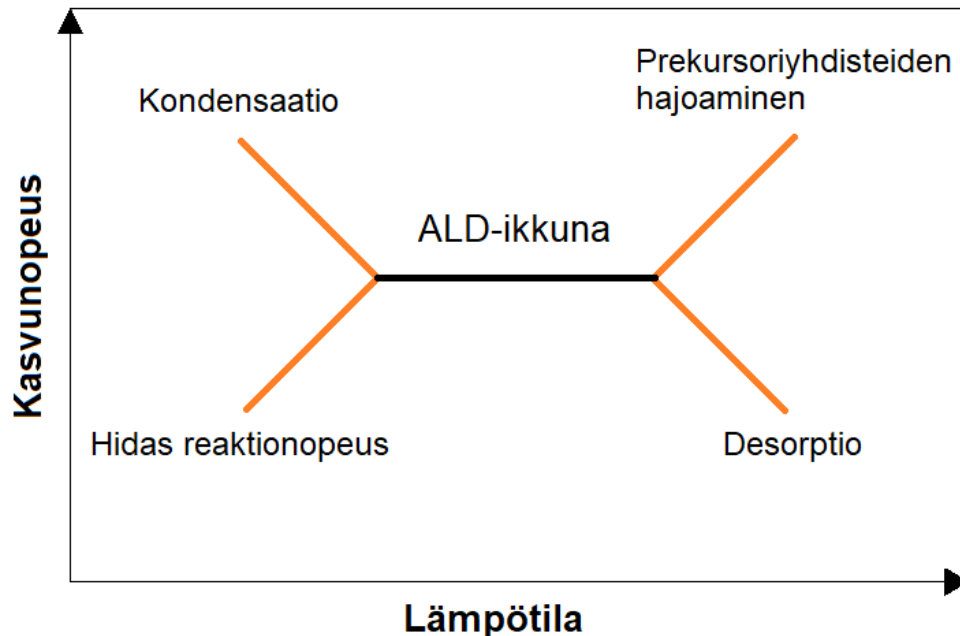
Atomikerroskasvatus, engl. *atomic layer deposition*, ALD, on menetelmä, jolla pystytään valmistamaan hyvin ohuita kalvoja. Atomikerroskasvatusta kehitettiin itsenäisesti Neuvostoliitossa 1960-luvulla nimellä *molecular layering* (ML) ja Suomessa 1970-luvulla nimellä *atomic layer epitaxy* (ALE) [3]. ALE-menetelmää pidetään yleisesti nykyisen ALD-menetelmän perustana. Atomikerroskasvatuksessa käytetään itserajoittuvia reaktioita, mikä takaa atomikerrosten kasvattaminen on hyvin kontrolloitu prosessi, jolla pystytään valmistamaan laadukkaita kalvoja. ALD on hidas menetelmä, mutta nykyään tarvitaan yhä ohuempia kalvoja, jolloin tärkeämpää on menetelmän laadukkuus kuin siihen kulunut aika. [4, s. 106–108]

#### 3.1 Toimintaperiaate

Atomikerroskasvatus perustuu kahden prekursorin reaktioihin näytteen pinnan kanssa. Näyte kasvatetaan substraatin, eli jotain toista ainetta olevan levyn, päälle sykleissä. Sykli koostuu neljästä osasta ja yhden syklin aikana näytettä kasvaa yksi monokerros. Sykli alkaa sillä, että ensin näytekammioon päästetään pulssi prekursoria 1, joka reagoi näytteen pinnan kanssa muodostaen siihen monokerroksen pintaan sitoutunutta prekursori 1:tä. Tämän jälkeen kaikki ylimääräinen reagoimaton prekursori huuhdellaan pois. Huuhtelun jälkeen näytekammioon päästetään pulssi prekursoria 2, joka reagoi sitten pinnalla olevan prekursori 1:n kanssa muodostaen monokerroksen haluttua ainetta. Prekursoripulssin jälkeen suoritetaan jälleen huuhtelu, jolloin näytekammioista huuhdellaan ylimääräinen prekursori 2 pois. Toisen huuhtelun jälkeen sykli aloitetaan jälleen alusta ja syklejä suoritetaan niin kauan, että näyte on halutun paksuinen.

ALD-menetelmässä käytetään pulssitettuja prekursoreita ja huuhteluita sen takia, jotta vältetään prekursoreiden reagoiminen keskenään ja siten vältetään ei-haluttujen yhdisteiden muodostuminen näytekammiossa. Pulssitetut prekursorit ovat itserajoittuvien reaktioiden lisäksi syitä siihen, miksi atomikerroskasvatus on niin hyvin hallittu prosessi. ALD-menetelmällä on kuitenkin tiettyjä rajoituksia ja yksi niistä on lämpötila. Jos lämpötila on liian korkea, prekursorit voivat hajota näytteen pinnalla tai prekursorit voivat haihtua näytteen pinnalta ennen kuin ne ehtivät reagoida toisen prekursorin kanssa. Jos lämpötila taas on liian alhainen, prekursoria saattaa kondensoitua näytteen pinnalle tai reaktiono-

peus hidastuu huomattavan paljon. Eri aineiden ALD-kasvatusprosesseille voidaan löytää sellainen lämpötilaväli, jolla kasvunopeutta voidaan pitää vakiona, ja tällaista lämpötilaväliä kutsutaan ALD-ikkunaksi. [5] Kuvassa 3.1 on havainnollistettu sitä, miten kasvunopeus riippuu lämpötilasta.

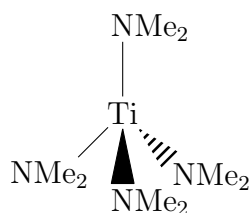


**Kuva 3.1.** Kuvassa on esitelty ALD-prosessin kasvunopeus lämpötilan funktiona. Tietyllä aineelle ominaisella lämpötilavälillä kasvunopeuden voidaan olettaa olevan vakio ja tätä väliä kutsutaan ALD-ikkunaksi. Mukailtu lähteestä [5, s. 12].

Atomikerroskasvatuksen etuina muihin ohutkalvojen valmistusmenetelmiin verrattuna on se, että menetelmä ei riipu useista kriittisistä tekijöistä, kuten esimerkiksi kemiallinen kaasufaasipinnoitus, engl. *chemical vapor deposition, CVD* [5, s.14]. CVD vaatii hyvin korkean lämpötilan toimiakseen kunnolla, jolloin monet siinä käytettävät substraatit ovat epävakaita. Lisäksi CVD vaatii prekursoreita, joilla on korkea höyrynpaine ja tällaiset aineet ovat usein vaarallisia ja jopa myrkyllisiä. [6, s.27–28] ALD-menetelmässä prekursorien virtausten ei tarvitse olla yhtä suuria, eikä reagoivien molekyylien konsentraatioiden tarvitse olla samansuuruisia, jotta saataisiin kasvatettua laadukkaita ohutkalvoja, sillä riittää, että lämpötila osuu ALD-ikkunaan ja näytteen pinnan kanssa reagoi vähintään sen verran molekyyliä, että uusi monokerros muodostuu [5, s.14–15].

### 3.2 TiO<sub>2</sub>-valmistuksen kemialliset reaktiot

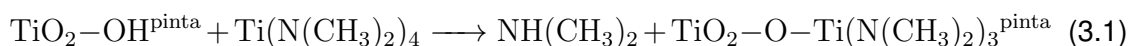
Titaanidioksidia valmistetaan käyttämällä prekursoreina tetradimetyyliaminotitaania (TDMAT, Ti(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>) ja vettä. TDMATin rakennekaava on esitelty kuvassa 3.2.



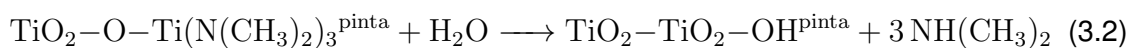
**Kuva 3.2.** Tetradimetyyliaminotitaanin rakennekaava. Mukailtu lähteestä [7]

Titaanidioksidia muodostuu alla olevien reaktioyhtälöiden 3.1 ja 3.2 mukaisesti [5]. Yhtälö 3.1 kuvaa sitä, mitä näytteen pinnassa tapahtuu TDMAT-pulssin aikana ja yhtälö 3.2 vastaavasti sitä, mitä tapahtuu vesipulssin aikana. Yhtälöissä yläindeksi *pinta* tarkoittaa näytteen pintakerroksena olevaa yhdistettä.

