

Jussi Hämelähti

**ATOMIKERROSKASVATUKSESSA
TITAANIDIOKSIDIIN MUODOSTUVIEN
TYPPIEPÄPUHTAUKSIEN SYNTYTAPA
JA MERKITYS**

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

TIIVISTELMÄ

Jussi Hämelähti: Atomikerroskasvatuksessa titaanidioksidin muodostuvien tyypiepäpuhtauksien syntytaapa ja merkitys
The birth and significance of nitrogen impurities that are formed into titanium dioxide during atomic layer deposition
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Teknis-luonnontieteellinen tutkinto-ohjelma
Toukokuu 2021

Tässä työssä on tutkittu atomikerroskasvatuksessa (ALD) titaanidioksidiohutkalvoon syntyviä tyypiepäpuhtauksia. Tutkinnan kohteena ovat etenkin epäpuhtauksien syntytaapa ja syntyvien epäpuhtauksien määrään vaikuttavat tekijät. Lisäksi on perehdytty siihen, millä tavalla tyypiepäpuhtaudet vaikuttavat titaanidioksidin ominaisuuksiin. Työn tavoitteena oli selvittää käytettävän kasvatuslämpötilan vaikutus tyypiepäpuhtauksien määrään. Tyypiepäpuhtauksien syntytaavan tutkiminen on merkityksellistä, sillä niiden määrä vaikuttaa titaanidioksidin puolijohdeominaisuuksiin. Ne pienentävät titaanidioksidin valenssivyön ja johtavuusvyön välistä energiaeroa ja näin parantavat sen johtavuutta. Titaanidioksidia käytetään paljon puolijohdeena, joten on hyödyllistä tietää, miten sen valmistuksessa voidaan vaikuttaa epäpuhtauksien määrään.

Työ sisältää teoriaosuuden ja analyttisen osuuden. Teoriaosuudessa käsitellään tutkittavien ilmiöiden ja menetelmien teoriataustaa. Analyttisessä osiossa on tutkittu eri kasvatuslämpötiloilla valmistettujen titaanidioksidiohutkalvojen tyypiepäpuhtauksien määrää. Mittaustulokset saatiin valmiina Tampereen yliopiston Pintatieteen tutkimusryhmältä. Titaanidioksidiohutkalvojen atomikerroskasvatus suoritettiin käyttäen lämpötiloja 100 °C, 150 °C ja 200 °C. Kasvatuksen prekursorina eli lähtöaineina käytettiin vettä (H₂O) ja tetradimetyyliaminotitaania (TDMAT). Kasvatettujen ohutkalvojen alkuainekoostumukset selvitettiin röntgenviritteisellä fotoelektronispektroskopialla (XPS).

Tutkimuksessa selvisi, että tyypiepäpuhtauksien määrä pienenee kasvatuslämpötilan noustessa. Lämpötilassa 100 °C niiden määrä on suurin ja lämpötilassa 200 °C pienin. Kuitenkin kaikissa käytetyissä kasvatuslämpötiloissa epäpuhtauksien konsentraatio ohutkalvolla on alle 0,8 %. Tyypiepäpuhtaudet ovat peräisin atomikerroskasvatuksessa käytettävästä tetradimetyyliaminotitaanista. Tyypiepäpuhtaudet ovat pääosin prekursorien reaktioiden sivutuotteita, jotka matalissa kasvatuslämpötiloissa sitoutuvat kalvolle heikoilla vuorovaikutusvoimilla.

Avainsanat: tyypiepäpuhtaus, titaanidioksidi, atomikerroskasvatus, ALD, röntgenviritteinen fotoelektronispektroskopia, XPS

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

ALKUSANAT

Tämä kandidaatintyö on tehty Tampereen yliopiston fotonikan laboratorion Pintatieteen tutkimusryhmälle kevään 2021 aikana. Haluan kiittää ohjaajiani Mika Valdenia ja Lauri Palmolahtea mielenkiintoisesta työn aiheesta ja hyvästä ohjauksesta. Työn aihealue ei ollut minulle etukäteen kovin tuttu, mutta työn tekeminen oli mukavaa ja aihekin tuli samalla tutuksi.

Tampereella 13. toukokuuta 2021

Jussi Hämelähti

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. ATOMIKERROSKASVATUS, ALD	2
2.1 Prosessin kuvaus	2
2.2 Adsorptio	3
2.3 Lämpötilaikkuna	4
2.4 Prekursorit	5
2.5 Epäpuhtauksien syntyminen	6
3. TITAANIDIOKSIDIN TYYPPIEPÄPUHTAUKSIEN MERKITYS	8
3.1 Tyypiepäpuhtauksien vaikutus titaanidioksidin ominaisuuksiin	8
3.2 Titaanidioksidi puolijohteena	9
3.3 Titaanidioksidi fotokatalyyttina	10
4. RÖNTGENVIRITTEINEN FOTOELEKTRONISPEKTROSKOPIA, XPS	12
4.1 Fotoemissio	12
4.2 Elektronien sidosenergia	13
4.3 Energian mittaus	15
4.4 Röntgensäteily XPS-menetelmässä	16
4.5 Pintaherkkyys	17
4.6 XPS-spektri	18
4.7 Alkuainekonsentraation määrittäminen	18
5. TUTKIMUSMENETELMÄT JA -LAITTEISTOT	20
5.1 Atomikerroskasvatuslaitteisto	20
5.2 XPS-laitteisto	21
5.3 Mittausten suoritus	22
5.4 Mittaustulosten analyysin suorittaminen	23
6. TUTKIMUSTULOSTEN ANALYYSINTI	24
6.1 Mittaustulokset	24
6.2 Johtopäätökset	26
7. YHTEENVETO	29
LÄHTEET	30

LYHENTEET JA MERKINNÄT

ALD	atomic layer deposition, atomikerroskasvatus
CHA	concentric hemispherical analyzer, keskitetty puolipalloanalyyzaattori
CMA	cylindrical mirror analyzer, sylinterimäinen peilanalyyzaattori
CVD	chemical vapor deposition, kemiallinen kaasufaasipinnoitus
FAT	fixed analyzer transmission, vakioläpäisyenergia
FRR	fixed retardation ratio, vakiohidastussuhde
IMFP	inelastic mean free path, keskimääräinen epäelastinen vapaa matka
RFA	retarding field analyzer, jarrukenttäanalyyzaattori
RSF	relative sensitivity factor, suhteellinen sensitiivisyyskerroin
TDMAT	tetradimetyyliaminotitaani
VB	valence band, valenssilaita
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy, röntgenviritteinen fotoelektronispektroskopia

A	fotoelektronien keräyspinta-ala näytteessä
C	konsentraatio
d	ohutkalvon paksuus
E_B	sidosenergia
E_B^F	sidosenergia verrattuna fermienergiaan
E_F	fermienergia
E_f	atomin lopullinen energiatila
E_i	atomin alkuperäinen energiatila
$E_r(k)$	relaksaatioenergia
f	röntgensäteilyn vuo
h	Planckin vakio ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Js)
I	intensiteetti
I_0	substraatin pinnalta emittoituvien elektronien intensiteetti
I_k	ohutkalvon alta substraatilta emittoituvien elektronien intensiteetti
KE	fotoelektronin liike-energia
n	atomien tiheys näytteessä
S	sensitiivisyyskerroin
T	elektronien mittausherkkyyys
y	fotoelektronien syntymisen hyötysuhde
Å	Ångström ($1 \cdot 10^{-10}$ m)
β	XPS-laitteistoon liittyvä hyötykerroin
$\delta\epsilon_{\text{corr}}$	differentiaalisen korrelaation korjaustermi
$\delta\epsilon_{\text{rel}}$	relativistisen energian korjaustermi
ϵ	dielektrisyysvakio
ϵ_k	fotoelektronin orbitaalienergia
θ	pinnan normaalin ja emittoituneiden elektronien liikeradan välinen kulma
λ	keskimääräinen epäelastinen vapaa matka
μ_B	Bohrin magnetoni ($9,274 \cdot 10^{-24}$ J/T)
ν	fotonin taajuus
σ	atomiorbitaalien vuorovaikutusala
ϕ	materiaalikohtainen työfunktio
ϕ_{sp}	spektrometrin työfunktio
°C	celsiusaste ($0 \text{ °C} = 273,15 \text{ K}$)

1. JOHDANTO

Atomikerroskasvatusmenetelmän (ALD, atomic layer deposition) avulla voidaan valmistaa ohutkalvoja monimutkaisillekin pinnoille. Titaanidioksidi on suosittu ohutkalvomateriaali, jota voidaan valmistaa tällä menetelmällä. Sitä voidaan käyttää pinnoitteena moniin erilaisiin tarkoituksiin. Tärkeimpiä sovelluskohteita ovat titaanidioksidin käyttö fotokatalyyttinä ja puolijohteena.

Tässä työssä tarkastellaan atomikerroskasvatuksessa titaanidioksidin syntyviä tyypiepäpuhtauksia. Tarkastelun kohteena on tyypiepäpuhtauksien syntyminen, kasvatuslämpötilan vaikutus epäpuhtauksien määrään sekä epäpuhtauksien vaikutus titaanidioksidin ominaisuuksiin. Titaanidioksidin alkuainekoostumusta mitataan röntgenviritteillä fotoelektronispektroskopiolla (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy). Kasvatuslämpötilan vaikutuksen tutkiminen on hyödyllistä, sillä tyypiepäpuhtaudet muuttavat titaanidioksidin ominaisuuksia.

Työn aluksi luvussa 2 esitellään atomikerroskasvatusmenetelmä. Luvussa käydään läpi menetelmän teoriataustaa ja kasvatusprosessin kulkua, sekä tyypiepäpuhtauksien syntyä. Sen jälkeen luvussa 3 käsitellään titaanidioksidia materiaalina, sekä tyypiepäpuhtauksien vaikutusta sen ominaisuuksiin. Luvussa 4 käydään läpi XPS-menetelmän toimintaperiaate. Luvussa 5 esitellään käytetyt mittalaitteet ja tutkimusmenetelmät. Tämän jälkeen luvussa 6 analysoidaan saatuja tutkimustuloksia, eli niiden perusteella tehdään johtopäätöksiä siitä, miten kasvatuslämpötila vaikuttaa tyypiepäpuhtauksien syntyyn. Lopuksi yhteenvedossa kootaan saadut tulokset ja havainnot yhteen, sekä mietitään miten tutkimusta voisi jalostaa tulevaisuudessa.

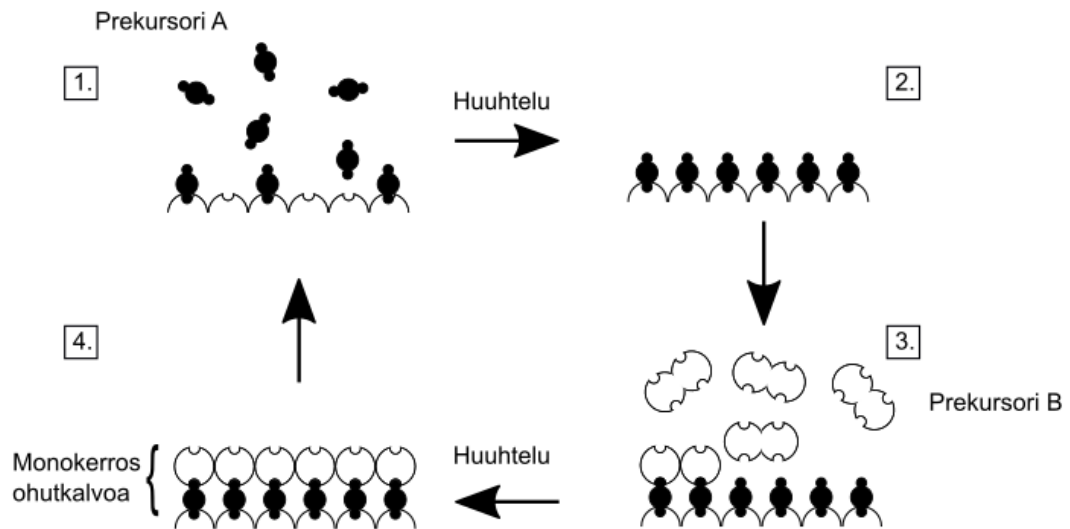
2. ATOMIKERROSKASVATUS, ALD

Atomikerroskasvatus on menetelmä, jolla voidaan valmistaa ohutkalvoja. Nimensä mukaisesti siinä ohutkalvoa voidaan kasvattaa atomikerros kerrallaan. Atomikerroskasvatus pohjautuu kemialliseen kaasufaasipinnoitukseen (CVD, chemical vapor deposition). CVD-menetelmässä eri kaasuja päästetään reagoimaan pinnan, eli substraatin kanssa ja pinnalle muodostuu ohutkalvo. ALD-menetelmässä reagoiva kaasut, eli prekursorit, päästetään reagoimaan substraatin kanssa yksi kerrallaan. Näin reaktioita voidaan hallita paremmin. Atomikerroskasvatuksen toiminta perustuu prekursorien adsorptioreaktioihin. [1, s. 1–2]

