

Röntgenfluoresenssimittausten optimointi ohutkalvojen karakterisointiin

Pro gradu -tutkielma, 10.10.2022

Tekijä:

JUSSI KÄÄRIÄINEN

Ohjaaja:

MIKKO LAITINEN



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO
FYSIKAN LAITOS

Tiivistelmä

Kääriäinen, Jussi

Röntgenfluoresenssimittausten optimointi ohutkalvojen karakterisointiin

Pro gradu -tutkielma

Fysiikan laitos, Jyväskylän yliopisto, 2022, 51 sivua

XRF-mittausten soveltuvuutta ja röntgenlähteen kiihdytysjännitteen sekä virran vaikutusta tutkittiin ohutkalvojen karakterisointiin. Käytössä oli 4 W röntgenlähde, jonka maksimi kiihdytysjännite oli 30 kV. Kuuden eripaksuisen (2, 5, 10, 20, 100, 300 nm) Al_2O_3 -ohutkalvon XRF-spektrien Al-piikkien pinta-alojen suhde kalvon paksuuteen sovitettiin suoraksi, missä onnistuttiin parhaiten röntgenlähteen parametreilla 15 kV 133,33 μA mitatuille spektreillä. Samalla menetelmällä tutkittiin 20, 50 ja 300 nm paksuisia $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ -nanolaminaatteja ja tässäkin röntgenlähteen parametrit 15 kV 133,33 μA osoittautuivat parhaaksi. Lisäksi $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ -nanolaminaattien XRF-spektreistä pystyttiin osoittamaan kvalitatiivisesti epäpuhtautena esiintyvä kloori. Sekä Al_2O_3 -ohutkalvojen että $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ -nanolaminaattien XRF-spektristä pystyttiin erottamaan matalalla 0,52 keV energialla fluoresoiva happi.

Avainsanat: Röntgenfluoresenssi, XRF, Ohutkalvo, Atomikerroskasvatus, ALD, Nanolaminaatti

Abstract

Kääriäinen, Jussi

Optimization of X-ray fluorescence measurements for characterization of thin films

Master's thesis

Department of Physics, University of Jyväskylä, 2022, 51 pages.

The suitability of XRF measurements and the effect of voltage and current of an X-ray source for the characterization of thin films were examined in this research. The used X-ray source was 4 W low power X-ray source which had a maximum of 30 kV voltage. XRF-spectrums of six thin films with different thickness ((2, 5, 10, 20, 100, 300 nm) were measured, and areas of Al spikes were determined and fitted to straight lines depending on thin film thickness. Best results were obtained with X-ray parameters 15 kV 133,33 μ A. 30, 50 and 300 nm $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ -nanolaminate was examined in the same way and here also X-ray parameters 15 kV 133,33 μ A showed the best results. Also, chlorine, which appears as an impurity, was detected qualitatively from the XRF-spectrums of $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ -nanolaminates and respectively oxygen, which emits low energy fluorescence, from the Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ XRF-spectrums.

Keywords: X-ray fluorescence, XRF, Thin film, Atom layer deposition, ALD, Nano laminate

Esipuhe

Tämän tutkielman mahdollisti Jyväskylän yliopiston kiihdytinpohjaisen materiaali-fysiikan tutkimusryhmä, mistä haluaisin kiittää etenkin ohjaajaani Mikko Laitista ja ryhmän professoria Timo Sajavaaraa sekä kaikkia ryhmän jäseniä tuesta ja avusta tutkielman suorittamisessa.

Jyväskylässä 10.10.2022

Jussi Kääriäinen

Sisällys

Tiivistelmä	3
Abstract	4
Esipuhe	5
Lyhenteet	8
1 Johdanto	9
2 Röntgenfluoresenssispektroskopia	11
2.1 Röntgenfluoresenssi ilmiönä	11
2.2 Röntgensäteily	14
2.2.1 Röntgenlähteet	14
2.2.2 Röntgensäteilyn energia	16
2.2.3 Röntgensäteilyn sironna ja transmissio	17
2.3 Ilmaisimet	20
2.4 Ilmiöitä röntgenfluoresenssispektroskopiassa	22
2.4.1 Pinoutuminen	22
2.4.2 Kuollut aika	22
2.4.3 Pakopiikki	22
3 Atomikerroskasvatus	24
3.1 Atomikerroskasvatuksen peruseriaate	24
3.2 Al ₂ O ₃ -ohutkalvo	24
3.3 TiO ₂ -ohutkalvo	26
4 Mittauslaitteisto ja -menetelmät	28
4.1 Mittausasetelma ja laitteisto	28
4.2 Mittaus- ja analyysimenetelmät	29
5 Röntgenfluoresenssimittaukset ja tulokset	30

5.1	Ilmaisimen energiakalibraatio	30
5.2	Al ₂ O ₃ -ohutkalvojen XRF-mittaukset	30
5.2.1	Paksuussarja	30
5.2.2	Lämpösarja	37
5.3	Al ₂ O ₃ / TiO ₂ -nanolaminaattien XRF-mittaukset	38
5.3.1	Al ₂ O ₃ / TiO ₂ -nanolaminaattien paksuussarja	38
5.4	Lämpösarja	40
6	Johtopäätökset	41
A	Al₂O₃-ohutkalvojen XRF-mittausten tulokset	46
B	Al₂O₃ / TiO₂-nanolaminaattien XRF-mittausten tulokset	49
C	Amptek PX5 digitaalisen pulssiprosessorin konfiguraatio	51

Lyhenteet

XRF	X-ray fluorescence, röntgenfluoresenssi
ALD	Atomic layer deposition, atomikerroskasvatus
ATO	Al ₂ O ₃ / TiO ₂ -nanolaminaatti

1 Johdanto

Nykyaikaiset tekniikat mahdollistavat alkuainepitoisuuden määrittämisen monista erilaisista materiaaleista siten, että mitattavaan materiaalin ei kohdistu minkäänlaista vahinkoa eikä materiaaliin tarvitse koskea [1]. Kyseiset tekniikat perustuvat ilmiönä suurimmaksi osaksi röntgenfluoresenssiin (engl. X-ray fluorescence, XRF). XRF-analyysi soveltuu kaikille epäorgaanisille ja metallisille yhdisteille, eikä niiden tarvitse olla välttämättä kiinteässä muodossa. [2, 3]

Kun XRF-mittauslaitteiston pääkomponentit ovat röntgenlähde, ilmaisain ja datankeruujärjestelmä, mittauslaitteisto voidaan usein rakentaa erittäin kompaktiin kokoon, mistä esimerkkinä ovat kannettavat käsikäyttöiset XRF-analysaattorit. Täten XRF-mittauksia voidaan hyödyntää ja soveltaa erittäin monessa kohteessa, kuten taiteen tutkimisessa tai vaikka maaperän epäpuhtauksien määrittämisessä [2, 4].

XRF-mittauksia voidaan myös hyödyntää ohutkalvojen tutkimuksessa. Ohutkalvot ovat erittäin ohuita nanometrien murto-osista aina muutamien mikrometrien paksuuteen yltäviä materiaalikerroksia [5], joita käytetään pintaominaisuuksien manipuloimiseen esimerkiksi puolijohdekomponenteissa ja optiikassa [6]. Lähtökohtaisesti ALD-tekniikalla (engl. Atomic layer deposition, ALD) kasvatettu ohutkalvo voitaisiin analysoida XRF-laitteistolla välittömästi kasvatuksen jälkeen, jolloin saataisiin tietoa ohutkalvossa olevista alkuaineista ja epäpuhtauksista, sekä mahdollisesti voitaisiin myös selvittää kasvatetun ohutkalvon paksuus.

Tämän tutkimuksen kohteena on XRF-mittausten optimointi ohutkalvojen karakterisointiin. Tärkeimpänä tutkimuskysymyksenä on, voidaanko XRF-mittausten avulla selvittää ohutkalvon paksuutta sekä alkuainejakaumaa, ja mitkä röntgenlähteen käyttöparametrit sopivat tähän käyttötarkoitukseen parhaiten. Lisäksi tarkastellaan XRF-tekniikan kykyä erottaa ohutkalvoista mahdollisia epäpuhtauksia, jotka ovat peräisin kasvatusprosessissa käytetyistä reagensseista. Tutkittavat näytteet ovat ominaisuuksiltaan tunnettuja Al_2O_3 -ohutkalvoja ja $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ -nanolaminaatteja (ATO).

Ennen varsinaista tutkimusta käsitellään XRF-spektroskopian teoria painottaen tutkimuksen osalta tärkeitä asioita. Painotetuimpia alueita teoriaosuudessa ovat röntgenfluorenssin ja röntgensäteilyn käsitteleminen ilmiönä sekä Al_2O_3 - ja TiO_2 -ohutkalvojen kasvatusprosessin ymmärtäminen ALD-tekniikalla. Lisäksi tutustutaan pääpiirteittäin XRF-laitteiston pääkomponentteihin ja niiden toimintaan. Tutkimusosa on jaettu kahteen osaan — mittauslaitteiston ja -menetelmien esittelyyn sekä mittausten ja tulosten käsittelyyn. Lopuksi kootaan tutkimuksen tulokset ja tehdään niistä johtopäätökset.

2 Röntgenfluoresenssispektroskopia

2.1 Röntgenfluoresenssi ilmiönä

Röntgenfluoresenssi on fysikaalinen ilmiö, jossa materiaalista emittoituu karakteristista röntgensäteilyä, kun materiaalin atomit reagoivat ulkoiseen säteilyyn. Ulkoinen säteily voi olla röntgensäteilyä tai mitä tahansa muuta primääristä säteilyä. [7]

Röntgensäteily on ionisoivaa sähkömagneettista säteilyä, jonka aallonpituus λ on $0,01 - 10$ nm [8]. Röntgensäteily koostuu valonnopeudella liikkuvista sähkömagneettisen vuorovaikutuksen välittäjähiukkasista eli mittabosoneista, joita kutsutaan fotoneiksi. Kun röntgenfotoni osuu atomin sisemillä kuorilla sijaitsevaan elektroniin, elektroni voi irrota, jos röntgenfotonin energia on suurempi kuin kyseisen elektronin atomiorbitaalien ionisaatioenergia. Kyseessä on valosähköinen ilmiö ja röntgenfotonin liike-energia E_r on

$$E_r = \frac{hc}{\lambda_r}, \quad (1)$$

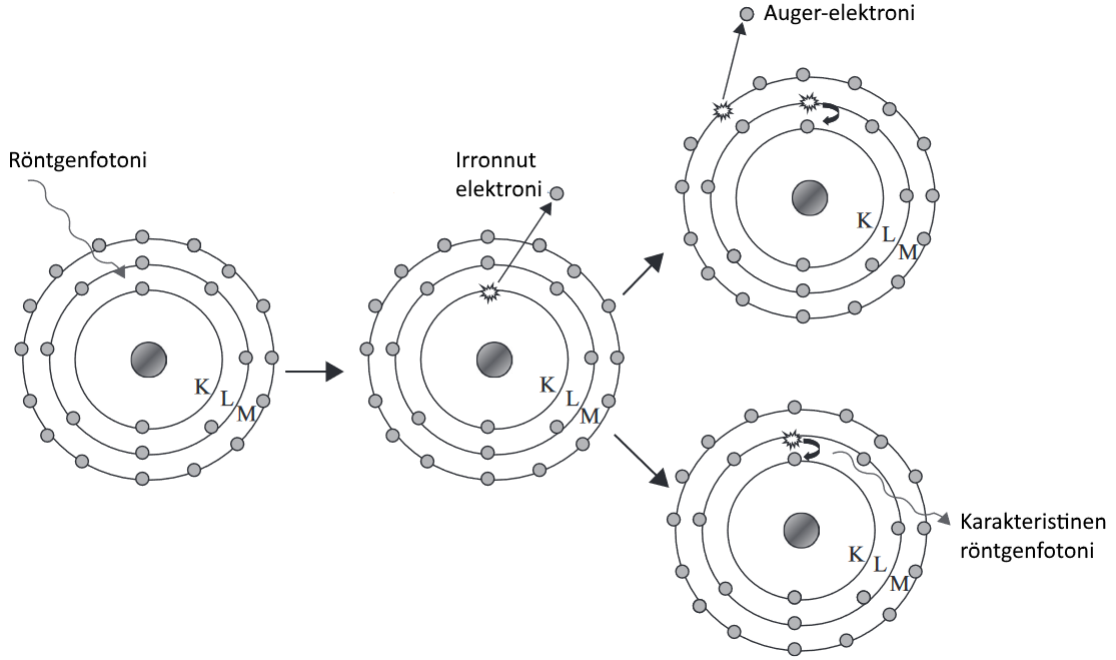
missä h on Planckin vakio, c on valonnopeus ja λ_r on röntgenfotonin aallonpituus. Irronneen elektronin liike-energia E_{e^-} on röntgenfotonin liike-energian (yhtälö (1)) ja irronneen elektronin atomiorbitaalien ionisaatioenergian BE erotus eli

$$E_{e^-} = \frac{hc}{\lambda_r} - BE. \quad (2)$$

Irronnut elektroni jättää atomiin elektroniaukon, jolloin atomi on epästabiilissa tilassa. Tällöin atomin elektroniaukkoon siirtyy elektroni ulommalta elektronikuorelta eli korkeamman energian atomiorbitaalilta, jolloin atomi asettuu energeettisesti stabiilimpaan tilaan. Pääsääntöisesti elektronin siirtyessä alemman kuoren orbitaalille vapautuu karakteristinen röntgenfotoni, jonka energia vastaa atomiorbitaalien energiatilojen erotusta. Tämän karakteristisen röntgenfotonin energia on uniikki jokaiselle alkuaineelle, koska jokaisen alkuaineen atomiorbitaalien energiatilat eroavat toisistaan. [7, 9, 10]

Kun atomista on irronnut elektroni röntgensäteilyn johdosta, ulommalta kuorelta irronneen elektronin jättämään elektroniaukkoon siirtyvä elektroni ei aina välttämät-

tä vapautta energiaa emittoimalla karakteristista röntgenfotonia, vaan energia voi siirtyä suoraan atomin toiselle elektronille. Tällöin siirtymästä vapautuneen energian absorboinut elektroni irtoaa, mitä kutsutaan Auger-in efektiksi, joka on kilpaileva reaktio röntgenfluoresenssin kanssa [7]. Kuviossa 1 on esitetty atomitason tasolla miten karakteristiset röntgenfotonit ja Auger-elektronit syntyvät.



Kuvio 1. Karakteristisen röntgenfotonin ja Auger-elektronin syntyminen [7].