Yhtälössä 3.1 yksi TDMATin typpidimetyyliryhmistä reagoi pinnassa olevan hydroksyyli-ryhmän kanssa vapauttaen typpivetydimetyyliä, joka huuhdellaan ylimääräisen prekursorin mukana pois näytekammioista.



Yhtälössä 3.2 vesi reagoi näytteen pinnassa olevien typpidimetyyliryhmien kanssa, jolloin pintaan muodostuu titaanidioksidisidos ja typpivetydimetyylimolekyylejä vapautuu.



Kemialliset reaktiot harvemmin tapahtuvat täysin puhtaasti, jolloin yhdisteisiin jää jonkin verran epäpuhtauksia. Kuten osion 6 kuvasta 6.1 nähdään, tutkittavat titaanidioksidiohutkalvot sisältävät hieman TDMATista peräisin olevaa tyyppiä ja hiiltä. Lisäksi hiiltä on sitoutunut ohutkalvojen pinnalle myös sen seurauksena, että ohutkalvot ovat olleet huoneilmassa, sillä ilmasta sitoutuu pieniä määriä hiiltä lähes kaikkiin yhdisteisiin.



## 4. SYNKROTRONIVIRITTEINEN FOTOELEKTRONISPEKTROSKOPIA (PES)

Synkrotronilähtöinen tutkimus sai alkunsa 1970-luvulla. Tätä ennen tutkimusmenetelmiä rajoitti fotonilähteiden pintaherkkyys, saastumattomien näytteiden ja kunnan tyhjiön tarve. Tuohon aikaan tavanomaisten röntgen- ja UV-säteilyjen lähteet olivat intensiteetiltään ja kirkkaudeltaan matalatehoisia, eivätkä ne olleet polarisoituneita, toisin kuin synkrotronilähtöinen säteily. Kun tyhjiötekniikka ja synkrotronit kehittyivät, ne toivat ratkaisut näihin rajoitteisiin. [8] Synkrotronilla synnytetyn säteilyn etuna on sen korkea ja erittäin tasainen intensiteetti ja säteilyn leveä taajuusalue [9]. Koska säteilyn energiajakauma on jatkuva ja laaja, voidaan säteilyn energia valita vapaammin, toisin kuin muilla säteilylähteillä, esimerkiksi röntgensäteilylähteillä, joilla on paljon kapeampi energiajakauma.

### 4.1 Synkrotronien toiminta

Synkrotronien toiminta perustuu varattujen hiukkasten kiihdyttämiseen ympyräradalla magneettikenttien avulla varastorenkaissa. Kiihtyvässä liikkeessä oleva varattu hiukkanen tuottaa tällöin sähkömagneettista säteilyä. Säteily ohjataan varastorenkaiden ympärillä oleville sädelinjoille undulaattorien tai wigglerien avulla. MAX IV -synkrotronitutkimuskeskuksessa käytetään ainoastaan undulaattoreita.

#### 4.1.1 Synkrotronisäteily

Liikkuvaan hiukkaseen kohdistuu magneettikentässä voima, joka tunnetaan myös Lorentzin voimana ja voidaan kirjoittaa muodossa

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (4.1)$$

Tämä voima voima poikkeuttaa liikkuvan hiukkasen liikerataa pitäen sen näin ympyräradalla muuttamatta kuitenkaan hiukkasen energiaa [10]. Tämä voimakas poikittainen poikkeuma aiheuttaa sähkömagneettisten kenttien taipumista, jolloin kiihtyvässä liikkeessä oleva varattu hiukkanen säteilee fotoneita. Hiukkasen säteilyn suunta on Poyntingin vek-

torin,

$$\mathbf{S} = \epsilon_0 c E^2 \mathbf{n}, \quad (4.2)$$

mukaan aallon etenemissuuntaan, eli ympyräradan tangentin suuntaan. Vaikka suunta onkin tangentin suuntaan, on säteilyn suunnassa havaittavissa kulmariippuva jakauma. [10]

Synkrotronisäteilyä on havaittu tulevan myös auringonpilkuista, Ravun tähtisumusta ja Jupiteria ympäröivistä hiukkassäteilyvöistä. Esimerkiksi Ravun tähtisumun säteilyn spektri ulottuu radiotaajuuksista ultravioletitaajuuksiin saakka ja voidaan päätellä, että elektronit, joiden energia voi olla jopa  $10^{12}$  eV säteilevät synkrotronisäteilyä, kun ne liikkuvat ympyräradalla tai ruuvimaisella radalla. [11]

### 4.1.2 Undulaattorit

MAX IV -laboratoriossa varastorenkaita ympäröivien sädelinjojen käyttämä säteily tuotetaan undulaattoreilla. Undulaattoreiden tehtävänä on parantaa varastorenkaista saatavan säteilyn ominaisuuksia. Undulaattoreilla kyetään tuottamaan säteilyä, jonka energiaspektrit osuvat kapealle alueelle ja jonka polarisaatio riippuu undulaattorin magneettien geometriasta. [10]

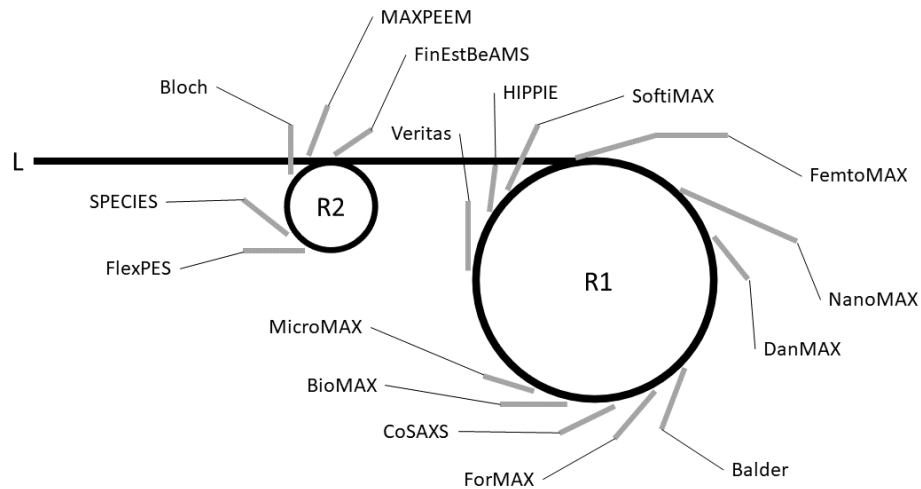
Undulaattori sisältää useita magneetteja ja toiminta perustuu siihen, että undulaattoriin tulevat elektronit etenenevät värähdellen poikittaisesti muuttuvan magneettikentän seurauksena. Edetessään elektronit tuottavat keilamasesti jakautunutta säteilyä. Undulaattorien voimakkuus voidaan laskea kaavalla

$$K = \frac{eB\lambda_u}{2_0c^2}, \quad (4.3)$$

missä  $e$  on elektronin varaus,  $B$  magneettikentän voimakkuus,  $\lambda_u$  undulaattorin säteilyn aallonpituus,  $m_0$  elektronin massa ja  $c$  valonnopeus. [12]

## 4.2 MAX IV -laboratorio

MAX IV on Ruotsin Lundissa sijaitseva synkrotronitutkimuskeskus, joka koostuu kahdesta kiihdytinrenkaasta ja lineaarikiihdyttimestä. Laboratorio sisältää 16 erilaista sädelinjaa, jotka hyödyntävät erilaisia röntgensäteilyyn perustuvia tutkimusmenetelmiä [13]. Nämä sädelinjat sijaitsevat varastorenkaigen ympärillä. Lineaarikiihdytin, varastorenkaat ja sädelinjat ovat esitelty kuvassa 4.1.



**Kuva 4.1.** MAX IV -laboratorion lineaarikiihdytin, varastorengaat ja sädelinjat. Muokattu lähteestä [13].

Jokainen sädelinja on suunniteltu erilaisille tutkimusmenetelmille. Useiden menetelmien käyttö mahdollistaa tutkimuksen useilla eri tutkimusalueilla, joita ovat esimerkiksi biologia, materiaalit, fysiikka, kemia, geologia ja arkeologia [14].

