

Deponering og karakterisering av polykrystallinsk SnO for solcelle applikasjoner

Nirun Vigneswaran



Masteroppgave i
Materialvitenskap for Energi- og Nanoteknologi
60 studiepoeng

Kjemisk institutt

Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

Universitetet i Oslo
Vår 2022

© 2022 Nirun Vigneswaran

Deponering og karakterisering av polykrySTALLINSK SnO for solcelle applikasjoner

<http://www.duo.uio.no/>

Trykk: Reprosentralen, Universitetet i Oslo

Abstrakt

Tinnmonoksid (SnO) er en p-type halvleder som har tiltrukket seg mye forskningsmessig oppmerksomhet det er relevant for anvendelser i en rekke elektroniske komponenter. SnO har et relativt stort båndgap og høy hullmobilitet som gjør den til en god kandidat innenfor applikasjoner som solceller, transistorer og sensorer. I dette prosjektet ble det utviklet en prosess for å danne polykrystallinsk SnO tynnfilm grodd på silisium, kvarts og c-safir substratene ved RF sputteringdeponering med Sn- og SnO₂ «target». Det ble utført fem serier med sputteringsprosesser for optimalisering av veksten til polykrystallinske SnO-tynnfilm. Deponering ved variert Sn- og SnO₂-effekt med ulike temperaturer resulterte ikke til SnO-faser, men det viste seg at varmebehandlinger etter deponering var nødvendig for dannelsen av et polykrystallinsk SnO-tynnfilm. Filmen hadde riktignok inklusjoner av SnO₂- og Sn-faser. Det var derfor nødvendig med optimalisering av krystalliniteten til SnO-fasen, samt reduksjon av SnO₂- og Sn-fasen. Krystalliniteten til SnO-fasen ble optimalisert, men reduksjon av SnO₂- og Sn-fasen var lav. Den optimale polykrystallinske SnO-tynnfilm var varmebehandlet ved 225°C og resulterte til et pålitelig optisk båndgap på 2.52 eV. EDX-målingen avslørte støkiometrien til denne prøven som viste seg å være på [Sn:O] = [46:54] og var tilnærmet lik den reelle støkiometrien til SnO-fasen. Denne prøven hadde en resistivitet på om lag 0.11 Ωcm og en overflateruhet på 2.35 nm.

Forord

Jeg vil først takke min med-veileder, Dr. Vegard S. Olsen for all den tiden han har tatt seg til råde for å hjelpe meg gjennom dette prosjektet med retting, veiledning og råd. Han har alltid hatt dørene åpne for meg, både innenfor og utenfor normert arbeidstid. Jeg vil også takke min veileder, Prof. Lasse Vines for å ha gitt meg muligheten til å jobbe med dette prosjektet. Jeg ble først introdusert til halvlederfysikk av Prof. Lasse Vines i FYS2210, noe som vakte min interesse for faget og fikk meg til å ønske å lære mer om halvlederfysikk og solceller. Jeg vil understreke at jeg setter enorm pris på all forståelsen og støtten Prof. Lasse Vines og Dr. Vegard S. Olsen har gitt meg gjennom disse årene. Jeg vil også takke både Dr. Kristin Bergum og Dr. Vegard S. Olsen for opplæring av Semicore og Moorfield, Kjetil Karlsen for opplæring av EDX, Oddvar Dyrлие for opplæring av AFM, Viktor for opplæring av profilometer og til slutt Halvor Dolva og Vegard Rønning for opplæring av laserkutteren. I denne sammenhengen vil jeg også takke Dr. Vishnukanthan Venkatachalapati for alle tipsene og forklaringene på teorien bak de eksperimentelle utstyrene.

Jeg vil takke mine medstudenter og stipendiater på LENS for å ha gjort de siste årene morsomme og lærerikt. Til slutt vil jeg takke min familie og venner for all den støtten og oppmuntringen de har gitt meg gjennom alle studieårene.

Innholdsfortegnelse

1	Introduksjon	1
2	Teori	3
2.1	Krystallinske materialer	3
2.2	Halvledere	6
2.2.1	Energi Bånd	6
2.2.2	Ladningsbærere i halvledere	10
2.2.3	Konsentrasjon av ladningsbærere	12
2.2.4	Kompensasjon og ladningsnøytralitet	15
2.2.5	pn-overgnag	16
2.3	Solcelle	19
2.3.1	Tandem Solcelle	21
2.4	Transparente oksidhalvledere (TOH) og SnO	23
3	Eksperimentelle metode	25
3.1	Sputtering	25
3.1.1	Magnetron sputtering	25
3.1.2	Plasma	27
3.1.3	Radio Frekvens (RF) sputtering	28
3.1.4	Deponeringsratet	28
3.1.5	Tynnfilm morfologi	29
3.2	Røntgen Diffraksjon (XRD)	32
3.2.1	$\theta/2\theta$ Måling	35
3.3	UV-VIS	38
3.4	Stylus Profilometer	39
3.5	Atomkraftmikroskopi (AFM)	40
3.5.1	Driftsmodus	41
3.6	Hall effekt	41
3.6.1	Van der Pauw Metode	43
3.7	Skanning elektronmikroskop (SEM)	45
3.7.1	Elektron dispersionspektroskopi (EDX)	46

4	Eksperimentelle prosedyrer	48
4.1	Eksperimentelle instrumenter og feilkilder i dette arbeidet.....	48
4.1.1	Magnetron sputtering	48
4.1.2	XRD	48
4.1.3	SEM.....	49
4.1.4	UV-VIS	49
4.1.5	Profilometer.....	49
4.1.6	Halleffektmålinger	49
4.1.7	AFM	50
4.2	Substrater	50
5	Resultater	51
5.1	Optimalisering av SnO-støkiometri.....	51
5.1.1	EDX.....	52
5.1.2	XRD	53
5.1.3	UV-VIS	55
5.1.4	Stylus profilometer	56
5.1.5	Diskusjon.....	58
5.2	Effekt av varmebehandling av romtemperaturdeponerte filmer.....	59
5.2.1	XRD	60
5.2.2	UV-VIS	64
5.2.3	Hall-effekt	67
5.2.4	Diskusjon.....	68
5.3	Effekt av varmebehandlingstid etter vekst	70
5.3.1	XRD	70
5.3.2	UV-VIS	72
5.3.3	Diskusjon.....	73
5.4	Effekt av variert Sn-effekt	74
5.4.1	XRD	74
5.4.2	UV-VIS	76
5.4.3	Stylus profilometer.....	77
5.4.4	Diskusjon.....	78
5.5	Optimalisering av betingelse for vekst av SnO	79
5.5.1	XRD	79

5.5.2	UV-VIS	84
5.5.3	EDX.....	88
5.5.4	AFM	88
5.5.5	Hall-effekt	91
5.5.6	Diskusjon.....	92
6	Konklusjon	96
6.1	Videre arbeid	98
7	Kilder	99
	Appendiks A.....	104
	Appendiks B.....	106
	Appendiks C.....	107
	Appendiks D.....	109

1 Introduksjon

Fossile brensler har blitt brukt i flere århundre og disse råstoffene er fortsatt aktivt brukt. Omtrent 80% av det globale energibehovet er dekket av fossile brensler [1]. Bruken av fossile brensler øker med veksten i befolkningen og etterspørselen av råvarer. Dette fører igjen til at flere fabrikker opprettes og følgelig flere transportkilder på veien. Resultatet av dette er større utslipp av karbondioksid (CO_2) som avfallsstoff som fører til økt drivhuseffekt. Utslipet av CO_2 vil fungere som en drivhusgass og dermed absorbere lys og varme jordas overflate [2]. Den globale temperaturen stiger med økende forurensing av CO_2 og kan føre til sur nedbør, forurenset luft og vann [3]. Økningen av den globale temperaturen har fatale konsekvenser, som blant annet utrydning av dyrearter og plantearter i Arktis på grunn av at isen smelter. Sur nedbør vil påvirke veksten av mat og planter, og være en trussel for jordbruket. Verdens helseorganisasjon har beregnet at effekten av denne temperaturendringen kan medføre til 250 000 dødstilfeller årlig fra 2030 – 2050 [4]. Som konsekvens av dette har flere politikere og investorer bidratt til å øke produksjonen av fornybar energi som solenergi, vannkraft, vindkraft, havenergi, bioenergi og geotermiskenergi.

Den 12. desember 2015 gikk den Europeiske Unionen (EU) og 192 land frem i Paris-avtalen om å redusere klimagassutslipp med minst 55% innen 2030, sammenlignet med klimagassutslipp i 1990 [5]. En av utnevnte fornybarene energiene er solenergi som bruker fotovoltaisk effekt til å produsere elektrisk strøm, og solcelleproduksjonen i de landene som er medlem av EU er sterkt økende. Den totale produksjonen av solenergi har gått fra 1,9 GW til over 133 GW mellom år 2010 – 2019 [6]. Etterspørselen etter ny teknologi som forbedrer effektiviteten for minst mulig pris er stor, og har ført til sterk konkurranse mellom bedrifter. Dermed er utvikling av nyere, bedre og billigere solceller et viktig formål for alle solcellebedrifter.

De fleste solceller i dag består av høykrystallinsk silisium (Si). Mange år med forskning og utvikling har vist at disse cellene har et rimelig forhold mellom pris og effektivitet. Ulempen er relative begrensende forhold mellom lys og elektrisitet, hvor Si solcellepaneler har en effektivitet under 25 % [7]. Dette vil si at de resterende inntreffende strålene blir omdannet til varme og mekanisk stress. Den teoretiske effektiviteten av de kommersielle Si-base solcellene er 30%, hvor den nåværende teknologien nærmer seg den teoretiske grensen [8]. Materialer som kan overkomme den teoretiske effektiviteten av de konvensjonelle Si cellene er

tandemsolceller, altså to solceller som absorberer ulike deler av sollyset.. En tandemcelle kan for eksempel være en semi-transparent celle på toppen av en Si-solcelle, hvor «topcellen» absorberer høyenergiske fotoner, mens fotoner med lavere energi absorberes av Si-cellen. Det finnes rekke kandidater som er n-type ledere, men for p-type ledere er adskillig færre. En god kandidat som er semi-transparent, rimelig, giftfri og som består av grunnstoffer det finnes mye av er tinnmonoksid (SnO). De siste tiårene har SnO tiltrukket betydelig oppmerksomhet på grunn av dets ledningsevne og strukturstabilitet. SnO er en av de lovende materialene for optoelektroniske enheter.

Tinnoksider kan eksisterer i to former, SnO og SnO₂ hvor oksidasjonstallet for Tinn er +2 og +4 [9]. forskjellen mellom de to formene er at SnO er en p-type-halvleder, mens SnO₂ er en n-type-halvleder. Presisjon er veldig viktig for materialprosessering av SnO, siden økning i antall oksygenatomer i SnO tynnfilmene resulterer til en oksidasjon til SnO₂. SnO er en metastabil komposisjon og en temperatur på over 270°C vil omdanne SnO til SnO₂ og Sn i en disproportioneringsreaksjon [10] Konsekvensen av dette er at veksten av SnO tynnfilmene vil være avhengig av prosesseringsmetoden og prosessparameterne.

I denne oppgaven har jeg utviklet en prosess for vekst av SnO ved bruk av sputteringdeponering. Deponeringene ble utført på silisium-, kvarts og c-safir substrater. Deponeringer med forskjellige Sn- og SnO₂-effekt ved variert temperatur ble utført for optimalisering av støkiometrien. En varmebehandlingsprosess ble utført etter vekst for å optimalisere krystalliniteten av SnO-fasen. Tidsvarierte varmebehandlingsserier ble gjennomført for å finne den mest optimale varmebehandlings-tiden og deretter ble det utført en effektserie. Effektserien ble undersøkt for å finne den mest optimale Sn-effekten for dannelsen av SnO. Den optimale Sn-effekten ble valgt ut, og en ny varmebehandlings-serie ble utført for å oppnå epitaksiell vekst. Tynnfilmene ble karakterisert ved hjelp av XRD og UV-VIS, samt Stylus Profilometer på alle seriene. I tillegg til disse undersøkelsene ble det utført EDX og AFM på de utvalgte seriene.

Denne oppgaven er delt i seks kapitler. Kapittel 2 tar for seg de mest fundamentale teoriene om halvlederfysikk og en kort beskrivelse om krystallinske materialer, samt tinnmonoksid (SnO) som en transparent oksidhalvleder. Kapittel 3 tar for seg teorien bak de eksperimentelle metodene. I kapittel 4 introduseres de eksperimentelle utstyrene og mulige feilkilder, samt prøveforberedelsene. Kapittel 5 tar for seg de eksperimentelle resultatene og diskusjon. Konklusjon og videre arbeid for undersøkelsen av SnO er beskrevet i kapittel 6.

2 Teori

Dette kapittelet er basert på lærebøkene til Kittel [11], Nelson [12], Streetman [13] og Tilley [14], og i dette kapittelet skal vi se på noen av de mest grunnleggende teoriene for faststoffysikk. Basiskunnskap om krystallstruktur for forskjellige materialer er viktig, for å forstå de strukturelle og elektroniske egenskapene til materialene i denne oppgaven. Hovedfokuset vil derfor være halvledermaterialer for bruk i solceller. Dette kapittelet skal gi et innblikk på hvordan halvledermaterialer skiller seg fra metaller og isolatorer, og hvordan et egenskapene til et halvledermateriale kan skreddersys for ulike applikasjoner. Videre vil fysikken bak en *pn-ovegang* beskrives, samt en forklaring av prinsippene bak en solcelle. Dette prosjektet omhandler stabilisering av fasen tinnmonoksid (SnO), og utvikling av dette materialet for potensiell bruk i solceller. Derfor avsluttes kapittelet med en introduksjon av SnO, samt dets strukturelle, elektroniske og optiske egenskaper.

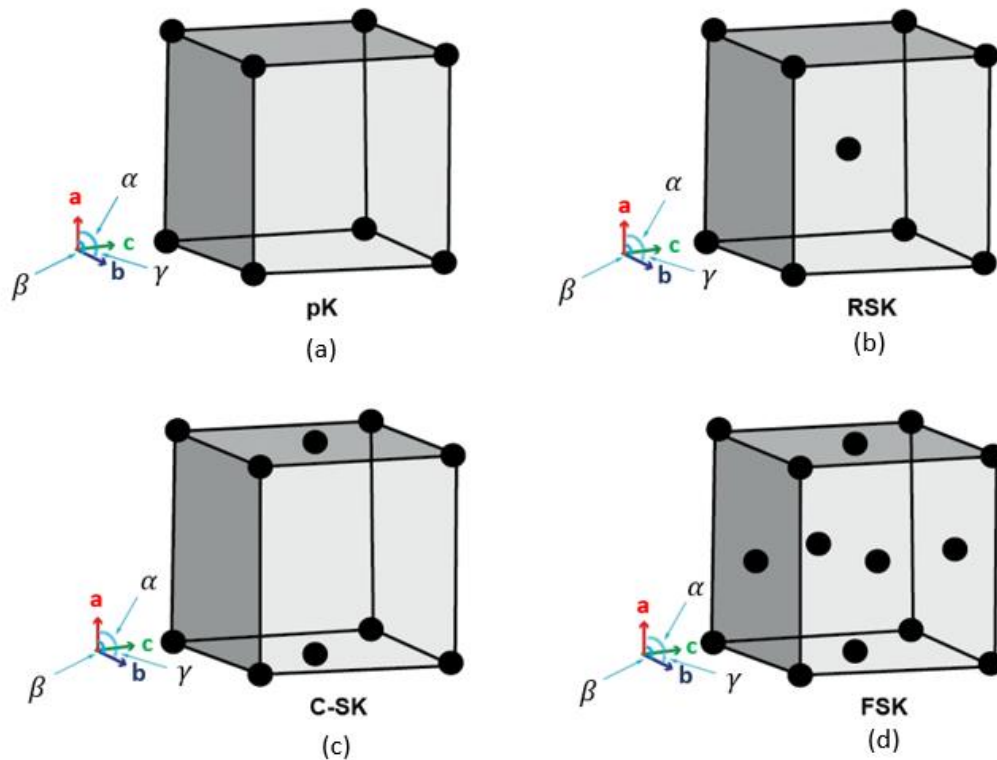
2.1 Krystallinske materialer

Faststoffmaterialer består av atomer som er bunnet til hverandre, hvor bindingene mellom atomene kan være kovalente, ioniske eller metalliske. Atomenes plassering i forhold til hverandre kan oppsummeres i to hovedgrupper, nemlig amorfe- og krystallinske materialer. Et amorft materiale har ingen langstrekkinge orden av atomer, men isteden kortstrekkinge orden som ikke repeteres systematisk. I motsetning til amorfe materialer, er et krystallinsk material bygget opp av atomer som okkuperer veldefinerte posisjoner som repeteres systematisk, noe som gir en periodisitet over lengre avstander. Dersom den samme periodisiteten følges gjennom hele strukturen, kalles materialet for et monokrystallinsk material. Et polykrystallinsk material består, i motsetning til et monokrystallinsk, av mange sammensatte mindre krystaller gjennom materialet.

Krystallinske materialer er bygget opp av atomer ordnet på en periodisk måte, kalt krystallstruktur. En krystallstruktur, består derfor av to elementer; atomer og et gitter som bestemmer atomenes posisjon. Et krystall-gitter er et uendelig mønster av matematiske punkter, hvor gitteret er definert av tre translasjonsvektorer, kalt basisvektor **a**, **b** og **c** vist i figur 2.1. Dersom tilfeldige gitterpunkt er valgt som origo, er posisjonen ethvert annet gitterpunkt definert av [14]:

$$P(uvw) = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}, \quad (2.1)$$

Hvor u , v og w er heltall (positive eller negative). Volumet disse vektorene utspinner kalles enhetscellen til materialet, som er den minste repeterende enheten av gitteret kalt primitiv enhetscelle. Primitiv kubisk (pK) enhetscelle består av ett gitterpunkt i hver kant som deles med 8 naboenhetsceller og det er 8 hjørner i enhetscellen. Antall gitterpunkt per enhetscelle er gitt av summen av gitterpunktbrøkdelen



Figur 2.1: Kubiske enhetsceller som har gittervektorer a , b , og c henhold til vinklene mellom dem α , β og γ . Figur (a) er primitiv (pK) enhetscelle hvor avstanden mellom punktene er det samme. Neste figur (b) er en rom-sentrert enhetscelle, hvor det ligger et punkt i midten av gitteret. Når det er to punkter i midten av to motstående flate i c -retningen (c), har vi en C-sentrert enhetscelle (C-SK). Den siste figuren (d) er en flate-sentrert enhetscelle, hvor det ligger punkter i midten av hvert flate rundt kubiske enhetscellen. Disse punktene er ikke atomer, men matematiske punkter.

Det finnes syv klasser av enhetsceller som kan utledes av lengden mellom a , b og c samt vinklene mellom disse. Enhetscellene kan være kubiske, trigonale, tetragonale, ortorombiske, heksagonale, monokline og triklone. Avhengig av hvor atomene er plassert i enhetscellen, kan en oppnå totalt fire type enhetsceller: primitiv kubisk (pK), rom-sentrert kubisk (RSK), side-

sentrert kubisk (X-SK, X = A, B eller C avhengig av plan) og flate-sentrert kubisk (FSK). I likhet med den primitiv kubiske enhetscelle, består også de øvrige enhetscellene av et atom i hvert hjørne. RSK enhetsceller består i tillegg også av et atom i sentrum av cellen, slik at RSK inneholder to atomer per enhetscelle. En side-sentrert enhetscelle består av to atomer, et i hvert hjørne og en i sentrum av to motstående flater. Den flate-sentrerte kubiske enhetscelle har fire atomer per enhetscelle da den består av et atom i hvert hjørne, og et atom i sentrum av alle flater. Det finnes totalt 14 ulike kombinasjoner av klasser og typer av enhetsceller og dette kalles for Bravaisgitter. Bravaisgitter brukes til å beskrive de krystallografiske systemene, og det finnes 32 krystallklasser. Krystallklassene gjenspeiler symmetrien til krystallet, hvor symmetrien kan være en kombinasjon av rotasjonsakse og speilplan. Krystallklassene representerer punktgrupper som beskriver den indre symmetrien til krystallet. Symmetrien til strukturen kan bli oppnådd ved kombinasjon av symmetrien til punktgruppen og symmetrien til gitteret. Kombinasjonen resulterer til om lag 230 forskjellige mønstre, og disse mønstrene er kalt for *romgrupper*.

Miller indeks brukes til å definere krystallplan i krystallet. Disse indeksene (hkl) representerer sett av parallelle plan og verdien av h, k og l er relatert til brøkdelen av en enhetscellekant. Hvis et krystallplan skjærer enhetscellevektoren ved $0.5\mathbf{a}$, $1\mathbf{b}$ og $1\mathbf{c}$, vil korresponderende *Miller indeksen* være invers av skjæringsvektorene $\left(\frac{1}{1/2}, \frac{1}{1}, \frac{1}{1}\right) \rightarrow (2,1,1)$.

I et fast stoff er atomene bundet sammen av sterke kjemiske bindinger. Disse kjemiske bindingene kan bli kategoriserte i tre grupper, metalliske-, kovalente- og ioniske- bindinger. Halvledere kan være oppbygd av ioniske bindinger, kovalente bindinger eller en kombinasjon av disse. Ionisk binding oppstår når to ioner med motsatt ladning bindes sammen. Dette er oppfylt kun dersom det finnes minimum et donatoratom og et akseptoratom. En avgjørende faktor for avstanden mellom ionene, er de fungerende elektrostatiske kreftene mellom ionene. I motsetningen til ionebinding, dannes kovalente bindinger når uparede elektroner samhandler og deler molekulære orbitaler. I denne bindingsgruppen vil elektronene bli fordelt "likt" mellom atomene. Kovalente bindinger kan dannes mellom like atomer eller mellom andre atomer med lav elektronegativitetsforskjell. Elektronegativitet beskriver evnen til et atom har til å trekke seg et elektron.

2.2 Halvledere

Halvledere er materialer som har elektriske egenskaper som kan bli brukt som grunnlag for datamaskiner og andre elektroniske enheter. Materialet leder elektrisitet under visse forhold og dermed anses som et material som ligger mellom isolator og metall. Vi kan dele halvledermaterialer i to hovedgrupper; *elementære halvledere* og *sammensatte halvledere*. Halvledere som består av et enkelt element som for eksempel silisium er en elementær halvleder, mens halvledere som består av flere grunnstoffer som f.eks. Galliumarsenid (GaAs), Galliumfosfid (GaP), Kobber indium gallium selenid (CIGS) og SnO er sammensatte halvledere. Ledningsevnene til disse halvledermaterialene kan påvirkes av temperatur, optisk eksitasjon, eller introduksjon av urenheter. Det at halvledernes egenskaper kan påvirkes så "enkelt" og kontrollert er en av mange grunner til at disse materialene er så interessante i mange sammenhenger. Bruksområdet for halvledermaterialer er veldig stort, som for eksempel i solceller, dioder, elektriske enheter og transistorer.

2.2.1 Energi Bånd

I følge kvantefysikken kan elektroner i et atom bare okkuperer diskrete energinivåer som følge av Paulis eksklusjonsprinsipp. I et faststoff, bestående av et høyt antall atomer ($\sim 10^{23} \text{ cm}^{-3}$), vil disse diskrete energinivåene ligge så tett på hverandre at de kan sees på som kontinuerlige energibånd med tillatte energinivåer. Det periodiske potensialet som dannes av krystallstrukturen gjør at elektronene kan sees på som nesten fire elektroner, og elektronenes interaksjoner kan da beskrives med den tidsuavhengige Schrödinger-ligningen:

$$H\Psi(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\Psi(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

Hvor H er Hamiltonoperatoren som beskriver både den kinetiske og potensielle energien, $\Psi(\mathbf{r})$ er bølgefunksjonen til elektronet, m er elektronmassen, ε er energieigenverdien til elektronet, og $U(\mathbf{r})$ er det periodiske potensialet gitt som:

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}). \quad (2.3)$$

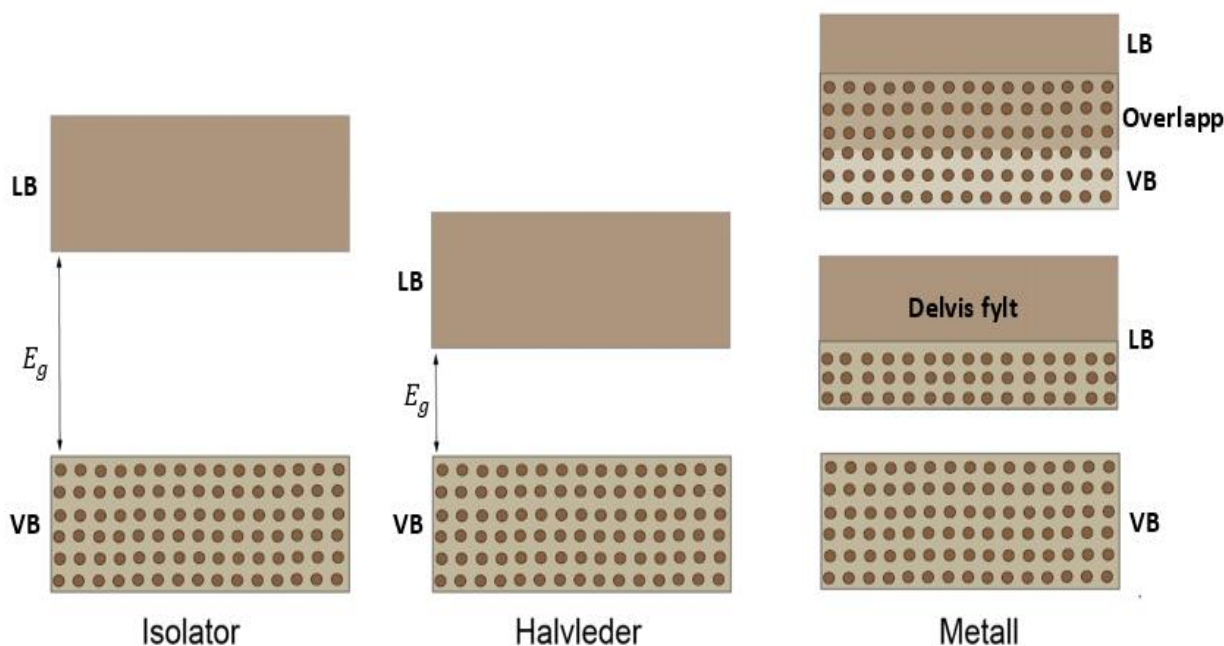
Det betyr at egenfunksjonen i ligning 2.2 har formen:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (2.4)$$

hvor \mathbf{k} er bølgevektoren, og $u_{\mathbf{k}}$ har samme periodisitet som gitteret:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}). \quad (2.5)$$

Energieigenverdien i ligning 2.2 er derfor avhengig av \mathbf{k} . Man kan så indeksere hvilket energibånd elektronet okkuperer (ϵ_n , $n = 1, 2, 3, \dots$). Dersom man plotter ϵ_n som funksjonen av \mathbf{k} vil man derfor få et plot med de tillatte og forbudte energitilstandene til et elektron. Energibåndene hvor elektronet har tillatte tilstander vil være separert av forbudte tilstander, kalt båndgap (E_g). Det øverste energibåndet i et halvledermateriale fylt eller delvis fylt med elektroner kalles for valensbåndet (VB), mens det laveste tomme energibåndet kalles for ledningsbåndet (LB). Både VB, LB og E_g som skiller dem har viktige egenskaper innen materialvitenskap, og spesielt halvlederteknologi.

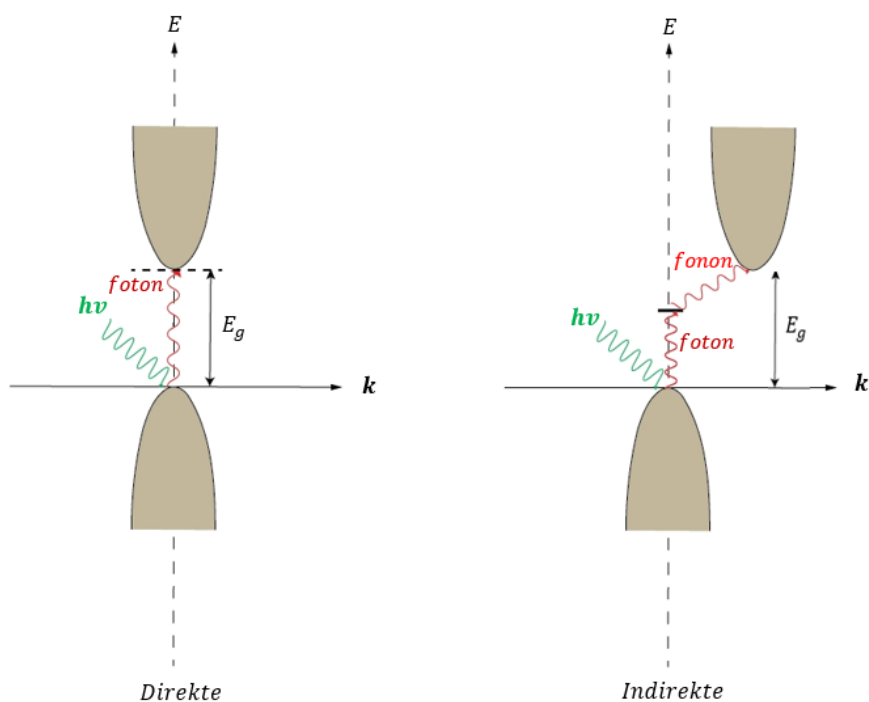


Figur 2.2: Energibånddiagram av en isolator (a), halvledermateriale (b) og metall (c). Isolator og halvledermateriale har tilnærmet samme energibånddiagram, hvor forskjellen er størrelsen på båndgapet (E_g). Energibånddiagram for metaller kan bestå av delvis fylte LB eller en overlapp mellom VB og LB, dermed kan metaller være elektriske ledende i 0K. Figuren er modifisert fra Streetman [13].

Fastestoffer som isolator, halvledere og metaller vil bestå av karakteristiske energibånd som avgjør dets elektriske ledningsevne. Figur 2.2 viser energidiagram i 0K, med VB, LB og E_g for en (a) isolator, (b) halvleder og (c) et metall. Energibåndstrukturen for en isolator og et halvledermateriale er likt, men skiller seg med størrelsen på båndgapet. Isolatorer består av et relativt stort båndgap i motsetning til halvledermaterialer som har et lite båndgap. Metaller har overlappende bånd eller delvis fulle bånd og dermed ingen forbudt energigap, $E_g = 0$.

For å oppnå elektrisk ledningsevne i en intrinsisk halvleder, en halvleder hvor man kan se bort fra effekter fra defekter og urenheter i materialet (se neste kapittel), må elektroner eksitere fra VB til LB. Denne prosessen kan skje hvis elektroner i VB har en energi som er større eller lik båndgapsenergien. Ledningsevnene til en isolator er hovedsakelig avgjort av båndgapet. Det store båndgapet i en Isolator resulterer til lav sannsynlighet for elektroneksitasjon fra VB til LB. Isolatorer har dermed dårlig ledningsevne. Halvledermaterialer ved 0K vil fungere som isolatorer, siden elektronene i VB ikke har nok energi til å eksitere til LB. Eksitasjon av elektroner i et halvledermateriale kan utføres ved å påføre temperatur eller ved bestråling av lys. På grunn av den korte båndgapsenergien til halvledermaterialet, vil sannsynligheten for elektroneksitasjon fra VB til LB være større for halvledere enn for isolatorer. Metaller som består av overlapp mellom VB og LB eller delvis fult bånd, har derimot god ledningsevne. Metaller har ingen båndgap og i det absolutte nullpunktet vil fortsatt kunne lede strøm.

I et halvledermateriale vil et eksitert elektron fra VB til LB etterlate seg hull i valensbåndet. Et slikt hull sees på som en partikkel med motsatt ladning i forhold til elektronet. Hullparene kan videre bevege seg i materialet og utgjøre elektriskstrøm ved bruk av et eksternt elektrisk felt. Ladningen til elektronet i LB og hull i VB avgjør bevegelsesretningen til disse ladningsbærerne i et elektrisk felt.



Figur 2.3: Når fotoner med energi $h\nu > E_g$ treffer halvledermateriale med direkte båndgap kan elektroner eksitere fra VB til LB. Men, i et halvledermateriale med indirekte båndgap kreves både fotonenergi og fononenergi for å eksitere elektroner fra VB til LB.

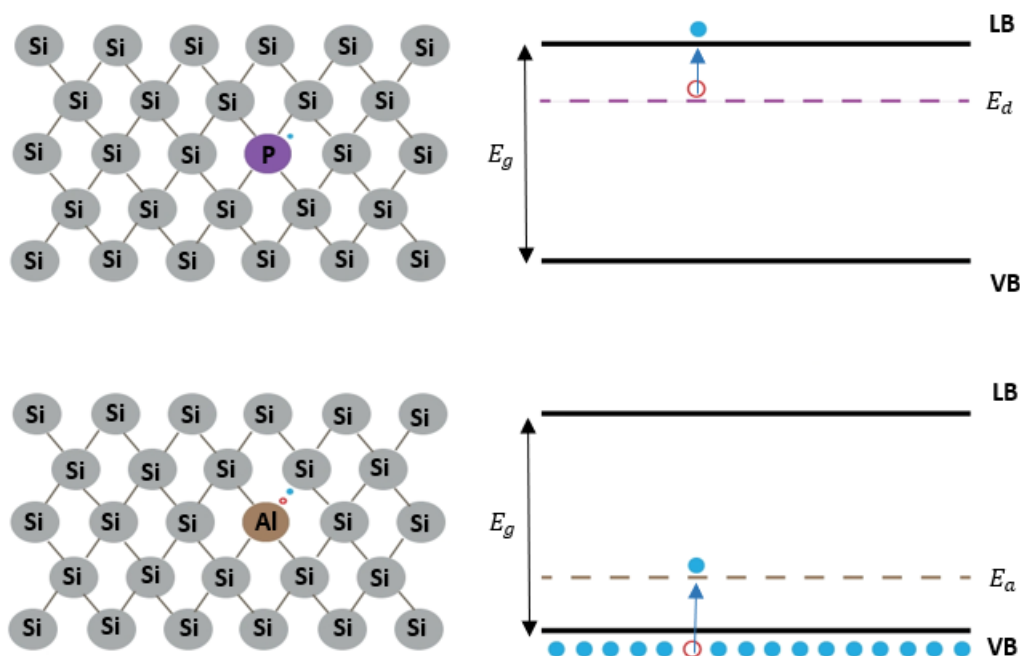
Hvor effektivt ladningsbærere som elektroner og hull eksiteres avhenger av båndgapets karakter. Halvledere kan ha enten direkte båndgap eller indirekte båndgap som vist i figur 2.3. Halvledere som har både valensbåndets maksimum (VBM) og ledningsbåndets minimum (LBM) ved samme bølgevektor \mathbf{k} , også kalt moment, har et direkte båndgap. Eksitasjon av elektroner i et halvledermateriale med direkte båndgap kan forekomme uten endring i bevegelsesmengde. I motsetningen til direkte båndgap, vil materialer med indirekte båndgap ha valensbåndets maksimum og ledningsbåndets minimum ved ulik \mathbf{k} . Eksitasjon av et elektron i et indirekte båndgap, må bevegelsesmengden til elektronet endres. En slik eksitasjon krever både et foton og et fonon (for indirekte båndgap) i motsetningen til et direkte båndgap som kun krever et foton. Fononer er gittervibrasjoner som dannes når et halvledermateriale er utsatt for varme. Økt temperatur vil resultere til større gittervibrasjoner (fononer) og dermed øke sannsynligheten til eksitasjon av elektroner fra VB til LB i et direkte båndgap.

2.2.2 Ladningsbærere i halvledere

Et perfekt halvledermateriale uten urenheter eller defekter kalles en intrinsisk halvleder. I slike materialer vil valensbåndet være fullt med elektroner og ledningsbåndet være tomt ved 0 K. Dannelsen av et elektron i LB og et hull i VB, kalles for elektron-hull-par (EHP). Siden hver eksitasjon av et elektron også danner et hull, vil antall elektroner i LB være lik antallet hull i VB:

$$n = p = n_i \quad (2.6)$$

n_i er antall intrinsiske ladningsbærere, n er antall elektroner og p er antall hull.



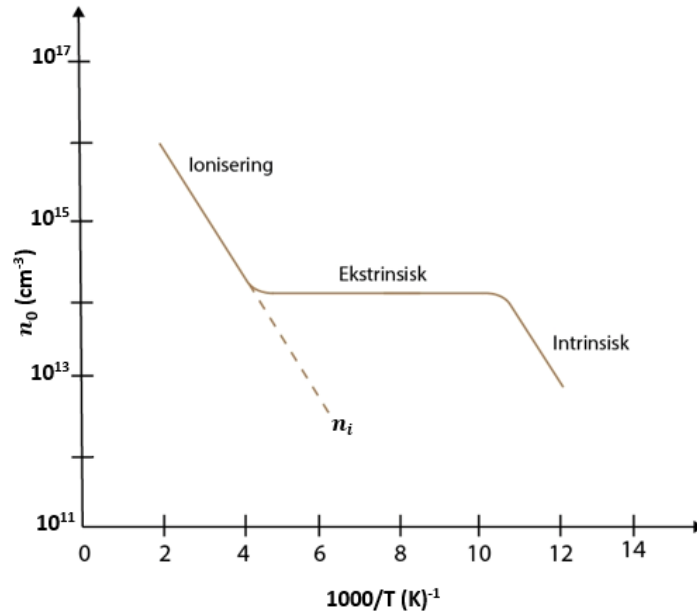
Figur 2.4: Doping av fosfor (P) atom i et Si gitter, resulterer til et overskudd av et elektron i halvlederen og kalles for donordoping (a, b). Donordopanter danner donornivå (E_d) nær LB, hvor elektronet lett kan eksiterer til LB. Doping av Aluminiumsatom (Al) i et Si gitter gir et underskudd av et elektroner og dermed akseptordopet. Dette resulterer til akseptornivå (E_a) nær VB, hvor elektronet kan eksiterer til fra VB til E_a og etterlate seg et hull i VB. Figuren er modifisert fra Tilly [14].

Tilfellet med et materiale uten noen form for defekter er et hypotetisk tilfelle. Det er umulig å lage en "ren" halvlederkrySTALL uten noen urenheter eller defekter. En av de mest effektive måtene å manipulere de elektriske egenskapene til et halvledermateriale på er å introdusere urenheter eller defekter, noe som kalles en ekstrinsisk halvleder. Prosessen hvor en bevisst introduserer slike urenheter, altså atomer som ellers ikke hører hjemme i materialet, kalles *doping*. Dopanten kan enten være en donor eller akseptor, hvor donorer er grunnstoffer med

høyere antall valenselektroner og akseptorer har et lavere valenselektroner enn materialer som blir dopet. Figur 2.4 viser to silisiumgittere (Si-gitter) som er erstattet av et fosfor atom (P) og et aluminium atom (Al). I et rent Si-krystall vil alle fire valenselektronene i Si-atomet være bundet til fire andre Si-atomer. Når et P-atom erstattes med et Si-atom, vil fire av fem valenselektronene til P-atomet binde seg til fire andre Si-atomer. Dette medfører til at materialet har et overskudd av et elektron i LB. I et slikt tilfelle fungerer P som en donor og materialet er en n-type. På tilsvarende måte kan et Al-atom erstattes med et Si-atom. Al-atomet har tre valenselektroner, og vil dermed akseptere et elektron og danne et hull. Al vil fungere som en akseptor og et akseptordopet material er en p-type.

I et n-type og p-type materiale introduseres det et energinivå nær LB-minimum (donornivå, E_d) og nær VB-maksimum (akseptornivå, E_a). Energinivåene vil være fylt av elektroner (E_d) eller hull (E_a) i 0K. Det kreves dermed lite energi for å eksitere et elektron fra donornivå til LB og fra VB til akseptornivå. For en dopet halvledere vil den ene ladningsbærerkonsentrasjonen være større enn den andre, og ligning 2.6 vil dermed ikke gjelde. I en n-type-halvleder vil det være overskudd av elektroner i LB. Elektroner er derfor majoritetsladningsbærere og hull er minoritetsladningsbærere. På tilsvarende måte som n-type halvledere, vil p-type-halvledere ha hull som majoritetsladningsbærere og elektroner som minoritetsladningsbærere.

Det er ønskelig å ha et dopantens energinivå nær LB-minimum (LBM), og VB-maksimum (VBM). Urenheter eller ladende punktdefekter som har energinivå lengre unna LBM og VBM, kan fungere som «fangesenter». Fangesenteret fanger ladningsbærere og er drevet av to mekanismer; re-eksitering og re-kombinering. Når et elektron er fanget opp av et fangesenter kan det enten re-eksitere til LB eller re-kombineres med et hull i VB. Slike fangesentere er uønsket, da dette kan redusere ladningsbærerkonsentrasjonen og dermed ledningsevnen til materialet.



Figur 2.5: Ladbingsbærerkonsentrasjon til et donordopet silisium som er avhengig av invers temperatur. Dette gjelder også for akseptordopet silisium halvledere. Figuren er modifisert fra Streetman [13].

Som nevnt tidligere, ledningsevnen til halvledermaterialer er påvirkelig av temperatur. Figur 2.5 representerer elektronkonsentrasjonen til LB (n-type) som funksjonen av temperatur, markert med den dominerende mekanismen. Økningen i temperatur resulterer i at flere og flere elektroner eksisteres fra donornivå til LB, det vil si ionisering av donoratomer. Videre økning av temperatur resulterer til tomme donorenergitilstander blir kompensert av elektroner fra VB og da er vi i den ekstrinsiske regionen. Til slutt, ved høy nok temperatur, vil elektroner eksiteres fra VB til LB, og da er vi i den intrinsiske regionen. Denne prosessen gjelder også for p-type halvledere, hvor elektroner eksiteres fra VB til akseptornivå og etterlater hull i VB-et.

