

Mastergradsoppgave i  
Materialer, energi og  
nanoteknologi

**Thomas Levy**

**Egenskaper til  
organisk-uorganiske  
hybridmaterialer**

**Omfang: 60 studiepoeng**

**KJEMISK INSTITUTT**

Det matematisk-naturvitenskapelige  
fakultet

**UNIVERSITETET I OSLO**

**01. juni/2011**





## **Forord**

Denne masteroppgaven er utført ved Seksjon B ved Kjemisk institutt ved Universitetet i Oslo i perioden fra august 2009 – juni 2011.

Først vil jeg få takke min veileder Ola Nilsen og medveileder Karina Barnholt Klepper for deres hjelp og støtte i gjennomføringen av denne oppgaven. Uten dere hadde denne oppgaven ikke vært mulig å gjennomføre. Jeg vil også rette en takk til Professor Truls Nordby og hans støttespillere i NorECS for deres impedansspektroskopiske målinger og til Park Systems for deres strøm-spenningmålinger utført med AFM-utstyr.

En stor takk må rettes til min bror Håkon for at han sparket meg i gang og hjalp meg å strukturere meg selv da jeg virkelig trengte det. Innspurten hadde ikke gått så smertefritt som den har uten din hjelp. I tillegg vil jeg gjerne takke Mari Alnes og Per-Anders Hansen for deres faglige innspill og hjelp til korrekturlesning.

Mine kontorkolleger, alle ved tynnfilmgruppen, mine venner og min familie fortjener en stor takk for et godt faglig miljø, sosial støtte og adspredelser som har gjort at jeg har kommet meg gjennom denne utdannelsen.

Til slutt må jeg takke min kjære Kristin for at hun har støttet og dratt meg gjennom masteroppgaven. Det hadde ikke gått uten deg.

Thomas Levy  
(Blindern, mai 2011)



## Sammendrag

Organisk uorganiske hybridmaterialer er en relativt ny stoffklasse hvor egenskapene ikke er tilstrekkelig kartlagt. I dette arbeidet er slike materialer laget som tynne filmer med teknikken atomlagdeponering. Filmene er undersøkt med tanke på deres optiske, elektriske og fuktingsegenskaper. Det er valgt å fokusere på en underklasse av hybridmaterialene basert på aluminium som metallisk senter og å variere de organiske molekylene mellom aromatiske, lineære, umettede og forgrenede organiske syrer, for å studere effekten de organiske molekylene har på egenskapene.

De optiske egenskapene ble undersøkt med ultrafiolett- synlig lys- nær infrarød-spektroskopi og spektroskopisk ellipsometri, og brytningsindeksen til materialene er funnet å være en mellomting mellom brytningsindeksen til aluminiumoksid og de rene organiske stoffene, med verdier mellom 1,49 og 1,52 ved 632,8 nm.

Elektriske målinger av typen fire-punkt-probe, alternerende polaritet strøm-spenningsmåling, impedansspektroskopi og strøm-spenningsmålinger utført med AFM-utstyr viser at hybridmaterialene er elektriske isolatorer med relativ dielektrisitetskonstant over 5, og dielektrisk styrke på over 230 MV/m.

De fleste hybridmaterialene er stabile i vandig miljø, og kontaktvinkelmålinger viser at graden av hydrofobisitet varierer en god del.

Dette arbeidet er en begynnelse på kartlegging av egenskaper til hybridmaterialer, en interessant gruppe materialer som ved atomlagdeponeringsteknikken har overraskende høy vekstrate. Mangelen på systematisk undersøkelse av egenskaper gjør at det hittil er få praktiske applikasjoner for disse materialene.



## Forkortelser

AFM: *Atomic Force Microscopy*, en type skanning probe mikroskopi

ALD: *Atomic Layer Deposition*, atomlagdeponering

DEZ: *Diethylzinc*, dietylsink

IO: *inorganic-organic*, uorganisk-organisk

KI: kjemisk institutt ved Universitet i Oslo

LED: *Light-Emitting-Diode*, lys-emitterende diode

MLD: *Molecular layer deposition*, molekyllagdeponering.

MOF: *Metal-organic framework*, metallorganisk rammeverk

OI: *organic-inorganic*, organisk-uorganisk

RMS: *root-mean-square*, dvs kvadratroten av det kvadrerte gjennomsnittet, for eksempel RMS-avviket av en tilpassningskurve til en graf. Matematisk uttrykkes dette for et sett med punkter  $x_1, x_2, \dots, x_n$  som

$$x_{rms} = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2}{n}}$$

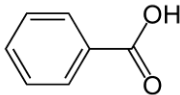
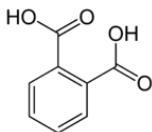
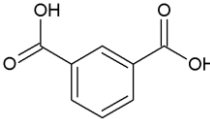
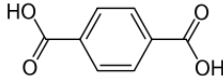
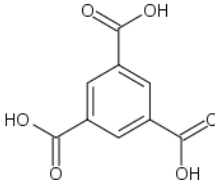
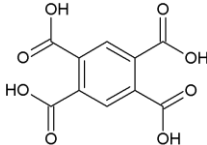
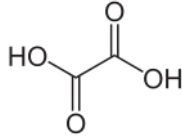
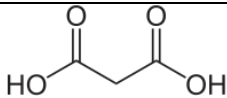
**Ligning 1**

TMA: *Trimethylaluminium*, trimetylaluminium

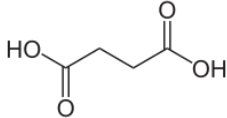
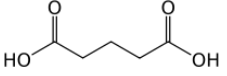
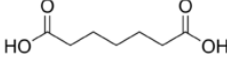
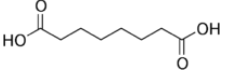
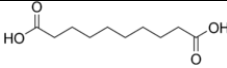
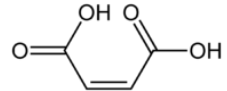
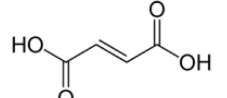
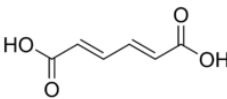
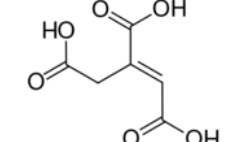
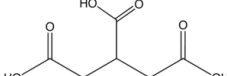
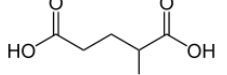
UV-VIS-NIR: *Ultraviolet-visible-near-infrared*, ultrafiolett-synlig-nær-infrarød, navn på elektromagnetisk stråling med forskjellige bølgelengder

XRR: *X-Ray Reflectometry*, røntgenreflektometri

**Tabell 1: Oversikt over norske, IUPAC og engelske navn, samt struktur og forkortelser på organiske forløpere benyttet i oppgaven. I oppgaven benyttes forkortelsen for syren i forbindelse med hybridmaterialer og i grafer og tabeller, mens det fulle IUPAC-navnet brukes når den rene syren omtales i teksten. Det brukes ingen forkortelse på de lineære disyrene da IUPAC-navnet er kort og meget beskrivende.**

Navn	IUPAC-navn	For-kortelse	Struktur	Engelsk navn
Benzenkarboksylsyre, benzosyre	Benzenkarboksylsyre	bk		<i>Benzoic acid</i>
1,2-benzen-dikarboksylsyre, o-ftalsyre eller ftalsyre	Benzen-1,2-dikarboksylsyre	1,2-bdk		<i>Phthalic acid</i>
1,3-benzen-dikarboksylsyre, m-ftalsyre eller isoftalsyre	Benzen-1,3-dikarboksylsyre	1,3-bdk		<i>Isophthalic acid, isoterephthalic acid</i>
1,4-benzen-dikarboksylsyre, p-ftalsyre eller tereftalsyre	Benzen-1,4-dikarboksylsyre	1,4-bdk		<i>Terephthalic acid</i>
1,3,5-benzen-trikarboksylsyre	Benzen-1,3,5-trikarboksylsyre	1,3,5-btk		<i>Trimesic acid</i>
1,2,4,5-benzen-tetrakarboksylsyre	Benzen-1,2,4,5-tetrakarboksylsyre	1,2,4,5-btk		<i>Pyromellitic acid</i>
Oksalsyre	Etandisyre			<i>Oxalic acid, ethanedioic acid</i>
Malonsyre	Propandisyre			<i>Malonic acid</i>



Ravsyre	Butandisyre			<i>Succinic acid</i>
Glutarsyre	Pentandisyre			<i>Glutaric acid</i>
Pimelinsyre	Heptandisyre			<i>Pimelic acid</i>
	Oktandisyre			<i>Suberic acid</i>
	Dekandisyre			<i>Sebacic acid</i>
Maleinsyre	(Z)-butendisyre	(Z)-eten- dk		<i>Maleic Acid</i>
Fumarsyre	(E)-butendisyre	(E)-eten- dk		<i>Fumaric acid</i>
	(2E,4E)heksa-2,4- diendisyre	But- dien- 1,4-dk		<i>Trans,trans- muconic acid</i>
	(E)-Prop-1-en- 1,2,3- trikarboksylyre	Propen- 1,2,3-tk		<i>Trans-aconitic acid</i>
1,2,3- propantrikarboksylyre	Propan-1,2,3- trikarboksylyre	Propan- 1,2,3-tk		<i>Tricarballic acid</i>
Glutaminsyre	glutaminsyre			<i>L-glutamic acid</i>



# Innholdsfortegnelse

<b>1</b>	<b>Introduksjon .....</b>	<b>13</b>
1.1	Historisk perspektiv .....	14
1.2	Tidligere arbeid.....	15
<b>2</b>	<b>Metoder og teori .....</b>	<b>23</b>
2.1	Atomlagsdeponering.....	23
2.2	Røntgenstrålebaserte analysemetoder.....	24
2.3	Ultrafiolett- synlig lys- nær infrarød- spektroskopi.....	26
2.4	Spektroskopisk ellipsometri .....	29
2.5	Strøm-spenningsmålinger .....	37
2.6	Atomic force microscopy .....	41
2.7	Kontaktvinkelmålinger .....	43
<b>3</b>	<b>Eksperimentelt arbeid .....</b>	<b>44</b>
3.1	Atomlagsdeponering.....	44
3.2	Ultrafiolett- synlig lys- nær infrarød- spektroskopi.....	45
3.3	Spektroskopisk ellipsometri .....	46
3.4	Elektriske målinger.....	46
3.5	Atomic force microscopy .....	49
3.6	Kontaktvinkelmåling .....	49
<b>4</b>	<b>Resultater .....</b>	<b>50</b>
4.1	Røntgenreflektometri-ellipsometri tykkelser.....	50
4.2	Transmisjonsmålinger .....	51

4.3	Optiske egenskaper .....	56
4.4	Elektriske egenskaper .....	60
4.5	Kontaktvinkelmålinger og stabilitet i vann .....	62
<b>5</b>	<b>Diskusjon.....</b>	<b>67</b>
<b>6</b>	<b>Konklusjon.....</b>	<b>73</b>
<b>7</b>	<b>Etterord/videre arbeid .....</b>	<b>75</b>
<b>8</b>	<b>Referanser .....</b>	<b>76</b>
<b>9</b>	<b>Appendiks .....</b>	<b>82</b>

# 1 Introduksjon

Hovedformålet med denne oppgaven er å kartlegge egenskaper til tynne filmer av organisk-uorganisk materiale med fokus på optiske, elektriske og fuktingsegenskaper.

Forståelsen av organisk-uorganiske materialer som en egen type forbindelser er relativt ny og startet først med interkaleringsforbindelser fra litt før midten av 1900-tallet. Feltet tok imidlertid ikke av før midten av 1980-tallet, da syntese av uorganiske forbindelser kunne gjøres ved myke forhold, det vil si lav temperatur og lavt trykk [1]. Et av de siste tilskuddene til syntese av de organisk-uorganiske materialene er ved sekvensielle reaksjoner mellom forbindelser i gassfase og reaktive seter på en overflate, en prosess kjent som atomlagdeponering (ALD) eller molekylagdeponering (MLD). Siden de første artiklene om denne typen syntese i 2007-2008 [2, 3] har det vært jobbet med å kartlegge forløpere (kjemiske forbindelser som brukes som utgangspunkt i en syntese), syntese, struktur og fysiske aspekter av disse materialene ved tynnfilmgruppen på Kjemisk Institutt. Denne oppgaven er en naturlig fortsettelse av arbeidet med disse materialene, og et nødvendig steg for å planlegge videre arbeid.

Målsetningen med oppgaven er å beskrive funksjonelle egenskaper til de organisk-uorganiske materialene deponert med ALD gjennom et utvalg av målemetoder. Arbeidet søker å utvide forståelsen av hvilke egenskaper som kan forventes på bakgrunn av valg av forløper.

Opgaven baserer seg i stor grad på de prøvene som allerede er laget ved gruppen, men ny syntese er også utført. Prøvene består av aluminium eller zirkonium reagert med en rekke forskjellige aromatiske, linære, umettede og forgrenede organiske syrer samt aminosyren glutaminsyre.

Ved å bruke målemetoder som spektroskopisk ellipsometri, ultrafiolett-synlig lys –nær infrarød spektroskopi, elektriske målinger og kontaktvinkelmålinger vil et utvalg av egenskaper avdekkes. Disse kan så analyseres og sammenlignes med referansemateriale for å kartlegge trender og endringer. Denne kunnskapen kan så brukes for å stake ut kursen for mer målrettet syntese med tanke på å frembringe ønskede funksjonelle egenskaper.

## 1.1 Historisk perspektiv

På slutten av 1900-tallet begynte det å utvikle seg to retninger innen fagfeltet kjemi. Den ene fokuserte på materialer og stoffer som stammet fra levende dyr og planter, og ble kalt organisk kjemi. Den andre retningen fokuserte på ikke-levende materialer og stoffer som mineraler, og ble kalt uorganisk kjemi [4]. Denne oppdelingen var praktisk, da hvert av feltene etter hvert ble meget store.

Imidlertid er det å blande organiske og uorganiske stoffer for å lage materialer med gunstige egenskaper verken ukjent eller nytt. Studier av maling laget av mayaindianerne har avslørt at de for 1200 år siden laget et meget godt og komplekst fargestoff ved å blande det organiske fargestoffet indigo med leire. Fargemolekylene fanges i kanaler i leiren, og beskyttes mot nedbrytning [1]. I tempera-maling blandes uorganiske pigmenter med et bindemiddel som egg eller honning. Tempera-maling ble brukt i det gamle Egypt og fram til 1400-tallet i Europa. Denne blandingen baserer seg på samspillet mellom uorganiske fargemolekyler og organiske komponenter som proteiner og fettstoffer [5].