Suurempi varastorengas, joka on merkitty kuvaan 4.1 merkinnällä R1, on ympärimitaltaan 528 metriä ja renkaassa kiertävien elektronien energia on 3,0 GeV. Varastorengaan toiminta perustuu uudenlaiseen monitaittoiseen akromaattiseen hilaan, engl. *multiblend achromat lattice*. Renkas tuottaa ultrakirkasta ja kovaa röntgensäteilyä. [15]

Pienempi varastorengas, joka on merkitty kuvaan 4.1 merkinnällä R2, on ympärimitaltaan 96 metriä ja varastorengas kiertävien elektronien liike-energia on 1,5 GeV. Renkaan toiminta perustuu akromaattiseen magneettihilaan, jonka avulla tuotetaan kirkasta ja pehmeää röntgensäteilyä ja UV-säteilyä. [16]

Synkrotronien varastorengaat koostuvat dipolimagneeteista rakennetusta ympyräradasta. Ferromagneettisista aineista koostuvilla magneeteilla on korkea permeabiliteetti. Magneettien kentän voimakkuus on yleensä välillä 1-1.2 T, jolloin vältetään magneettinen saturaatio, joka rikkoisi magneettikentän yhteneväisyyden. [10] Magneettinen saturaatio on ilmiö, jossa ulkoinen kenttä ei enää kykene kasvattamaan aineen magnetoitumaa, jolloin magneettivuon tiheys lähestyy vakiota.

Lineaarikiihdytin on noin 300 metrin pituinen ja se kiihdyttää elektronit 3.0 GeV liike-energiaan. Lineaarikiihdyttimen tehtävänä on syöttää hiukkasia molempiin varastorengasiin sekä kiihdyttää ja muodostaa elektronipulseja lyhyt-pulssilaitteistoja varten [17]. Lineaarikiihdytin on merkitty kuvaan 4.1 kirjaimella L.

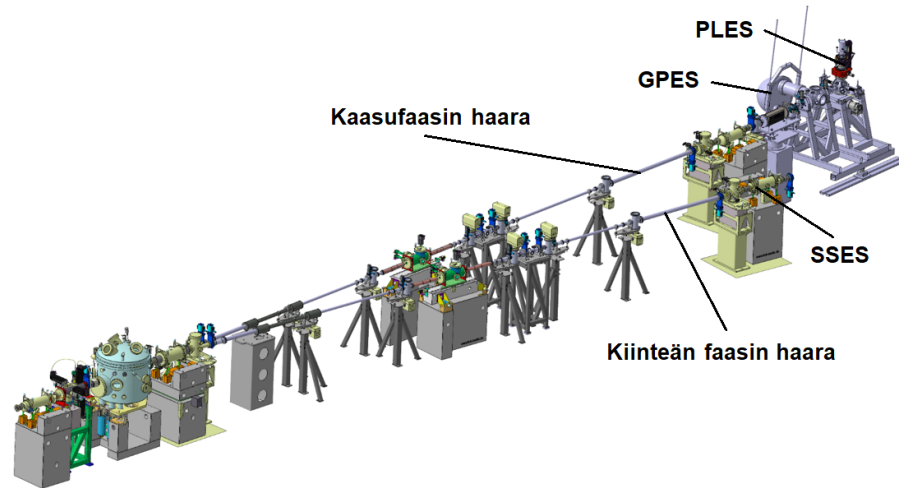
### 4.3 FinEstBeAMS-sädelinja

FinEstBeAMS, engl. *Finnish-Estonian Beamline for Atmospheric and Material Science*, on suomalaisten ja virolaisten organisaatioiden yhteinen sädelinja MAX IV-laboratoriossa, jossa myös Tampereen yliopiston pintatieteen laboratorio suorittaa tutkimuksiaan. Sädelinja sijaitsee pienemmällä varastorenkalla. FinEstBeAMS hyödyntää mittauksissa ultraviolettisäteilyä ja pehmeää röntgensäteilyä, joiden energia osuu välille 4.55 elektronivolttista 1300 elektronivolttiin. [18]

FinEstBeAMSin säteilylähteenä toimii elliptisesti polarisoiva undulaattori, jolla pystytään tuottamaan lineaarisesti polarisoitunutta säteilyä, jonka polarisaatiokulmaa kyetään säätämään, sekä kehämäisesti polarisoitunutta säteilyä. Näistä kuitenkin vain horisontaalisesti ja vertikaalisesti polarisoitunut säteily on testattu laajamittaisesti. [19] Sädelinjalla käytettävällä undulaattorilla täytyy on suuri voimakkuus, jotta pystytään hyödyntämään alhaisiakin fotonin energioita [20].

Sädelinja jakautuu kahteen, kiinteän aineen ja kaasufaasin haaraan, jotka on esitelty kuvassa 4.2. Kaasufaasin haaralla on kaksi pääteasemaa (engl. *endstation*), kaasufaasin ja fotoluminenssin pääteasemat. Kaasufaasin pääteasemalla (GPES), voidaan suorittaa PEPICO (engl. *photoelectron-photoion coincidence*), ja NIPICO (engl. *negative-ion/positive-ion coincidence*) -kokeita. [21] GPES-pääteasemalla pystytään myös tutki-  
maan kaasumaisia aineita, jotka höyrystyisivät UHV eli *ultra-high-vacuum* -olosuhteissa korkean höyrönpaineensa takia [20]. Fotoluminenssin pääteasema (PLES) on suunniteltu nimensä mukaisesti fotoluminenssispektroskopiaan liittyvien mittausten suorittamiseen. Pääteasemalla voidaan tutkia mitä tahansa kiinteitä aineita, esimerkiksi laseja, ohutkalvoja tai jauheita. [22]

Kiinteän aineen pääteasemalla, engl. *solid state end station*, SSES, voidaan tutkia kiinteitä aineita UHV-olosuhteissa. SSES:llä voidaan suorittaa massaspektroskopia-, fotoelektronispektroskopia-, röntgenabsorptiospektroskopiämittauksia ja tulevaisuudessa myös fotoluminenssispektroskopiämittauksia. [23]



**Kuva 4.2.** Kuvassa on FinEstBeAMSin sädelinja ja sen kaksi eri haaraa. Kuvassa näkyvät myös kaasufaasin, fotoluminenssin ja kiinteän aineen pääteasemat. Muokattu lähteestä [24].

Tähän työhön liittyvät mittaukset on suoritettu FinEstbeAMSin sädelinjalla kiinteän aineen haaralla UHV-olosuhteissa. Mittaukset ovat tehty hyödyntäen röntgenvirteistä fotoelektronispektroskopiaa (XPS).

### 4.3.1 Röntgenvirteinen fotoelektronispektroskopia, XPS

XPS perustuu valosähköiseen ilmiöön, jossa atomiin törmäävä foton absorboituu irrottaen atomista elektronin. Tällaista irronnutta elektronia kutsutaan fotoelektroniksi. Atomiin törmäävän yhden fotonin energia saadaan yhtälöstä

$$E = h\nu, \quad (4.4)$$

jossa  $h$  on Planckin vakio ja  $\nu$  fotonin taajuus. Jotta elektroni irtoaa atomista, se tarvitsee energiaa vähintään oman sidosenergiansa verran. Jos atomiin törmäävällä fotonilla on sidosenergiaa enemmän energiaa, se muuntuu elektronin liike-energiaksi. Elektronin liike-energia voidaan laskea seuraavasti:

$$E_K = h\nu - E_B - \phi_{sp} \quad (4.5)$$

missä  $\phi_{sp}$  on spektrometrin työfunktio [8, s. 31], joka tunnetaan. Näytteeseen kohdistetun säteilyn fotonien energia tunnetaan ja elektronien liike-energiaa pystytään mittaamaan, jolloin voidaan selvittää elektronien sidosenergiat  $E_B$ .