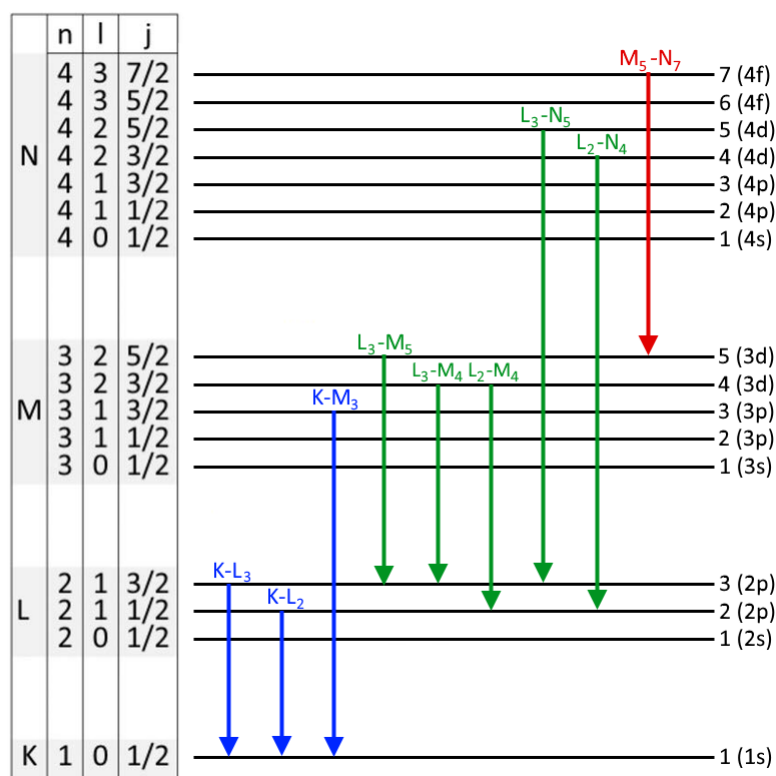
Elektronien siirtymät eri energiatiloille noudattavat kvanttimekaanisia postulaatteja, joten siirtymät eivät voi tapahtua miltä elektronikuorelta tahansa. Atomin jokainen elektronikuori jaetaan atomiorbitaaleihin, joissa elektronit voivat sijaita. Elektronikuoren eli energiatason järjestysnumeroa kutsutaan pääkvanttiluvuksi n ja elektronikuoren yksittäisen atomiorbitaalin muotoa kuvataan sivukvanttiluvulla l , jonka mahdolliset arvot ovat kokonaislukuja väliltä $0 \leq l \leq n - 1$. Lisäksi atomiorbitaalin yksittäiselle elektronille kokonaispyörimismäärä j määritellään kaavalla

$$j = s + l, \quad (3)$$

missä s on elektronin spinkvanttiluku, jonka arvo on joko $-\frac{1}{2}$ tai $+\frac{1}{2}$. Jokaista atomiorbitaalin elektronin kohden on täten olemassa kaksi kokonaispyörimismäärän j arvoa eli atomiorbitaalin energialla voi olla korkeintaan kaksi arvoa. Klassisesti

katsoen tämä johtuu elektronin ja atomiorbitaalin pyörimisestä, jolloin niiden aiheuttamat magneettikentät vaikuttavat toisiinsa, jolloin atomiorbitaalin energiatila jakautuu. Kyseistä ilmiötä ei esiinny s-orbitaalissa sen muotonsa takia. [11]

Kuviossa 2 on esitettyä yleisimpiä röntgenfluoresnssimittauksissa esiintyviä elektronisiirtymiä sekä siirtymien energiatilat ja tilojen kvanttiluvut n , l ja j . Ainoastaan elektronisiirtymät, joissa pätevät energiatilojen kvanttilukumuutokset $\Delta n \neq 0$, $\Delta l = \pm 1$ ja $\Delta j = 0, \pm 1$ ovat mahdollisia. [12]



Kuvio 2. Yleisimpiä elektronisiirtymiä. Atomiorbitaalin energiatiloja kuvaavien viivojen vasemmalla puolella on merkitty energiatilojen pääelektronin kuori n sekä kvanttiluvut l ja j . Oikealle puolelle on merkitty energiatilan järjestysnumero ja atomiorbitaali, jossa energiatila sijaitsee. [12]

Atomista emittoituneita karakteristisiä röntgenfotoneita vastaavien elektronisiirtymien nimeämiseen käytetään vielä laajalti Siegbahnin notaatiota, mutta käytössä on myös virallisempi IUPAC:n (International Union of Pure and Applied Chemistry) hyväksymä nimeämisjärjestelmä. Molemmat nimeämismenetelmät perustuvat siihen miltä kuorelta elektroni on irronnut sähkömagneettisen säteilyn johdosta, ja miltä

kuorelta elektroni on siirtynyt irronneen elektronin tilalle. IUPAC-järjestelmässä elektronikuorten atomiorbitaalien sijaan jokaiselle kuorelle on annettu indeksinumero, joka vastaa tiettyä atomiorbitaalin energiatilaa. [13] Taulukossa 1 on nimettyinä Kuviossa 2 esitetyt elektronisiirtymät käyttäen Sieghbahnin notaatiota sekä siirtymistä emittoituvien röntgenfotonien energiat [14] kulta-atomille.

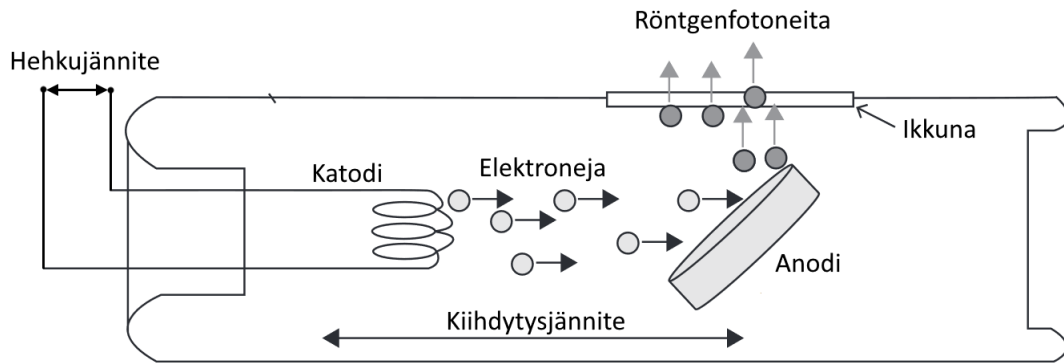
Taulukko 1. Kuviossa 2 esiintyvien elektronisiirtymien emissioviivojen energiat kulta-atomilla ja nimet sekä IUPAC:n että Sieghbahnin notaation mukaan.

IUPAC	Sieghbahn	Energia (keV)
K-L ₃	K α_1	68,8037
K-L ₂	K α_2	66,9895
K-M ₃	K β_1	77,984
L ₃ -M ₅	L α_1	9,7133
L ₃ -M ₄	L α_2	9,6280
L ₂ -M ₄	L β_1	11,4423
L ₃ -N ₅	L β_2	11,5847
L ₂ -M ₄	L γ_1	13,3817
M ₅ -N ₇	M α_1	2,1229

2.2 Röntgensäteily

2.2.1 Röntgenlähteet

Röntgenfluoresenssimittauksissa käytetyin röntgenlähde tyyppi on röntgenputki [7]. Röntgenputket voidaan jakaa kahteen eri ryhmään sen mukaan, onko käytössä heijastava kohtio (engl. reflection target X-ray) vai transmissiokohtio (engl. transmission target X-ray). Röntgenputket heijastavilla kohtiolla ovat lähes aina nk. siviikkunallisia röntgenputkia, jotka muistuttavat perinteistä Coolidgen röntgenputkea. Siviikkunallisen röntgenputken toiminta perustuu elektroneja emittoivan katodin ja elektroneja keräävän anodin väliseen jännitteeseen ja sähkövirtaan. Katodiin asetetaan hehkujännite, minkä seurauksena katodista irtoaa elektroneja, jotka kiihtyvät tyhjiön lävitse kohti suuremmassa potentiaalissa olevaa anodia. Lopulta elektronit törmäävät anodin pinnassa olevaan kohtiomateriaaliin. Tässä vaiheessa röntgensäteilyä syntyy elektronien jarrutussäteilystä sekä kohtiomateriaalin röntgenfluoresenssista. Koska röntgensäteily hajaantuu kohtiomateriaalista kaikkialle

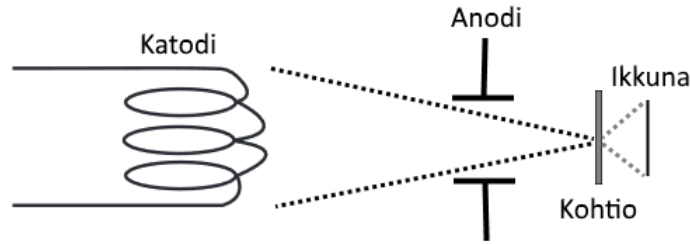


Kuvio 3. Sivuikkunallisen röntgenputken yksinkertaistettu poikkileikkaus ja toimintaperiaate [7].

putken sisälle, röntgensäteily päästetään ohuen ikkunan (usein berylliumia) lävitse haluttuun suuntaan. Täten muun putken tulisi olla valmistettu materiaalista, jota putken tuottama röntgensäteily ei läpäise. Sivuikkunallisen röntgenputken pelkistetty rakenne on esitetty kuviossa 3. [7, 9]

Transmissiokohtiolliset röntgenlähteet ovat nk. päätyikkunallisia röntgenputkia, joissa elektronit tuotetaan samalla tavalla kuin sivuikkunallisissa malleissa, mutta elektronit ohjataan anodin avulla kohtisuoraan ohuelle kohtiolle (esim. volframia, kultaa tai hopeaa). Täten ikkuna voidaan sijoittaa suoraan kohtion taakse, jolloin röntgensäteet tulevat suoraan ikkunasta ulos. Päätyikkunallisilla malleilla voidaan tuottaa samalla elektronivuolla yli kaksinkertaisesti enemmän röntgensäteitä kuin sivuikkunallisilla malleilla, ja lisäksi päätyikkunalliset mallit tuottavat paljon vähemmän lämpöä. Päätyikkunallisen röntgenputken toimintaperiaate on esitetty kuviossa 4. [15]

Lisäksi käytössä on radioisotooppeihin perustuvia röntgenlähteitä. Näiden röntgenlähteiden käyttö on kuitenkin vähentynyt etenkin heikohkon intensiteetin takia. Myös röntgenlähteen sisältämä radioisotooppi saattaa vaatia vahvan säteilysuojan, jolloin röntgenlähde on painavampi ja täten vaikeammin siirrettävä. Myös korkeaenergisiiä hiukkasia käytetään röntgentutkimuksessa, mistä esimerkkinä on yksi yleisimmistä tekniikoista PIXE (engl. particle induced x-ray emission), jossa tutkittava materiaali ionisoidaan protonisuihkulla. [7]



Kuvio 4. Transmissiotyyppin päätyikkunallisen röntgenlähteen toimintaperiaate [16].

2.2.2 Röntgensäteilyn energia

Röntgensäteilyn spektri muodostuu jarrutussäteilystä sekä karakteristisesta röntgensäteilystä. Kun röntgenputkessa kiihdytetyt negatiiviset elektronit törmäävät kohtioon, osa elektronien liike-energiasta häviää niin kutsutuksi jarrutussäteilyksi, jonka spektri on jatkuva. Jarrutussäteilyn lisäksi kohtiosta myös syntyy karakteristista röntgensäteilyä, mutta suurin osa elektronien liike-energiasta häviää lämmöksi.

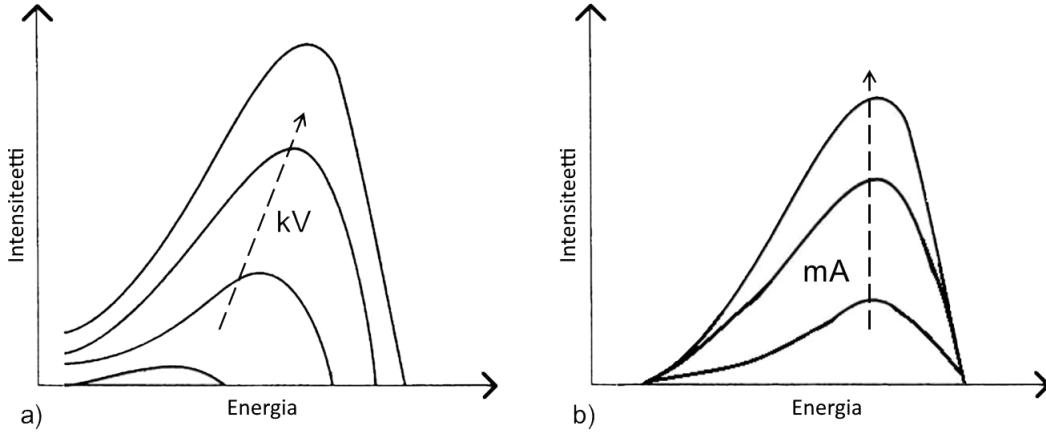
Röntgenputkessa jarrutussäteilyn seurauksena syntyneen röntgenfotonin suurin mahdollinen energia E_{\max} on yhtälön (1) nojalla muotoa

$$E_{\max} = h\nu_{\max} = h\frac{c}{\lambda_{\min}}, \quad (4)$$

missä h on Planckin vakio, ν_{\max} on röntgenfotonin suurin mahdollinen taajuus, c on valonnopeus ja λ_{\min} on röntgenfotonin pienin mahdollinen aallonpituus. Koska röntgenfotoni saavuttaa suurimman mahdollisen energiansa elektronin menettäessä täysin liike-energiansa pysähtymällä kokonaan, yhtälö (4) voidaan asettaa muotoon

$$E_{\max} = h\frac{c}{\lambda_{\min}} = eV, \quad (5)$$

jossa e on elektronin varaus ja V on röntgenputken kiihdytysjännite. Tästä nähdäänkin, että vain röntgenlähteen kiihdytysjännite vaikuttaa tuotettujen röntgenfotoneiden energian maksimiarvoon. Jos röntgenlähteen hehkujännitettä eli katodille syötettävän virran määrä nostetaan, niin ainoastaan röntgenfotoneiden intensiteetti nousee. Kuviossa 5 on mallinnettu sekä kiihdytysjännitteen että virran vaikutusta röntgenputken tuottaman jarrutussäteilyn spektriin.



Kuvio 5. Röntgenputken kiihdytysjännitteen (a) sekä virran (b) muutoksen vaikutus jarrutussäteilyn spektriin [9].