2.1 Prosessin kuvaus

ALD-menetelmä perustuu siihen, että kaasufaasissa oleva prekursori reagoi pinnan kanssa niin, että pinnalle kasvaa ohutkalvo. ALD-kasvatuksessa prekursoreja päästetään reagoimaan substraatin kanssa sykleissä. Aluksi ensimmäinen prekursori päästetään pinnalle. Kun se on reagoinut ja pinnalle on syntynyt monokerros reaktiotuotetta, prekursori huuhdotaan pois. Tämän jälkeen toinen prekursori päästetään kasvatuskammioon. Toinen prekursori reagoi ensimmäisen prekursorin muodostaman kerroksen kanssa niin, että syntyy yksi kerros haluttua ohutkalvoa. Prekursori huuhdotaan pois ja sykli on näin valmis. Tätä sykliä toistamalla voidaan vaikuttaa ohutkalvon paksuuteen. Yksi sykli lisää kalvon paksuutta noin 0,1–3 Å. [2, s. 104–106]

Prekursorin ja substraatin välinen reaktio on itseään rajoittava. Se tarkoittaa, että reaktiossa prekursoria ei adsorboidu itsensä päälle, jolloin tuloksena on vain yksi kerros prekursoria. Kun kasvatuskammio huuhdellaan, sieltä poistuu jäljelle jäänyt prekursori ja reaktiossa syntyneet sivutuotteet. Huuhtelussa käytetään inerttiä kaasua, jotta se ei pääse vaikuttamaan ohutkalvoon millään tavalla. Huuhtelukaasuna voidaan käyttää esimerkiksi typpeä (N_2) tai tässä työssä käytettävää argonia (Ar). [2, s. 104–106]



Kuva 1. Atomikerroskasvatuksen toimintaperiaate ja vaiheet. Prekursorit A ja B reagoivat vuorotellen pinnan kanssa muodostaen siihen ohutkalvon. Prekursorisyykliä välissä jäljelle jäänyt prekursori huuhdotaan pois kasvatuskammioista. Mukailtu lähteestä [3].

Kuvassa 1 on kaavio ALD-prosessin etenemisestä. Ensimmäisessä vaiheessa prekursori A reagoi substraatin kanssa niin kauan, että adsorptioreaktio saturoituu. Tämän jälkeen kasvatuskammio huuhdellaan ja kolmannessa vaiheessa prekursori B reagoi saturoitumiseen saakka. Sitten kammio huuhdellaan ja pinnalle on kasvanut monokerros ohutkalvoa.

2.2 Adsorptio

Prekursorien reagoissa substraatin kanssa tapahtuu adsorptio. Adsorptiossa molekyylit kiinnittyvät pinnalle joko kemisorptiolla tai fysisorptiolla. Adsorption tyyppi vaikuttaa sidosten vahvuuteen ja syntynopeuteen. Yleisin tapa adsorptioreaktion aktivoimiseen on lämpötilan nostaminen. [1, s. 6]

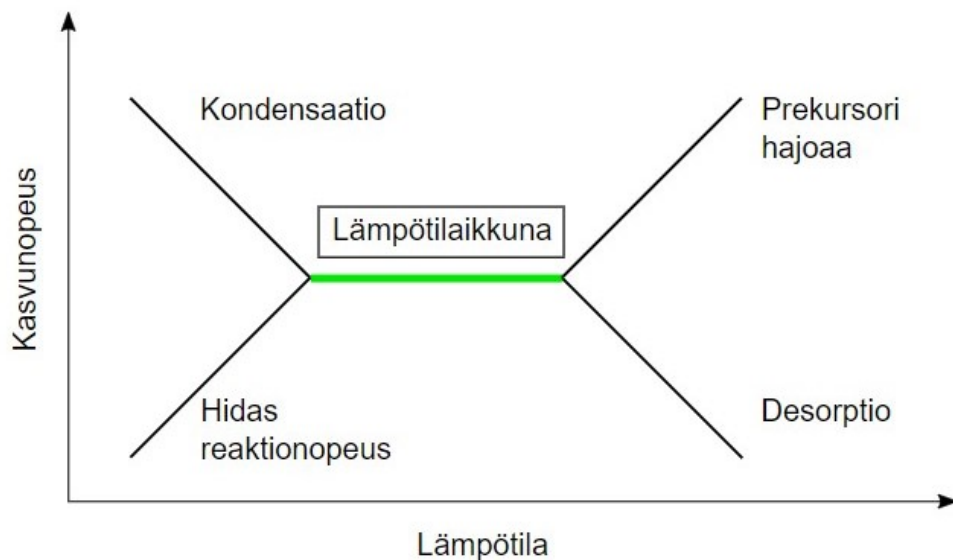
Kemisorptiossa prekursorimolekyylit sitoutuvat pintaan kemiallisella sidoksella. Nämä sidokset ovat melko vahvoja, niiden voimakkuus vastaa atomien välisiä sidoksia molekyyleissä. Jotta kemisorptio voi tapahtua nopeasti, tarvitaan reaktioon tarpeeksi korkea lämpötila. Kemisorptio on yleensä itseään rajoittava reaktio, eli se muodostaa vain yhden atomikerroksen paksuisen kerroksen substraatin pinnalle. Tämä johtuu siitä, että jos muodostuneen kerroksen päälle sitoutuminen tapahtuisi van der Waalsin voimilla. Kemisorption korkea lämpötila hajottaa heikkoja van der Waalsin sidoksia, joten kerros jää yhden atomikerroksen paksuiseksi. Kemisorptio soveltuu fysisorptiota paremmin ALD-kasvatukseen, koska sillä saadaan helpommin aikaan yhden atomikerroksen paksuinen ohutkalvo. [1, s. 9–10]

Fysisorptiossa prekursorimolekyylien ja substraatin välillä on heikkoja sidoksia. Fysisorptio on nopea reaktio, jonka toteutuminen riippuu lämpötilasta. Jos reaktion lämpötila on liian matala, reaktio ei ole itseään rajoittava. Tällöin syntyy usean atomikerroksen paksuinen ohutkalvo. Jos taas lämpötila on liian korkea, tapahtuu desorptio. Desorptio on adsorption käänteisreaktio, eli siinä pinnalle sitoutuneet molekyylit irtoavat. Kun lämpötila on sopiva, reaktiosta tulee itseään rajoittava ja adsorptiossa syntyy nimenomaan yhden atomikerroksen paksuinen kerros. Sopiva lämpötila riippuu reagoivista aineista. Lämpötilan ohella myös paine vaikuttaa fysisorption tapahtumiseen. [1, s. 7–9]

Adsorptio ei aina ole täydellisesti itseään rajoittava tai ideaali. On hyvinkin mahdollista, että adsorptioreaktio ei saturoidu kasvatussyklin aikana, eli monokerrosta ohutkalvoa ei muodostu täydellisenä koko substraatin pinta-alalle. Prekursorit saattavat myös hajota ja päätyä näin epäpuhtautena ohutkalvolle. Näitä ongelmia voidaan välttää pidentämällä kasvatussyklin kestoa, tai jälkimmäisessä tapauksessa alentamalla lämpötilaa. [2, s. 106]

2.3 Lämpötilaikkuna

Substraatin lämpötila vaikuttaa ALD-kasvatuksen onnistumiseen. Kuvassa 2 on hahmoteltu lämpötilaikkunan käsitettä graafisesti.



Kuva 2. Kasvustemperatuurin vaikutus atomikerroskasvatuksen onnistumiseen. Sopivalla lämpötilavälillä eli lämpötilaikkunalla yhden kasvatussyklin aikana syntyy monokerros ohutkalvoa. Mukailtu lähteestä [1, s. 12].

Sekä korkeassa että matalassa lämpötilassa on mahdollista, että kasvunopeus on liian suuri. Matalassa lämpötilassa reaktio ei välttämättä toimi itseään rajoittavasti ja van der

Waalsin voimien vuoksi syntyy liian paksu kerros. Tällöin siis heikkojen vuorovaikutusvoimien ansiosta prekursoria adsorboituu usean atomikerroksen paksuudelle. Matalissa lämpötiloissa voi myös tapahtua prekursorin kondensaatiota nesteeksi. Korkeissa lämpötiloissa prekursori saattaa hajota lämpötilan vaikutuksesta. Kasvunopeus voi olla myös liian hidas. Matalissa lämpötiloissa on riskinä, että reaktio tapahtuu käytännön tarkoituksiin aivan liian hitaasti, koska terminen energia on liian pieni reaktioiden tapahtumiseen. Korkeissa lämpötiloissa puolestaan jo adsorboitunut kerros saattaa desorboitua. Tietyllä lämpötilavälillä, eli lämpötilaikkunalla, ALD-kasvatus onnistuu oikein. Tällöin yhden adsorptiosyklin aikana syntyy nimenomaan monokerros ohutkalvoa. [1, s. 12–13]

2.4 Prekursorit

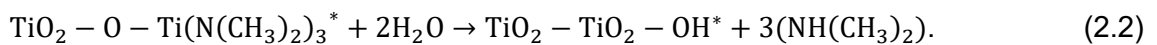
Prekursorit ovat atomikerroskasvatuksen yleensä kaasumaisia lähtöaineita, jotka voivat olla alkuaineita tai yhdisteitä. Käytännössä kuitenkin yhdisteiden käyttö on yleisempää. Prekursorit voivat olla myös kiinteitä aineita tai nesteitä, mutta etenkin kiinteiden aineiden käyttö on harvinaisempaa. [2, s. 113]. Prekursorit reagoivat substraatin pinnan kanssa muodostaen ohutkalvon. Reaktion tulee olla itseään rajoittava, niin että pinnalle muodostuu syklin aikana ohutkalvoa vain yhden atomikerroksen paksuudelle. Jotta kasvatussykli pystytään toteuttamaan järkevästi, tulisi reaktion olla melko nopea. [4, s. 4–5] Käytettävät prekursorit voivat olla keskenään aggressiivisesti reagoivia, sillä ne eivät ole kasvatuskammiossa yhtä aikaa. Näin adsorptioreaktion nopeus kasvaa. Prekursorit eivät saa olla sellaisia, että ne liukenevat substraatin pinnalle. Reaktiossa syntyvien sivutuotteiden tulee olla inerttejä, jotta ne eivät reagoi haittaavasti ohutkalvon kanssa. [2, s. 113, 119–121]

Prekursorit voidaan lajitella metallisiin ja epämetallisiin prekursoreihin. Epämetalliset prekursorit voivat olla hapettavia tai pelkistäviä. Pelkistäviä prekursoreita käytetään alkuainemuotoisten metallikalvojen kasvatukseen. Hapettavien prekursorien avulla voidaan kasvattaa oksidikalvoja. [5, s. 376–377] Epämetallisia prekursoreja voidaan käyttää myös nitridi- ja sulfidikalvojen kasvatukseen. Prekursoreina käytetään tällöin hydridejä, eli yhdisteitä, joissa vety on kovalenttisesti sitoutuneena. Tällöin oksidikalvoille prekursori voi olla esimerkiksi vesi (H_2O), nitridikalvoille ammoniakki (NH_3) ja sulfidikalvoille rikkivety (H_2S). Nämä prekursorit toimivat hyvin laajalla lämpötila-alueella, sillä ne ovat stabiileja ja hyvin reagoivia. [4, s. 5]

Metalliset prekursorit voidaan lajitella eri ryhmiin niiden rakenteen perusteella. Näistä tärkeimpiä ovat muun muassa orgaaniset prekursorit ja metallihalidit. Orgaaniset prekursorit, eli prekursorit, joissa on metallin ja hiilen välinen sidos, ovat hyödyllisiä oksidikal-

vojen kasvatuksessa. Ne ovat hyvin reaktiivisia ja toimivat usein laajalla lämpötila-alueella. Metallihalidit taas ovat metallin ja halogeenin muodostamia yhdisteitä. Niillä saadaan yleensä aikaan tarpeeksi korkea kasvunopeus ALD-prosessissa. Toisaalta mahdollinen ongelmakohta on muodostuvan kalvon ruostuminen tai syöpyminen. [5, s. 377–378]

Tässä työssä titaanidioksidin kasvatuksen prekursoreina käytettiin vettä (H_2O) ja tetradimetyyliaminotitaania (TDMAT), jonka kemiallinen kaava on $Ti(N(CH_3)_2)_4$. Vesi on epämetallinen prekursori ja toimii hapettajana. TDMAT on orgaaninen metalliprekursori. Näiden välinen reaktio voidaan kirjoittaa kahdella puolireaktiolla



Reaktioissa asteriskilla on merkitty pinnalle muodostuvia yhdisteitä. On havaittu, että näitä prekursoreita käyttämällä titaanidioksidin kasvunopeus pienenee, kun lämpötila kasvaa. [6, s. 4–5] Reaktiossa 2.1 TDMAT reagoi pinnan hydroksyyliyhdyntien kanssa. Kun kaikki hydroksyyliyhdyntien ovat reagoineet, ei muita reaktioita enää tapahdu, eli reaktio on siis itseään rajoittava. Reaktio 2.2, eli veden reaktiosykli, vastaavasti etenee niin kauan, kunnes kaikki alkyylamidit ($-N(CH_3)_2$) ovat reagoineet ja vaihtuneet hydroksyyliyhdyntien, joiden kanssa seuraavan syklin prekursori voi reagoida. [7, s. 1003]