### 4.3.2 XPS-laitteistojen toiminta

Tavallinen XPS-laitteisto koostuu säteilylähteestä, näytteiden käsittelylaitteistosta, elektronilinsistä, energia-analysointilaitteesta ja elektronidetektorista. Linssi sijaitsee näytteen ja energia-analysointilaitteen välissä ja linsin ominaisuudet riippuvat energia-analysointilaitteesta. Energia-analysointilaitteet voivat olla korkea tai matala läpäisy energiafilttereitä (engl. high pass/low pass energy filter), pallomaisia peilianalysointilaitteita tai puolipalloanalysointilaitteita. Näistä puolipalloanalysointilaitteet ovat yleisimmin käytössä. [8, s.127]

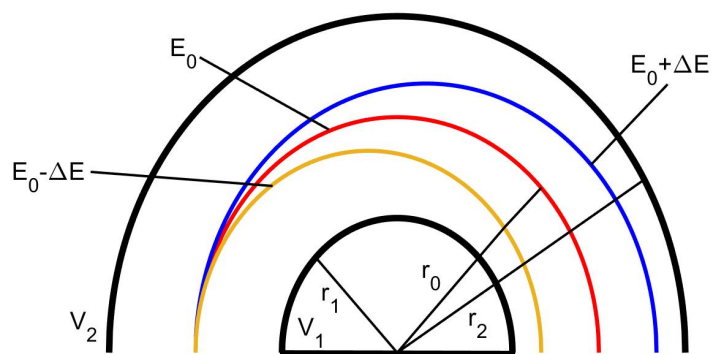
Puolipalloanalysointilaitteet toimii siten, että se erottaa eri nopeuksilla tulevat elektronit toisistaan sähkökentän avulla. Puolipalloanalysointilaitteessa on kaksi pallopintaa, ulko- ja sisäpintaa, joilla molemmilla on eri jännite. Puolipalloanalysointilaitteen toimintaa on havainnollistettu kuvassa 4.3. Laitteeseen tulevien elektronien energia on

$$E_0 = eV_0 \quad (4.6)$$

ja sisäpinnan jännite  $V_1$  on positiivinen ja ulkopinnan jännite  $V_2$  on negatiivinen suhteessa  $V_0$ :an [8, s.128]. Elektronien liikerata kaventuu kohti sisäpintaa, mikäli elektronien nopeus on pienempi kuin  $eV_0$  tai laajenee kohti analyysointilaitteen ulkopintaa, jos energia on suurempi kuin  $eV_0$ . Sisä- ja ulkopinnan välinen jännite saadaan laskettua kaavalla

$$V_2 - V_1 = V_0 \left( \frac{r_2}{r_1} - \frac{r_1}{r_2} \right), \quad (4.7)$$

missä  $r_1$  on sisäpallon säde ja  $r_2$  ulkopallon säde [8, s.128].



**Kuva 4.3.** Kuvassa on havainnollistettu puolipalloenergia-analysointilaitteen toimintaa. Energia-analysointilaitteet erottaa eri nopeudella tulevat elektronit toisistaan sähkökentän avulla. Mukailtu lähteestä [8, s.129]

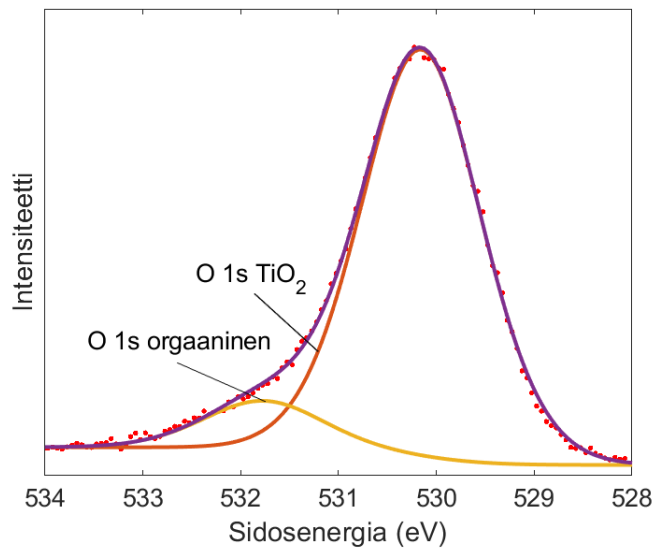
Elektronien detektointi suoritetaan tavallisesti hyödyntäen kanavaelektronikertoimia ja sen johdannaisia, eli kanavatasoja. Kanavaelektronikerroin, engl. *channel electron multiplier*,

CEM, on kapea putki, jonne analysaattorista tulevat elektronit ohjataan. CEM:t on yleensä taivutettu kaarelle, jolloin putken suuaukon pinta-ala on suurempi. Putkeen tulevat elektronit törmäävät sen reunoihin tuottaen uusia, sekundäärisiä elektroneita. Nämä elektronit törmäävät jälleen putken seinämiin tuottaen uusia elektroneja, joita kiihdytetään ja poik-keutetaan putkessa jännite-eron avulla. Putkessa olevat elektronit lisääntyvät ja lopuksi laitteisto laskee elektronien määrän. [8]

### 4.3.3 XPS-spektrien tutkiminen

Mittaamalla näytteen pinnasta irronneiden elektronien energioita, saadaan piirrettyä datan perusteella spektrejä, joista voidaan tunnistaa näytteessä olevia aineita ja niiden energiatiloja. Spektrit ovat nimetty siten, että nimestä selviää kyseessä oleva aine, miltä atomiorbitaalilta (s, p, d, f) elektroni on irronnut ja miten elektronien spinit ovat jakautuneet. Fotoelektronin irtoamisen jälkeen orbitaalille jäävän parittoman elektronin spin ja liikemäärämometti voivat olla joko erisuuntaisia ( $1/2$ ) tai samansuuntaisia ( $3/2$ ) [8, s.36]. Irrotessaan fotoelektronit voivat luovuttaa osan energiastaan valenssielektroneille, jolloin valenssielektroni saattaa jäädä virittyneeseen tilaan. Tällaisia viristystiloja kutsutaan nimellä shake-up satellite ja ne on nimetty spektreihin nimellä su1 tai su2. Su1 tarkoittaa tilaa, jossa spin ja kulmaliikemäärä ovat erisuuntaisia ja su2 vastaavasti samansuuntaisesti olevaa spiniä ja liikemäärämomenttia. [8, s.49]

Kuvassa 4.4 on esitelty eräs hapen 1s-spektriipiikki, josta on tunnistettu hapen kaksi eri komponenttia: hapen orgaaninen sidos ja titaanidioksidisidos. Orgaaninen sidos tarkoittaa hapen ja hiilen välisiä sidoksia ja  $\text{TiO}_2$  vastaavasti hapen ja titaanin välisiä sidoksia. Vastaavien piikkien pinta-alojen kautta voidaan laskea konsentraatioita ja näin saada tietoa siitä, mitä aineita ja missä suhteessa tutkittavassa näytteessä on ja millaisia sidoksia aineet näytteessä ovat muodostaneet.



**Kuva 4.4.** Hapen spektrioppiikki titaanidioksidinäytteestä, jonka kasvatuslämpötila on 100 °C. Spektri on mitattu huoneenlämpötilassa. Spektristä voidaan tunnistaa hapen erilaisia sidoksia ja kyseisessä kuvassa näkyy orgaanisen, eli hiileen sitoutuneen hapen ja titaanidioksidin sitoutuneen hapen piikit.

XPS-menetelmällä saadaan tietoa ainoastaan näytteen pinnasta, sillä elektronien vapaamatka on ainoastaan muutamia ångströmejä [25, s. 9]. Vapaamatka tarkoittaa sitä matkaa, jonka elektroni kulkee törmäämättä aineen muihin hiukkasiin. Törmätessään muihin hiukkasiin, elektroni menettää liike-energiaa, jolloin sidosenergian laskeminen ei enää anna luotettavia tuloksia näytteen koostumuksesta ja energiatiloista. Elektronit, jotka ovat törmänneet muihin hiukkasiin matkalla analysaattorille, näkyvät spektreissä epäelastisena sirontataustana.



## 5. TUTKIMUKSEN SUORITTAMINEN JA LAITTEISTOT

Tässä osiossa esitellään tutkimuksessa käytettävät laitteistot ja mittausten kulku. Atomikerroskasvatus suoritettiin Tampereen yliopiston pintatieteen laboratoriossa ja XPS-mittaukset suoritettiin MAX IV -laboratorion FinEstBeAMS -sädelinjalla Ruotsin Lundissa.