2.2.3 Röntgensäteilyn sironta ja transmissio

Röntgensäteilyn osuessa materiaaliin osa säteilystä siroaa pois ja osa absorboituu näytteeseen. Siroamista kiteisessä materiaalissa voidaan mallintaa Braggin diffraktiolla

$$\sin(\theta) = \frac{n\lambda}{2d}, \quad (6)$$

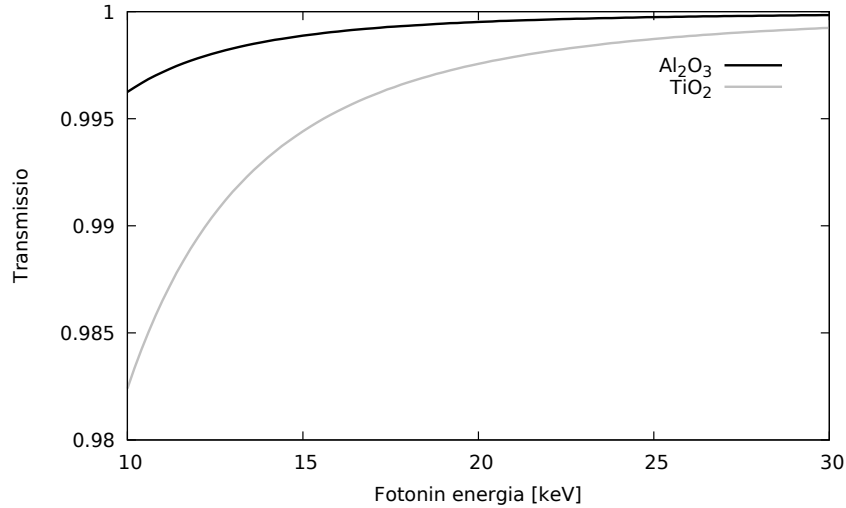
missä θ on sirontakulma kidekerroksen pintaan nähden, λ on röntgenfotonin aallonpituus ja d on hilan säännöllisten kidekerrosten välinen etäisyys [17]. Materiaaliin absorboituvan röntgensäteilyn vaimenemista kuvaataan yhtälöllä

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\int \mu(s) ds}, \quad (7)$$

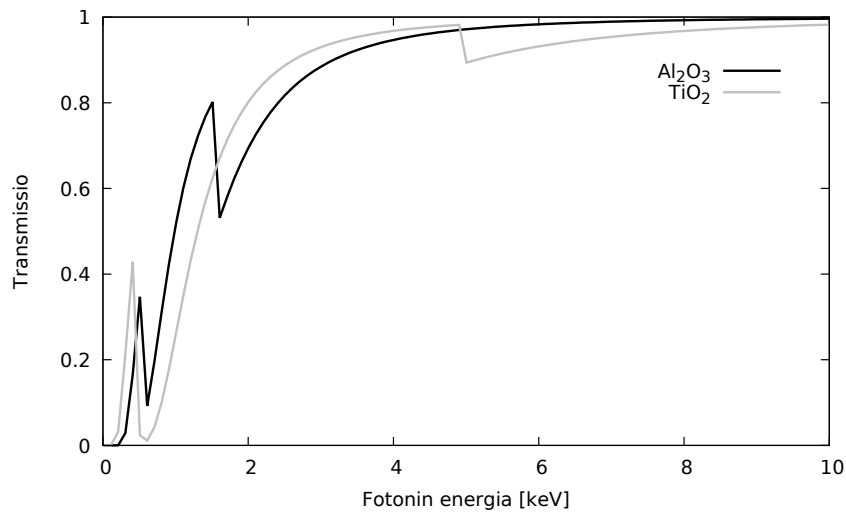
missä I_0 on tulevan säteilyn intensiteetti, I vaimenneen säteilyn intensiteetti ja μ materiaalin vaimennuskerroin [18]. Täten edellä esitetyn yhtälön (7) perusteella röntgensäteilyn intensiteettien suhde I/I_0 eli transmission kuvaaja on röntgensäteilyn kulkeman matkan s suhteen eksponentiaalinen.

Otetaan esimerkkinä röntgensäteilyn vaimeneminen 600 nm paksuisessa alumiinioksidikalvossa ja saman paksuisessa titaanioksidikalvossa. Näissä tapauksissa 10 – 30 keV röntgenfotonien intensiteetti ei juurikaan vaimene eli transmissio pysyy parempana kuin 98 % (kuvio 6), eli suuremmilla röntgenfotonien energian arvoilla ei havaita juurikaan absorptiota materiaaliin. Toisaalta 0 – 10 keV röntgenfotoneiden tapauksessa

tapahtuu merkittävästä absorptiosta, ja transmission käyrässä huomataan selviä piikkejä (kuvio 7). Kyseiset piikit edustavat alumiinioksidikalvossa hapen ja alumiinin, ja titaanioksidikalvossa hapen ja titaanin ionisoitumiseen kuluva energiaa.¹



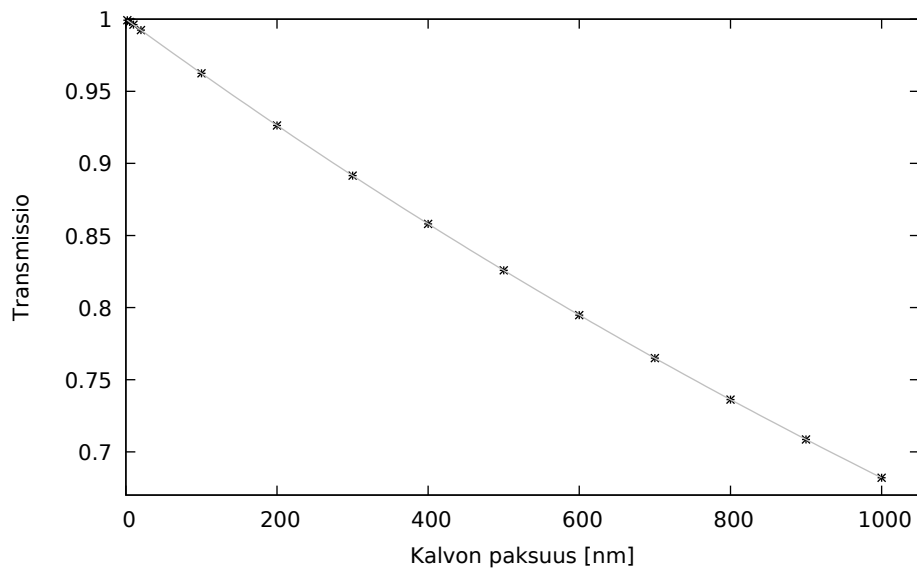
Kuvio 6. 10 – 30 keV fotonien transmissio 600 nm paksuisissa Al₂O₃- ja TiO₂-kalvoissa.



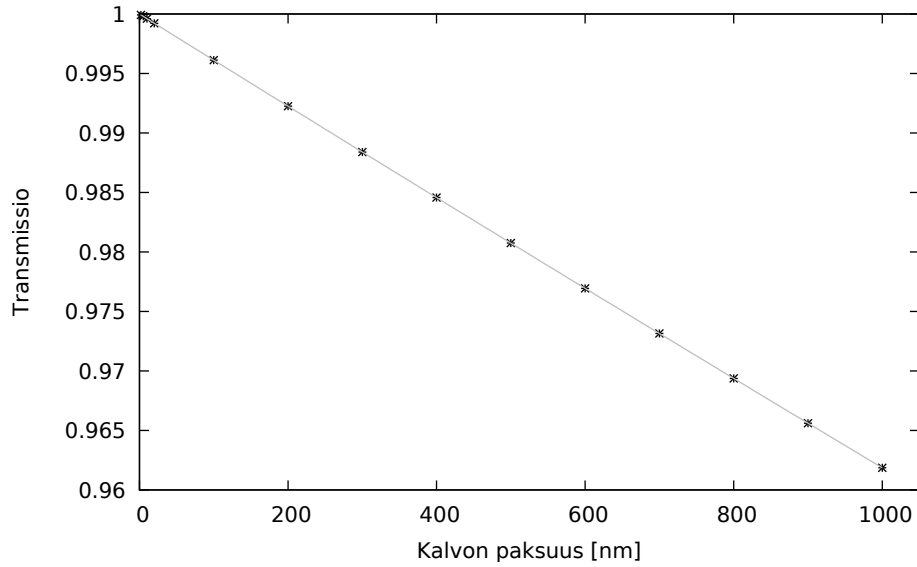
Kuvio 7. 0 – 10 keV röntgensäteilyn transmissio 600 nm paksuisissa Al₂O₃- ja TiO₂-kalvoissa

¹Tässä luvussa (2.2.3) esitetyt esimerkkikuvaajat on määritetty osoitteesta http://henke.lbl.gov/optical_constants/filter2.html löytyvän ohjelman avulla, jonka lähteenä on käytetty viitettä [14].

Koska tämän tutkimuksen pääkohteena ovat Al_2O_3 - ja TiO_2 -ohutkalvot, tarkastellaan miten alumiiniin ja titaanin karakteristiset $K\alpha$ -röntgenfotonit läpäisevät kyseiset ohutkalvot. Kun ohutkalvo altistetaan röntgensäteilylle, ohutkalvo emittoi karakteristisia röntgenfotoneita koko paksuudelta. Täten ohutkalvon pohjalta läheltä substraattia emittoituneita karakteristisia röntgenfotoneita ei välttämättä havaita yhtä paljoa kuin ohutkalvon pinnasta emittoituneita röntgenfotoneita, koska osa röntgenfotoneista absorboituu ohutkalvoon. Kuviossa 8 on määritetty numeeriset arvot alumiinin $K\alpha$ -siirtymää vastaavien 1,487 keV röntgenfotoneiden transmissiolle eri paksuisissa Al_2O_3 -kalvoissa ja kuviossa 9 vastaavasti titaanin 4,511 keV $K\alpha$ -siirtymää vastaavien röntgenfotoneiden transmissio TiO_2 -ohutkalvoissa. Kyseisistä kuvioista havaitaan, että alumiinin $K\alpha$ -röntgenfotoneiden transmissiokäyrä eri paksuisten Al_2O_3 -ohutkalvojen suhteen käyttäytyy eksponenttifunktion tapaan, kun taas TiO_2 -ohutkalvojen tapauksessa transmissiokäyrä on lähes lineaarinen.



Kuvio 8. Alumiinin $K\alpha$ -siirtymää vastaavien 1,487 keV röntgenfotoneiden transmissiokäyrä eri paksuisten Al_2O_3 -ohutkalvojen suhteen.

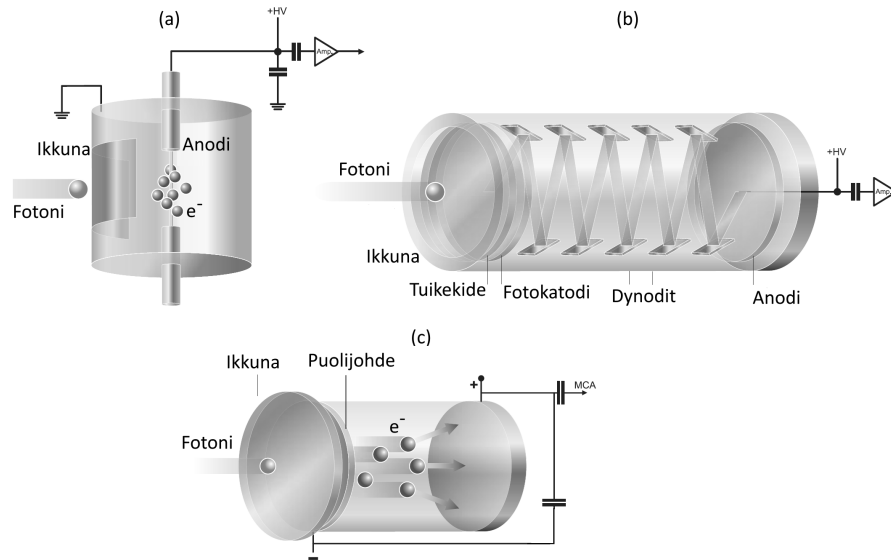


Kuvio 9. Titaanin $K\alpha$ -siirtymää vastaavien 4,511 keV röntgenfotoneiden transmissiokäyrä eri paksuisten TiO_2 -ohutkalvojen suhteen.

2.3 Ilmaisimet

Röntgenanalyysissä kolme käytetetyintä ilmaisintyyppiä ovat verrannollisuuslaskuri (engl. proportional counter), tuikeilmasin (engl. scintillation detector) ja puolijohdeilmaisimien (engl. semiconductor detector) [7]. Käydään jokaisen edellä mainitun ilmaisimen toimintaperiaate lyhyesti lävitse sekä esitellään tässä tutkimuksessa käytetty ilmaisintyyppi. Ilmaisimien yksinkertaistetut rakenteet on esitetty kuviossa 10.