2.5 Epäpuhtauksien syntyminen

Titaanidioksidissa, joka on kasvatettu käyttämällä TDMAT- ja H_2O -prekursoreja, on havaittu olevan hyvin vähän epäpuhtauksia. Nämä epäpuhtaudet voivat olla hiiltä tai typpeä. Epäpuhtauksien syntyminen voi johtua useista eri syistä. On mahdollista, että prekursorit eivät reagoi täydellisesti kasvatusreaktiossa. Tällöin ohutkalvolle saattaa jäädä ylimääräisenä yhtälön 2.1 reaktiotuotteita. Reaktiossa syntyvässä pintayhdisteessä $Ti(N(CH_3)_2)_3^*$ olevan alkyylamidin pitäisi vaihtua hydroksyyliyhdyntien veden reaktion aikana. Jos reaktio 2.2 ei tapahdukaan täydellisesti, pinnalle jää titaaniin sitoutuneita alkyylamideja epäpuhtauksiksi. Infrapunaspektroskopian avulla on huomattu, että käytännössä reaktion 2.1 jälkeen pinnalla näkyy enemmän typen esiintymismuotoja kuin mitä yhtälö ennustaa. Suurin osa näistä esiintymismuodoista on amidiligandeja. [8, s. 245–246]

Jos prekursorin adsorptioreaktio ei ole täydellinen, prekursorin reagoimattomat ligandit saattavat päätyä ohutkalvolle epäpuhtauksina. Tätä voidaan välttää nostamalla lämpötilaa, mutta tällöin on vaarana se, että prekursori hajoaa ja näin synnyttää uusia epäpuhtauksia. [2, s. 106]

Dimetyyliamidin on havaittu adsorboituvan metallioksideihin yli 200 K lämpötiloissa [8, s. 245]. On siis mahdollista, että tyypiepäpuhtauksia syntyy titaanidioksiidiin adsorptioreaktion seurauksena, sillä prekursorien reaktiossa on osallisena dimetyyliamideja. Reaktion 2.2 reaktiotuotteena olevan dimetyyliamidin tulisi poistua huuhtelusyklin aikana, mutta sitä saattaa adsorboitua hieman pinnalle huuhtelusta huolimatta.

Käytettävällä kasvatuslämpötilalla on vaikutusta tyypiepäpuhtauksien syntymiseen ja määrään. Matalissa lämpötiloissa prekursorien reaktiot eivät välttämättä tapahdu täydellisinä. Näin on mahdollista, että pinnalle jää reagoimatonta prekursoria, joka ei poistu ohutkalvolta huuhtelun aikana, vaan jää sinne epäpuhtaudeksi. Myös prekursorin mahdollinen kondensaatio matalissa lämpötiloissa on syytä ottaa huomioon. Korkeammassa lämpötiloissa puolestaan saattaa tapahtua yhdisteiden hajoamista. Dimetyyliamidin on havaittu desorboituvan titaanidioksidilta 149 °C lämpötilassa. Nämä asiat yhdessä ennustavat, että korkeammassa lämpötiloissa tyypiepäpuhtauksien määrä pienenee. [8, s. 245]

Atomikerroskasvatuksessa ylimääräisinä epäpuhtauksina syntyvien tyypiepäpuhtauksien määrä on pieni, atomikonsentraatioiltaan noin 1 %:n luokkaa. Monissa sovelluksissa titaanidioksiidiin halutaan suurempi määrä tyyppiä. Tämä saadaan aikaan typpidoppauksella, joka tarkoittaa tarkoituksellista tyypiepäpuhtauksien määrän kasvattamista. Typpidoppaus voidaan tehdä monilla eri tavoilla, joista yksi on termisen ALD-prosessin ja plasma-avusteisen ALD-prosessin yhdistäminen. Tässä menetelmässä vuorotellaan titaanidioksidin ALD-prosessia ja titaaninitridin (TiN) plasma-avusteista ALD-prosessia. Kasvatusprosessissa käytetään TiN-sykliä TiO₂-syklin seassa tietyin välein, jotta ohutkalvoon saadaan haluttu typpikonsentraatio. Jos syklejä vuorotellaan niin, että joka toinen sykli on TiN-sykli, ohutkalvon typpipitoisuudeksi saadaan noin 9,4 %. [9, s. 2] Tässä työssä ei varsinaisesti käsitellä typpidoppausta, mutta sen käsite on silti tärkeä ymmärtää etenkin käsitellessä titaanidioksidin sovelluskohteita ja sitä, miten tyypiepäpuhtaudet vaikuttavat titaanidioksidin ominaisuuksiin.

3. TITAANIDIOKSIDIN TYPPIEPÄPUHTAUKSIEN MERKITYS

Titaanidioksidi on suosittu puolijohdemateriaali. Etenkin sen fotokatalyyttiset ominaisuudet ovat hyödyllisiä monissa sovelluksissa. Titaanidioksidin ominaisuuksia ovat muun muassa suuri taitekerroin (n. 2,3–2,7), korkea dielektrisyysvakion ϵ arvo (n. 20–160), hyvä optinen läpäisykyky ja hyvä dielektrinen lujuus (1–3 MV/cm). [10, s. 40] [5, s. 375] Titaanidioksidilla on kolme mahdollista kiderakennetta, rutiili, anataasi ja brookiitti. Kiderakenne vaikuttaa titaanidioksidin ominaisuuksiin. [11, s. 1]

Titaanidioksidia voidaan käyttää esimerkiksi väriaineena. Se on erityisen hyödyllistä valkoisissa pinnoitteissa, koska sen suuren taitekertoimen avulla valkoisestakin pinnoitteesta saadaan hyvin peittävä. [11, s. 1] Titaanidioksidia voidaan käyttää myös erilaisissa optisissa sovelluksissa ja sensoreissa. Puolijohdeena sitä käytetään etenkin mikroelektroniikassa, sillä titaanidioksidia voidaan kasvattaa tarkasti erilaisille pinnoille. [1, s. 82] Typpiepäpuhtauksilla on vaikutusta titaanidioksidin ominaisuuksiin, minkä vuoksi niiden määrä on oleellisessa osassa etenkin puolijohdesovelluksissa.

3.1 Typpiepäpuhtauksien vaikutus titaanidioksidin ominaisuuksiin

Typpiepäpuhtaudet voivat olla joko atomeja korvaavia, tai materiaalin molekyylien välissä olevia. Molekyylien väliset epäpuhtaudet ovat materiaalin rakenteen sisällä niin, että ne eivät korvaa rakenteen atomeja tai ole kemiallisesti sitoutuneita siihen. Atalenov *et al.* [12] tutkivat, miten yhden tai useamman titaanidioksidin happiatomin korvaaminen typpiatomilla vaikuttaa materiaalin ominaisuuksiin. Lisäksi he tutkivat myös molekyylien välissä olevia typpiepäpuhtauksia. He tutkivat asiaa laskennallisesti mallintamalla 48 atomin TiO_2 hila. Yhden happiatomin korvaaminen typpiatomilla luo systeemiin yhden aukon. Se aiheuttaa hilaan magneettisen momentin, joka on suuruudeltaan $1 \mu_B$ (Bohrin magnetoni). Epäpuhtausatomien ympärillä atomien sidospituudet kasvoivat. Epäpuhtausatomien lisäys pienensi titaanidioksidin valenssivyön ja johtavuusvyön väistä vyöaukkoa. Samassa tutkimuksessa myös huomattiin, että kun korvattiin kaksi happiatomia typpi-atomeilla, vyöaukko pieneni edelleen. Magneettisen momentin suuruus oli tässä tapauksessa $2 \mu_B$. Kun tutkittiin molekyylien välisiä epäpuhtauksia, havaittiin typpiatomien muodostavat dimeerin NO lähimmän happiatomin kanssa. Myös molekyylien välisessä douppauksessa vyöaukko pienenee. Ylipäättään jos douppauksessa on kaksi lähek-

käistä typpiatomia, niiden välisen magneettisen kytkennän on havaittu olevan antiferromagneettinen. Jos nämä atomit ovat kaukana toisistaan, kytkentä on paramagneettinen. [12] Typpiepäpuhtauksien määrän on myös havaittu muuttavat titaanidioksidin väriä, mikä osaltaan myös ennustaa optisten ominaisuuksien muutoksia [9, s. 2].

3.2 Titaanidioksidi puolijohteena

Johteet, eristeet ja puolijohteet voidaan erottaa toisistaan niiden erilaisten vyörakenteiden avulla. Valenssivyö on korkein miehitetty energiavyö ja johtavuusvyö taas on korkeammalla energiatilalla oleva energiavyö, johon elektroneita voi virittyä valenssivyöltä. Johteissa ylin energiavyö on vain osittain täynnä, joten elektronit pystyvät helposti liikkumaan korkeammille energiatiloille. Eristeissä valenssivyö on täynnä. Valenssivyön ja johtavuusvyön välissä on suuri vyöaukko, joten elektronit eivät pääse virittymään johtavuusvyölle. Puolijohteissa valenssivyön ja johtavuusvyön välillä on pienempi vyöaukko kuin eristeissä. Puolijohteiden toiminta perustuu siihen, että valenssivyöltä voi virittyä elektroneita johtavuusvyölle. Virittyminen voi tapahtua esimerkiksi lämmön tai muun lisätyn energian, kuten säteilyn ansiosta. Kun johtavuusvyölle virittyy elektroneita, ne toimivat siellä varauksenkuljettajina. Samalla valenssivyölle jää positiivisesti varautuneita aukkoja, jotka toimivat siellä varauksenkuljettajina. Puolijohteen johtavuus on sitä parempi, mitä enemmän elektroneita virittyy johtavuusvyölle. Täten siis mitä pienempi valenssivyön ja johtavuusvyön välinen vyöaukko on, sitä paremmin puolijohde johtaa sähköä. [13, s. 573–574]

Titaanidioksidin vyöaukko on noin 3,0 eV, mikä on melko suuri puolijohteelle. Jos titaanidioksidia halutaan virittää säteilyllä, tarvitaan säteilyä, jonka aallonpituus on pienempi kuin näkyvällä valolla. Puolijohteen vyöaukkoa pystyy kuitenkin muuttamaan douppauksella, jolloin vyöaukon suuruus pienenee. [15, s. 1–2] Deng *et al.* [9] havaitsivat tutkimuksessaan, että puhtaan titaanidioksidin typpipitoisuus on 0,8 % ja sen vyöaukko on 3,14 eV. Kun typpidouppauksen ansiosta typpiepäpuhtauksien määrä titaanidioksidissa oli 9,4 %, vyöaukon suuruus oli pienentynyt arvoon 1,91 eV. [9, s. 2]

Taulukko 1. Typpidouppauksen vaikutus titaanidioksidin vyöaukkoon [9, s. 2–3].

TiO ₂ typpipitoisuus (%)	Vyöaukko (eV)
0,8	3,14
3,3	2,84
4,7	2,18
9,4	1,91

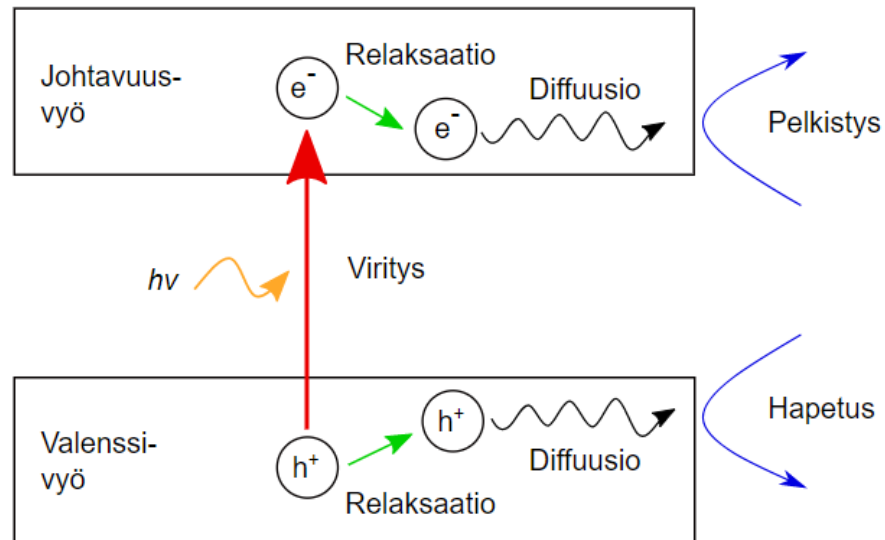
Taulukossa 1 on näkyvissä Deng *et al.* tutkimuksen [9] tulokset typpipitoisuuden vaikutuksesta titaanidioksidin vyöaukkoon. Nähdään, että vyöaukko muuttuu eniten 3,3 ja 4,7 %:n välisellä typpikonsentraatioalueella. Alle 3,3 %:n konsentraatiolla tyypiepäpuhtauksien määrällä on suhteessa pienempi vaikutus vyöaukkoon.