### 5.1 ALD-laitteisto

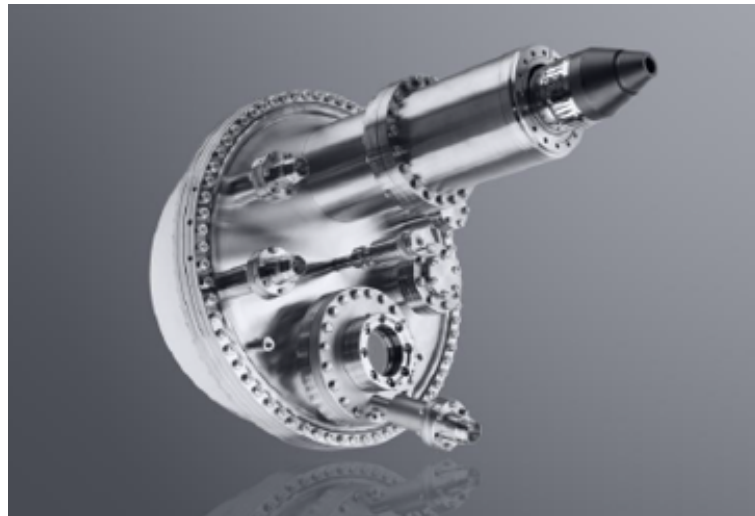
Tässä työssä käytettävät titaanidioksidiohukkalvot valmistettiin Picosun R-200 Advanced -laitteistolla, joka on esitelty kuvassa 5.1. Kyseinen laitteisto kykenee suorittamaan prosesseja lämpötilavälillä 50-500 °C ja tavallisimpia kasvatukseen käytettäviä substraatteja ovat esimerkiksi puolijohdekiekot, piikiekot, 3D-kappaleet, puuterit ja hiukkaset. Picosun R-200 Advanced -laitteistossa voidaan käyttää prekursoreina nesteiden, kiinteiden ja kaasujen lisäksi myös otsonia ja plasmaa. [26]



**Kuva 5.1.** Picosun R-200 Advanced -laitteisto. [27]

## 5.2 XPS-laitteisto

Fotoelektronispektroskopiamittaukset suoritettiin FinEstBeAMS-sädelinjan kiinteän aineen pääteaseman analyysikammiossa UHV-olosuhteissa. Kammion peruspaine on  $8 \times 10^{-11}$  mbar ja sen pääinstrumentti on puolipalloelektronienergia-analysaattori (PHOIBOS 150 2D-DLD, Specs) [23]. Kuvassa 5.2 esitelty puolipalloanalysaattori kykenee mittaamaan fotoelektronien kineettistä energiaa väliltä 0-3500 eV [28] ja sen keskisäde on 150 mm [29]. Energia-analysaattorilla on mahdollista käyttää yksi- tai monikanavadetektointia. Kanavia on käytettävissä yhteensä yhdeksän.



**Kuva 5.2.** FinEstBeAMSin kiinteän aineen pääteaseman analyysikammion puolipalloelektronienergia-analysaattori, jolla mitattiin näytteen pinnasta irroneiden elektronien energioita [30].

## 5.3 Titaanidioksidihutkalvojen valmistus

Tutkittavat titaanidioksidihutkalvot valmistettiin kolmessa eri lämpötilassa: 100 °C, 150 °C ja 200 °C käyttäen ALD-menetelmää. Atomikerroskasvatuksen jälkeen ohutkalvojen paksuus oli 30 nm. Halutun paksuuden aikaansaamiseksi eri lämpötiloja vastaavissa kasvatusprosesseissa käytettiin syklimääriä 480, 636 ja 870.

Atomikerroskasvatuksessa substraattina käytettiin piitä ja prekursoreina tetradimetyyliaminotitaania(IV) (99,999+ %, Sigma Aldrich) ja puhdistettua Milli-Q vettä. Prekursoripulsien välissä tehtävään huuhteluun käytettiin argonkaasua (99,9999 %, Oy AGA Ab). Kasvatuksessa käytettiin Picosun Sunale ALD R200 Advanced -reaktoria.

Ennen kasvatusprosessia piisubstraattien lämpötila tasattiin pitämällä niitä 30 minuutin ajan kasvatuskammiossa. TDMAT pidettiin kasvatuksen aikana vakio­lämpötilassa 76 °C ja prekursorikaasuputki pidettiin lämpötilassa 85 °C, jotta saatiin aikaan oikeanlainen höyrynpaine ja estettiin siten prekursorikaasujen tiivistyminen substraatin pinnalle. Toinen

prekursori, puhdistettu vesi, pidettiin 18 °C vakiolämpötilassa kasvatuksen aikana käyttäen Peltier-elementtiä. Huuhtelussa käytettävän argonkaasun virtaus oli 100 sccm (standard cubic centimeters per minute).

Kasvatusprosessi eteni seuraavanlaisesti: sykli alkoi 1,6 sekunnin TDMAT-pulssilla, jonka jälkeen suoritettiin 6,0 sekunnin huuhtelu. Seuraavaksi suoritettiin 0,1 sekunnin mittainen vesipulssi, jota seurasi toinen huuhtelu. Tämän jälkeen sykli aloitettiin alusta ja syklejä suoritettiin aiemmin mainittu määrä riippuen kasvatuslämpötilasta.

## 5.4 Ohutkalvojen tutkiminen

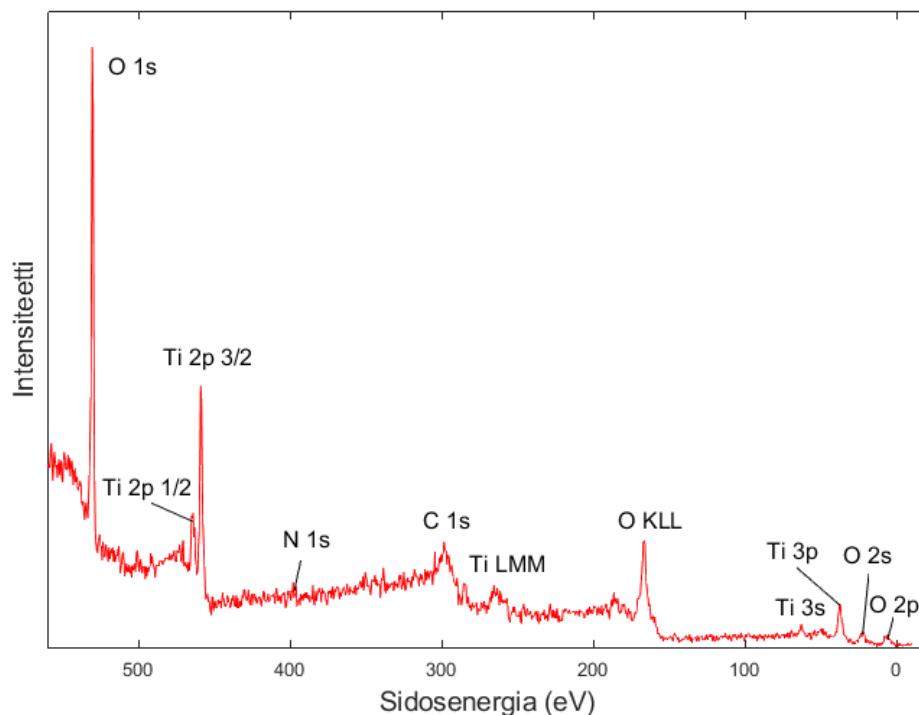
Valmistettujen titaanidioksidiohutkalvojen pelkistymistä tutkittiin MAX IV -laboratorion FinEstBeAMS -sädelinjalla Ruotsissa. Ohutkalvoille suoritettiin FinEstBeAMS:in kiinteän aineen kaistalla lämmityssarja, jossa UHV-olosuhteissa pidettyjä kalvoja lämmitettiin valmistelukammiossa lämpötiloihin 200, 250, 300, 350, 400, 450 ja 500 °C. Jokaisen lämmitysaskelen jälkeen ohutkalvojen annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan.

Näytteille suoritettiin analyysikammiossa XPS-mittaukset ennen lämmityssarjaa ja jokaisen lämmitysaskelen jälkeen näytteiden jäähtyttyä huoneenlämpöön. Spektroskopiassa käytettiin kahta fotonin energiaa. Fotoninenergiaa 678 eV käytettiin mitattaessa hapen 1s, titaanin 2p ja piin 2p-spektrejä ja energiaa 510 eV käytettiin mitattaessa typen 1s ja hiilen 1s-spektrejä. Fotoelektronien energioita mitattiin puolipalloelektronienenergia-analysaattorilla (PHOIBOS 150 2D-DLD, Specs). Saadut XPS-spektrit kalibroitiin siten, että hapen 1s TiO<sub>2</sub> -komponentin sidosenergia on 530,2 eV.

## 6. MITTAUSTULOSTEN ANALYSOINTI

Mittauksessa saatiin spektridataa hapen, titaanin, piin, hiilen ja typen energiatiloista, sekä yleisspektrit ennen lämmityssarjaa sekä lämmityssarjan välivaiheista. Mittausdataa käsiteltiin CasaXPS-ohjelmalla ja kuvat piirrettiin käyttäen Matlab-ohjelmistoa.