Det er derimot ikke vanlig å finne aluminium i forbindelse med organiske forbindelser, selv om aluminium er meget vanlig i jordskorpen, hovedsaklig i form av leire. Hovedårsaken er nok at aluminium er direkte giftig og at biotilgjengeligheten er svært lav, siden aluminiumhydroksid i praksis er uløselig i pH-området mellom 4 og 10. Det vannløselige aluminiumholdige saltet alun ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) har likevel vært brukt siden før romerriket til fiksering av klesfarger. Når klesplagget dyppes i alunløsning dannes det aluminiumhydroksid på overflaten, som igjen meget lett danner bindinger til de organiske fargemolekylene [6].

Moderne kjemiske metoder har begynt å utnytte samspillet mellom organisk og uorganisk kjemi i mye større grad enn tidligere. Spesielt har sol-gel teknikken, der en løsning av byggematerialene omdannes til en gel (*solution-gel*), blitt brukt til å lage mange nye hybridmaterialer med spennende egenskaper. Fargede glassflasker lages vanligvis med metallioner som fargesentre, og siden det er vanskelig å skille ut disse ionene i resirkuleringsprosessen må glass fargesorteres. Et bryggeri i Japan benyttet sol-gel teknikken til å dekke glassflasker med et tynt lag av et hybridmateriale. Materialet ble designet ved å bruke forskjellige byggemolekyler til å være hardt, enkelt å legge på, motstandsdyktig mot

riper og til å ha kraftige farger. Fordi de organiske fargemolekylene brenner opp i resirkuleringsprosessen trenger ikke glasset å fargesorteres før resirkulering [7]. På grunn av muligheten til å variere bestanddelene i løsningen ganske fritt har sol-gel metoden også lenge vært brukt til å produsere anti-refleksjonslag på glass. Ved å variere mengdeforholdet mellom  $\text{SiO}_2$  og  $\text{TiO}_2$  og organiske bestanddeler, eller ved selektiv etsing har sol gel metoden vist seg å være en tilpasningsdyktig og fleksibel måte å lage antirefleksjonsbelegg på, etter både interferens og gradert lag-prinsippet [8].

Hybridmaterialer har også vist andre interessante egenskaper som elektroluminisens, hvor et materiale sender ut lys når det utsettes for et elektrisk felt. Dette er fenomenet bak lys-emitterende dioder (LED-er). Ved å fange fargemolekyler i et lagdelt mineral har Chondroudis og Mitzi laget en organisk-uorganisk LED [9], nesten etter mayaenes oppskrift. En lignende innretning laget av Tang og vanSlyke bruker et fluoriserende aluminiumholdig metallorganisk kompleks som aktiv komponent i dioden [10].

Hybridmaterialer er allikevel et relativt nytt forskningsområde, og systematisk leting og karakterisering av egenskaper til disse materialene vil være en viktig oppgave for å forstå samspillet mellom de organiske og uorganiske bestanddelene. Den store mengden byggeklosser som er tilgjengelig gjør at systematisk karakterisering og forståelse av egenskapene som funksjon av struktur er et viktig steg for å virkelig utnytte muligheten til å skreddersy materialene til bruksområdene.

## **1.2 Tidligere arbeid**

Hybridmaterialer er en stor og uoversiktlig gruppe med materialer, og det er vanskelig å finne gode måter å dele inn eller klassifisere disse materialene. Judeinstein og Sanchez har foreslått en inndeling i to klasser, hvor klasse I hybrider er materialer der de organiske og uorganiske komponentene bindes sammen av svake bindinger som van der Waals-, ioniske-, hydrogenbindinger eller hydrofob-hydrofil-balanse. I klasse II hybrider er det sterke kovalente bindinger eller kovalente bindinger med varierende grad av ionisk karakter som forbinder de organiske og uorganiske komponentene [11]. Gomez-Romero foreslår i stedet å dele inn hybridmaterialene i to hovedgrupper basert på hvilken fase som er vertsfase og gjestefase. En organisk-uorganisk (*organic-inorganic*, OI) hybrid brukes til å betegne materialer eller

forbindelser der den organiske fasen er vert for den uorganiske fasen. Uorganisk-organisk (*inorganic-organic*, IO) hybrid brukes dermed om materialer der den uorganiske fasen er vert for den organiske fasen, gjesten. Det vil være tilfeller av hybrider som faller midt mellom disse to klassifikasjonene. Disse kan muligens klassifiseres som nanokompositter [12]. Denne oppgaven vil konsentrere seg om klasse II hybridmaterialer.

En sammenligning av vanlige egenskaper for organiske og uorganiske materialer er gjort i Tabell 2.

**Tabell 2: Sammenligning av utvalgte egenskaper for typiske organiske og uorganiske materialer [13].**

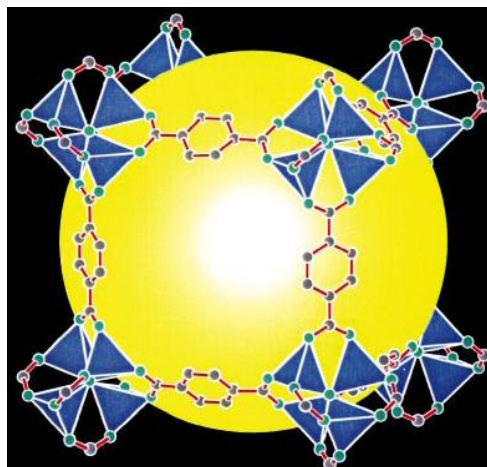
<b>Egenskaper</b>	<b>Organiske materialer (polymerer)</b>	<b>Uorganiske materialer (SiO<sub>2</sub>, innskuddsmetalloksider)</b>
<b>Type bindinger</b>	Kovalent (C-C), van der Waals, hydrogen-binding	Ionisk eller ionisk-kovalent (metall-oksigen)
<b>Termisk stabilitet</b>	Lav (-120 til 200 grader)	Høy (>>200 grader)
<b>Tetthet (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,9-1,2	2,0-4,0
<b>Brytningsindeks</b>	1,2-1,6	1,15-2,7
<b>Mekaniske egenskaper</b>	Elastisitet, plastisitet, gummiaktig	Hardhet, styrke, sprøhet
<b>Hydrofobisitet</b>	hydrofile	Hydrofile
<b>Elektriske egenskaper</b>	Isolerende til ledende, redoks egenskaper	Isolerende til halvledende, redoksegenskaper, magnetiske egenskaper

En type klasse II hybridmaterialer er såkalte metall-organiske rammeverk (*metal-organic frameworks*, MOF). Høy porøsitet gjør at disse materialene har blitt undersøkt med tanke på egenskaper som katalyse, gasseparasjonsmembraner eller for gasslagring [14]. Rao et al. gir en god gjennomgang av de forskjellige typene rammeverk som finnes, fra enkeltstående uorganiske grupper i et organisk nettverk og over til enkeltstående organiske grupper i et uorganisk nettverk. En rekke fysikalske egenskaper som magnetiske, optiske, elektriske, dielektriske og porøse egenskaper er også beskrevet hos Rao et al. for disse systemene [15].



En av de mest kjente eksemplene på et slikt metall-organisk rammeverk er MOF-5, vist i Figur 1.

MOF-materialer lages vanligvis med solvo-termal syntese eller diffusjonsbasert krystallisasjon. Solvothermal syntese består i å løse forløperkjemikaliene i et løsningsmiddel (solvent) for så å varme opp løsningen i en tett beholder. Oppvarmingen gjør at trykket øker kraftig i beholderen, og disse forholdene favoriserer dannelsen av materialet. Strategiene for syntese av disse krystallinske hybridmaterialene kan kategoriseres i tre grupper: I) sammensetning av metallkomplekser dirigert av multifunksjonelle organiske ligander. II) pH-kontrollert kondensasjon av metallhydroksider eller metallhydrater for dannelse av metall-oksygen-metall bindinger. III) en kombinasjon av de to foregående mekanismene, der delvis kondensasjon av oksidkomponenter koordineres og bindes sammen av multidentate ligander [15].



**Figur 1: MOF-5 strukturen.  $Zn_4(O)(\text{benzen-dikarboxylat})_3$ . Zn (blå tetraedere), karbon (sorte) og oksygen (grønne) danner et krystallinsk nettverk med store hulrom i strukturen (gul ball) [16].**

En meget viktig metode for syntese av hybridmaterialer i dag er sol-gel teknikken, som er en kortform for en synteseteknikk der en løsning (*solution*, sol) av en eller flere forløpere omdannes til en gel. Det er tre hovedmetoder for sol-gel syntese: I) gelering av en løsning av kolloide pulvere, II) hydrolyse og polykondensasjon av alkoxid eller nitratforløpere etterfulgt av hyperkritisk tørking av gelen. III) hydrolyse og polykondensasjon av alkoxidforløpere etterfulgt av aldriingsprosesser og tørking i romtemperatur og normal atmosfære. Selve prosessen kan deles opp i 7 steg [17]:

- 1) blanding av forløpere og katalysatorer med løsemiddel.

- 2) støping i form.
- 3) gelering gjennom hydrolyse og polykondensasjon.
- 4) aldring av gelen for dannelsen av sterkere bindinger.
- 5) tørking enten gjennom hyperkritisk tørking eller i normal atmosfære.
- 6) dehydrering eller kjemisk stabilisering.
- 7) fortetting ved varmebehandling.

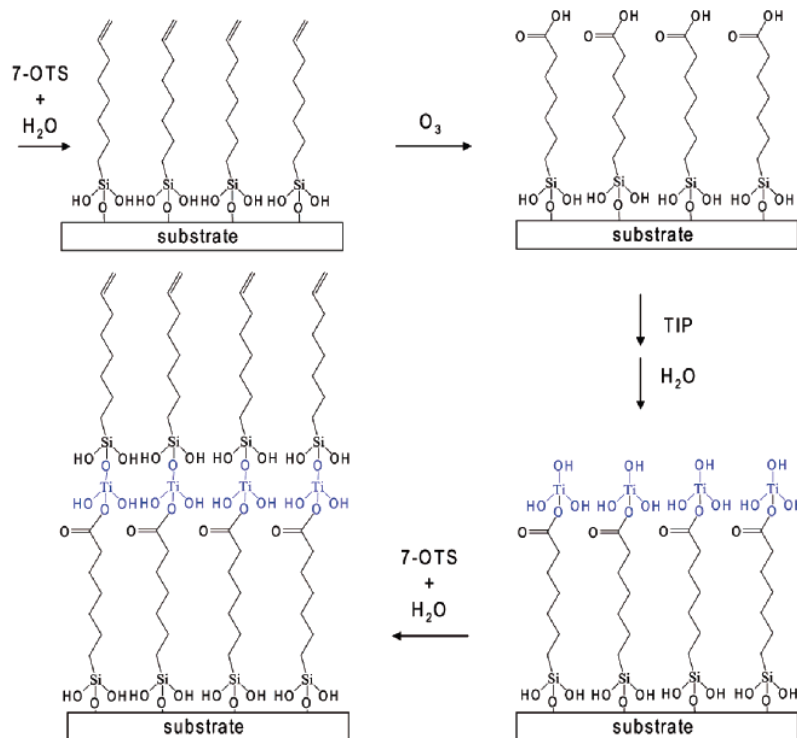
Graden av varmebehandling bestemmer om alle organiske deler brennes vekk eller ikke, og dermed om det dannes uorganiske materialer eller hybridmaterialer.

Organopolysiloksanmaterialer er den viktigste gruppen hybridmaterialer som lages med sol-gel syntese. De baserer seg på stabile  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  bindinger. Valget av forløpere, løsningsmidler, katalysatorer, og surfaktanter gjør sol-gel syntese til en enkel måte å fremstille mange hybridmaterialer med metoder som *spray-coating* [18, 19], *spin-coating* [18, 20-32] og *dip-coating* [33-35].

En relativt ny metode for syntese av hybridmaterialer er ALD/MLD. Det er en vakuumenteknikk som baserer seg på gass-faststoff reaksjoner der forløperne binder seg til substratet gjennom adskilte og alternerende reaksjoner. MLD er en metode som ligner ALD, men benytter større molekyler som byggesteiner. I denne oppgaven vil ALD benyttes som navn på metoden for deponering av hybridmaterialer, da gruppen benytter denne betegnelsen, og deponering av hybridmaterialer er en blanding av ALD og MLD og dermed like mye av begge. For referanser til andre gruppers arbeid benyttes det navnet de bruker på metoden. En mer inngående beskrivelse av ALD er gitt i kapittel 2.1. MLD ble først benyttet for å fremstille rene organiske materialer av Yoshimura i 1991 [36]. Deponering av organisk-uorganiske hybridmaterialer med ALD-teknikken er som nevnt over et relativt nytt felt, og resten av dette kapitlet vil forsøke å gjennomgå utviklingen innen feltet. Det vil bli lagt vekt på nye materialer fremstilt med ALD, og funksjonelle egenskaper til disse materialene.

MLD teknikken er benyttet til å lage flere forskjellige typer organisk-uorganiske hybridmaterialer. Den vanligste typen er et nettverk dannet av et metallion som binder seg til oksygenet fra alkoholgruppene i etylenglykol. Dette kan beskrives som et poly(metall-

etylenglykol) eller ”metall-cone.” Deponeringen er en tostegsprosess og er brukt til å danne alucones fra trimetylaluminium (TMA) og etylenglykol [2, 37] og zincones fra dietylsink (DEZ) og etylenglykol [38, 39]. I tillegg har alucones blitt deponert i en trestegsprosess fra TMA, etanolamin og maleinsyreanhydrid [40]. Alucone-filmer er også lagt med en reaksjon mellom TMA og glycidol, et bifunksjonelt molekyl med en epoksidgruppe og en alkoholgruppe [41]. En annen type hybridmaterialer baserer seg på alkylsilaner som bindes til forskjellige metaller. Prosesser for filmer med titan, aluminium, og zirkonium fra henholdsvis titan-isopropoksid, TMA og zirkonium-tetra-tertbutoksid er beskrevet i en trestegsprosess. Det benyttes C=C terminert 7-oktenyltriklorsilan som binder seg til overflaten. Deretter brukes ozon til å omdanne dobbeltbindingen til en syregruppe for videre reaksjon med en metallforløper som gjenskaper den aktive overflaten [42-44]. En skisse av en slik reaksjonsmekanisme er vist i Figur 2.



**Figur 2: Reaksjonsmekanisme for deponering av et Ti-Si-hybridmateriale ved oksidering av dobbertbinding med ozon. Figur fra [42].**

En tostegsprosess har blitt utviklet av Cho et al. for å deponere et poly-diacetylenmateriale bundet sammen av sink. Ved å reagere DEZ med hexadyndiol i en vanlig tostegsprosess, for så å polymerisere diacetylenlagene etter deponering med UV-stråling dannet de todimensjonale organiske lag bundet sammen av ZnO [45].