Delegan *et al.* [14] tutkivat typpidouppauksen vaikutusta titaanidioksidin ominaisuuksiin, muun muassa vyöaukkoon. Heidän tutkimuksessaan puhtaan titaanidioksidin vyöaukko oli 3,18 eV. Typpidouppauksen ollessa 0,2–0,3 %, vyöaukon suuruus oli hieman laskeutunut puhtaasta titaanidioksidista, mutta se oli kuitenkin yhä yli 3,0 eV. 1,4 %:n typpidouppauksella vyöaukon havaittiin olevan noin 2,5 eV. [14, s. 6] Tulokset eroavat siis jonkin verran Deng *et al.* saamista tuloksista. Joka tapauksessa tyypiepäpuhtaudet pienentävät ainakin tiettyyn konsentraatioon asti vyöaukon arvoa.

3.3 Titaanidioksidi fotokatalyyttinä

Fotokatalyyysi on menetelmä, jolla voidaan hyödyntää auringonvalon energiaa. Siinä fotokatalyyttinä, eli aineina, jotka absorboivat valoa ja näin antavat energiaa kemiallisten reaktioiden tapahtumiseen, voidaan käyttää esimerkiksi puolijohteita. [16, s. 6–7] Fotokatalyyysi perustuu siihen, että puolijohde absorboi valoa, joka tulee sen pinnalle. Valon absorptio virittää elektronin valenssivyöltä johtavuusvyölle ja näin syntyy elektroni-aukko-pari. Valenssivyön aukot diffusoituvat titaanidioksidin pinnalle ja reagoivat pinnalle adsorboituneiden vesimolekyylien kanssa muodostaen hydroksyyli-radikaaleja (OH), eli varaukseltaan neutralisoituneita hydroksyyli-ioneja. Aukot ja muodostuneet hydroksyyli-radikaalit hapettavat pinnan läheisiä molekyylejä, kun johtavuusvyön elektronit puolestaan voivat osallistua pelkistysreaktioihin. Fotokatalyyysi siis antaa näin auringon valosta energiaa uusille reaktioille. Titaanidioksidin käyttö on hyvin yleistä fotokatalyyysissä, koska se on vahva hapettaja. Lisäksi se on kemiallisesti stabiilia, edullista ja kestävä. [17, s. 170] Kuvassa 3 on esitetty fotokatalyyysin prosessi.

Puhtaan titaanidioksidin suuri vyöaukko on kuitenkin ongelmallinen näkyvän valon fotokatalyyysin kannalta. Noin 3,0 eV:n suuruinen vyöaukko vaatii elektronien viritykseen säteilyä, jonka aallonpituus on lyhyempää kuin näkyvällä valolla. Kuten edellä todettiin, tyypiepäpuhtaudet pienentävät vöiden välistä energiaeroa. Näin siis typpidouppauksella näkyvän valon absorptio paranee ja fotokatalyyysi onnistuu paremmin. On havaittu, että etenkin atomeja korvaava typpidouppaus alentaa energiaeroa niin, että se onnistuu näkyvän valon aallonpituuksilla. [19, s. 2343] Delegan *et al.* [14] mukaan optimaalinen titaanidioksidin typpidouppaus näkyvän valon fotokatalyyssia ajatellen on 3,4 %. Tällöin vyöaukon arvo olisi minimissään, sillä korkeampi typpipitoisuus ei enää laske viritykseen tarvittavaa energiaa, vaan jopa nostaa sitä. [14, s. 1, 7]



Kuva 3. Varauksenkuljettajien liike sekä reaktiot fotokatalyysissa. Säteily virittää elektronin (e^-) johtavuusvyölle ja valenssi-vyölle jää tällöin aukko (h^+). Aukot voivat diffusoitua materiaalin pinnalle ja osallistua siellä hapetusreaktioihin. Elektronit voivat osallistua pelkistysreaktioihin. Mukailtu lähteestä [17, s. 170].

Fotokatalyysin kannalta ihanteellisinta olisi puhdas vyöaukko, eli sen keskellä ei saisi olla energiatiloja. Nämä energiatilat toimisivat elektroni-aukko-parien rekombinaatiokeskuksina ja näin vähentäisivät varauksenkuljettajien elinaikaa. Tällöin fotokatalyysin tehokkuus pienenesi. Tyypidouppauksessa vyöaukon on havaittu olevan melko puhdas. Siinä uudet energiatilat syntyvät joko vyöaukon ylä- tai alaosiin. Tässäkin tilanteessa varauksenkuljettajien elinaika lyhenee hieman, mutta kuitenkin vähemmän kuin keskellä vyöaukkoa olevien energiatilojen tapauksessa. Fotokatalyysin tehokkuus säilyy näin siis hyvänä. [12, s. 49]

Fotokatalyyttisilla TiO_2 -pinnoilla on monia sovelluskohteita. Niitä voidaan käyttää esimerkiksi itsestään puhdistaviin pintoihin, sillä säteilylle altistuessaan pinta hajottaa orgaanisia saasteita. Yksi ensimmäisistä ja kenties tärkeimmistä sovelluskohteista on veden puhdistus, sillä titaanidioksidijauheella voidaan puhdistaa pieniä määriä saasteita vedestä. Muita sovelluskohteita ovat esimerkiksi ilmanpuhdistus, ruosteenesto ja itsensä sterilisoivat pinnat. [18, s. 565–571]

4. RÖNTGENVIRITTEINEN FOTOELEKTRONI- SPEKTROSKOPIA, XPS

Röntgenviritteinen fotoelektronispektroskopia on suosituimpia menetelmiä pinta-analyysissä. Se perustuu nimensä mukaisesti fotoelektronien mittaamiseen. Röntgenviritteisessä fotoelektronispektroskopiassa tutkittavan näytteen elektroneja viritetään röntgensäteilyllä. Pinnasta emittoituvia elektroneja kutsutaan fotoelektroneiksi. Fotoelektronien liike-energiaa, sekä tietyn energian fotoelektronien määrää mitataan. Liike-energian avulla päästään käsiksi elektronien sidosenergiaan. Sidosenergioiden ja niitä vastaavien elektronien intensiteettien avulla saadaan selville pinnan alkuainekoostumus, kun vertaillaan eri intensiteetti- ja pinta-aloja keskenään. Sidosenergia voidaan yhdistää alkuaineisiin ja yhdisteisiin, sillä alkuaineilla, niiden hapetustiloilla sekä eri yhdisteillä on omat elektronien sidosenergian taulukkoarvonsa. [20, s. 47–48]

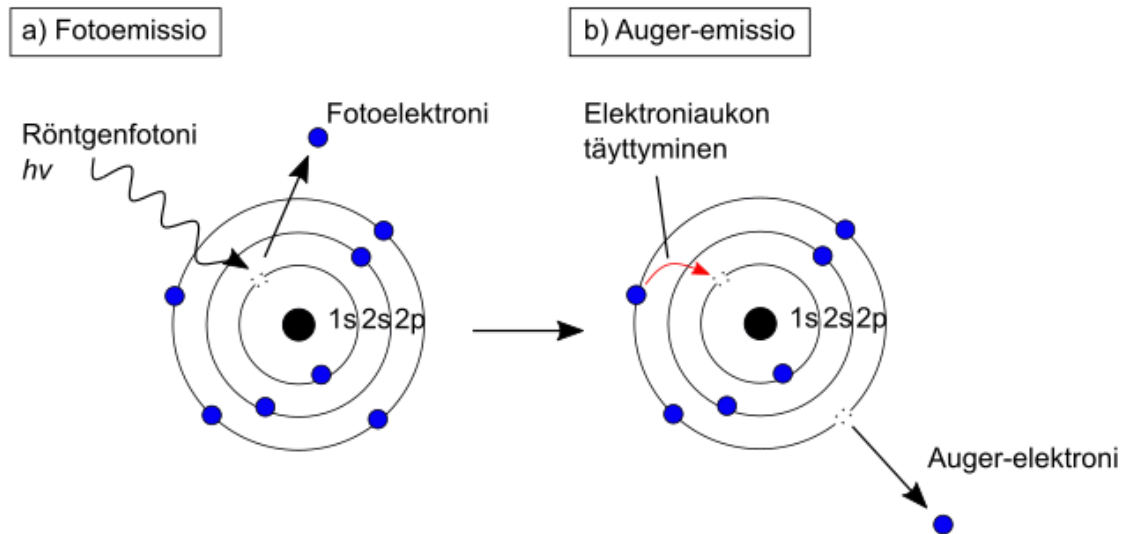
4.1 Fotoemissio

Fotoelektronien syntyminen perustuu valosähköiseen ilmiöön. Valosähköisessä ilmiössä fotonin törmätessä atomiin, se luovuttaa kaiken energiansa elektronille, minkä seurauksena elektroni emittoituu. Röntgenviritteisessä fotoelektronispektroskopiassa virittävänä säteilynä on röntgensäteily. Röntgensäteilyn energia on suuri verrattuna esimerkiksi näkyvään valoon, joten sitä käyttämällä voidaan virittää elektroneja useammilta energiatiloilta. Elektronin sidosenergia E_B voidaan ilmoittaa Einsteinin yhtälöllä

$$E_B = h\nu - KE, \quad (4.1)$$

missä $h\nu$ on röntgensäteilyn energia ja KE on fotoelektronin liike-energia. Sidosenergian määrittäminen on tärkeää XPS-menetelmässä, sillä sen avulla voidaan havaita, mitä atomeita näytteessä on. Jotta fotoemissio voi tapahtua, täytyy virittävän säteilyn energia olla suurempi kuin atomikohtainen kynnsarvo. [20, s. 48, 50–51] Kuvassa 4.a on näkyvissä kuvaus fotoemission prosessista.

Fotoemission jälkeen voi tapahtua myös Auger-emissio. Kuvassa 4.b on näkyvissä Auger-emission prosessi. Kun fotoelektroni emittoituu atomilta, atomin elektronit järjestyvät uudelleen. Emittoituneen elektronin paikalle tulee korvaava elektroni korkeammalta energiatilalta. Nyt atomin täytyy päästä eroon ylimääräisestä energiasta, joka syntyi, kun



Kuva 4. Elektronien virittyminen (a) fotoemissiossa ja (b) Auger-emissiossa. Fotoemissiossa röntgensäteily törmää atomiin ja luovuttaa energiansa elektronille, joka emittoituu. Atomi paikkaa elektronirakenteen muutoksensa järjestämällä elektronejaan uudelleen, minkä seurauksena emittoituu joko röntgenfotoni tai Auger-elektroni. Mukailtu lähteestä [20, s. 52]

elektroni siirtyi alemmalle energiatilalle. Energia voi vapautua joko emittoituvana röntgenfotonina tai Auger-elektronina. Auger-elektroni emittoituu korkeimmalta energiatilalta. Auger-elektronin energia riippuu vain atomin energiatilan muutoksesta, eli virittävän röntgensäteilyn energialla ei ole siihen vaikutusta. [20, s. 52]

4.2 Elektronien sidosenergia

Elektronit ovat sitoutuneet atomiin sähkömagneettisilla vetovoimilla. Elektronin varaus on negatiivinen ja atomin ytimen varaus on positiivinen. Sidoksen voimakkuus riippuu atomin ydinvarauksesta ja elektronin etäisyydestä ytimeen. Eri atomiorbitaalien elektroneilla on siis hyvin erilaiset sidosenergiat. Jos atomi on sitoutunut toiseen atomiin, se vaikuttaa elektronien jakautumiseen ja näin niiden sidosenergiaan. Saman alkuaineen eri isotooppien elektroneilla on käytännössä sama sidosenergia. Saman alkuaineen samalla atomiorbitaalilla olevien elektronien erilaiset sidosenergiat aiheutuvat siis pääosin vain erilaisista atomien välisistä sidoksista tai alkuaineen hapetustiloista. [20, s. 51–52]

Elektronin sidosenergia voidaan määrittellä atomin lopullisen energiatilan E_f ja alkuperäisen energiatilan E_i erotuksena yhtälöllä

$$E_B = E_f - E_i. \quad (4.2)$$

Koopmanin teoreeman mukaan yhtälö voidaan kirjoittaa muotoon

$$E_B \approx -\varepsilon_k, \quad (4.3)$$

missä ε_k on fotoelektronin orbitaalienergia. Approksimaatio voidaan tehdä, kun oletetaan etteivät atomin muut elektronit järjesty uudelleen fotoemission aikana. Kuitenkaan näin ei oikeasti ole, vaan atomin elektronit järjestyvät uudelleen paikkaamaan emittoitunutta fotoelektronia. Näin atomin energia minimoituu. Energiaero, jonka tämä atomien järjestyminen aiheuttaa, tunnetaan relaksaatioenergiana $E_r(k)$. Elektronin sidosenergia voidaan kirjoittaa tarkemmin muotoon

$$E_B = -\varepsilon_k - E_r(k) - \delta\varepsilon_{\text{corr}} - \delta\varepsilon_{\text{rel}}, \quad (4.4)$$

missä $\delta\varepsilon_{\text{corr}}$ ja $\delta\varepsilon_{\text{rel}}$ ovat korjaustermejä. Ne ovat yleensä suuruudeltaan mitättömän pieniä. [20, s. 52–53]