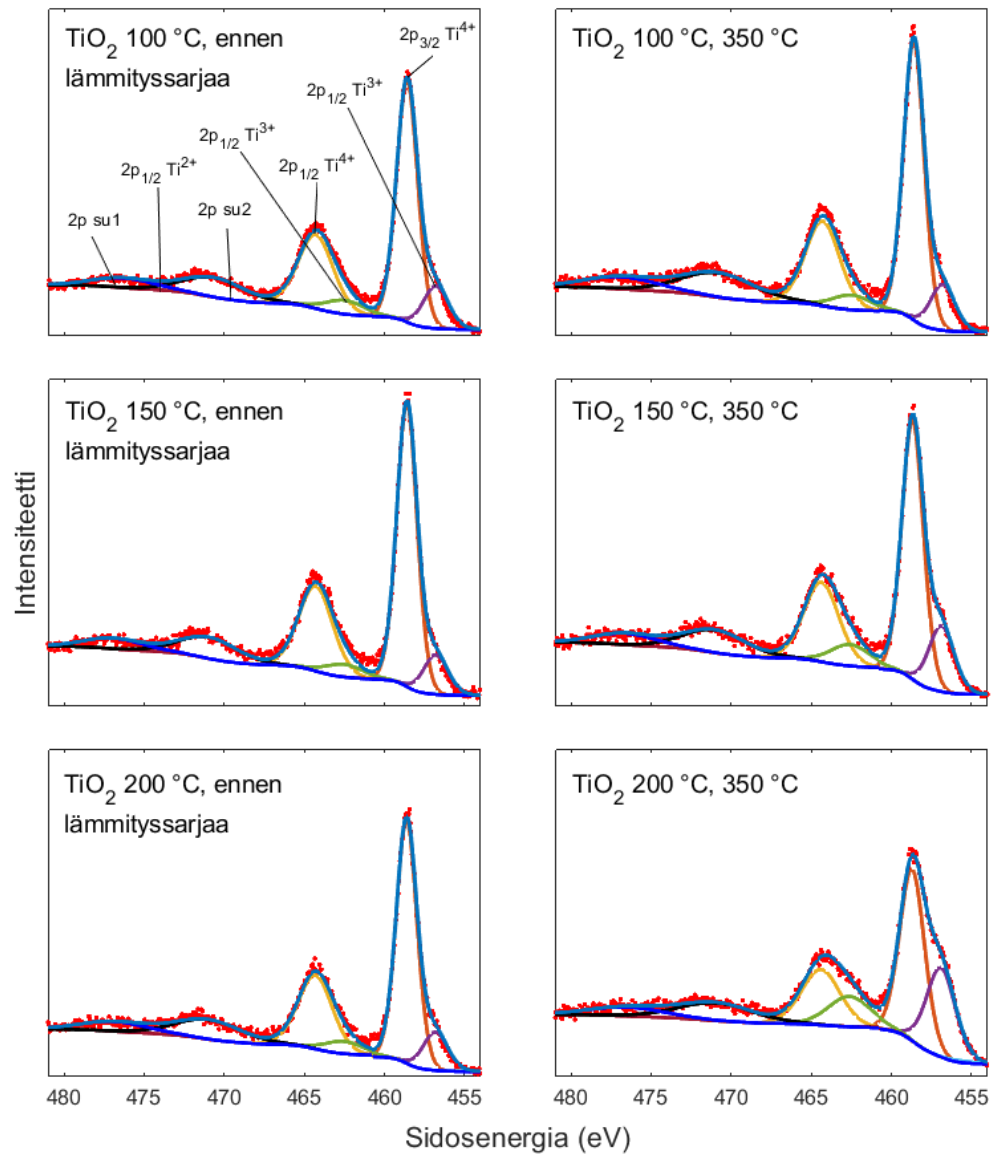
Kuvasta 6.1 voidaan tunnistaa näytteestä happea, titaania, hiiltä ja typpeä tunnettujen sidosenergioiden avulla. Eri alkuaineilla ja atomiorbitaaleilla on erilaiset sensitiivisyyskertoimet, joiden avulla aineiden konsentraatioita pystytään vertailemaan keskenään. Intensiteetin perusteella ei suoraan nähdä tai voida vertailla näytteessä olevien aineiden osuuksia.



**Kuva 6.1.** Kuvassa yleisspektri titaanidioksidinäytteestä, joka on kasvatettu 100 °C lämpötilassa. Spektristä voidaan tunnistaa näytteessä esiintyvät eri alkuaineet tunnettujen sidosenergioiden avulla.

Kuvassa 6.2 on esitelty titaanin spektrit ennen lämmityssarjaa ja 350 °C lämmityksen jälkeen. Spektreistä on tunnistettu eri hapetuslukuja ja energiatiloja vastaavat komponentit.

Huomattavia muutoksia tapahtuu ainoastaan 4+ ja 3+-komponenteille, joten muut komponentit voidaan jättää huomiotta.

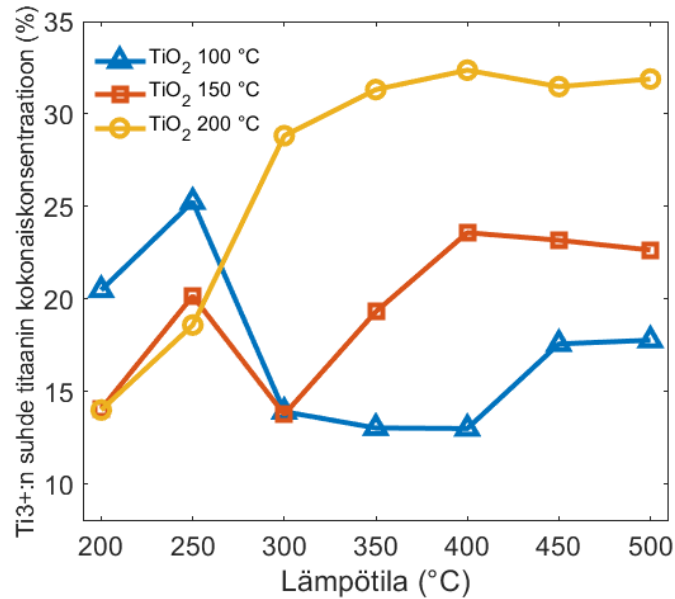


**Kuva 6.2.** Kuvassa vasemmalla on eri lämpötiloissa kasvatettujen titaanidioksidinäytteiden Ti 2p -spektrit mitattuna ennen lämmityssarjaa ja oikealla vastaavat spektrit mitattuna 350 °C lämmityksen jälkeen. Kuvasta huomataan, että mitä korkeampi näytteen kasvatustemperatura on ollut, sitä enemmän se on pelkistynyt lämpötilassa 350 °C.

Vasemmalla kuvassa näkyy eri lämpötiloissa kasvatettujen ohutkalvojen titaanin spektrit ennen lämmityssarjaa ja oikealla 350 °C lämmityksen jälkeen. Alimmassa lämpötilassa kasvatetun ohutkalvon 3+-komponentin pinta-alat näyttävät pysyneen lähes samana, mutta 4+-piikki on paljon korkeampi, mikä johtuu siitä, että pinnalla olleet epäpuhtaudet ovat poistuneet lämmityssarjan aikana. Korkeammassa lämpötiloissa kasvatettujen ohutkalvojen 3+-piikit ovat päinvastoin kasvaneet ja 4+-piikit pienentyneet. 150 °C lämpötilassa kasvatetun titaanidioksidin 3+-komponenttien osuuksissa on havaittavissa kas-

vua, mutta lämpötilassa 200 °C kasvatetun näytteen 350 °C spektreissä näkyy suurimmat muutokset, eli pelkistymistä on näyttää tapahtuvan eniten.

Kuvassa 6.3 on esitelty titaatin 3+ -komponentin osuuden suhdetta titaatin kokonaiskon-  
sentraatioon. Suhteet on laskettu vertaamalla eri vaiheessa mitattujen titaatin spektrien  
komponenttien pinta-alojen osuuksia. Kuvan perusteella päädytään samaan lopputulok-  
seen kuin kuvan 6.2 päätelmissä, eli korkeammassa lämpötilassa kasvatettu titaanidiok-  
sidiohutkalvo pelkistyy huomattavasti eniten.