Sood et al. har deponert filmer av Ti-4,4'-oxydianilin fra titan-tetraklorid og 4,4'-oxydianilin. Disse filmene er ustabile dersom de deponeres ved temperaturer under 230 grader, men ellers stabile. Disse filmene vil ha et forholdsvis høyt innhold av nitrogen, og inneholder også mange benzenringer [46].

Tynnfilmgruppen ved KI i Oslo har undersøkt en større mengde forbindelser som forløpere for i ALD-prosessen. Dioler, karboksylsyrer og aminer er deponert med TMA, titan-tetraklorid og DEZ som forløpere for metallatomene [3]. Deler av dette arbeidet er prøvegrunnlaget for denne oppgaven, og en grundigere beskrivelse av noen av deponeringsprosessene gis i Klepper et al. sine artikler [47-50]. En prosess som ikke er beskrevet der, er en trestegsdeponering av benzenkarboksylsyre, TMA og enten vann eller ozon [51].

Siden hybridmaterialer er en relativt ny stoffklasse er det viktig å kartlegge egenskapene. En ikke komplett liste av egenskapene løselighet, brytningsindeks og tetthet for de organiske syrene brukt i denne oppgaven og noen uorganiske forbindelser er samlet inn og lagt i Tabell 8 i appendiks. Verdier fra denne tabellen vil presenteres der det er naturlig som referanse- eller sammenligningsverdier.

Miller et al. har undersøkt elastisk modulus, hardhet og brytningsindeks for TMA-etylenglykolfilmer. Materialet har høyere elastisk modulus enn vanlige polymerer, er forholdsvis sprøtt og har brytningsindeks målt til 1,471 før varmebehandling og 1,418 etter. For TMA-etanolamin-maleinsyreanhydridfilm ble de tilsvarende verdiene målt til 1,512 og 1,494 [52, 53].

En annen studie har målt brytningsindeks for TMA-etylenglykol alucone med spektroskopisk ellipsometri og basert modellen på tykkelsesverdier fra XRR. Verdiene er gjengitt i Tabell 3 [37].

**Tabell 3: Brytningsindeks og utsløkkingskoeffisient for en TMA-etylenglykolfilm lagt ved 135 og 155 grader, direkte etter deponering og etter 12 dager i vanlig atmosfære [37].**

deponeringstemp	$n$	$k$	$n$ etter 12 dager	$k$ etter 12 dager
135	1,507	0,0112	1,497	0,0157
155	1,512	0,0114	1,494	0,0201

Målinger av 4-4'-oxydianilin filmene viser en brytningsindeks ved 580 nm på mellom 1,80 og 2,45, hvor luftstabile filmer har en brytningsindeks mellom 1,8 og 2. Dette hybridmaterialet påvirkes ikke av aceton, metanol eller toluen, men øker i tykkelse etter å ha blitt eksponert for isopropanol, vann og NaOH. Filmtykkelsen minker eller filmen blir løst opp i etanol, 1M saltsyre og konsentrert svovelsyre.

Hybridmaterialer har blitt foreslått til bruksområder og applikasjoner innen blant annet felt som: fotoluminisens [19, 27, 29], beskyttende dekklag [18], katalyse [54], sensorer [23, 55], og tynnfilm felt-effekt-transistorer [9, 26, 31, 43, 56].

Optiske egenskaper er et annet viktig felt hvor hybridmaterialene har stort potensiale. Muligheter som lav prosessstemperatur, justerbar brytningsindeks eller absorpsjon/emisjon, og enkel forming ved fotolitografiteknikker gjør hybridmaterialer meget interessante med tanke på optiske systemer [28, 29, 57].

Evnen til å velge ut og inkludere stoffer med de egenskapene som ønskes gjør at hybridmaterialer har vært undersøkt og brukt til å lage elektroluminiserende innretninger [32] og lys-emitterende dioder [9].

Muligheter for å modifisere overflateegenskaper til ting er hyppig etterspurt. Spesielt dersom graden av hydrofob eller hydrofil egenskap til overflaten kan kontrolleres. Ved sol-gel syntese har fluorholdige hybridfilmer vist høy hydrofobisitet (kontaktvinkel >100 grader) og lav friksjon [33].

På grunn av den gode tykkelseskontrollen i MLD prosessen og dannelsen av tette filmer har hybridfilmer potensial til å brukes som offerlag i produksjonen av mikroelektromekaniske systemer (MEMS). Dette er demonstrert ved bruk av en alucone film deponert til en gitt tykkelse, som senere etses vekk for å lage komponenter med mulighet til å bevege seg [58].

En annen meget nyttig egenskap ved MLD-prosessen er muligheten til å belegge pulver og nanopartikler med lag av kontrollert tykkelse og sammensetning. Dette er blitt gjort både i liten og stor skala med hybridmaterialet alucone [59, 60].

Et bruksområde for hybridmaterialer er for å produsere barrierer mot gassdiffusjon [30]. OLED-materialer er svært sensitive for oksygen og vann, og krever derfor tetningsløsninger som er flere størrelsesordener bedre enn de som brukes i dag. Spesielt er barrierer som kan

brukes på fleksible substrater et problem. Hittil har multilagsstrukturer laget med ALD/MLD vist seg å være svært lovende til dette bruksområdet [61].

## 2 Metoder og teori

Dette kapitlet vil beskrive metoder som er benyttet i oppgaven samt teoretisk bakgrunn som er relevant for noen av metodene. Spektroskopisk ellipsometri vil bli behandlet i mer detalj da det er sentralt i oppgaven og dette er første oppgave ved gruppa som benytter dette.

### 2.1 Atomlagsdeponering

ALD er en kjemisk deponeringsmetode som baserer seg på selvbegrensende reaksjoner mellom forløpere i gassfase og aktive seter på en overflate (videre kalt substrat). Metoden er blitt brukt til å deponere en rekke forskjellige forbindelser som metaller, oksider, rene organiske materialer, og nylig organisk uorganiske hybridmaterialer. Tynnfilmgruppa ved KI har spesialisert seg på deponering av komplekse oksider [62-65] og hybridmaterialer [3, 47-50].

ALD som synteseteknikk hadde sin start med eksperimenter på 1960- og 70-tallet. Teknikken har hatt flere navn, blant annet ”*atomic layer epitaxy*” og ”*molecular layer epitaxy* [66].” Det finnes flere varianter av ALD [67]. Ved KI benyttes en ”*flow-type*” reaktor, det vil si at det er en kontinuerlig strøm av inert gass gjennom reaktoren som bærer med seg forløperene, hvor både substrat og vegger varmes opp (*hot wall reaktor*). Fast-stoff-forløpere kan benyttes ved oppvarming til sublimeringstemperatur inne i reaktoren. Deponeringen foregår under vakuum. ALD-prosessen kan i det enkleste tilfellet deles inn i fire trinn:

- 1) Forløper ledes over substratet ved hjelp av en transportgass til fullstendig metning er oppnådd, kalt pulsing/eksponering.
- 2) Overskudd av forløper i gassfase renses bort med en inert gass, kalt rensing. Et monolag av forløper er nå igjen på overflaten av substratet.
- 3) Neste forløper ledes inn over substratet, og vil nå kun ha mulighet til å reagere med forløperen introdusert i trinn 1).
- 4) Overskudd av forløper fra trinn 3) renses bort, og et monolag av det ønskede materialet er dannet på overflaten.

Disse fire trinnene tilsvarer en ALD-syklus. Ved å forhindre at forløperne møtes i gassfase oppnås god vekstkontroll. En slik syklus vil deponere en gitt tykkelse og filmen vil dannes uniformt på overflaten. Ønsket tykkelse oppnås ved å øke antall sykler. Med riktig og temperatur, eksponerings- og rensetider oppnås en jevn og lik dekning av substratets overflate hver gang forløperne ledes over substratet. Temperaturintervallet der slik selvbegrensende vekst uten kondensering, dekomponering, dårlig reaktivitet med overflaten eller desorpsjon fra overflaten kalles ALD-vinduet. Dette gjør at ALD som teknikk er meget kontrollerbar, og filmene kan ha uniform, kontrollerbar tykkelse over substratet, dekke overflater med tredimensjonale strukturer perfekt og være uten hull [68]. I tillegg til å bruke forskjellige forløpere kan flere forløpere brukes i samme deponering, og det innbyrdes forholdet mellom antall deponeringssykler bestemmer det innbyrdes forholdet mellom stoffene i det ferdige materialet. På den måten kan komplekse oksider med bestemte støkiometriske forhold dannes [62-65]. ALD egner seg også meget godt til å danne komplekse, lagdelte strukturer, og lar seg lett skalere opp til å dekke større arealer.

ALD reaktoren består av tre hoveddeler: prøvekommer, forløperrør og ventileringsystem. Forløpere som skal brukes som reaktanter for å lage materialer ved ALD må tilfredsstille noen kriterier:

- de må være flyktige nok til å kunne bringes i gassfase enten ved romtemperatur eller ved oppvarming.
- De må være termisk stabile i det temperaturområdet som skal brukes. Dersom forløperen dekomponerer vil det i de fleste tilfeller ødelegge den selvhindrende veksten som ALD er basert på.
- Forløperen må reagere raskt og fullstendig med overflaten, ikke ha sidereaksjoner som etsing av det ønskede materialet eller ligandbyttereaksjoner med andre forløpere i prosessen, og ikke danne reaktive biprodukter.

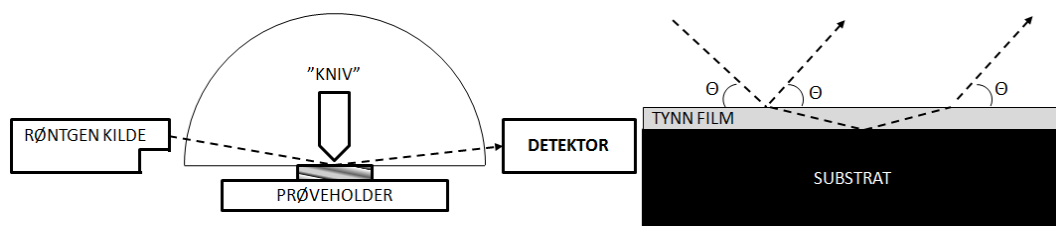
## ***2.2 Røntgenstrålebaserte analysemetoder***

Her beskrives kort oppsett og analysemuligheter basert på røntgenstråling. En grundigere gjennomgang av emnet slik det praktiseres i gruppen kan finnes hos Klepper [69] eller Østreng [70].



Røntgenstråling har meget korte bølgelengder, og det er derfor mulig å oppnå interferenseffekter fra meget tynne filmer og helt ned til atomlag i krystaller. Dette gjør røntgenanalyser meget nyttige for å bestemme både tykkelse av filmer og om filmen er krystallinsk. I tillegg kan røntgenanalyse brukes til å bestemme hvilke krystallinske materialer prøven inneholder.

Røntgenreflektometri (*X-Ray Reflectometry*, XRR) brukes til å måle tykkelsen til tynne filmer. Dersom røntgenstrålen belyser prøven med en innfallsvinkel mindre enn en kritisk minste vinkel vil hele strålen totalreflekteres fra filmoverflaten. Når vinkelen blir større enn den kritiske vinkelen for totalrefleksjon til materialet vil deler av strålen gå inn i filmen og et intensitetsfall forekommer. Dette intensitetsfallet kan brukes til å bestemme tettheten til filmen dersom prøven er riktig opplinjert. Når vinkelen øker videre vil det oppstå tilfeller av konstruktiv og destruktiv interferens med hovedstrålen fra de strålene som har vært reflektert inne i filmen i overgangen mellom film og substrat. Dette gir opphav til et bølgemønster dersom intensiteten avbildes som en funksjon av vinkelen. Disse bølgene kalles Kiessig-frynser (*Kiessig fringes*), og ved å tilpasse en modell til deres frekvens kan tykkelsen til filmen bestemmes. Intensitetsfallet og amplituden til Kiessig-frynsene kan brukes til å bestemme filmens ruhet dersom den er forholdsvis stor (kap 3 i [71]). Figur 3 viser et oppsett for å gjøre røntgenreflektometri og internrefleksjon i filmen som gir opphav til Kiessig-frynser.



**Figur 3: Prinsippkisse for røntgenreflektometri og opphav til kiessig-frynser ved internrefleksjon av strålen i filmen.**

Ved høyere vinkler vil diffraksjon fra stadig mindre planavstander kunne oppdages som konstruktiv interferens i en graf av intensitet som funksjon av innfallsvinkelen til røntgenstrålingen. I et refleksjonsoppsett vil innfallsvinkel og utgangsvinkel holdes like, men i motsetning til transmisjonsoppsett vil utgangsvinkelen kunne betegnes som det dobbelte av innfallsvinkelen, og oppsettet kalles derfor et  $\theta$ - $2\theta$  oppsett der  $\theta$  er innfallsvinkelen. Denne måten å bruke røntgenutstyret kalles røntgendiffraksjon (*X-Ray diffraction*, XRD) og kan

brukes for å identifisere avstanden mellom atomplan i krystaller, og på den måten brukes til å bestemme hvilke krystallsystemer som finnes i prøven.

### ***2.3 Ultrafiolett- synlig lys- nær infrarød- spektroskopi***

Et materiales absorpsjon, emisjon og refleksjon av ultrafiolett, synlig og infrarød elektromagnetisk stråling gir informasjon om et materiales oppbygning samtidig som dette er egenskaper som kan utnyttes direkte i tekniske innretninger. Målinger av absorpsjon av slik stråling er derfor vanlig. En serie monokromatisk stråling av forskjellig bølgelengder sendes gjennom prøven, og intensiteten relativ til referansestrålen registreres. Transmisjonsgrafen viser dermed ved hvilke bølgelengder stråling absorberes eller reflekteres. Metoden omtales gjerne som UV-VIS-NIR-spektroskopi fra engelsk *Ultraviolet-visible-near infrared spectroscopy*.

UV-VIS-NIR-spektroskopi er avhengig av en lyskilde, som regel benyttes det flere dersom det er et større bølgelengdeområde som skal måles. Lyset fra lyskilden er sammensatt av mange forskjellige bølgelengder, og ved å enten spre lyset fra et prisme eller bruke et diffraksjonsgitter kan de enkelte bølgelengdene separeres. Reflekterende linser og kollimatorer brukes for å fokusere lysstrålene og gjøre dem parallelle. I tillegg brukes slisser for å definere strålen og minske mengden strølys. Lyset passerer gjennom prøven og kommer til detektoren, som kan være blant annet et fotomultiplikatorrør, en halvlederdiode, et fotoledende element eller et fotoresistivt element.