Verrannollisuuslaskuri-ilmaisimen toiminta perustuu ilmaisimen sisällä olevan kaasun ionisaatioon. Yleensä tällaisissa ilmaisimissa käytetään jalokaasua, kuten heliumia, mutta käytössä on useita erilaisia kaasuja käyttö- ja tutkimuskohteesta riippuen [19]. Kun ionisoiva fotoni tunkeutuu kaasulla täytettyyn ilmaisinkammioon, niin fotoni ionisoi jalokaasun atomeja. Ilmaisinkammioon on kytketty jännite anodin ja katodin välille, jolloin kaasuun muodostuneet positiiviset ionit siirtyvät katodille ja elektronit anodille, joka on tässä tapauksessa ohut lanka. Kun elektroni päätyy lähelle anodia, se joutuu kiihtyvään liikkeeseen, koska sähkökenttä voimistuu mitä lähemmäksi anodia päästään. Tällöin kiihtyvä elektroni ionisoi kaasua lisää ja aiheuttaa ns. elektronivyöryn (engl. Townsend avalanche). Verrannollisuusilmaisimen nimen mukaisesti anodiin törmänneiden elektronien määrä on suoraan verrannollinen



Kuvio 10. (a) Verrannollisuuslaskurin, (b) tuike-ilmaisimen ja (c) puolijohdeilmaisimen yksinkertaistetut rakenteet [17].

ionisoivan fotonin energiaan. [7, 17]

Tuikeilmaisimen pääkomponentit ovat tuikekide ja valomonistin. Röntgenfotonin saapuessa ilmaisimeen ikkunan lävitse tuikekiteeseen muodostuu välähdys, joka on valofotoni näkyvän valon aallonpituudella. Muodostunut valofotoni ohjataan valomonistimelle eli fotokatodille, jolloin valosähköisen ilmiön johdosta muodostuu elektroni. Elektroni ohjataan edelleen dynodeja pitkin anodille, josta saadaan kerättyä signaali. Dynodit ovat potentiaalissa olevia elektrodeja, jotka monistavat elektroneja. Näin saadaan aikaan elektronivyöry, kuten verrannollisuuslaskurissa. [7, 20]

Puolijohdeilmaisimen toimii puolijohdemateriaaliin liitettyjen elektrodien avulla. Kun fotoni osuu puolijohdemateriaaliin, tapahtuu valosähköinen absorptio, jolloin puolijohdeeseen muodostuu elektroni-aukko-pari. Elektronit liikkuvat kohti positiivista anodia, joka on asetettu puolijohdeen rajapintaan. Elektronien osuessa anodiin anodin potentiaali putoaa ja havaitaan negatiivinen pulssi, jonka intensiteetti on verrannollinen elektronien määrään ja tätä kautta fotonin energiaan. [21]

SDD-ilmaisim (engl. silicon drift detector, SDD) on puolijohdeilmaisin, jossa puolijohde pinnan suuntaisesti on luotu sähkökenttä useilla puolijohde pintaan kiinnitetyillä rengasmaisilla elektrodeilla. Kyseisen sähkökentän avulla puolijohde teessa muodostuvat elektronit saadaan ohjattua puolijohde keskellä sijaitsevaan

pienikokoiseen anodiin, joka pienentää piirin kapasitanssia tehden ilmaisimesta nopeamman ja herkemmän. SDD-ilmaisimissa käytetään erittäin puhdasta piitä, jolla piin vuotovirta on pieni. Puhtaan piin pieni vuotovirta mahdollistaa termosähköisen jäähdytyksen käytön perinteisen nestemeäisen tyyppien sijaan, jota käytetään usein tavallisissa puolijohdeilmaisimissa. Täten SDD-ilmaisimissa saadaan kompaktiin kokoon ja se on helposti siirrettävissä. [7] SDD-ilmaisimen hyöty XRF-tutkimuksessa on nopea laskenta-aika korkealla resoluutiolla sekä pieni taustakohinasta aiheutuva spektrin tausta verrattuna edellä esitettyihin verrannollisuuslaskureihin ja tuikeilmaisimiin. Näistä syistä SDD-ilmaisimien valittiin tähän tutkimukseen.

2.4 Ilmiöitä röntgenfluoresenssispektroskopiassa

2.4.1 Pinoutuminen

Pinoutumisella (engl. pile-up) tarkoitetaan kahden röntgenfotonin lähes samanaikaisista osumista ilmaisimeen, jolloin ilmaisimien tulkitsee tapahtuman yhden röntgenfotonin aiheuttamaksi. Tällöin kahden lähes samanaikaisen röntgenfotonin aiheuttaman tapahtuman energia nähdään yhden röntgenfotonin energiana, joka on todellisuudessa kahden röntgenfotonin energioiden summa. [22]

2.4.2 Kuollut aika

Ilmaisimen kuollut aika (engl. dead time) tarkoittaa ajanjakson pituutta, jolloin ilmaisimien ei voi rekisteröidä tapahtumaa. Jos ilmaisimelle saapuu suurella intensiteetillä röntgenfotoneita, niin ilmaisimien ei välttämättä reagoi jokaiseen röntgenfotoniin, jolloin todellisuudessa ilmaisimeen osuvien röntgenfotonien määrä on suurempi kuin mitä ilmaisimien pystyy havaitsemaan. [10]

2.4.3 Pakopiikki

Kun röntgenfotonit vuorovaikuttavat detektorin kanssa, ilmaisimesta voi irrota karakteristisia röntgenfotoneita. Tähän tapahtumaa vaaditaan, että saapuvan röntgenfotonin energia riittää ionisoimaan ilmaisimissa käytetyn materiaalin. Jos ilmaisimista irronnut karakteristinen röntgenfotoni ei absorboitu ilmaisimissa, niin ilmaisimien tulkitsee sen energiahäviöksi alkuperäisten röntgenfotoneiden energiassa. Täten esimerkiksi Si-puolijohdeilmaisimissa syntyvät piin karakteristiset röntgenfotonit aiheuttavat 1,75 keV:n energiahäviön ($K - L_3$ -siirtymä), mikä nähdään spektrissä

ylimääräisinä pakopiikkeinä (engl. escape peak), joiden energia on aina 1,75 keV vähemmän kuin mitattavan karakteristisen röntgensäteilyn piikin energia. [10, 22]

3 Atomikerroskasvatus

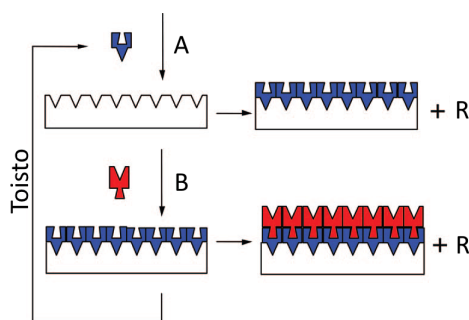
Ohutkalvoksi voidaan sanoa materiaalia, jonka paksuus on nanometreistä muutama mikrometreyhin. Ohutkalvojen valmistamiseen löytyy useita tekniikoita, mutta kasvatettavan ohutkalvon paksuutta voidaan kontrolloida käyttämällä atomikerroskasvatusta (engl. Atomic Layer Deposition, ALD), jonka on aikoinaan kehittänyt ja patentoinut suomalainen Tuomo Suntola. Tästä työstä Suntolalle on myönnetty Millenium-palkinto vuonna 2018 [23]. Tässä tutkielmassa käytettiin valmiiksi kasvatettuja ohutkalvoja, joiden ALD-kasvatusmenetelmiin tutustutaan tarkemmin tässä kappaleessa.

3.1 Atomikerroskasvatuksen peruseriaate

ALD-tekniikalla ohutkalvon kasvatus perustuu kaksi- tai useampivaiheiseen reaktioon, jossa substraatin pintaan kasvatetaan kompleksinen yhdiste, joka on tyyppillisesti binäärinen metallin johdannainen. Kasvatus tapahtuu reaktiokammiossa, jonka läpi virtaa jatkuvasti inertti huuhtelukaasu, joka kuljettaa reagenssit kamion lävitse. Ohutkalvon kasvatusprosessi aloitetaan injektoimalla huuhtelukaasuun ensimmäinen haluttu reagenssi, joka reagoi substraatin pinnan kanssa muodostaen tähän molekyylikerroksen. Seuraavaksi huuhtelukaasuun injektoidaan toinen reagenssi, joka reagoi edelleen substraatin pinnassa olevan yhdisteen kanssa muodostaen haluttua binääristä yhdistettä. Prosessin periaate on esitetty kuviossa 11. [24, 25]

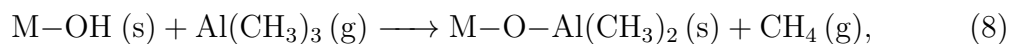
3.2 Al_2O_3 -ohutkalvo

Tässä tutkimuksessa käytetyn Al_2O_3 -ohutkalvon kasvatus on tehty piisubstratille. Puhtaan piisubstraatin pintaan muodostuu spontaanisti hydroksyyliiryhmiä, mutta tätä voidaan tehostaa preparaomalla substraatti 1:3 vetyperoksidin ja rikkipon seoksella [26]. Ensimmäiseksi huhtelukaasuun injektoidaan trimetyyli-alumiinia (TMA), jolloin TMA sitoutuu substraatin pinnassa olevaan hydroksyyliiryhmään. Hydroksyyliiryhmän happi toimii nukleofiilina eli Lewis-emäksenä, jolloin se luovuttaa elektroniparin TMA-molekyylin alumiiniatomille. Tällöin hydroksyyliiryhmän protoni



Kuvio 11. Yksinkertaistettu hahmoitelma ALD-tekniikalla kasvatettavan ohutkalvon muodostumisesta. Reagenssit on merkitty kirjaimin A ja B sekä sivutuotteet kirjaimella R. [25]

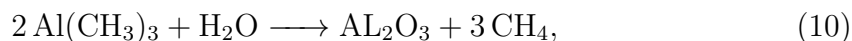
siirtyy TMA-molekyylin metyyli ryhmälle, jolloin muodostuu metaania. Tapahtuman reaktioyhtälö on



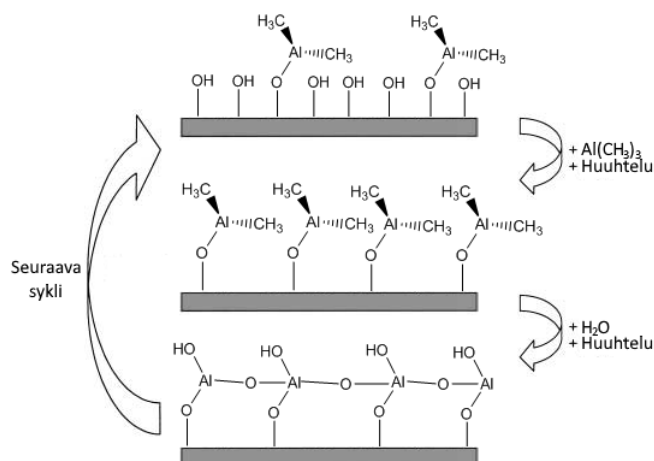
missä M on substraatin metalliatomi, joka on tämän tapauksen ensimmäisessä syklistä pii ja seuraavissa sykleissä alumiini. Nyt substraatin pinnalle on muodostunut dimetyylialumiiniryhmiä (DMA) yhden molekyylikerroksen verran. Seuraavaksi substraatille johdetaan vesihöyryä. Tällöin vesimolekyylin happi luovuttaa vapaan elektroniparisensa DMA-ryhmän alumiinille, jolloin muodostuu taas metaania, kun vesimolekyylistä siirtyy protoni DMA-molekyylin metyyliille. Tätä vaihetta kuvaava reaktioyhtälö on



ja substraatin pinnassa olevalla alumiinilla on hydroksyyli ryhmä, joka sitoutuu vieräkkäisen DMA-ryhmän alumiiniin muodostaen eetterimäisen happisillan. Lisäksi alumiiniatoimeihin jää yksi vapaa hydroksyyli ryhmä, jolloin kasvatussykli voidaan aloittaa uudetaan TMA:lla. Kokonaisuudessaan yhden alumiinioksidin ALD-syklin reaktioyhtälö on



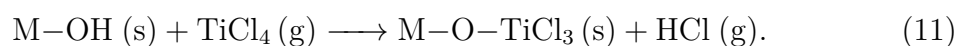
jolla on erittäin korkea reaktiontealpia ($\Delta H = -376 \text{ kcal}$) eli reaktio on eksoterminen [25]. Al_2O_3 -ohutkalvon kasvatussykliä on mallinnettu kuvassa 12, jossa on esitetty reaktioyhtälöitä (8) ja (9) vastaavat vaiheet molekyylimallin mukaan. [25, 27, 28]



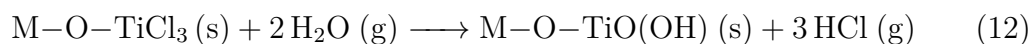
Kuvio 12. Al_2O_3 -ohutkalvon ALD-kasvatussyklin pääreaktiot mallinnettuna molekyylien avulla [28].

3.3 TiO_2 -ohutkalvo

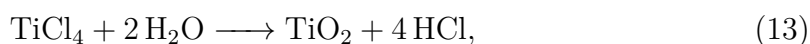
Titaanidioksidin kasvatusta tapahtuu hyvin samantyyppisesti kuin alumiinioksidin kasvatusta. Ensimmäisessä vaiheessa kammioon ajetaan titaanitetrakloridia (TTC), joka sitoutuu piisubstraatin hydroksyyliin, kun nukleofiilisen hydroksyyliin happi luovuttaa elektroniparin titaanille. Tällöin hydroksyyliin kloori sitoutuu yhden kloorin kanssa muodostaen sivutuotteena vetykloridia. Kyseistä vaihetta kuvaa reaktioyhtälö



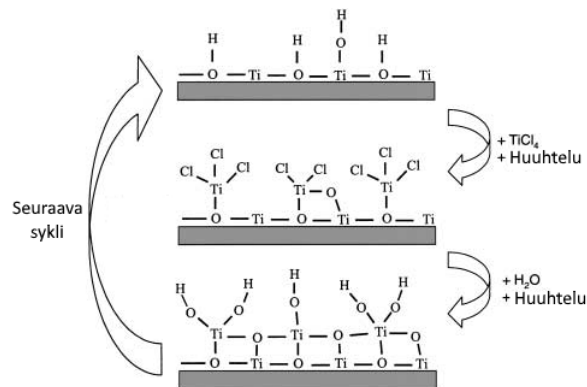
Seuraavassa vaiheessa klooriatomit poistetaan vedellä, jolloin vesimolekyylit toimivat tässäkin tapauksessa Lewis-emäksenä luovuttaen elektroniparin titaanille. Tällöin protonit sitoutuvat klooriatomeihin, jolloin muodostuu vetykloridia reaktioyhtälön



mukaisesti. Reaktioyhtälöt (11) ja (12) voidaan yhdistää, jolloin TiO_2 -ohutkalvon ALD-syklin kokonaisreaktioyhtälöksi saadaan



joka on eksoterminen reaktio ($\Delta H = -16 \text{ kcal}$) [25]. Kuviossa 13 on esitetty titaanidioksidin ALD-syklissä tapahtuvat reaktiot (reaktioyhtälöt (11) ja (12)) molekyyli-mallin avulla. [25, 29]



Kuvio 13. Titaanidioksidiohutkalvon ALD-kasvatussyklin pääreaktiot mallinnettuna molekyylimallin mukaan [30].

Koska sekä alumiinioksidi- että titaanioksidiohutkalvon kasvattaminen aloitetaan reagensseilla, jotka reagoivat hydroksyyliiryhmän kanssa, on myös mahdollista kasvattaa $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -nanolaminaatteja. Kyseisissä nanolaminaateissa on vuorottain sekä alumiinioksidi- että titaanioksidikerroksia.