Sekä atomin alku- että lopputila vaikuttavat sidosenergian suuruuteen. Atomin alkutilalla tarkoitetaan sen energiatilaa ennen kuin fotoemissio tapahtuu. Lopputila vastaavasti tarkoittaa atomin energiatilaa fotoemission jälkeen. Alkutilan energiaan voi vaikuttaa esimerkiksi kemialliset sidokset. Tätä energiatilojen muutosta kutsutaan kemialliseksi siirtymäksi. Kemiallisen siirtymän suuruus riippuu siitä, millaisen atomin kanssa uusi sidos on muodostettu. Esimerkiksi atomin elektronegatiivisuuden arvo vaikuttaa siihen, miten paljon elektronien energiatilat muuttuvat. Kemiallinen siirtymä aiheutuu pääosin, muttei aina kokonaan, atomin alkutilan muutoksista. Myös atomin lopputilan muutokset vaikuttavat sidosenergiaan. Esimerkki lopputilan muutoksesta on atomin relaksaatioenergian suuruuteen vaikuttaa lähinnä uloimman elektronikuoren elektronien järjestäytyminen, sillä niiden sidosenergia on pieni verrattuna emittoituneeseen fotoelektroniin. Myös esimerkiksi shake-up-satelliitit vaikuttavat sidosenergiaan. Ne aiheutuvat siitä, kun emittoituva fotoelektroni virittää atomin valenssielektronin miehittämättömälle orbitaalille. [20, s. 53–58]

Jotta elektronien sidosenergia voidaan mitata tarkasti, täytyy XPS-laitteisto kalibroida oikein. Käytännössä Einsteinin yhtälö 4.1 ei pidä täysin paikkaansa, sillä myös spektrometrin työfunktio ϕ_{sp} täytyy ottaa huomioon. Työfunktio tarkoittaa sitä energiaa, joka tarvitaan elektronin siirtämiseen fermitasolta E_F , eli korkeimmalta miehitetyltä energiatasolta, vakuumitasolle, eli pinnan ulkopuolelle. Einsteinin yhtälö tulee nyt muotoon

$$E_B^F = h\nu - KE - \phi_{\text{sp}}, \quad (4.5)$$

missä merkintä E_B^F tarkoittaa sitä, että sidosenergian arvo on ilmoitettu verrattuna fermitason energiaan. Tämä tarkoittaa, että sidosenergian selvittämiseksi täytyy mitata sekä fotoelektronien liike-energia että spektrometrin työfunktio. Käytännössä spektrometri ka-

libroidaan niin, että se ottaa huomioon työfunktion laskiessaan sidosenergian arvoa. Kalibrointi voidaan suorittaa käyttämällä jotain tunnettua näytettä ja säätämällä spektrometrin asetuksia niin, että sidosenergian ja fermienergian arvoiksi tulevat tunnetut taulukkoarvot. Spektrometrin työfunktion arvo säilyy vakiona myös eri näytteille, joten kalibroinnin jälkeen spektrometri on valmis tuntemattomienkin näytteiden mittaamiseen. [20, s. 58–59]

4.3 Energian mittaus

Elektronien energiaa mitataan energia-analyssaattorilla. Yleisin tähän käytettävä systeemi on keskitetty puolipalloanalyssaattori (CHA, concentric hemispherical analyzer). Se koostuu linssisysteemistä, energia-analyssaattorista ja detektorista. Muita energianmittaustapoja ovat esimerkiksi sylinterimäinen peilianalyssaattori (CMA, cylindrical mirror analyzer) tai jarrukenttäanalyssaattori (RFA, retarding field analyzer). [21, s. 228] Tässä työssä on käytetty keskitettyä puolipalloanalyssaattoria.

Energia-analyssaattori on XPS-laitteiston analyysikammiossa, joka on tyhjiö. Kammion on oltava tyhjiö, jotta emittoituvat fotoelektronit eivät törmäile ilman molekyyleihin ja näin menetä energiaansa. Tyhjiöolosuhteet varmistavat myös sen, että tutkittavan näytteen koostumus säilyy vakiona, kun se ei pääse reagoimaan ilman kanssa. [20, s. 80]

Emittoituneet fotoelektronit ohjataan ensin linssisysteemiin. Sen tehtävänä on ohjata elektroneja puolipalloanalyssaattoriin. Linssisysteemillä voidaan hallita, mistä kulmasta tulevia fotoelektroneja tutkitaan. Linssisysteemillä voidaan myös tarvittaessa hidastaa elektroneja halutun verran. [20, s. 84–87]

Puolipalloanalyssaattorissa on kaksi sisäkkäistä puolipallon muotoista pintaa. Nämä pinnat ovat eri potentiaaleissa siten, että ulomman pinnan potentiaali on pienempi kuin sisemmän. Pintojen välillä on siis sähkökenttä. Kun elektroni tulee linssisysteemiltä levyjen välille, sisemmän pinnan positiivinen potentiaali vetää negatiivista elektronia puoleensa ja aiheuttaa näin elektronin liikeradan kaareutumisen. Elektroni liikkuu pintojen välillä ympyräradalla, jonka säde riippuu elektronin nopeudesta. Täten vain tietyn kineettisen energian omaavat elektronit pääsevät puolipalloanalyssaattorin läpi detektorille. Tätä energiaa kutsutaan puolipalloanalyssaattorin läpäisyenergiaksi. Käytännössä kyseessä ei ole yksi tietty energian arvo, vaan pieni energiaväli, jolla elektronit pääsevät analyssaattorin läpi. [20, s. 86–87]

Puolipalloanalyssaattoria voidaan käyttää kahdella eri tavalla riippuen siitä, miten käydään läpi koko fotoelektronispektri. Vakioläpäisyenergiamoodissa (FAT, fixed analyzer

transmission) puolipalloanalysointin läpäisyenergia pidetään vakiona, kun taas vakiohidastussuhdemoodissa (FRR, fixed retardation ratio) läpäisyenergiaa säädellään. FAT-moodissa fotoelektroneita hidastetaan linssisysteemillä, jotta voidaan käydä läpi eri liike-energioiden fotoelektronit. Siinä fotoelektronien liike-energia ei vaikuta resoluutioon, joten mittausdatan analysointi on helpompaa kuin FRR-moodia käytettäessä. [21, s. 229–230]

Detektori laskee sille osuvien elektronien määrän kaikilla elektronien alkuperäisen energian arvoilla. Detektori mittaa siis virtaa, eli varausta per aikayksikkö. Tämä voidaan ilmaista intensiteettinä, eli detektorille tulevien elektronien määränä aikayksikköä kohti. Jotta detektori voi mitata yksittäisiä elektroneja, täytyy tulevaa elektronivirtaa vahvistaa. Vahvistus saadaan aikaan esimerkiksi elektronimonistimen avulla. [22, s. 49–50]

4.4 Röntgensäteily XPS-menetelmässä

XPS-menetelmässä fotoelektronit viritetään röntgensäteilyllä. Se on sähkömagneettista säteilyä, jonka aallonpituus on luokkaa 1 Å. Useimmiten röntgensäteilyn lähteenä käytetään röntgenputkia tai synkrotroneja. Röntgenputkien käyttö on yleisin tapa XPS-menetelmässä. Röntgenputkissa syntyy röntgensäteilyä, kun atomin sisimmällä kuorella, eli K-kuorella, on vakanssi, eli sieltä puuttuu elektroni. Korkeammalta energiatilalta tulee korvaava elektroni K-kuorelle. Ylijäävä energia emittoituu atomilta fotonina. Fotonin energia riippuu vain näiden kahden energiatilan energiaerosta. Röntgensäteily voidaan jakaa eri sarjoihin energiatransition perusteella. Mikäli elektroni siirtyy K-kuorelle, kyseessä on K-sarja, jos se siirtyy L-kuorelle, kyseessä on L-sarja ja niin edelleen. Sarjojen sisällä transiitot voidaan luokitella sen mukaan, miltä atomiorbitaalilta transiitio tapahtuu. $K\alpha$ -säteilyssä elektroni on siirtynyt K-kuorelle L-kuorelta ja $K\beta$ -säteilyssä M-kuorelta K-kuorelle. Röntgensäteilyn energia on myös riippuvainen atomista, jossa emissio tapahtuu. [23, s. 24–35]

Röntgenputkessa on anodi ja katodi. Anodi on joku kiinteä metalli ja katodi on elektronilähde. Yleensä elektronilähde on terminen lähde. Termisessä lähteessä tuotetaan termisiä elektroneja kuumentamalla materiaalia niin paljon, että sen elektronien energia voittaa materiaalin työfunktion ϕ . Tällöin elektronin irtoavat materiaalista ja ne voidaan ohjata elektronisuihkuna röntgenputken anodille. Kun elektronisuihku osuu anodille, syntyy röntgensäteilyä. [22, s. 35–36, 42–43] Röntgenputki on tyhjiöolosuhteissa, jotta se toimii oikein [20, s. 80].

Yleisimmin käytetty anodimateriaali on alumiini (Al). Sen käytössä on havaittu monia etuja, kuten syntyvän röntgensäteilyn korkea energia ja intensiteetti sekä kapea energiajakautuma. Alumiinianodeja käytettäessä röntgenemissioissa syntyy Al-K α -, Al-K β - ja jarrutussäteilyä. Al-K α on näistä selvästi yleisin emissio. [22, s. 36–37] Alumiinin K α -säteilyn energia on 1486,6 eV [20, s. 83].

Röntgenputket voidaan vielä jakaa normaalilähteisiin ja monokromaattisiin lähteisiin. Monokromaattisissa lähteissä röntgensäteily saadaan monokromaattiseksi heijastamalla sitä koveran kvartsikiteen avulla. Tuloksena on keskitetty röntgensäde, jolla on kapea energiajakautuma, sillä sen aallonpituus on vakio. Normaalilähteessä säteilyä ei heijasteta, joten se leviää laajemmalle alueelle. [22, s. 37–41]

4.5 Pintaherkkyys

XPS-menetelmä soveltuu ohutkalvojen tutkimiseen, koska sillä pystytään tutkimaan nimenaan ohuita kerroksia. Tämä on tärkeää, sillä jos menetelmä ulottuisi liian syvälle näytteeseen, ei enää erotettaisi pelkän ohutkalvon osuutta tuloksissa.

Virittävä röntgensäteily pääsee syvälle näytteeseen, mutta emittoituvat elektronit eivät pääse liikkumaan yhtä hyvin sieltä ulos. Tämä johtuu siitä, että elektronit törmäilevät näytteen atomeihin. Keskimääräinen vapaa matka λ (IMFP) kertoo sen matkan näytteessä, jonka aikana 63 % elektroneista törmää epäelastisesti ja näin menettää energiansa. Jos siis näytteen syvyys on esimerkiksi 3λ , noin 95 % näytteeltä emittoituneista elektroneista on peräisin näytteeltä. [20, s. 5–6] Jos elektronin kineettinen energia on välillä 30–2500 eV, sen keskimääräinen vapaa matka on noin 0,5–3 nm [22, s. 205]. Tästäkin nähdään, että vain aivan pintakerroksien elektronit pääsevät emittoitumaan pois näytteeltä.