2.2.3 Konsentrasjon av ladbingsbærere

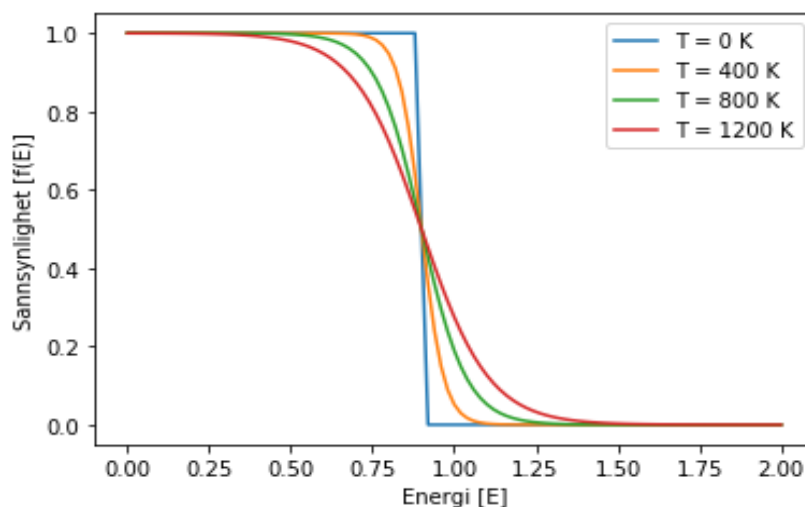
Ladbingsbærerkonsentrasjonen i et krystall er gitt ved to viktige funksjoner, Fermi-Dirac fordelingsfunksjon og tilstandstettheten. Fermi-Dirac fordelingen beskriver sannsynligheten for okkupert energitilstand av elektroner ved en bestemt temperatur, T:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_f)/k_bT} + 1} \quad (2.7)$$

Hvor k er Boltzmannkonstanten, $F(E)$ er fordelingsfunksjonen, E_f er fermi-energien som beskriver samling av energitilstander ved absolutt nullpunkt. På tilsvarende måte vil sannsynligheten for hullokkupasjon for samme tilstand være gitt ved:

$$1 - f(E) = 1 - \frac{1}{e^{(E-E_f)/k_bT} + 1} \quad (2.8)$$

Hvor ligning 2.8 tilsvarende sannsynligheten for at en tilstand *ikke* er okkupert av elektroner. Hvis $E = E_f$, vil fordelingsfunksjonen være $\frac{1}{2}$. Dermed blir sannsynligheten for at et elektron okkuperer en energitilstand ved Fermi-nivået $\frac{1}{2}$, uavhengig av temperaturen. For en intrinsisk halvleder vil Fermi nivået være omtrent i midten av båndgapet, siden effektive massen til ladningsbærerne avhenger av posisjonen i VB og LB. Energibåndene kan inneholde forskjellige krumninger og den effektive massen til elektronet og hull kan dermed være forskjellig. Dette vil resultere til et lite avvik i Fermi-nivået fra midten av båndgapet. Dette er likevel ikke tilfellet for en ekstrinsisk halvleder. Hvis materialet er p-type, vil Fermi-nivået være nærmere VB. Dersom materialet er n-type vil Fermi-nivået være nærmere LB.



Figur 2.6: Plottet representerer Fermi-Dirac fordelingsfunksjonen i forskjellige temperaturer. Temperaturøkning resulterer til økt sannsynlighet for okkupasjon av ladningsbærere. Når temperaturen er 0K er fordelingsfunksjonen en steg-funksjon.

Fordelingsfunksjonen i figur 2.6 viser hvordan funksjonen varierer med forskjellige temperaturer. Når $T = 0$ K resulterer det til en steg-funksjon, og dette tilsier at hver enkelt energitilstand opp til E_f er fullt med elektroner, mens alle energitilstander over E_f er tomme. Denne steg-funksjonen endres ved temperaturøkning og resulterer i høyere sannsynlighet for tilstander over Fermi-nivået er okkupert av elektroner. Fordelingsfunksjonen er også

symmetrisk, siden sannsynligheten til å finne elektroner i LB og hull i VB er samme. Dermed er det normalt å bruke fermi-nivået som et referansepunkt under beregning av elektron-hull konsentrasjonen. Fermi-Dirac fordelingen for ladningsbærere kan forenkles ved å bruke Boltzmann-approximasjonene, $(E-E_f) \gg k_B T$, som gir:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_f)/k_B T} + 1} \approx e^{(E_f-E)/k_B T} \quad (2.9)$$

$$1 - f(E) = 1 - \frac{1}{e^{(E-E_f)/k_B T} + 1} \approx e^{(E-E_f)/k_B T} \quad (2.10)$$

Tilstandstettheten i en halvleder beskriver antall kvantetilstander som er tilgjengelige i et gitt energi-intervall. Kvantetilstandene kan bli okkupert av elektroner og følger Paulieksklusjonsprinsippet. Paulieksklusjonsprinsippet fastslår at to eller flere identiske elektroner ikke kan okkupere samme kvantetilstand. Kvantetilstandene kan likevel okkuperes av to elektroner med motsatt spinn. Kvantetilstandene også kalt energitilstandene, øker med økende energi i LB. Fra ligning 2.9 kan det forstås at elektroner er plassert i LB-minimum, da Fermi-Dirac fordelingen blir mindre med økende energi. På tilsvarende måte, vil sannsynligheten for å finne hull i VB være liten for lave energier og dette resulterer til at hull befinner seg VB-maksimum. Det vil si at alle energitilstander nær LB-maksimum og VB-minimum kan representeres av den effektive tilstandstettheten, gitt ved N_c for elektroner i LB og N_v for hull i VB:

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* k T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.11)$$

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* k T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.12)$$

hvor m_p^* er den effektive massen til elektronet, m_n^* er hull, k er Planck-konstanten og T er temperatur. Transport av ladningsbærere foregår nær LB-minimum og VB-maksimum, der den effektive massen anses å være konstant. Dette resulterer til at den effektive tilstandstettheten bare er avhengig av temperatur. Den totale konsentrasjonen av ladningsbærere kan beregnes ved å integrere Fermi-Dirac-funksjonen og tilstandstettheten:

$$n_0 = \int_{E_c}^{\infty} f(E) N(E) dE \quad p_0 = \int_{-\infty}^{E_v} (1 - f(E)) N(E) dE \quad (2.13)$$

Hvor n_0 og p_0 er elektronkonsentrasjonen i LB og hull konsentrasjonen i VB, $N(E)$ er tilstandstettheten og $f(E)$ er Fermi-Dirac-fordelingsfunksjonen. Antall elektroner og hull i VB og LB kan bli kalkulert ved å løse uttrykket over:

$$n_0 = N_c e^{(E_f - E_c)/kBT} = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{(E_f - E_c)/kBT} \quad (2.14)$$

$$p_0 = N_v e^{(E_v - E_f)/kBT} = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{(E_v - E_f)/kBT} \quad (2.15)$$

Utrykket for ladningsbærerkonsentrasjonen for elektroner- og hull gjelder for intrinsiske og ekstrinsiske halvledere når materialet er i termisk likevekt. Produktet av n_0 og p_0 resulterer i et uttrykk, n_i som er temperatur- og båndgapsavhengig. Denne konstanten er også uavhengig av Fermi-energien og uttrykket gjelder både for intrinsiske og ekstrinsiske halvledermaterialer. Konstanten (n_i) kalles for *intrinsiske ladningsbærerkonsentrasjon* og er gitt ved:

$$n_i^2 = n_0 p_0 = N_c N_v e^{-E_g/kBT} \quad (2.16)$$

$$n_i = \sqrt{n_0 p_0} = \sqrt{N_c N_v e^{-E_g/kBT}} \quad (2.17)$$

2.2.4 Kompensasjon og ladningsnøytralitet

Dopende materialer (ekstrinsiske halvledere) kan bestå av donorer (N_d), akseptorer (N_a) eller begge, hvor den ene ladningsbæreren er dominerende over den andre. I en N-type-halvleder vil antall donorer (N_d) tilnærmes til å være lik konsentrasjonen til n_0 , siden $N_d \gg N_a$. Dermed vil elektronkonsentrasjonene til materialet være:

$$n_0 \approx N_d \quad (2.18)$$

$$p_0 = \frac{n_i^2}{n_0} \quad (2.19)$$

I dette tilfellet vil antall donorer være større enn intrinsiske ladningsbærerkonsentrasjonen. Det samme vil gjelde for hullkonsentrasjonen i en p-type-halvleder dersom $N_a \gg N_d$:

$$p_0 \approx N_a \quad (2.20)$$

$$n_0 = \frac{n_i^2}{p_0} \quad (2.21)$$

Denne antagelsen er viktig for å kunne regne ut konsentrasjonen av minoritet- og majoritetsladningsbærerkonsentrasjonene. I et ekstrinsisk materiale som består av $N_d \gg N_a$ (n-type), vil elektroner ioniseres fra donor-nivå (E_d) til LB og fra VB til akseptornivå (E_a). Hull i VB vil bli fylt opp av elektroner fra LB og denne prosessen kalles for *kompensasjon*. Dette medfører til reduksjon av elektroner i LB med $N_d - N_a$. Hvis materialet akseptordopes, kan dette føre til at $N_d = N_a$ og den intrinsiske regionen er oppnådd. Uavhengig av dopingsnivå, må halvledere ha balansert romladning:

$$p_0 + N_d^+ = n_0 + N_a^- \quad (2.22)$$

Hvor N_d^+ og N_a^- er ioniserte donor- og akseptorkonsentrasjoner. I et n-type-materiale hvor $n_0 \gg p_0$ kan vi neglisjere p_0 siden konsentrasjonen av elektroner i LB er større enn hull i VB (tilsvarende for hull når $p_0 \gg n_0$). Når det er et overskudd av dopingskonsentrasjonen, vil uttrykket for romladning reduseres til:

$$n_0 = N_d - N_a, \quad (n_0 \gg p_0) \quad (2.23)$$

$$p_0 = N_a - N_d, \quad (p_0 \gg n_0) \quad (2.24)$$

2.2.5 pn-overgnag

Pn-overganger er brukt i mange forskjellige elektriske- og optoelektriske komponenter, hvor overgangen består av to halvledermaterialer, et p-type og et n-type. Når slike halvledermaterialer er satt sammen, vil hull og elektroner diffundere inn i det motsatte materialet. Denne diffusjonsmekanismen driver hull fra p-type til n-type halvleder, og motsatt for elektroner. Diffunderte ladningsbærere legger fra seg ukompenserte akseptorioner (N_a^-) og donorioner (N_d^+) som illustrert i figur 2.7. Positiv romladning på n-siden og negativ romladning på p-siden gir et elektrisk felt over overgangen, som går i motsatt retning av diffusjonsstrømmen og vil redusere diffusjonsstrømmen av ladningsbærerne. Siden elektron- og hull-strømmen gjennom materialene er det samme, er netto strømtettheten lik null (i likevekt). Det er to viktige mekanismer som må tas i betraktning under beregning av strømtettheten: diffusjonsstrøm og

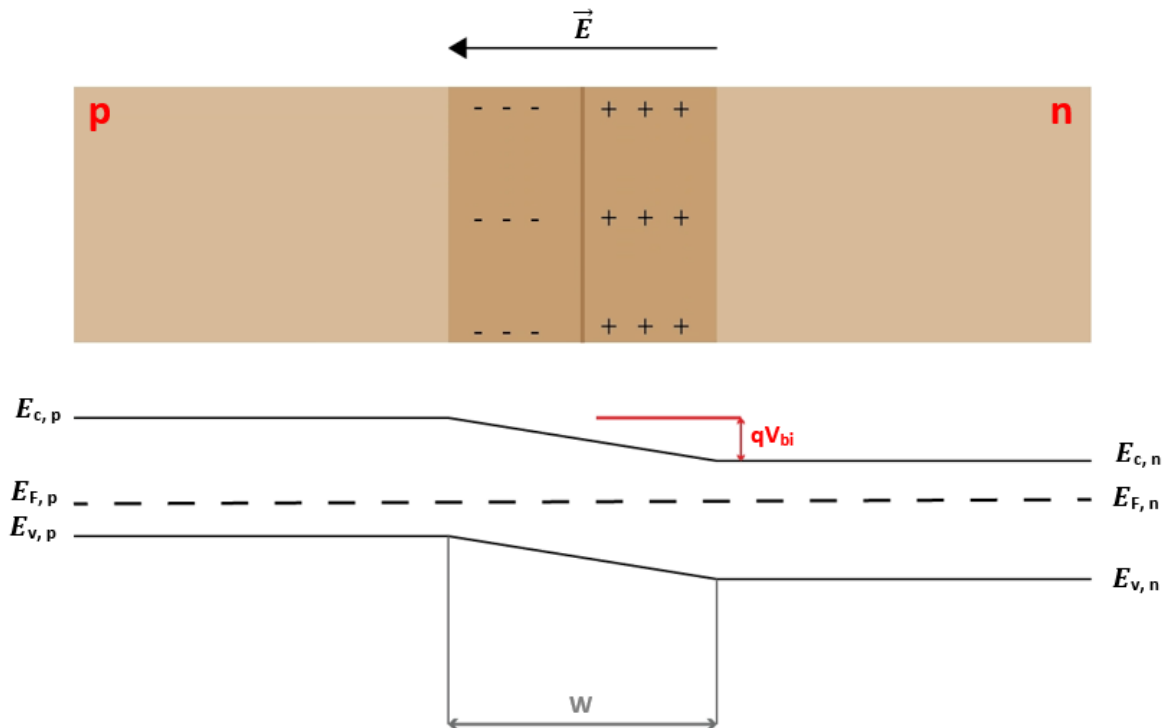
driftsstrøm. Likevekten oppstår når elektroner og hull-strøm er lik diffusjonsstrømmen av elektroner og hull. Disse to mekanismene utgjør strømtettheten for elektroner og hull:

$$J_p = q\mu_p pE - D_p \Delta p \quad (2.25)$$

$$J_n = q\mu_n nE - D_n \Delta n \quad (2.26)$$

J_p og J_n er strømtettheten for hull og elektroner, q er ladningen, μ_p og μ_n er mobiliteten til hull og elektronet, E er det elektriske feltet som dannes i deplesjonssonen, D_p og D_n er diffusjonskoeffisient for hull og elektroner og Δp og Δn er konsentrasjonsgradienten av hull og elektroner. Som nevnt tidligere er den totale netto strømmen lik hverandre ved likevekt:

$$J_p = J_n = 0 \quad (2.27)$$



Figur 2.7: P-n overgang i likevekt og dets bånddiagram. P-n overgang uten eksterne krefter, vil fermi-nivået i p-siden ($E_{F,p}$) og fermi-nivået i n-siden ($E_{F,n}$) være lik E_F . Romladningene i overgangen fører til elektrisk felt (\vec{E}) i W og kontaktspenning mellom overgangen (qV_{bi}). Figuren er modifisert fra Streetman [13].

I en pn-overgang vil det dannes ukompenserte ioner og dette medfører til en endring i båndstrukturen. Elektriske feltet som dannes mellom de ukompenserte ionene resulterer til spenning mellom overgangen, kalt kontaktspenning (V_{bi}). Utspenningen til de ladende ionene i en pn-overgangen kalles for depleksjonssonen, W . Depleksjonssonen kan bli variert med dopingskonsentrasjonen av n- og p-type-materialet og ved påsatt spenning på materialet. Endring i depleksjonssonen endrer det elektriske feltet og dermed kontaktspenningen (V_{bi}) som trengs for å lede strøm gjennom materialet. For at en pn-overgang skal lede strøm kreves det en ekstern kraft som er lik eller større enn den potensialbarrieren, qV_{bi} .

I en P-n overgang uten eksterne krefter, vil fermi-nivået i p-siden ($E_{F,p}$) være lik fermi-nivået i n-siden ($E_{F,n}$) og dermed kan skrives som E_F :

$$E_{F,p} = E_{F,n} = E_F \quad (2.28)$$

Fermi-nivået i en pn-overgang kan bli justert ved å sette spenning over pn-overgangen. Strømkilden kan bli koblet i to mulige konfigurasjoner og avhengig av disse konfigurasjonene kan depleksjonene minke eller øke. Dette vil påvirke formen på bånddiagrammet, hvor fermi-nivåene i p-siden og n-siden ikke er i likevekt:

$$E_{F,p} \neq E_{F,n} \neq E_F \quad (2.29)$$

Hvis spenningen over pn-overgangen har positiv elektrode koblet til p-siden og negative elektrode i n-siden, vil depleksjonssonen minke. Dette vil si at pn-overgangen er forspent, hvor elektroner og hull har nok energi til å overkomme potensialbarrieren og bevege seg gjennom W . Dette er ikke tilfellet dersom polariteten er motsatt, hvor den positive polen er koblet til n-siden og den negative polen til p-siden. Dette vil resultere til større depleksjonssone som medfører til reduksjon av elektron- og hull-strøm gjennom pn-overgangen. Pn-overgangen er reversspent, og dette fører til en metningsstrøm. Den potensielle barrieren for en reversspent og forspent spenning er gitt ved:

$$V_j = V_{bi} - V \text{ (med ekstern spenning)} \quad (2.30)$$

Hvor V_j er potensial økning eller reduksjon avhengig av ekstern spenning, hvor V_{bi} er kontaktspenningen og V er den eksterne spenningen, altså fra påført spenning (forspent/reversspent spenning). Videre er likevektspenningen gitt av ligningen:

$$V_{bi} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{N_a N_d}{n_i^2} \right) \quad (2.31)$$

Hvor konsentrasjonen av akseptorer og donorer er gitt ved N_a og N_d . Likevektspenningen er uavhengig av eksternspenning og er bare avhengig av dopingskonsentrasjonen og temperatur. Når pn-overgangen er i likevekt vil den totale spenningen være $V_j = V_{bi}$. Dette vil si at den totale strømmen som består av driftsstrøm og diffusjonsstrøm er i likevekt:

$$J_{n,Drift} = J_{n,Diffusjon} \quad (2.32)$$

$$J_{p,Drift} = J_{p,Diffusjon} \quad (2.33)$$

Majoritetsstrømmen er gitt av diffusjon, hvor materialer må overkomme qV_{bi} for å diffundere over til andre siden. Driftsstrømmen består av minoritetsladningsbærere som blir avfeiet når de er utsatt for ekstern kraft. Disse minoritetsladningsbærere kan bli skilt ut ved bruk av en ekstern kilde. Den totale strømtettheten er gitt av begge mekanismene:

$$J = J_{drift} - J_{diffusjon} = J_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \quad (2.34)$$

Hvor J_0 er driftsstrømmen i mørket og kalles for metningsstrømmen. Dette uttrykket kan kalles for ‘‘diodeligningen’’, hvor den beskriver at strømmen øker proporsjonalt i den ene retningen, og at i den andre retningen vil det være metningsstrøm, hvor strømmen er konstant selv om spenningen blir større.

2.3 Solcelle

Solceller, også kalt fotovoltaiske-celler, omdanner solenergi til elektrisk energi. En solcelle kan bestå av en eller flere pn-overganger. Alexandre-Edmond Becquerel var den første som observerte fotoelektrisk effekt i 1839 [12]. Det var først i 1883 hvor solceller med effektivitet under 1% ble utviklet. Dette ble gjort av Charles Fritts som brukte Selen på et tynt gull-lag [15]. Den første solcellen av Si ble oppfunnet av den amerikanske ingeniøren Russel Ohl (1941) [16]. Disse solcellene var tynne i forhold til de moderne fotovoltaiske solceller. Rekordeffektiviteten av dagens Si-solceller er under 26% [17].

Moderne solcelleteknologi er basert på dannelsen av elektron-hull par i pn-overgangen. Tidligere delkapittel 2.2.6 så vi hvordan en pn-overgang fungerer i likevekt. Men, når pn-overgangen er utsatt for lys, vil fotoner med energi større enn E_g eksitere elektroner fra VB til

LB. Dette resulterer til EHP (elektron-hull par), hvor elektroner blir feid bort til n-siden og hull til p-siden. Dette vil øke konsentrasjonen av minoritetsladningsbærere som kan diffundere inn i depleksjonsjonen hvor de akselereres over overgangen av det elektriske feltet. Siden konsentrasjonen av minoritetsladningsbærere er mindre enn majoritetsladningsbærere, vil økningen av konsentrasjonen være stor i minoritetsladningsbærere i forhold til majoritetsladningsbærere. Den totale strømtettheten produsert av en bestrålt solcelle kan bli beregnet ved bruk av diodeligningen:

$$J(V) = J_{dark}(V) - J_{sc} = J_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) - J_{sc} \quad (2.35)$$

Hvor $J_{dark}(V)$ er reversstrømtettheten i mørket, J_{sc} er kortslutning som defineres som maksimum strømtetthet og J_0 er "metningsstrømmen" som er konstant. Når kretsen er åpen har vi maksimum spenning i kretsen, og dette kalles for "åpen krets"-spenning (V_{oc}). Dette kan oppnås hvis og bare hvis $J_{sc} = J_{dark}$ som resulterer til ingen strøm gjennom kretsen:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right) \quad (2.36)$$

Åpen kretsspenning er avhengig av lysets intensitet, siden flere ladningsbærere blir produsert som gir større akkumulasjon av ladninger i materialet. Dette medfører til at spenningsforskjellen mellom n-siden og p-siden blir større og dermed gir høyere V_{oc} . Maksimum effekt av solcellen er oppnådd når spenningen (V_{MPP}) og strømmen (J_{MPP}) er i maksimum effektpunkt (MPP):

$$P_{MPP} = J_{MPP} V_{MPP} \quad (2.37)$$

Maksimum effekten av solcellen kan bli brukt til å finne Fill faktoren (FF), som beskriver kvaliteten på solcellen. Dette er målt fra strøm-spenningskurven (IV-kurven), hvor FF representerer forholdet mellom maksimum effekt og den teoretiske effekten:

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}} \quad (2.38)$$

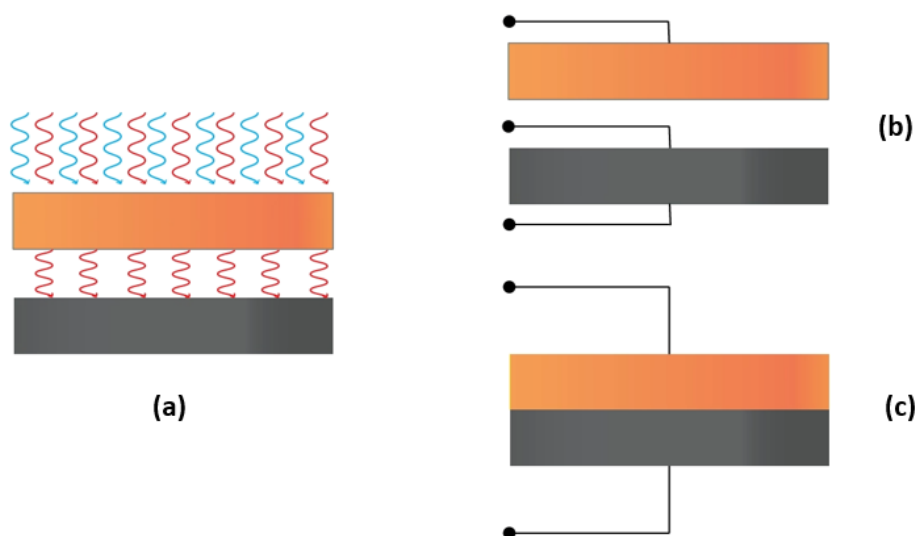
Hvor J_m er maksimum strømtetthet og V_m er maksimum spenning. FF kan bli brukt for å beregne effektiviteten til en solcelle. Effektiviteten er avhengig av effekttettheten til den inntreffende strålen (P_s) og den produserte effekttettheten (P_{MPP}):

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_s} = \frac{J_{MPP}V_{MPP}}{P_s} = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_s} \quad (2.39)$$

Effektiviteten er avhengig av spekteret, temperatur og intensitet av den inntreffende stråle. Normalt er solceller målt i *standard testbetingelse (STB)*, hvor romtemperaturen er 25 grader, luft masse 1,5 AM, lyset treffer vinkelrett på solcellen og bestråling/irradiansen er 1000 W/m². Beregninger av solceller i STC muliggjør enklere sammenligning av optiske og elektroniske egenskaper for forskjellige solceller, selv om STC ikke er en helt nøyaktig betingelse for presis regning av solceller i felt [18].

2.3.1 Tandem Solcelle

Konvensjonell solcelle laget av Si har et aktivt båndgap der båndgapet avgjør hvilken del av solspekteret som blir absorbert. Effektiviteten til dagens konvensjonelle solceller nærmer seg den teoretiske grensen, kalt Shockley Queisser (SQ). SQ grensen er gitt til å være 33.16% [19] for Si med båndgap 1.1 eV. Dette innebærer at bare en brøkdel av sollysspekteret blir omdannet til elektrisk energi. Når energien til den inntreffende stråle er mindre enn båndgapsenergien, vil det ikke dannes elektron-hullpar (EHP). Når energien er større enn båndgapet, vil det dannes EHP tilsvarende båndgapsenergien, og den overskytende energien vil resultere i gittervibrasjoner i materialet. Gittervibrasjonene resulterer til varme og tap av energi. Maksimum effektivitet kan oppnås hvis solcellene bestråles av et monokromatisk lys med et energinivå som er lik som båndgapsenergien.



Figur 2.8: En illustrasjon av tandemcelle (a), hvor lys med høy frekvens (blått) absorberes i den øverste orange topplaget, mens lys med lav frekvens (rødt) absorberes i den nederste laget. Kontakten av tandemcelle kan bli utført i to måter; to-terminal tandemcelle (b) eller fire-terminal tandemcelle (c).

For å overkomme denne SQ grensen, kan det brukes en tandem solcelle. Tandemsolceller kan bestå av flere materialer med forskjellige båndgap, hvor disse materialene er stablet over hverandre. Grunnprinsippet for en tandemcelle er illustrert i figur 2.8 (a), hvor det øverste materialet har større båndgap enn det nederste materialet. Toppcellen vil absorbere fotoner med høyere energi (orange-celle) og fotoner med lavere energi vil kun passere gjennom toppcellen. Lavenergiske fotoner vil derimot treffe den nederste cellen (mørke-grå celle). Nederste cellen vil ha lavt båndgap og dermed absorbere lavenergiske fotoner. Dette medfører til at tandemsolcelle absorberer større området i solspekteret og resulterer til en høyere effektivitet enn ved konvensjonelle solceller.

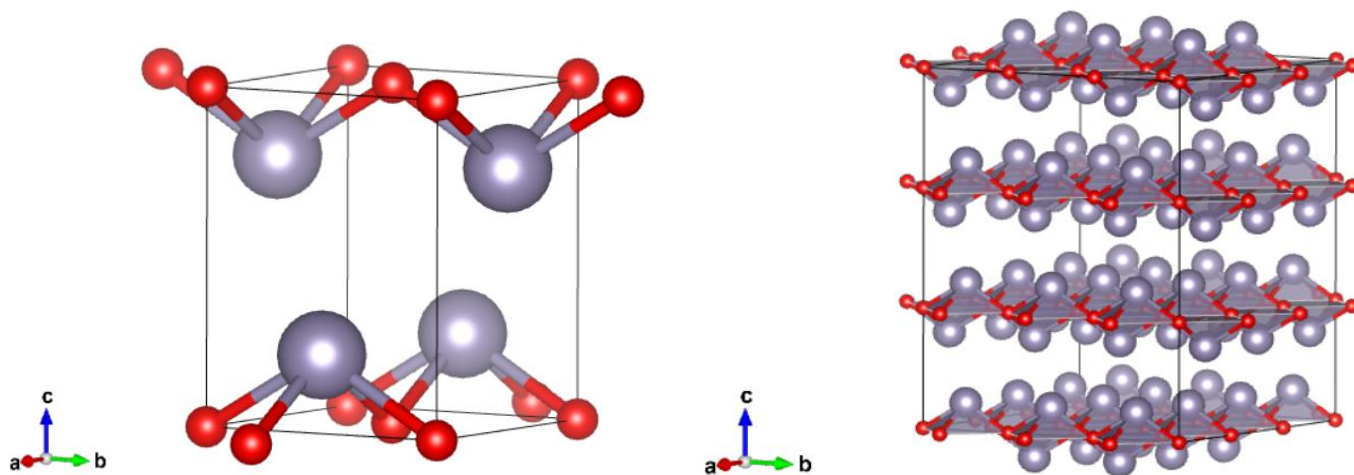
Tandemsolceller kan bli koblet på to forskjellige måter; to-terminal og fire-terminal illustrert i figur 2.8 (b, c). I en to-terminal koblet tandemsolcelle, vil toppcellen og nederste cellen være koblet i serie. Det er enkelt å produsere to-terminal kobling på en tandemcelle, men ulempen er at strømproduksjonen er begrenset av cellen som har lavest energiutbytte. I motsetning til to-terminal kobling, vil høyest mulig effekt oppnås dersom cellene har uavhengige kontakter (fire-terminal). Dette fører til at effekten er uavhengig av cellen med lavest utbytte da de individuelle cellene har egne terminaler.

Konvensjonell Si-celle har et relativt lavt båndgap og dermed kan bli brukt som undercelle i en tandemcelle. Det er ønskelig å ha en gjennomsiktig toppcelle med stort båndgap, høy ladningsbærermobilitet og ladningsbærerkonsentrasjon. Slike toppceller vil absorbere høyenergiske fotoner, hvor lavenergiske fotoner absorberes av konvensjonelle Si cellen. I dette arbeidet vil det bli brukt to terminal kobling på en tandemcelle bestående av transparent SnO ($E_g = 2,5 - 3 \text{ eV}$) og Si som undercelle.

2.4 Transparente oksidhalvledere (TOH) og SnO

Denne seksjonen omhandler transparente oksidhalvledere og de grunnleggende strukturelle og elektroniske egenskapene til Tinnmonoksid (SnO). Seksjonen er basert på artiklene til Saji [20], Pan et al [21], Fortunato [22] og masteroppgaven til Fraboni [23].

Transparente oksidhalvledere (TOH) er metalloksider som kan lede strøm og samtidig har et stort optisk båndgap. Det store båndgapet medfører til at materialet er transparent for synlig lys. Slike TOH kan bli brukt i forskjellige applikasjoner som solcelle, tynnfilm transistorer, berøringspaneler og lys emitterende dioder (LED). TOH kan være enten en n-type eller p-type halvleder, hvor majoriteten av de kjente TOH er n-type halvledere. I motsetning til n-type TOH, finnes det kun et begrenset antall eksisterende p-type TOH. I tillegg er ofte ytelsen av ledningsevnen til en p-type TOH begrenset da hullmobiliteten i VB-maksimum normalt sett er lavere enn elektronmobiliteten i LB (n-type TOH). Dette kommer av at VB-maksimumet i en p-type TOH er bestemt av lokaliserte O 2p-orbital [20], som fører til stor effektivmasse (hull). I en n-type TOH derimot er LB-minimum dominert av romlig spredt metall ns orbital (n er kvantetilstand) og resulterer til lav effektivmasse (elektroner). Mobiliteten til ladningsbærerne er omvendt proporsjonal av den effektive massen, vil ledningsevnen til disse TOH påvirkes.



Figur 2.9: Krystallstrukturen til SnO (a). Lilla kulene representerer Sn-atomer og de røde kulene representerer O-atomer. En 3x3x3 supercelle ble produsert for å illustrere lagdelte strukturen til SnO i c-aksen (b). Hvert enkelt Sn-atom er bundet til fire O-atomer som danner pyramide struktur. Disse figurene er laget i VESTA [24].

Egenskapen til p-type TOH kan forbedres dersom VB-maksimum er dannet av oksygenets 2p orbital og en passende metalorbital. En god kandidat med en passende metalorbital er SnO. SnO er en av de mest attraktive p-type TOH med et stort båndgap, relativt god hullmobilitet og høy optisk transmittans. SnO er en binær halvleder, også kalt IV-VI oksidhalvleder, og er sammensatt av tin og oksygen. Tinnmonoksid danner blymonoksid (PbO) lagdelt struktur i en tetragonal enhetscelle i romtemperatur. Gitterkonstantene for enhetscellen er gitt av $a = b = 3.8029 \text{ \AA}$ og $c = 4.8382 \text{ \AA}$, hvor den tilhørende romgruppen er P4/nmm. Illustrasjonen som er vist i figur 2.9 (a, b), er Sn-atomene bundet til fire oksygenatomer med bindingslengde 2.23 \AA . Strukturen til SnO er lagdelt i (001)-retningen og består av to plan av Sn-atomer som står mot hverandre. Dette resulterer til en pyramidestruktur, hvor Sn er plassert på toppen av pyramiden og rettet mot c-aksen [23].

Tinnmonoksid har både direkte og indirekte båndgapsoverganger, hvor det direkte båndgapet ligger mellom $2.5 - 3.0 \text{ eV}$ og beregningsstudier antyder at et indirekte båndgap ligger mellom $0.3-0.6 \text{ eV}$ [23]. Det vil si at SnO-tynnfilm kan fungere som et lysabsorberende materiale. Den elektroniske egenskapen til SnO kan forstås ved defektanalyse, hvor den gunstige defekten i oksygenrikt miljø er Sn vakanser (V_{Sn}) og O interstitiell (O_i) [20]. Disse defektene vil resultere til bånddeformering nær VB-maksimum og danner akseptornivåer nær VB-et [22]. Teoretiske beregninger har blitt utført og det viser seg at O_i ikke bidrar til hullets ledningsevne, siden oksygenet ikke ioniseres i romtemperatur [20]. Det er dermed forventet at den dominerende defekten som bidrar til hullets ledningsevne er V_{Sn} . Eksperimentelt ble det rapportert av *Pan et al* [21] at i noen tilfeller hvor det er overskudd av oksygen, vil noen av Sn atomene i SnO oksideres til Sn^{3+} . Dette kationet opprettholder ladningsbalansen i materialet, hvor Sn^{3+} kan fungere som et hull og et ionisert Sn^{2+} atom. Oksidasjon av Sn til Sn^{3+} resulterer til dannelsen av akseptornivå nær VB-maksimum og dermed er materialet p-type halvleder [21].

3 Eksperimentelle metode

3.1 Sputtering

Dette delkapitlet er basert på lærebøkene til Campbell [25], Chapman [26], Frey [27] og Machlin [28] samt Thornton's artikkel [29]. Sputtering er en deponeringsteknikk som blir brukt for å gro tynnfilm på et substrat. Denne metoden utføres i et vakuumkammer som inneholder en katode og anode. Deponeringsmaterialet vil være plassert på katoden (target) og skjoldet rundt kilden er anoden. Et «target» materialet er plassert over med en vinkel som vist i figur 3.1. Deponeringsteknikken utføres ved å introdusere en edelgass, typisk Ar-, O- eller N-gass og sett en spenning mellom elektrodene. Ved påsatt spenning på elektrodene vil det skape en spenningsforskjell mellom katoden og anoden, og dette vil medføre til at edelgassen blir ionisert og danner plasma.

Høy spenning mellom katoden og anoden ioniserer Ar atomene og gir høy nok energi til å akselerere ionene mot targetmaterialet. I denne prosessen vil ionene sputtre løs targetatomer fra overflaten i retningen mot substratet. De sputtrede targetatomenes ferd fra katoden til substratet vil være avhengig av spenningen mellom elektroden og Ar-trykket i kammeret.

3.1.1 Magnetron sputtering

Magnetron sputtering består av katode og anode som fungerer som en parallelplate reaktor. Når Ar-atomene blir introdusert i kammeret under påsatt spenning, de ioniseres og danner et plasma. Konsentrasjonsforholdet mellom Ar-atomer og Ar-ioner vil være en avgjørende faktor for deponeringsraten. Det er ønskelig med flere Ar-ioner, slik at disse ionene kan bli brukt for bombardering av targetmaterialet. Dette vil fører til økende targetatomer og sekundærelektroner nær targetmaterialet som dermed gir høyere deponeringsrate. Hvis disse sekundærelektronene har høy kinetisk energi, kan de videre kolliderer med plasmaet og ionisere inerte Ar-gasser. Videre kan disse ioniserte gassene bli brukt for å «bombardere» targeten, vi kan kalle denne prosessen for en selvoppretholdende prosess.

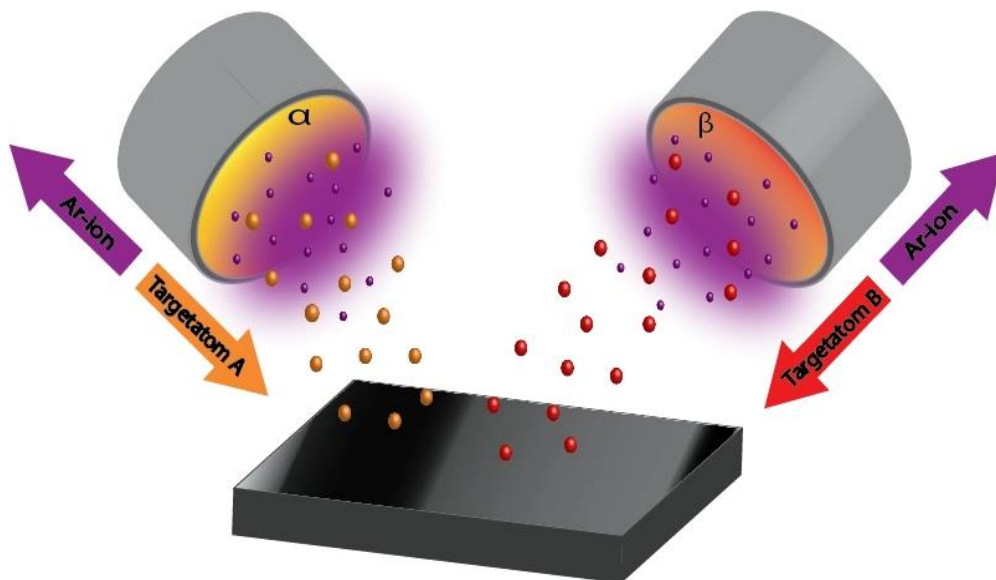
En metode som *Magnetron sputtering*, plasmaet bli avgrenset nært targetmaterialet, samt øke plasmatettheten. Den magnetiske kraften, kalt for *Lorentz kraft*, som virker på elektriske ladede partikler er gitt ved:

$$\mathbf{F} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (3.1)$$

Hvor er q partikkelens ladning, \mathbf{v} er partikkelens hastighetsvektor og \mathbf{B} er magnetisk felt vektor. \mathbf{F} vil ha en retning som er vinkelrett på \mathbf{v} og denne kraften gir de elektriske ladende partiklene en spiralformede bevegelse med radius gitt ved:

$$r = \frac{mv}{qB} \quad (3.2)$$

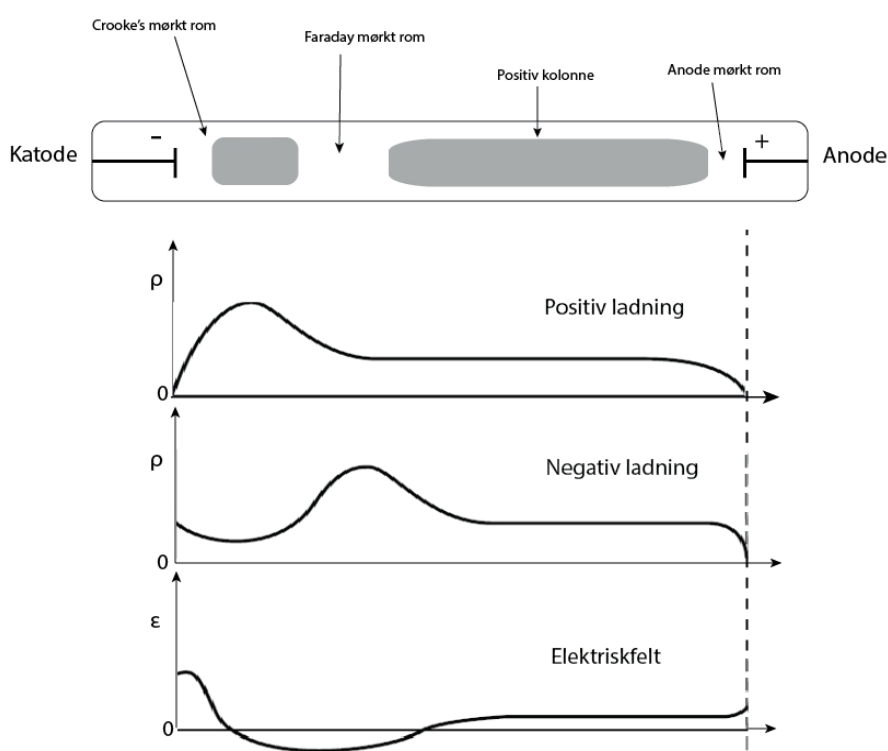
Hvor m er massen til partikkelen. Partikkelens bevegelse er avhengig av massen, og på den måten stilles magnetfeltets styrke slik at elektronene påvirkes, mens de tyngre ionene beveges lite. Elektronenes spiralformede bevegelse medfører flere kollisjoner med de nøytrale gass atomene, slik at flere ioner blir produsert. Disse ionene kan bli brukt for bombardering av target atomer som videre gir høyere deponeringsrate.



Figur 3.1: Illustrasjon av sputtering prosess av to forskjellige targeter, A og B. Plasmaet består av Ar-ioner som akselereres mot targetene og løsriver targetatomer mot substratet. Retningene på pilene illustrerer bevegelsesretningen til atomene ionene. Figuren er tilpasset fra Olsen [30]

3.1.2 Plasma

Magnetron sputtering bruker plasma fra en ionisk gass for å gro tynnfilm. Denne gassen er typisk for Ar, en blanding av Ar og O eller N. Når ioniserte Ar-atomer treffer targetmaterialet sputtrer det targetatomer, samt sekundærelektroner. Kollisjon mellom sekundærelektronene med nøytrale Ar-atomer resulterer til flere Ar-ioner og plasmaet er bevart. Konstant plasma forekommer av at det samles Ar^+ -ioner nær katoden. Dette skjermer for plasmaet fordi det elektriske feltet danner sekundærelektroner med lavere energi som til slutt medfører en konstant mengde Ar-ioner slik at plasmaet blir konstant.