4 Mittauslaitteisto ja -menetelmät

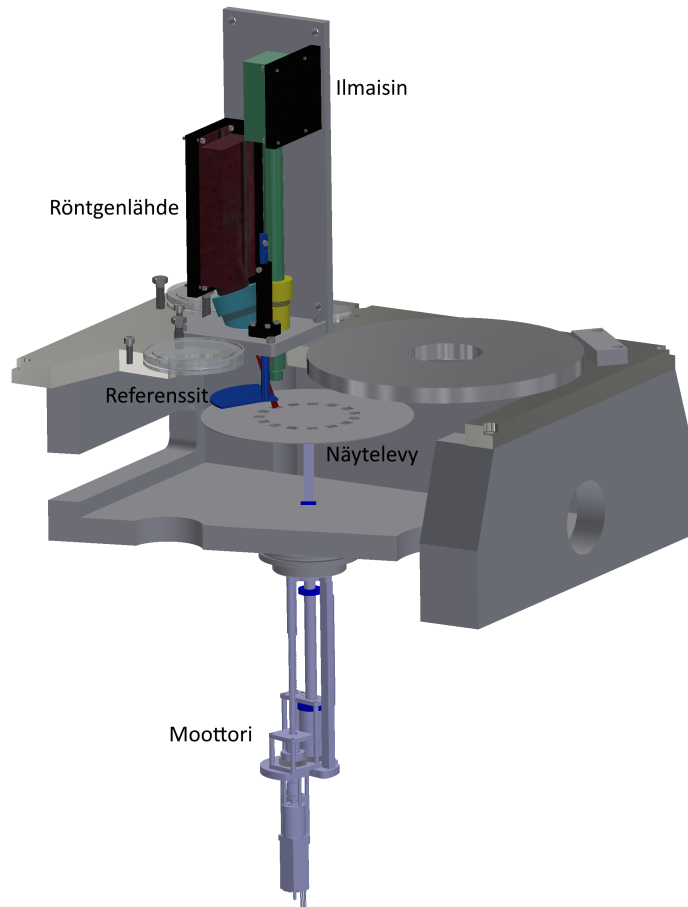
4.1 Mittausasetelma ja laitteisto

Ohutkalvonäytteiden XRF-mittaukset suoritettiin ALD-laitteiston latauslukossa, johon muodostettiin tyhjiö mittausten ajaksi 10^{-3} mbar tyhjiöpumpun avulla. Mitattavat näytteet asetettiin latauslukon pohjan läheisyydessä olevalle näytelevylle, joka ohjattiin moottorin avulla XRF-mittauslaitteiston läheisyyteen. Näytelevyn etäisyys kalibroitiin referenssinäytteellä, joka oli asennettu vakiokorkeudella pysyvään referenssinäytelevyyn, mikä voitiin kääntää syrjään mittausräyhtelevyn tieltä. Latauslukon pinnalta kohdennettiin laserit ikkunoiden lävitse referenssinäytteen pintaan yhdeksi pisteeksi, minkä jälkeen referenssinäytelevy siirrettiin tieltä ja mittausräyhtelevy nostettiin samalle korkeudelle. Mittausasetelma löytyy kokonaisuudessaan kuvista 14.

Mittauksissa käytettiin 30 kV:iin rajoitettua 4 W Newton Scientific M47 -röntgenlähdettä, joka on päätyikkunallinen transmissiotyyppin röntgenlähde. Röntgenlähteen berylliumikkunan paksuuden on 125 μm ja kultaisen kohtion 1 μm . Lisäksi lähtevän röntgensäteilyn säteilykeilan kartiokulma rajoitettiin viiteen asteeseen käyttämällä messinkistä kollimaattoria, jolloin röntgensäteily saatiin kohdistettua pienemmälle pinta-alalle.

Käytetty ilmaisimena oli Amptek XR-100SDD C1 -puolijohdeilmaisimena, jossa on 150 nm paksuinen piinitridi ikkuna, joka on päällystetty 250 nm paksuisella alumiinikerroksella. Täten XRF-mittauksissa voidaan havaita ilmaisimen ikkunasta syntyviä alumiinin, tyypin ja piin karakteristisia röntgensäteitä. Lisäksi ilmaisimen ikkunan transmissio on hapelle 29,4 %, alumiinille 75,4 % ja piille 64,7 %. Ilmaisimesta saatu signaali kerättiin tietokoneelle Amptek PX5 digitaalisella pulssiprosessorilla, jonka mittauksissa käytetty konfiguraatio löytyy liitteestä C.

Ilmaisimen piinitridi-ikkuna vaurioitui järjestelmän testauksen aikana siten, että siihen oli tullut erittäin pieni reikä, minkä johdosta ilmaisimen tyhjiö oli täyttynyt ilmalla. Täten ilmaisinta pidettiin lautaslukon tyhjiössä yli vuorokauden ennen mittauksia, jotta ilmaisimeen päässyt ilma poistuisi piinitridi-ikkunan reiän kautta.



Kuvio 14. Leikkauskuva XRF-mittauksissa käytetystä ALD-laitteiston latauslukkoon asennetusta kokoonpanosta.

Lisäksi latauslukkoon piti estää valon pääsy mittausten ajaksi, koska ilmaisimen ikkunassa ollut reikä teki ilmaisimesta valoherkän.

4.2 Mittaus- ja analyysimenetelmät

Mitatut spektrit käsiteltiin PyMCA-ohjelmistolla (versio 5.3.1). Jotta spektrien tarkasteltavat piikit saatiin sovitettua Gaussin käyrään, ensiksi täytyi luoda sovitus XRF-spektrin pohjaviivalle. Kun tällainen pohja löydettiin, samaa sovitusmetodia käytettiin kaikille käsiteltäville spektreille. Mitatuista spektreistä määritettyjen spektrien piirtämiseen ja mittaustulosten havainnointiin sekä suorasovituksiin käytettiin Gnuplot (5.2 patchlevel 4) ohjelmistoa.

5 Röntgenfluoresenssimittaukset ja tulokset

5.1 Ilmaisimen energiakalibraatio

Mittaustulosten käsittelyä ja XRF-spektrien piikkien tunnistamisten varten ilmaisimille tehtiin ensiksi energiakalibrointi mittaamalla NIST SRM 611 -referenssinäytteen XRF-spektri, jota käsiteltiin Amptek DPPMCA -ohjelmistolla. Ohjelmiston avulla määritettiin piin, kalsiumin, kuparin ja yttriumin $K\alpha_1$ -siirtymiä vastaavien piikkien huippujen keskikohtat. Koska ilmaisimen kanavaluku on suoraan verrannollinen röntgensäteilyn energiaan, tunnistettujen piikkien keskikohtia vastaavat energiat [14] kirjattiin DPPMCA-ohjelmistoon. Näiden annettujen tietojen perusteella ohjelma määrittäi ilmaisimen kanavaluvun k energiaa E vastaavan kalibraatiosuoran yhtälöksi

$$E(k) = 0,00780511k - 0,0421108, \quad (14)$$

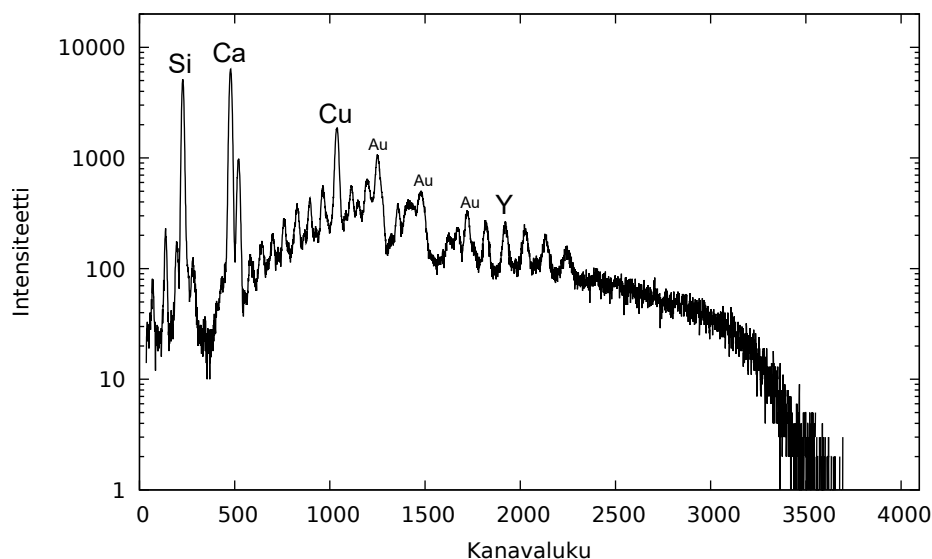
jota on käytetty kaikkien jatkossa esitettyjen spektrien energiakalibraatioon. Kuviossa 15 on esitetty SRM 611 -referenssinäytteen XRF-spektri, johon on merkitty energiakalibroinnissa käytettyjen alkuaineiden $K\alpha$ -siirtymiä vastaavat piikit.

Kuvion 15 spektrin ensimmäinen piikki vasemmalta kohdassa $k = 70$ on hapesta peräisin oleva $K\alpha$ -siirtymä, jota ei normaalissa ilmanpaineessa voitaisi havaita, koska ilmassa oleva typpi absorboisi merkittävässä määrin hapen $K\alpha$ -siirtymästä emittoituvat röntgenfotonit. Täten voidaan todeta tyhjiön ja mittausolosuhteiden olleen kunnossa.

5.2 Al_2O_3 -ohutkalvojen XRF-mittaukset

5.2.1 Paksuussarja

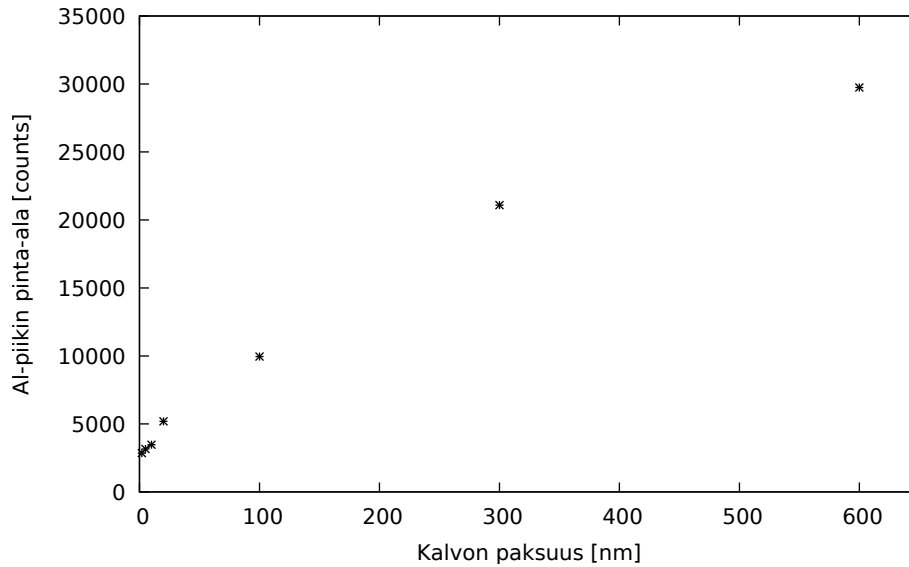
Al_2O_3 -ohutkalvojen paksuussarjan (2, 5, 10, 20, 100, 300 ja 600 nm) XRF-spektrit mitattiin siten, että röntgenlähteen tehon arvo pidettiin vakiona arvoissa 2, 3 ja 4 W. Käytetyt röntgenlähteen kiihdytysjännitteen arvot olivat 10 – 30 kV:n väliltä 5 kV välein. Virta säädettiin röntgenlähteen raja-arvot huomioiden vastaamaan haluttua röntgensäteilyn kokonaistehoa, ja mittausaika jokaiselle Al_2O_3 -ohutkalvolle oli 180 s.



Kuvio 15. NIST SRM 611 -referenssinäytteen XRF-spektri. Ilmaisimen energia-kalibroinnissa käytettyjen alkuaineiden $K\alpha$ -siirtymiä vastaavat piikit on erikseen merkitty kuvioon. Lisäksi kuviossa on nähtävillä röntgenlähteen anodin eli koh-tion tuottamat kullan piikit.

Mitattujen Al_2O_3 -ohutkalvojen XRF-spektrien Al-piikit sovitettiin Gaussin käyrään, jolloin saatiin selville Al-piikkien pinta-alat (liite A taulukko A1). Koska Al-piikin pinta-ala on riippuvainen Al_2O_3 -ohutkalvon paksuudesta, jokaiselle mittaussarjalle tehtiin pienimmän neliösumman (PNS) menetelmällä suoran sovitus kalvon paksuuden suhteesta Al-piikin pinta-alaan.

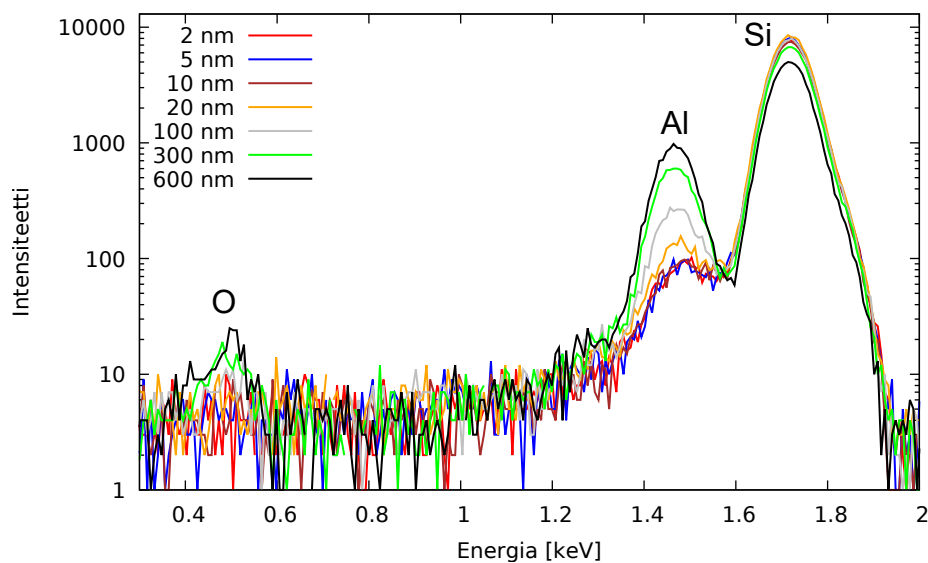
Kappaleen 2.2.3 kuvion 8 mukaan alumiiniin $K\alpha$ -siirtymää vastaavien röntgenfoto-neiden transmissio on vielä 300 nm paksuisessa Al_2O_3 -ohutkalvossa on 89 %, kun taas 600 nm kalvossa transmissio on 79 %. Täten Al-piikin pinta-alan riippuvuus kalvon paksuudesta ei ole lineaarista, mikä nähdään kuviossa 16 esitetyssä esimerk-kitapauksessa. Al-piikin pinta-alan riippuvuus kalvon paksuudesta approksimoitiin lineaariseksi ohutkalvon paksuuden ollessa alle 300 nm, joten suoran sovituksista jätettiin pois 600 nm ohutkalvon mittaustulos.