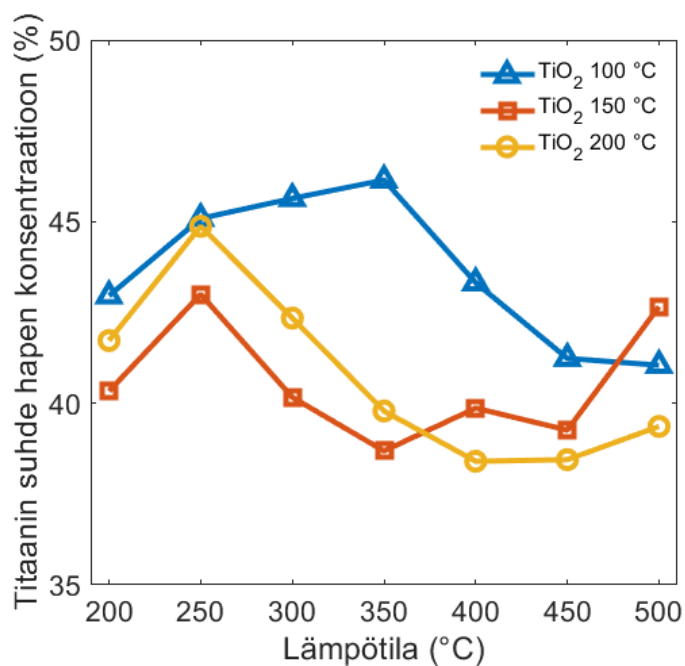
**Kuva 6.3.** Kuvassa havainnollistettu  $Ti^{3+}$ -komponentin suhdetta titaatin kokonaiskon-  
sentraatioon. Kuvasta nähdään, että korkeilla lämpötiloilla  $Ti^{3+}$ -komponentteja on enem-  
män, mitä korkeampi on ollut näytteen kasvatuslämpötila.

Kuvassa 6.2 nähtiin selkeät erot ainoastaan lähtötilanteen ja yhden lämmitysaskkeen  
välillä, mutta ylläolevan kuvan perusteella voidaan todeta, että samanlainen trendi pä-  
tee koko lämmityssarjan ajan 300 °C lämmitysaskkeen jälkeen. Lämmityssarjan alussa  
kahden korkeimmassa lämpötilassa kasvatetun ohutkalvon pelkistyneiden komponenttien  
osuudet ovat lähes samat, mutta korkeimmassa lämpötilassa kasvatetun ohutkalvon 3+  
-komponenttien osuus lähtee heti nousuun. Lämpötilassa 150 °C kasvatetun ohutkalvon  
3+ -komponenttien osuus laskee lämmitysaskkeen 300 °C aikana, mutta lähtee sen jäl-  
keen nousuun. 100 °C lämpötilassa kasvatetun näytteen pelkistyneen titaatin osuus las-  
kee lämmityssarjan alussa, mikä liittyy näytteen pinnalta poistuviin epäpuhtauksiin. Läm-  
mityssarjan lopulla näyte pelkistyy hieman ja titaatin 3+ -komponenttien osuus näyttäisi  
vakiintuvan lämmityssarjan lopussa, kuten muillakin näytteillä.

Kuvien 6.2 ja 6.3 perusteella todetaan, että mitä korkeammassa lämpötilassa titaanidiok-  
sidiohutkalvot ovat kasvatettu, sitä enemmän ne pelkistyvät lämmityssarjan aikana. Kas-

vatuslämpötila näyttää myös vaikuttavan siihen, miten varhaisessa vaiheessa lämmitys-sarjaa pelkistyminen alkaa. Korkeampi kasvatuslämpötila saa näytteen pelkistymään nopeammin lämmityssarjan aikana. Lisäksi jokainen näyte näyttää saavuttavan vakioarvon titaanin 3+-komponenttien osuuksille.

Kuvassa 6.4 on esitelty titaanin suhdetta hapen konsentraatioon. Konsentraatioiden las-kemisessa on käytetty sensitiivisyyskertoimia, jotka ovat hapelle 0,3 ja titaanille 0,89 [31]. Aiempien kuvien perusteella tehtyjen päätelmien mukaan ohutkalvoissa tapahtuu pelkis-tymistä ja epäpuhtauksien poistumista. Titaanin pelkistyessä titaanin ja hapen välisiä si-doksia katkeaa, kuten osiossa 2 kerrottiin. Sidoksista irronnut happi voi jäädä ohutkalvon rakenteeseen tai irrota kokonaan ympäristöön. Allaolevassa kuvassa hapen muutosten tulisi näkyä seuraavasti: rakenteeseen jäävä happi ei muuta titaanin osuutta ja ympäris-töön vapautunut happi nostaa titaanin osuutta. Käyrien muotoon vaikuttaa myös näytteis-sä olleet ja niistä irronneet epäpuhtaudet.



**Kuva 6.4.** Kuvassa on havainnollistettu titaanin ja hapen konsentraatioiden suhdetta. Näytteet ovat olleet lämmityssarjan ajan tyhjiössä, jossa molekyylit pyrkivät kohti kemiallista tasapainoa. Kuvasta nähdään, miten titaanin osuus happeen muuttuu lämmityssarjan aikana.

Lämmityssarjan alussa kaikkien käyrien titaanin osuudet kasvavat, mikä johtuu näytteis-sä olleiden epäpuhtauksien poistumisesta. 100 °C lämpötilassa kasvatetusta näytteestä poistuu epäpuhtauksia lämmityssarjan puoleenväliin asti.

Hapen kokonaismäärää tutkittaessa huomattiin, että merkittäviä muutoksia näytteessä olevan hapen määrässä ei ole, joten happi pysyy ohutkalvojen rakenteessa. Tämän pitäisi näkyä kuvassa 6.4 siten, että titaanin osuus pysyy vakiona epäpuhtauksien poistumisen

jälkeen. Hapen määrän vakiona pysyminen ei kuitenkaan näy selkeästi kuvassa 6.4, joten mukana on jonkin verran satunnaisvaihtelua tai jokin muu ilmiö, joka aiheuttaa muutoksia titaanin ja hapen osuuksien suhteeseen. Titaanin ja hapen suhteita tulisi tutkia enemmän, jotta tutkimustulosten perusteella voitaisiin tehdä tarkempia johtopäätelmiä.



## 7. YHTEENVETO

Tässä kandidaatintyössä tavoitteena oli selvittää, miten titaanidioksidihutkalvojen kasvatuslämpötila vaikuttaa ohutkalvojen pelkistymiseen lämmityssarjan aikana. Tutkittavana oli kolmessa eri lämpötilassa, 100, 150 ja 200 °C, ALD-kasvatettuja titaanidioksidihutkalvoja, joille suoritettiin lämmityssarja. Lämmityssarjan aikana ohutkalvot lämmitettiin kumulatiivisesti lämpötiloihin 200, 250, 300, 350, 400, 450 ja 500 °C. Lämmitysten välillä näytteiden annettiin jäähtyä huoneenlämpöön. Näytteistä mitattiin XPS-spektrit huoneenlämmössä ennen lämmityssarjaa sekä jokaiseen lämmitysvaiheen jälkeen.

Saadusta mittausdatasta piirrettiin XPS-spektrejä, joista voitiin tunnistaa titaanidioksidinäytteistä niiden sisältämiä aineita, eli titaania, happea, typpeä ja hiiltä, ja niiden energiatiloja, sekä verrata näiden komponenttien osuuksia keskenään. Spektrien pinta-alat saatiin vertailtavaan muotoon sensitiivisyyskertoimien avulla.

Tutkimusdatan perusteella voitiin todeta, että mitä korkeammassa lämpötilassa ohutkalvot oli kasvatettu, sitä enemmän ne pelkistyivät lämmityssarjan edetessä. 100 °C lämpötilassa kasvatettu ohutkalvo pelkistyi osittain vasta lämmityssarjan lopussa. Kaikki ohutkalvot näyttävät saavuttavan lämmityssarjan aikana 3+-komponentin vakio-osuuden, jonka jälkeen pelkistymisessä ei tapahdu enää suuria muutoksia.

Kasvatuslämpötila vaikutti myös siihen, kuinka nopeasti titaanidioksidi alkaa pelkistyä. Huomattiin, että mitä korkeampi oli ohutkalvon kasvatuslämpötila, sitä varhaisemmassa vaiheessa ohutkalvo alkoi pelkistyä. Titaanin pelkistyessä titaanin ja hapen välisiä sidoksia katkeaa ja happi voi jäädä ohutkalvon rakenteeseen tai poistua ympäristöön. Tässä tutkimuksessa havaittiin, että happi jää ohutkalvon rakenteeseen eikä poistuu ympäristöön.