Figur 3.2: Illustrasjon av ladningstettheten mellom katoden og anoden, og elektriske feltstyrken som funksjonen av plasmaet. Plasmaet består av sekundærelektroner og ioner. Denne figuren er tilpasset fra Campbell [25].

Konsentrasjonen av sekundærelektroner nær katoden er liten i forhold til Ar-ionene og dette kommer av frastøtning av den negative ladede katoden. Posisjonen til sekundærelektronene i kammeret er en avgjørende faktor for elektronenes energi. Dette kommer av økning i elektronakselerasjonen mot anoden. Energien til sekundærelektroner er en avgjørende faktor for hvilken mekanisme som skal forekomme. Når et elektron kolliderer med et nøytral Ar-atom med moderat energi vil lys emitteres. Dette kommer av eksitasjon av et elektron fra

innersteskallet av atomet til høyere energitilstand som umiddelbart re-eksiteres tilbake å sende ut synlig lys. Men, kollisjon av elektroner med høyere energi vil ionisere Ar-atomet.

Figur 3.2 viser *Crooke's mørke rom* som ligger rett under katoden, hvor denne delen består av overskudd av sekundærelektroner med lav energi. Disse elektronene har ikke høy nok energi til å ionisere nøytrale Ar-atomer. Men, *Faraday mørkt rom* regionen består av elektroner med høy nok energi til å ionisere Ar-atomer. *Faraday mørkt rom* består både av høy og lav energiske elektroner. Siden anoden fungerer som en "vask" for elektroner, vil dette resultere til lav elektronkonsentrasjon nær anoden. Dermed er området nær anoden kalt for *anode mørkt rom*. Siden den høyenergiske elektronkonsentrasjonen nær katoden avgjør antall ioner, vil *Crooke's mørke rom* være det mest avgjørende området for en sputtering prosess. Dette området kan bli kontrollert ved å justere på trykket i kammeret. Lav trykk resulterer til høyere midlere veilengde for elektroner og dermed vil avstanden for *Crooke's mørke rommet* være større. Dette gir en høyere deponeringsrate.

3.1.3 Radio Frekvens (RF) sputtering

Radiofrekvens sputtering er en teknikk som blir brukt for isolerende eller halvledere targetmaterialer. Bombardering av Ar-ioner mot targetmaterialet fører som nevnt til sputtering av target-atomer og sekundærelektroner. Når sekundærelektroner sputtrer ut et isolerende materiale bygges det opp en positiv ladning på overflaten av targetmaterialet. Denne positive ladningen vil til slutt slukke plasmaet. For å unngå denne mekanismen, brukes det vekselstrøm signal ved radiofrekvens (*ac signal*) for å stabilisere plasmaet. Denne vekselstrømmen fører til at elektroner og ioner treffer targetmaterialet vekselvis for å redusere overflateladning og for å holde plasmaet stabilt. Fordelene med RF sputtering er at ledende materialer kan også bli brukt i denne teknikken.

3.1.4 Deponeringsratet

Deponeringsraten ved sputtering varierer med forskjellige parametere, hvor den mest essensielle parameteren er ionefluks mot targetmaterialet. En annen viktig parameter som bør tas i betraktning er sannsynligheten for å «sparke» ut targetatomer og fluksen til targetatomet gjennom kammeret mot substratet.

Når de akselererte ionene treffer targetmaterialet, vil sannsynligheten for at et targetatom blir sputtret gitt av parameteren sputteringutbytte. Sputteringutbytte (S) er forholdet mellom antall sputtrede targetatomer (Z_e) per inntrufne ioner (Z_{ion}):

$$S = \frac{Z_e}{Z_{ion}} \quad (3.3)$$

Siden S er avhengig av antall inntrufne ioner på targeten, vil sputteringsutbytte være avhengig av ionemassen, energien til ionet, targetens krystallinitet og targetmassen. Transporten av targetatomer gjennom plasmaet mot substratet påvirker også deponeringsratet. Denne prosessen er beskrevet av numerisk fluiddynamikk hvor drift- og ionediffusjon er inkludert. Fysikken bak denne prosessen er omfattende, og dermed ikke inkludert i denne oppgaven. Derimot vil f.eks for høyt Ar-trykk forårsake for mange kollisjoner mellom Ar-atomer og sputtrede targetatomer, som igjen vil redusere deponeringsraten. Deponeringsraten er en viktig parameter å kontrollere for produksjonen av tynnfiler. Dette kan som nevnt bli gjort ved å justere på effekten mellom elektrodene og Ar-trykket i kammeret.

3.1.5 Tynnfilm morfologi

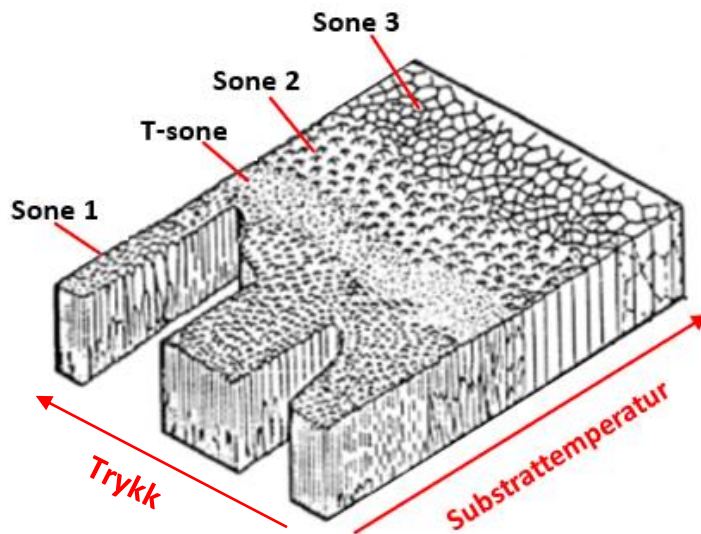
Mekanismen bak veksten av tynnfiler med magnetron sputtering er overflatediffusjon av adatomer. Når disse adatomene treffer substratet vil de enten bli reflektert eller absorbert. Dette er avhengig av den kinetiske energien til adatomene og kan bli kontrollert av trykket i kammeret. Hvis trykket i kammeret er høyt, vil flere adatomer kollidere flere ganger før de når overflaten til substratet. Dette fører til adatomer med lavere kinetisk energi som treffer substratets overflate, og dermed øke sannsynligheten for refleksjon av adatomer. Dette tilsvarer til lav deponeringsrate. Hvis trykket i kammeret er lavt, vil det være færre kollisjoner som igjen gir større energi til adatomene og øke sannsynligheten for å diffundere i substratet.

Andre faktorer som kan påvirke overflatediffusjon av adatomer er targetets effekt og temperatur. Høy target effekt resulterer til adatomer med høyere kinetisk energi og dermed øke sannsynligheten for å finne den mest energigunstige plassen. Ulempen med høy target effekt er vanskelighetsgraden med å kontrollere de inntreffende adatomene, siden disse adatomene potensielt kan ødelegge de underliggende atomlagene. Høy temperatur gir også adatomene høy kinetisk energi på overflaten av substratet. I motsetning til targetets effekt, er temperatur enklere å kontrollere. Parametere som kammertrykk og substratets temperatur er viktige for å oppnå en

kontrollert vekst av tynnfilm, mens den kinetiske energien til adatomene er relativt vanskeligere å kontrollere.

Når flere atomer treffer hverandre på substratets overflate dannes det øyer av deponeringsmaterialet. Videre dannes øyene til tynnfilmen som er avgjort av adatomets mobilitet på overflaten, hvor mobiliteten er avhengig av bindingsenergien, substratets temperatur, hvilket substrat som er brukt og den kinetiske energien til adatomet.

Når veksten av tynnfilmen gror i samme krystallstruktur som substratet, kalles det for epitaksiell vekst. I en slik vekst blir substratet brukt som en mal, hvor adatomet følger krystallstrukturen til substratet. Epitaksiell vekst på et substrat med samme materiale, kalles for homoepitaksiell vekst og et eksempel på det er veksten av Si på en Si-substrat. I en epitaksiell vekst hvor tynnfilmen og substratet er forskjellige materialer kalles for heteroepitaksiell vekst. Et eksempel på det er veksten av SnO på et Si substrat. En epitaksiell vekst kan ha tre grunnleggende vekstmekanismer som danner tynnfilm; Volmer-Weber type (VW), Frank-van der Merwe type (FV) og Stranski-Krastanov type (SK). I en VW vekstmekanisme består første fase av dannelsen av øyer av deponeringsmaterialet. I andre fase vil disse øyene spre seg utover og binde seg til hverandre. I tredje fase vil disse spredte øyene vokse videre i en søyleformet form og dermed danne tynnfilmer med krystallvekst i forskjellige retninger. I motsetning til VW, vil adatomene gro sammen i lag på lag i FV vekstmekanismen. I en slik vekstmekanisme kan dislokasjoner påvirke veksten av tynnfilmen. Den siste vekstmekanismen er SK og anses som en mellomliggende vekstmekanisme mellom VW og FW. Denne veksten er forårsaket av misforholdet av krystallgitteret mellom tynnfilmen og substratet. Dette vil medføre til belastningsspenning mellom filmen og substratet. SK vekstmekanismen er drevet av to faser, hvor i første fasen gror adatomene lag for lag akkurat som FW. Når en viss tykkelse er grodd, vil adatomene gro i øyer som i VW.



Figur 3.3: Dette illustrerer veksten av krystallinske tynnfilm som er delt i 4 soner, Sone 1, Sone 2, Sone T og Sone 3. Veksten av disse forskjellige sonene er avhengig av temperaturen til substratet og trykket i vakuumkammeret. Dannelsen av tynnfilm kan bli representert av Thornthons modell, hvor figuren er hentet fra Thornthons artikkel [29].

Thornthons modell vist i figur 3.3, illustrerer veksten av tynnfilm med hensyn til substratets temperatur og trykk i kammeret. Thornthons modell gjelder for krystallinske materialer. Temperaturen til substratet er normalisert til smeltepunktet av tynnfilmen. Ved lav temperatur vil overflatemobiliteten være liten, som fører til en amorf, porøs og ujevn film. Dette representerer sone 1 i Thornton modellen. Med økende temperatur vil overflatemobiliteten bli større og dermed vil tynnfilmen bli tettere og ha færre porøse områder, som representeres med T-sonen. Denne sonen består av mange små korn som resulterer til glatt overflate. Videre økning av temperatur vil gi større overflatemobilitet og dermed større korn. I sone 2 kan atomene diffusere over korn grenser. Filmer i sone 2 har ofte store kollonneaktige korn som strekker seg gjennom tykkelsen av tynnfilmen. I sone 3 er temperaturen tilstrekkelig høy, slik at kornene kan rekrystalliseres, på overflaten av substratet. Dermed kan en krystallinsk tynnfilm bli oppnådd ved å bruke lav kammertrykk og høy substrattemperatur. Kvaliteten og egenskapene til tynnfilmene kan kontrolleres ved å gro film i de ulike sonene.

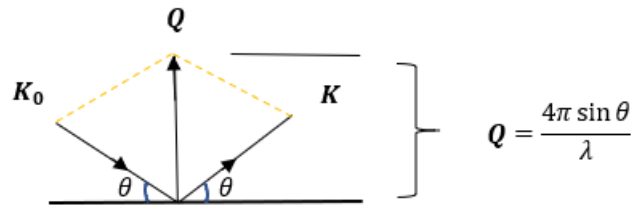
3.2 Røntgen Diffraksjon (XRD)

Denne seksjonen er basert på lærebøkene av Birkholz [31], Kittel [11] og Leng [32], samt Vashista's artikkel [33]. Røntgen diffraksjon (XRD) er en teknikk som blir brukt for å karakterisere strukturen til krystallinske materialer. Dette kan bli utført ved å tolke intensiteten og vinkelen til utgående røntgenstråler etter å ha blitt diffraktert av materialet. Andre egenskaper som krystallorientering, belastningsspenning og krystallkvalitet kan også bli undersøkt ved bruk av XRD. Denne teknikken kan både bli brukt for prøver i pulverform og i fast form som tynnfiler eller enkrystaller.

Når en røntgenstråle med en kjent bølgelengde treffer en prøve, vil strålen bli spredt ut av materialet. Interaksjonen mellom røntgenstrålen og prøven kan skje på tre måter, fotoelektrisk effekt (fotoionisering), Comptonspredning og Thomson spredning. Fotoelektrisk effekt skjer når en røntgenstråle går over til mekanisk energi til et elektron som eksiteres ut av atomet. Comptonspredning oppstår når røntgenstrålen avgir delvis bevegelsesmengde og energi til et elektron hvor røntgenstrålen spres i en annen retning og elektronet forblir i atomet. Både den fotoelektriske effekten og Comptonspredningen er uelastisk spredning, slik at bevegelsesmengde og energi er ikke det samme før og etter røntgenkollisjon. Eksempel på Thomson spredning er interaksjonen som benyttes til i XRD. I motsetning til de to andre interaksjonene, er Thomson spredning en elastisk spredning. Elektroner oscillerer i samme frekvens som den inntreffende røntgenstrålen, og fungerer dermed som Herz dipol [31]. Dette fører til emittering av røntgenstråle med samme frekvens som den inntreffende røntgenstrålen. Thomson spredning er avhengig av vinkelen (θ) til den inntreffende strålen og den mellomliggende planavstanden (d_{hkl}) i krystallet.

Anta foton med bølgevektor \mathbf{K} treffer et kubisk krystallinsk materiale. De innkommende fotonene vil treffe flere krystallplan i materialet før de blir spredt, hvor den spredte bølgevektoren er gitt av \mathbf{K}_0 . Forskjellen mellom den inngående bølgevektoren og utgående bølgevektoren er gitt av spredningsvektor, \mathbf{Q} :

$$\mathbf{Q} = \mathbf{K} - \mathbf{K}_0 \quad (3.4)$$



Figur 3.4: En inntreffende bølgevektor \mathbf{K}_0 som blir spredt av krystallplanet med en utgående bølgevektor \mathbf{K} . Spredningsvektoren (\mathbf{Q}) er forholde mellom den inntreffende bølgevektoren og den utgående bølgevektoren.

Denne spredningsvektoren er illustrert i figur 3.4 og dets korresponderende størrelsesorden vist til høyre av figuren. For et kubisk system vil den høyeste spredningsintensiteten være gitt av Laue ligningene:

$$\begin{aligned} a\mathbf{Q}c_1 &= 2\pi h \\ a\mathbf{Q}c_2 &= 2\pi k \\ a\mathbf{Q}c_3 &= 2\pi l \end{aligned} \tag{3.5}$$

Her representerer a gitterkonstanten i det kubiske gitteret. Enhetsvektorene i krystallstrukturen er gitt av \mathbf{c}_1 , \mathbf{c}_2 og \mathbf{c}_3 , og h , k og l er *Miller indeks* av krystallplanene. Maksimumintensiteten kan bli funnet ved å multiplisere Laue betingelsene med $1/a$ og deretter legge til kvadratet og ta kvadratroten [17]:

$$\frac{|\mathbf{Q}|}{2\pi} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a} \tag{3.6}$$

Her er størrelsesorden $|\mathbf{Q}| = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$ og innsetting av dette kan uttrykket 3.7 beskrive forholdet mellom strålens bølglengde (λ), spredningsvinkel (θ) og krystallsystem (kubisk):

$$2 \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \sin \theta = \lambda \tag{3.7}$$

For et kubisk krystallsystem er planavstanden d_{hkl} gitt ved:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{3.8}$$

Forkorter vi uttrykket 3.8 ved å tilsette d_{hkl} , får vi Braggs relasjon:

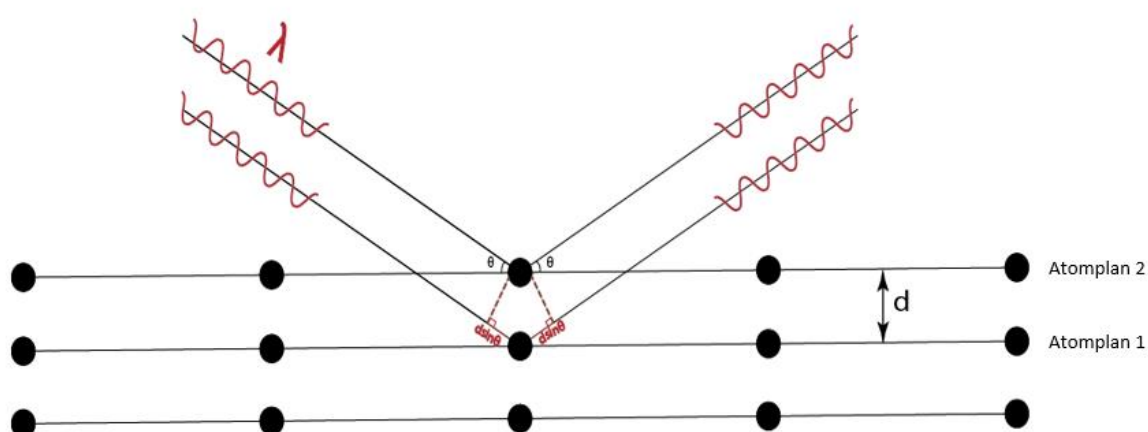
$$2d_{hkl} \sin \theta_B = \lambda \quad (3.9)$$

Her er θ_B Braggs vinkel som representerer maksimum intensitet. θ_B er avhengig av avstanden mellom de atomplanene (d_{hkl}) som varierer for forskjellige materialer. Siden XRD er en ikke-destruktiv karakteriseringsteknikk, er den bare avhengig av konstruktiv interferens. Konstruktiv interferens kan oppnås hvis faseskiftet er lik et heltallig antall (n) av bølgelengden (λ):

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = n\lambda \quad (3.10)$$

Denne ligningen er kalt for Bragg's ligning og avgjør om de spredte stålingene danner konstruktiv eller destruktiv interferens. Destruktiv interferens er når fasen til fotonets bølgelengde er akkurat det samme med motsatt amplitude de dermed kanselleres.

Figur 3.5 illustrerer Bragg's diffraksjon mellom to interatomiske atomlag. Når to parallelle røntgen-stråler med samme λ og θ_B treffer atomlagene fører det til elastisk spredning. Detektoren mottar disse spredte røntgenintensitetene fra Braggs vinkel (θ_B) og omdanner strålingen til signaler [28]. Disse signalene blir videre brukt for å danne XRD-spekter av diffraksjonsintensitet (I) i y-aksen og vinkelen (2θ) i x-aksen. Denne vinkelen (2θ) representerer vinkelen mellom detektoren og strålekilden. XRD-spekteret kan bli brukt for å undersøke strukturelle mønstre, måle interatomiske avstander og avgjøre kjemiske sammensetninger.

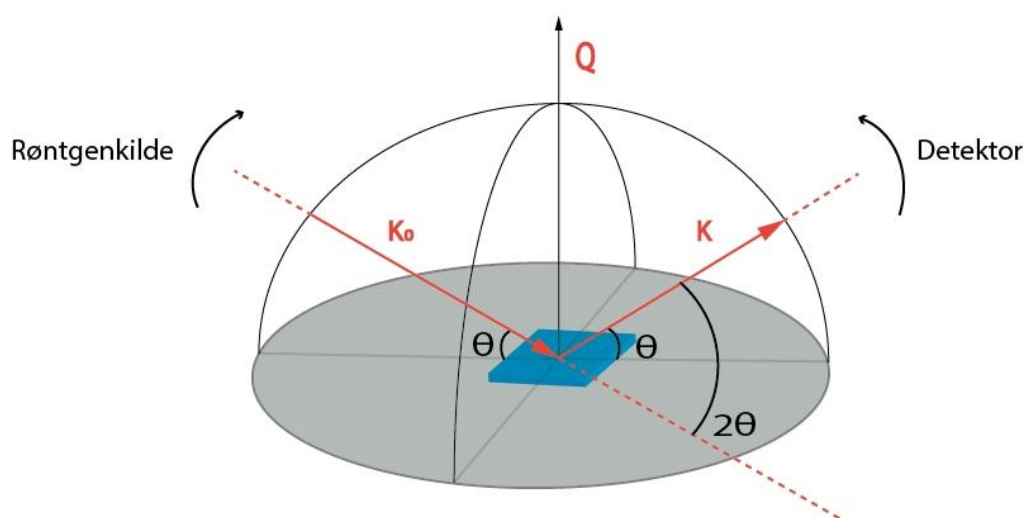


Figur 3.5: Skjematisk illustrasjon av røntgendiffraksjon på krystallplanet i materialet. To parallelle røntgenstråler med samme bølgelengde (λ) treffer krystallplanene i en vinkel θ og elastisk sprer seg ut med samme vinkel. Braggs relasjon kan bli brukt for å finne avstanden mellom krystallplanene, d .

3.2.1 $\theta/2\theta$ Måling

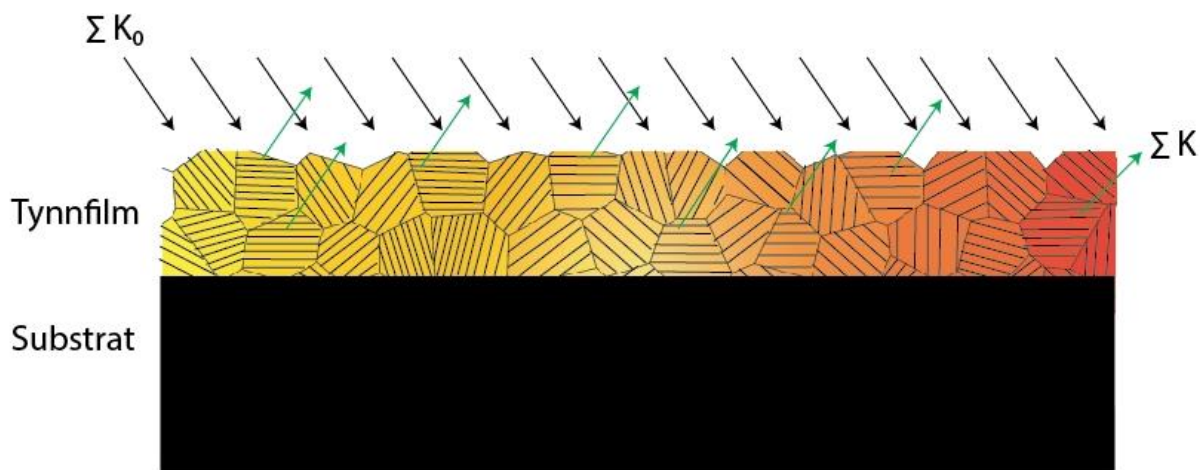
Den mest brukte målingen innen XRD for karakterisering av tynnfilmer er $\theta/2\theta$ måling, også kalt for *låst parskanning*. Skjematisk representasjon av geometrien til $\theta/2\theta$ måling kan bli sett i figur 3.6. Prøven ligger på en prøveholder som er plassert i senter av strålekilden og detektoren. Siden spredningsintensiteten varierer med avstanden mellom prøven og detektoren (R), er det ønskelig å ha en konstant avstand. Dermed beveger røntgenkilden og detektoren seg med konstant R i en hemisfærisk bevegelse rundt prøven og sørger for at intensitetsvariasjonene bare avhenger av interferens. I en $\theta/2\theta$ måling vil den inntreffende strålingsvinkel være det samme som vinkelen til detektoren i henhold til prøven vist i figur 3.6. Den elastiske spredte strålingen målt i en gitt vinkelområdet danner en intensitetsprofil som kan videre bli analysert.

Tolkning av intensitetsprofilen i et $\theta/2\theta$ -spektrum kan bli brukt for å bestemme den kjemiske sammensetningen av prøven. Sammenligning av de målte diffraksjonsintensitetene i de forskjellige vinklene med et spekter fra en database er et godt verktøy for identifisering av kjemiske komposisjoner.



Figur 3.6: Illustrerer eksperimentoppsettet av $\theta/2\theta$ måling. Vinkelen mellom den inntreffende- (K_0) og diffrakterte (K) røntgenstrålen vil være det samme selv om inntreffende vinkel varieres. Intensiteten til de diffrakterte røntgenstrålene varierer med avstanden mellom detektoren og prøven. Får å unngå intensitetsvariasjon på grunn av avstanden mellom detektoren og prøven, beveger detektoren seg med konstant radius rundt prøven. Figuren er tilpasset fra Birkholz [31].

Polykrystallinske tynnfilmer har flere krystallkorn med forskjellige orienteringer. Disse krystallkornene kan bestå av gitterplan i forskjellige retninger. Polykrystallinske tynnfilmer som er representert i figur 3.7 viser at spredningsvektoren er vinkelrett på prøven i en $\theta / 2\theta$ måling. Det betyr at kun plan som ligger parallelt med overflaten vil gi konstruktiv interferens og dermed gi en diffraksjonstopp. Resten av krystallkornene som er orientert i andre retninger vil ikke bidra til intensitetstopper på XRD spekteret, ved bruk av en $\theta / 2\theta$ måling.



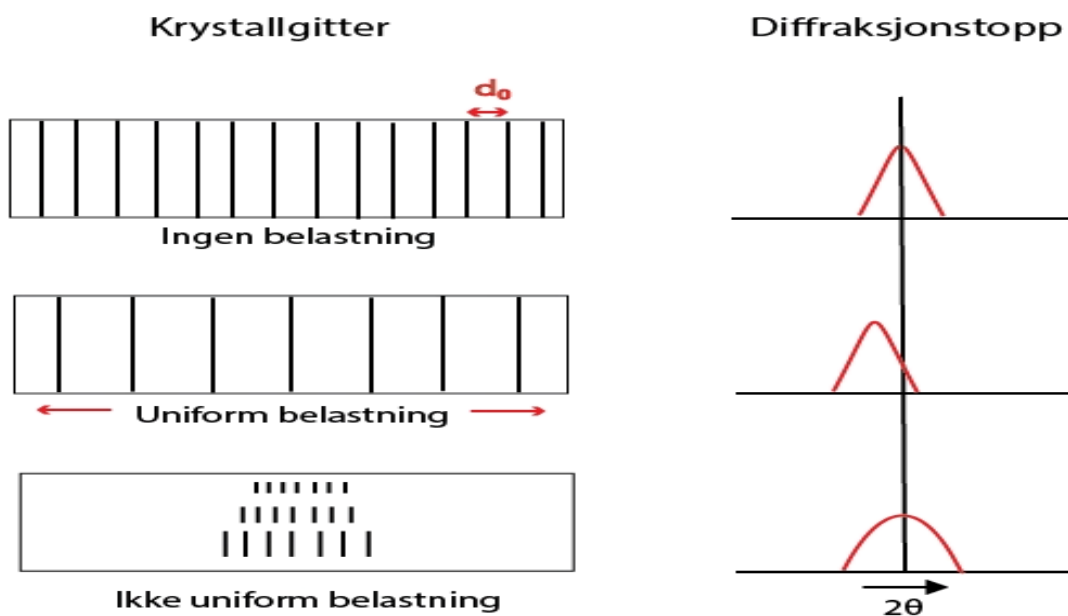
Figur 3.7: Illustrasjon av polykrystallinsk tynnfilm på et substrat. Summen av de inntreffende røntgenstrålene er gitt av ΣK_0 og summen av diffraksjonsstrålene er ΣK . Krystallkorn orientert parallelt med prøve overflate bidrar til Bragg's diffraksjon. Figuren er tilpasset fra Birkholz [31].

Flere parametere kan bli undersøkt i en $\theta / 2\theta$ skann, som gjennomsnittlige gitterkonstanter, størrelsen til krystallkorn og spenningen. Den gjennomsnittlige gitterkonstanten kan beregnes ved å bruke Braggs ligning. Krystallplanene (hkl) kan bli funnet ved å analysere posisjonene til toppene i XRD-spekteret. Størrelsen til krystallkornene som har gitterplan parallelt med prøven kan bli målt ved «Full bredde ved halv maksimum» intensitet (FWHM). FWHM er svært følsom for belastningsspenning i materialet og skyldes endring i gitterparameterne. Dette kan gi endring i bredden av diffraksjons-toppene i XRD-spekteret. Hvis krystallittprøven har en kubisk form, kan størrelsen til krystallkornet bli målt ved å bruke *Scherrer ligningen* [31]. Den viser forholdet mellom krystallkornstørrelse og FWHM:

$$D_{kubisk} = (2\sqrt{\ln 2/\pi}) \frac{\lambda}{\beta_{2\theta} \cos\theta_B} \quad (3.11)$$

Her er D_{kubisk} kornstørrelsen i tynnfilm, λ er bølglengden til inntreffende stråle, $\beta_{2\theta}$ er FWHM av Braggs refleksjonstopp og θ_B er Bragg's vinkel. Utrykket inkluderer ikke spenning, noe som alltid vil eksistere i en prøve. Ligning 3.13 gjelder hvis prøven er spennings-fri, men ellers vil den føre til avvik i resultatet. Siden spenningen i prøven vil både flytte på diffraksjonstoppene og endre formen på toppene i XRD-spekteret.

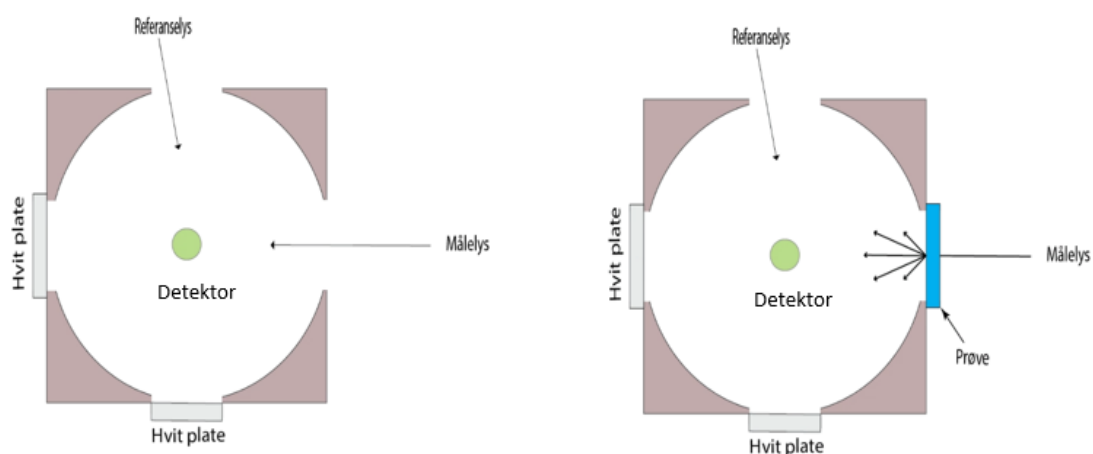
I et krystallinsk materiale kan bindingene mellom atomene være komprimert eller forlenget og dette er vist i figur 3.8. Komprimering fører til at diffraksjonstoppene forflytter seg mot høyere vinkler, mens når atomene er forlenget vil diffraksjonstoppene forflytte seg mot lavere vinkler. Dersom toppen er bred, så betyr det en større spredning i gitterkonstantene (avstanden mellom atomplan). Dette er typisk for polykrystallinske materialer, hvor krystallkornene er orientert i forskjellige retninger og dermed har en ujevn spenning.



Figur 3.8: Skjematisk illustrasjon av belastningseffekt på XRD målinger. Figuren er tilpasset fra Leng [32].

3.3 UV-VIS

Denne seksjonen er basert på læreboken til Stenzel [34] og artiklene til Babkair et al. [35] og Tams [36]. UV-VIS står for «Ultraviolet-visible» (Ultrafiolett-synlig spektroskopi) og er en viktig karakteriserings-metode for å analysere de optiske egenskapene til en tynnfilm. Estimering av det optiske båndgapet til halvledermaterialet kan bli gjort ved bruk av transmisjonsmåling. En slik måling blir gjort ved å sende lys gjennom prøven, hvor detektoren måler det transmitterte lyset, altså det som går gjennom prøven. I tillegg kan lyset bli absorbert, reflektert eller spredt av materialet. Lyskilden sender ut mono-kromatisk lys som varierer over et spekter av bølglengde. Detektoren er plassert i midten av reflekterings-sfæren, hvor den måler intensiteten til det transmitterte lyset.



Figur 3.9: Det eksperimentelle oppsettet av et UV-VIS spektrometeret. Grunnlinjekorreksjon er illustrert i (a) og (b) illustrerer prøveanalyse ved hjelp av integrerende sfære som detekterer det transmitterte lyset gjennom prøven.

Ved målingen av en prøve i et UV-VIS oppsett vil prøven være plassert utenfor den reflekterende sfæren, som vist i figur 3.9. I den reflekterende sfæren er det to åpninger hvor lysstrålen går inn i begge, den ene i som referanse og den andre som måling. For å unngå avvik i transmittansmåling, bør en grunnlinjemåling utføres, hvor lysintensiteten fra referanselyskilden og det transmitterte lyset blir korrigert. Hovedformålene med transmittansmålinger er å tolke det optiske transmittansspekteret, noe som blant annet muliggjør estimering av det optiske båndgapet. Intensiteten til transmitterte lysstråle er relatert til den inntreffende lysstråle og dette er gitt av Beer-Lambert's lov:

$$I_T = I_0 e^{-\alpha(E)d} \quad (3.12)$$

Her er I_T er transmitterte lysintensitet, I_0 er inntreffende lysintensitet, d er tykkelsen på tynnfilmen og $\alpha(E)$ er absorpsjonskoeffisienten for den inntreffende fotonenergien (E) på prøven. Transmittans målingen utføres på en prøve som består av et substrat med høyt båndgap f.eks. kvarts eller safir og halvledende tynnfilm. Et substrat som kvarts og safir anses som 100% transparent i synlig lys og påvirker derfor ikke målingene i denne regionen.

Det optiske båndgapet kan bli estimert ved å analysere transmittans data. Absorpsjonskoeffisienten til prøven er relatert til båndgapet og kan uttrykkes med følgende ligning:

$$(\alpha(E)hv)^{\frac{1}{n}} = A(hv - E_g) \quad (3.13)$$

Hvor h er Planckkonstanten, v er lysfrekvensen, A er strukturellavhengig konstant og n er $\frac{1}{2}$ for tillatte direkte overgang og 2 for tillatende indirekte overgang. Absorpsjonskoeffisienten kan bli bestemt ved bruk av transmisjonsdata. Ved å plotte $(\alpha(E)hv)^{\frac{1}{n}}$ som funksjon av hv kan båndgapet til materialet bestemmes. Hvis plottet har et lineært område kan dette bli ekstrapolert ved lineærregresjon. Skjæringspunktet til linjen i energi-aksen er båndgapsenergien av prøven og denne metoden er kalt for *Tauc analyse*.

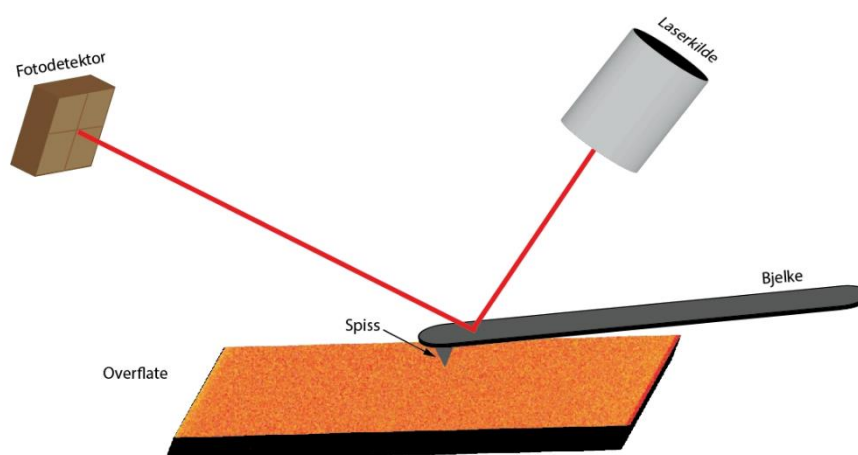
3.4 Stylus Profilometer

I dette delkapitlet gis det kort beskrivelse av Stylus profilometer som er basert på boken "Encyclopedia of Tribology" skrevet av Krüger-Sehm [37]. Stylus profilometer er et målingsinstrument som brukes til måling av topografien til materialer og for å måle tykkelsen til tynnfilmer. Denne metoden fungerer på samme måte som AFM, hvor det brukes tynn diamantspiss for overflateskanning. Diamantspissen har radius mellom 0.1 – 50 μm . Denne spissen har kontakt med overflaten på prøven, hvor den skanner horisontalt. All forskyvning i høyde (z -retning) blir registret via en *piezoelektrisk* sensor som overfører elektriske signaler som analyseres. Disse signalene blir brukt til å lage høydediagram som videre kan bli brukt for å finne tykkelsen til prøven.

3.5 Atomkraftmikroskopi (AFM)

Denne seksjonen er basert på lærebøkene til Leng [32] og Mironov [38]. Atomkraftmikroskopi (AFM) er en karakteriseringsmetode som blir brukt for overflateanalysering som morfologi, overflatetekstur, ruhet og krystallstørrelse. AFM er en enkelt metode som kan danne 3D bilder på nanometerskala av overflaten til en prøve. Disse bildene kan ha god oppløsning i nanometerskala med minst mulig prøveforberedelse. I en AFM brukes det en bjelke med en skarp spiss i den ene enden. Denne spissen vil være i kontakt med overflaten til en prøve, hvor spissen skannes horisontalt over overflaten. Denne spissen vil føle ujevnheter på overflaten og dermed vil vertikale bevegelser avhenge av overflatens tekstur og ruhet. Disse vertikale bevegelsene kommer av tiltrekkende og frastøtende krefter mellom spissen og prøvens overflate som van der Waals kraft og Pauli frastøtningkrefter. Siden overflaten vil være variert, vil bjelken ha variert vertikalbevegelse.

Disse bevegelsene kan bli oppdaget med en laserstråle som blir brukt for å detektere bjelkens vertikale bevegelser mot eller bort fra overflaten. Når laserstrålen treffer bjelkens overflate, vil lyset reflekteres mot en detektor og dette kan bli sett i figur 3.10. Enhver nedbøyning forårsaket av prøvens ruhet eller små overflatetekstur vil påvirke laserstrålens refleksjonsretning og dermed treffe forskjellige punkter på detektoren. Disse detekterte strålene blir videre konvertert til elektriske signaler som kan bli brukt for å omdanne topografiske bilder med høy oppløsning.



Figur 3.10: Illustrasjon av et AFM oppsettet. Laserstrålen treffer bjelken og reflekteres mot en fotodetektor. Når målingen utføres, vil bjelken skanne overflaten til prøven. Endringer i bjelkens posisjon vil endre treffpunktet til laseren på fotodetektoren. Den reflekterte strålens posisjon på fotodetektoren omdannes til signaler som videre blir brukt for dannelse av overflatebilder.

3.5.1 Driftsmodus

AFM kan bli brukt i forskjellige moduser, men de to viktigste er *statisk* og *dynamisk modus*. I en statisk modus vil bjelken bøyes statisk til en viss grad og er konstant i kontakt med overflaten under skanning.

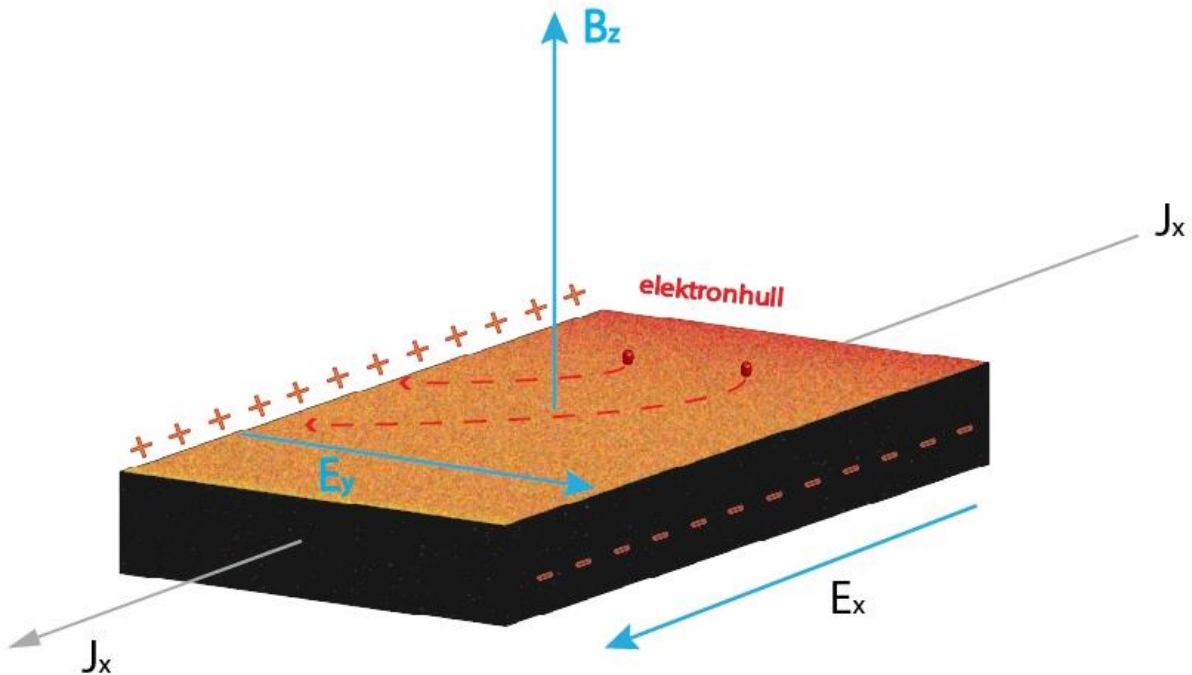
I en dynamisk modus vil bjelken vibrere med en gitt frekvens. Skanningen kan foregå enten ved å føle på de svake tiltrekningskreftene mellom spissen og prøven eller fysisk ‘tappe’ på prøven. Den førstnevnte skanningen er kalt for kontaktfri modus og den sistnevnte kalles for tappe modus. Kontaktfri modus brukes til å danne høyoppløsningsbilder av topografien i atomærskala. Ulempen med denne metoden er at spissen kan komme bort i overflaten under målingen på grunn av tiltrekningskreftene mellom spissen og prøven. Tapping modus er den mest brukte teknikken for overflatekarakterisering av tynnfilmer. I tapping modus vil bjelken oscillere med en gitt frekvens og treffe lett på overflaten. Under skanningen vil endringen i fase og amplituden av bjelken bli registrert. Når spissen skanner over en ru overflate, vil bjelken bevege seg vertikalt og horisontalt for hver topp og bunn. Denne oscillasjonen av bjelken vil påvirke laserstrålens retning mot fotodetektoren. Fotodetektoren kan ta opp disse laserstrålene og danne overflatetopografi i atomærskala. Fordelen med denne modusen er at spissen ikke lager riper og skader prøven.