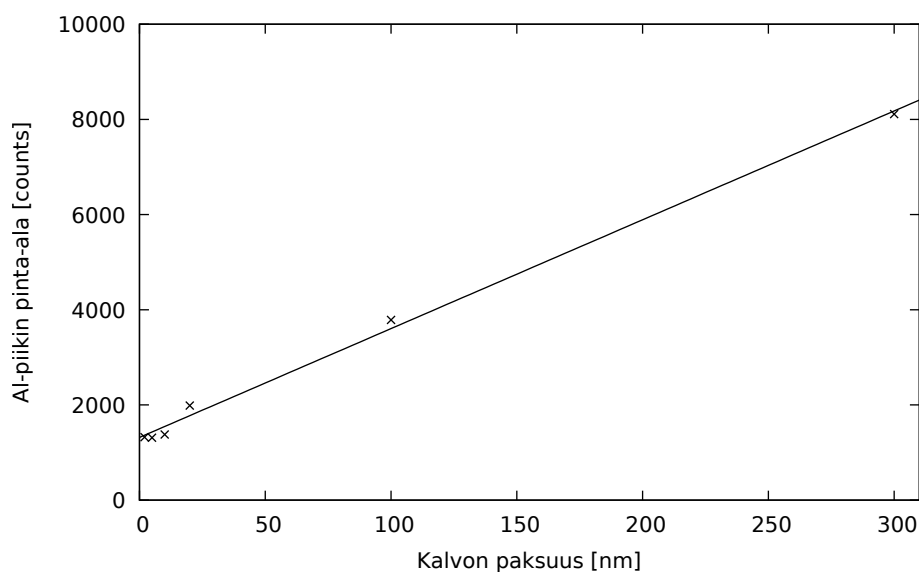
Kuvio 16. Röntgenlähteen parametreilla 20 kV 200 μA mitattujen eri paksuisten Al_2O_3 -ohutkalvojen XRF-spektrien Al-piikkien pinta-alojen riippuvuus kalvon paksuudesta.

Suoran sovituksien yhtälöt virheineen Al_2O_3 -ohutkalvon XRF-spektrin Al-piikin pinta-alan riippuvuudesta kalvon paksuuteen löytyvät liitteen A taulukosta A2. Röntgenlähteen parametreilla 15 kV 133,33 μA tehtyyn mittaussarjaan saatiin parhain suoransovitus suoran parametrien virheiden suhteen. Parametreilla 15 kV 133,33 μA tehdyn mittaussarjan suoran sovitus on esitetty kuviossa 18 ja paksuussarjan ohutkalvojen XRF-spektrit kuviossa 17.

Pienemmillä röntgenlähteen kiihdytysjännitteillä tehtyjen mittaussarjojen suoran sovituksien parametrien virheet eivät juuri poikkea paljoa edellä mainitusta parhaimmasta tuloksesta. Kuitenkin erityisesti huomioitavaa on, että jokaisen 30 kV kiihdytysjännitteellä tehdyn mittaussarjan suoran sovituksessa virhe on paljon muita mittaussarjoja suurempi. Suurempi virhe todennäköisesti johtuu siitä, että suuremmalla kiihdytysjännitteellä ohutkalvon substraatista tulee enemmän piin karakteristisia röntgensäteitä, jotka edelleen aiheuttavat alumiinin karakteristisen röntgensäteilyn syntyä sekä ohutkalvossa että ilmaisimen ikkunassa. Lisäksi mittauslaitteistossa on useita alumiinisia osia, joten on mahdollista, että ne aiheuttavat myös pientä häiriötä.



Kuvio 17. Eri paksuisten Al₂O₃-ohutkalvojen XRF-spektrit, jotka on mitattu röntgenlähteen parametreilla 15 kV 133,33 μA. Jokaisen spektrin mittausaika on ollut 180 s.



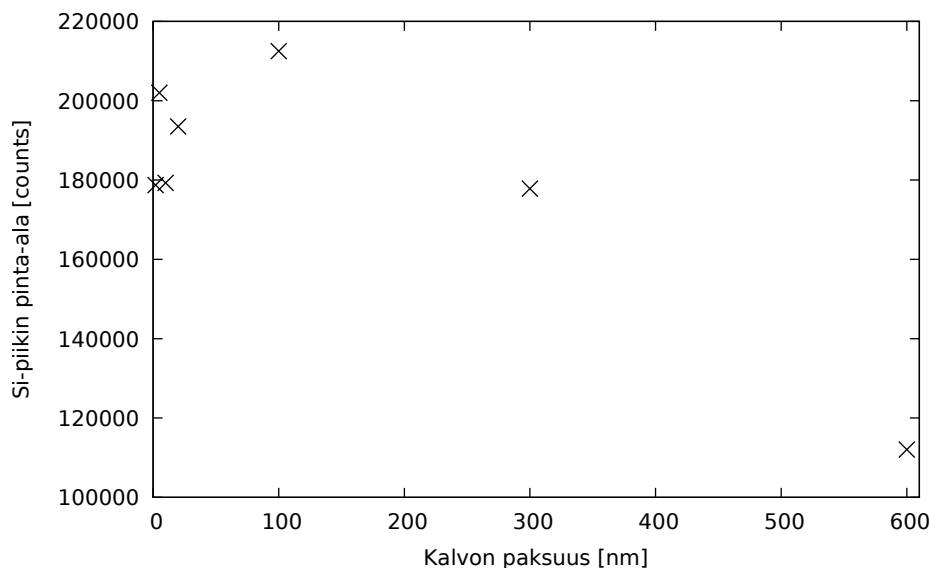
Kuvio 18. Suoran sovitus kuvion 17 XRF-spektrien Al-piikkien pinta-alojen riippuvuudesta mitatun kalvon paksuuteen välillä 2 – 300 nm.

Liitteen A taulukossa A1 on esitetty myös ns. nollakalvosta eli Al₂O₃-ohutkalvojen substraattina käytetyn piireferenssinäytteestä saadut Al-piikkien pinta-alat eri mit-

taussarjoille. Koska piireferenssi ei itsessään sisällä alumiinia, näytteestä mitattujen spektrien alumiinipiikit ovat peräisin mittaustaitteistosta.

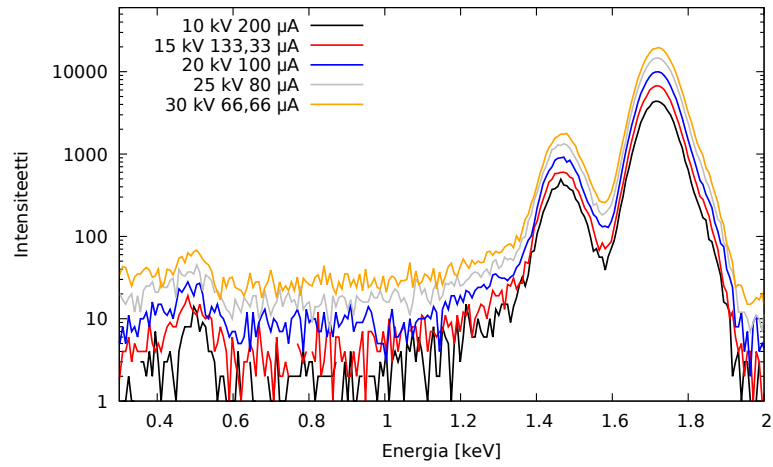
Alumiinin lisäksi paksuussarjan XRF-spektreistä määritettiin vastaavasti Si-piikkien pinta-alat 3 W teholla tehdyillä mittauksilla. Koska pii on peräisin Al_2O_3 -ohutkalvon piisubstraatista, kalvon paksuuden kasvaessa XRF-spektrin Si-piikin pinta-alan pitäisi pienentyä. Näin ei kuitenkaan tapahtunut kaikista ohuimpien kalvojen kohdalla, vaan heilahtelu oli melko suurta (liite A taulukko A3). Kuviossa 19 on esitettyä esimerkkinä Si-piikin pinta-alan riippuvuutta kalvon paksuuteen. Kuvion perusteella kyseinen menetelmä Al_2O_3 -ohutkalvon paksuuden määrittämiseen ohuimpien kalvojen osalta on melko epävarmaa. Käytetyn ilmaisimen piinitridi-ikkuna saattaa heikentää mittaustarkkuutta ikkunasta syntyvien piin karakterististen röntgensäteiden osalta.

Kuviossa 20 on esitetty kaikki mittaukset 300 nm paksuisesta Al_2O_3 -ohutkalvosta eri röntgenlähteen parametreilla. Erityisesti huomattavaa on, että mitattaessa 10 – 15 kV kiihdytysjännitteellä taustan kohina on melko suuri, mikä saattaa aiheuttaa virhettä piikkien sovittamisessa Gaussin käyrään. Lisäksi spektrien visuaalisella tarkastelulla havaitaan, että 20 kV kiihdytysjännitteellä näyttäisi olevan erottuvuus

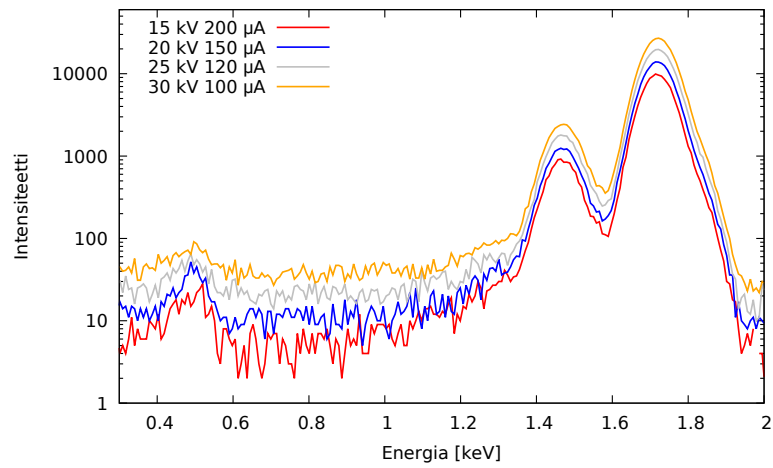


Kuvio 19. Röntgenlähteen parametreilla 20 kV 150 μA mitattujen eri paksuisten Al_2O_3 -ohutkalvojen XRF-spektrien Si-piikkien pinta-alojen riippuvuus kalvon paksuudesta.

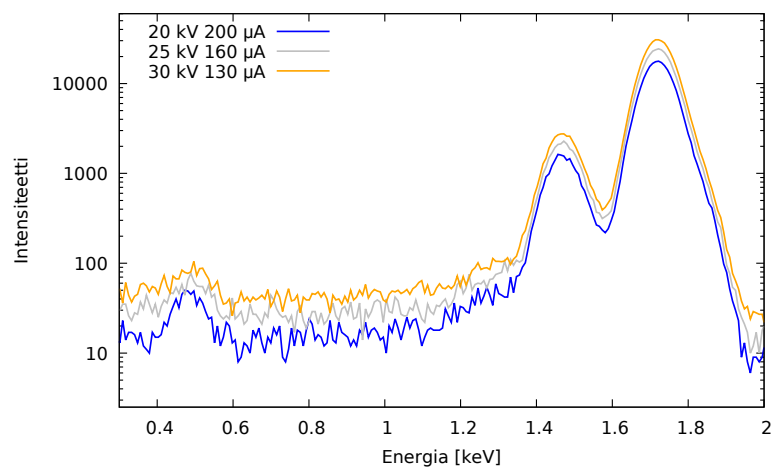
hopen piikille (kohdassa 0,52 keV). 20 kV kiihdytysjännite fluoresoi alumiinioksidia paremmin ja tasaisemmalla taustalla kuin 10 – 15 kV kiihdytysjännitteet. Yli 20 kV kiihdytysjännite taas nostaa taustaa, jolloin hopen piikin erottuvuus huononee.



(a) 2 W



(b) 3 W

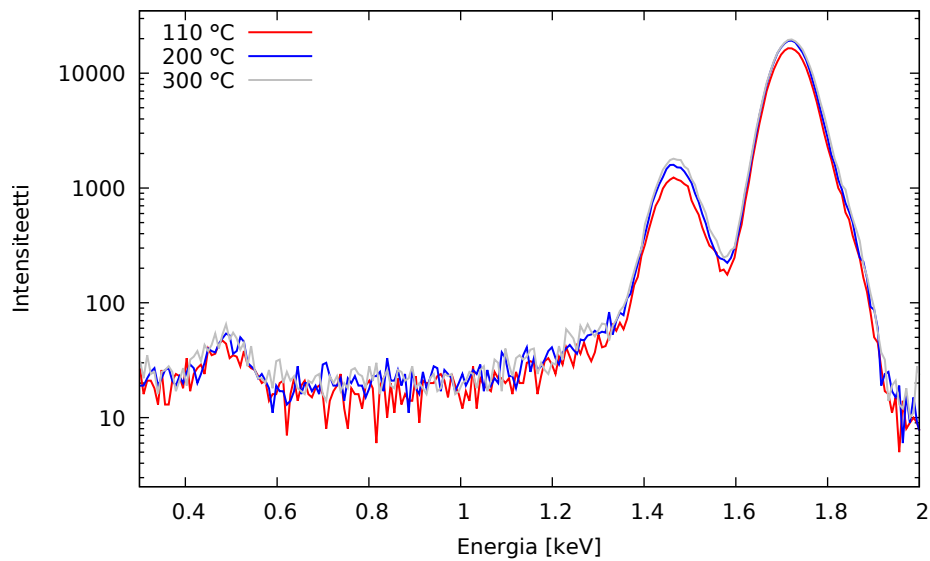


(c) 4 W

Kuvio 20. 300 nm paksun Al_2O_3 ohutkalvon XRF-spektrit eri röntgenlähteen kiihdytysjännitteen arvoilla 10 – 30 kV väliltä siten, että röntgensäteilyn tehon arvo on (a) 2 W, (b) 3 W ja (c) 4 W.

5.2.2 Lämpösarja

Al_2O_3 -ohutkalvojen paksuussarjan lisäksi tutkittiin kvalitatiivisesti lämpösarjaa, joka koostui lämpötiloissa 110 °C, 200 °C ja 300 °C kasvatetuista 300 nm paksuisista Al_2O_3 -ohutkalvoista. Ohutkalvojen XRF-spektrit mitattiin röntgenlähteen parametreilla 25 kV 120 μA ja mittausaika oli 180 s. XRF-spektrit ovat esitettynä kuviossa 21, josta nähdään, kuinka Al_2O_3 -ohutkalvon kasvatuslämpötila vaikuttaa kalvon alumiinin määrään. Täten voidaan myös vahvistaa, että reaktioyhtälössä (10) on endoterminen vaihe, joka vaatii energiaa tapahtuakseen.