Det er flere effekter som fører til tap av intensitet i strålen. Refleksjon i overgangene mellom optisk forskjellige materialer vil utgjøre en andel som bestemmes av den bølgelengeavhengige brytningsindeksen til materialene. Diffus spredning av for eksempel typen rayleigh- og mie-spredning fra overflater og små partikler eller krystaller i prøven vil også forhindre noe av lyset i å nå detektorene. Ved å sammenligne absorpsjonsspekteret fra prøven med et referansespekter tatt av et ubrukt substrat kan substratets innvirkning på absorpsjonen oppdages. I tillegg til disse effektene kommer absorpsjonen fra materialet. Absorpsjonskoeffisienten til et materiale bestemmer hvor mye intensiteten reduseres per lengdeenhet. Dette beskrives i [72] ved hjelp av Ligning 2

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\alpha I(z) \quad \text{Ligning 2}$$

der  $dI(z)$  er endringen i intensiteten ved en gitt lengde  $z$  inn i materialet per lengdeenhet  $dz$ ,  $\alpha$  er absorpsjonskoeffisienten og  $I(z)$  er intensiteten ved en gitt lengde  $z$  inn i materialet. Løsningen på denne differensialligningen er gitt i Ligning 3

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad \text{Ligning 3}$$

der  $I(z)$  er intensiteten ved en gitt lengde  $z$  inn i materialet,  $I_0$  er intensiteten ved lengde  $z=0$ , dvs akkurat idet strålen har kommet inn i materialet. Eksponentialfunksjonen er negativ fordi intensiteten synker innover i materialet på grunn av absorpsjonen.

Utslökkingskoeffisienten til materialet ved den aktuelle bølgelengden,  $k(\lambda)$ , er forbundet med absorpsjonskoeffisienten som vist i Ligning 4

$$k(\lambda) = \frac{\lambda}{4\pi} \alpha \quad \text{Ligning 4}$$

der  $\lambda$  er bølgelengden på lyset og  $\alpha$  er absorpsjonskoeffisienten.

Ved å kombinere Ligning 3 og Ligning 4 kan uttrykket gitt i Ligning 5 for intensiteten ved en gitt bølgelengde og filmtykkelse  $z$ , settes opp.

$$I(z) = I_0 e^{-\frac{k \cdot 4 \cdot \pi}{\lambda} \cdot z} \quad \text{Ligning 5}$$

For væsker kan Beer-Lamberts lov for transmisjon uttrykkes som vist i Ligning 6,

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\alpha l} = 10^{-\epsilon c l} \quad \text{Ligning 6}$$

der  $T$  er transmisjonen,  $I$  er intensiteten etter passeringen av lengden  $l$  med løsning,  $\alpha$  er absorpsjonskoeffisienten,  $\epsilon$  er molar absorptivitet og  $c$  er konsentrasjonen av løsningen. For faste stoffer benyttes den naturlige logaritmen istedenfor tierlogaritmen.

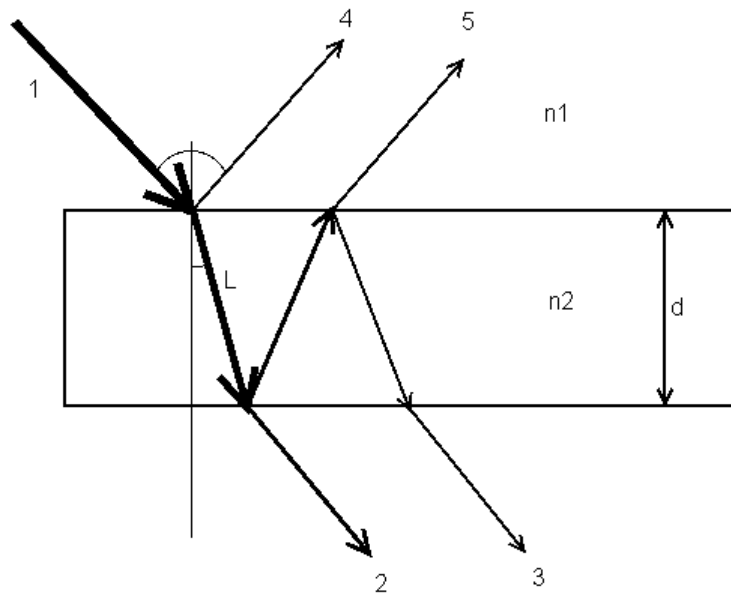
Når strålingen som reflekteres fra overgangene mellom luft og substratet har riktig bølgelengde og substratet har riktig tykkelse vil den transmitterte strålingen som har blitt reflektert inne i substratet komme ut med samme fase med den utgående strålen som har blitt direkte transmittert. Intensiteten deres vil legges sammen, og gi et høyt signal for transmittansen. Dette kalles konstruktiv interferens. I Figur 4 tilsvarer det at 2 ganger lengden

$L$  tilsvarer et helt antall bølgelengder for den innkommende strålingen 1, slik at stråling 2 og 3 kommer ut i fase. Dersom 2 ganger  $L$  tilsvarer et halvt antall bølgelengder vil stråling 3 komme ut i motfase til 2, og senke den samlede intensiteten fra stråling 2 og 3. Dette kalles destruktiv interferens. Typen interferens vil være avhengig av brytningsindeksen i materiale 1 og materiale 2, samt tykkelsen på substratet  $d$ .

For materialer med forskjellig brytningsindeks vil en stor forskjell i brytningsindeksen føre til høy reflektans. Ligning 7 viser hvordan reflektansen  $R$  avhenger av brytningsindeksene  $n_1$  og  $n_2$  til materialene dersom retningen til den innkommende strålingen er normal til overgangsplanet.

$$R = \frac{n_1 - n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad \text{Ligning 7}$$

Et lag av materiale med en brytningsindeks som er mellom brytningsindeksen til luft og substratet vil derfor fungere som et antirefleksjonsbelegg ved å dele opp refleksjonen til to separate hendelser, hvor nevneren som kvadreres i hvert tilfelle vil bli mindre enn for den enkle overgangen.



**Figur 4:** Prinsippskisse for interferens i reflektert stråling 4 og 5 og transmittert stråling 2 og 3 i en film med brytningsindeks  $n_2$  og tykkelse  $d$  fra et medium med brytningsindeks  $n_1$ .  $L$  er veilengden det reflekterte lyset har inne i filmen før det reflekteres på nytt eller går ut av filmen.

Ved hjelp av en reflekterende sfære kan refleksjonsmålinger gjøres på silisiumsubstrater. Fordelen er at substratene ikke trenger å være transparente. Hovedproblemet er at alle målingene må gjøres mot en bakgrunnsreferanse, og det finnes få materialer som ikke absorberer noe stråling. Derfor må refleksjonsmålinger i praksis enten gjøres med flere forskjellige referansespeil for de ulike bølgelengdeområdene, eller korrigeres for absorpsjonen til referansespeilet. På grunn av dette er det i motsetning til transmisjonsmålinger ikke trivielt å tolke refleksjonsmålinger.

## **2.4 Spektroskopisk ellipsometri**

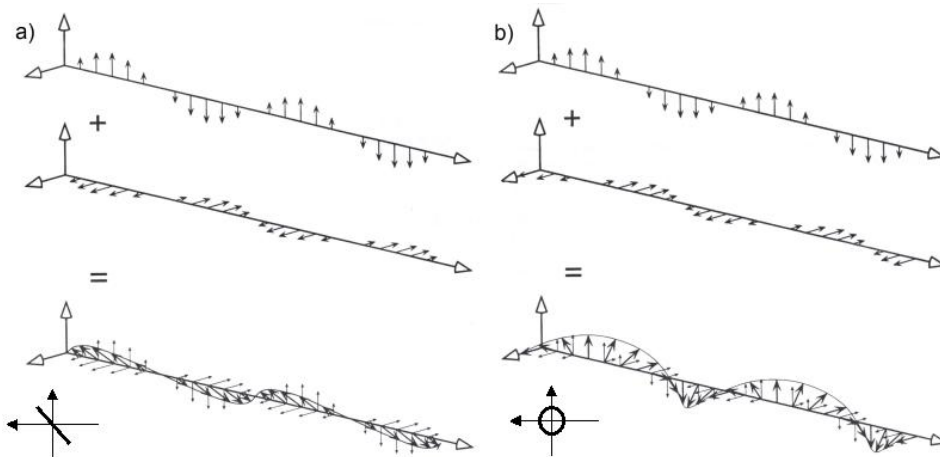
Elektromagnetisk stråling påvirkes av materialers egenskaper. Ved overganger fra et materiale til et annet, oppstår optiske effekter som refleksjon og brytning på grunn av forskjellene i materialenes påvirkning av strålingen. Spektroskopisk ellipsometri benytter endring av polarisering av lys over et bølgelengdeområde til å karakterisere optiske egenskaper og tykkelse til tynne filmer. Interferenseffekter fra overgangene mellom luft og prøvematerialet og mellom prøvematerialet og substratet gir også verdifull informasjon. Spektroskopisk ellipsometri kan brukes til å bestemme tykkelse, ruhet, optisk anisotropi samt optiske egenskaper som brytningsindeks og utsløkningskoeffisient. En analyse består av å bestråle prøven med polarisert lys av forskjellig bølgelengde, separere lyset etter bølgelengde og registrere endring av amplitude og faseforskyvning til det polariserte lyset, tilpassning av en matematisk modell til dataene fra registreringer og til slutt beregne optiske konstanter og prøveegenskaper fra den matematiske modellen.

Under følger er en tilpasset gjengivelse av utvalgte deler av Tompkins og McGahan med formål å gi en relasjon mellom de målte verdier i ellipsometri og deres forhold til de faktiske optiske egenskaper og fysiske størrelser til filmene som måles [72].

Elektromagnetisk stråling er en transvers bølge bestående av en elektrisk og en magnetisk feltvektor. Feltvektorene står normalt både på hverandre og på retningsvektoren for bølgen. Størrelsen på feltvektorene er både tids- og posisjonsavhengige.

Ved å benytte filtre kan stråling som har feltvektorene i en bestemt retning velges ut. Strålingen kalles da polarisert. Dersom feltvektorene kun har en retning kalles strålingen planpolarisert. Hvis to planpolariserte bølger med samme frekvens er i fase, er resultatet også

planpolarisert, og med en retning som er summen av de to feltvektorene som vist i Figur 5 a). Dersom bølgene er ute av fase med 90 grader, vil totalstrålingen beskrive en sirkel som vist i Figur 5 b). Er bølgene ute av fase med noen annen verdi enn det, vil feltvektoren for totalstrålingen beskrive en ellipse når resultatbølgen beveger seg i rommet.



**Figur 5: a) Summasjon av den elektriske feltvektoren for to planpolariserte bølger i fase resulterer i en planpolarisert bølge med retning lik summen av de to feltvektorene. b) Summasjon av to planpolariserte bølger ute av fase med 90 grader resulterer i totalstråling som beskriver en sirkel. Tilpasset fra [72]**

I et ellipsometer sendes planpolarisert stråling inn mot prøven, og på grunn av prøvematerialets egenskaper vil strålingens komponenter parallelt med prøveplanet påvirkes forskjellig fra komponentene som er normalt med prøveplanet. Resultantstrålingen blir bestående av to forskjellige bølger. Den komponenten som er polarisert i retningen normalt på prøveplanet kalles S-polarisert (senkrecht, normalt på, fra tysk) mens den komponenten som er polarisert parallelt med prøveplanet kalles P-polarisert (parallel, fra tysk). Ved en refleksjonshendelse er det en mulighet for et faseskift, og S- og P-komponenten vil ikke nødvendigvis få det samme faseskiftet. Størrelsen  $\Delta$ , delta, brukes i ellipsometri til å betegne differansen mellom faseskiftet til S- og P-komponenten før refleksjonshendelsen og etter. Matematisk settes dette opp som i Ligning 8, der  $\delta_1$  er faseskiftet mellom P- og S-komponenten før refleksjonshendelsen, og  $\delta_2$  er faseskiftet etter.

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2 \quad \text{Ligning 8}$$

En refleksjonshendelse vil også være forbundet med et tap av amplitude for strålingen. Forholdstallet mellom innkommende og utgående amplitude kalles reflektansen,  $R$ , og absoluttverdien av denne er et mål på størrelsen av amplitudeendringen. Amplitudetapet vil

ikke nødvendigvis være det samme for S- og P- komponenten, og størrelsen  $\psi$ , psi, brukes i ellipsometri som et mål på forholdet mellom størrelsesendringen til S- og P- komponenten før og etter refleksjonshendelsen, og uttrykkes som vist i Ligning 9.

$$\tan(\psi) = \frac{|R_p|}{|R_s|} \quad \text{Ligning 9}$$

Det er størrelsene delta og psi som måles i ellipsometri.

Det vi egentlig er interessert i er den komplekse brytningsindeksen  $\tilde{N}$  til materialet, samt tykkelse,  $d$ , og ruhet med mer.  $\tilde{N}$  kan uttrykkes med den mer velkjente brytningsindeksen samt utslokkingskoeffisienten  $k$  i forholdet vist i Ligning 10,

$$\tilde{N} = n - ik \quad \text{Ligning 10}$$

der  $i$  er det imaginære tallet  $\sqrt{-1}$ . Snells lov omhandler forholdet mellom vinkelen til den innkommende strålingen og vinkelen den har etter brytningen inn i et nytt materiale med andre optiske egenskaper. Denne loven er forholdsvis kjent for isolerende materialer der den kun er avhengig av brytningsindeksen til materialet, men den har akkurat samme form dersom den komplekse brytningsindeksen brukes. Snells lov er gjengitt for den komplekse brytningsindeksen  $\tilde{N}$  i Ligning 11, med forklarende skisse til venstre i Figur 6.

$$\tilde{N}_1 * \sin\varphi_1 = \tilde{N}_2 * \sin\varphi_2 \quad \text{Ligning 11}$$

For en enkelt overgang beskrives  $R$  av Fresnels reflektanskoeffisient,  $r$ , for henholdsvis P- og S-bølger.  $r$  for henholdsvis P- og S-bølgen for overgangen mellom medium 1 og 2 med kompleks brytningsindeks  $\tilde{N}_1$  og  $\tilde{N}_2$  og innkommende vinkel  $\varphi_1$  og brutt vinkel  $\varphi_2$  er gjengitt i Ligning 12.

$$r_{12}^p = \frac{\tilde{N}_2 \cos\varphi_1 - \tilde{N}_1 \cos\varphi_2}{\tilde{N}_2 \cos\varphi_1 + \tilde{N}_1 \cos\varphi_2}$$

$$r_{12}^s = \frac{\tilde{N}_1 \cos\varphi_1 - \tilde{N}_2 \cos\varphi_2}{\tilde{N}_1 \cos\varphi_1 + \tilde{N}_2 \cos\varphi_2} \quad \text{Ligning 12}$$

For reflektansen i en film vil den utgående strålen være en sum av en uendelig rekke av stråler som har blitt reflektert mellom overgangen luft/film og film/substrat mange ganger og så transmittert ut igjen. En skisse av denne situasjonen er vist på høyre side i Figur 6. For en enkelt film på et substrat er forholdet mellom amplituden på den innkommende og den

utgående bølgen analog til Fresnels refleksjonskoeffisienter for en enkelt overgang. Disse totalrefleksjonskoeffisientene kan uttrykkes som vist i Ligning 13.

$$R^p = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p \exp(-i2\beta)}{1 + r_{12}^p r_{23}^p \exp(-i2\beta)}$$

$$R^s = \frac{r_{12}^s + r_{23}^s \exp(-i2\beta)}{1 + r_{12}^s r_{23}^s \exp(-i2\beta)}$$

**Ligning 13**

der størrelsen  $\beta$  er som gitt i Ligning 14.