3.6 Hall effekt

Denne delkapitlet er basert på lærebøkene til Streetman [13], og Kittel [11] i tillegg til L. J. van der Pauw’s artikkel [39]. Hall effekt målinger kan bli brukt for å karakterisere de elektriske egenskapene til et ledende material. Viktige parametere som man kan hente ut av slike malinger er resistivitet (ρ), ladningsbærerkonsentrasjon (n/p) og mobiliteten (μ_n/μ_p) til ladningsbærerne i materialet. I en Hall-effekt måling settes det et magnetiskfelt, \mathbf{B} vinkelrett på strømmen, \mathbf{J} , som strømmer gjennom et ledende materiale. Dette fører til en kraft på ladningsbærerne som er vinkelrett på retningen av magnetfeltet og strømretningen. Denne kraften kalles for *Lorenzkraften* og er gitt ved:

$$\mathbf{F} = e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (3.14)$$

Her er \mathbf{F} Lorentzkraften, e er ladningen til ladningsbæreren, \mathbf{E} det elektriske feltet, \mathbf{v} er hastigheten til ladningsbærerne og \mathbf{B} er det magnetiske feltet. Lorentzkraften vil endre ladningsbærernes bevegelsesretning. Anta at vi har hullstrøm i x-retningen \mathbf{J}_x hvor det magnetiske feltet (\mathbf{B}_z) står vinkelrett på hullstrømmen som vist i figur 3.11.



Figur 3.11: Hall effekt på et p-type-materiale. Magnetiske feltet (\mathbf{B}_z) er vinkelrett på strømtetthetens bevegelsesretning (\mathbf{J}_x) og dette medfører til at hull avbøyes mot -y retningen. Avbøyning av hull resulterer til dannelsen av elektrisk felt (\mathbf{E}_y) som er vinkelrett på \mathbf{B}_z og \mathbf{J}_x .

Lorentzkraften bøyer da hullets bevegelse mot y-retningen, og vil derfor forårsake hullakkumulasjon, på den ene siden av prøven, som igjen fører til en netto negativ ladning på den andre siden. På grunn av de to motsatt ladende sidene, vil det derfor bygge seg opp et elektriskfelt vinkelrett på både \mathbf{J}_x og \mathbf{B}_z , illustrert med \mathbf{E}_y i figur 3.11. Når dette feltet er sterk nok til å motvirke Lorentzkraften vil det balansere hullstrømmen gjennom materialet. Dette feltet er grunnlaget for Hall-effekt målinger, og er gitt ved:

$$\mathbf{E}_y = v_x \mathbf{B}_z \quad (3.15)$$

Hullhastigheten i materialet er gitt av strømtettheten (J_x) og hullkonsentrasjonen (p):

$$v_x = \frac{J_x}{ep} \quad (3.16)$$

Her er $1/ep$ defineres som *Hall koeffisienten* (R_H) og hullhastigheten har samme retning som strømtettheten. Ved å sette inn v_x inn i ligning 3.19 vil det elektriske feltet (E_y) være gitt ved:

$$E_y = \frac{J_x}{ep} B_z = R_H J_x B_z, R_H = \frac{1}{ep} \quad (3.17)$$

Utrykkene over gjelder bare for p-type materialer, men kan også bli brukt for et n-type materiale ved å ta hensyn til fortegn og bytte ut p med n. Ved en gitt strøm og magnetisk felt kan vi måle det induserte elektriske feltet (E_y) i materialet, som muliggjør beregning av hullkonsentrasjonen. Denne metoden kan bli brukt til å omgjøre materialets polaritet, altså om det er et p-type eller n-type materiale. Videre, dersom resistiviteten måles kan man beregne mobiliteten til ladningsbærerne:

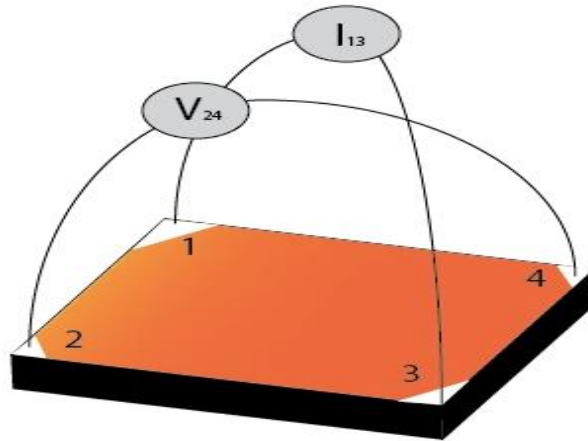
$$\mu_p = \frac{\sigma}{ep} = \frac{1/\rho}{\frac{e}{eR_H}} = \frac{R_H}{\rho} \quad (3.18)$$

Her står μ_p for hullmobiliteten, σ er ledningsevnen til materialet, p er ladningsbærer-konsentrasjonen, R_H er hall koeffisienten og ρ er resistiviteten.

3.6.1 Van der Pauw Metode

Van der Pauw metode er en målingsteknikk innen Hall-effekt målinger som blir bukt for å måle ladningsbærer-konsentrasjonen og resistivitet samt å beregne mobiliteten. Denne teknikken gjelder hvis følgende fire kriterier er oppfylt:

- Kontaktene er plassert i kantene
- Prøven må være flat og ha homogen tykkelse
- Kontakten må være små i forhold til prøvearealet
- Prøven skal ikke inneholde materialhull eller store defekter på prøven



Figur 3.12: Illustrasjon av en van der Pauw oppsett. Kontaktpunktene er markert fra 1 – 4, hvor strømmen er sendt gjennom kontaktpunkt 1 og 3, og spenningen er målt mellom 2 og 4.

Målingene utføres ved å sette fire kontakter, f.eks. i hvert sitt hjørne på en kvadratisk prøve, som vist i figur 3.12. Det blir sendt strøm mellom to av kontaktene, mens spenningsfallet mellom de to resterende kontaktene måles. Hvis strømmen går som vist i figur 3.12 mellom kontakt 1 og 3, måles spenningen 2 og 4. Van der Pauwsligning er gitt ved:

$$e^{\frac{-\pi t}{\rho} R_{13,24}} + e^{\frac{-\pi t}{\rho} R_{24,13}} = 1 \quad (3.19)$$

Her er $R_{13,24}$ resistansen målt når strømmen er sendt fra kontakt 1 til kontakt 3, hvor spenningen er målt mellom kontakt 2 og 4. Første to indeksene under R definerer strømmen inn og ut og de siste sifrene definerer spenningen mellom to kontaktpunkter. Gjennomsnittligresistansen kan bli målt ved å variere strømmen gjennom kontaktpunktene og måle spenningen over de to andre kontaktpunktene. De gjennomsnittlige resistansmålingene kan bli forbedret betydelig ved å repetere målingene forvent og reversspent strøm for begge $R_{13,24}$ og $R_{24,13}$:

$$R_1 = \frac{R_{13,24} + R_{24,13} + R_{31,42} + R_{42,31}}{4} \quad (3.20)$$

$$R_2 = \frac{R_{24,13} + R_{13,24} + R_{42,31} + R_{31,42}}{4} \quad (3.21)$$

Her er R_1 og R_2 den gjennomsnittlige resistansen av de forskjellige kontaktpunktmålingene. Med en kjent resistans, kan resistivitet beregnes ved:

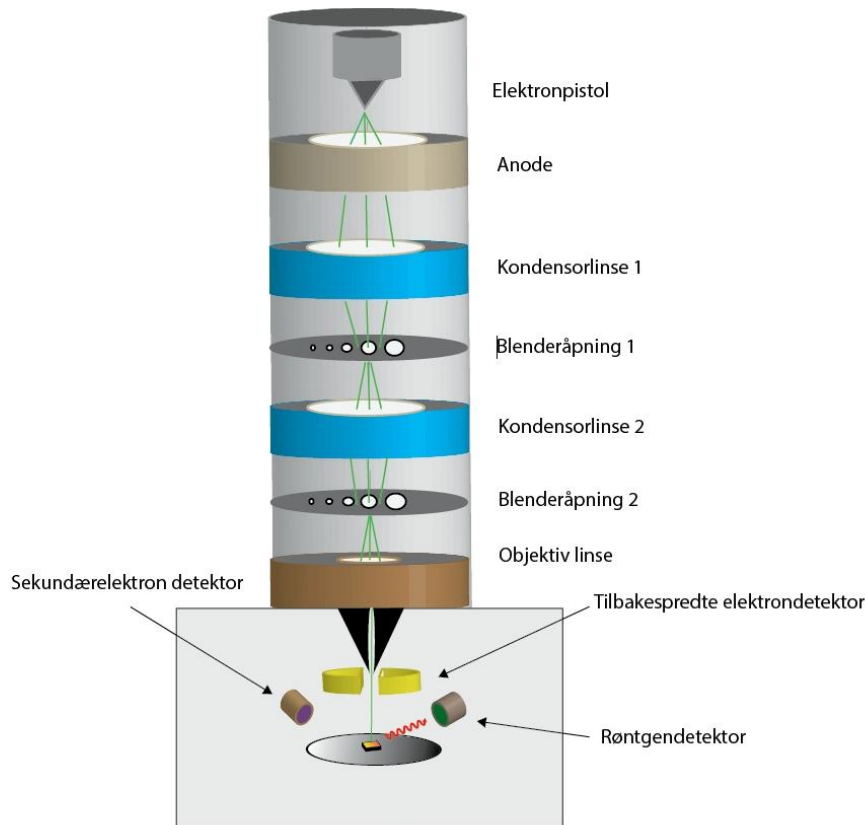
$$\rho = \frac{t\pi}{\ln(2)} + \frac{R_1 + R_2}{2} F(Q) \quad (3.22)$$

Hvor $F(Q)$ er en funksjon av forholdet mellom R_1/R_2 , og er geometrisk avhengig av tykkelse, homogenitet, prøvens form og symmetri med hensyn til kontakt posisjon. For en kvadratisk prøve er dette forholdet lik 1.

3.7 Skanning elektronmikroskop (SEM)

Denne seksjonen er basert på lærebøkene til Leng [32], Golden [40] og Williams [41]. Skanning elektronmikroskop (SEM) er en teknikk som blir brukt for å undersøke materialets komposisjon, krystallstruktur og danne bilde av overflaten (morfologi). Den sistnevnte er mest brukt for karakterisering av mikrostrukturer ved å analysere høyoppløsningsbilder. Disse bildene er dannet ved å sende elektronstråler mot en prøve som skanner overflaten. SEM består av komponenter som elektronpistol, elektronkolonne, magnetiske linser, blenderåpningen og detektorer. Disse komponentene er i et vakuumert «SEM-kolonne» og «prøvekammer», og dette er for å unngå spredning av elektroner som kan føre til dårligere oppløsning.

Høyenergiske elektroner generert av elektronpistolen akselereres gjennom SEM-kolonnen vist i figur 3.13. Den emitterte elektronstrålen fra elektronpistolen passerer forskjellige magnetiske linser. Siden de emitterte elektronene emitterer med forskjellige energier, kan de utvalgte elektronene fokuseres mot prøven ved å justere på de magnetiske linsene. Blenderåpningen blir brukt for probe-størrelse og er en avgjørende faktor for bildeoppløsningen. Høy oppløsning er oppnådd når probens diameteren er minst mulig, hvor den er avhengig av probe-strømmen, strålestyrken og konvergensvinkel. Når høyenergiske elektroner treffer prøven vil det sende ut sekundælektroner, tilbakespredte elektroner og røntgenstråling. Normalt er SEM utstyrt med tre detektorer som mottar disse strålingene og kan bli brukt til å danne to forskjellige topografiske avbildninger av overflater og kartlegging av grunnstoffene i tynnfilmene. I dette delkapitlet skal vi bare se på røntgenstråling som er brukt for *elektron-dispersjonsspektroskopi* (EDX).



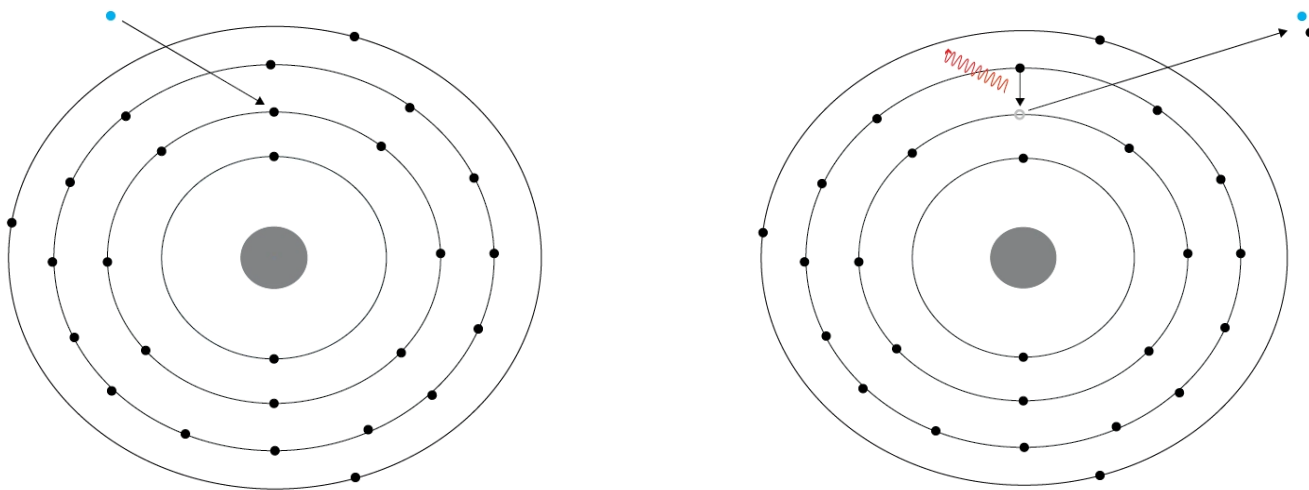
Figur 3.13: SEM består av en kolonne og prøvekammer i vakuum. Elektroner fra elektronpistolen går gjennom rekke linser og blenderåpningen før den når prøvens overflate. Elektronkollisjon med prøven kan resultere til dannelsen av sekundærelektroner, tilbakespredte elektroner og emittering av røntgenstråler. Disse forskjellige strålene kan bli oppdaget og brukes for å finne krystallstruktur, komposisjon og morfologi.

3.7.1 Elektron dispersionspektroskopi (EDX)

Elektron dispersionspektroskopi (EDX) er analyseringsteknikk som blir brukt for å identifisere kjemiske elementer. EDX kan både bli undersøkt i en TEM og i SEM, hvor hovedprinsippet er å oppdage karakteristiske røntgenstrålinger som blir emittert fra atomene i prøven. I dette arbeidet ble det brukt EDX i SEM og dermed vil delkapitlet dreie seg om den generelle beskrivelsen av SEM og EDX.

Når høyenergiske elektroner treffer et elektron i innerste skall på et atom, vil bevegelsesmengde og energi bli overført til det elektronet. Dette kan føre til eksitasjon av elektronet slik at det blir en ledig plass nært atomet i elektronkonfigurasjonen. Imidlertid vil denne ledige plassen bli fylt opp av et elektron fra ytterste skall og noe som fører til emittering av en røntgenstråling med en viss energi. Energien til den utgående røntgenstrålingen er avhengig av hvilket elektron som

bli ionisert i atomet. Energien til røntgenstrålingen er gitt av differansen mellom det ioniserte elektronet og de-eksiterte elektronet. Mekanismen hvor et indre elektron blir slått ut og en de-eksitering resulterer i røntgenstråling kalles for *Auger effekt*. Denne effekten kan bli sett på figur 3.14. Karakterisering av kjemiske elementer kan bli utført ved å beregne bølgelengden på røntgenstråling eller beregne energien til røntgenstrålen.



Figur 3.14: Skjematisk illustrasjon av dannelsen til karakteristiske røntgenstråle. Et høyenergisk elektron kolliderer med et elektron fra innerste skall og løsriver det ut av atomet. Umiddelbart vil et av elektronene fra høyere energitilstand rekombineres og sende ut røntgenstråle.

Moseley's lov kan bli brukt for å regne ut røntgenstrålingsbølgelengde:

$$\lambda = \frac{B}{(Z - \sigma)^2} \quad (3.23)$$

Hvor λ er bølgelengden til røntgenstrålingen, Z er atomnummer, B og σ er konstanter. Analysing av spekteret kan bli gjort ved å sammenligne spekterets intensitet og posisjon med spekteret fra internasjonal Database.

Det viser seg at EDX metoden en god metode for tyngre elementer enn for *lette* elementer. Lette elementer som nitrogen og oksygen gir svak «respons» og gjør det vanskelig å analysere spekteret. Andre ulemper med analysing av lette elementer er absorpsjon av lav-energiske røntgenstrålinger som leder til *færre* topper på EDX spekteret. I dette arbeidet skal vi se på store kjemiske komponenter og dermed vil avviket på atomstørrelse være liten.

4 Eksperimentelle prosedyrer

4.1 Eksperimentelle instrumenter og feilkilder i dette arbeidet

4.1.1 Magnetron sputtering

For deponering av tynnfilm ble en Moorfield MiniLab magnetronsputter brukt. Dette systemet er utstyrt med 3 individuelle, avkjølte sputterkilder med diameter på 7.62 cm. To av dem er RF-kilder og en er en DC-kilde. Avstanden mellom prøveholderen og targetets overflate var omtrent 25 cm. Vinklene på targetene var $\sim 25^\circ$ inn mot substratholderen. Targetene brukt i dette arbeidet var et keramisk tinndioksid (SnO_2) med en renhet på 99.99% og et metallisk tinn (Sn) med en renhet på 99.995%. Deponeringen ble utført på forskjellige temperaturer, effekt og tid. Disse undersøkelsene ble utført for å forstå hvilke prosessparametere som ga vekst av SnO. Deponeringen ble gjort på silisium- (Si), kvarts- (SiO_2) og c-safir substrater (c- Al_2O_3) og ble videre etterfulgt av forskjellige karakteriseringsmetoder for å analysere tynnfilmene.

4.1.2 XRD

XRD-målinger ble utført ved bruk av et Bruker AXS D8 Discover-system med en Cu-røntgenkilde. Denne røntgenkilden har to karakteristiske bølgelengder $k_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ og $k_{\alpha 2} = 1,54444 \text{ \AA}$. Det ble brukt Goebel-speil for å maksimere intensiteten på diffraksjonstoppe, men som også betyr at man får bidrag fra både $k_{\alpha 1}$ og $k_{\alpha 2}$ stråling i og med at monokromator ikke ble brukt. Målingene som ble utført på prøvene var $\theta/2\theta$ -målinger. Skanningsintervallet i 2θ -området var fra 15° til 90° grader for Si og SiO_2 , mens c- Al_2O_3 var fra 15° til 100° grader.

Komposisjonskarakterisering av tynnfilmen ble utført ved bruk av XRD. Rådataene fra undersøkelsen ble eksportert til OrginPro2020 programvare for å danne røntgendiffraksjonsspekteret. Posisjonene til de forskjellige toppene i henhold til vinkel og full bredde halvt maksimum (FBHM) ble undersøkt ved bruk av gaussisk tilpasning. Standardavviket for både beregningen av posisjonene til toppene og FWHM ble ikke beregnet i denne oppgaven. Grunnet lav diffraksjonsintensitet ble FWHM beregnet ved hjelp av rask gaussisk tilpasningsfunksjon i OrginPro2020. Denne funksjonen måler ikke standardavviket og gir en gjennomsnittlig verdi. Dermed kan det forventes avvik i disse resultatene gitt at gaussisk

tilpasning ikke representerer den eksakte kurven. Instrumentet har også en feilkilde når det kommer til FWHM, da instrumentet har en breddeøkning på 0.008° .

4.1.3 SEM

Komposisjonen i tynnfilmene og avbildning av overflaten ble utført ved bruk av SEM-modell JSM-IT300 fra JOEL med LaB_6 filament i elektronpistolen. Undersøkelsen ble utført på Si-substrater, hvor Termisk Ultra Tørr EDS-detektor ble brukt for å undersøke komposisjonen. Det ble utført en måling per prøve og dermed ble ikke standardavviket målt.

4.1.4 UV-VIS

Et Shimadzu Solidspec-3700DUV spektrometer ble brukt for å måle transmittansen til tynnfilmene, og for videre estimering av det optiske båndgapet. Spektrometeret kan sende ut strålinger med bølgelengde fra 175 – 2600 nm. Bølgelengdeintervallet som ble brukt for å analysere prøven var i området 290 – 1500 nm, med 1 nm intervaller. Det optiske båndgapet ble estimert ved å utføre en Tauc-analyse [42]. Rådataene fra transmittansundersøkelsen ble eksportert til OriginPro2020 for å utføre Tauc-analyse. Båndgapet til tynnfilmen ble undersøkt ved lineær regresjon av det lineære området i Tauc-plottet. Feilkilden i denne målingen er moderat da som dette er avhengig av valget av lineære regresjonen på Tauc-plottet.

4.1.5 Profilometer

Tykkelsen av de deponerte tynnfilmene ble undersøkt ved bruk av Veeco Dektak 8 stylus profilometer. For disse deponerte prøvene var substratene delvis dekket av Al-folie for å danne et trinn mellom substratet og tynnfilmen. Tykkelsesmålingen ble utført 3 ganger per substrat for å beregne den gjennomsnittlige tykkelsen, samt å undersøke om det var tykkelsesforskjeller innad i prøvene. Feilkilder i denne undersøkelsen var ujevne trinn mellom den deponerte overflaten og substratet. Dette kommer av løs aluminiumsfolie rundt substratene som dermed fører til avvik i målingen av tykkelse.

4.1.6 Halleffektmålinger

Halleffektmålinger ble utført ved bruk av et Keithley 2182 nanovoltmeter, en Keithley 6221 strømkilde og et Keithley 7001 multimeter. Denne målingen ble utført for å undersøke

halvleder materialtype, ladningsbærer konsentrasjon, mobilitet og resistivitet. Prøvene ble målt i en Van der Pauw-geometri og magnetfeltets styrke var 1.02 T. Det ble gjort to målinger per prøve, hvor magnetfeltet på prøven ble snudd mellom de to målingene. Måling av mobilitet, ladningsbærer konsentrasjonen og resistivitet ble gjennomført en til to ganger per prøve, dermed har det ikke blitt utført estimeringer av standardavviket og instrumentelle feil.

4.1.7 AFM

AFM målingene av prøvene ble utført i en Veeco Dimension 3100 atomkraftmikroskopmåling. AFM målingene ble utført i tappemodus, hvor en bjelke med skarp spiss skannet overflaten av prøven. Beregning av endringen i resonansfrekvensen og detektering av disse muliggjør dannelsen av et bilde av topografien. AFM målingen ble brukt for å undersøke veksten av tynnfilmene (topografien) og overflateruhet. Ruheten og avbildning av overflaten til de deponerte prøvene ble undersøkt, hvor denne undersøkelsen ble utført to ganger per prøve og ruheten av overflaten ble beregnet ved bruk av WSxM 5.0 Develop 10.2 programvare. Ruheten ble bestemt fra den beste topografien av de to målingene som ble gjort.

4.2 Substrater

Substratene som ble brukt for deponering var bor-dopet Si, SiO₂ og c-Al₂O₃. Disse substratene ble kuttet til en størrelse på 1 x 1 cm² ved hjelp av en laserkutter. Før deponering ble substratene rensed ved hjelp av en RCA- og Piranha- rengjøringsprosess. RCA- rengjøringsprosessen ble utført på Si-substratene i tre trinn etterfulgt av 5 minutters bobleskylling i DI-vann etter hvert trinn. SiO₂ ble rensed med Piranha- rengjøringsprosess i 10 min etterfulgt av 5 minutters bobleskylling i DI-vann. Rengjøring av c-Al₂O₃ substratene var 10 min i aceton, deretter 10 min i isopropanol etterfulgt av 10 minutters bobleskylling i DI-vann. I de to første rengjøringstrinnene av c-Al₂O₃ ble et ultrasonisk bad brukt. I alle de tre rengjøringsprosessene ble nitrogengass brukt for å tørke substratene. De tre substratene ble deponert og brukt i forskjellige karakteriseringsmetoder. Si-substratene ble brukt for å undersøke tykkelsen på tynnfilmene, XRD for strukturell analyse, AFM for å måle topografiens ruhet og EDX for støkiometri. c-Al₂O₃ substratene ble brukt i transmittansmåling (UV-VIS) og XRD. SiO₂ substratene ble brukt for transmittansmåling, XRD og Hallmåling (Van der Pauw måling).

5 Resultater

5.1 Optimalisering av SnO-støkiometri

Dette delkapitlet omhandler prosessen ved å optimalisere vekstparametrene for å oppnå støkiometriske tynnfilm av SnO. Alle deponeringene ble utført på to Si-substrater, hvor det ene var delvis dekket med Al-folie for enkelt å kunne måle tykkelse ved bruk av profilometer, samt SiO₂ og c-Al₂O₃ substrater. Substratene ble brukt for å undersøke veksten av SnO, som har en tetragonal krystallstruktur, på et henholdsvis kubisk, amorf og heksagonalt substrat.

Alle deponeringene har blitt utført med to targetmaterialer, henholdsvis Sn og SnO₂. Fabrikasjon av SnO tynnfilm ved bruk av disse to targetene krever at støkiometrien er oppfylt, det vil si at komposisjonsforholdet i tynnfilm er [Sn]:[O] = 50:50. Et overskudd av for eksempel oksygenkonsentrasjonen i filmen kan resultere i at SnO₂-fasen dannes, da dette er en mer stabil fase enn den metastabile SnO-fasen [43]. Under vekst ved magnetron sputtering har man flere parametere som kan endre egenskapene til en tynnfilm, som for eksempel støkiometrien. Dette inkluderer parametere som effekten på targetmaterialet, temperatur på substratet, og trykk. I bakgrunn av dette har det blitt deponert tynnfilm med variert effekt på SnO₂- og Sn-targetmaterialet, temperatur, samt deponeringstid. Effektvariasjonen mellom Sn- og SnO₂-targetet var stegvis, hvor den ene ble holdt konstant og den andre variert, for å oppnå støkiometrisk SnO. Effektvariasjonene for de forskjellige deponeringene vist i appendiks A. Parametrene som prosesstrykk, mengde argongass, avstand mellom substrat og target, og rotasjon ble holdt konstant gjennom alle deponeringene.

Deponeringene som ble utført for optimalisering av støkiometri er samlet i en støkiometriserie som igjen er delt inn i fem underserier; *i*) Sn-Effektserie deponert ved 300°C, *ii*) Sn-Effektserie deponert ved 400°C, *iii*) Tidsvarierte SnO₂-Effektserie deponert ved 400°C, *iv*) Sn-Effektserie deponert i 105 min og *v*) Temperaturvarierte SnO₂-Effektserie. Tabeller med alle parametrene for de fem forskjellige underseriene i støkiometriserien er vist i Appendiks A. I dette underkapitlet skal vi se på en av disse seriene og dens resultater. Den utvalgte serien er *i*) og er den med best resultat med tanke på støkiometri. Det har blitt utført EDX for måling av støkiometri, XRD for å identifisere krystallfaser i tynnfilmene, og UV-VIS for måling av transmittans, samt estimering av det optiske båndgapet til tynnfilmene. I tillegg til disse undersøkelsene ble det utført tykkelsesmåling ved hjelp av Stylus profilometer på tynnfilm

grodd på Si substratet delvis dekket med Al-folie. Hovedformålet med bruken av de forskjellige karakteriseringsteknikkene var å evaluere hvilke deponeringsparametere som ga den ønskede støkiometrien i SnO-tynnfilmene.

I denne serien ble det deponert syv forskjellige tynnfilmer med variert Sn effekt. Effekten på Sn-targetmaterialet ble variert med steg på 5 W fra 27 W til 62 W, som vist i Tabell 5.1. For alle deponeringene var basetrykket under $2 \cdot 10^{-6}$ Torr før deponeringen ble startet og deponeringstiden var 105 minutter for alle prøvene. Temperaturen ble holdt konstant på 400°C etter det ønskede basetrykket var oppnådd ($< 2 \cdot 10^{-6}$ Torr) og deponeringen startet ikke før temperaturen var stabil. Argongass (Ar) ble brukt som sputteringgass ved en strømningsrate på 12.5 sccm og prosesstrykket ble holdt i 3.7 mTorr gjennom alle deponeringene. Prøveholderen ble rotert med 14 rpm for å forsikre en uniform deponering over hele prøveholderen og før alle deponeringene ble en pre-sputtering utført i 10 min. Dette ble gjennomført for å fjerne urenheter fra targetmaterialet før selve deponeringen.

5.1.1 EDX

Elektron dispersionspektroskopi ble utført for å undersøke konsentrasjonsforholdet av Sn og O i tynnfilmene, som en viktig del i prosessutviklingen av SnO. Det ble antatt at tynnfilmene besto bare av Sn og O, selv om målingene også ga utslag på for eksempel karbon, som deponeres på prøven under bestråling av en elektronstråle. Siden avviket er moderat er alle målingene gjennomsnittverdier av Sn og O.

Prøve	Sn-effekt (W)	SnO ₂ -effekt (W)	Temperatur (°C)	Deponeringstid (min)	Prosesstrykk (mTorr)	Tykkelse (nm)	EDX (at. %)	
							Sn	O
#33	32	45	400	105	3,7	688	39.5	60.5
#34	37	45	400	105	3,7	755	40.2	59.8
#35	42	45	400	105	3,7	820	41.9	58.1
#36	47	45	400	105	3,7	888	43.9	56.1
#37	52	45	400	105	3,7	977	45.7	54.3
#38	57	45	400	105	3,7	1007	47.3	52.7
#39	62	45	400	105	3,7	920	48.6	51.4

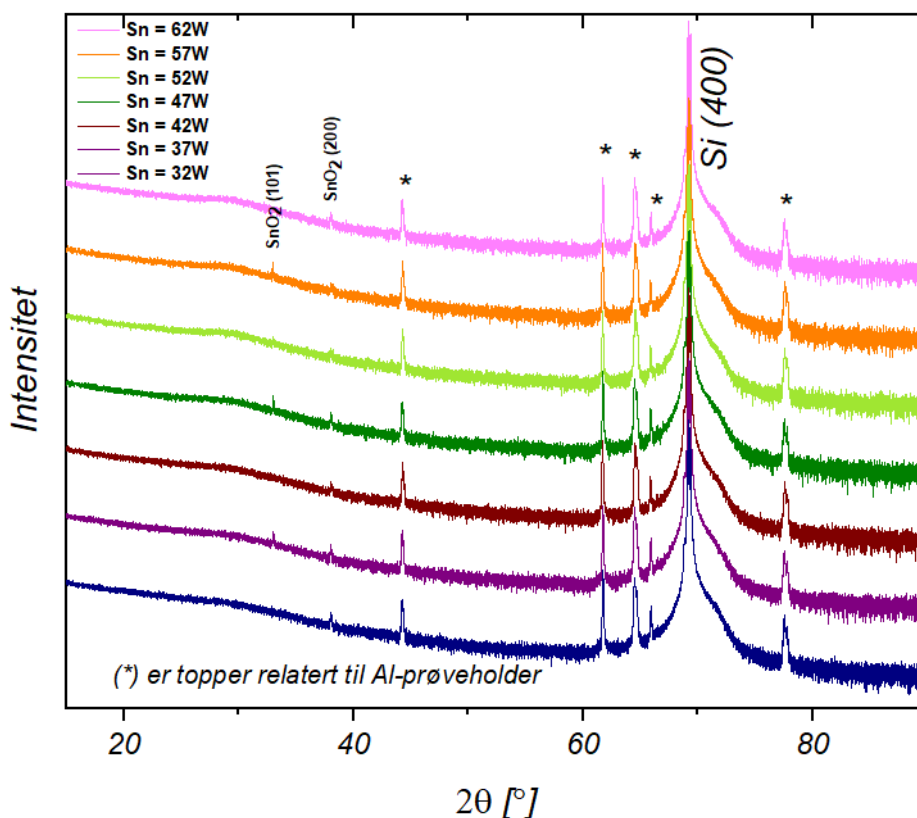
Tabell 5.1: Deponeringsparameterne for Sn-effektserie deponert i 400°C inkludert EDX resultatene. Økende Sn-effekt resulterer økende Sn-konsentrasjonen i tynnfilmen og dermed en reduksjon i O konsentrasjonene.

Tabell 5.1 viser hvordan mengden Sn og O varierer med varierende Sn-effekt innad i serien. EDX målingene viser en økning i Sn:O konsentrasjonsforholdet ved økende Sn-effekt. Dannelsen av SnO krever at konsentrasjonen av Sn og O er i et 1:1 forhold og overskudd av oksygen kan oksidere SnO til SnO₂. Konsentrasjonen av oksygen varierer fra 60.5 at.% – 51.4 at.% og Sn konsentrasjonen varierer fra 39.5 at.% - 48.6 at.% ved økende Sn-effekt. Prøve deponert ved 32 W har tilnærmet et Sn:O forhold på 1:2 som tilsier antageligvis at SnO₂ fasen er dannet under disse vekstparametrene, og man vil forvente å heller se SnO enn SnO-relatert diffraksjonstopper ved XRD-målinger. De prøvene med nærmest 1:1 forhold er prøve deponert ved 52 W, 57 W og 62 W. Det er tydelig at en økning i Sn-effekt resulterer til en reduksjon av oksygen og en økning av Sn i filmen. Ulempen med denne metoden er at beregning av konsentrasjonen til lette grunnstoffer som oksygen er forbundet med høy usikkerhet. Man kan dog bruke denne metoden for å undersøke trenden av konsentrasjonsendringen ved økende Sn-effekt, noe som er gjort i denne serien.

5.1.2 XRD

Identifisering av krystallfaser i filmene ble utført ved å sammenligne posisjonene til diffraksjonstoppene i XRD-spekteret med verdier fra krystallografiske databaser for XRD-målinger. Disse krystallfasen kan brukes til å indikere hvilken komposisjon filmen består av. Intervallet for 2θ var fra $15^\circ - 90^\circ$ for Si og SiO₂, samt $15^\circ - 100^\circ$ for c-Al₂O₃. I denne seksjonen fremlegges XRD-resultatene for tynnfilmene grodd på Si-substratet, mens resultatene for SiO₂ og c-Al₂O₃ ligger i appendiks A. Identifisering av mulige krystallfaser i tynnfilmene komposisjon ble utført ved bruk av en $\theta/2\theta$ måling. Figur 5.1 viser XRD-spekteret for alle syv tynnfilmene grodd på Si-substrat deponert ved forskjellig Sn-effekt. XRD-spekteret for disse prøvene er lagt ovenfor hverandre og dette muliggjør sammenligning av de forskjellige diffraksjonstoppene. Effekten av Sn økes oppover i figuren, hvor vi har intensiteten på y-aksen og diffraksjonsvinkelen (2θ) på x-aksen. Effekten til SnO₂, deponeringstemperatur (T), argonstrøm (Ar) og prosessstrykket (PP) ligger over XRD-Spekteret. Toppene som skyldes Al-prøveholderen er markert med en stjerne (*) og diffraksjonstoppen til Si substratet, som er den sterkeste toppen ved $2\theta = 69.11^\circ$ kommer fra (400)-planet til Si.

$\text{SnO}_2 = 45\text{W}$, $T = 400^\circ\text{C}$, $\text{Ar} = 12.5 \text{ Sccm}$, $\text{PP} = 3,7\text{mTorr}$

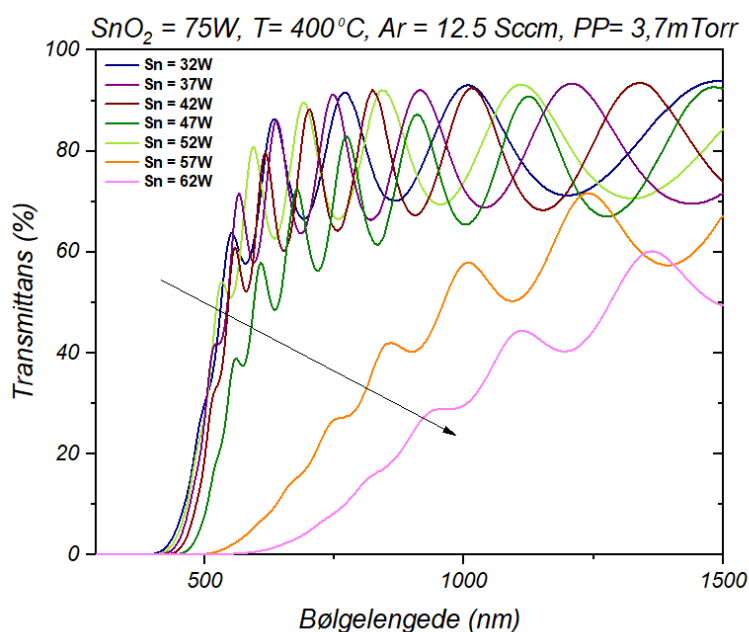


Figur 5.1: $\theta/2\theta$ måling av Sn-Effektserie deponert i 400°C i intervallet fra $15^\circ - 90^\circ$. Tydelige diffraksjonstopper av SnO_2 fra (101)- og (200) planet, hvor det er ingen spor av SnO toppler.

Det er en klar indikasjon på at alle disse prøvene inneholder SnO_2 . Alle prøvene har diffraksjonstopper fra SnO_2 (200)-planet og denne toppen er på $2\theta = 37.949^\circ$. Denne diffraksjonstoppen har lav intensitet gjennom hele serien som indikerer lav krystallinitet. Det viser seg også at tre av de syv prøvene har SnO_2 diffraksjonstopp i (101)-planet som er på $2\theta = 33.893^\circ$. Disse tre prøvene er deponert ved Sn-effekt 37 W, 47 W og 57 W. I likhet med diffraksjonstoppen fra (200)-planet er diffraksjonen fra (101)-planet lav. For disse prøvene, hvor flere ulike diffraksjonstopper er identifisert, kan man slå fast at filmene er polykrystallinske. Det dannes også en bred og lav-intensitetstopp mellom $30^\circ - 35^\circ$ og denne trenden øker med økende Sn-effekt. På grunn av bredden på denne toppen, er det vanskelig å tilegne denne til en krystallfase. Det er tydelig fra XRD-resultatene at ingen av de syv prøvene inneholder krystallinsk SnO . Deponering med disse parameterne resulterer i dannelsen av polykrystallinske SnO_2 filmer med relativt dårlig krystallkvalitet.

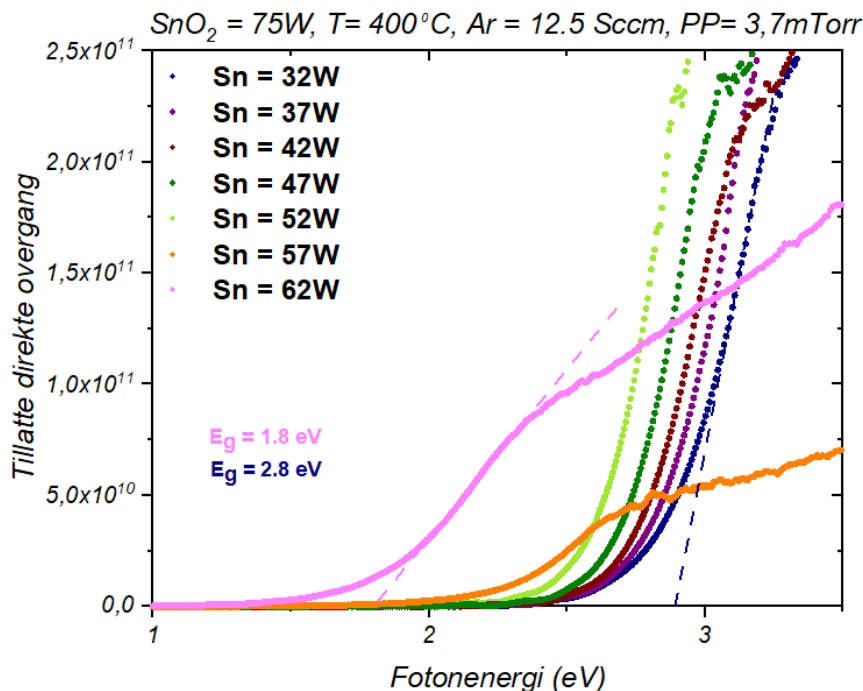
5.1.3 UV-VIS

De optiske egenskapene av serien *i*) ble undersøkt ved bruk av UV-VIS. Det er mulig å estimere det optiske båndgapet ved å måle både transmittans og reflektans, men i dette prosjektet ble det gjort ved måling av transmittans gjennom tynnfilmene. UV-VIS-målinger ble utført på tynnfilmene deponert på både SiO₂- og c-Al₂O₃ substrater. Figur 5.2 viser resultatene for tynnfilmene deponert på SiO₂ substrat, hvor resultatene for c-Al₂O₃ ligger i appendiks A. Y-aksen i Figur 5.2 viser målt transmittans i prosent som funksjon av bølgelengden på lyset (x-aksen) fra 290 nm til 1500 nm. Transmittansmålingene er illustrert i figur 5.2 og det er tydelig at transmittansen reduseres med økende Sn-effekt over 52 W. Prøvene har en drastisk reduksjon av transmittans til under 70% og 50% ved 1500 nm. Disse prøvene er lite transparente og har en gråsvart farge. Dette kan komme av overskudd av Sn som reflekterer en større del av lyset, men også muligens et skift i absorpsjon i filmene som dermed transmitterer mindre. For resterende prøver, det vil si prøvene deponert med Sn-effekt på 32 W – 52 W viser alle en gjennomsnittstransmittans på om lag 80% ved 1500 nm. Svingningene i transmittansmålingen skyldes av interferenseffekt. Denne interferenseffekten kommer av varierende spredning av lyset inni tynnfilmen [44]. Disse spredningene kommer av tykkelsen i tynnfilmen. Spredningen av lyset kan resultere til konstruktiv- eller destruktiv interferens avhengig av faserelasjonen til det spredte lyset. Punktet hvor transmisjonen gjennom prøven går til null, altså hvor det antas at absorpsjonen er maksimal, forskyves også mot lengre bølgelengder med økende Sn-effekt som illustrert med den svarte pilen, dette er igjen spesielt tydelig for prøvene deponert ved 57 W og 62 W.