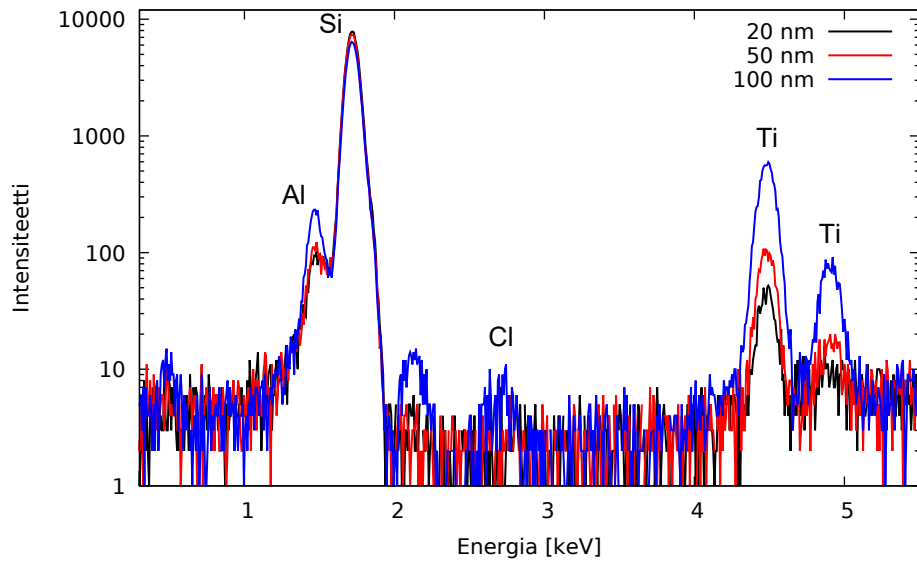
Kuvio 21. Lämpötiloissa 110 °C, 200 °C ja 300 °C kasvatettujen 300 nm paksuisten Al_2O_3 -ohutkalvojen XRF-spektrit.

5.3 Al_2O_3 / TiO_2 -nanolaminaattien XRF-mittaukset

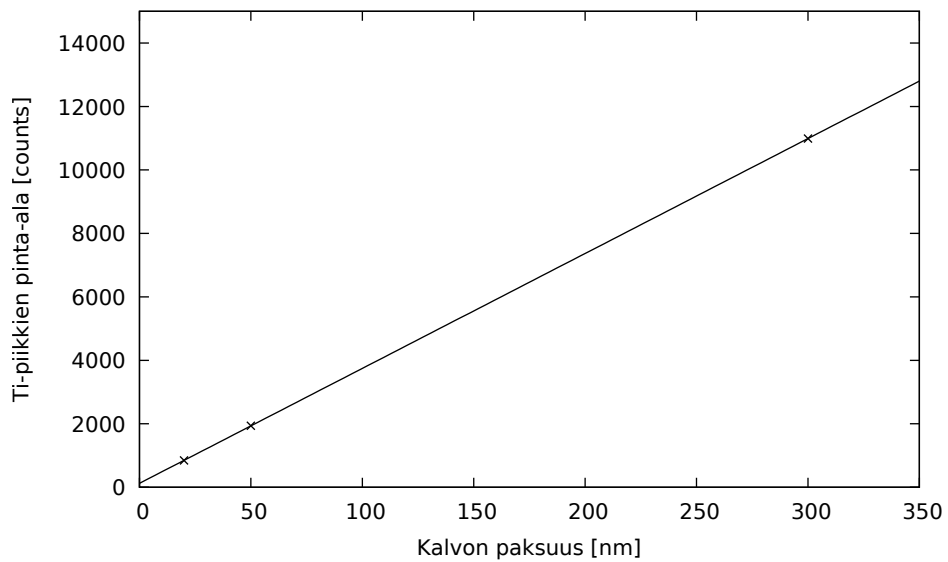
5.3.1 Al_2O_3 / TiO_2 -nanolaminaattien paksuussarja

Kuten Al_2O_3 -ohutkalvojen paksuussarjan osalta, suoritettiin vastaavasti XRF-mittaukset ATO-nanolaminaattien paksuussarjalle, johon kuuluivat 20, 50 ja 300 nm paksuiset nanolaminaatit. Mitatuista XRF-spektreistä määritettiin titaatin $K\alpha$ - ja $K\beta$ -siirtymiä vastaavien piikkien pinta-alat sovittamalla näihin Gaussin käyrä (Liite B taulukko B1), ja edelleen piikkien pinta-aloja verrattiin nanolaminaattien paksuuteen tekemällä näiden suhteesta PNS-suoran sovitus (Liite B taulukko B2). Koska tässä tapauksessa paksuin ATO-nanolaminaatti oli 300 nm, niin kappaleen 2.2.3 nojalla ATO-nanolaminaattien XRF-spektrien Ti-piikkien pinta-alojen riippuvuus laminaatin paksuudesta on lähes lineaarista.

Tehtyjen suoran sovitusparametrien virheiden perusteella ATO-nanolaminaattien paksuuden määrittäminen Ti-piikkien avulla onnistuu parhaiten röntgenlähteen parametreilla 15 kV 133,33 μA . XRF-spektrit on esitetty kuviossa 17 ja suoran sovitus kuviossa 18. Kuten Al_2O_3 -ohutkalvojen osalta myös suurin osa ATO-nanolaminaattien huonoimmista tuloksista suoran sovituksien osalta saatiin röntgenlähteen suurimmilla tehoilla. Tämä johtuu mahdollisesti ilmaisimen kuolleen ajan kasvusta mittauksien aikana, mikä taas aiheutuu titaatin voimakkaammasta röntgenfluoresenssista suhteessa alumiiniin.



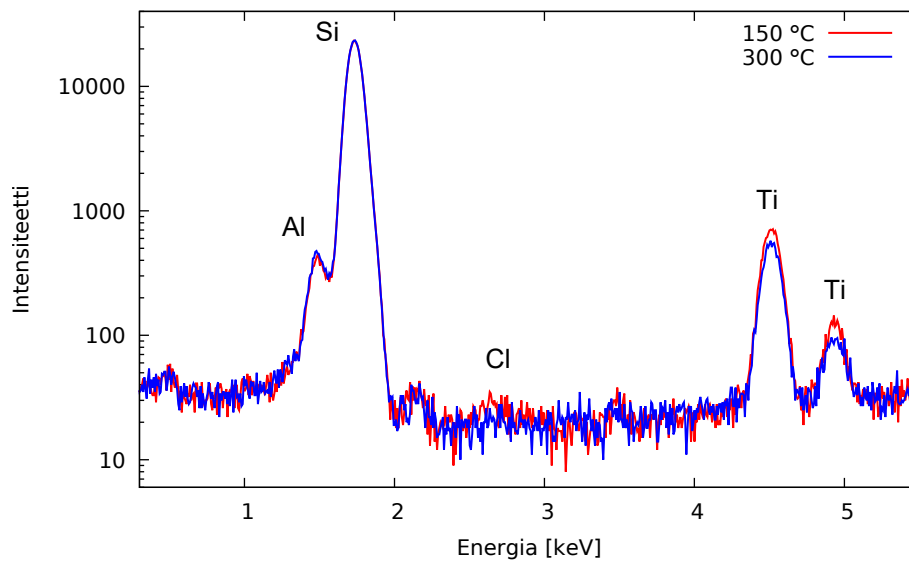
Kuvio 22. Eri paksuisten ATO-nanolaminaattien XRF-spektrit, jotka on mitattu röntgenlähteen parametreilla 15 kV 133,33 μ A. Spektriin on myös merkitty alumiinin, piin ja kloorin $K\alpha$ -siirtymiä vastaavat piikit sekä titaatin $K\alpha$ - ja $K\beta$ -siirtymiä vastaavat piikit.



Kuvio 23. Suoran sovitus kuvion 22 XRF-spektriin Ti-piikkien pinta-alojen riippuvuudesta mitatun kalvon paksuuteen.

5.4 Lämpösarja

Kahdessa eri lämpötilassa, 150 °C ja 300 °C, kasvatetuista 100 nm paksuisista ATO-nanolaminaateista mitattiin XRF-spektrit käyttämällä röntgenlähteen parametreja 30 kV 120 μ A. Mitatut XRF-spektrit löytyvät kuvioista 24, josta nähdään, että 150 °C lämpötilassa kasvatetussa laminaatissa on enemmän titaania kuin 300 °C lämpötilassa kasvatetussa. TiO₂-kalvon ALD-reaktion kokonaisreaktioentalpia on pienempi kuin Al₂O₃-kalvolla, joten TiO₂-kalvo kasvaa paremmin korkeammassa lämpötiloissa verrattuna Al₂O₃-kalvoon. Lisäksi 150 °C lämpötilassa kasvatetun ATO-nanolaminaatin XRF-spektristä voidaan myös havaita kloorin K α -siirtymästä peräisin oleva heikohko piikki kohdassa 2,62 keV. Kloori on tässä tapauksessa epäpuhtaus, joka on peräisin ATO-nanolaminaatin kasvatuksessa käytetystä titaanitetraکلoridista (ks. kuvio 13).



Kuvio 24. Lämpötiloissa 150 °C ja 300 °C kasvatettujen ATO-nanolaminaattien XRF-spektrit.

6 Johtopäätökset

Tässä tutkimuksessa mitattujen Al_2O_3 -ohutkalvojen ja $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ -nanolaminaattien XRF-spektreistä voidaan tehdä kvalitatiivista tutkimusta alkuainejakauman osalta. Täten XRF-mittausten avulla voidaan tarkastella ohutkalvojen kasvatusten onnistumista välittömästi ohutkalvojen ALD-prosessin jälkeen. Kuitenkaan pienimpien energioiden karakteristisia röntgensäteitä, kuten hapen, ei välttämättä havaita lainkaan ohutkalvojen XRF-spektreistä. Tämän tutkimuksen nojalla röntgenlähteen kiihdytysjännitteellä ja virralla on kuitenkin iso merkitys hapen havaitsemisessa Al_2O_3 -ohutkalvojen ja $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ -nanolaminaattien osalta. Myös röntgenlähteen parametrit vaikuttavat suuresti kloorin havaitsemiseen $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ -nanolaminaateissa.

Al_2O_3 -ohutkalvojen paksuuden määrittämiseen XRF-analyysin avulla tulee suhtautua harkiten. Etenkin ohuimpien 2 – 20 nm kalvojen osalta tuloksiin tulee helposti heilahtelua, jos mittauslaitteistossa on alumiinia. Tällöin ohutkalvon pii-substraatista syntyvä voimakkaampi fluoresenssi tuottaa sekundääristä säteilyä mittauslaitteistosta. Lisäksi mitattaessa yli 300 nm paksuisia Al_2O_3 -ohutkalvoja tulee huomioida alumiinin karakterististen röntgensäteiden transmissio ohutkalvossa, jolloin paksuuden määrittämiseen käytettävä kalibraatiokäyrän tulisi olla eksponentiaalinen ja sisältää mielellään useampia kalibrointimittauksia eri paksuisista kalvoista.

$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ -nanolaminaattien paksuuden määrittäminen XRF-spektreistä on varsin luotettava menetelmä. Tässä tutkimuksessa onnistuttiin luomaan 20, 50 ja 300 nm paksuisten referenssinäytteiden XRF-spektrien Ti-piikkien pinta-aloista kalibraatio-suora paksuuden määrittämiseen ainoastaan 0,03 % kalibraatiosuoran kulmakertoimen virheellä. Täten suuremmilla energioilla voimakkaasti fluoreisoivat alkuaineet saadaan mitattua ohutkalvoista tarkemmin, jolloin ohutkalvon paksuuden määrittäminen on luotettavampaa.

Lähteet

- [1] Z. Szökefalvi-Nagy, I. Demeter, A. Kocsonya ja I. Kovács. "Non-destructive XRF analysis of paintings". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 226.1 (2004). Radiation and Archaeometry, s. 53–59. ISSN: 0168-583X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.03.074>.
- [2] B. Kot, R. Baranowski ja A. Rybak. "Analysis of Mine Waters Using X-ray Fluorescence Spectrometry". *Polish Journal of Environmental Studies* 9 (5 2000), s. 429–431.
- [3] H. Takahara. "Thickness and composition analysis of thin film samples using FP method by XRF analysis". *Rigaku Journal* 33 (2 2017).
- [4] Z. Szökefalvi-Nagy, I. Demeter, A. Kocsonya ja I. Kovács. "Non-destructive XRF analysis of paintings". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 226 (2004), s. 53–59. DOI: [10.1016/j.nimb.2004.03.074](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.03.074).
- [5] M. H. Shinen, S. A. A. AlSaati ja F. Z. Razzoqi. "Preparation of high transmittance TiO₂ thin films by sol-gel technique as antireflection coating". *Journal of Physics: Conference Series* 1032 (2018), s. 012018. DOI: [10.1088/1742-6596/1032/1/012018](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1032/1/012018).
- [6] L. B. Freund ja S. Suresh. *Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution*. Cambridge University Press, 2004. ISBN: 0 521 82281 5.
- [7] E. Marguá ja R. v. Grieken. *X-ray fluorescence spectrometry and related techniques : an introduction*. Luvut 1 ja 2. Momentum Press, 2013. ISBN: 9781606503911, 9781606503935.
- [8] V. V. Nieuwenhove. "Model-based reconstruction algorithms for dynamic X-ray CT". PhD thesis. 2017.
- [9] C. Polese. *Instruments and Methods for XRF analysis of Materials of Cultural Interest*. Saatavilla: www.infn.it/thesis/PDF/getfile.php?filename=10757-Polese...pdf. Viitattu 4.11.2018.