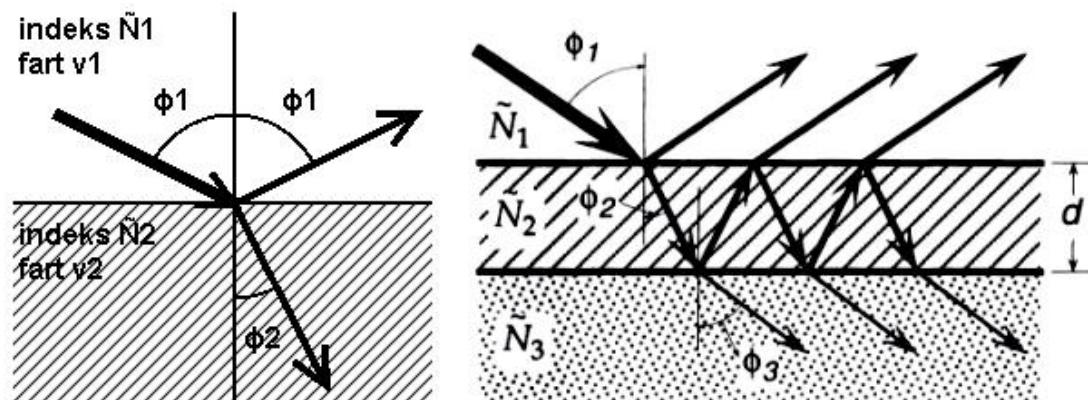
$$\beta = 2\pi \left( \frac{d}{\lambda} \right) \tilde{N}_2 \cos \varphi_2$$

**Ligning 14**

Dette gir en relasjon mellom den komplekse brytningsindeksen til filmmaterialet og tykkelsen til filmen, og de målte størrelsene delta og psi. Denne relasjonen er gitt i Ligning 15 og viser at de målte verdiene for delta og psi kan knyttes til de optiske egenskapene og fysiske dimensjonene til filmen.

$$\tan \psi * e^{i\delta} = \frac{R^p}{R^s}$$

**Ligning 15**



**Figur 6:** Venstre side: Tegning av refleksjon og brytning av elektromagnetisk stråling ved overgangen fra materiale 1 til materiale 2.  $\phi_1$  er innfallsvinkel og utfallsvinkel og er like store,  $\phi_2$  er vinkelen til strålingen etter brytningen. Tilpasset fra [72]. Høyre side: brytning og refleksjon ved overgangene mellom materiale

1 med brytningsindeks  $\tilde{N}_1$  og en film av materiale 2 med brytningsindeks  $\tilde{N}_2$  og til materiale 3 med brytningsindeks  $\tilde{N}_3$ , med innfallsvinkel  $\phi_1$ , brytningsvinkel i materiale 2 på  $\phi_2$  og i materiale 3 på  $\phi_3$ .

Filmen har tykkelse  $d$ . Figur fra [72], og symbolet  $\phi$  i figuren byttes ut med  $\varphi$  i teksten.

Til tross for de matematiske utledningene over som er hentet fra [72] er det ikke mulig å hente ut egenskaper til filmen direkte fra psi og delta dataene, og det må derfor utarbeides en



matematisk modell som både kan relateres til de optiske egenskapene som tykkelse og brytningsindeks og til psi og delta-verdiene. De matematiske modellene benytter seg av et begrenset sett med funksjoner som har vist seg å være hensiktsmessige for å modellere dielektrisitetetsfunksjonen.

Cauchy-funksjonen er en empirisk begrunnet funksjon som beskriver brytningsindeksen til et materiale i et transparent område. Den bruker 3 parametre, og har formen vist i Ligning 16

$$n(\lambda) = n_0 + \frac{n_1}{\lambda^2} + \frac{n_2}{\lambda^4} \quad \text{Ligning 16}$$

Der  $n$  er brytningsindeksen som funksjon av bølgelengden  $\lambda$  og  $n_0$ ,  $n_1$  og  $n_2$  kalles Cauchy-parametrene. Dersom prøven absorberer stråling i eller nært det målte området vil ikke Cauchy-funksjonen være en god. En absorpsjon, for eksempel grunnet båndgap, ved høyere energi enn det målte området vil påvirke brytningsindeksen. Dette kan i noen tilfeller modelleres med en Cauchy-lignende funksjon som vist i Ligning 17

$$k(\lambda) = k_0 + \frac{k_1}{\lambda^2} + \frac{k_2}{\lambda^4} \quad \text{Ligning 17}$$

der  $k$  er utsløkkingskoeffisienten som funksjon av bølgelengden  $\lambda$ , og  $k_0$ ,  $k_1$  og  $k_2$  kalles Cauchy utsløkkingskoeffisienter eller Urbachligningen som vist i Ligning 18

$$k(\lambda) = C_1 * e^{C_2(E-E_b)} \quad \text{Ligning 18}$$

der  $C_1$  og  $\lambda_0$  er korrelerte parametre,  $E = 12400/\lambda$  og  $E_b = 12400/\lambda_0$ . Urbachligningen har derfor bare to parametre,  $C_2$  og  $\lambda_0$ .  $\lambda_0$  settes ofte til den laveste målte bølgelengden.

Disse funksjonene klarer ikke å modellere avanserte svingninger i brytningsindeksen og utsløkkingskoeffisienten og egner seg derfor best for isolerende materialer og halvleder materialer der båndgapet ligger ved høyere energi enn måleområdet.

Dielektrisitetetsfunksjoner til materialer i forbindelse med ellipsometrimålinger blir ofte forsøkt beskrevet ved hjelp av splinefunksjoner. Dette er en matematisk funksjon som dekker flere diskrete intervaller, og hvor funksjonen i hvert intervall er beskrevet av en polynomfunksjon. Ligning 19 viser en B-spline basisfunksjon, det vil si grad 0 funksjonen, og Ligning 20 viser hvordan høyere ordens basisfunksjoner konstrueres fra grad 0 funksjonen. Selve splinekurven  $S(x)$  konstrueres så som en sum av  $n$  basisfunksjoner som vektes med en koeffisient  $c_i$ ,

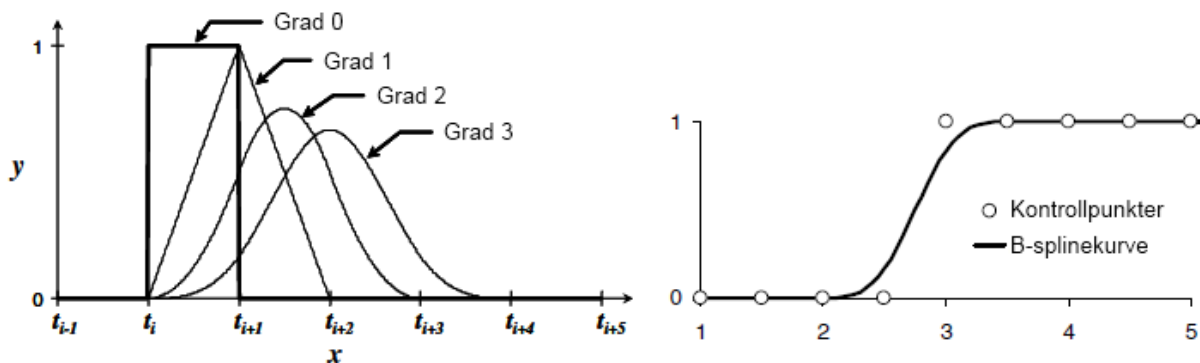
slik det er vist i Ligning 21. I disse ligningene representerer superskriptet graden til funksjonen, og subskriptet  $i$  indekserer knutepunktene  $t_i$  der kurven går over fra et polynomsegment til et annet.

$$B_i^0(x) = \begin{cases} 1, & t_i \leq x < t_{i+1} \\ 0, & \text{ellers} \end{cases} \quad \text{Ligning 19}$$

$$B_i^k = \left( \frac{x - t_i}{t_{i+1} - t_i} \right) B_i^{k-1}(x) + \left( \frac{t_{i+k+1} - x}{t_{i+k+1} - t_{i+1}} \right) B_{i+1}^{k-1}(x) \quad \text{Ligning 20}$$

$$S(x) = \sum_{i=1}^n c_i B_i^k(x) \quad \text{Ligning 21}$$

Figur 7 viser på venstre side gradutviklingen for B-spline basisfunksjonene av grad 0 til 3. basisfunksjonene har verdien 0 utenfor intervallet  $[t_i, t_{i+k+1}]$  slik at det til enhver tid er et begrenset antall av termene i Ligning 21 som bidrar til kurven for en gitt  $x$ -verdi. Høyresiden i Figur 7 viser hvordan kurven  $S(x)$  er delt opp av kontrollpunkter. Y-verdien til kontrollpunktene er  $c_i$ -koeffisientene, og ved å begrense koeffisientene til positive verdier vil også kurven og dermed de optiske konstantene være begrenset til positive verdier.

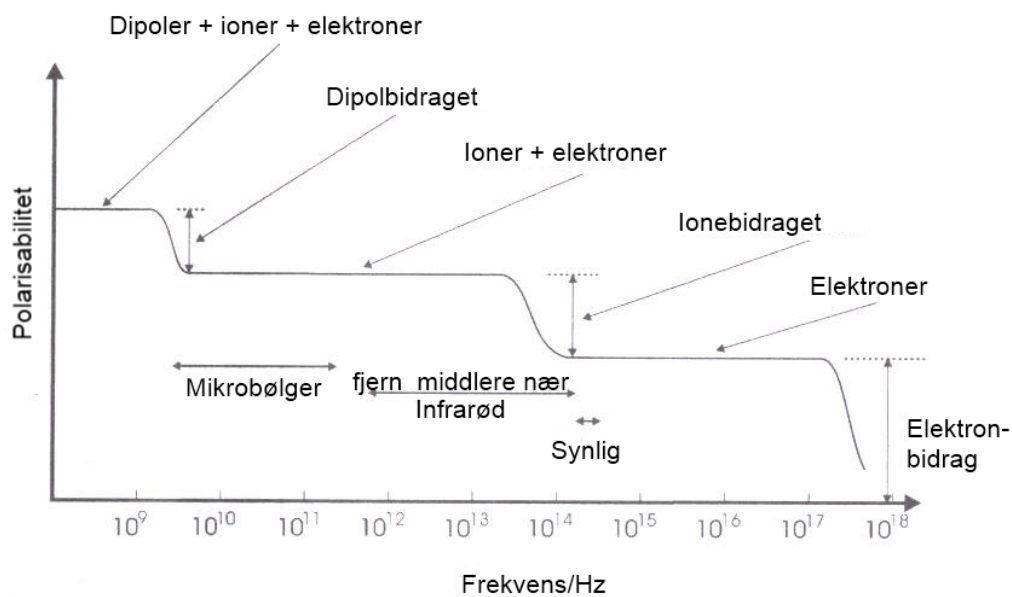


**Figur 7:** Venstre side viser B-spline basisfunksjonen  $t_i$  for gradene 0,1,2 og 3, mens høyre side viser Splinekurven med kontrollpunkter som bestemmer skiftet mellom polynomsegmentene.

Slike spline funksjoner kan ofte beskrive komplekse funksjoner ved hjelp av enkle polynomer av lav grad, hvilket krever lite regnekraft og gjør det lett å sjekke for løsninger som er fysisk umulige [73]. Til gjengjeld har spline funksjonene ofte høy grad av frihet som lett gjør at den dielektriske funksjonen kan bli fysisk umulig. I tillegg vil det ofte være nødvendig å legge til funksjoner utenfor måleområdet da den grunnleggende spline funksjonen går til null i grensen

for definisjonsområdet. Den tar dermed ikke hensyn til absorpsjoner utenfor måleområdet som påvirker den dielektriske funksjonen i måleområdet.

En annen vanlig type funksjoner brukt til å modellere dielektrisitetsfunksjoner er oscillatorer. Det er mange forskjellige strukturer i et materiale som vil kunne settes i svingninger av en ekstern påvirkning som elektromagnetisk stråling. Figur 8 viser en presentasjon av slike strukturer og hvilken type stråling de påvirkes av. Påvirkning av disse strukturene fra nærmiljøet i materialet vil samtidig dempe svingningene. Flere sett med oscillatorfunksjoner som til sammen dekker UV-synlig og IR-området vil kunne gi en god modell for dielektrisitetsfunksjonen.