Substraatilta emittoituvien elektronien intensiteettiä voidaan kuvata Beerin ja Lambertin lain avulla muodossa

$$I_k = I_0 e^{-d/\lambda \cos \theta}, \quad (4.5)$$

missä I_k on ohutkalvon alta substraatilta emittoituvien elektronien intensiteetti, I_0 on pelkältä substraatilta emittoituvien elektronien intensiteetti, d on näytteen paksuus, λ on keskimääräinen vapaa matka ja θ on pinnan normaalin ja emittoituneiden elektronien liikeradan välinen kulma. Jos näytteen atomeihin törmänneen elektronin energia riittää pinnalta emittoitumiseen, se jää spektriin näkyviin sirontataustana. [20, s. 65–66]

4.6 XPS-spektri

XPS-menetelmällä saadaan tulokseksi spektri, jossa on näytteeltä emittoituneiden elektronien intensiteetti sidosenergian funktiona. Yleisspektrissä mitataan elektroneja laajalla energiaskaalalla, kun taas tarkkuusspektrissä tutkitaan tarkemmin tiettyjen sidosenergioiden elektroneja. [20, s. 73–75]

Yleisspektristä on havaittavissa intensiteetti-*piikkejä*. Nämä *piikit* voivat olla joko fotoelektronipiikkejä tai Auger-emission piikkejä. Piikkien kohdalta voidaan lukea kuvaajasta sidosenergian arvo. Sidosenergian perusteella voidaan tunnistaa, mikä alkuaine on aiheuttanut tämän piikin synnyn. Auger-transition piikit voidaan erottaa fotoelektronien piikeistä niin, että muutetaan käytettävän röntgensäteilyn energiaa. Tällöin fotoelektronien energia muuttuu, mutta Auger-elektronien kineettiset energiat säilyvät vakioina, sillä ne eivät riipu röntgensäteilyn energiasta. Matalilla sidosenergioilla spektristä on erotettavissa valenssilaita, joka aiheutuu uloimman kuoren elektronien fotoemissiosta. [20, s. 75–76] Tarkkuusspektrin avulla voidaan tutkia lähemmin tiettyä sidosenergiaväliä. Täten sen avulla saadaan paljon tarkempaa informaatiota esimerkiksi piikin muodosta sekä mahdollisista useista hyvin lähekkäisistä piikeistä, joita on mahdoton erottaa yleisspektristä. Usein nämä lähekkäiset piikit ovat aiheutuneet kemiallisista siirtymistä, eli niiden avulla voidaan tunnistaa erilaisia yhdisteitä näytteeltä. Tarkkuusspektristä tunnistetaan myös esimerkiksi shake-up-satelliitit, jotka eivät ole erotettavissa yleisspektristä. [20, s.76–77]

XPS-spektrissä on näkyvissä sirontatausta. Se aiheutuu fotoelektronien epäelastisista törmäyksistä pinnalla. Sirontataustan määrä kasvaa jokaisen fotoemission jälkeen, sillä tällöin on tapahtunut myös fotoelektronien epäelastisia törmäyksiä, jotka jäävät spektriin näkyviin taustaksi. [20, s. 75]

4.7 Alkuainekonsentraation määrittäminen

Tutkittavan näytteen alkuainekonsentraatio voidaan selvittää XPS-spektrien avulla. Ensin yleisspektristä havaitaan kaikki piikit, jonka jälkeen näitä tutkitaan tarkemmin tarkkuusspektreistä. Piikkeihin voidaan sijoittaa sovitteet, jotka vastaavat joko tiettyjä alkuaineen hapetustiloja tai eri yhdisteitä. Sovitteiden pinta-alat ovat verrannollisia aineiden ja yhdisteiden konsentraatioihin. Jos tutkittava näyte on homogeeninen, tietyn piikin atomien tiheys näytteessä voidaan kirjoittaa yhtälöllä

$$n = \frac{I}{f\sigma\beta y\lambda AT}. \quad (4.6)$$

Yhtälössä I on piikin fotoelektronien intensiteetti eli piikin pinta-ala, f on virittävän röntgensäteilyn vuo, σ on atomiorbitaalien vuorovaikutusala, β on laitteistoon liittyvä hyötykerroin, γ on fotoelektronien syntymisen hyötysuhde, λ on fotoelektronien keskimääräinen vapaa matka, A on fotoelektronien keräyspinta-ala näytteessä ja T on elektronien mittausherkkyyys. Yhtälö voidaan kirjoittaa lyhyemmin muodossa

$$n = \frac{I}{S}, \quad (4.7)$$

missä S on sensitiivisyyskerroin. Alkuaineen tai yhdisteen x konsentraatio C_x voidaan kirjoittaa yhtälönä

$$C_x = \frac{n_x}{\sum n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i}. \quad (4.8)$$

Käytännössä lasketaan siis alkuaineen määrän suhdetta kaikkien näytteen alkuaineiden määrien summaan. [24, s. 25]

5. TUTKIMUSMENETELMÄT JA -LAITTEISTOT

Tässä työssä käytettiin atomikerroskasvatuslaitteistoa ja XPS-laitteistoa. Tutkimustulokset saatiin valmiina Tampereen yliopiston Pintatieteen tutkimusryhmältä, jossa tutkimukset oli suoritettu. Saatujen mittaustulosten perusteella tehtiin kasvatettujen titaanidioksidihutkalvojen konsentraatioanalyysi.

5.1 Atomikerroskasvatuslaitteisto

Tämän työn atomikerroskasvatus suoritettiin Picosun R-200 Advanced -laitteistolla. Sen tärkeimmät osat atomikerroskasvatuksen kannalta ovat latauskammio, kasvatuskammio ja prekursorilinjat. Latauskammio ja kasvatuskammio on eristetty toisistaan venttiilillä. Laitetta ohjataan tietokoneen avulla, sillä hallitaan esimerkiksi lämpötiloja, venttiilejä ja kaasujen virtauksia. Tärkeä ominaisuus atomikerroskasvatuksessa on eri kammioiden ja linjojen pumppaus. Laitteistossa pumppaukseen käytetään EBARA ESA70W-D-vierintäpumppua. Laitteistossa voidaan käyttää kaasumaisia, nestemäisiä tai kiinteitä prekursoreja. [25, s. 43] Kuvassa 5 on esitetty käytetty laitteisto.

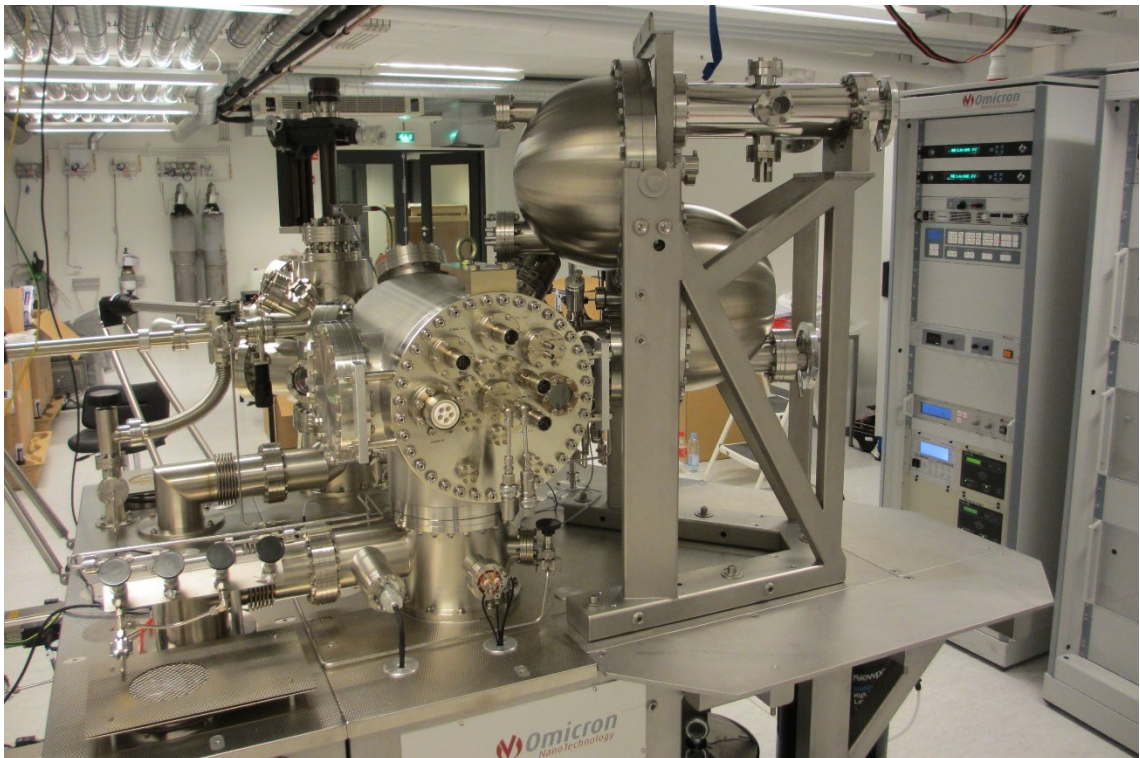


Kuva 5. Atomikerroskasvatuksessa käytettävä Picosun R-200 Advanced -laitteisto.

Kasvatuksen substraatit saadaan laitteistoon latauskammion kautta. Itse atomikerroskasvatus tapahtuu kasvatuskammiossa, jonne substraatit siirretään siirtovarren ja näytteen siirtohissin avulla. Kammion lämpötilaa voidaan säädellä sen ympärillä olevalla lämpövastuksella. Ennen kasvatuksen aloittamista täytyy myös varmistaa käytettävien prekursorien höyrynpaineet halutuiksi. Laitteistolla voidaan säätää prekursoripullojen lämpötilaa ja paineistusta. Picosolution 100 -systeemillä prekursoripullo voidaan jäähdyttää ja vastaavasti Picohot 200 -systeemi lämmittää prekursoripulloa. Sen avulla onnistuu myös prekursoripullon paineistaminen. Prekursorien paineistus on tärkeää, sillä ne kuljetetaan kasvatuskammioon kantokaasun mukana kaasulinjoja pitkin. Mitä enemmän prekursoripulloa ja -linjaa paineistetaan, sitä enemmän prekursoria kulkeutuu kasvatuskammioon yhden pulssin aikana. [25, s. 44–45]

5.2 XPS-laitteisto

XPS-analyysi suoritettiin Omicronin NanoESCA-laitteistolla. Tutkimuksissa käytetyssä XPS-laitteistossa on kolme eri tyhjiökammiota. Nämä ovat analyysikammio, preparaatiokammio ja latauskammio. Analyysikammion on oltava tyhjiö mittausten onnistumisen ja tarkkuuden takaamiseksi. Kammiot pumpataan tyhjiöön turbomolekyyli pumpulla ja ne on erotettu toisistaan venttiileillä. [20, s. 80–81] Kuvassa 6 näkyy mittauksissa käytetty laitteisto.



Kuva 6. XPS-mittausten tekemiseen käytetty NanoESCA-laitteisto

Näytteet tuodaan laitteistoon latauskammion kautta, josta ne voidaan siirtää preparaatiokammioon. Preparaatiokammiossa näytettä voidaan esikäsitellä ennen mittauksia, esimerkiksi lämmittää tai puhdistaa. Analyysikammiossa suoritetaan varsinaiset XPS-mittaukset. Siellä sijaitsevat röntgensäteilylähde, linssisysteemi, puolipalloanalysaattori ja detektori. Näytettä voidaan siirtää kammiossa manipulaattorin avulla.

5.3 Mittausten suoritus

Tässä työssä kasvatettiin 30 nm paksu TiO₂ ohutkalvo atomikerroskasvatusmenetelmällä. Substraattina käytettiin pii (Si) erilliskidettä ja kasvatuslämpötiloina olivat 100, 150 ja 200 °C. Näissä lämpötiloissa kasvatussykliä määrät olivat järjestyksessä 480, 636 ja 870. Kasvu yhtä sykliä kohden määritettiin ellipsometrialla (Rudolph Auto EL III Ellipsometer, Rudolph Research Analytical). Kasvatus suoritettiin Picosun Sunale ALD R200 Advanced -laitteistolla.

Lataushetkellä latauskammio oli paineistettu ilmakehän paineeseen. Substraatti asetettiin kammion kasvatuslevylle. Tämän jälkeen kammio pumpattiin tyhjiöksi. Ennen kasvatuksen aloitusta prekursorilinjat puhdistettiin huuhtelukaasulla, jotta laitteistossa ei olisi ylimääräisiä aineita epäpuhtauksina. Substraatti siirrettiin latauskammioista välitilaan, josta se voitiin siirtää kasvatuskammioon.

Ennen kasvatuksen aloittamista substraatteja pidettiin kasvatuskammiossa 30 minuuttia lämpötilan stabiloimiseksi haluttuun arvoon. Prekursoreina käytettiin Sigma-Aldrichin valmistamaa yli 99,999 % puhdasta tetradimetyyliaminotitaania (TDMAT) ja Milli-Q -menetelmällä saatua ultrapuhdasta vettä. Kasvatuksen aikana TDMAT-kuplija ja prekursorikaasun syöttölinjat pidettiin 76 ja 85 °C lämpötiloissa, jotta saavutettiin oikea höyrynpaine ja estettiin näin prekursorien kondensaatio. Vesi jäähdytettiin 18 °C lämpötilaan Peltier-elementillä. Argonkaasua (Ar, puhtaus 99,9999 %, Oy AGA Ab) käytettiin mittauksissa kanto-, huuhtelu- ja tuuletuskaasuna. Jatkuva argonvirtaus TDMAT- ja vesilinjoissa oli voimakkuudeltaan 100 cm²/min. Kasvatus aloitettiin 1,6 sekunnin TDMAT-pulssilla ja sitä seurasi 0,1 sekunnin vesipulssi. Jokaisen pulssin välissä ylimääräinen prekursori pumpattiin pois 6,0 sekunnin huuhtelujakson aikana.

Näytteiden ilmalle altistumisen minimoimiseksi ne siirrettiin ALD-laitteistosta suoraan spektroskopialaitteistoon (NanoESCA, Omicron NanoTechnology GmbH). Ne ladattiin laitteistoon latauskammion kautta, josta ne siirrettiin preparaatiokammion kautta analyysikammioon. Näytteiden fotoelektronispektroskopiamittaukset suoritettiin monokromaattisen Al-K α -röntgensäteilyn ($h\nu = 1486,5$ eV) avulla. Jokaisesta näytteestä mitattiin ensin

yleisspektrit ja niiden jälkeen tarkkuusspektrit valikoiduista piikeistä. Tarkkuusspektrit mitattiin piikeistä C 1s, O 1s, Si 2p, Ti 2p, N 1s sekä valenssilaidasta VB (valence band).