- [10] R. Redus. *Amptek Application Note XRF-1: XRF Spectra and Spectra Analysis Software*. Application Note XRF-1 Rev B1, Amptek Inc, 2008. Saatavilla: https://amptek.com/pdf/xrf_2.pdf. Viitattu 4.11.2018.
- [11] C. E. Housecroft ja A. G. Sharpe. *Inorganic chemistry*. 2. painos. Pearson, 2005. Luku 1. ISBN: 0130-39913-2.
- [12] D. Andrade, K. Baxter, C. Hombourger ja M. Outrequin. "Accurate EPMA quantification of the first series transition metal using L lines" (kesäkuu 2015). Conference paper.
- [13] R. Jenkins, R. W. Gould ja D. Gedcke. *Quantitative X-ray Spectrometry*. 2. painos. Lawrence Berkley National Laboratory, 1995. Luku 8.
- [14] A. Thompson, I. Lindau, D. Attwood, Y. Liu ja E. Gullikson. *X-ray Data Booklet*. 3. painos. Table 1-2. Lawrence Berkley National Laboratory, 2009.
- [15] S. Hsu, S. Wang, Y. Hsieh, C. Cheng ja Y. Liao. "The physical and biomedical characteristics of the novel transmission type X-ray equipment". *Radiation Measurements* 90 (2016), s. 238–241. DOI: 10.1016/j.radmeas.2016.02.028.
- [16] WenjuanSun, S. Brown ja R. Leach. *An overview of industrial X-ray computed tomography*. NPL Report ENG 32. Tammikuu 2011.
- [17] P. Brouwer. *Theory of XRF: Getting acquainted with the principles*. PANalytical B.V., 2010.
- [18] A. G. Webb. *Introduction to Biomedical Imaging*. John Wiley & Sons, Inc., 2003. Luku 1.4. ISBN: 0-471-23766-3.
- [19] D. West. "2 - ENERGY MEASUREMENTS WITH PROPORTIONAL COUNTERS". Teoksessa: *Progress in Nuclear Physics (Second Edition)*. Toim. O. FRISCH. Second Edition. Pergamon, 2013, s. 18–62. ISBN: 978-1-4831-9989-4. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-1-4831-9989-4.50005-7>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781483199894500057>.
- [20] S. S. Kapoor ja S. S. Ramamurthy. *Nuclear radiation detectors*. Luvut 3 ja 5. Wiley, 1986. ISBN: 0-85226-496-8.
- [21] G. F. Knoll. *Radiation Detection And Measurement*. 3. painos. John Wiley & Sons, Inc., 2000. Luku 11. ISBN: 978-0-471-07338-3.
- [22] M. H. Kabir. "Particle Induced X-ray Emission (PIXE) Setup and Quantitative Elemental Analysis" (syyskuu 2007).
- [23] *Tuomo Suntola: Älykkään teknologian mahdollistaja*. TAF:n (Technology Academy Finland) julkaisema uutinen verkkosivuillaan. Saatavilla: <https://>

- taf.fi/fi/millennium-teknologiapalkinto/palkittu-2018/. Viitattu 27.12.2018.
- [24] L. Niinistö, M. Nieminen, J. Päiväsaari, J. Niinistö ja M. Putkonen. ”Advanced electronic and optoelectronic materials by Atomic Layer Deposition: An overview with special emphasis on recent progress in processing of high-k dielectrics and other oxide materials”. *physica status solidi (a)* 201 (7 2004), s. 1443–1452. DOI: 10.1002/pssa.200406798.
- [25] S. M. George. ”Atomic Layer Deposition: An Overview”. *Chemical reviews* 110 (marraskuu 2009), s. 111–31. DOI: 10.1021/cr900056b.
- [26] B. S. Flavel, J. Yu, J. G. Shapter ja J. S. Quinton. ”Patterned polyaniline and carbon nanotube–polyaniline composites on silicon”. *Soft Matter* 5 (1 2009), s. 164–172. DOI: 10.1039/B809609K.
- [27] H. Moshe ja Y. Mastai. ”Atomic Layer Deposition on Self-Assembled-Monolayers” (2013). DOI: 10.5772/54814.
- [28] M. Halls ja K. Raghavachari. ”Atomic Layer Deposition Growth Reactions of Al₂O₃ on Si(100)-2x1”. *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (maaliskuu 2004). DOI: 10.1021/jp0378079.
- [29] J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar ja T. Uustare. ”Atomic layer deposition of titanium dioxide from TiCl₄ and H₂O: Investigation of growth mechanism”. *Applied Surface Science* 172 (maaliskuu 2001), s. 148–158. DOI: 10.1016/S0169-4332(00)00842-4.
- [30] P. Leppänen. *Mikko Ritala: Uudet materiaalit: molekyylit halki, poikki ja pinoon*. Helsingin yliopiston Studia Generalia -luentosarjat. Saatavilla: <https://blogs.helsinki.fi/studiageneralia/2011/10/11/mikko-ritala-uudet-materiaalit-molekyylit-halki-poikki-ja-pinoon/>. Viitattu 17.1.2018.
- [31] F. Rizzo, P. Cirrone, G. Cuttone, A. Esposito, S. Garraffo, G. Pappalardo, L. Pappalardo, F. P. Romano ja S. Russo. ”Non-destructive determination of the silver content in Roman coins (nummi), dated to 308–311 A.D., by the combined use of PIXE-alpha, XRF and DPAA techniques”. *Microchemical Journal* 97 (2 2011), s. 286–290. DOI: 10.1016/j.microc.2010.09.017.
- [32] M. West ja P. J. Potts. *Portable x-ray fluorescence spectrometry : capabilities for in situ analysis*. Cambridge, UK : Royal Society of Chemistry, 2008, s. 1–2. ISBN: 9780854045525, 9781847558640.

A Al₂O₃-ohutkalvojen XRF-mittausten tulokset

Taulukko A1. Eri paksuisten Al₂O₃-ohutkalvojen XRF-spektreistä määritettyjen Al-piikkien Gaussin jakauman sovituksen pinta-alat eri röntgenlähteen jännitteen ja virran arvoilla. Mittauksen tausta eli 0 nm kalvo mitattiin suoraan piisubstraatista, jossa ei ollut ohutkalvokasvatusta.

Kalvon paksuus (nm)	Röntgenlähteen jännite ja virta (kV-μA)				
	30-66.66	25-80	20-100	15-133.33	10-200
2 W					
0	3.6085e+03	2.826413e+03	1.886551e+03	1.304641e+03	8.181689e+02
2	2.107564e+03	1.709778e+03	1.515344e+03	1.322766e+03	7.160622e+02
5	4.059075e+03	3.106153e+03	2.060010e+03	1.311075e+03	8.201002e+02
10	3.740062e+03	2.237192e+03	1.695822e+03	1.377906e+03	1.131288e+03
20	5.917200e+03	4.226812e+03	2.840611e+03	1.986846e+03	1.380619e+03
100	9.633418e+03	7.316667e+03	5.266319e+03	3.786315e+03	2.636336e+03
300	2.311702e+04	1.751509e+04	1.197934e+04	8.110034e+03	5.750997e+03
600	2.175210e+04	2.175231e+04	1.357669e+04	1.179089e+04	8.696765e+03
3 W					
	30-100	25-120	20-150	15-200	
0	5.204047e+03	3.675589e+03	2.629360e+03	1.7636e+03	
2	3.910161e+03	2.740823e+03	2.151866e+03	1.774147e+03	
5	4.129959e+03	3.412030e+03	2.577637e+03	1.817279e+03	
10	4.140553e+03	3.701550e+03	2.531629e+03	2.061073e+03	
20	6.287082e+03	4.688856e+03	3.476079e+03	2.881565e+03	
100	1.587662e+04	1.079415e+04	7.877718e+03	5.672673e+03	
300	3.249945e+04	2.339433e+04	1.638997e+04	1.165016e+04	
600	4.919168e+04	3.350442e+04	2.092753e+04	1.837347e+04	
4 W					
	30-130	25-160	20-200		
0	6.289970e+03	4.486171e+03	3.338224e+03		
2	4.932633e+03	3.479893e+03	2.856380e+03		
5	6.377102e+03	4.937085e+03	3.156618e+03		
10	7.470203e+03	5.316901e+03	3.472156e+03		
20	1.017310e+04	7.289469e+03	5.188567e+03		
100	1.331433e+04	1.315729e+04	9.953435e+03		
300	3.712410e+04	2.909990e+04	2.108721e+04		
600	4.449480e+04	4.403019e+04	2.974387e+04		

Taulukko A2. PNS-suoran sovituksien parametrit taulukossa A1 esitettyjen tulosten Al-piikkien pinta-alojen riippuvuudesta mitatun kalvon paksuuteen välillä 2 – 300 nm eri röntgenlähteen parametreilla.

		Röntgenlähteen jännite ja virta (kV- μ A)				
2 W		30-66.66	25-80	20-100	15-133.33	10-200
	A	66.0963	50.6823	34.3616	22.8674	16.4143
	A virhe	3.689 (5.581%)	2.657 (5.243%)	1.266 (3.685%)	0.6804 (2.975%)	0.6389 (3.892%)
	B	3281.71	2327.25	1723.57	1316.98	877.056
	B virhe	477.5 (14.55%)	344 (14.78%)	163.9 (9.509%)	88.07 (6.687%)	82.69 (9.429%)
3 W		30-100	25-120	20-150	15-200	
	A	97.0098	68.4381	47.5579	33.0411	
	A virhe	4.703 (4.848%)	1.976 (2.888%)	1.757 (3.694%)	1.316 (3.982%)	
	B	4075.09	3137.38	2370.35	1902.99	
	B virhe	608.8 (14.94%)	255.8 (8.153%)	227.4 (9.594%)	170.3 (8.949%)	
4 W		30-130	25-160	20-200		
	A	101.982	82.4935	60.4354		
	A virhe	7.328 (7.185%)	3.23 (3.927%)	2.424 (4.011%)		
	B	5804.24	4538.48	3217.35		
	B virhe	948.5 (16.34%)	419.3 (9.238%)	313.8 (9.753%)		

Taulukko A3. Eri paksuisten Al₂O₃-ohutkalvojen XRF-spektreistä määritettyjen Si-piikkien Gaussin jakauman sovituksen pinta-alat eri röntgenlähteen jännitteen ja virran arvoilla.

3 W	Kalvon paksuus (nm)	Röntgenlähteen jännite ja virta (kV-μA)			
		30-100	25-120	20-150	15-200
	2	3.287328e+05	2.246778e+05	1.787445e+05	1.472912e+05
	5	3.246441e+05	2.641650e+05	2.020124e+05	1.426739e+05
	10	2.932011e+05	2.614956e+05	1.792866e+05	1.422273e+05
	20	3.316478e+05	2.532451e+05	1.934970e+05	1.573106e+05
	100	4.263588e+05	2.927388e+05	2.125062e+05	1.499588e+05
	300	3.576042e+05	2.565311e+05	1.778392e+05	1.237039e+05
	600	2.679442e+05	1.807293e+05	1.120562e+05	9.563653e+04

B Al_2O_3 / TiO_2 -nanolaminaattien XRF-mittausten tulokset

Taulukko B1. Eri paksuisten ATO-ohutkalvojen XRF-spektreistä määritettyjen Ti-piikkien Gaussin jakauman sovituksen pinta-alat eri röntgenlähteen jännitteen ja virran arvoilla.

	Kalvon paksuus (nm)	Röntgenlähteen jännite ja virta (kV- μ A)				
		30-66.66	25-80	20-100	15-133.33	10-200
2 W						
	20	1.600767e+03	1.334974e+03	1.145670e+03	8.437079e+02	4.523358e+02
	50	3.683817e+03	4.368681e+03	3.029594e+03	1.937570e+03	9.398913e+02
	300	2.542843e+04	1.863772e+04	1.386703e+04	1.098837e+04	6.565442e+03
3 W						
	20	2.648299e+03	2.051979e+03	1.593521e+03	1.254864e+03	
	50	7.705031e+03	4.461696e+03	4.056225e+03	2.679499e+03	
	300	3.525556e+04	2.857371e+04	2.233635e+04	1.590896e+04	
4 W						
	20	4.405161e+03	3.165174e+03	2.452458e+03		
	50	8.091916e+03	7.294368e+03	5.210631e+03		
	300	6.096376e+04	4.557423e+04	3.201805e+04		

Taulukko B2. PNS-suoran sovituksien parametrit taulukossa B1 esitettyjen tulosten Ti-piikkien pinta-alojen riippuvuudesta mitatun kalvon paksuuteen eri röntgenlähteen parametreilla.

		Röntgenlähteen jännite ja virta (kV- μ A)				
2 W		30-66.66	25-80	20-100	15-133.33	10-200
	A	85.8279	59.965	44.6252	36.2202	22.0923
	A virhe	1.607 (1.873%)	4.035 (6.729%)	1.782 (3.992%)	0.02372 (0.06548%)	0.5726 (2.592%)
	B	-347.765	718.106	510.32	122.727	-72.1571
	B virhe	282.8 (81.32%)	710.1 (98.88%)	313.5 (61.44%)	4.173 (3.4%)	100.8 (139.6)
3 W		30-100	25-120	20-150	15-200	
	A	114.029	95.3905	73.7088	52.5617	
	A virhe	5.346 (4.688%)	1.477 (1.549%)	0.8217 (1.115%)	0.4974 (0.9464%)	
	B	1139.34	-69.0392	237.95	131.829	
	B virhe	940.8 (82.57%)	259.9 (376.5%)	144.6 (60.77%)	87.54 (66.4%)	
4 W		30-130	25-160	20-200		
	A	205.677	152.104	106.277		
	A virhe	8.116 (3.946%)	1.418 (0.9323%)	1.401 (1.319%)		
	B	-879.86	-81.5952	125.736		
	B virhe	1428 (162.3%)	249.5 (305.8%)	246.5 (196%)		

C Amptek PX5 digitaalisen pulssiprosessorin konfiguraatio

[DP5 Configuration File]

```

RESC=YES;
CLCK=80;
TPEA=2.400;
GAIF=1.0707;
GAIN=10.000;
RESL=204;
TFLA=0.200;
TPFA=50;
PURE=ON;
SCTC=;
RTDE=OFF;
MCAS=NORM;
MCAC=4096;
SOFF=OFF;
AINP=POS;
INOF=DEF;
GAIA=11;
CUSP=0;
PDMD=NORM;
THSL=0.878;
TLLD=OFF;
THFA=6.00;
DACO=SHAPED;
DACF=50;
RTDS=0;
RTDT=0.00;
BLRM=1;
BLRD=3;
BLRU=0;
GATE=OFF;
AUO1=SCA8;
PRET=180.0;
PRER=OFF;
PREL=;
PREC=OFF;
PRCL=1;
PRCH=8191;
HVSE=-110;
TECS=220;
PAPZ=OFF;
PAPS=8.5;
SCOE=FALLING;
SCOT=12;
SCOG=1;
MCSL=1;
MCSH=8191;
MCST=0.00;
AUO2=ICR;
TPMO=OFF;
GPED=RISING;
GPIN=AUX1;

```

```

GPME=ON;
GPGA=ON;
GPMC=ON;
MCAE=ON;
VOLU=OFF;
CON1=DAC;
CON2=AUXOUT2;
BOOT=ON;
[DP5 Configuration Values]
TPEA=2.400;
GAIF=1.0707;
GAIN=10.000;
RESL=204;
TFLA=0.200;
PURE=;
SCTC=;
SOFF=;
INOF=;
CUSP=0;
THSL=0.878;
TLLD=;
THFA=6.00;
DACO=;
DACF=50;
RTDS=0;
RTDT=0.00;
BLRD=3;
BLRU=0;
AUO1=;
PRET=180.0;
PRER=;
PREL=;
PREC=;
PRCL=1;
PRCH=8191;
HVSE=-110;
TECS=220;
PAPZ=;
MCSL=1;
MCSH=8191;
MCST=0.00;
AUO2=;
GPIN=;

```