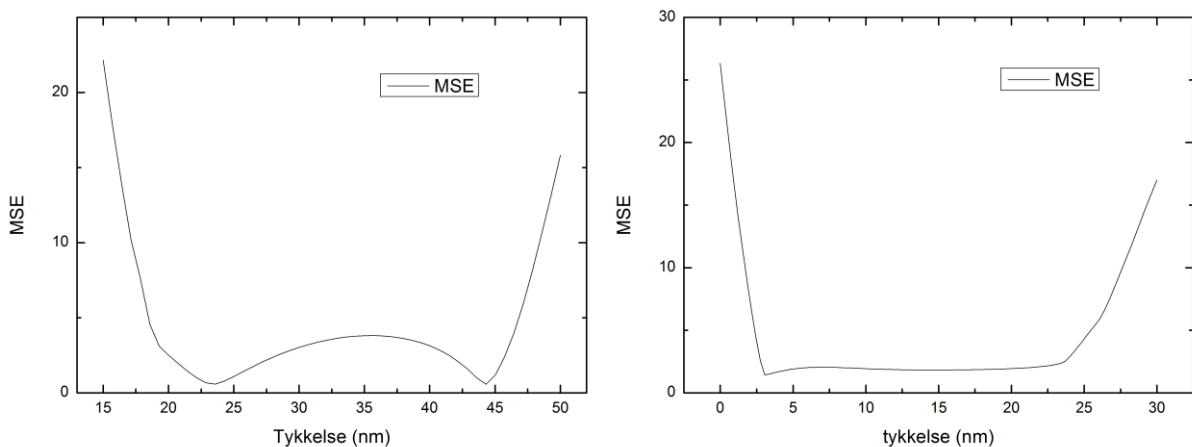


**Figur 8: Strukturer i et materiale og deres evne til å bli polarisert av elektromagnetisk stråling av forskjellig frekvenser [74].**

Kurvtilpasningen med disse funksjonene baserer seg på en iterativ prosedyre hvor valg av modell og startverdier påvirker resultatet. Fra startverdiene til modellen gjøres det en utregning av den gjennomsnittlige kvadratfeilen (*Mean square error*, MSE) mellom modellen og målingsdataene, før en parameter i modellen forandres. Så gjentas prosedyren med å sammenligne modellen og måledataene inntil et minimum nås. Fordi dette kan være et lokalt minimum på MSE kurven kan enten startparametrene forandres og så forsøke en ny tilpasning, eller det kan gjøres en automatisk utprøving av mange mulige startparametre.

Siden spektroskopisk ellipsometri ikke kan omgjøre måleverdiene direkte til fysiske egenskaper men må gå veien om matematiske funksjoner, finnes det i teorien et uendelig

antall løsninger på ethvert sett med måledata. Dette antallet begrenses av om de verdiene som finnes for brytningsindeks, utsløkkingskoeffisient og tykkelse er fysiske og realistiske i størrelse. Utsløkkingskoeffisienten kan ikke anta negative verdier, og det er en tett korrelasjon mellom formen på kurven til brytningsindeksen og utsløkkingskoeffisienten. Et maksimum i utsløkkingskoeffisienten vil alltid forekomme på samme bølgelengde som nullpunktet til den dobbeltderiverte av brytningsindeksen. Dessuten vil som regel størrelsesordenen til tykkelsen på filmen være kjent. I tillegg til slike huskereglene som er enkle å sjekke inneholder programmet en funksjon som objektivt sjekker at den løsningen som er funnet er den løsningen med lavest MSE. Ved å variere en parameter kan programmet regne ut MSE for et spenn av verdier, og vise dette som en graf. Den riktige løsningen vil mest sannsynlig være det globale minimumet i denne grafen. Dersom grafen ikke har et definert minimum eller at minimumet er såpass flatt at det i praksis er flatt over et intervall vil den riktige løsningen være umulig å bestemme med god nøyaktighet. Eksempler på slike analyser er vist i Figur 9.



**Figur 9: MSE analyser med ikke unike resultater. Venstre side har to bunnpunkter, mens høyre side har et flatt parti. Det er da umulig å bestemme hvilken tykkelse som er den riktige, og mer data må innhentes eller en annen modell prøves.**

Fordi brytningsindeksen til et materiale er avhengig av bølgelengden er det viktig å rapportere hvilken bølgelengde verdien gjelder for. Det har i tillegg vært vanlig å rapportere hvilken temperatur det er målt ved. Det er vanlig å komme over uttrykket  $n_D^{20}$  i eldre litteratur. Dette er kortform for brytningsindeksen ( $n$ ) ved gjennomsnittet av dublett-D-linjene til natrium på 589,29 nm målt ved 20 grader celsius. Grunnen til at verdier målt ved denne bølgelengden rapporteres er at emisjon fra grunnstoffer er en enkel måte å fremstille høyintensitetsstråling

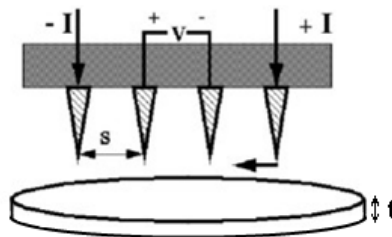
med veldefinert bølgelengde. En annen vanlig og nyere bølgelengde å rapportere for er 632,8 nm, bølgelengden til en He-Ne laser.

## 2.5 Strøm-spenningsmålinger

Dette kapitlet tar for seg forskjellige måter å måle strøm og spenning gjennom et materiale, og forklarer kort fordelene med de forskjellige metodene.

Den enkleste målingen som kan gjøres er å tilføre en spenning over prøven og måle strømmen som går gjennom prøven, eller omvendt. Veldig ofte vil det være nødvendig med mer kompliserte måleoppsett eller måleregimer for å avdekke de interessante egenskapene.

Dersom det er mistanke om at motstanden mellom kontaktene og prøven utgjør en signifikant del av motstanden som måles er det vanlig å gjøre en fire-punkts måling. Fire spisser monterte på linje med jevn avstand mellom spissene presses ned på prøvens overflate av fjærer. Så settes det på en strøm mellom de to ytterste spissene, mens potensialforskjellen måles over de to innerste, slik det er vist i Figur 10.



Figur 10: Skisse for 4-punktsoppsett for resistivitetsmåling. Tilpasset fra [69].

På den måten elimineres motstanden mellom prober og prøvemateriale. Resistiviteten  $\rho$  til materialet vil være gitt av Ligning 22

$$\rho = G \frac{V}{I} \quad \text{Ligning 22}$$

der  $G$  er en geometrifaktor,  $V$  er det målte potensialet og  $I$  er den påsatte strømmen. For en uendelig stor, plan prøve med begrenset tykkelse vil formelen for resistiviteten få formen gitt i Ligning 23

$$\rho = 2 * \pi * s * T_1 \left( \frac{t}{s} \right) * \frac{V}{I} \quad \text{Ligning 23}$$

der  $s$  er avstanden mellom probene,  $t$  er prøvens tykkelse og  $T_1(t/s)$  er en geometrifaktor som tar hensyn til prøvens begrensede tykkelse. En lignende formel kan settes opp for en uendelig stor, plan prøve med en tynn film på toppen. Denne vil ha formen gitt i Ligning 24

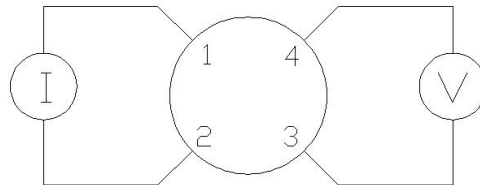
$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} * t * T_2 \left( \frac{t}{s} \right) * \frac{V}{I} \quad \text{Ligning 24}$$

Der  $t$  er prøvens tykkelse og  $T_2(t/s)$  er en korreksjonsfaktor for prøver der  $t$  ikke er mye mindre enn probeavstanden  $s$ .

Det er flere effekter som gjør måling av høy resistans vanskelig. For det første vil strømmengden som faktisk ledes gjennom materialet være meget liten, slik at utstyret må være tilsvarende følsomt. I tillegg vil andre strømkilder som piezoelektriske effekter og utladninger av kapasitive elementer i måleoppsettet utgjøre et signifikant bidrag som kan maskere eller endre signalet. I tillegg må det tas forholdsregler for å unngå lekkasjestrømmer langs andre ledningsveier enn den som skal måles. Ved å bruke et alternerende polaritetsoppsett som beskrevet av Daire i [75] kan repeterbarheten ved målinger av høy-resistansprøver økes. Selve målingen gjøres ved å veksle spenningspolariteten mellom positiv og negativ verdi, og måle strømmen etter et meget presist definert tidsintervall etter polaritetsbyttet. En effektiv strøm kan så regnes ut etter en vektet gjennomsnittsmetode og resistansen fra ohms lov ved å bruke verdien for denne effektive strømmen. Dette gir en mer reproducerbar verdi for resistansen til en prøve fordi de kapasitive effektene i prøven fra oppladning, dipolmomenter samt andre bakgrunnsstrømmer med en tidsavhengig, synkende verdi blir reversert i retning med hvert bytte av polaritet. Når målingene så gjøres etter et meget presist tidsintervall vil disse bakgrunnsstrømmenes positive og negative verdier kansellere hverandre i utregningen av den effektive strømmen. I praksis er dette en måling av vekselstrømegenskapene til prøven ved en meget lav frekvens, og det er derfor en metode som bare bør brukes dersom impedansspektroskopi ikke er tilgjengelig eller praktisk.

For en prøve der utstrekningen er mye større enn tykkelsen er det mulig å måle den spesifikke sjiktmodstanden for en prøve med en vilkårlig geometrisk form ved hjelp av van der Pauw metoden. Den er også første steget dersom bærerstype, bærerkonsentrasjon og bærermobilitet skal bestemmes ved hjelp av Hall-spenningsmålinger. I det følgende vil det gis en kort

innføring i teorien bak van der Pauw målinger av den spesifikke sjiktmotstanden til en prøve. Figur 11 viser hvordan fire kontakter festes langs kanten av prøven, og hvor motsatte sider kobles til henholdsvis strømkilde og spenningsmåler. Dersom en positiv strøm sendes fra kontakt 1 til kontakt 2 beskrives dette som  $I_{12}$ . Tilsvarende måles spenningen mellom kontakt 3 og 4, og kalles  $V_{34}$ . Ohms lov kan så brukes til å regne ut motstanden  $R_{12-34}$ , som vist i Ligning 25.



**Figur 11: Kontaktoppsett for van der Pauw måling av spesifikk sjiktmotstand. Kontaktpunktene nummereres mot klokken, og strøm og spenning kobles til på motsatte sider.**

$$R_{12-34} = \frac{V_{34}}{I_{12}} \quad \text{Ligning 25}$$

Van der Pauw viste at den spesifikke sjiktmotstanden til en vilkårlig formet prøve kunne regnes ut fra en måling av en vertikal motstand, som vist i Ligning 25, og en horisontal motstand, for eksempel  $R_{23-14}$ , der strømmen sendes fra 2 til 3 og spenningen måles fra 1 til 4. Gitt disse to motstandene kan den spesifikke sjiktmotstanden  $R_s$  regnes ut fra uttrykket gitt i Ligning 26, som kalles van der Pauw-ligningen.

$$\exp\left(-\pi \frac{R_{12-34}}{R_s}\right) + \exp\left(-\pi \frac{R_{23-14}}{R_s}\right) = 1 \quad \text{Ligning 26}$$

For å øke nøyaktigheten og presisjonen i målingene brukes gjennomsnittet de fire målingene der strømkilde og voltmeter bytter plass, samt at retningen på strømmen reverseres. Den vertikale motstandskomponenten kan da for eksempel ha formen vist i Ligning 27.

$$R_{\text{vertikal}} = \frac{R_{12-34} + R_{21-34} + R_{34-12} + R_{43-12}}{4} \quad \text{Ligning 27}$$

Dersom forskjellen mellom den vertikale og den horisontale motstandskomponenten er større enn 10% må oppsettet kontrolleres, og målingene reproduseres.

Elektrisk motstand er likestrømsdelen av den mer generelle betegnelsen impedans, som omfatter all elektrisk motstand, både for like og vekselstrøm. Impedans har som motstand

enhet ohm og er forholdet mellom spenning og strøm. Impedansen måles ved å sette en spenning over kretsen som prøven er en del av, og på den måten genereres en strøm i kretsen. Så måles spenningen  $U_D$  i kretsen. Til sist måles strømmen  $I$  i kretsen ved å måle spenningen  $U_s$  i kretsen når den kun inneholder en standardmotstand  $R_s$ . Impedansen  $Z_D$  kan da regnes ut fra Ligning 28.

$$Z_D = \frac{U_D}{I} = \frac{U_D}{U_s / R_s} \quad \text{Ligning 28}$$

For vekselstrøm må i tillegg faseforskjellen mellom referansespenningen og prøvespenningen måles. Alternativt kan strømmen deles opp i to komponenter: en ”i fase” komponent, og en komponent som er 90 grader ute av fase. Resultatet kan da gis som en impedans som er spenningen delt på ”i fase strømmen”, og en annen som er spenningen delt på ”ute av fase strømmen.” Impedansen kan da sees på som et komplekst tall der den reelle delen er motstanden  $R$ . Den beskriver da elektriske komponenter som faktisk hindrer transporten av ladningsbærere og slik fører til en varmeutvikling når en vekselstrøm passerer. Den imaginære delen av impedansen kalles reaktans,  $X$ , og beskriver komponenter som ikke fysisk hindrer transport av ladningsbærere. Dette kan for eksempel tilsvare en kondensator som kanskje heller lagrer ladning en liten stund, eller noe som fysisk ikke hindrer strømmen som en spole. Impedansen  $Z^*$  kan dermed skrives som et komplekst tall slik det er fremstilt i Ligning 29.

$$Z^* = R + iX \quad \text{Ligning 29}$$

Den inverse størrelsen til impedansen kalles admittansen,  $Y^*$ , der den reelle delen kalles konduktansen,  $G$ , og den imaginære susceptansen,  $B$ . Begrepet immitans,  $I^*$ , kan brukes som samlebegrep for impedans og admittans. Disse begrepene er viktige fordi et måleinstrument vil måtte gjette på om den reelle delen av immitansen er koblet i serie eller parallell med den imaginære delen. For en seriekobling vil instrumentet regne ut impedansen, mens det for en parallellkobling vil regne ut admittansen. Som regel vil kretsen bestå av flere komponenter med reelle og imaginære ledd, som kan være koblet i serie eller i parallell. Ved å måle immitansen som en funksjon av frekvens vil det være nok data til å begynne å gjette på komponentene i kretsen og hvordan de er koblet sammen. Den vanskelige delen i impedansspektroskopi består i å gjenkjenne former i impedansspekteret som tilsvarer enkeltkomponenter som motstander, kondensatorer og spoler, og hvordan disse er koblet i

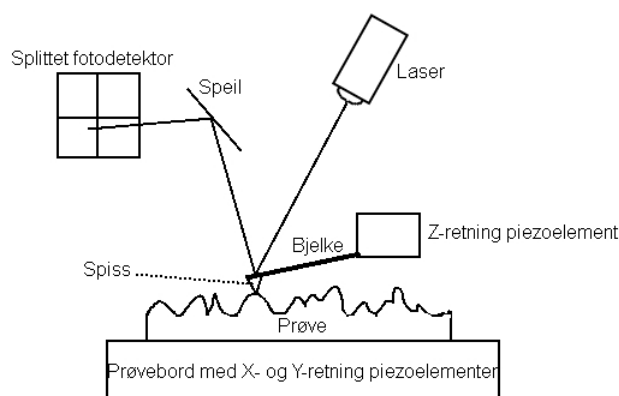


kretsen. Ved å prøve seg fram kan en krets som er likeverdig med den måledataene stammer fra bygges opp komponent for komponent. Komponentenes bidrag tilpasses måledataene ett for ett og trekkes så fra måledataene før neste komponent tilpasses. Dersom det kun gjenstår støy i måledataene når den siste komponenten er lagt til i den ekvivalente kretsen og trukket fra måledataene er den ekvivalente kretsen en god modell for komponentene i den reelle kretsen. Det er allikevel ingenting som garanterer at den ekvivalente kretsen er den eneste mulige kretsen som gir måledataene. Impedansspektroskopi er derfor en analysemetode som krever inngående kjennskap til elektriske egenskaper og prosesser som påvirker disse. Se [76] for en grundig gjennomgang av impedansspektroskopi.