## LÄHTEET

- [1] Hannula, M., Ali-Löytty, H., Lahtonen, K., Sarlin, E., Saari, J. ja Valden, M. Improved Stability of Atomic Layer Deposited Amorphous TiO<sub>2</sub> Photoelectrode Coatings by Thermally Induced Oxygen Defects. *Chemistry of Materials* 30.4 (2018), s. 1199–1208. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b02938. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02938>.
- [2] Ali-Löytty, H., Hannula, M., Saari, J., Palmolahti, L., Bhuskute, B. D., Ulkuniemi, R., Nyyssönen, T., Lahtonen, K. ja Valden, M. Diversity of TiO<sub>2</sub>: Controlling the Molecular and Electronic Structure of Atomic-Layer-Deposited Black TiO<sub>2</sub>. *ACS Applied Materials & Interfaces* 11.3 (2019), s. 2758–2762. DOI: 10.1021/acsami.8b20608. URL: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b20608>.
- [3] Ahvenniemi, E., Akbashev, A. R., Ali, S., Bechelany, M., Berdova, M., Boyadjiev, S., Cameron, D. C., Chen, R., Chubarov, M., Cremers, V., Devi, A., Drozd, V., Elnikova, L., Gottardi, G., Grigoras, K., Hausmann, D. M., Hwang, C. S., Jen, S.-H., Kallio, T., Kanervo, J., Khmel'nitskiy, I., Kim, D. H., Klibanov, L., Koshtyal, Y., Krause, A. O. I., Kuhs, J., Kärkkänen, I., Kääriäinen, M.-L., Kääriäinen, T., Lamagna, L., Łapicki, A. A., Leskelä, M., Lipsanen, H., Lytinen, J., Malkov, A., Malygin, A., Mennad, A., Militzer, C., Molarius, J., Norek, M., Özgüt-Akgün, Ç., Panov, M., Pedersen, H., Piallat, F., Popov, G., Puurunen, R. L., Rampelberg, G., Ras, R. H. A., Rauwel, E., Roozeboom, F., Sajavaara, T., Salami, H., Savin, H., Schneider, N., Seidel, T. E., Sundqvist, J., Suyatin, D. B., Törndahl, T., Ommen, J. R. van, Wiemer, C., Ylivaara, O. M. E. ja Yurkevich, O. Review Article: Recommended reading list of early publications on atomic layer deposition—Outcome of the “Virtual Project on the History of ALD”. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 35.1 (2017), s. 010801. URL: <https://doi.org/10.1116/1.4971389>.
- [4] Ritala Mikko ja Leskelä, M. Atomic Layer Deposition. *Handbook of thin film materials*. Toim. H. S. Nalwa. Academic Press, 2002. Luku 2, s. 103–153.
- [5] Kääriäinen, T., Cameron, D., Kääriäinen, M.-L. ja Sherman, A. *Atomic Layer Deposition*. John Wiley & Sons, 2013.
- [6] Pierson, H. O. 1 - Introduction and General Considerations. *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD)*. Toim. H. O. Pierson. Second Edition. William Andrew Publishing, 1999, s. 25–35. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-081551432-9.50004-8>.
- [7] *Tetrakis(dimethylamino)titanium(IV)*. [Viitattu 15.2.2021]. Strem Chemicals, Inc. URL: [https://www.strem.com/catalog/v/93-2240/77/titanium\\_3275-24-9](https://www.strem.com/catalog/v/93-2240/77/titanium_3275-24-9).

- [8] Margaritondo, G. X-ray Photoelectron Spectroscopy and Imaging at Synchrotrons. *Surface analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Toim. D. Briggs ja J. T. Grant. IM Publications ja SurfaceSpectra Limited, 2003. Luku 26, s. 733–748.
- [9] Winick, H. ja Bienenstock, A. Synchrotron Radiation Research. *Annu Rev Nucl Part Sci* 28 (marraskuu 2003), s. 33–113. DOI: 10.1146/annurev.ns.28.120178.000341.
- [10] Duke, P. *Synchrotron radiation: production and properties*. Vol. 3. Oxford University Press, 2009.
- [11] Jackson, J. D. *Classical electrodynamics*. 2. ed. New York: John Wiley Sons, 1975.
- [12] F. C., Giuseppe, D., Alberto, R. ja Amalia, T. *Insertion Devices For Synchrotron Radiation And Free Electron Laser*. World Scientific Series on Synchrotron Radiation Techniques and Applications vol. 6. World Scientific, 2000. URL: <http://libproxy.tuni.fi/login?url=https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&AuthType=cookie,ip,uid&db=e000xww&AN=532631&site=ehost-live&scope=site>.
- [13] *Beamlines*. Saatavissa: [maxiv.lu.se](http://maxiv.lu.se) > Accelerators and Beamlines > Beamlines [Viitattu 10.2.2021]. MAX IV.
- [14] *Infografik/Infographics*. Saatavissa: [maxiv.lu.se](http://maxiv.lu.se) > Public & media > Pressrum/Press room > Infografik/Infographics [Viitattu 23.4.2021]. MAX IV.
- [15] *3.0 GeV storage ring*. Saatavissa: [maxiv.lu.se](http://maxiv.lu.se) > Accelerators and Beamlines > Accelerators > 3.0 GeV storage ring [Viitattu 10.2.2021]. MAX IV.
- [16] *1.5 GeV storage ring*. Saatavissa: [maxiv.lu.se](http://maxiv.lu.se) > Accelerators and Beamlines > Accelerators > 1.5 GeV storage ring [Viitattu 10.2.2021]. MAX IV.
- [17] *Guns and linac*. Saatavissa: [maxiv.lu.se](http://maxiv.lu.se) > Accelerators and Beamlines > Accelerators > Linear accelerator (fed by two guns) [Viitattu 10.2.2021]. MAX IV.
- [18] *FinEstBeAMS*. Saatavissa: [maxiv.lu.se](http://maxiv.lu.se) > Accelerators and Beamlines > Beamlines > FinEstBeAMS [Viitattu 16.2.2021]. MAX IV.
- [19] *User Information*. Saatavissa: [maxiv.lu.se](http://maxiv.lu.se) > Accelerators and Beamlines > Beamlines > FinEstBeAMS > User Information [Viitattu 15.3.2021]. MAX IV.
- [20] Pärna, R., Sankari, R., Kukk, E., Nömmiste, E., Valden, M., Lastusaari, M., Kooser, K., Kokko, K., Hirsimäki, M., Urpelainen, S., Turunen, P., Kivimäki, A., Pankratov, V., Reisberg, L., Hennies, F., Tarawneh, H., Nyholm, R. ja Huttula, M. FinEstBeAMS – A wide-range Finnish-Estonian Beamline for Materials Science at the 1.5GeV storage ring at the MAX IV Laboratory. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 859 (2017), s. 83–89. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900217304230>.

- [21] *Gas-phase endstation*. Saatavissa: [maxiv.lu.se](http://maxiv.lu.se) > Accelerators and Beamlines > Beamlines > FinEstBeAMS > End stations > Gas-phase endstation [Viitattu 15.3.2021]. MAX IV.
- [22] *Photoluminescence end station*. Saatavissa: [maxiv.lu.se](http://maxiv.lu.se) > Accelerators and Beamlines > Beamlines > FinEstBeAMS > End stations > Photoluminescence end station [Viitattu 15.3.2021]. MAX IV.
- [23] *Solid state endstation*. Saatavissa: [maxiv.lu.se](http://maxiv.lu.se) > Accelerators and Beamlines > Beamlines > FinEstBeAMS > End stations > Solid state endstation [Viitattu 15.3.2021]. MAX IV.
- [24] Antti Kivimäki. Saatu sähköpostilla. MAX IV.
- [25] Hüfner, S. *Photoelectron Spectroscopy*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003. 653 s.
- [26] *Picosun<sup>TM</sup> R-200 Advanced*. Saatavissa: [picosun.com](http://picosun.com) > Products > RD > Picosun R-200 Advanced > Download brochure here [Viitattu 6.4.2021]. Picosun Agile ALD.
- [27] *Picosun Oy*. Saatu sähköpostilla.
- [28] *Phoibos 150 2D-DLD*. Saatavissa: [specs-group.com/specs/products/](http://specs-group.com/specs/products/) > Products > Phoibos 150 2D-DLD [Viitattu 18.4.2021]. Specs Surface Nano Analysis GmbH.
- [29] *Phoibos 100/150*. Saatu sähköpostilla. SPECS Surface Nano Analysis GmbH.
- [30] *SPECS Surface Nano Analysis GmbH*. Saatu sähköpostilla.
- [31] Yeh, J. ja Lindau, I. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: 1 Z 103. *Atomic data and nuclear data tables* 32.1 (1985), s. 1–155.