Figur 5.2: Transmittansmåling av de deponerte SiO_2 substratene og økningen i transmittansen er vist med en pil. Transmittansen er høyest ved lavere Sn-effekt og dette kommer av konsentrasjonen av Sn i filmen. Lavere konsentrasjon av Sn resulterer til mindre absorpsjon av synliglys.

Det optiske båndgapet i tynnfilmene ble estimert ved hjelp av Tauc plot analyse som vist i figur 5.3. I Tauc-plottet er optisk tillatte direkte overganger langs y-aksen og fotonenergi (eV) langs x-aksen. Det er en gradvis reduksjon i båndgapet fra prøvene deponert ved 32 W til 52 W, hvor båndgapet reduseres drastisk for prøve 57 W og 62 W. Dette tilsvarer en endring i båndgapet fra 2.8 eV til 1.8 eV med økende Sn-effekt fra 32 W til 62 W. Det er vist at SnO har et direkte båndgap fra 2.5 – 3.0 eV. Fra figur 5.3 kan man se at båndgapet estimert for prøvene deponert ved 32 W - 52 W ligger innenfor dette område, mens prøvene deponert ved 57 W og 62 W har et noe lavere estimert båndgap på henholdsvis 2.2 eV og 1.8 eV.



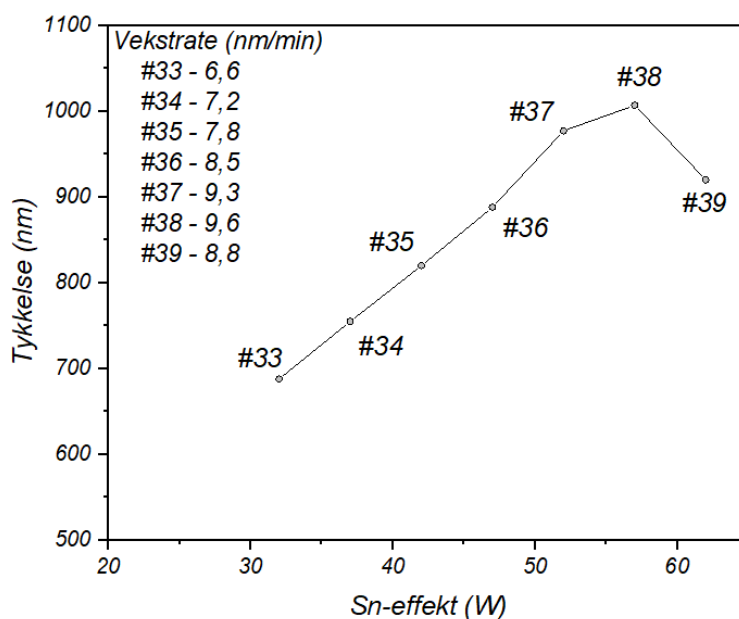
Figur 5.3: Båndgapsmåling av Sn-effektserien deponert i 400°C. Målingene viser en klar trend på variasjonen av båndgapet med økende Sn-effekt.

5.1.4 Stylus profilometer

Tykkelse av tynnfilmene ble vurdert ved hjelp av Stylus profilometer. Tykkelsen på tynnfilmene er en viktig parameter og en nødvendighet for å beregne optiske og elektriske egenskaper, som for eksempel i båndgapsestimering ved UV-VIS-målinger og for å finne ladningsbærerkonsentrasjonen ved Hall-effekt. Målingene av tykkelsen ble utført på tynnfilmene

grodd på det delvis Al-folie-dekkende Si-substratet. For hver prøve ble det utført tre målinger og tykkelsen til tynnfilmene ble bestemt ved å beregne gjennomsnittet av disse. Dette fordi metoden med bruk av Al-folie kan gi ujevne steg mellom substratet og tynnfilmene på grunn av løs Al-folie rundt substratet. Figur 5.4 viser endring i tykkelsen som funksjon av Sn-targeteffekt. Det er en klar indikasjon på at tykkelsen på tynnfilmene og vekstraten øker med økende Sn-effekt. Denne trenden gjelder for prøve 32 W – 57 W, men prøve 62 W viser seg til å ha reduksjon i tykkelsen. Dette kan skyldes usikkerhet i tykkelsesmålingen. Tykkelsesmålingene som er beregnet viser en gjennomsnittstykkelse på 865 nm. Den ønskede tykkelsen er under 600 nm. Den optimale prøven har tykkelse på 977 nm. Dermed forventes det at halvering av deponeringstiden vil halvere tykkelsen.

Figur 5.4 viser også vekstraten for de forskjellige Sn-effektene gitt i nm/min. Dersom Sn-effekten øker med 5 W vil vekstraten øke totalt med 3.8 nm/min for hele serien. Denne vekstraten kan variere for ulike materialfaser og er avhengig av bindingsenergien til fasene. Dermed vil vekstraten av SnO og SnO₂ være ulikt, siden bindingsenergiene av disse er rapportert til å være 530.4 eV og 531.4 eV [45].



Figur 5.4: Tykkelsene av tynnfilmene viser en økende trend ved økende Sn-effekt. De forskjellige deponeringene i variert Sn-effekt resultere til en variasjon av vekstrate. Vekstrate viser en økende trend fra 32 W - 57 W, hvor prøve 62 W viser en reduksjon i vekstrate.

5.1.5 Diskusjon

EDX-målingene viser en økning av Sn- og en reduksjon av O konsentrasjon ved økende Sn-effekt. Den prøven som hadde tilnærmet samme støkiometriforhold som SnO var prøven deponert ved 62 W, men siden Sn har et lavt smeltepunkt ble prøven deponert ved 52 W valgt som den optimale prøven. Støkiometrien til denne prøven tilsvarer ikke det teoretiske støkiometriske forholdet til SnO, selv om det også er usikkerhet relatert til EDX målinger.

I XRD resultatene i Sn-effektserien vises det ingen indikasjon på krystallinsk SnO. Det er tydelige indikasjoner på at dannelsen av SnO₂ er mer sannsynlig enn SnO under disse deponeringsparameterne. Dette kan bli forstått ved å se på EDX-resultatene, hvor det er tydelig at alle prøvene har et overskudd av O i tynnfilmene. I slike omstendigheter vil dannelsen av SnO₂ være mer energigunstig enn dannelsen av SnO. SnO₂ har en mer stabil fase siden SnO har større evne for å oksidere i rom med luft [10].

Intensiteten til disse SnO₂ toppene er lave og tyder på at deponeringsparameterne heller ikke er gunstige for dannelsen av god krystallinsk SnO₂ tynnfilm. Den reduserende veksten av SnO og SnO₂ kan komme av misforholdet mellom krystallstrukturene til substratet og filmen. SnO og SnO₂ har tetragonal struktur og strukturene til Si, SiO₂ og c-Al₂O₃ er henholdsvis diamantstruktur, amorf og heksagonal. En viktig ting å legge merke til er når støkiometrien til SnO går fra tilnærmet 1:1 forhold til 1:2. Dette resulterer til ingen intensitetsvariasjon på SnO₂-toppene i XRD-resultatene. Dermed kan ikke veksten av SnO₂ vurderes ved å sammenligne EDX dataene med XRD-resultatene.

I transmittansmåling er det et tydelig skille mellom prøvene deponert ved 32 W – 52 W og prøvene 57 W – 62 W. Prøvene fra 32 W – 52 W har en transmittans på over 70% ved 1500 nm og kan skyldes av et overskudd av oksygen i tynnfilmene. I motsetning til disse prøvene har prøvene deponert ved 57 W og 62 W lavere transmittans og kan skyldes av økningen i Sn i filmen. Disse to prøvene har også størst tykkelse og dette kan være en mulig årsak for den lave transmittansen. Selv om tykkelsen til prøven deponert ved 57 W er større enn prøven ved 62 W, er det tydelig fra EDX resultatet fra prøven ved 62 W at den inneholder mer tinn og mindre oksygen enn prøven ved 57 W. Dermed har den en lavere transmittans.

De målte båndgapsmålingene viser en variasjon fra 1,8 eV og 2,8 eV og det er tydelig at disse målingene følger en trend ved økende Sn-effekt. De dokumenterte båndgapsverdiene for SnO er mellom 2,5 eV – 3 eV og SnO₂ er 3,6 eV [45]. Det kan tenkes at de målte båndgapsverdiene

samsvarer med båndgapet til SnO, men dette er ikke tilfellet, siden XRD-resultatene og EDX-resultatene viser klare indikasjoner på at tynnfilmene kan bestå av SnO₂-faser.

Tauc analyse er en grov beregning på båndgapet til materialet, siden denne analysen er avhengig av den utførte lineærregresjonen av den lineære delen av Tauc-plottet. Valget av posisjonen til den lineære regresjonen kan påvirke båndgapsenergien og dette er rapportert i studien til Zanatta [46]. Zanatta har utført en studie om å optimalisere båndgapsmåling ved tilpasning av absorpsjonsspekteret med Boltzmann-funksjonen. Uavhengig av det moderate avviket fra valget av lineærregresjonen på Tauc plottet, er det antatt at båndgapsverdiene er den reelle båndgapsverdien.

I eksperimentet Jiang et al. har utført viser det seg at deponering i romtemperatur og varmebehandling i en RTA-prosesser i luft resulterer til veksten av SnO [42]. De har undersøkt transformeringen fra en amorf tynnfilm til et polykrystallinsk tynnfilm ved økende temperatur. Tilnærmet samme tilfelle ble rapportert av Hsu et al. som deponerte i romtemperatur etterfulgt av varmebehandling i en RTA-prosesser utført i vakuum [47]. Det viste seg at amorfe tynnfiler krystalliserte seg i 300°C. Dette indikerer at en varmebehandlingsprosess er nødvendig for utviklingen av polykrystallinsk SnO.

5.2 Effekt av varmebehandling av romtemperaturdeponerte filmer

Deponering med varierende Sn- og SnO₂-effekt, på prøver deponert ved en veksttemperatur på 400°C viser seg å ha liten effekt på krystalliniteten til SnO. I forrige seksjon ble det nevnt at flere studier har vist varmebehandling etter deponering er en nødvendig prosess for utviklingen av polykrystallinske SnO-tynnfilm og dette har også blitt undersøkt av Saji og Mary [48]. De deponerte i romtemperatur med Sn-target i variert oksygenstrøm og dette medførte til amorf tynnfilm. Denne egenskapen endret seg etter en varmebehandling i 200°C i luft og tydelige polykrystallinske SnO krystaller ble oppdaget i XRD-målingene. Basert på disse kildene er denne serien et forsøk på å undersøke effekten av krystalliniteten til SnO i en varmebehandling ved økende temperatur. Siden det handler om varmebehandling, er denne serien i denne seksjonen kalt for varmebehandlingsserie.

I denne serien ble deponeringsparameterne fra den optimale prøven deponert ved 52 W, fra forrige seksjon brukt som utgangspunkt. Deponeringsparameterne som ble holdt konstant gjennom alle deponeringene var effekten av Sn- (52 W) og SnO₂ targetet (45 W),

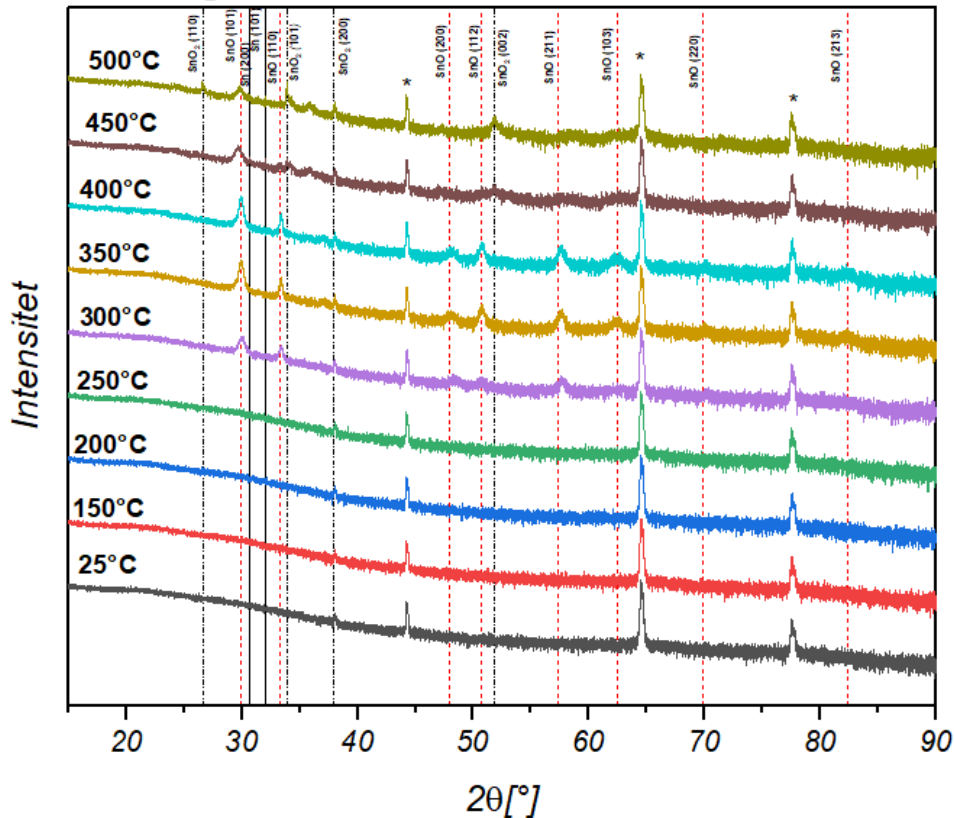
deponeringstemperatur (25°C), prosessstrykket (3.7mTorr), rotasjonen av prøveholderen (14 rpm), Ar-strøm (12.5 sccm) og basetrykket som var under $2 \cdot 10^{-6}$ Torr, samt deponeringstiden (53 min). Halveringen av deponeringstiden ble utført for å redusere tykkelsen av tynnfilmene. Profilometerresultatene fra forrige seksjon ble gjennomsnittstykkelse målt på 865 nm og den ønskede tykkelsen var under 600 nm. Dermed forventes det halvering av tykkelsen ved å halvere deponeringstiden. I likhet med støkiometriserien er deponeringen i denne serien utført på alle tre substratene; Si, SiO₂, c-Al₂O₃, samt Si-substrat avdekket med Al-folie. De deponerte prøvene ble varmebehandlet i variert temperatur fra 150°C – 500°C med økende temperatur på 50°C.

Formålet med denne serien er å undersøke effekten av varmebehandling med varierende temperaturer etter vekst på de strukturelle, optiske og elektriske egenskapene. Karakterisering av strukturen til tynnfilmene, samt de optiske og elektriske egenskapene ble utført med henholdsvis XRD, UV-VIS og Hall-effekt.

5.2.1 XRD

De strukturelle egenskapene til tynnfilmene varmebehandlet ved forskjellige temperaturer ble undersøkt på samme måte som i støkiometriserien. Her vises XRD resultatene for filmene grodd på SiO₂-substratene, ettersom de inneholder flest SnO-relaterte diffraksjonstopper. Resultatene fra XRD for varmebehandlingsserien er vist i figur 5.5 og på samme måte som tidligere ligger resultatene ovenfor hverandre for å kunne sammenligne utviklingen i diffraksjonstopper innad i serien. Temperaturen øker oppover i figuren fra romtemperatur (25°C) brukt under deponering til 500°C. I diffraksjonsplottet er det tre forskjellige vertikale linjer: de røde stiplede linjene representerer posisjonen til SnO-relaterte toppe, de sorte stiplede linjene representerer SnO₂-topper og de hele sorte linjene representerer metalliske Sn-topper. Diffraksjonstopperne markert med en stjerne (*) kommer fra prøveholderen. Deponeringsparameterne er oppgitt over plottet og PP er en forkortelse for prosessstrykket.

$Sn = 52W$, $SnO_2 = 45W$, $T = 25^\circ C$, $Ar = 12,5$ sccm, $PP = 3,7mTorr$

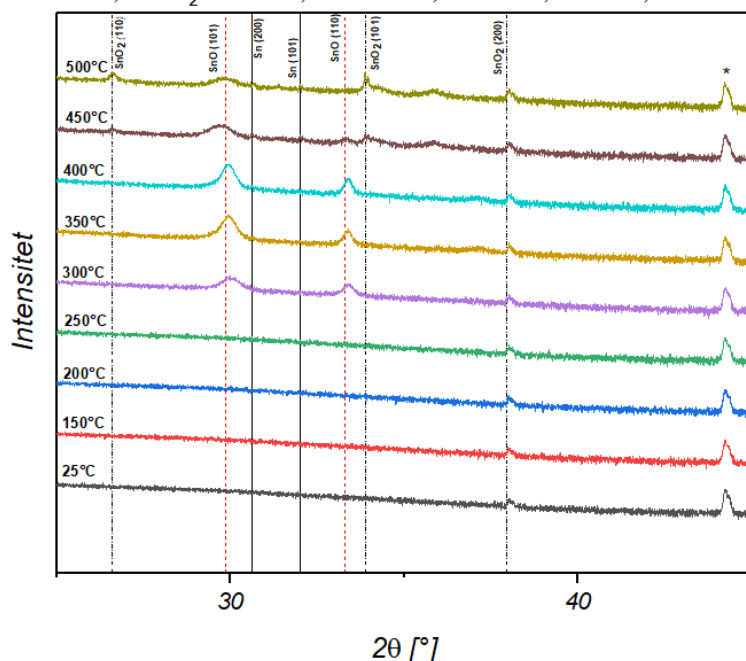


Figur 5.5: XRD-spekteret for varmebehandlingsserien viser en klar trend på veksten av SnO. Det viser seg at prøvene varmebehandlet fra 150°C - 250°C er amorfe. De første SnO-toppene dannes ved 300°C og intensiteten økes frem til 400°C. Disproporsjonalreaksjon oppstår fra 450°C - 500°C som resulterer til dannelsen av blandende faser av SnO, SnO₂ og Sn.

Som vist i Figur 5.5 gir filmen som er deponert ved romtemperatur og ikke varmebehandlet en svak SnO₂ topp fra (200)-planet ved $2\theta = 37,949^\circ$. Denne prøven har ikke synlige SnO diffraksjonstopper og tilsvarende resultat kan bli sett på prøvene varmebehandlet fra 150°C til 250°C. Det er tydelig at varmebehandlingen fra 150°C til 250°C resulterer ikke i SnO diffraksjonstopper. I motsetning til dannelsen av SnO-krystaller, er det tydelig at disse tynnfilmene fra 150°C til 250°C har en diffraksjonstopp av SnO₂ fra (200) planet ved $2\theta = 37,949^\circ$. Denne SnO₂ toppen eksisterer for alle prøvene i denne varmebehandlingsserien og intensiteten av denne toppen er relativt uavhengig av temperatur. Trenden endrer seg for filmen som er varmebehandlet ved 300°C. Man kan da observere SnO-relaterte diffraksjonstopper, nemlig (101), (110), (200), (112) og (211). De forskjellige intensitetstoppene representerer diffraksjoner fra de ulike krystallplanene, og filmene består derfor av polykrystallinske SnO. (200)-toppen til SnO₂ er observert også for denne prøven, noe som tyder på at prøven inneholder

både SnO- og SnO₂-faser. I denne prøven er det tre tydelige diffraksjonstopper av SnO fra planene (101), (110) og (211), hvor merkbare diffraksjonstopper kan bli sett fra planene (200) og (112). Disse fem toppene kan også bli observert for prøvene varmebehandlet ved 350°C og 400°C. De to prøvene varmebehandlet ved 350°C og 400°C har to merkbare SnO-topper ved $2\theta = 69.904^\circ$ og $2\theta = 82.327^\circ$ fra (220)- og (213)-planet i motsetning til prøven varmebehandlet ved 300°C. Det er tydelig at intensiteten øker fra 300°C til 400°C og dette kan bli sett på i intensiteten av SnO-topperne fra (101), (110), (200), (112), (211) og (103) planene. Intensiteten av SnO fra planet (101) og (110) er moderat høyere for prøven ved 400°C enn den ved 350°C. Intensiteten fra de resterende SnO-topperne ved 350°C og 400°C er relativt like. Prøvene varmebehandlet ved 450°C og 500°C har en drastisk reduksjon i diffraksjonsintensitet av alle SnO-topperne i XRD-spekteret. Denne reduksjonen kan bli sett på i SnO-topperne fra (200), (112), (211), (103), (101) og (110) planene, hvor det er tilnærmet ingen diffraksjon fra disse krystallplanene. Prøve ved 450°C viser seg å ha to diffraksjonstopper av SnO fra krystallplanene (101) og (110). Dette er ikke tilfellet for prøven varmebehandlet ved 500°C, hvor det er kun en diffraksjonstopp av SnO fra (101)-planet. I tillegg til disse reduksjonene av SnO-topperne i disse to prøvene (450°C og 500°C), viser det seg at det er en økning av SnO₂ i tynnfilmene. Dette kan bli observert ved å se på SnO-toppen fra (110)-planet ved $2\theta = 33.284^\circ$ og SnO₂-toppen fra (101)-planet ved $2\theta = 33.893^\circ$ i prøven ved 450°C. Denne SnO toppen fra (110) planet eksisterer ikke for prøven ved 500°C, hvor det er en økning i diffraksjonsintensiteten av SnO₂-toppen fra (101) planet. Tilsvarende endring kan bli observert ved å se på SnO-toppen fra (112) planet ved $2\theta = 50.714^\circ$ og SnO₂ sorte stiplede linjen fra (002)-planet ved $2\theta = 51,790^\circ$ i prøven ved 400°C. Diffraksjonsintensiteten av SnO-toppen reduseres og en økning av diffraksjonsintensiteten av SnO₂-toppen fra (002)-planet kan observeres i temperaturområdet fra 400°C - 500°C. Prøven varmebehandlet ved 500°C er den eneste prøven som har diffraksjonstopp av SnO₂ fra (002)- og (110) planet ved $2\theta = 26,611^\circ$ i denne serien. Det er tydelig at diffraksjonsintensiteten til SnO-topperne reduseres og SnO₂ toppene økes fra 400°C – 500°C.

$Sn = 52W$, $SnO_2 = 45W$, $T = 25^\circ C$, $Ar = 12,5\text{ sccm}$, $PP = 3,7mTorr$

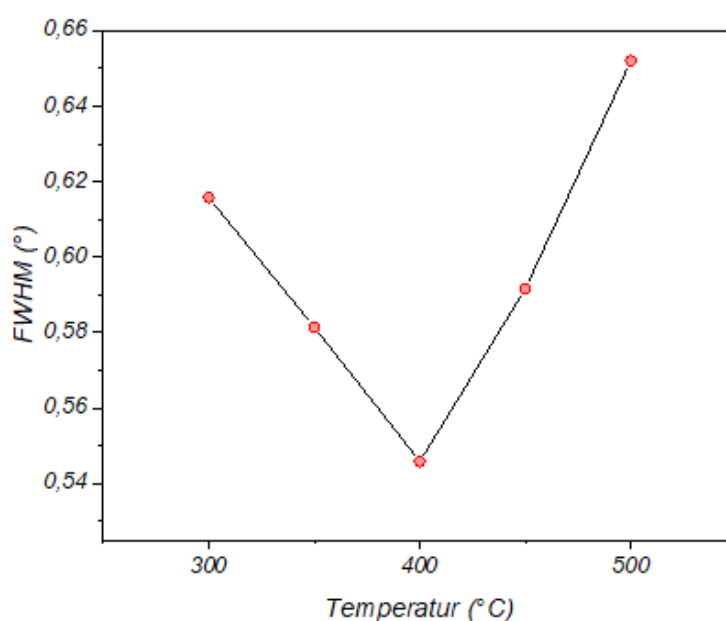


Figur 5.6: Forkortet XRD-spekter av varmebehandlingsserien fra 20° til 33.74° . Det er tydelig at prøven varmebehandlet i $400^\circ C$ har størst intensitet og disproporsjonalreaksjonen er tydeligere i denne XRD-spekteret. En reduksjon av intensiteten til SnO i (110)-planet og en økning i SnO_2 i (101)-planet er sett fra prøvene ved $450^\circ C$ og $500^\circ C$.

Figur 5.6 viser det samme XRD spekteret, fokusert rundt de mest intensive diffraksjonstoppene til SnO , dvs. 2θ fra 20° til 33.74° . Dette XRD-spekteret ble brukt for å analysere den mest dominerende intensitetstoppen til SnO som er fra (101) planet. Det er tydelig at prøven som ikke er varmebehandlet og prøvene som er varmebehandlet fra $150^\circ C$ - $250^\circ C$ ikke har SnO -topper. For prøven som er varmebehandlet ved $300^\circ C$ ligger (101) toppen forskjøvet mot høyere 2θ i forhold til den ideelle, relakserte verdien. Denne forskyvningen kan også bli sett for prøvene varmebehandlet ved $350^\circ C$ og $400^\circ C$. I motsetningen til disse tre prøvene ($300^\circ C$ - $400^\circ C$), er forskyvningen til prøvene varmebehandlet ved $450^\circ C$ og $500^\circ C$ forskjøvet til venstre. Ved varmebehandling på høyere temperatur, skyves denne (101) toppen mot lavere 2θ og nærmere den ideelle verdien. Ut fra XRD-resultatene, så er $400^\circ C$ den mest optimale varmebehandlingstemperaturen for krystallisering av SnO -fasen. Det er tydelig at denne består av polykrystallinske SnO -krystaller, i og med at både (101) og (110) planen bidrar til diffraksjon. Noe å legge merke til er lavintensitetstoppen som befinner seg mellom (101)- og (200) planet til SnO_2 for prøven varmebehandlet ved $450^\circ C$ og $500^\circ C$. Denne toppen ligger ved

$2\theta = 35.85^\circ$, hvor komposisjonen med den rette diffraksjonsplanet for denne toppen ble ikke funnet i XRD-databasen.

Krystallkvaliteten til SnO-toppen fra (101) planet ble beregnet ved å finne FWHM og figur 5.7 illustrer FWHM med hensyn til varmebehandlingstemperaturen. Disse beregningene ble utført på prøvene fra 300°C - 500°C og det er tydelig at prøvene varmebehandlet fra 300°C - 400°C har en reduserende FWHM. Deretter er det en økning i FWHM fra 450°C til 500°C, hvor prøven varmebehandlet ved 400°C har lavest FWHM. Prøven varmebehandlet ved 400°C har best krystallkvalitet av SnO krystallet fra (101) planet.

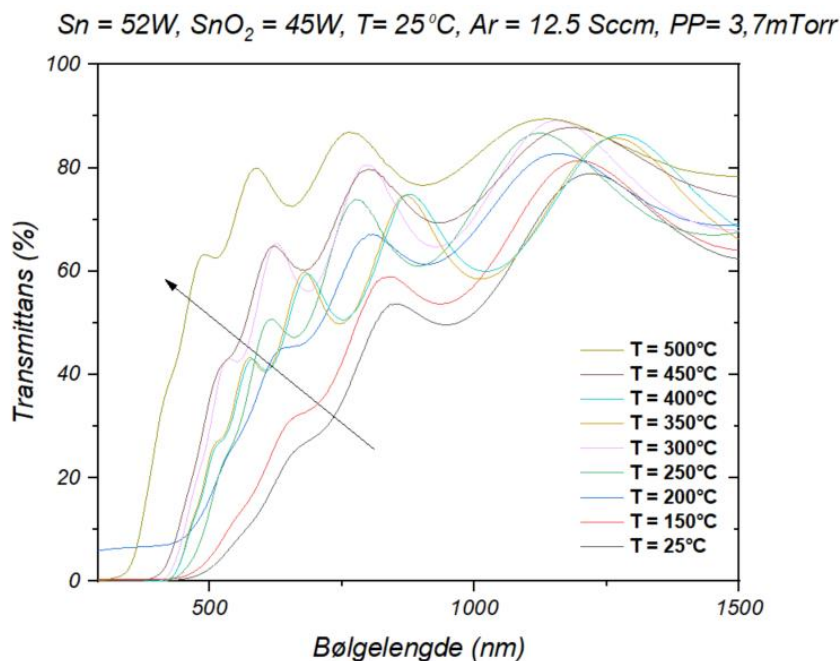


Figur 5.7: Krystallstørrelsen av SnO i (101)-planet er beregnet og FWHM er gitt for de individuelle prøvene med SnO-topp i XRD-spekteret. Prøvene ved 25°C - 250°C er ikke inkludert, siden disse ikke har SnO-krystaller. Det er tydelig at prøven varmebehandlet ved 400°C har lavest FWHM. FWHM reduseres fra 300°C - 400°C og økes fra 400°C - 500°C.

5.2.2 UV-VIS

De optiske egenskapene av varmebehandlingsserien ble undersøkt ved bruk av UV-VIS. Prosedyren av denne undersøkelsen ble utført på samme måte som i støkiometriserien. I denne varmebehandlingsserien vises transmittansmålinger og båndgapestimeringer for tynnfilmene grodd på SiO₂ substrater, mens resultatene for filmene grodd på c-Al₂O₃ ligger i appendiks B. Transmittansresultatene for varmebehandlingsserien er vist i figur 5.8. Det er en klar indikasjon på at varmebehandling i forskjellige temperaturer påvirker transmittansen i

materialet. Det viser seg at ved økende temperatur øker transmittansen og forskyver punktet for transmittansen fallet til 0% (tolket som maksimal absorpsjon) mot lavere bølgelengder, også kalt blåforskyvning av transmittansen.

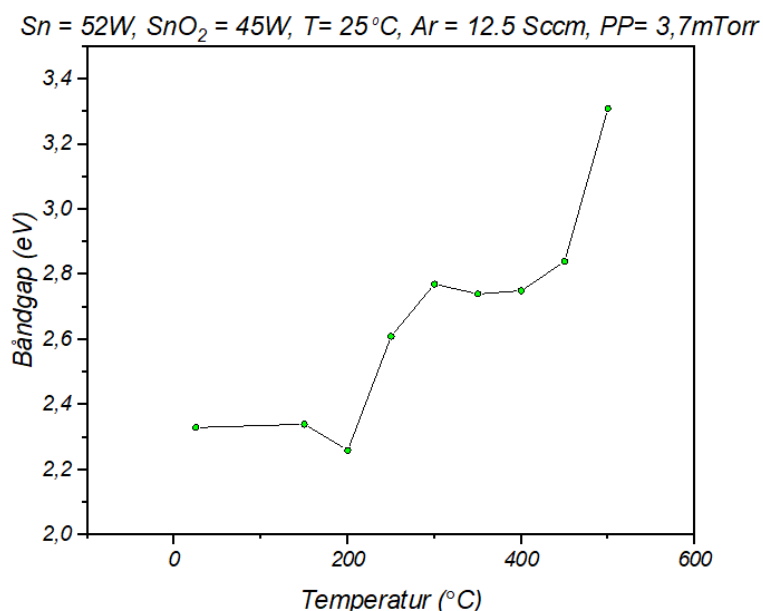


Figur 5.8: Transmittansmåling av varmebehandlingsserien viser blåforskyvning ved økende temperatur. Dette kan komme av økning av oksidasjon av S_nO til S_nO_2 ved økende temperatur. Prøvene varmebehandlet i lavere temperatur resulterer til laver transmittans.

Transmittansresultatet for prøven som ikke har blitt varmebehandlet og prøvene som har blitt varmebehandlet ved $150^\circ C$ har en svak nedgang i transmittans fra bølgelengde 1200 nm til 450 nm. Dette i motsetning til filmen varmebehandlet på $500^\circ C$ som har det skarpeste fallet i transmittans fra bølgelengden 760 nm til 300 nm. Det er tydelig at den svake nedgangen i transmittansen reduseres med økende temperatur som sett for prøvene varmebehandlet i $200^\circ C$, $250^\circ C$, $350^\circ C$ og $400^\circ C$. Prøven som er varmebehandlet ved $300^\circ C$ skiller seg ut fra disse fire prøvene, hvor den har en brattere nedgang i transmissjonsspekteret enn prøven ved $400^\circ C$ og tilnærmet lik prøven ved $450^\circ C$.

Det er tydelig at transmittansen blir større ved økende temperaturer noe som er tydelig om man sammenligner prøven som ikke er varmebehandlet med prøvene som er varmebehandlet fra $150^\circ C$ - $300^\circ C$. Prøven varmebehandlet ved $350^\circ C$ og $400^\circ C$ har en moderat reduksjon i transmittansen og tilnærmet lik transmittans fra 1500 nm – 500 nm. Noe å legge merke til er prøven som er varmebehandlet i $300^\circ C$, hvor transmittansen til denne prøven er større en

prøvene som er varmebehandlet ved 350°C og 400°C. Når temperaturen øker til 450°C og 500°C er det en tydelig økning i transmittansen og prøven varmebehandlet i 500°C har en transmittans på 78 % ved 1500 nm, hvor den laveste transmittansen er 62 % ved 1500 nm fra prøven som ikke har blitt varmebehandlet.

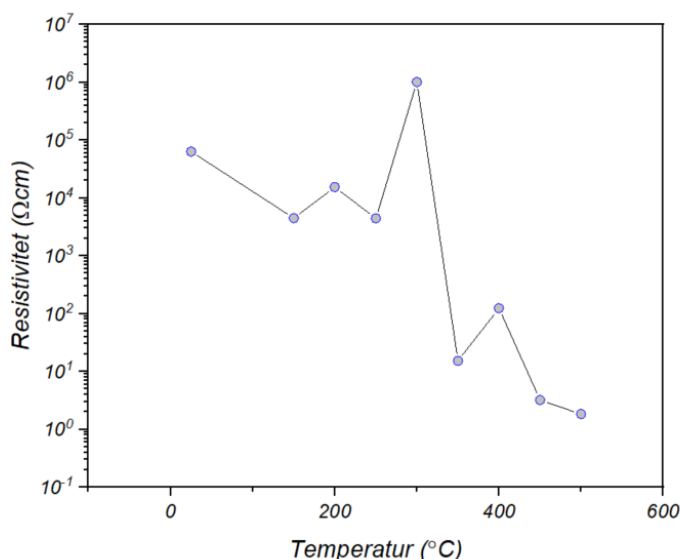


Figur 5.9: Estimerte båndgapsverdiene av varmebehandlingsserien viser at båndgapet øker med økende temperatur. Dette kan komme av økningen av SnO og SnO₂ krystaller i tynnfilmene. Prøvene varmebehandlet ved 450°C og 500°C har høyest båndgap og dette kan komme av et overskudd av SnO₂-krystaller.

De estimerte båndgapsverdiene av de ni prøvene ble funnet ved Tauc-plott analyse. Figur 5.9 viser endringen i båndgapet ved økende temperatur. Prøven som ikke har blitt varmebehandlet og prøven som har blitt varmebehandlet ved 150°C har tilnærmet samme båndgap på 2.34 eV. Det er tydelig at båndgapet øker tilnærmet lineært fra prøvene som er varmebehandlet ved 200°C, 250°C og 300°C. Videre økning i temperatur resulterer i moderat reduksjon i båndgapet for prøvene varmebehandlet ved 350°C og 400°C, før en drastisk økning i båndgapet for prøvene ved 450°C og 500°C. Det er tydelig at ved økende temperaturer øker båndgapet. Når varmebehandlingen er utført i luft, kan komposisjonen endre seg på grunn av tilførsel av oksygen. Mengden av denne tilførselen av oksygen er avhengig av varmebehandlingstemperatur og oksygenet i rommet.

5.2.3 Hall-effekt

De elektriske egenskapene ble undersøkt ved bruk av Hall-effekt målinger. Egenskaper som mobilitet, ladningsbærerkonsentrasjon samt resistivitet kan i utgangspunktet bli analysert ved bruk av denne metoden. I denne serien ble alle ni prøvene undersøkt, og det viste seg at disse prøvene har høy resistivitet. På grunn av høy resistivitet for noen prøver (se Figur 5.10), og kombinert med sannsynligvis en veldig lav mobilitet kunne ikke mobiliteten og ladningsbærerkonsentrasjonen bli troverdig ekstrahert. Resistiviteten ble målt på filmene som ble grodd på SiO_2 - og $\text{c-Al}_2\text{O}_3$ substratene, men her vises målingene for SnO deponert på SiO_2 substrater. Resistivitetsmålingene er vist i figur 5.10, hvor y-aksen viser resistivitet i logaritmisk skala og x-aksen viser varmebehandlingstemperatur. Logaritmisk skala ble brukt fordi resistiviteten varierer med flere størrelsesordener.



Figur 5.10: Resistivitetsmåling av varmebehandlingsserien viser en ingen tydelig trend av resistiviteten ved økende temperatur. Dette kan komme av instrumentelle årsaker som dårlige kontakter mellom prøven og kontakten.

En grov hovedtrend kan være at ved økende temperatur synker resistiviteten, med 300°C som et stort unntak som gir den høyest målte resistiviteten. For prøven deponert ved romtemperatur og uten varmebehandling er resistiviteten om lag $5.0 \cdot 10^4 \Omega\text{cm}$. Når varmebehandlingstemperaturen økes til 150°C reduseres resistiviteten ned til $4.4 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}$. Det viser seg å være en økning og en reduksjon av resistiviteten i prøvene som er varmebehandlet i 200°C og 250°C, før den når sitt makspunkt ved 300°C. Prøven varmebehandlet i 300°C har en resistivitet på $9.9 \cdot 10^5 \Omega\text{cm}$ og det kan observeres en drastisk reduksjon i resistiviteten av prøven varmebehandlet i 350°C. Denne prøven har en resistivitet

på $15.5 \Omega cm$ og dette tilsvarer en reduksjon av resistiviteten på om lag $10^5 \Omega cm$. Når varmebehandlingen økes til $400^\circ C$ øker resistiviteten, før den reduseres ved $450^\circ C$ og $500^\circ C$, hvor resistiviteten når sitt minimumspunkt. I denne serien har prøven varmebehandlet i $500^\circ C$ lavest resistivitet og er målt til å være $1.84 \Omega cm$.

5.2.4 Diskusjon

Varmebehandlingsserien av tynnfilmer grodd ved romtemperatur viser at man kan krystallisere materialet i ulike faser ved kontrollert valg av temperatur. Det er tydelig at transmittansen øker med økende temperatur og fører til at båndgapet blir større. XRD viser at prøven som ikke har blitt varmebehandlet og prøvene som er varmebehandlet fra $150^\circ C$ - $250^\circ C$ har ingen SnO fase og lav krystallinitet av SnO₂ fase. Noen av årsakene for at disse prøvene har høy resistivitet er lav krystallinitet og krystallstørrelse. Dette kan medføre til ladningsbærer-kollisjoner med korn grensene i tynnfilmen og dermed redusere ledningsevnen, samt øke resistiviteten [10]. Prøvene varmebehandlet fra $150^\circ C$ - $250^\circ C$ viser en økning i transmittans ved økende temperatur, samt båndgap. Dette kan komme av en økning i oksygenkonsentrasjonen i tynnfilmene ved økende temperatur, hvor filmene er tilnærmet amorft. Varmebehandling i luft ved $300^\circ C$, $350^\circ C$ og $400^\circ C$ gir en krystallisering av både SnO- og SnO₂ faser, men hvor SnO fasen gir høyest intensitet i XRD spekteret. Det er en stigende intensitetstrend av SnO-topper fra $300^\circ C$ til $400^\circ C$. For temperaturer over $400^\circ C$, favoriseres krystallisering av SnO₂ faser over SnO, noe som kan sees ved reduksjon av SnO-toppene fra $450^\circ C$ til $500^\circ C$, samt gjennom intensitetene til SnO₂.

I det høyoppløste XRD-spekteret var det tydelig at prøvene varmebehandlet fra $300^\circ C$ - $400^\circ C$ viser en forskyvning av SnO (101) planet mot høyere 2θ . Videre økning i temperatur fra $450^\circ C$ - $500^\circ C$ resulterte i en forskyvning mot lavere 2θ . Denne forskyvningen er også observert av Pan et al. [49], hvor denne forskyvningen øker når temperaturen øker til et visst punkt. Forskyvningen kan komme av belastningsspenning i SnO krystallkornene og når temperaturen øker videre kan denne belastningsspenningen reduseres og dermed relakseres diffraksjonstoppen til lavere 2θ . Denne trenden kan også bli observert ved å analysere FWHM estimeringene, hvor det er tydelig at krystalliniteten øker fra $300^\circ C$ - $400^\circ C$, før vi får en reduksjon fra $450^\circ C$ - $500^\circ C$. En økning av FWHM resulterer i mindre krystallkorn og dermed en reduksjon i belastningsspenning av SnO krystallkornene [49]. Resistivitetsmålingene for

prøven varmebehandlet ved 300°C har en resistivitet på om lag $10^6 \Omega cm$. Det vises at resistiviteten reduseres når temperaturen øker til 500°C, dette samsvarer med XRD resultatene, siden krystalliniteten til SnO øker fra 300°C - 400°C og dermed reduksjon i resistivitet. Når temperaturen stiger fra 400°C - 500°C dannes det mer av SnO₂ fasen og en reduksjon av SnO fasen, hvor dette resulterer i en reduksjon i resistiviteten. Dette fallet av resistivitet har også Luo et al. observert når oksygennivået øket i tynnfilmene. Det viste seg at prøven gikk fra en blandet fase av SnO- og SnO₂ til SnO₂, hvor det ble observert en reduksjon av resistivitet ved økende oksygenkonsentrasjon i SnO filmen [50]

Prøvene varmebehandlet fra 350°C og 400°C har tilnærmet samme båndgap og dette samsvarer med XRD resultatene hvor intensitetsforskjellen mellom diffraksjonstoppene av SnO for disse prøvene er relativt liten. FWHM estimeringene av SnO fra (101) planet tyder på at krystallkvaliteten til prøven ved 400°C er bedre enn prøven ved 350°C og man kan derfor forventes større båndgap for prøven ved høyere temperatur. Men, denne likheten mellom disse to estimerte båndgapene kan komme av at prøven ved 400°C har belastningsspenning som medfører til en reduksjon av båndgapet. Faktorer som kjemiskkomposisjon, krystallstørrelse og krystallkvalitet, samt strukturelle defekter kan påvirke båndgapet til SnO [49].