## 2.6 Atomic force microscopy

*Atomic force microscopy* (AFM) baserer seg på å føre en meget tynn spiss linje for linje over en overflate for å lage et tredimensjonalt bilde av overflaten. Metoden kan også modifiseres til å lage bilder som viser de magnetiske eller elektriske egenskapene til overflaten og materialet, eller til å flytte små mengder materiale rundt på en overflate.

Et AFM instrument består av en sonde eller en spiss, et system av piezoelektriske elementer som flytter spissen, et system for registrering av spissens avbøyning, vanligvis en laser og en posisjonssensitiv fotodetektor. I tillegg trengs det som regel et optisk mikroskop, et aktivt vibrasjonsdempende bord samt en datamaskin for styring og databehandling. En skjematisk fremstilling av utstyret er vist i Figur 12.



**Figur 12: Prinsippkisse for et AFM instrument. Det er også meget vanlig å ha x-y og z-piezoelementene i et sylindroppsett plassert der z-retning piezoelementet er i skissen. Når bjelken beveges opp og ned av prøveoverflaten endres treffpunktet til laseren på fotodetektoren og signalet kan tolkes til å gi et bilde av overflatens topografi.**

Den enkleste avbildningsteknikken består i å la spissen gli over overflaten og registrere høydeutslagene. Dette kalles kontakt-modus. Oppløsningen i bildene vil være direkte avhengig av hvor liten radius spissen har, da en stor spiss ikke kan komme ned i fordypninger som er mindre enn spissens diameter. Kontakt-modus kan skade prøvens overflate og vil slite mye på spissen.

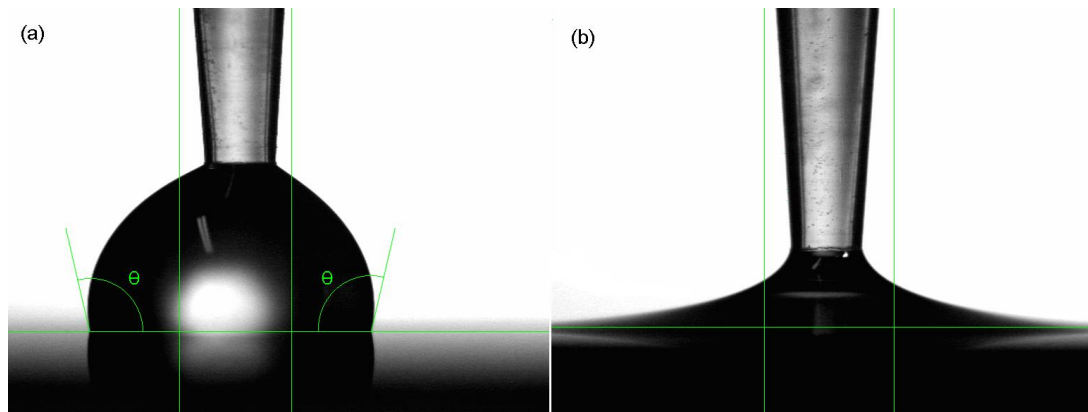
Prikkemodus vil si at spissen er montert på et piezoelektrisk element som tilføres et vekselstrømsignal. På den måten vil spissen vibrere i takt med signalet som tilføres. Spissen føres så ned slik at den så vidt berører overflaten når den er nederst i sine svingninger. På denne måten minskes slitasjen på spissen, og siden kraften spissen påfører prøven er mindre enn for kontakt-modus vil det være mindre skade på prøven.

Mikroskopet kan også brukes i ikke-kontakt modus. Her vibrerer spissen på samme måte som i prikkemodus, men den senkes ikke så langt ned at den kommer i kontakt med overflaten. Isteden utnyttes det at det vil være en tiltrekkende kraft mellom spissen og prøveoverflaten når spissen er nær nok overflaten. Denne kraften vil påvirke svingningene til spissen, og ved å registrere disse svingningsendringene kan spissens avstand fra prøven finnes. Dermed kan overflatens topografi registreres uten at spissen er i kontakt med prøven. Denne måten fører ideelt ikke til slitasje av spissen, men stiller store krav til styringsmekanismene og oppbygningen av instrumentet.

Spissen er meget viktig for oppløsningen som kan oppnås i instrumentet og for hvilke av de forskjellige bildeinnhentingemetodene som kan brukes. Spisser kan lages i materialer som silisium, silisiumnitrid eller titannitrid, men også av materialer som diamant, wolfram, eller wolframkarbid. Hovedfordelen med disse materialene er deres hardhet som gjør at spissen ikke slites så mye når den er i kontakt med materialet. For prikke- og ikke-kontakt- modus er det blitt vanlig å bruke spisser som er ioneetset fra silisiumskiver, da ioneetsingen kan gi meget tynne spisser som vil gi god oppløsning. En spissradius på mindre enn 10 nm er nå ikke uvanlig for Si-spisser [77]. Dersom spissen skal brukes til elektrisk eller magnetisk bildeinnhenting belegges den med et henholdsvis elektrisk ledende eller magnetisk materiale.

## 2.7 Kontaktvinkelmålinger

En væske sies å væte overflaten dersom kontaktvinkelen er 0 grader. Enhver væske vil væte en overflate til en viss grad, men hvor stor kontaktvinkelen mellom væsken og overflaten blir avhenger av væskens og overflatens respektive egenskaper. En hydrofob overflate vil føre til en høy kontaktvinkel med en vanddråpe og vætes dårlig av vann. En kontaktvinkel påvirkes også av overflatens ruhet, og for kontaktvinkler under 90 grader vil en ru overflate føre til en lavere kontaktvinkel. For kontaktvinkler over 90 grader vil en ru overflate føre til en høyere kontaktvinkel [78]. Figur 13 viser bilder tatt av kameraet for å beregne kontaktvinkler. Bilde (a) viser en hydrofob overflate med kontaktvinkel 103 grader, mens overflaten i (b) er hydrofil og vætes helt av vannet.



**Figur 13: Bilde av kontaktvinkelmåling på (a) hydrofob overflate med kontaktvinkel 103 grader. (b) hydrofil overflate som vætes totalt av vannet.**

### 3 Eksperimentelt arbeid

I dette kapittelet beskrives det eksperimentelle arbeidet som er utført i forbindelse med oppgaven. Det spesifikke utstyret, fremgangsmåter og eventuell analyseprogramvare som er brukt beskrives.

#### 3.1 Atomlagsdeponering

Alle filmene som ble undersøkt i oppgaven er deponert i en F-120 Sat reaktor, enten fra ASM microchemistry eller produsert av instrumentverkstedet ved Kjemisk institutt. Prøvene er deponert over en tidsperiode fra mai 2006 og fram til april 2010. Filmene er rutinemessig deponert på objektglass, dekkglass og silisiumsubstrat som enten er kuttet i (111) planet eller i (100) planet. I tillegg er enkelte filmer deponert på sølvsubstrater og noen på kvartssubstrater.

25 filmer ble produsert spesifikt for denne oppgaven. Deponeringsparametrene tok utgangspunkt i arbeidet til Klepper et al. med å deponere hybridfilmer [47-50], men parametrene måtte endres noe for å tilpasses de endringer som er gjort på reaktorene og infrastrukturen rundt. Hovedformålet med deponeringene var å utvide utvalget av substrater filmene var deponert på for å lette eller muliggjøre blant annet transmisjonsmålinger og elektriske målinger. Forløperne er de samme som ble benyttet av Klepper et al..

Tabell 4 gir en oversikt over prøveparametre som ga uniforme og gradientfrie filmer og som enten ble brukt til å belegge et større utvalg substrater eller tenkt klare til dette.

**Tabell 4: Oversikt over prøver med deponeringsparametre som ga uniforme og gradientfrie filmer. Vekstrate, beskrivelse og substrattyper er inkludert. For fullstendig prøveoversikt se appendiks Tabell 9.**

Prøvenavn	Forløper	Puls TMA/ purge TMA /puls / purge x ant sykluser	XRR / Ellip- tykkelse	Vekstr ate nm/sy klus	Tp/ Ts	Kommentar	substrater
KBKTL_3001	1,3,5-btk	0,2/1/3/1 x50	57/	1,14	245/300	Brunlig, jevn, fargestøv på overflate	
KBKTL_3002	1,4-bdk	0,15/1/2,5/0,5 x 100	56,6/	0,57	225/300	Brunlig, jevn svakt diffus overflate	
KBKTL_3009	1,2-bdk	1,4/1/2,5/1 x100	47	0,47	180/300	svakt brunlig jevn,	
KBKTL_3010	1,3-bdk	0,8/3/2/2 x80	102	1,275	215/300	Blå, jevn	
KBKTL_3011	1,4-bdk	0,15/1/2,5/0,5 x442	/245	0,55	225/300	Lilla, jevn	Kap.rør, Ag, kvarts

KBKTL_3012	1,3,5-bdk	0,3/1/3/1 x220	/270-320	1,34	245/300	Grønn til lilla, noe flamme	Kap.rør, Ag, kvarts
KBKTL_3014	1,3-bdk	0,8/3/2/2 x200	/292	1,46	215/300	Turkis til lilla	Kap.rør, Ag, kvarts
KBKTL_3015	1,2,4,5-btk	0,3/0,5/2/0,5 x80	59/	0,74	190/300	Brunlig, blanke bobleprikker på overflaten	
KBKTL_3018	oktandisyre	0,2/1/3/2 x 60	126,9/	2,115	140/150	Blå, jevn film	
KBKTL_3020	butandisyre	0,8/0,75/3/0,5 x100	/ 136	1,36	150/200	Lyseblå, jevn film	
KBKTL_3024	heptandisyre	0,4/0,5/2/1 x30	70/	2,33	140/150	Mørk brunlilla, jevn	

### ***3.2 Ultrafiolett- synlig lys- nær infrarød- spektroskopi***

Målingene ble utført på et Shimadzu UV-3600 UV-VIS-NIR-spektrofotometer. Dette har en deuteriumlampe som kan brukes som lyskilde for området fra 185 nm til 393 nm, og en wolframjodid halogenlampe for bølgelengdeområdet fra 282 nm til 3300 nm. For målingene er lyskildeskiftet satt til 310 nm. Det er to forskjellige diffraksjonsgitre som dekker hele bølgelengdeområdet 185 nm til 3300 nm, og bytte mellom disse kan settes mellom 700 nm og 1000 nm. Byttet ble i målingene satt til 850 nm. For UV-synlig lys bølgelengdeområdet brukes et fotomultiplikatorrør som detektor, mens nær-infrarød området dekkes av en InGaAs-diode detektor og et avkjølt blyulfid fotoledende element. Byttet mellom fotomultiplikatordetektoren og InGaAs-dioden ble satt til 850 nm, mens byttet mellom InGaAs-dioden og den avkjølte blyulfiddetektoren ble satt til 1700 nm. Dataopptak og databehandling er utført med programmet UVProbe versjon 2.33 fra Shimadzu Corporation.

Prøvematerialene er deponert på et utvalg av substrater. Disse substratene har litt forskjellige egenskaper som spiller inn på fotospektroskopiske målinger. Substrater av glass er enten tykke objektglass eller tynne dekkglass. Glass begynner å absorbere UV-stråling ved ca 380 nm, og absorberer all stråling ved 250 nm, og kan derfor ikke brukes som substrat dersom det er interessante effekter ved bølgelengder kortere enn dette. De tynne dekkglassene har i tillegg kraftig interferenseffekter mellom ca 1500 nm og 3000 nm på grunn av glassets tykkelse. På de mye tykkere objektglassene observeres ikke interferens i måleområdet. Glasssubstratene er ganske forskjellige i hvor mye og hvilken form absorpsjonen av infrarød stråling har. Enkrystallsubstrater av SiO<sub>2</sub>, kvarts, er et bedre valg som substrat i forhold til UV-VIS-NIR-spektroskopi da kvarts omtrent ikke absorberer i måleområdet. Kvarts har også mye mer stabil absorpsjon i det infrarøde området.

Målingene ble utført som transmisjonsmålinger på dekk- og objektglass samt kvartssubstrater, og i noen tilfeller som spekulær refleksjonsmålinger med en integrerende sfære med blysvulfid-, fotomultiplikator- og InGaAs-detektor og med bariumsulfat som referanse. Grunnlinjekorreksjonen for transmisjonsmålingene er et tomt instrument. Derfor vil refleksjonstapet fra glass-luft-overgangene også være inkludert i spektrene. Bakgrunnskorreksjon og innhenting av måledata ble utført i de to områdene 180 nm til 1700 nm og 1700 nm til 3300 nm i to separate operasjoner.

### ***3.3 Spektroskopisk ellipsometri***

Ellipsometrimålingene ble utført på et alpha-SE instrument fra J.A. Woollam Co., Inc., med et måleområde fra 380 nm til 900 nm, roterende kompensator og charge-coupled-device (CCD) detektor. Instrumentet kan stilles inn til å gi innfallsvinkler på 65°, 70°, 75° og 90°. Dataopptak er enten gjort ved kun 70°, eller ved alle vinkler under 90°. Dataopptak og databehandling er utført med programmet CompleteEASE versjon 4.30 fra J.A. Woollam Co. Inc..

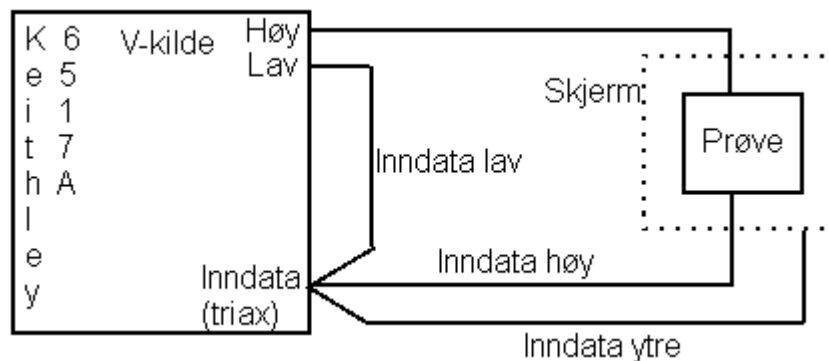
### ***3.4 Elektriske målinger***

Det ble forsøkt utført 4-punkts strøm-målinger av filmer på silisiumsubstrater med en Keithley 2400 kilde-måle-enhet i en lystett boks. Det ble brukt osmium-tupper fra Jandel Engineering Ltd med 1 mm avstand mellom tuppene, 60 gram fjærbelastning og en krumning på 500 µm.