5.4 Mittaustulosten analyysin suorittaminen

Mitattuihin tarkkuusspektreihin sovitettiin aineiden eri tilojen komponentteja, käytännössä siis eri yhdisteitä, tai alkuaineiden hapetustiloja. Piin tarkkuusspektriin ei sovitettu komponentteja, eikä sitä hyödynnetty laskennassa. Typen spektriin sovitettiin komponentit $\text{Ti-N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ ja $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$. Sovitteina käytettiin typen spektrissä funktioita, jotka olivat muodoltaan 30 % Lorentzin jakaumia ja 70 % Gaussin jakaumia. Tätä voidaan merkitä lyhyemmin muodossa GL(30), eli funktion argumentti kertoo Lorentzin jakauman osuuden. Muiden piikkien spektreissä jakaumien prosentit olivat jakautuneet hieman eri tavoin, kuitenkin aina niin, että sovitteista tulisi parhaat mahdolliset. Kaikissa piikeissä käytetyt jakaumafunktiot ovat esillä taulukossa 2.

Suhteelliset sensitiivisyyskertoimet (RSF, relative sensitivity factor) ovat konsentraatioanalyysissä oleellisessa roolissa. Käytetyt kertoimien arvot on koottu taulukkoon 2. Arvot ovat Scofieldin kertoimia.

Taulukko 2. Konsentraatioanalyysissä käytetyt suhteelliset sensitiivisyyskertoimet [26] sekä jakaumafunktiot.

Piikki	RSF	Jakaumafunktio
C 1s	1	GL(30)
N 1s	1,8	GL(30)
O 1s	2,93	GL(50)
Ti 2p	7,81	GL(70)
VB	1	GL(30)

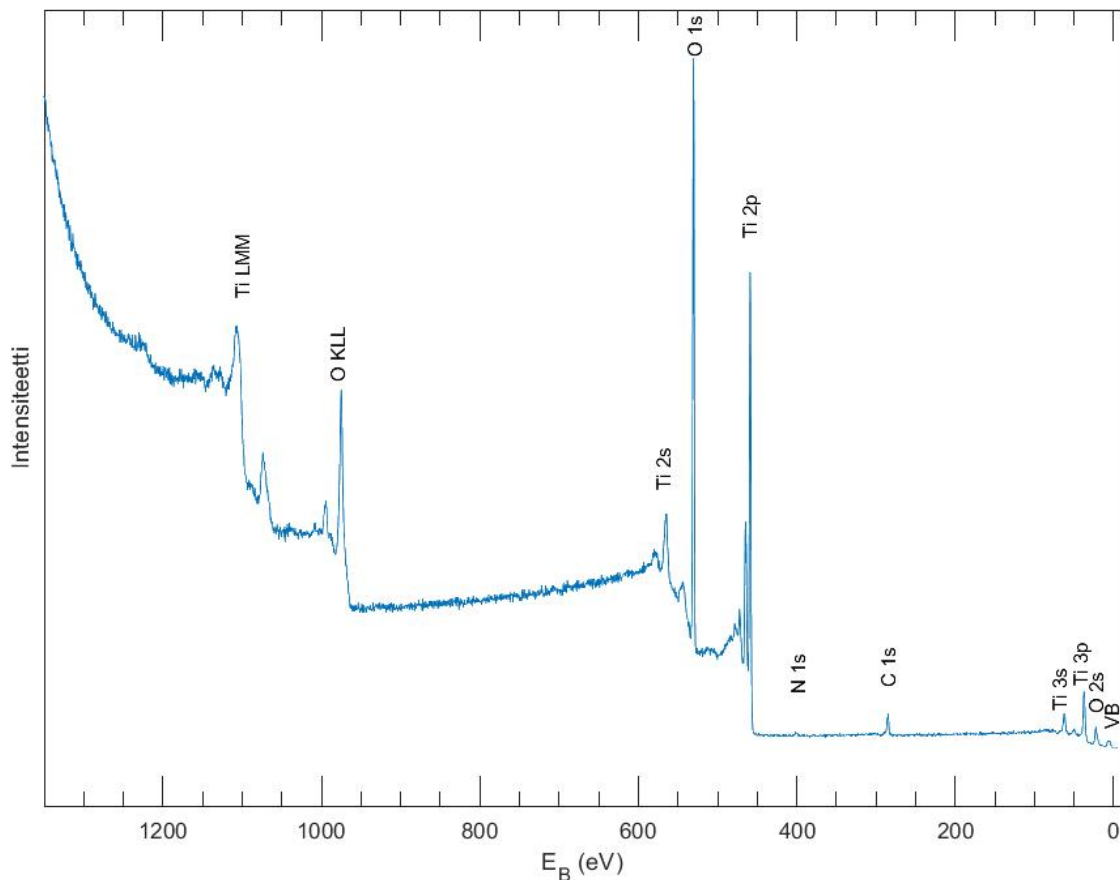
Piikkien tarkastelu ja niiden alle jäävien pinta-alojen laskenta suoritettiin Casa XPS-ohjelmistolla. Ohjelmistolla vertailtiin pinta-alojen ja sensitiivisyyskertoimien avulla alkuaineiden tai yhdisteiden tiheyksiä toisiinsa ja saatiin näin selville niiden konsentraatiot ohutkalvolla.

6. TUTKIMUSTULOSTEN ANALYSOINTI

XPS-menetelmällä mitattiin lämpötiloissa 100°C, 150°C ja 200°C kasvatettuja titaanidioksidikalvoja. Mittaustuloksista määritettiin ohutkalvon alkuainekoostumus. Tässä työssä keskitytään ohutkalvolla oleviin tyyppiepäpuhtauksiin ja siihen, miten kasvatuslämpötila vaikuttaa tyyppiepäpuhtauksien määrään.

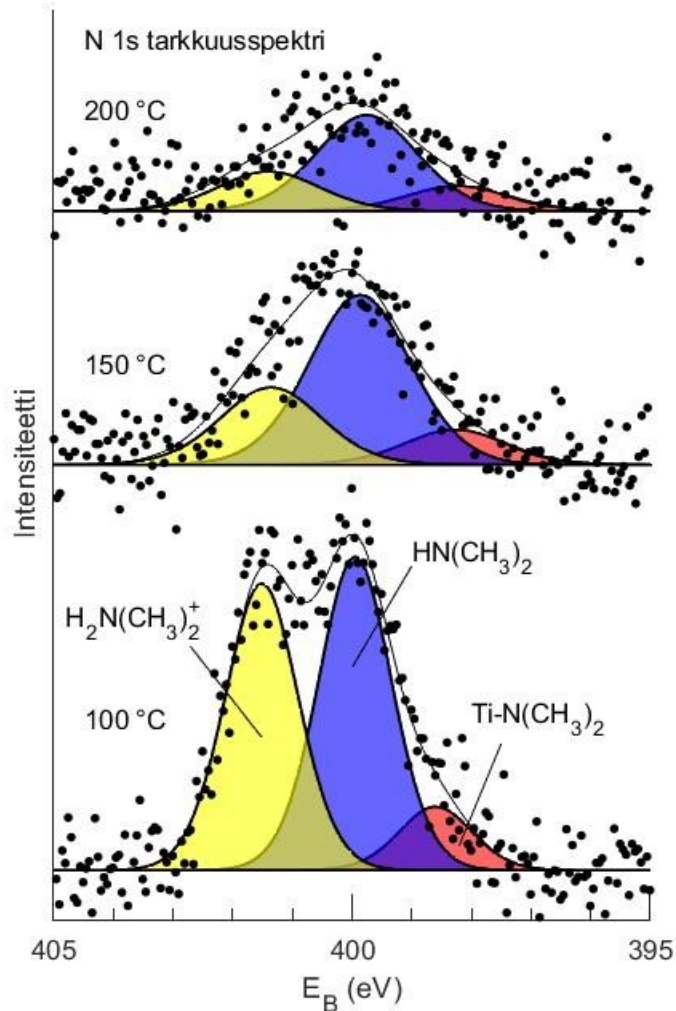
6.1 Mittaustulokset

Näytteistä mitattiin ensin yleisspektrit. Yleisspektrin perusteella tarkasteltiin ohutkalvon alkuainekoostumusta ja sen avulla määritettiin, miltä sidosenergian arvoilta mitataan tarkemmat tarkkuusspektrit. Spektrien tarkastelu suoritettiin CASA XPS -ohjelmistolla. Yleisspektri lämpötilassa 100 °C kasvatetusta titaanidioksidista on näkyvässä kuvassa 7. Kuvaan on merkitty tunnistetut fotoelektroni- ja Auger-piikit. Auger-piikkejä ei hyödynnetty työn analyysivaiheessa.



Kuva 7. 100 °C:ssa kasvatetusta 30 nm paksusta titaanidioksidikalvosta mitattu XPS-yleisspektri ja siitä tunnistetut fotoelektroni- ja Auger-piikit.

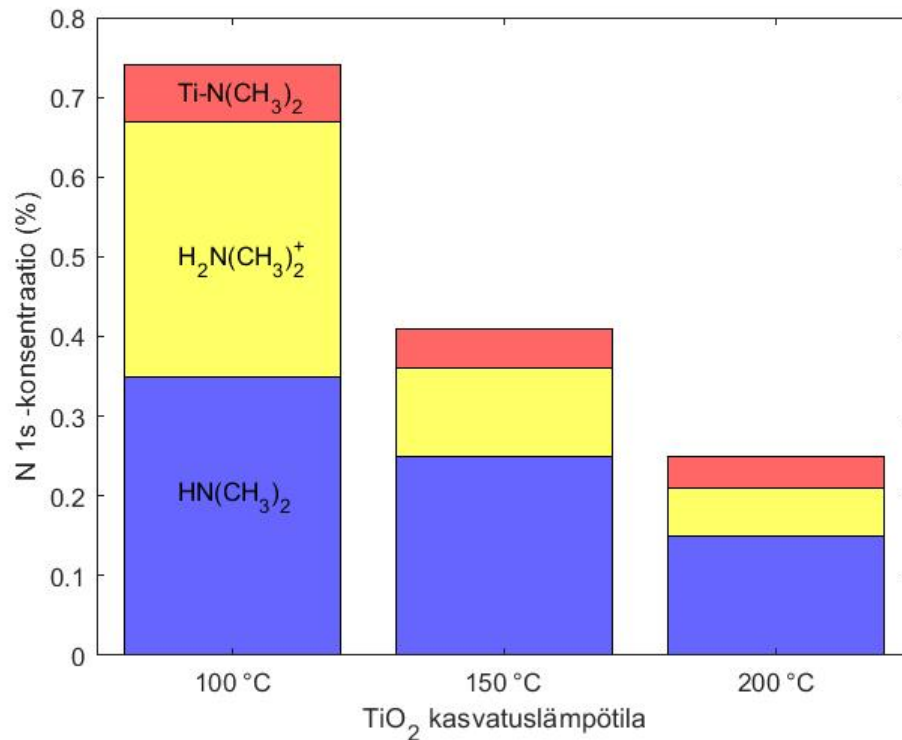
Tyypiepäpuhtauksien määrän tutkimista varten mitatut N 1s tarkkuusspektrit eri kasvatuslämpötiloissa sekä niihin sovitetut sovitteet on esitetty kuvassa 8.



Kuva 8. Typen (N 1s) XPS-tarkkuusspektrit eri kasvatuslämpötiloissa valmistetuista 30 nm paksuista titaanidioksidikalvoista. Spektreihin on sovitettu typen eri esiintymismuotojen komponentit. Kuvassa näkyy myös sovitteiden summakäyrät.

Kuvasta nähdään, miten typen spektri muuttuu eri kasvatuslämpötiloissa. Lämpötilassa 100 °C piikit ovat kaikkein korkeimpia. Korkeammissa lämpötiloissa piikit madaltuvat ja myös niiden keskinäiset suhteet muuttuvat. Kationin $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$ suhteellinen osuus on selvästi suurimmillaan matalimmassa lämpötilassa.

Näiden sovitteiden alle jäävien pinta-alojen avulla voitiin arvioida kunkin yhdisteen konsentraatioita ohutkalvossa, kun verrattiin näitä pinta-aloja kaikkien piikkien sovitteiden alle jääviin pinta-aloihin. Typen komponenttien konsentraatiot ovat näkyvillä kuvassa 9.



Kuva 9. Typen esiintymismuotojen konsentraatiot eri lämpötiloissa kasvatetuissa 30 nm paksuissa titaanidioksidikalvoissa.

Saatujen tulosten perusteella huomataan, että tyypiepäpuhtauksien määrä pienenee, kun kasvatuslämpötila kasvaa. Kuvasta 9 nähdään, että yhdisteen Ti-N(CH₃)₂ konsentraatio pienenee vain hyvin vähän korkeammissa lämpötiloissa. Kationin H₂N(CH₃)₂⁺ konsentraatio on suhteessa selvästi suurimmillaan 100 °C lämpötilassa. Dimetyyliamidin konsentraatio taas pienenee tasaisesti lämpötilan kasvaessa. Ylipäätään nähdään, että kaikissa lämpötiloissa tyypiepäpuhtauksien konsentraatio on pieni, alle 0,8 %. Lämpötilassa 200 °C tyypiepäpuhtauksien määrä on noin kolmasosan siitä, mitä se on 100 °C lämpötilassa.