XRD resultatene viser ingen Sn-topper i de ni prøven og det er tydelig at det har foregått en delvis krystallisering og oksidering av fra SnO til SnO₂ i prøvene som har blitt varmebehandlet ved 450°C og 500°C. Denne delvise oksideringen ser ut til å øke med økende temperatur. Dette er også observert av Cho et al. hvor det har foregått en direkte oksidasjon fra SnO til SnO₂, uten noen dannelse av en disproporsjonalreaksjon som resulterer til en oksidasjonsreaksjon fra SnO til SnO₂ og Sn [51] Det er tydelig at denne overgangen påvirker de optiske egenskapene til tynnfilmene, siden prøvene varmebehandlet i luft ved 450°C og 500°C har høy transmittans i motsetning til de prøvene ved lavere temperatur. Dette kan også forstås ved å se på reduksjonen i krystallkvaliteten av SnO fra (101) planet, samt reduksjonen av intensiteten til alle de resterende SnO-toppene i XRD spekteret. Denne økningen i transmittansen kommer av at konsentrasjonene av SnO₂ i filmen øker ved høyere temperatur, siden flere SnO molekyler oksideres og båndgapet til SnO₂ (3.6 eV) er høyere enn SnO (2.5 – 3.4 eV). Siden alle filmene består av SnO og SnO₂ fasene kan det ikke fastslås at båndgapet kommer av den ene eller den andre fasen. Liang et al. har utført et eksperiment hvor det viste seg at båndgapet til prøven varmebehandlet ved 450°C og 500°C var ~ 3.25 eV og 3.31 eV og korresponderte til det optiske

båndgapet av SnO₂ og SnO fasene i filmen [10] som endret det ideelle båndgapet til SnO₂ fasen og førte til et lavere båndgap.

5.3 Effekt av varmebehandlingstid etter vekst

I forrige seksjon ble effekten av varmebehandling på substratet etter vekst undersøkt, og det er tydelig at varmebehandling forbedrer krystalliniteten av SnO ved 300°C. Selv om dannelsen av polykrystallinske SnO ble observert, var de relative XRD-intensitetene lave. Det er ønskelig å ha høyere intensitet med lavere bredde på diffraksjonstoppene. Dette er fordi intensiteten er avhengig av antall krystallplan som bidrar til diffraksjon og bredden av diffraksjonstoppene avgjør krystallkvaliteten. Denne seksjonen tar for seg effekten av tidsvariert varmebehandling på polykrystallinske SnO-tynnfilm og serien er derfor kalt for tidsvarierte varmebehandlingsserie. Målet med denne undersøkelsen er å finne den optimale varmebehandlingstiden for veksten av SnO.

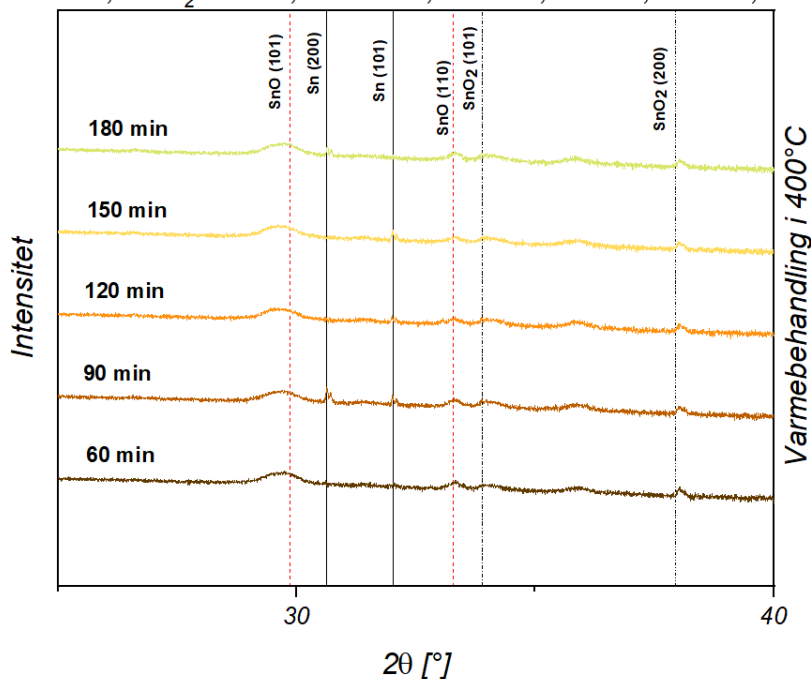
I forrige seksjon var prøven varmebehandlet ved 400°C den optimale prøven og deponeringsparameterne fra denne prøven er brukt i denne seksjonen. Deponeringsparameterne som ble holdt konstant gjennom alle deponeringene var effekten av Sn- (52 W) og SnO₂ targetet (45 W), deponeringstemperatur (25°C), prosessstrykket (3.7mTorr), rotasjonen av prøveholderen (14 rpm), Ar-strøm (12.5 sccm) og basetrykket var under $2 \cdot 10^{-6}$ Torr, samt deponeringstiden (53 min). Varigheten av varmebehandlingstiden var 60 min, 90 min, 120 min, 150 min og 180 min. Krystallkvaliteten ble undersøkt ved hjelp av XRD-målinger og båndgapet ble estimert ved Tauc-plott analyse. Målinger som Hall, AFM og EDX er ikke utført i denne optimaliseringsserien. I dette delkapitlet er undersøkelsen av krystallinitet utført på de deponert Si substratet og båndgapsmåling på SiO₂- og c-Al₂O₃ substratet.

5.3.1 XRD

I denne seksjonen er XRD-spekteret forkortet og 2θ går fra 25° til 40° vist i figur 5.11, for å tydelig vise de toppene som hadde høyest intensitet for prøven varmebehandlet ved 400°C. Hele XRD-spekteret for Si-substratet ligger i appendiks C. I likhet med de andre XRD-resultatene tidligere ligger alle spektrene ovenfor hverandre, hvor varmebehandlingstiden økes oppover i XRD-plottet.

Prøven som har blitt varmebehandlet i 60 min har relative lave diffraksjonstopper av SnO fra (101)- og (110) planet. Dette gjelder også for SnO₂ toppene fra (101)- og (200) planet. Alle disse toppene er også synlig for prøven varmebehandlet i 90 min og disse toppene ser ikke ut til å endres ved økende varmebehandlingstid. Det som kan observeres er at denne prøven har to Sn-topper ved $2\theta = 30.65^\circ$ og $2\theta = 32.01^\circ$ fra (200)- og (101) planet. Prøvene varmebehandlet i 120 min og 150 min har ingen endring i diffraksjonstoppene fra SnO og SnO₂, sammenlignet med prøvene varmebehandlet i 90 min og 60 min. Noe som kan legges merke til er at prøvene varmebehandlet i 120 min og 150 min har en Sn-topp fra (101)-planet, i motsetning til prøven som er varmebehandlet i 90 min som har to Sn-topper. Denne Sn-toppen fra (101)-planet flater ut i prøven som er varmebehandlet i 180 min og det kan observeres en økning av Sn-topp fra (101) planet. Det er tydelig fra disse resultatene at diffraksjonsintensiteten av SnO- og SnO₂ toppene for alle prøvene har en liten effekt på økende varmebehandlingstid. Noe som også kan observeres er at Sn-toppene endres ved økende varmebehandlingstid.

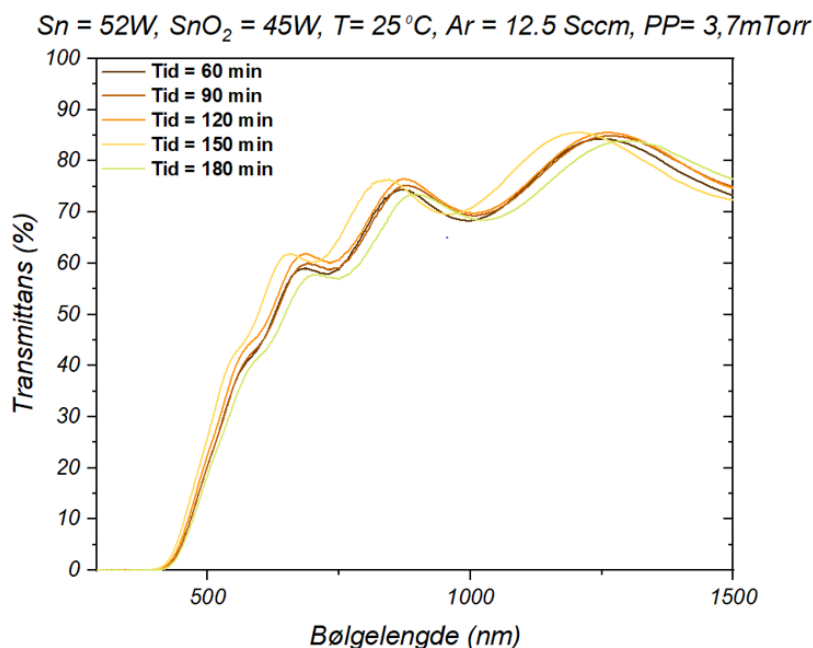
$Sn = 52W, SnO_2 = 45W, T = 25^\circ C, Ar = 12,5\text{ sccm}, PP = 3,7\text{mTorr}$



Figur 5.11: Forkortet XRD-spekter av den tidsvarierte varmebehandlingsserien og i denne serien er det tydelig at endringen i diffraksjonsintensiteten er liten og dermed varmebehandling over 60 min er ikke gunstig.

5.3.2 UV-VIS

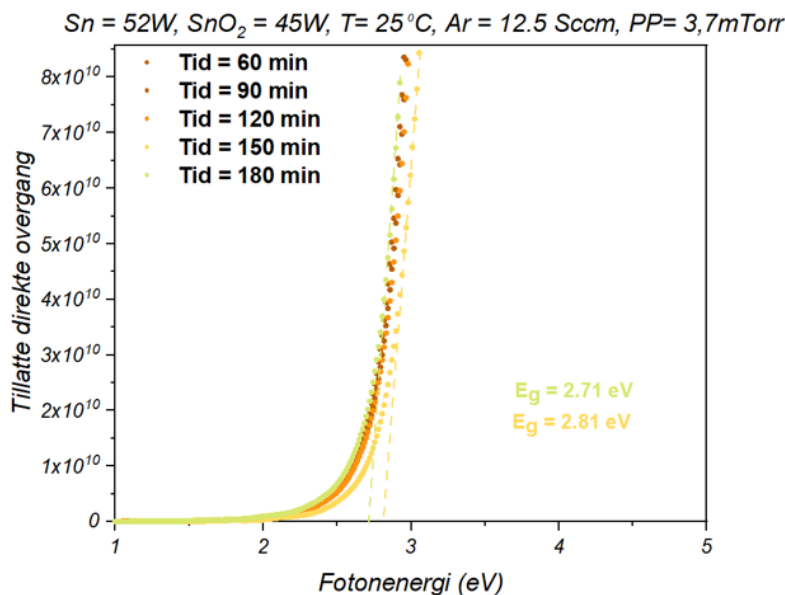
Transmittansresultatene til tidsvarierte varmebehandlingsserien er vist i figur 5.12. Undersøkelse ble utført på de deponerte og varmebehandelnde tynnfilmene på SiO_2 - og $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ substratene, hvor resultatene for tynnfilmene på $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ substratene ligger i appendiks. C. Transmittansmålingene for prøvene som er varmebehandlet i 60 min, 90 min og 120 min har tilnærmet samme transmittans på 73%, 74% og 74% ved 1500 nm. Prøvene varmebehandlet i henholdsvis 60 minutter og 90 minutter har relativt likt transmittansprofil. Ved en økning i varmebehandlingstiden kan man se et noe skarpere fall i transmittans for ved å øke tiden til henholdsvis 120 minutter og 150 minutter. For prøven varmebehandlet i 180 minutter kan man se at denne gir den slakeste transmittansprofilen. Selv om endringene innad i denne serien er små, finner man indikasjoner på at 150 minutter er den beste varmebehandlingstiden.



Figur 5.12: Transmittansmålingen av tidsvarierte varmebehandlingsserien ved 400°C viser liten endring ved økende varmebehandlingstid og transmittansen for disse prøvene er større enn 70% ved 1500 nm.

Tauc-plott analyse av den tidsvarierte varmebehandlingsserien er vist i figur 5.13 og det er tydelig at båndgapet for alle fem prøvene er mellom 2.71 eV og 2.81 eV. Prøvene varmebehandlet fra 60 min, 90 min og 120 min har tilnærmet like store båndgap. Prøvene varmebehandlet i 120 min og 150 min har en båndgapsdifferanse på 0.1 eV som er relativt lite.

Det er tydelig at varmebehandling ved økende tid har en moderat effekt på de optiske egenskapene av tynnfilmene.



Figur 5.13: Båndgapmålingene av tidsvarierte varmebehandlingsserien ved $400^\circ C$ viser liten effekt av varmebehandlingstid. Differansen mellom det laveste og høyeste båndgapet er relativt lavt (0.10 eV).

5.3.3 Diskusjon

XRD resultatene av denne serien viser at effekten av varmebehandling fra 60 min – 180 min etter vekst har en liten effekt. Intensitetene til SnO-toppene hadde ingen variasjon ved økende varmebehandlingstid og dette gjelder også for SnO₂ toppene. Det kan observeres at Sn-toppene som eksiterer i disse tynnfilmene – utenom prøven som ble varmebehandlet i 60 min – viser ingen trend ved økende varmebehandlingstid. Transmittansmålingene til disse prøvene viser seg å være tilnærmet like og dette samsvarer med XRD resultatene. Dette er fordi intensitetene til SnO og SnO₂ er relativt like og siden Sn-toppen har lav intensitet vil dette igjen påvirke mindre i transmittansmålingene. Det estimerte båndgapet for disse prøvene er mellom 2.71 eV og 2.81 eV. Denne likheten i båndgapet kan komme av at filmene er «fullstendig» oksidert i en kort tid, dermed vil ikke mer av filmen oksideres ved lengre varmebehandlingstid. Det er tydelig fra denne serien at effekten av varmebehandlingstid har en liten effekt på krystalliniteten av de polykrystallinske SnO tynnfilmene, samt SnO₂ krystallene. Prøven varmebehandlet i 150 min har den optimale varmebehandlingstiden med en båndgap på 2.71 eV. Varmebehandling i 150 min har en liten effekt på krystalliniteten av SnO og dermed ugunstig å varmebehandle prøvene i 150 min. Dermed er det mer tidseffektivt å varmebehandle i 60 min.

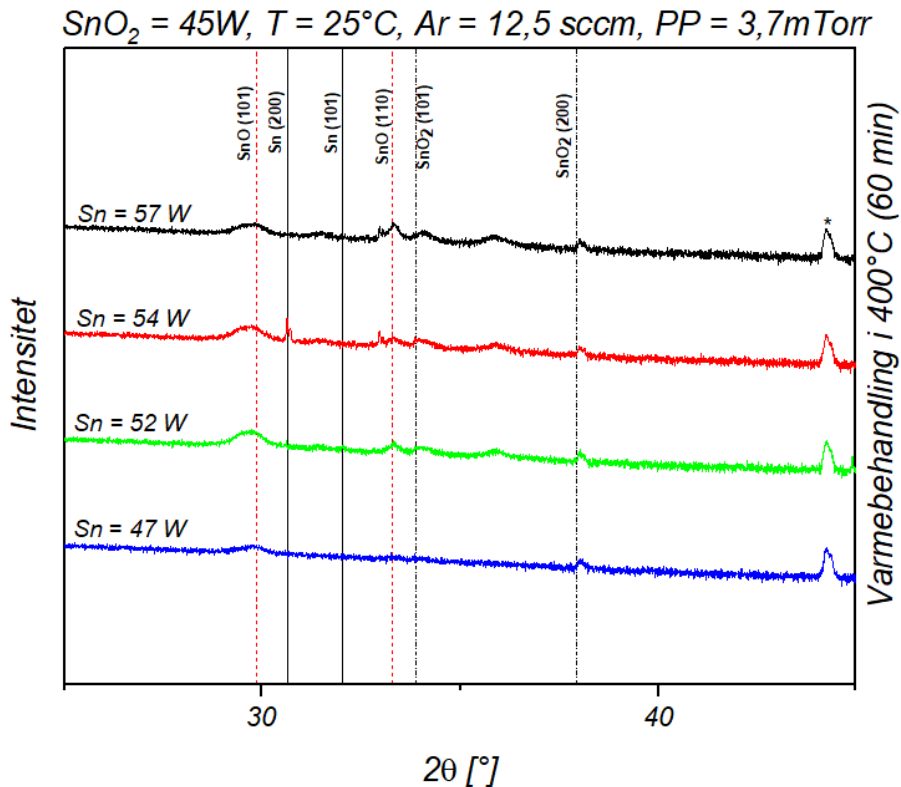
5.4 Effekt av variert Sn-effekt

I forrige seksjon ble det undersøkt effekten av varmebehandling i variert tid etter vekst, hvor effekten var moderat. I den tidsvarierte varmebehandlingsserien var det mer tidseffektivt å varmebehandle prøvene i 60 min og denne parameteren er konstant i denne serien. Deponeringsparameterne som ble holdt konstant i alle deponeringene er effekten av SnO₂ targetet (45 W), deponeringstemperatur (25°C), PP (3.7 mTorr), rotasjonen på prøveholderen (14 rpm) og Ar-strøm (12.5 sccm), samt deponeringstid (53 min). Basetrykket var under $2 \cdot 10^{-6}$ Torr og Sn-effekten ble variert fra 47 W til 57 W. Alle prøvene ble varmebehandlet i luft etter vekst i 400°C. I denne serien ble undersøkelser som XRD målinger og transmittans målinger utført for å avdekke veksten av SnO og effekten av de optiske egenskapene ved å variere effekten på Sn target (kalt Sn-effekt heretter). Siden Sn-effekten er det eneste parameteren som varierer, er denne serien kalt for effektserie.

I støkiometriserien ble effekten av deponeringene ved variert Sn-effekt og temperatur undersøkt under vekst. Det var tydelig at dette ikke resulterte til polykrystallinsk SnO- tynnfilm. Dette endret seg når prøvene ble varmebehandlet i luft etter vekst, hvor XRD avslørte en polykrystallinsk SnO-fase. I denne serien skal vi undersøke effekten av deponeringene med varierende Sn-effekt, etterfulgt av varmebehandling i luft. Målet med denne undersøkelsen er å finne den mest optimale Sn-effekten for dannelsen av polykrystallinsk SnO-tynnfilm.

5.4.1 XRD

I likhet med XRD målingene fra forrige seksjon er XRD spekteret av effektserien forkortet og 2θ går fra 25° til 45° som vist i figur 5.14. Hele XRD-spekteret fra $2\theta = 15^\circ$ til 90° for Si substratet ligger i appendiks D. I likhet med tidligere XRD plottene ligger alle spektrene ovenfor hverandre med en reduserende Sn-effekt nedover i plottet. XRD undersøkelsene ble også utført på SiO₂- og c-Al₂O₃ substratene, hvor XRD resultatene for alle tre substratene var relativt like. På grunn av det ble prøvene som ble grodd og varmebehandlet på Si substratene utvalgt og analysert.



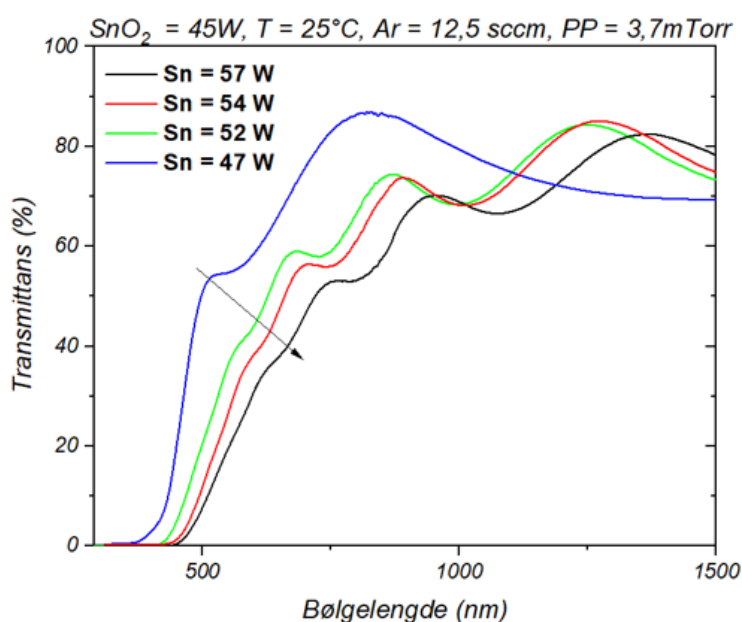
Figur 5.14: XRD-spekter av effektserie deponert i variert Sn-effekt. Det er tydelig at prøven deponert i 47 W har lavest intensitet og dette kan komme av den lave tykkelsen av tynnfilmene. Dette kan komme av feilberegning av tykkelsen i profilometeret. Intensiteten til prøvene er tilnærmet like ved økende Sn-effekt.

De utførte XRD målingene er vist i figur 5.14 og det er tydelig at alle filmene som er deponert med varierende Sn-effekt er polykrystallinske og består både av SnO- og SnO₂ faser. Det er viktig å legge merke til at dannelsen av SnO₂ krystallen ved $2\theta = 37.949^\circ$ fra (200) planet eksisterer for alle prøvene i denne effektserien. Denne diffraksjonstoppen har tilnærmet samme intensitet for alle prøvene og kan antydes som en favorisert krystallretning for SnO₂, ved deponeringsparameterne som er brukt i denne effektserien. Prøven deponert i 47 W har en lav diffraksjonstopp av SnO ved $2\theta = 29.866^\circ$ og intensiteten av diffraksjonstoppene av SnO fra (110) planet og SnO₂ (101) planet er relativt flat, dermed kan det antas som ingen diffraksjon fra disse to planene. De lave intensitetene av prøven deponert i 47 W kan komme av lav tykkelse som er en faktor som kan påvirke intensitetene av diffraksjonstoppene. I motsetning til denne prøven, har prøven deponert i 52 W moderat høyere diffraksjonstopp av SnO fra (101)- og (110) planet, samt en svak økning av SnO₂ topp fra (101) planet. Det er ingen synlige Sn-topper for prøvene deponert ved 47 W og 52 W, hvor dette endres for prøven deponert ved 54 W. Den

første Sn-toppen kan observeres i denne prøven ved $2\theta = 30.635^\circ$ fra (101). I denne prøven er SnO toppene fra (101)- og (110) planet, samt SnO₂ toppen fra (101) planet tilnærmet lik prøven deponert i 52 W. Det er en liten diffraksjonstopp ved $2\theta = 35.85^\circ$ som ikke har blitt identifisert da det ikke ble funnet en lignende topp for relevante komposisjoner XRD databasen. Prøven deponert i 57 W har en lav endring i intensiteten av SnO toppen fra (101) planet og SnO₂ toppen fra (101) planet. I denne prøven eksiterer ikke Sn-toppen fra (200) planet, og dermed kan en lav økning av SnO-topp fra (110) planet observeres. Det som er felles for alle disse prøvene i effektserien er at veksten av Sn i (101) planet ikke er gunstig ved disse deponeringsparameterne som er brukt i denne effektserien. I denne serien er det tydelig at krystalliniteten av SnO og SnO₂ er svært lite påvirkelig ved økende Sn-effekt.

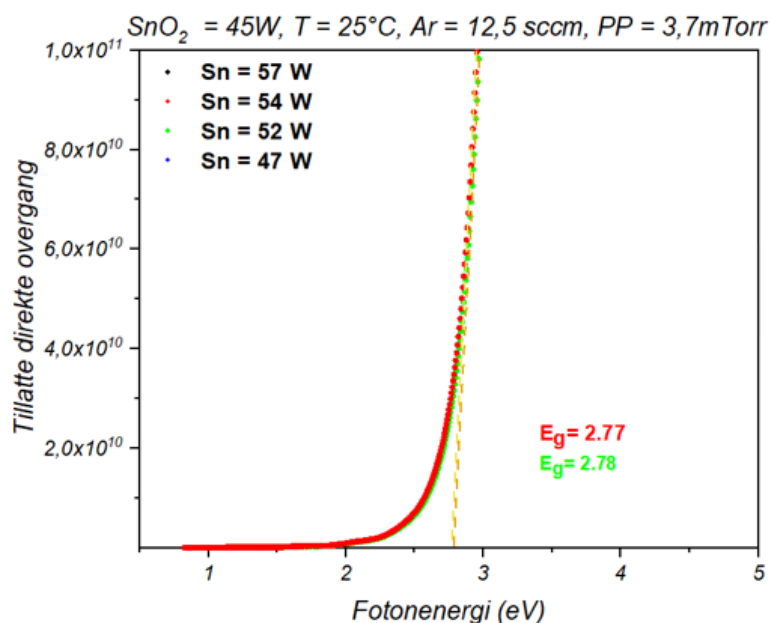
5.4.2 UV-VIS

Transmittansmålingene av tynnfilmene på SiO₂ substratet er vist i figur 5.15. Prøven deponert i 47 W viser en økning i transmittans fra 69 % til 86 % mellom 1500 nm – 810 nm. Denne prøven har en skarp nedgang i transmittans ned mot 360 nm. Sammenliknet med denne prøven har prøven deponert i 52 W og 54 W tilsvarende slakk nedgang i transmittansen mot 415 nm. Prøven deponert i 57 W har en lavere transmittans og mer slakk nedgang i transmittansen. Det er tydelig at ved økende Sn-effekt forskyver transmittansen til lavere bølgelengde og dermed kan en blåforskyvning bli observert.



Figur 5.15: Transmittansmåling av effektserien som er varmebehandlet ved 400°C viser virkårlige resultater av prøvene deponert i 47 W, 52 W, 54 W og 57 W. Det er tydelig at transmittansmålingene følger en trend ved økende Sn-effekt.

Tauc plott analyse er vist i figur 5.16 og det kan observeres at båndgapet er tilnærmet likt for alle disse fire prøvene, hvor det laveste båndgapet er gitt til å være 2.77 eV og høyeste på 2.78 eV. Dette tilsvarer en båndgapsdifferanse på 0.01 eV som er overraskende lite. Det er tydelig at båndgapet ikke endres ved økende Sn-effekt, noe som kan komme av den lave økningen av Sn-effekten mellom hver deponering.

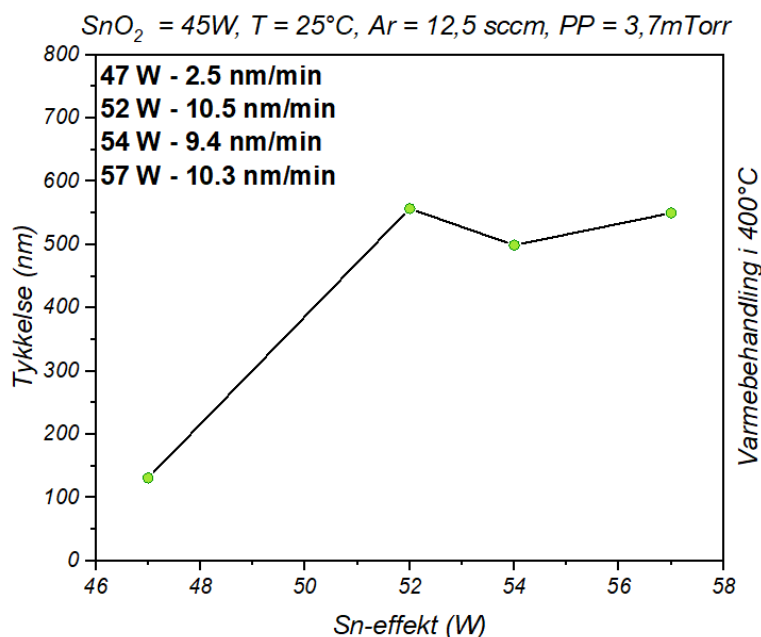


Figur 5.16: Båndgapsmåling av effektserien som er varmebehandlet ved 400°C viser ingen variasjon i båndgapet ved økende Sn-effekt.

5.4.3 Stylus profilometer

Tykkelsene av tynnfilmene vist i figur 5.17. Den beregnende vekstrate for de deponerte prøvene i effektserien er også vist i figur 5.17. Det er en drastisk vekst i tykkelse fra prøven deponert i 47 W til prøven deponert i 52 W. Når effekten øker til 54 W reduseres tykkelsen før den stiger for prøven deponert i 57 W. Det er tydelig at når Sn-effekten økes, øker tykkelsene av tynnfilmene og dette påvirker vekstraten av tynnfilmene. Vekstratene for de forskjellige deponeringene viser en økende trend ved økning av Sn-effekten. Den med høyest vekstrate er

prøven deponert i 52 W og lavest er prøven deponert i 47 W. Prøven deponert i 47 W har en tykkelse på 131 nm og dette kommer av feilmåling i profilometeret.



Figur 5.17: Variasjonen i tykkelsen med hensyn til Sn-effekt og vekstrate (nm/min) for de ulike deponeringene. En drastisk økning i tykkelse fra 47 W til 52 W etterfulgt av en moderat reduksjon og en økning fra prøvene deponert ved 52 W – 57 W.

5.4.4 Diskusjon

XRD resultatene fra effektserien viser seg til å ha liten effekt på krystalliniteten til SnO, samt av SnO₂. Prøven deponert ved 47 W har diffraksjonstopper med lav intensitet og dette kommer av den lave vekstraten, hvor tykkelsen til denne prøven er lav i forhold til de andre prøvene i denne effektserien. Den målte tykkelsen er 131 nm, hvor prøvene deponert ved 52 W, 54 W og 57 W har en tykkelse som er over 500 nm. Tykkelsen har en effekt på den totale diffraksjonen av filmen og dermed intensiteten. Større tykkelse vil føre til høyere sannsynlighet intensive diffraksjonstopper [52]. Effekten av den lave tykkelsen kan bli observert i transmittansmålingene, hvor prøven deponert i 47 W har høyest transmittans og en stigende transmittans fra 1500 nm til 820 nm, før den reduseres ved 400 nm. Prøvene deponert ved 52 W har en moderat økning i krystalliniteten til SnO- og SnO₂ fasene. Økningen av disse to fasene reduserer transmittansen og dette kan komme av spenning mellom disse fasene. Det er tydelig at tykkelsen øker med Sn-effekten, noe som kan påvirke transmittansen. Transmittansen ser ut til å redusere ved økende Sn-effekt, samt en rødforskyvning i transmittansfallet, her tolket som absorpsjon i filmen. Det er tydelig at vekstraten for de tre prøvene som har blir deponert ved 47

W, 52 W og 54 W er tilnærmet lik og effekten av tykkelsen av disse prøvene er moderat, sett ut ifra XRD resultatene. Disse XRD målingene samsvarer godt med de estimerte båndgapsverdiene, siden XRD-resultatene er tilnærmet likt for alle fire prøvene. De estimerte båndgapsverdiene er mellom 2.77 eV og 2.88 eV, som tilsvarer en båndgapsdifferanse på 0.11 eV som er liten. I denne serien er det tydelig at effektserien ikke påvirker XRD resultatene for estimering av båndgapet. En moderat endring kan bli sett i transmittansmålingene og i de estimerte vekstratene.

5.5 Optimalisering av betingelse for vekst av SnO

I effektserien ble prøven deponert ved 54 W valgt ut som den optimale prøven og deponeringsparameterne fra denne prøven har blitt brukt i denne serien. Seung Jun Lee har undersøkt hvordan støkiometrien endres før og etter varmebehandling [43]. Metoden som har blitt brukt i denne undersøkelsen er Røntgenfluorescens (RF). Det viser seg at konsentrasjonen av Sn reduseres og O økes ved varmebehandling. På grunnlag av dette og fra XRD-resultatene fra forrige seksjon, hvor prøven deponert i 54 W viste en Sn-topp, ble denne prøven utvalgt som den optimale prøven i effektserien.

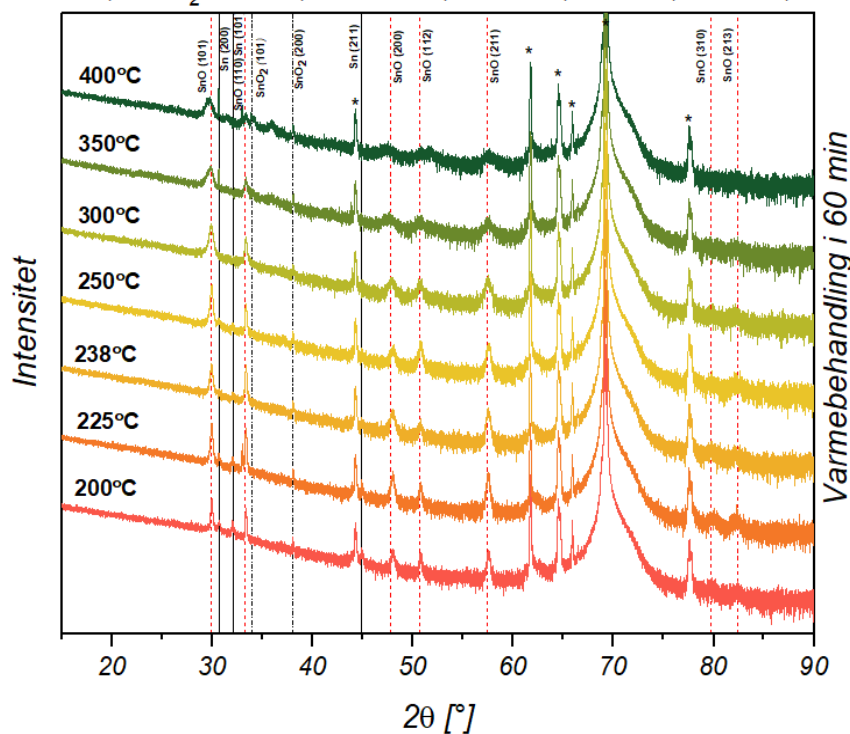
I denne serien ble alle deponeringsparameterne for prøven deponert i 54 W holdt konstant. Disse deponeringsparameterne er effekten av Sn-targetet (54 W) og SnO₂-targetet (45 W), deponeringstemperatur (25°C), PP (3.7 mTorr), rotasjonen på prøveholderen (14 rpm) og Ar-strøm (12.5 sccm), samt deponeringstid (53 min). Basetrykket var under $2 \cdot 10^{-6}$ Torr og deponeringstemperaturen ble variert fra 200°C - 400°C. I den første serien (varmebehandlingsserien) viste det seg at de første polykrySTALLINSKE SnO-toppene ble dannet ved 300°C. Fasediagrammet rapportert av Batzill og Diebold viser at deponering over 270°C danner SnO₂ og den optimale temperaturen for SnO er mellom 100°C og 270°C [45]. Effekten av varmebehandlingen i forskjellige temperaturer ble vurdert ved en rekke karakteriseringsmetoder som XRD, UV-VIS, EDX, AFM samt Hall-effekt.

5.5.1 XRD

Krystallkvaliteten på SnO tynnfilmene som funksjon av varmebehandlingstemperatur har blitt evaluert med $\theta/2\theta$ målinger, samt ved å beregne FWHM på den mest intense diffraksjonstoppen. Denne undersøkelsen ble utført på tynnfilmene på Si-, SiO₂- og Al₂O₃

substrater, hvor resultatene for filmene deponert på disse substratene er vist her. Krystallstørrelsen ble beregnet ved bruk av FWHM av den mest intensive diffraksjonstoppen til SnO (101) i Scherrer ligningen [31].

$Sn = 54W$, $SnO_2 = 45W$, $T = 25^\circ C$, $Ar = 12,5$ sccm, $PP = 3,7mTorr$

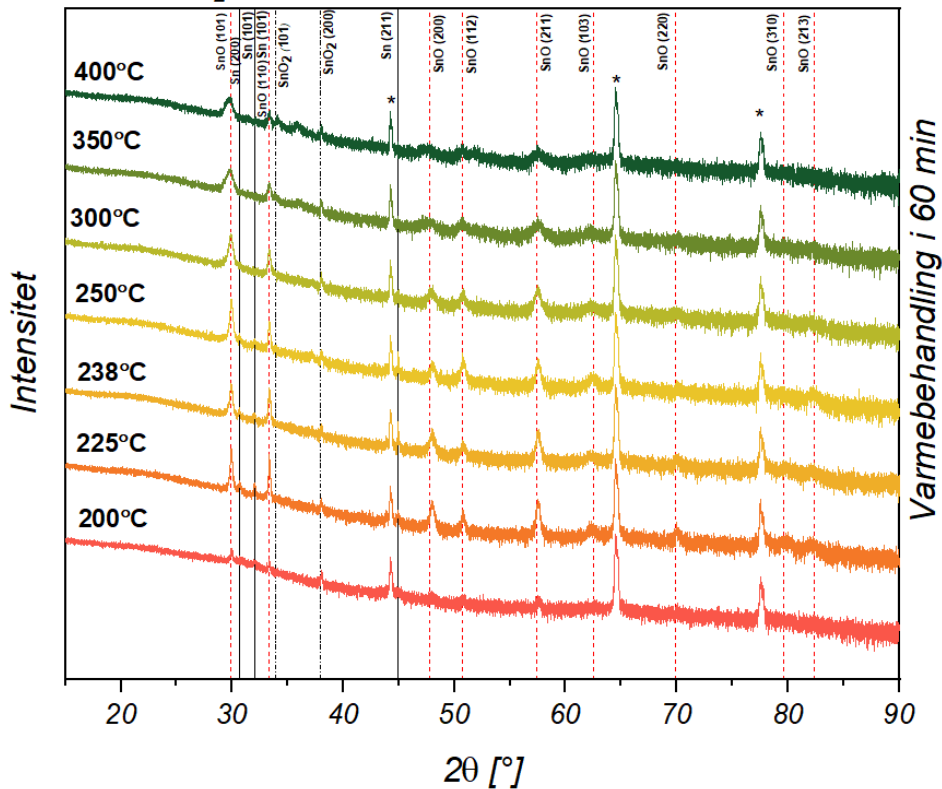


Figur 5.18: XRD-spekteret av tynnfilmene på Si substratet viser en klar trend av veksten av SnO ved økende varmebehandlingstemperatur. Det er tydelig at intensiteten av SnO toppene øker fra 200°C - 225°C, før en moderat reduksjon fra 225°C - 400°C. Økning av SnO₂ fasen er observert ved 350°C - 400°C.

De deponerte og varmebehandlede tynnfilmene på Si-substratet målt i XRD er illustrert i figur 5.18. Det har blitt deponert syv forskjellige prøver med samme deponeringsparametere og varmebehandlet ved forskjellige temperaturer, alle i luft i 60 minutter. Prøven varmebehandlet på 200°C viser at filmen er polykrystallinsk og består av SnO-, SnO₂- og Sn-topper. I denne prøven kan det observeres tydelig fem diffraksjonstopper fra SnO (101), (110), (200), (112) og (211) planene, samt lave diffraksjonstopper fra plan (310) og (213). I tillegg til disse toppene viser denne prøven også diffraksjon fra Sn (200), (101) og (211) planene, samt en SnO₂ topp fra (200) planet. SnO₂ toppen har tilnærmet samme intensitet for alle prøvene i denne serien og viser seg dermed å være lite påvirket av økende temperatur. I prøven varmebehandlet på 200°C er det tydelig at det er SnO-toppene som dominerer. Siden både Sn- og SnO₂ topper er tilstede

består denne prøven av blandende faser. Når temperaturen økes til 225°C øker intensitetene til alle syv SnO toppene i denne prøven, mens intensiteten til Sn- og SnO₂-toppene forblir relativt uendret i forhold til de samme toppene etter varmebehandling ved 200°C. Intensiteten til de tre Sn-toppene er lavere på prøven som er varmebehandlet i 238°C, men det er også tilfellet for alle syv SnO toppene. Temperaturøkningen har derimot ikke påvirket intensiteten til SnO₂ toppen. For varmebehandling ved 225°C, 238°C, 250°C og 300°C, fluktuierer intensiteten for de SnO-relaterte toppene, uten at det blir observert noen drastisk endring. Det samme gjelder SnO₂ toppen som kan sees å være stabil, men med lav intensitet, gjennom hele serien. Ved økning i temperatur fra 225°C til 250°C er det derimot observert at intensiteten til Sn-toppene reduseres og ved 300°C er ingen Sn-topper observert. For varmebehandlingstemperaturer over 300°C, ser man dog en tydelig reduksjon i de SnO-relaterte diffraksjonstoppene. Samtidig har prøven varmebehandlet i 350°C har en økning i intensitet for Sn-toppen fra (101) planet. En viktig ting å legge merke til for varmebehandlingstemperaturer over 300°C er ved $2\theta = 33.28^\circ$, hvor intensiteten på SnO (110) reduseres på bekostning av en fremtredende SnO₂ (101) topp. Dette blir igjen mye tydeligere for prøven varmebehandlet i 400°C, hvor det er en økning av SnO₂ fra (101) planet og en reduksjon av SnO fra (110) planet. Det er tydelig at varmebehandlingen i 400°C reduserer SnO-fasene fulgt av en økning i intensitet for Sn-toppen fra (200) planet i tillegg til den nevnte SnO₂ (101) toppen. For å oppsummere XRD resultatene fra denne serien, er det tydelig at varmebehandlingstemperaturen har en effekt på krystalliniteten til SnO-fasene, samt tilstedeværelsen av tilleggsfaser som SnO₂ og Sn. For krystallisering av SnO kan 250°C sees å være den beste varmebehandlingstemperaturen, selv om filmen er polykrystallinsk og samtidig har både Sn- or SnO₂-relaterte diffraksjonstopper tilstede.

$Sn = 54W$, $SnO_2 = 45W$, $T = 25^\circ C$, $Ar = 12,5$ sccm, $PP = 3,7mTorr$

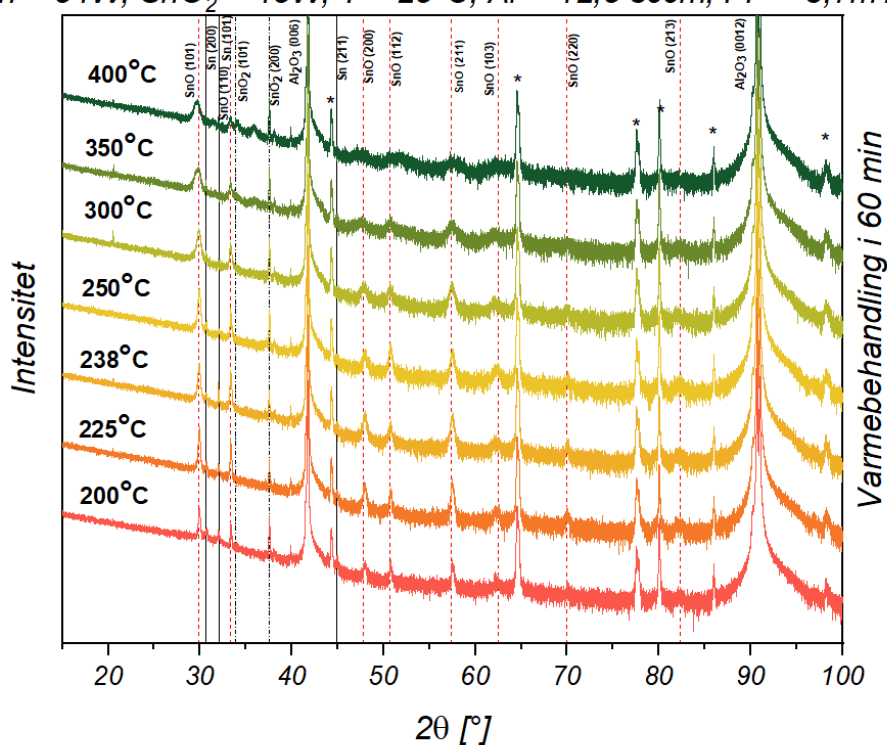


Figur 5.19: XRD-spekteret av tynnfilmene på SiO_2 substratet viser veksten av SnO og det er tydelig at prøven varmebehandlet ved $200^\circ C$ har lav krystallinitet av SnO fasen. En betydelig økning i intensiteten ved $225^\circ C$ kan observeres, samt en reduksjon av SnO toppene fra $238^\circ C - 400^\circ C$. Krystalliniteten av SnO_2 fasen øker fra $350^\circ C - 400^\circ C$.

De deponerte og varmebehandlede tynnfilmene på SiO_2 substratet målt i XRD er illustrert i figur 5.19. I likhet med tynnfilmene på Si substratet, er det tydelig at SnO_2 toppen fra (200) planet ved $2\theta = 37.949^\circ$ eksisterer for alle tynnfilmene på SiO_2 substratet. Prøven varmebehandlet i $200^\circ C$ har relativt lave diffraksjonstopper av SnO - og SnO_2 fasene. I denne prøven er det fem synlige SnO toppene fra (101), (110), (200), (112) og (211) planet og ingen Sn -topper. Når temperaturen øker til $225^\circ C$ øker intensitetene for alle SnO -toppene og det er totalt ni diffraksjonstopper som kan observeres i denne prøven og de er fra (101), (110), (200), (112), (211), (103), (220), (310) og (213). I tillegg til disse SnO -toppene, kan det ses en økning i Sn -toppene fra (200), (101) og (211) planet. Når temperaturen øker til $238^\circ C$ kan det observeres en reduksjon av SnO -toppene og Sn -toppene fra (200)- og (101) planet. Dette gjelder ikke for Sn -toppen fra (211) planet ved $2\theta = 44.904^\circ$ som har en økning i intensiteten. Intensiteten for denne Sn -toppen er den samme som for prøven varmebehandlet i $250^\circ C$, hvor det er en reduksjon av Sn toppene fra (200) og (101) planet. Det er viktig å poengtere at det er

en økning i SnO-toppene fra (101), (112), (103) og (213) planet, samt en reduksjon av (110), (200), (211) og (310) planet. Det er tilnærmet ingen Sn-topper fra (200) og (101) planet, hvor intensiteten av Sn fra (102) har en moderat reduksjon. Når temperaturen økes til 300°C og 400°C reduseres SnO-toppene og det er tydelig at disse to tynnfilmene ikke har spor av metallisk Sn i filmen. Prøven varmebehandlet ved 350°C danner en skulder ved siden av SnO-toppen fra (110)-planet, hvor denne skulderen representerer en delvis diffraksjon av SnO₂ fra (101) planet. Når temperaturen har nådd 400°C reduseres SnO-toppene og man ser en splittelse mellom SnO og SnO₂ ved (110) og (101) planet, hvor det er en økning av SnO₂ fra (101) planet og en reduksjon av SnO fra (110) planet.

$Sn = 54W, SnO_2 = 45W, T = 25^\circ C, Ar = 12,5\text{ sccm}, PP = 3,7mTorr$



Figur 5.20: XRD målingene av tynnfilmene på $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ substratet viser tydelig indikasjon på at veksten av SnO øker fra 200°C - 225°C og en moderat reduksjon av fasen fra 238°C - 400°C. Økning i intensiteten av SnO₂ toppen kan observeres ved 350°C - 400°C.

XRD resultatene for de deponerte og varmebehandlede tynnfilmene på $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ substratet er vist i figur 5.20. Krystalliniteten for disse prøvene følger samme trend som de tidligere varmebehandlede tynnfilmene på Si og SiO₂ substratene. Det er totalt åtte diffraksjonstopper av SnO som kan bli observert for noen av prøvene og disse er fra (101), (110), (200), (112), (211), (103), (220) og (213). Alle disse toppene kan observeres for prøvene varmebehandlet

ved 225°C - 250°C og Sn toppene fra (200) og (101), samt (211) planet reduseres fra 200°C - 250°C. For prøven ved 300°C, 350°C og 400°C eksisterer det ingen Sn-topper. Splittelsen mellom SnO og SnO₂ ved (110) og (101) planet kan observeres på prøven som er varmebehandlet ved 500°C.

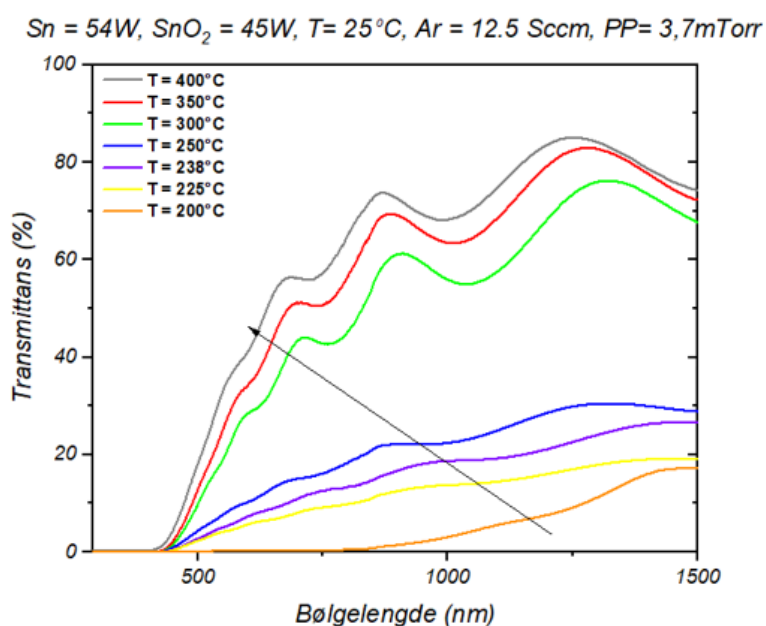
Temperatur (°C)	Si-Substratet	SiO ₂ -Substratet	C-Al ₂ O ₃ -Substratet
	FWHM (°)	FWHM (°)	FWHM (°)
200	0.215	0.206	0.216
225	0.230	0.230	0.210
238	0.299	0.290	0.300
250	0.287	0.272	0.294
300	0.443	0.406	0.479
350	0.624	0.709	0.669
400	0.702	0.733	0.677

Tabell 5.2: FWHM estimering av SnO toppen fra (101)-planet ved økende temperatur. Denne estimeringen er utført på alle filmene på de tre substratene. Det er tydelig at krystallkvaliteten reduseres ved økende temperatur.

5.5.2 UV-VIS

Transmittansmålingene og de beregnende båndgapsverdiene ble undersøkt på de deponerte tynnfilmene på SiO₂- og c-Al₂O₃ substratene. Disse undersøkelsene ble utført for å vurdere endringen i de optiske egenskapene av tynnfilmene på disse to substratene. Transmittansmålingene for de deponerte og varmebehandlende tynnfilmene på SiO₂ substratene er vist i figur 5.21. Prøven varmebehandlet i 200°C har en transmittans på 17 % ved 1500 nm og en tilnærmet lineær nedgang fra 1400 nm til 830 nm, hvor denne lave transmittansen kan komme av lav krystallinitet i filmen. Når temperaturen øker til 225°C, 238°C og 250°C, øker transmittansen fra 19 % - 29 % i IR regionen, hvor alle disse prøvene har en slakk nedgang i transmittansen fra 1400 nm til 440 nm. Det er tydelig at disse prøvene har lave svingninger som tilsvarer lav interferens. Det er en tydelig gap mellom prøven varmebehandlet i 250°C og 300°C med en transmittansdifferanse på ~ 40% ved 1500 nm. Prøven varmebehandlet i 300°C har et transmittansspekter med svingninger som kommer av

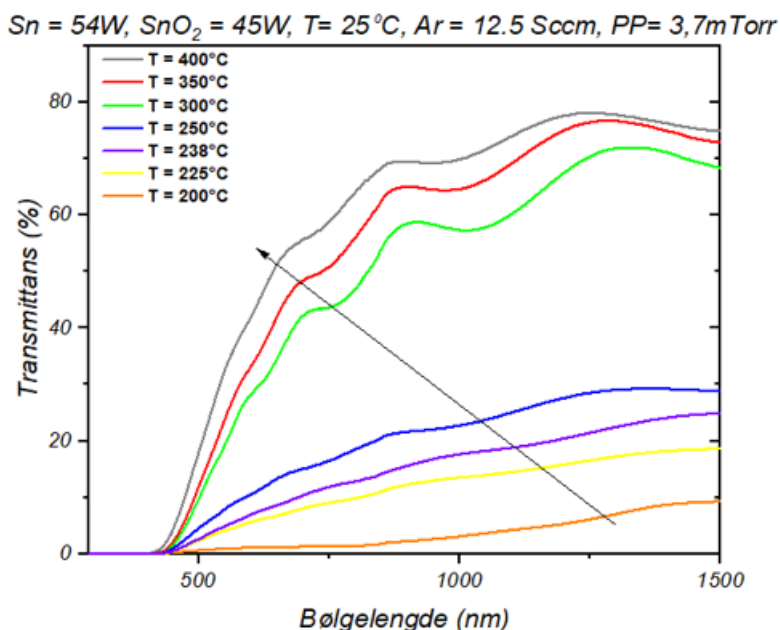
interferens og denne interferenseffekten kan også bli observert for prøvene ved 350°C og 400°C. Det er tydelig at transmittansen fra prøven varmebehandlet i 300°C - 400°C har skarpere fall i transmittans ved økende temperatur. Den med høyest transmittans på om lag 74 % ved 1500 nm er prøven varmebehandlet ved 400°C. Det er tydelig fra disse resultatene at ved økende varmebehandling øker også transmittansen, hvor transmittansen er påvirket av krystalliniteten og komposisjon i filmen.



Figur 5.21: Transmittansmåling av tynnfilmene på SiO_2 substratet ved økende varmebehandlingstemperatur. Disse varmebehandlingene ble utført i 60 min. Transmittansen øker med økende temperatur og resulterer til blåforskyvning av spekteret.

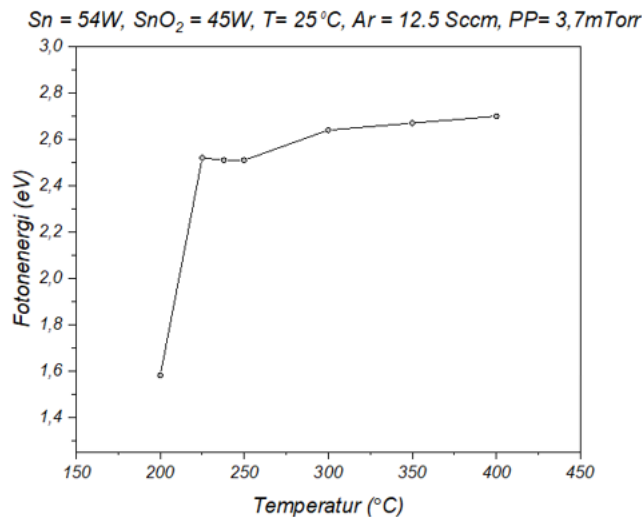
Transmittansmålingene som er utført på de deponerte og varmebehandlede tynnfilmene på $c-Al_2O_3$ substratene er vist i figur 5.22. Prøven som er varmebehandlet i 200°C har en transmittans under 10% i IR regionen, hvor transmittansen reduseres tilnærmet lineært ned mot området for synliglys. Når temperaturen øker fra 225°C - 250°C øker transmittansen, hvor nedgangen av disse prøvene er svak. I likhet med tynnfilmene på SiO_2 substratene, resulterer disse filmene i en lav interferenseffekt. Det er en tydelig gap mellom prøven varmebehandlet i 250°C og 300°C, hvor det er en økning i transmittansen på om lag ~ 40 % ved 1500 nm. Prøvene som er varmebehandlet fra 300°C - 400°C har brattere nedgang ved økende temperatur. Svingningene for disse tre prøvene viser seg å redusere ved økende temperatur. Dermed kan det antas en

reduksjon i interferenseffekt. Transmittansmålingene av de varmebehandlede prøvene har en økning i transmittansen ved økende temperatur.



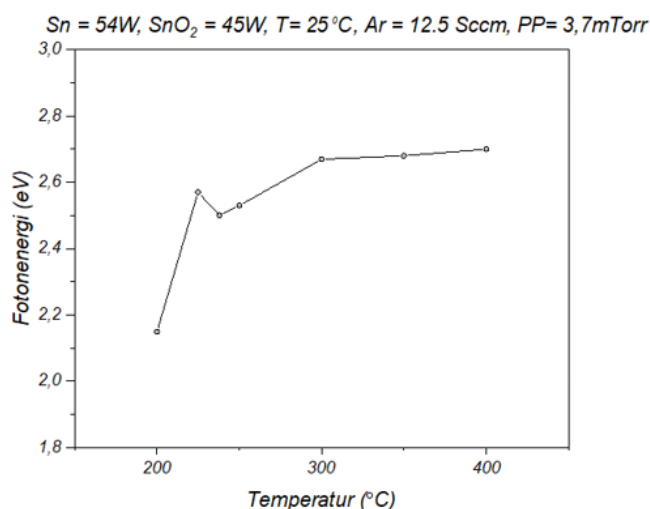
Figur 5.22: Transmittansmåling av tynnfilmene på $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ substratet ved økende varmebehandlingstemperatur. Disse varmebehandlingene ble utført i 60 min. Det er tydelig at transmittansen økes med økende temperatur. Prøvene varmebehandlet fra 200°C - 250°C har betydelig lavere transmittans enn prøvene ved 300°C - 400°C.

De beregnende båndgapsverdiene til tynnfilmene på SiO_2 substratene er målt ved bruk av Tauc-plott analyse, figur 5.23 illustrerer endringene i båndgapsverdi ved økende temperatur. Det er tydelig fra plottet at veksten av båndgapet varierer med temperatur. Prøven varmebehandlet i 200°C har lavest båndgap og tilsvarer til 1.58 eV. Når temperaturen øker til 225°C øker båndgapet til 2.52 eV. Denne endringen gjelder ikke når temperaturen øker til 238°C og 250°C, hvor båndgapsverdien holder seg tilnærmet konstant på ~ 2.5 eV. Prøvene som er varmebehandlet ved 300°C - 400°C har en gradvis økning i båndgapet. I det er tydelig at båndgapet øker med økende temperatur, hvor båndgapet er avhengig av komposisjonen i tynnfilmen.



Figur 5.23: Tauc analyse av tynnfilmene på SiO₂ substratet viser en økning av båndgapet ved økende temperatur. Prøven varmebehandlet ved 200°C har relativt lav båndgap, hvor prøvene varmebehandlet ved 225°C - 400°C viser en tilnærmet lineær økning av båndgapet ved økende temperatur.

I figur 5.24 representerer endringene i båndgapsverdi ved økende temperatur etter vekst på c-Al₂O₃ substratet. Det er tydelig at disse prøvene representerer en tilsvarende båndgapstrend ved økende temperatur som tynnfilmene på SiO₂ substratene. Det er klart at prøven varmebehandlet ved 200°C har lavest båndgap og når temperaturen stiger til 225°C øker båndgapet til 2.53 eV. Prøven varmebehandlet i 238°C har en moderat reduksjon i båndgapet og når temperaturen øker fra 238°C - 300°C øker båndgapet lineært før båndgapet flater ut på 2.7 eV for prøvene ved 300°C - 400°C. I likhet med forrige båndgapsanalyse, øker båndgapet ved økende temperatur.



Figur 5.24: Tauc analyse av tynnfilmene på c-Al₂O₃ substratet viser en økning av båndgapet ved økende temperatur. Prøven varmebehandlet ved 200°C - 400°C har et båndgapsintervall fra 2.15 eV - 2.71 eV.

5.5.3 EDX

I likhet med EDX-målingene i støkiometriserier antas det at filmen består bare av Sn og O, selv om det kan eksisterer andre grunnstoffer på filmen. EDX målingen av denne serien viser en trend reduserende konsentrasjon av oksygen ved reduserende temperatur vist i tabell 5.3. Dette gjelder også for Sn konsentrasjonen i filmene, hvor det er en økning av Sn ved reduserende temperatur.

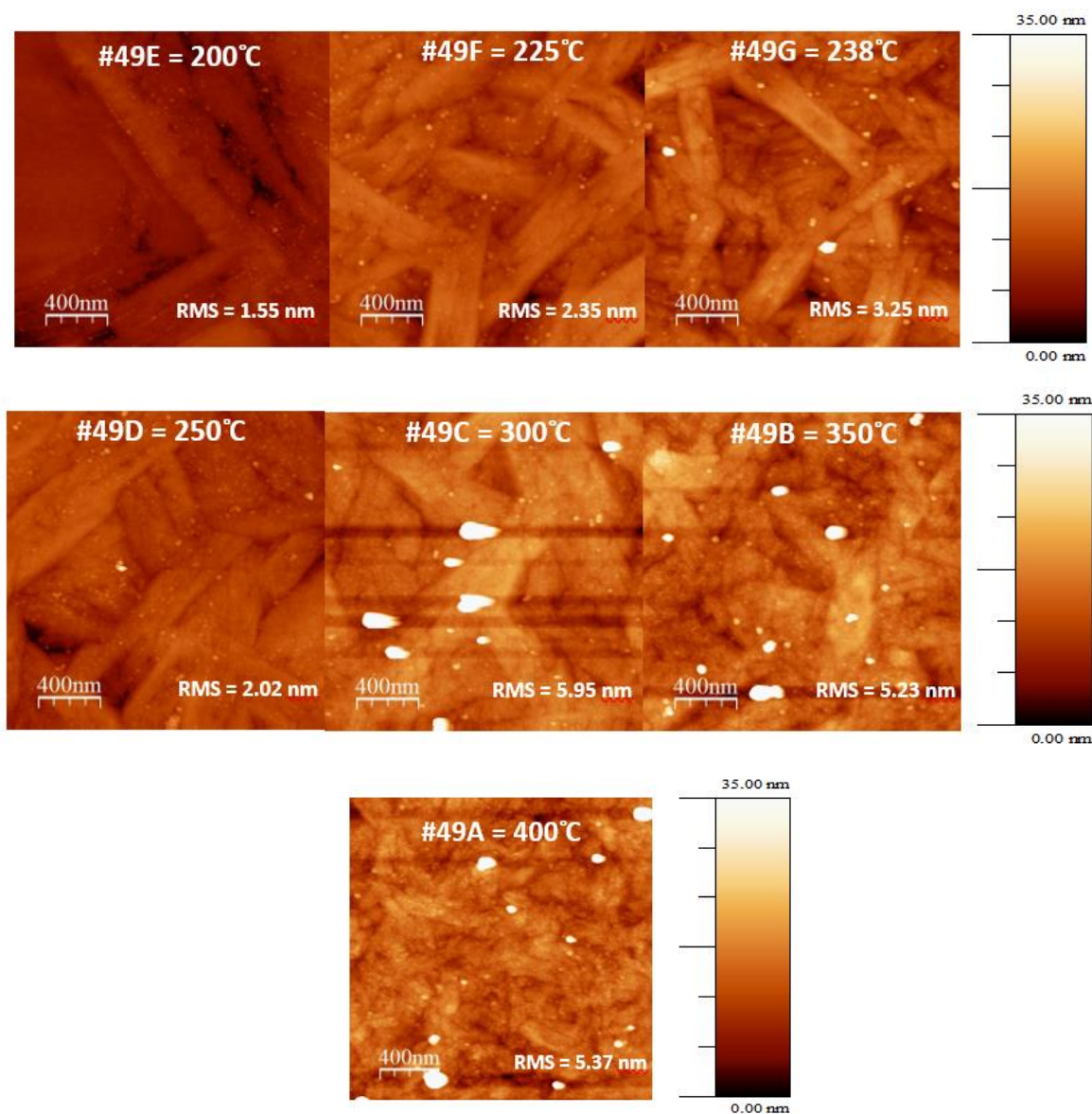
Sn-effekt (W)	SnO ₂ -effekt (W)	Temperatur (°C)	Deponeringstid (min)	Prosesstrykk (mTorr)	Tykkelse (nm)	EDX (at. %)	
						O	Sn
54	45	400	53	3,7	499	64	36
54	45	350	53	3,7	513	63	37
54	45	300	53	3,7	551	59	41
54	45	250	53	3,7	488	57	43
54	45	238	53	3,7	540	51	49
54	45	225	53	3,7	558	54	46
54	45	200	53	3,7	578	56	44

Tabell 5.3: EDX måling av tynnfilmene avslører konsentrasjonen av O og Sn i filmene ved økende temperatur. Konsentrasjonen av O øker og Sn reduseres ved økende temperatur. Prøvene ved 200°C - 238°C har tilnærmet det reelle støkiometriske forholdet til SnO.

5.5.4 AFM

Atomkraftmikroskopi (AFM) ble brukt for å undersøke prøvenes overflate og ruhet. Denne undersøkelsen ble utført for å vurdere veksten av tynnfilmene i forskjellige varmebehandlingstemperaturer. Målingene ble utført på de deponerte Si-, SiO₂ og c-Al₂O₃ substratene for prøvene varmebehandlet ved 400°C og 200°C. Målingen målt i c-Al₂O₃ og SiO₂ ble utført for å sammenligne veksten av SnO på de tre substratene avhengig av varmebehandlingstemperatur. I denne serien ble det utført 2 målinger per prøve, hvor målingene ble undersøkt på et overflateareal på 2x2µm². Alle syv topografiske målingene på de deponerte Si substratene er vist i figur 5.25. Alle prøvene er identifisert med prøvenavn og ruhetsverdien (RMS) målt i nm er oppgitt. Disse prøvene er gitt både av en x-akse og y-akse som representerer målingsarealet. De hvite prikkene på prøvene ved 300°C - 400°C er urenheter på overflaten av prøven og disse urenheterne vil påvirke ruhetsberegningen. Fargespekteret vist i denne figuren representerer tykkelsen av de forskjellige områdene, hvor svart er tilnærmet 0 nm og hvit er

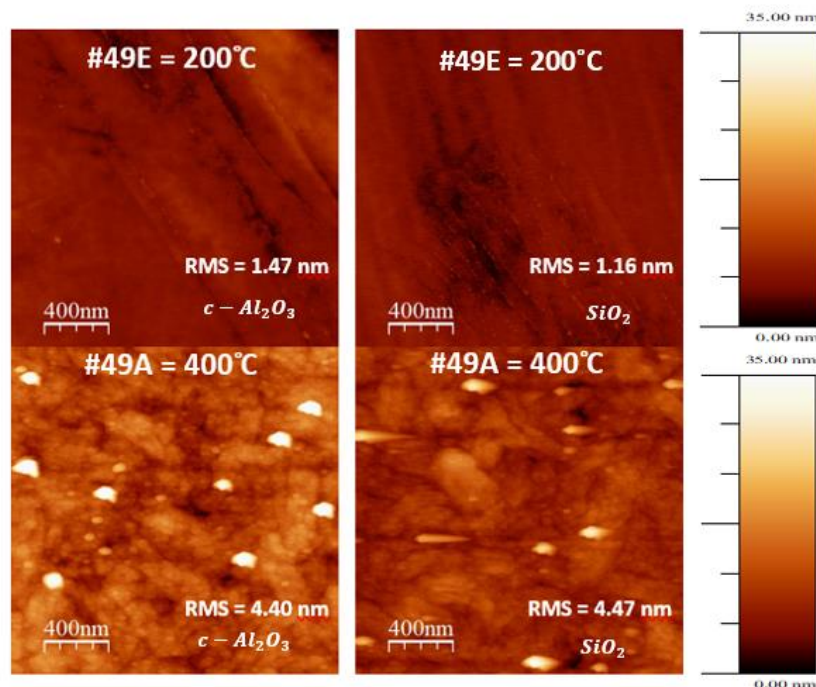
35nm. Alle målingene er lagt i samme fargespekterskala og dette muliggjør direkte sammenligning av de forskjellige topografiene.



Figur 5.25: AFM målingene avslører overflatestrukturen og ruheten ved økende temperatur. Det er tydelig at ruheten øker med økende temperatur, hvor prøven som er varmebehandlet ved 250°C har lavere ruhet enn forventet. Prøven som er varmebehandlet ved 300°C har en overestimert ruhetsverdi.

Det er tydelig at varmebehandling i forskjellige temperaturer endrer på topografien. Prøven varmebehandlet ved 200°C ser ut til å ha delvis glatt overflate, hvor det dannes rektangulære linjer. Den røde fargen på topografien illustrerer tykkelsen og det er tydelig at denne filmen har lav tykkelse, hvor denne prøven har en ruhet på 1.55 nm. Legg merke til de små prikkene som ligger parallelt med veksten av disse rektangulære linjene. Denne trenden endrer seg drastisk i

prøve som er varmebehandlet ved 225°C, hvor dannelsen av flere individuelle rektangulære linjer som krysser hverandre. Ruheten øker 1.55 nm til 3.25 nm når prøvene er varmebehandlet fra 200°C til 238°C. Prøven som er varmebehandlet i 238°C har tydelige rektangulære linjer og det vises at disse linjene har økt tykkelse. Prøven som er varmebehandlet i 250°C har en ruhet på 2.02 nm og en reduksjon i tykkelse. I denne prøven blir disse rektangulære linjene bredere, noe som fører til mindre overflatestruktur. En viktig ting å legge merke til er de svarte horisontale linjene på prøven som er varmebehandlet i 300°C. Dette kan komme av at bjelken passerer over en stor topp som fører til økning av bjelkens frekvens som resulterer til disse sorte linjene. De sorte linjene påvirker ruhetsberegningen og denne prøven har en ruhet på 5.95 nm. Denne målingen viser en ruhet som er større en den reell ruhet av tynnfilmen. Prøvene varmebehandlet i 350°C og 400°C har en ruhet på 5.23 nm og 5.37 nm. Det er tydelig at prøvene varmebehandlet i 350°C og 400°C har minst mulig overflatestruktur og større tykkelse. Det viser seg en klar trend på veksten av ruhet ved økt temperatur, hvor prøve ved 300°C skiller seg ut med lav ruhet. Det er tydelig at overflatestrukturen på filmene blir større ved en viss temperatur før en reduksjon av overflatestrukturen. For å undersøke veksten av tynnfilmene er det samme på SiO₂- og c-Al₂O₃ substratene, har det blitt målt på prøvene som har blitt varmebehandlet i 200°C og 400°C. AFM målingene for disse tynnfilmene på substratene er vist i figur 5.26.

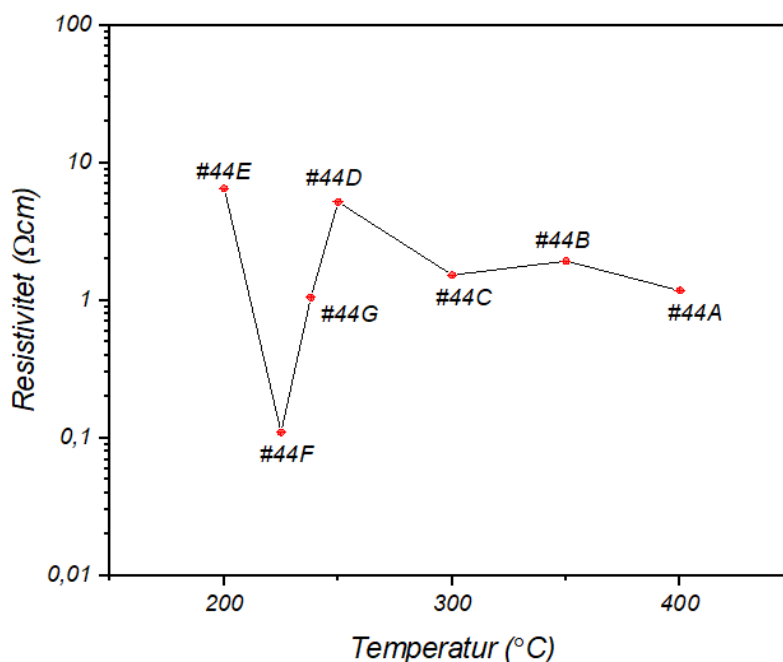


Figur 5.26: AFM målingene av tynnfilmene på SiO_2 - og $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ substratene viser en lav ruhet ved 200°C og høy ruhet ved 400°C . Prøven ved 200°C har relativt glatt overflate i motsetning til prøven ved 400°C som har større overflatestruktur.

Disse to prøvene ble utvalgt for å sammenligne veksten av tynnfilmen i lav og høy temperatur. Figuren 5.26 illustrerer topografien til tynnfilmene og det er tydelig at prøven varmebehandlet i 200°C har en lav tykkelse og er ganske glatt med en ruhet på 1.16 nm i SiO_2 -substratet og 1.47 nm i $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ substratet. Prøven varmebehandlet ved 400°C har større tykkelse og en ruhet på 4.47 nm i SiO_2 -substratet og 4.40 nm i $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ substratet.

5.5.5 Hall-effekt

Hall effekt ble målt på SnO_2 - og $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ substratene og her vises fra SnO_2 . Alle målingene ble utført ved romtemperatur og tykkelsene av tynnfilmene ble målt med Stylus profilometeret. Resultatene for mobiliteten for de syv prøvene viste seg til å være under 1 og dermed er ikke pålitelige, slik at kun resistiviteten blir vist



Figur 5.27: Resistivetsmålingene viser en reduserende trend ved økende temperatur. Denne reduksjonen er moderat da som differansen mellom disse er relativt lav.

Målingene av resistivitet for alle prøvene er vist i figur 5.27, hvor resistivitet er gitt i logaritmisk skala. Det er tydelig at resistiviteten for de forskjellige prøvene varierer med økende temperatur.

Prøven som er varmebehandlet ved 200°C har høyest resistivitet og er gitt til å være 65 Ωcm . Når temperaturen øker til 250°C reduserer resistiviteten ned til 0.11 Ωcm og en tilnærmet lineær økning i resistiviteten kan observeres for prøvene varmebehandlet ved 250°C og 300°C. Disse prøvene har en resistivitet på 10.5 Ωcm og 5.19 Ωcm . Det kan observeres en moderat reduksjon av resistivitet ved økende temperatur fra 350°C til 400°C. Selv om det kan ses en trend av resistiviteten ved økende temperatur, kan det ikke fastslås at denne serien følger en fast trend. Differansen mellom resistivitetsmålingene av de ulike prøvene er riktignok liten, kan konkludere med at temperaturen har liten betydning for den overordnede laterale resistiviteten.

5.5.6 Diskusjon

Fra XRD resultatene av tynnfilmene på Si-, SiO₂- og c-Al₂O₃ substratene er det tydelig at varmebehandling påvirker krystalliniteten til SnO. Det er også tydelig at alle disse filmene på de forskjellige substratene er polykrystallinske og består av blandende faser av SnO og SnO₂, og noen av de filmene har også Sn-faser i en viss temperatur. Man ser at intensiteten av SnO-toppene i øker når temperaturen stiger fra 200°C – 225°C for alle tynnfilmene deponert i de tre substratene. Når temperaturen øker fra 225°C – 300°C kan det observeres en reduksjon av SnO-toppene for disse filmene i alle substratene. Når temperaturen stiger fra 350°C – 400°C reduseres SnO-toppene, samt en økning i SnO₂-toppene og Sn i filmene. Dette kommer av en disproporsjonalreaksjon hvor to SnO molekyler omdannes til Sn og SnO₂. Denne endringen i diffraksjonsintensiteten av de forskjellige fasene kan observeres i tynnfilmene på alle de tre substratene. Denne reaksjonen er også oppdaget av jiang et al. [42], hvor varmebehandling fra 225°C – 265°C resulterte til en disproporsjonalreaksjon av SnO. Denne reaksjonen kan observeres på tynnfilmene i alle tre substratene ved 350°C – 400°C. Den optimale temperaturen for høyest krystallinitet som kan bli observert i XRD er ved 225°C og dette samsvarer godt med FWHM estimeringen for SnO fra (101) planet. Dette gjelder for alle tynnfilmene på de tre substratene, hvor den med lavest FWHM er tynnfilmen på c-Al₂O₃ substratet. En ting å legge merke til er antall SnO diffraksjonstopper fra tynnfilmene i de tre substratene, hvor det er ni topper i SiO₂, åtte topper i c-Al₂O₃ og syv topper i Si. Fra FWHM estimeringene kan det observeres at tynnfilmene på SiO substratet har en helhetlig bedre krystallinitet ved økende temperatur enn filmene på Si- og c-Al₂O₃ substratene. Selv om krystallkvaliteten av tynnfilmen på SiO₂ er noe bedre, kan det ikke konkluderes med at dette substratet er den optimale for veksten av polykrystallinsk SnO-tynnfilm. Intensitetsvariasjonen i XRD-spekteret av

tynnfilmene på SnO-, SnO₂- og c-Al₂O₃-fasene er tilnærmet likt og diffraksjonstoppene kommer av tilsvarende samme krystallplan. Dette kommer av misforholdet mellom krystallstrukturen på tynnfilmen og substratene. Fra XRD målingene av tynnfilmene på de ulike substratene kan det observeres en forskyvning av SnO-topper mot en høyere vinkel. Siden dette gjelder for alle tre substratene, er det tydelig at misforholdet mellom tynnfilmen og substratet har en betydelig effekt for veksten av SnO fasen. Siden målingene av tynnfilmene i disse substratene er tilnærmet like, vil diskusjonen i neste avsnitt derfor gjelde for alle tre substratene.

XRD resultatene tyder på at dannelsen av SnO reduseres når temperaturen stiger fra 225°C og dette stemmer godt overens med EDX målingen, hvor det er en klar indikasjon på reduksjon av Sn- og en økning av O-konsentrasjonen i tynnfilmene ved økende temperatur. Dette representerer en økning i oksidasjon ved økende temperatur som påvirker krystalliniteten av SnO fasen og dette kan bli observert i FWHM estimeringen, hvor krystalliniteten til SnO fra (101) planet reduseres ved økende temperatur og dermed en reduksjon av kvaliteten av SnO krystallet. Prøven varmebehandlet ved 238°C skiller seg ut og viser en moderat økning av Sn- og en reduksjon av O-konsentrasjonen i filmen. Denne prøven har et støkiometriskforhold på [Sn:O] = 49:51, som er innenfor usikkerheten for en støkiometrisk prøve. Denne prøven har nærmest det reelle støkiometriske forholdet til SnO. Det er forventet at prøven har diffraksjonstopper med høyest intensitet av SnO krystaller, men det er tydelig fra FWHM estimeringene at krystallkvaliteten er høyere for prøven ved 225°C. Ved å observere intensiteten til SnO-toppene fra XRD-spekteret er det tydelig at prøven varmebehandlet ved 225°C har moderat høyere diffraksjonstopper enn prøven ved 238°C. Prøvene varmebehandlet ved 250°C og 300°C har en reduksjon av SnO-fasen og dette stemmer med EDX målingen hvor det er en økning av O og en reduksjon av Sn-konsentrasjonen. Reduksjonen av SnO fasen kan komme av at disse filmene går lengre unna de reelle støkiometriske forholdet til SnO. Når temperaturen øker til 350°C og 400°C er det tydelig at det dannes mer SnO₂ som observert i XRD spekteret og dette samsvarer relativt godt med EDX målingene. Det støkiometriske forholdet til disse to filmene er tilnærmet 1:2, hvor dette tilsvarer det støkiometriske forholdet til SnO₂.

Transmittansmålingene viser en skille mellom prøvene varmebehandlet ved 200°C – 250°C og 300°C – 400°C for tynnfilmene på SiO₂- og c-Al₂O₃ substratene. Siden resultatene for disse to substratene er relativt like, er diskusjonene under felles for begge. Reduksjonen i transmittansen for prøvene ved 200°C – 250°C kan komme av at filmene inneholder Sn partikler som vil

absorbere lys og dermed redusere transmittansen. Dette samsvarer med XRD-resultatene siden disse filmene inneholder moderat mengde av Sn fra (200)- og (101) planet. EDX målingen for disse filmene viser en økende konsentrasjon av Sn og reduksjon av O i filmene. Dermed er denne reduksjonen i transmittansen forårsaket av Sn-partiklene i filmene. Dette er også blitt observert av Luo et al. [50], hvor Sn-partiklene i filmen reduserer transmittansen gjennom hele IR regionen og synliglys regionen. Det er en tilsvarende situasjon for prøvene ved 200°C – 250°C. Prøvene varmebehandlet ved 300°C – 400°C har høyere transmittans enn prøvene ved lavere temperatur. Det er en økning i transmittans på 40% ved 150 nm når temperaturen stiger fra 250°C – 300°C. Denne stigningen i transmittansen kan komme av økningen i O og en reduksjon av Sn i filmene som observert i EDX målingene, samt reduksjonen av SnO fasen og økningen av SnO₂ i XRD målingene. Denne økningen av SnO₂ fasen fører til en blåforskyvning i transmittansmålingen ved høyere temperatur. Dermed kan det antydes at denne endringen kommer av konsentrasjonen av Sn og O i filmen. Disse årsakene kan også være forklaringen for den økende trenden for båndgapet når temperaturen stiger. Det er tydelig at båndgapet øker med økende temperatur på prøven. Prøven varmebehandlet ved 200°C har et relativt lav båndgap og dette kan komme av Sn i filmen [50]. Prøvene varmebehandlet ved 225°C og 250°C har tilnærmet samme båndgap og dette kan komme av støkiometriske forholdet til tynnfilmene som er [Sn:O] > 75 %. Prøvene varmebehandlet ved 300°C – 400°C har en moderat økning i båndgapet og dette kan komme av at oksidasjonsreaksjonen stagneres, siden støkiometrien av filmene nærmer seg det reelle støkiometriske forholdet til SnO₂ som observert i EDX.

AFM målingene av tynnfilmene viser at ruheten øker fra prøvene varmebehandlet ved 200°C – 400°C, hvor prøven varmebehandlet ved 250°C har relativt lavere ruhet enn prøven ved 225°C og 238°C. Det er tydelig at overflatestrukturen av de rektangulære linjene øker fra 200°C til 300°C, samt tykkelsen (utenom prøven ved 250°C) før disse strukturene blir oppløst ved 350°C og 400°C. Disse rektangulære linjene er også observert ved SEM undersøkelse av Jiang et al., hvor disse linjene er spekulert til å være korngrenser og de små hvite prikkene er Sn partikler [42]. AFM målingene av tynnfilmene på SiO₂ og c-Al₂O₃ ved 200°C og 400°C viser tilnærmet samme overflatestruktur som ble observert for filmene på Si-substratene ved 200°C og 400°C. Det er tydelig at overflaten er relativt glatt ved 200°C, hvor rett linjer av små partikler kan observeres for begge filmene på SiO₂ og c-Al₂O₃ substratene. Når temperaturen øker til 400°C er det tydelig reduksjon av overflatestrukturen samt økning i tykkelsen. Det er tydelig at ruheten

av tynnfilmene er relativt likt for disse to substratene, men i Si substratet viser det en økning av ruheten ved 200°C og 400°C.