6.2 Johtopäätökset

Tyypiepäpuhtauksien määrä oli jokaisessa kasvatuslämpötilassa pieni, mikä vastaa työn teoriaosuutta. On siis selvää, että jos titaanidioksidin haluttaisiin suurempi määrä typpeä, täytyisi käyttää varsinaista typpidouppausta. Epäpuhtauksien määrä kuitenkin muuttuu suhteessa melko paljon käytetyllä kasvatuslämpötilavälillä, kun 200 °C lämpötilassa niiden määrä on kolmasosa 100 °C lämpötilan määrästä.

Työn teoriaosuudessa todettiin tyypiepäpuhtauksien määrän pienenevän, kun kasvatuslämpötilaa nostetaan. Tulosten perustella tämän huomataan pitävän paikkansa. Tuloksista huomataan, että havaituissa tyypiepäpuhtauksissa on aina osana dimetyyliamidi. Voidaan olettaa, että nämä epäpuhtaudet ovat peräisin nimenomaan prekursorien reaktioista, sillä dimetyyliamideja on prekursorien reaktioiden tuotteena. Myös ilmasta on saattanut tulla epäpuhtauksia näytteisiin, sillä näytteet siirrettiin XPS-laitteistoon ilmassa.

Teoriaosuudessa käsiteltiin mahdollisuutta siihen, että prekursorien reaktiot eivät toteudu täydellisinä, eli osa pintayhdisteiden dimetyyliamideista ei vaihdukaan hydroksyyliiryhmäksi. Epäpuhtauksista yhdessä, eli yhdisteessä $\text{Ti-N}(\text{CH}_3)_2$ on dimetyyliamidi titaaniin sitoutuneena. Voidaan olettaa, että tämä yhdiste on peräisin nimenomaan siitä, että dimetyyliamidi ei ole korvautunut hydroksyyliiryhmäksi. Tämän yhdisteen määrä oli suhteellisen pieni, ja sen osuus ei muuttunut kovin paljoa kasvatuslämpötilaa nostettaessa. Kuitenkin suuremmissa lämpötiloissa sen määrä hieman pienenee, mikä johtuu siitä, että tällöin reaktio tapahtuu tehokkaammin.

Todennäköisesti suurin osa epäpuhtauksista, eli yhdisteet $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ ja $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$ ovat sitoutuneet kalvolle heikoilla vuorovaikutusvoimilla. Ne ovat peräisin prekursorien reaktioista tai kalvolla tapahtuvista sivureaktioista. Kationia $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$ on havaittu syntyvän kalvolle aina veden reaktiosyklin aikana [8, s. 246]. Dimetyyliamidia $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ syntyy reaktiotuotteena sekä TDMAT:in että veden puolireaktioissa [6, s. 4]. Sen pitäisi poistua kalvolta huuhtelusyklin aikana, mutta näin ei kuitenkaan tapahdu kaikelle dimetyyliamidille, vaan sitä jää kalvolle epäpuhtaudeksi. Nämä epäpuhtaudet kiinnittyvät kalvolle mitä todennäköisimmin heikoilla vuorovaikutusvoimilla, kuten van der Waalsin voimilla. Korkeammissa lämpötiloissa näiden yhdisteiden määrä ohutkalvolla pienenee selvästi, koska korkeampi lämpötila hajottaa heikkoja vuorovaikutusvoimia. Korkeammissa lämpötiloissa prekursorien reaktiot myös tapahtuvat tehokkaammin ja itseään rajoittavasti [1, s. 7–8], eikä ylimääräisiä sivureaktiota välttämättä tapahdu yhtä paljon.

Tutkimuksessa ei käsitelty sitä, miten tyypiepäpuhtauksien määrä vaikuttaa titaanidioksidin vyöaukkoon. Aiempien tutkimusten [9,14] perusteella voidaan ennustaa, että nyt mitatut tyypipitoisuuden vaihtelut aiheuttavat pieniä muutoksia vyöaukkoon. Deigan *et al.* havaitsivat, että puhtaaseen titaanidioksidin verrattuna 0,3 % typpikonsentraatioon doupatun titaanidioksidin vyöaukko oli pienentynyt noin 0,15 eV [14, s. 6]. Jo tämäkin suuruinen muutos vyöaukossa voi olla merkittävä joidenkin sovellusten kannalta. Nyt tutkitulla kasvatuslämpötilavälillä typpikonsentraation muutos on noin 0,5 %-yksikköä, joten on oletettavaa, että vyöaukoissa on eroja.

Työssä ei tutkittu sitä, millä syvyydellä havaitut tyypiepäpuhtaudet ovat ohutkalvossa. Se olisi mahdollisesti hyödyllinen tieto, sillä nähtäisiin jakaantuvatko epäpuhtaudet kalvolla tasaisesti, vai onko niiden konsentraatio suurempi esimerkiksi aivan kalvon pinnassa.

7. YHTEENVETO

Tässä työssä tutkittiin atomikerroskasvatuksessa titaanidioksidin syntyviä tyypiepäpuhtauksia. Huomiota kiinnitettiin niiden määrään eri kasvatuslämpötiloissa ja siihen, miksi lämpötilalla on vaikutusta epäpuhtauksien määrään. Titaanidioksidin kasvatuslämpötiloina käytettiin lämpötiloja 100°C, 150°C ja 200°C. Epäpuhtauksien määrän tutkiminen on hyödyllistä, sillä ne vaikuttavat titaanidioksidin johtavuusominaisuuksiin. Etenkin puolijohteena käytettäessä on tärkeää tietää, miten paljon epäpuhtauksia ohutkalvolle syntyy, koska joissain sovelluksissa pienetkin erot johtavuudessa voivat olla merkityksellisiä.

Tutkimustulosten perusteella havaittiin, että tyypiepäpuhtauksien määrä on suurin 100°C kasvatuslämpötilassa. Lämpötilan kasvaessa epäpuhtauksien määrä pienenee. Korkeammassa lämpötiloissa prekursorien adsorptioreaktiot tapahtuvat puhtaammin, joten kalvolle jää vähemmän epäpuhtauksia. Havaituissa tyypiepäpuhtauksissa on osana dimeityyliamidi, jota syntyy prekursorien reaktiossa sivutuotteena. Sitä voi jäädä kalvolle epäpuhtaudeksi heikoilla vuorovaikutusvoimilla sitoutuneena etenkin matalammassa lämpötiloissa. Lämpötilan noustessa nämä heikot sidokset hajoavat ja epäpuhtauksien määrä pienenee.

Tyypiepäpuhtaudet pienentävät titaanidioksidin valenssivyön ja johtavuusvyön välistä energiaeroa. Näin siis elektronin johtavuusvyölle virittämiseen tarvittava energia pienenee. Tässä tutkimuksessa havaittu tyypiepäpuhtauksien määrän vaihtelu kasvatuslämpötilan mukaan todennäköisesti vaikuttaa jonkin verran titaanidioksidin vyöaukkoon.

Työn tutkimusta voisi jatkaa tutkimalla sitä, millainen on kasvatettujen titaanidioksidiohutkalvojen valenssivyön ja johtavuusvyön välinen energiaero. Näin saataisiin tarkemmin selville se, miten paljon pienet määrät tyypiepäpuhtauksia vaikuttavat titaanidioksidin puolijohtavuusominaisuuksiin. Myös muiden kasvatusparametrien vaikutuksen tutkiminen olisi hyödyllistä. Esimerkiksi voitaisiin vertailla tyypiepäpuhtauksien määrää käyttämällä kasvatuksessa eripituisia kasvatus- tai huuhtelusyklejä. Voitaisiin myös tutkia tyypiepäpuhtauksien syntymistä käyttämällä erilaisia prekursoreita. Tyypiepäpuhtauksien syntymisen prosessin ymmärtämisen kannalta olisi myös hyödyllistä tutkia, miten epäpuhtaudet ovat jakautuneet ohutkalvolle syvyyden suhteen.

LÄHTEET

- [1] Kääriäinen T. Atomic layer deposition principles, characteristics, and nanotechnology applications. 2nd ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons; 2013.
- [2] Leskelä, M. & Ritala, M. Atomic layer deposition, in: Nalwa H.S. Handbook of Thin Films, Five-Volume Set. Saint Louis: Elsevier Science & Technology; 2001. pp. 103-125.
- [3] Picosun™ R-200 Advanced. Picosun Oy. 2017. [viitattu 27.4.2021] Saatavilla: <https://www.twyfp.com/upload/files/R-200%2BADV.pdf>
- [4] Miikkulainen V., Leskelä M., Ritala M., Puurunen R.L. Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends. Journal of applied physics. 2013;113(2):21301–.
- [5] Pakkala, A. & Putkonen, M. Atomic layer deposition, in: Martin P.M. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology. Norwich: Elsevier Science & Technology Books; 2009. pp. 364-388
- [6] Xie Q., Jiang Y.-L., Detavernier C., Deduytsche D., Van Meirhaeghe R.L., Ru G.-P., et al. Atomic layer deposition of TiO₂ from tetrakis-dimethyl-amido titanium or Ti isopropoxide precursors and H₂O. Journal of applied physics. 2007;102(8):83521–.
- [7] Sperling B.A., Hoang J., Kimes W.A., Maslar J.E. Time-Resolved Surface Infrared Spectroscopy during Atomic Layer Deposition. Applied spectroscopy. 2013;67(9):1003–12.
- [8] Head A.R., Chaudhary S., Olivieri G., Bournel F., Andersen J.N., Rochet F., et al. Near Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Atomic Layer Deposition of TiO₂ on RuO₂(110). Journal of physical chemistry C. 2016;120(1):243–51.
- [9] Deng S., Verbruggen S.W., Lenaerts S., Martens J.A., Van den Berghe S., Devloo-Casier K., et al. Controllable nitrogen doping in as deposited TiO₂ film and its effect on post deposition annealing. Journal of vacuum science & technology A, Vacuum, surfaces, and films. 2014;32(1):1–.
- [10] Lai, B. C & Lee, J. Y., The electrical properties of high-dielectric-constant and ferroelectric thin films for very large scale integration circuits, in: Nalwa HS. Handbook of Thin Films, Five-Volume Set. Saint Louis: Elsevier Science & Technology; 2001. pp. 103-125.
- [11] Khataee A., Mansoori G.A. Nanostructured titanium dioxide materials: properties, preparation and applications. Singapore Hackensack, N.J: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd; 2012.
- [12] Atanelov J., Gruber C., Mohn P. The electronic and magnetic structure of p-element (C,N) doped rutile-TiO₂; a hybrid DFT study. Computational materials science. 2015;98:42–50.

- [13] Mansfield M., O'Sullivan C. Understanding physics. Second edition. Chichester, West Sussex: Wiley; 2011.
- [14] Deegan N., Daghbir R., Drogui P., El Khakani M. Bandgap tailoring of in-situ nitrogen-doped TiO₂ sputtered films intended for electrophotocatalytic applications under solar light. *Journal of applied physics*. 2014;116(15):153510–.
- [15] Aoki Y., Saito S. Impurities effects on the electronic structure of titanium dioxide. *Journal of Physics: Conference Series*. 2011;302(1):12034–.
- [16] Kisch H. Semiconductor photocatalysis: principles and applications. Weinheim, Germany: Wiley-VCH; 2015.
- [17] Nakata K., Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of photochemistry and photobiology C, Photochemistry reviews*. 2012;13(3):169–89.
- [18] Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface science reports*. 2008;63(12):515–82.
- [19] Varley J.B., Janotti A., Van de Walle C.G. Mechanism of Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped TiO₂. *Advanced materials (Weinheim)*. 2011;23(20):2343–7.
- [20] Vickerman J.C., Gilmore IS. Surface analysis the principal techniques. 2nd ed. Hoboken, NJ: J. Wiley; 2009.
- [21] Turner N.H. X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopy. *Applied spectroscopy reviews*. 2000;35(3):203–54.
- [22] van der Heide P. X-ray photoelectron spectroscopy: an introduction to principles and practices. Somerset: WILEY; 2011.
- [23] Zschornack G.H. Handbook of X-Ray Data. 1st ed. 2007. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2007.
- [24] Moulder, J. F. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [25] Saari, J. Atomikerroskasvatusmenetelmällä kasvatetun titaanidioksidikalvon ominaisuudet valosähkökemiallisessa veden hajottamisessa. Diplomityö. Tampere, 2017. Tampereen teknillinen yliopisto, Teknis-luonnontieteellinen tiedekunta. 81 sivua.
- [26] XPS binding energies (BE) and Scofield's relative sensitivity factor (RSF) chart. Nanolab Technologies. [viitattu 1.5.2021] Saatavilla: <https://www.nanolabtechnologies.com/wp-content/uploads/2018/04/Scofield-Table-of-BEs-and-RSFs.pdf>