Resistiviteten reduseres ved økende temperatur, hvor denne reduksjonen er størst for prøven varmebehandlet ved 225°C. Resistiviteten reduseres ved økende O-konsentrasjon i filmen og dette stemmer med EDX målingen hvor konsentrasjonen av oksygen øker ved høyere temperatur [49]. Prøven varmebehandlet ved 225°C har lav resistivitet og dette kan komme av Sn-toppene fra (200)- og (101) planet som er observert i XRD. Det er spekulert at Sn^{4+} -ionene kan fungere som donorer, hvor dette kan resultere til elektron-hull kompensasjon [50] og dermed en reduksjon av resistivitet. Når temperaturen øker fra 238°C – 400°C kan det observeres en økning i resistivitet før en tilnærmet lineær reduksjon av resistivitet. I Luo et al. sitt eksperiment er det tydelig at resistiviteten reduseres når den polykrystallinske tynnfilmene går fra p-type materiale til n-type materiale ved økende oksygenkonsentrasjon i tynnfilmene [50]. Dette kan være en mulig årsak for reduksjonen av resistiviteten i denne serien. Det er viktig å legge seg merke til at resistivitetsforholdet mellom alle prøvene er liten, og dermed er disse effektene som er diskutert svært moderate.

6 Konklusjon

Det har blitt utført systematiske serier av deponeringer med forskjellige deponeringsparametere for å utvikle prosesser for vekst av polykrystallinske SnO-tynnfilm. Det er tydelig at deponering med høyere temperaturer ikke fører til dannelsen av polykrystallinsk SnO tynnfilm. EDX måling ble utført på støkiometrisserien og støkiometrien til SnO fasen ble justert, selv om det gjorde lite for veksten av SnO. Støkiometrien, dvs. forholdet mellom tinn og oksygen, kan styres ved å variere effekten på Sn- og SnO₂-targetene, men dette gir ikke nødvendigvis utslag i vekst av SnO fasen.

Derimot viste våre undersøkelser at en varmebehandlingsprosess etter deponeringen av tynnfilmene var nødvendig for krystallisering av SnO-fasen. I varmebehandlingsserien ble de strukturelle egenskapene til den polykrystallinske SnO-fasen i tynnfilmene optimalisert ved å justere temperatur. Basert på resultatene fra XRD var den optimale varmebehandlingstemperaturen for høyest krystallinitet ved 400°C. Varmebehandling over 400°C resulterte til oksidasjon av SnO til SnO₂. Det var tydelig at varmebehandlingstemperaturen ikke bare endrer de strukturelle egenskapene, men også de optiske og elektroniske egenskapene til de polykrystallinske SnO-filmene. Båndgapet ble kontrollert ved økende varmebehandlingstemperatur fra 2.34 eV – 3.29 eV. Dermed økte transmittansen ved høyere båndgap. Selv om resistiviteten av filmene var høy, ble det observert en redusert resistivitet når temperaturen økte. Dette vil si at varmebehandlingstemperatur gjør det mulig å kontrollere til en viss grad de elektriske egenskapene til den polykrystallinske SnO-tynnfilm, selv om filmene fortsatt hadde innskudd av SnO₂.

Finjustering av varmebehandlingsserien ble utført for å finne den mest optimale varmebehandlingstiden, samt effekten på Sn-target. Effekten av den tidsvarierte varmebehandlingsserien på de strukturelle og optiske egenskapene av tynnfilmene var moderat. Tilsvarende var det for prøvene i effektserien, hvor de strukturelle egenskapene var tilnærmet like, men rødforskyvning ble observert i transmittansmålingen ved økende Sn-effekt.

I den siste serien ble krystalliniteten av SnO-fasen optimalisert og de første polykrystallinske SnO krystallene ble observert ved 200°C. Den med høyest krystallinitet an SnO-fasen var prøven varmebehandlet ved 225°C. Ved høyere temperatur reduserte krystalliniteten til SnO-

fasen. I motsetning til den første varmebehandlingsserien, inneholder filmene fra den siste serien Sn-faser fra 200°C – 300°C. Dermed består disse tynnfilmene av tre faser, SnO, SnO₂ og Sn, og illustrerer hvor følsom prosessen er for små svingninger i prosesstrykk, effekt på target, temperatur etc. Dette vil påvirke de optoelektroniske egenskapene til tynnfilmene. I den siste serien ble båndgapet kontrollert fra 1.58 eV – 2.70 eV ved å øke varmebehandlingstemperaturen. Dette båndgapsintervallet tyder på at filmene består av bedre krystallkvalitet av SnO-fasen, da det er nærmere nominell båndgapsverdi, enn i varmebehandlingsserien, hvor båndgapet varierer fra 2.34 eV – 3.29 eV. Transmittansmålingene fra den siste serien ved 200°C – 250°C har en svak nedgang, samt lavere transmittans enn prøvene ved 200°C – 250°C i varmebehandlingsserien. Dette tyder på forbedring i absorpsjonsegenskapene av tynnfilmen i den siste serien ved synlig lys-området. Resistivitetmålingene av filmene fra den siste serien viste seg å være tilnærmet likt, men prøvene i varmebehandlingsserien hadde en betydelig reduksjon i resistivitet ved økende temperatur. AFM-målingen av tynnfilmene i den siste serien på Si-substratene hadde endringer i overflatestrukturen ved økende temperatur. En tydelig økning i ruheten ble observert fra 1.55 nm til 5.37 nm for varmebehandlinger i temperaturintervallet 200°C – 400°C. Denne endringen i overflatestrukturen og økningen i ruheten ble også observert av tynnfilmene på SiO₂- og c-Al₂O₃ substratene ved 200°C og 400°C.

I dette prosjektet har det blitt observert en vekst av SnO polykrystallinsk tynnfilm på Si-, SiO₂- og c-Al₂O₃-substratene. Det er tydelig at det dannes flere diffraksjonstopper fra SnO-tynnfilmen på SiO₂-substratet enn i c-Al₂O₃- og Si-substratene. Selv om det er et ulikt antall diffraksjonstopper fra filmene på disse substratene, er intensiteten til de største diffraksjonstoppene fra disse tynnfilmene relativt like. På grunn av misforholdet mellom krystallstrukturen til substratene og tynnfilmen, dannes det belastningsspenning mellom filmen og substratene. Belastningsspenningen vil redusere veksten av tynnfilmen på substratet. Dette ble observert i XRD målingene, hvor diffraksjonstoppene ble forskjøvet fra den nominelle relakserte verdien (2θ). På grunn av dette er veksten av SnO polykrystallinsk tynnfilm relativt lik for alle tre substratene.

Det er vist at det er mulig å gro polykrystallinsk SnO-tynnfilm ved RF-sputteringdeponering med to targetmaterialer, Sn- og SnO₂ etterfulgt av varmebehandling i luft. Det er tydelig at de strukturelle og optoelektroniske egenskapene til tynnfilmene kan kontrolleres ved å variere Sn-effekten og varmebehandlingstemperaturen. Ulempen med denne prosessen er dannelsen av

fasene SnO₂- og metallisk Sn, noe som påvirker de optoelektroniske egenskapene til filmene. Dermed er det nødvendig med videre forskning for å kunne optimalisere de optoelektroniske egenskapene til polykrystallinske SnO-tynnfiler for solcelleapplikasjoner.

6.1 Videre arbeid

I dette prosjektet har det blitt utviklet en prosess for å gro polykrystallinsk SnO tynnfiler, og hvor de strukturelle, optiske og elektroniske egenskaper har blitt undersøkt. Prosessutviklingen har blitt utført for å vurdere om dette materialet kan bli brukt som toppcelle i en tandemsolcelle. Filmene er ikke faserene, men har innskudd av SnO₂, som er en n-type halvleder, og i noen tilfeller metallisk Sn. Disse innskuddene vil både redusere hull-konsentrasjonene og mobiliteten av ladningsbærerne. Et hovedfokus for videre arbeid vil derfor være å redusere SnO₂- og Sn-fasene, samt øke krystalliniteten av SnO-fasen. Hsu et al. påpeker at deponering av et blandet «target» av Sn/SnO₂ i Ar-strøm ved romtemperatur etterfulgt av RTA-prosess etter vekst resulterer til tynnfilm av SnO med urenheter av SnO₂ og Sn [47]. For å unngå dannelsen av disse urenheterne var det planlagt å utføre en varmebehandlingsserie i argonatmosfære og deretter sammenligne resultatene med prøvene som ble varmebehandlet i luft. Denne undersøkelsen kan potensielt avsløre den mest gunstige varmenehandlingsmetoden for dannelsen av polykrystallinsk SnO tynnfilm med minst mulig SnO₂- og Sn-faser.

Det neste steget for optimalisering er å deponere ved variert prosessstrykk (PP) etterfulgt av varmebehandling etter vekst med den optimale varmebehandlingsmetoden. Denne undersøkelsen er en viktig prosess siden de tre viktigste parameterne som resulterer i høyest krystallkvalitet er å optimalisere deponeringstemperatur, effekten på targetene og prosessstrykket. De to førstnevnte parameterne har blitt optimalisert. Det er dermed anbefalt å undersøke effekten av prosessstrykket etterfulgt av den optimale varmebehandlingsmetoden.

Det er tydelig at veksten av SnO tynnfilm på Si, SiO₂, c-Al₂O₃ substratene er tilnærmet likt. Det har blitt observert at misforhold mellom krystallstrukturen til SnO-tynnfilm og substratet har en effekt på veksten SnO fasen. I en høykvalitets epitaksiell vekst bør misforholdet mellom krystallstrukturen til tynnfilm og substratet være liten som mulig. Dermed kan det være mer optimalt å gro SnO-tynnfilm på et gittertilpasset substrat. Karakterisering med XRD, EDX, UV-VIS, Hall effekt og AFM måling er nødvendig for å undersøke de strukturelle og optoelektriske egenskapene, samt overflatestruktur og ruheten av polykrystallinske SnO-tynnfiler.

7 Kilder

[1] International Energy Agency (IEA). (2021). *World Energy Outlook*.iea.

<https://iea.blob.core.windows.net/assets/4ed140c1-c3f3-4fd9-acae-789a4e14a23c/WorldEnergyOutlook2021.pdf>

[2] U.A. Environmental Protection Agency (US EPA). The Effect of Climate Change on Water Resources and Programs. Watershed Academy Web.

https://cfpub.epa.gov/watertrain/pdf/modules/climate_change_module.pdf

[3] Dong, H., Xue, M., Xiao, Y., & Liu, Y. (2021). *Do carbon emissions impact the health of residents? Considering China's industrialization and urbanization*. *Sci Total Environ*, 758, 143688. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143688>

[4] World Health Organization (WHO). (2009). *Climate Change is Affecting our Health Something should be done now*. WHO.

https://www.afro.who.int/sites/default/files/2017-06/Climate_change_and_health_brochure.pdf

[5] European Commission, JRC Science for Policy Report. (2021, Report). *GHG emissions of all world countries*.EDGAR.

https://edgar.jrc.ec.europa.eu/booklet/GHG_emissions_of_all_world_countries_booklet_2021_report.pdf

[6] Jäger-Waldau, A., Kougias, I., Taylor, N., & Thiel, C. (2020). How photovoltaics can contribute to GHG emission reductions of 55% in the EU by 2030. *Renewable & sustainable energy reviews*, 126, 109836. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109836>

[7] Yousuf, H., Khokhar, M. Q., Chowdhury, S., Pham, D. P., Kim, Y., Ju, M., Cho, Y., Cho, E.-C., & Yi, J. (2021). A Review on TOPCon Solar Cell Technology. *Current Photovoltaic Research*, 9(3), 75-83.

[8] G.M. Albuquerque. (2018 – 2019). Theoretical limit for efficiency of silicon solar cells – “The Shockley-Queisser Limit and Beyond”. *Tòpicos Avançados*,

<https://fenix.ciencias.ulisboa.pt/downloadFile/1126037345799695/SQ%20limit.pdf>

[9] Batzill, M., & Diebold, U. (2005). The surface and materials science of tin oxide. *Progress in surface science*, 79(2), 47-154. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2005.09.002>

- [10] Liang, L. Y., Liu, Z. M., Cao, H. T., Yu, Z., Shi, Y. Y., Chen, A. H., Zhang, H. Z., Fang, Y. Q., & Sun, X. L. (2010). Phase and optical characterizations of annealed SnO thin films and their p-type TFT application. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(6), H598.
- [11] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, 8 ed., 2005.
- [12] J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*. Imperial College Press, 2003.
- [13] B. G. Streetmann & S. K. Banerjee, *Solid State Electronic Devices*. Pearson Education, 7 ed., 2016.
- [14] R. J. D. Tilly, *Understanding Solids*, John Wiley & Sons, 2 ed., 2013
- [15] K. Jäger., O. Isabella., A. H. M. Smets., R.C.M.M. van Swaaij & M. Zeman, *Solar Energy Fundamentals, Technology, and Systems*, Delft University of Technology, 2014.
- [16] S. Sharma., K. K. Jain og A. Sharma, *Solar Cells: In Research and Applications –A Review*, Scientific Research Publishing, 28. Okt. 2015. s. 1147.
- [17] Rabosky, K. K. (2015). Beyond silicon: Alternative photovoltaic technologies. 2015 IEEE Conference on Technologies for Sustainability (SusTech), IEEE, 131 – 136.
- [18] D. Dirneberger, *Photovoltaic module measurement and characterization in the laboratory*, woodhead publishing series in energy, 1 ed., 2017.
- [19] Ruhle, S. (2016). *Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells*. *Solar energy*, 130, 139-147.
- [20] Saji, K. J., Venkata Subbaiah, Y. P., Tian, K., & Tiwari, A. (2016). *P-type SnO thin films and SnO/ZnO heterostructures for all-oxide electronic and optoelectronic device applications*. *Thin Solid Films*, 605, 193-201.
- [21] Pan, X. Q., & Fu, L. (2001). *Tin Oxide Thin Films Grown on the (1012) Sapphire Substrate*. *Journal of electroceramics*, 7(1), 35-46.
- [22] Fortunato, E., Barros, R., Barquinha, P., Figueiredo, V., Park, S.-H. K., Hwang, C.-S., & Martins, R. (2010). Transparent p-type SnOx thin film transistors produced by reactive rf magnetron sputtering followed by low temperature annealing. *Applied physics letters*, 97(5), 52105.
- [23] Fraboni, B., & Giangolini, M. *Production and characterization of tin oxide thin films deposited via solution combustion synthesis*, Università di Bologna.
- [24] Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6), 1272-1276.
- [25] S. A. Campbell, *Fabrication Engineering at the Micro- and Nanoscale*. Oxford University Press, 3.ed., 2008.

- [26] B. Chapman, *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*. John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [27] H. Frey & H. R. Khan, *Handbook of Thin-Film Technology*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2015.
- [28] E. S. Machlin, *Materials science in Microelectronics I: The Relationships between Thin film Processing and Structure*. Elsevier, 2ed., 2005.
- [29] J. A. Thornton, “Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings”. *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 11, no. 4, s. 666-670, 1974.
- [30] V. S. Olsen, *Functional properties and band gap engineering of ZnO-GaN alloys* (Doktoravhandling). Universitetet i Oslo, 2020.
- [31] M. Birkholz., P. F. Fewster og C. Genzel., *Thin Film Analyses by X-Ray Scattering*. Wiley-VCH, 2006.
- [32] Y. Leng, *Material characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. John Welly & Sons, 2.ed., 2013.
- [33] M. Vashista & S.Paul, “Correlation between full width at half maximum (FWHM) of XRD peak with residual stress on ground surface”, *Philosophical Magazine*, Taylor & Francies, 2012.
- [34] O. Stenzel. *The Physics of Thin Film Optical Spectra: An Introduction*, volume 44. Springer Verlag, 2005.
- [35] S. S. Babkair, N. M. Al-Twarqi og A. A. Ansari, “Optical Characterization of CdTe Films for Solar Cell Applications”. *Karachi University Journal of Science*, 2011.
- [36] C. Tams & N. Enjalbert, *The Use of UV/Vis/NIR Spectroscopy in the Development of Photovoltaic Cells*, PerkinElmer (2009).
- https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/APP_UseofUVVisNIRinDevelopmentPV.pdf.
- [37] R. Krüger-Sehm, “Stylus profilometer”, *Encyclopedia of Tribology* (Q. J. Wang & Y. W. Chung eds.), s. 3370 –3376, Springer US, 2013.
- [38] V. L. Mironov, *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*. The Russian Academy of Science Institute of Physics of Microstructures. Nizhniy Novgorod, 2004.
- [39] L. J. van der Pauw, “A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape”, *Philips Research Reports*, vol. 13, s. 1 – 9, 1958.
- [40] J. I. Goldstein., D. E. Newbury., J. R. Micheal., N. W.M. Ritchie, J. H. J. Scott og D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Springer, 4ed., 2018.

- [41] D. B Williams & C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: Part 1 Basics*. Springer, 2ed., 2009.
- [42] Jiang, Y.-H., Chiu, I.-C., Kao, P.-K., He, J.-C., Wu, Y.-H., Yang, Y.-J., Hsu, C.-C., Cheng, I.-C., & Chen, J.-Z. (2015). Influence of rapid-thermal-annealing temperature on properties of rf-sputtered SnO_x thin films. *Applied Surface Science*, 327, 358-363.
- [43] Lee, S. J., Jang, Y., Kim, H. J., Hwang, E. S., Jeon, S. M., Kim, J. S., Moon, T., Jang, K.-T., Joo, Y.-C., Cho, D.-Y., & Hwang, C. S. (2018). Composition, Microstructure, and Electrical Performance of Sputtered SnO Thin Films for p-Type Oxide Semiconductor. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10(4), 3810-3821. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b17906>
- [44] Mayerhöfer, T. G., Pahlow, S., Hübner, U., & Popp, J. (2020). Removing interference-based effects from infrared spectra - interference fringes re-revisited. *Analyst*, 145(9), 3385-3394. <https://doi.org/10.1039/d0an00062k>
- [45] Batzill, M., & Diebold, U. (2005). The surface and materials science of tin oxide. *Progress in surface science*, 79(2), 47-154. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2005.09.002>
- [46] Zanatta, A. R. (2019). Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination. *Sci Rep*, 9(1), 11225-11212. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47670-y>
- [47] Hsu, P.-C., Tsai, S.-P., Chang, C.-H., Hsu, C.-J., Chen, W.-C., Hsieh, H.-H., & Wu, C.-C. (2015). Preparation of p-type SnO thin films and transistors by sputtering with robust Sn/SnO₂ mixed target in hydrogen-containing atmosphere. *Thin Solid Films*, 585, 50-56.
- [48] Saji, K. J., & Mary, A. R. (2015). Tin oxide based p and n-type thin film transistors developed by RF sputtering. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 4(9), Q101.
- [49] Pan, L., Liu, P., Ullah, S., Wang, J., Yang, P., Liu, L., Yang, S.-E., Guo, H., Xia, T., & Chen, Y. (2020). Investigation of p-type SnO films served as a potential hole-transporting material for highly efficient perovskite solar cells. *J. Phys. D: Appl. Phys*, 53(48), 485103. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abae33>
- [50] Luo, H., Liang, L. Y., Cao, H. T., Liu, Z. M., & Zhuge, F. (2012). Structural, Chemical, Optical, and Electrical Evolution of SnO_x Films Deposited by Reactive rf Magnetron Sputtering. *ACS applied materials & interfaces*, 4(10), 5673-5677. <https://doi.org/10.1021/am301601s>

- [51] Cho, I.-T., U, M., Song, S.-H., Lee, J.-H., & Kwon, H.-I. (2014). Effects of air-annealing on the electrical properties of p-type tin monoxide thin-film transistors. *Semicond. Sci. Technol*, 29(4), 45001. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/29/4/045001>
- [52] Fultz, B., & Howe, J. M. (2012). *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. Springer Science & Business Media.

Appendiks A

Appendiksen består av deponeringsparameterne for støkiometriserien, samt resultater av EDX, XRD og Transmittans. EDX resultatet er fra tynnfilmene på Si substratet, XRD resultatene er fra tynnfilmene på SiO₂- og c-Al₂O₃ substratene. Transmittansmålingene er fra tynnfilmen på c-Al₂O₃ substratene.

Deponeringsparameterne og EDX resultater

i)

Prøve	Sn-effekt (W)	SnO ₂ -effekt (W)	Temperatur (°C)	Deponeringstid (min)	Prosesstrykk (mTorr)	Tykkelse (nm)
#21	17	75	300	60	3.7	512
#22	20	75	300	60	3.7	519
#23	23	75	300	60	3.7	551
#24	25	75	300	60	3.7	560
#25	27	75	300	60	3.7	572

ii)

Prøve	Sn-effekt (W)	SnO ₂ -effekt (W)	Temperatur (°C)	Deponeringstid (min)	Prosesstrykk (mTorr)	Tykkelse (nm)	EDX (at. %)	
							Sn	O
#26	17	75	400	60	3.7	479	31.84	68.16
#27	20	75	400	60	3.7	513	32.46	67.54
#28	23	75	400	60	3.7	537	33.71	66.29
#29	27	75	400	60	3.7	561	34.49	65.51

iii)

Prøve	Sn-effekt (W)	SnO ₂ -effekt (W)	Temperatur (°C)	Deponeringstid (min)	Prosesstrykk (mTorr)	Tykkelse (nm)	EDX (at. %)	
							Sn	O
#29	27	75	400	60	3.7	561	34.49	65.51
#30	27	65	400	75	3.7	616	34.79	65.21
#31	27	55	400	90	3.7	625	35.79	64.21
#32	27	45	400	105	3.7	609	36.71	63.29

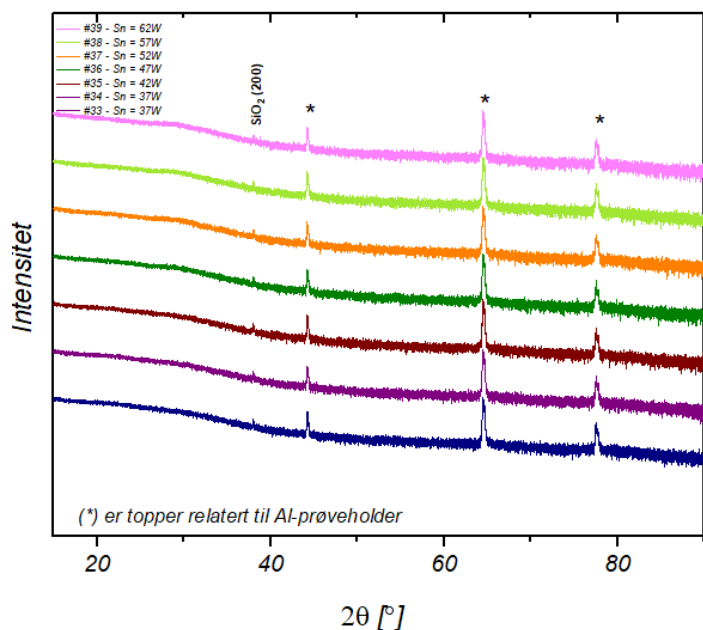
v)

Prøve	Sn-effekt (W)	SnO ₂ -effekt (W)	Temperatur (°C)	Deponeringstid (min)	Prosesstrykk (mTorr)	Rotasjon Tykkelse (nm)	EDX (at. %)	
							Sn	O
#40	57	45	500	105	3.7	996	47.27	52.73
#38	57	45	400	105	3.7	1007	46.12	53.88
#41	57	45	300	105	3.7	1028	47.74	52.26
#42	57	45	200	105	3.7	1010	47.11	52.89

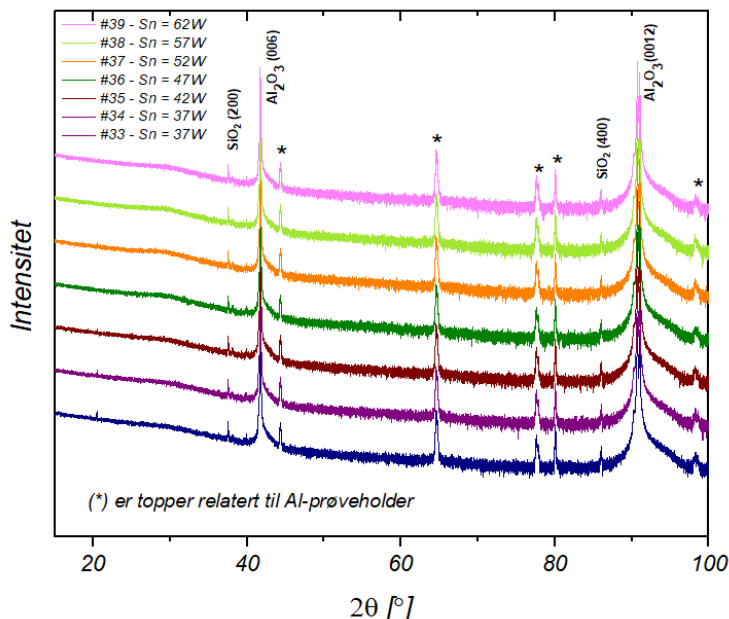
Tabell A.1: Deponeringsparameterne for støkiometriseriene og EDX målinger; i) Sn-Effektserie deponert ved 300°C, ii) Sn-effektserie deponert ved 400°C, iii) SnO₂-effektserie deponert ved 400°C og v) Temperaturvariert SnO₂-effektserie.

XRD resultater

$\text{SnO}_2 = 45\text{W}$, $T = 400^\circ\text{C}$, $\text{Ar} = 12.5 \text{ Sccm}$, $\text{PP} = 3,7\text{mTorr}$

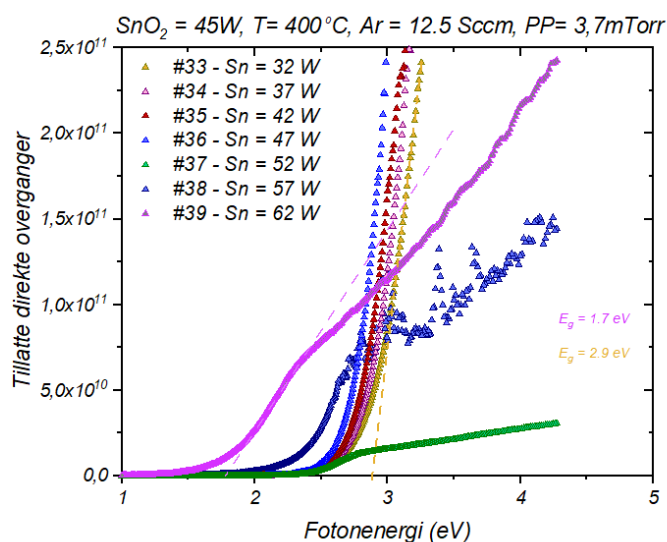
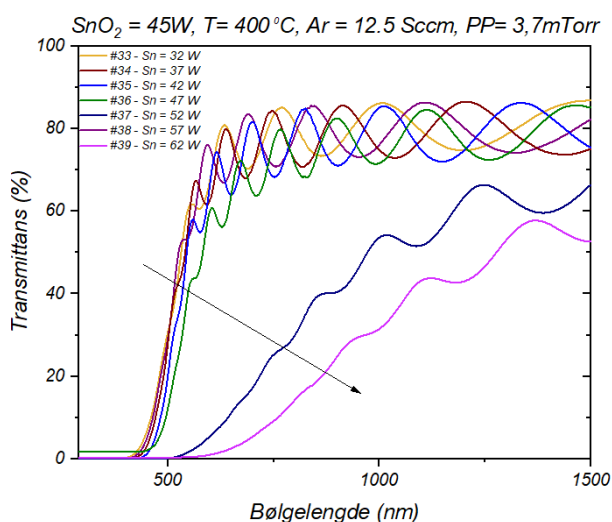


$\text{SnO}_2 = 45\text{W}$, $T = 400^\circ\text{C}$, $\text{Ar} = 12.5 \text{ Sccm}$, $\text{PP} = 3,7\text{mTorr}$



Figur A.1: XRD målinger av Sn-effektserien deponert ved 400°C på SiO_2 - (til venstre) og $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ (til høyre) substratene. Spektret til venstre er resultatene av tynnfilmene på SiO_2 substratet og tynnfilmene på $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ ligger til høyere. Ingen indikasjoner av SnO fase i disse spektrene, og SnO_2 fase kan bli observert med dårlig krystallkvalitet.

Transmittansmåling og Tauc-plott

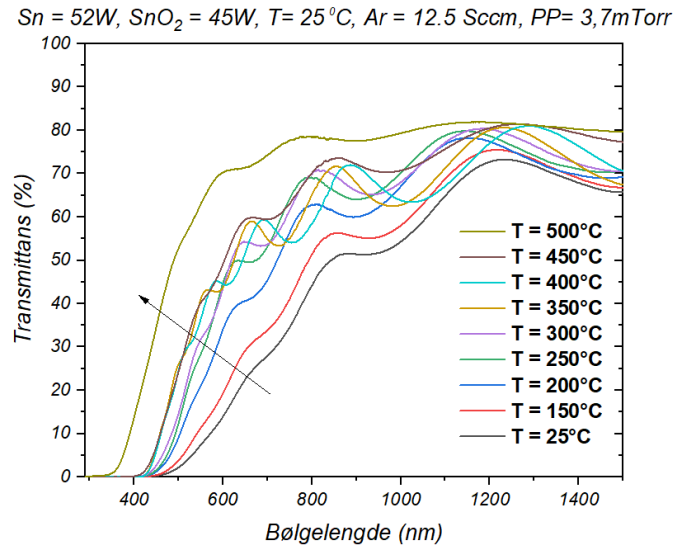


Figur A.2: Transmittansmåling (til venstre) og Tauc-plott analyse (til høyre) av tynnfilmene på $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ substratene. Transmittansen og båndgapet reduseres med økende Sn-effekt. En rødforskyvning kan bli observert i transmittansmålingen, samt de estimerte båndgapet har et intervall fra $1.7 \text{ eV} - 2.9 \text{ eV}$.

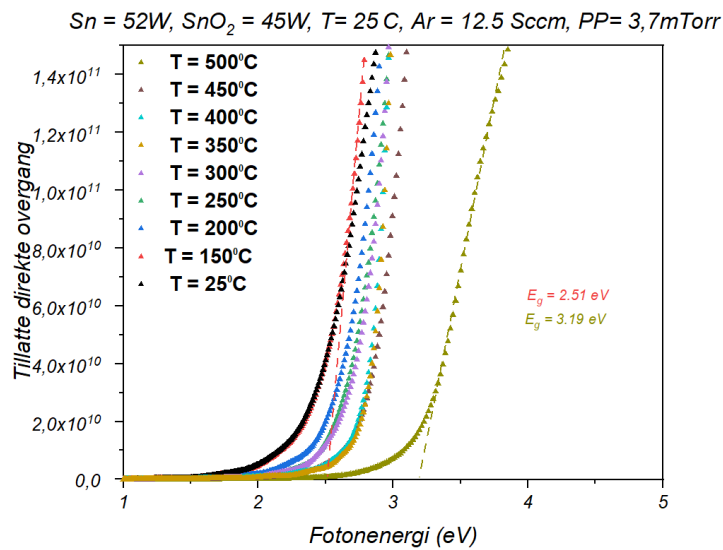
Appendiks B

Denne appendiksen består av XRD- og Transmittans resultatene av varmebehandlingsserien. Transmittansmålingene er fra tynnfilmene på $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ substratet.

Transmittansmåling og Tauc-plott



Figur B.1: Transmittansmåling av tynnfilmene på $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrat. Det er tydelig at transmittansen øker med økende temperatur. Prøven varmebehandlet i $500^\circ C$ har bratt nedgang i transmittansen, i motsetningen til prøven som ikke er varmebehandlet ($25^\circ C$), som har en svak nedgang.



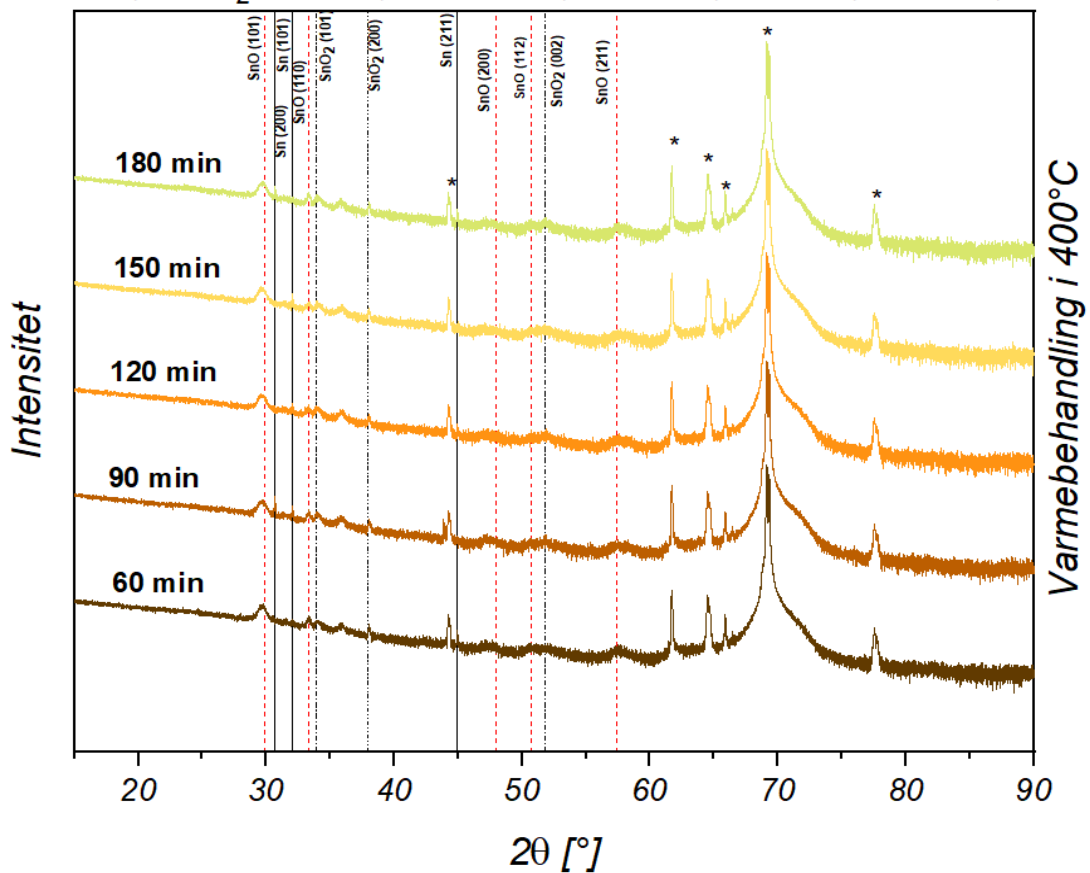
Figur B.2: De estimerte båndgapsverdiene øker med økende temperatur og det er tydelige at båndgapet kan bli kontrollert ved varmebehandlingstemperatur.

Appendiks C

Denne appendiksen består av XRD- og Transmittans resultatene av den tidsvarierte varmebehandlingsserien. XRD målingene er fra tynnfilmene på Si-substratet og Transmittansmålingene er fra tynnfilmer på c-Al₂O₃ substratene.

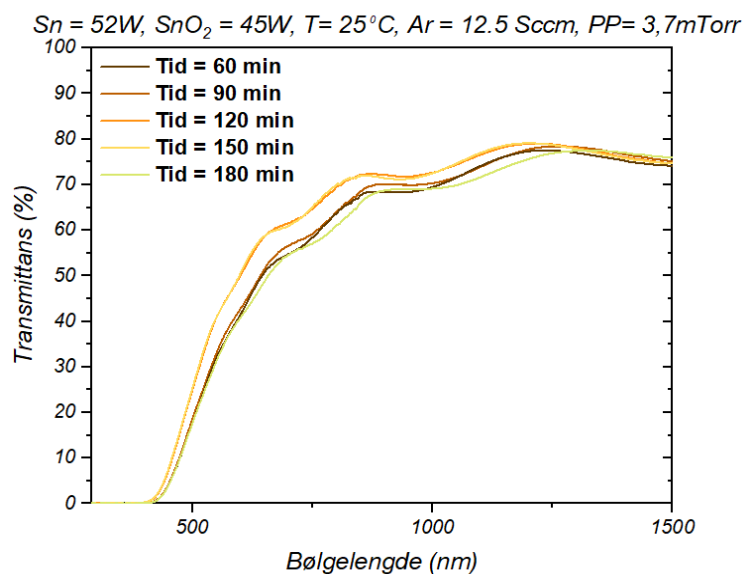
XRD resultat

$Sn = 52W$, $SnO_2 = 45W$, $T = 25^\circ C$, $Ar = 12,5\text{ sccm}$, $PP = 3,7mTorr$

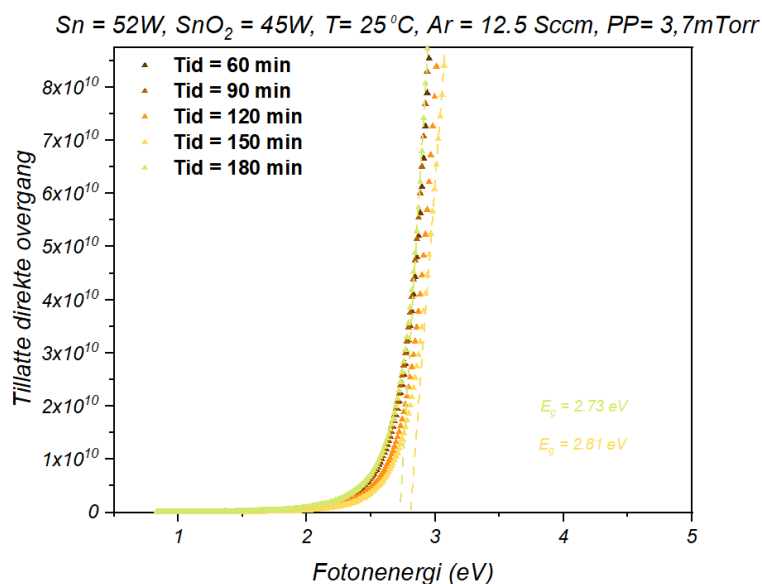


Figur C.1: XRD målinger av tidsvarierte varmebehandlingsserien. Det er tydelig at diffraksjonstoppene av SnO og SnO₂ fasene er lite påvirkelig av varmebehandlingstiden.

Transmittansmåling og Tauc-plott



Figur C.2: Transmittansmåling av tynnfilmene på $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrat fra tidsvarierte varmebehandlingsserien viser svært lite endring i transmittans ved økende varmebehandlingstid.

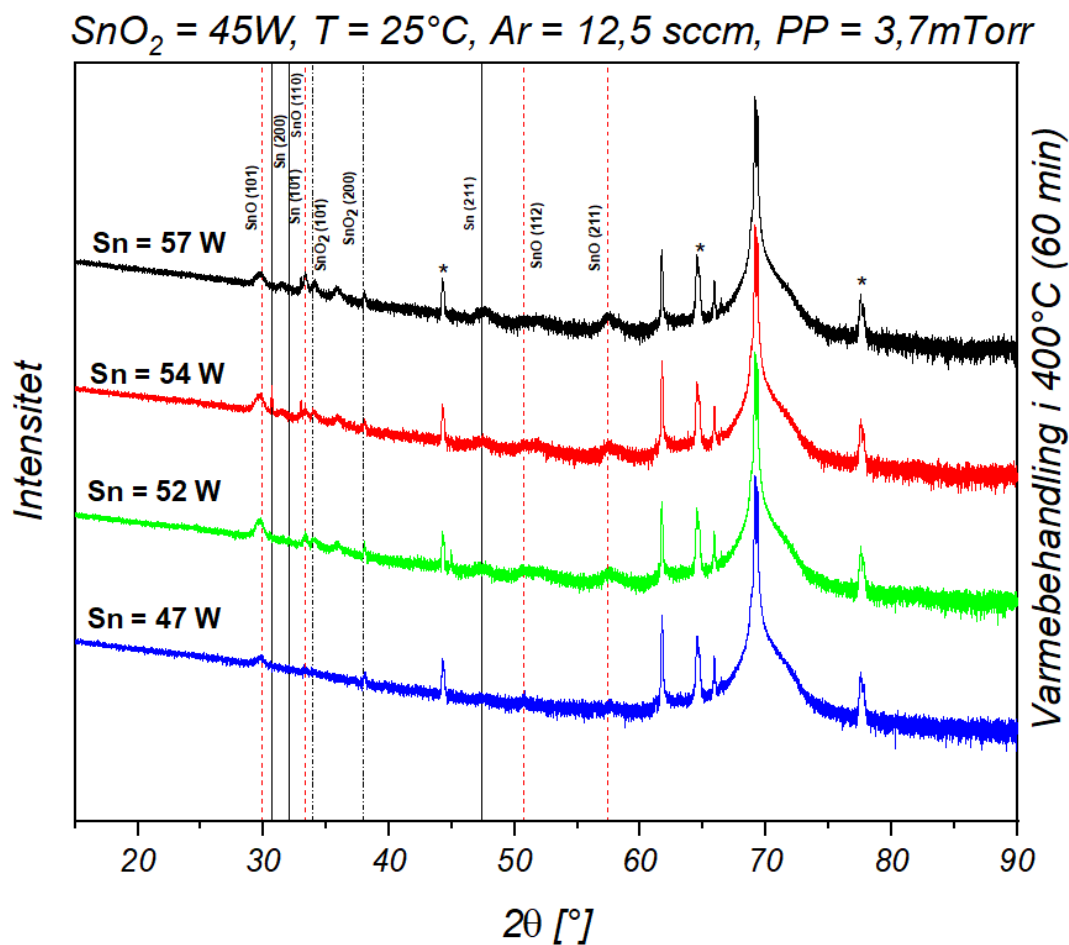


Figur C.3: De estimerte båndgapsverdiene er tilnærmet likt for alle prøvene i denne tidsvarierte varmebehandlingsserien, siden en båndgapsdifferanse på 0.08 eV er relativt liten.

Appendiks D

Denne appendiksen består av XRD spekteret fra effektserien med vinkelintervallet fra $2\theta = 15^\circ$ - 90° . Dette spekteret er fra tyntfilmene grodd på Si substratet.

XRD resultat



Figur D.1: XRD målingene av effektserien viser en moderat økning i intensiteten av SnO-toppene fra 47 W – 52 W. Når Sn-effekten øker til 54 W - 57 W, kan det observeres tilnærmet ingen endring i intensiteten av SnO-toppene.