Fire-punkts strømmålinger ble også utført på en modell RM3-AR kilde-måle-enhet. Denne er koblet til wolfram-tupper på en linje med avstand 0,1 cm fra tupp til tupp. Geometri-faktoren K for en 675 µm tykk Si skive målt på midten er 0,45.

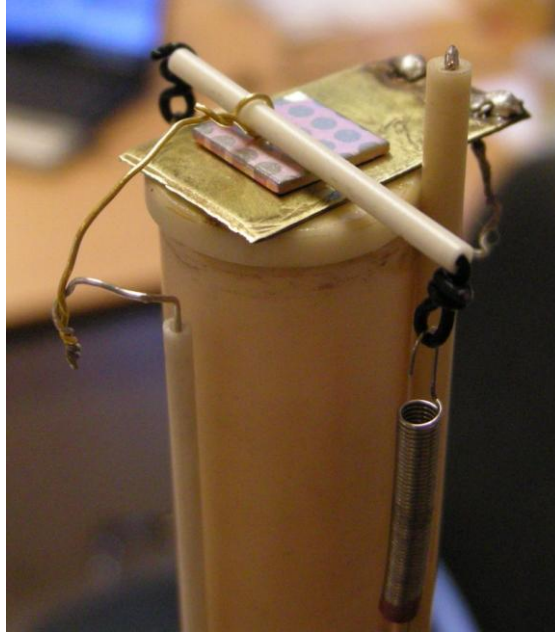
Det ble forsøkt utført resistansmålinger og strøm-spenningsmålinger med et 6517A elektrometer/høymotstandsmeter fra Keithley Instruments inc. Som referanse ble disse målingene forsøkt utført på et silisium-substrat. Kontaktene ble laget med flere forskjellige metoder: elektroder ble malt på filmen med sølvmaling (ukjent produsent), 1mm i diameter

platinakuler ble trykket ned på filmen med en svakt fjærende metalltråd, og en spiss, svakt fjærende metalltråd ble trykket svakt ned på filmen. Baksidekontakt ble laget med en messingplate limt til silisiumsubstratet med sølvmaling. Det ble også utført målinger på sølvsubstrat med palladiumkontakter på filmen, og kontakt med sølvsubstratet i hjørnet av substratet hvor filmen ble fjernet. Kontaktingen ble gjort med platinakuler som ble trykket ned på filmen med en svakt fjærende metalltråd. Dataopptak ble styrt over GPIB-forbindelse fra en ekstern datamaskin med programmet Labview 2009 versjon 9.0.1 fra National Instruments. Målinger ble forsøkt gjort fra overflatekontakter gjennom substratet, mellom overflatekontakter på substratet og med direkte kontakting av overflaten og gjennom substratet. Koblingsoppsettet er vist i Figur 14.



**Figur 14: Koblingsskjema for resistansmålinger og strøm-spenningskurver utført med Keithley 6517A.**

Impedansspektroskopi ble utført ved å dampe på ca 80 nm tykke palladiumelektroder på filmen på et sølvsubstrat. Sølvsubstratet ble så lagt på en messingplate og en mykt fjærbelastet gullelektrode ble brukt til å koble til palladiumelektroden. Dette er del av en ProboStat målecelle, som i tillegg gir mulighet for å gjøre målinger i vakuum, forskjellige atmosfærer samt ved forskjellige temperaturer. Selve analysen ble utført med et 4192A LF Hewlett-Packard Impedance Analyser koblet til cellen gjennom en 501795 multiplexer fra Pickering Interfaces Systems. Kontaktoppsettet og deler av ProboStat-cellen er vist i Figur 15.



**Figur 15: Prøvekontakt med probostat-oppsettet for impedansspektroskopi. Prøven legges på en messingplate, og kontakter til palladiumelektrodene på overflaten gjøres med en fjærbelastet gulltråd. Ved måling ved høyere temperaturer eller i vakuum lukkes oppsettet inn i et annet aluminarør.**

Strøm-spenningskurver ble forsøkt målt med et XE-70 AFM fra Park systems med tilleggsutstyr for å gjøre ultra-lav-konduktivitets AFM. Strømsignalet ble forsterket med  $1 \times 10^{11}$  volt/ampere i en strømforsterkningsenhet fra Femto Messtechnik. Spissene var av typen ContSCPt 3M\_T fra Park Systems belagt med et dobbeltlag av krom og PtIr<sub>5</sub> for å få god ledningsevne. Lignende målinger ble utført av Park systems Corp. i Sør-Korea med et lignende system, men med en høyspenningskilde med maksimal spenning 150V, og med en bjelke og spiss av platinatråd med tuppdiameter mindre enn 20 nm.

Måling av den spesifikke sjiktmotstanden ble forsøkt utført med et van der Pauw oppsett med en Keithley 6221 DC/AC strømkilde og et Keithley 2182A nanovoltmeter. Siden en van der Pauw resistivitetsmåling krever mange forskjellige målinger på de forskjellige kontaktpunktene på prøven ble det benyttet et oppsett som var programmert til å bytte både hvilke kontakter som var koblet til strømkilden og voltmeteret, og retningen på strømmen, samt overførte disse dataene til et program som regnet ut den spesifikke sjiktmotstanden.



### ***3.5 Atomic force microscopy***

Det ble utført avbildning av prøver med et AFM av typen XE-70 fra Park Systems. Spissene var av typen ACLA-W fra AppNano med en radius på mindre enn 10 nm. Datainnsamlingen ble utført med programmet XEP, og bildebehandlingen med programmet XEI, begge fra Park Systems.

### ***3.6 Kontaktvinkelmåling***

Kontaktvinkelmålinger ved statisk fastsittende dråpe metoden utføres på et prøvebord som vannes opp til horisontal stilling. En datamaskinstyrt pumpe koblet til en pipettespiss sørger for at det kan avsettes et likt, justerbart volum væske trinnvis. Prøven legges på bordet og bringes opp slik at det er et par millimeter avstand mellom pipettespissen og prøveoverflaten. Et digitalt videokamera koblet til datamaskinen tar bilder og gir sanntidsbilder som datamaskinen kan analysere. Målingen starter med at det gradvis pumpes ut væske inntil det er en dråpe på overflaten. Denne dråpen er i forbindelse med pipettespissen under hele målingen. Programmet justeres nå inn slik at det ignorerer pipettespissen i sin bildebehandling, samt at prøveoverflaten angis. Deretter gjøres en sekvens av utpumping av væske, venting til dråpen er i ro og måling av kontaktvinkler et visst antall ganger for å gi statistisk gode data. Kameraet kan ta stillbilder av dråpen på overflaten for illustrasjonsformål, og programmet har innebygget statistisk analyse for å finne gjennomsnittlig kontaktvinkel og angi overflateenergi per areal. Under målesekvensen er det viktig at målingene gjøres etter at dråpen har kommet til ro etter volumøkningen, men før dråpens volum endres av fordampning. Målingene gjøres på dråper med økende volum, med måling av kontaktvinkelen på begge sidene av dråpen.

Kontaktvinkelmålingene ble utført på et ramé-hart kontaktvinkelgoniometer med digital databehandling i programmet DROPimage.

## 4 Resultater

I dette kapittelet presenteres resultater innhentet fra målinger på hybridmaterialene, og interessante egenskaper og observasjoner beskrives.

### 4.1 Røntgenreflektometri-ellipsometri tykkelser

Da ellipsometri er en ny teknikk for gruppen er det naturlig å sammenligne resultatene fra denne teknikken med en innarbeidet teknikk. Måling av tykkelse har rutinemessig blitt utført med XRR-målinger i gruppen, men ellipsometri er en raskere og enklere metode for å utføre tykkelsesmålinger. Det er derfor interessant å sammenligne resultatene siden prøvegrunnlaget som ble analysert i denne oppgaven var forholdsvis stort. De statistiske resultatene er samlet i Tabell 5, gruppert etter type hybridmateriale samt for alle prøver. XRR er vanskelig å bruke på filmer tykkere enn 100 nm, men i noen tilfeller kan filmer med lav ruhet med tykkelse større enn dette analyseres. En del av filmene kunne ikke tilpasses godt med ellipsometri, og disse er ikke tatt med i datasettet. Analyse ved hjelp av ellipsometri på tynne filmer av materialer med ukjent brytningsindeks og tykkelse under ca. 100 nm er en mye mer usikker metode enn XRR på tilsvarende tynne filmer. Tabellen fremstiller gjennomsnitt og median av differansen mellom ellipsometritykkelsen og XRR-tykkelsen som prosent av XRR-tykkelsen. Filmer med tykkelse mellom 5 og 194 nm er med i datasettet. Gjennomsnittet for alle prøvene viser at ellipsometrien viser 16,6% tykkere filmer, med en median differanse på 14,7%. Totalt viser ellipsometrien tynnere filmer enn XRR i bare 4 av 44 tilfeller.

**Tabell 5: Statistisk sammenligning av tykkelsesmålinger med XRR og ellipsometri.**

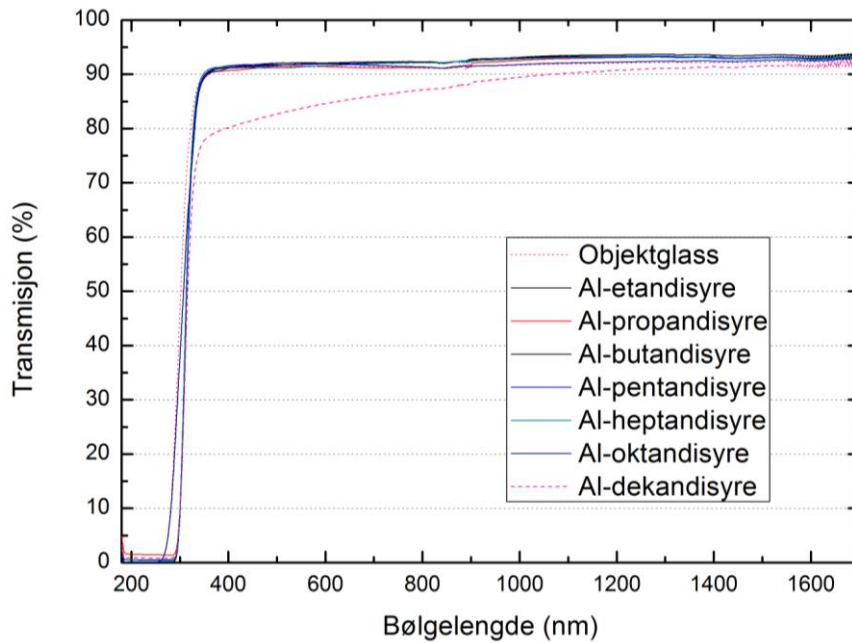
<b>System</b>	<b>Gjennomsnitt (differanse i % av XRR tykkelse)</b>	<b>Median (differanse i % av XRR tykkelse)</b>	<b>Antall av analysene der ellipsometrien viste tynnest film</b>
Al-lineære	22,9	10,6	2 av 17
Al-aromater	8,7	14,9	1 av 12
Al-forgrenede- umettede	15,8	14,7	1 av 15
Alle prøver	16,6	14,7	4 av 44

## 4.2 Transmisjonsmålinger

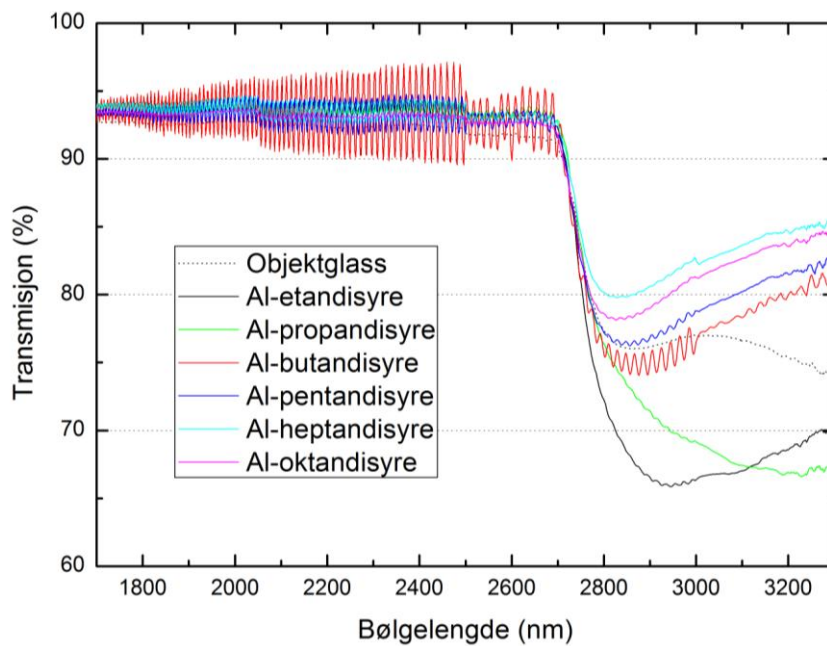
For å kartlegge optiske egenskaper ble det utført transmisjonsmålinger med UV-VIS-NIR-spektroskopi i området 180-3300 nm på tynne filmer av hybridmaterialene, og ingen av hybridmaterialene av aluminium og lineære syrer viser noen spesielle særpreg i transmisjonsspekteret. Al-dekandisyre har en meget gradvis absorpsjon som begynner i det infrarøde området, og total absorpsjon inntreffer samtidig som glasset absorberer. Det er likevel et fall i transmisjon på ca 14% over dette nesten 1000 nm brede intervaller. Transmisjonsdataene for disse hybridmaterialene er fremstilt i Figur 16.

I NIR-området er interferensen i dekkglass-substratene meget synlig. Det er vanskelig å bestemme absorpsjonen i dette området både på grunn av denne interferensen og fordi det varierer mye fra glasssubstrat til glasssubstrat hvor mye stråling som absorberes. Figur 17 viser transmisjonsdata for hybridmaterialene av de lineære syrene i NIR-området.

Det er tydelig at utslaget på interferensen varierer mellom prøvene. I tillegg til et lite skift i bølgelengde som godt kan komme av tykkelsen på filmen er det tydelig i Figur 18 at Al-etandisyre, Al-propandisyre, Al-pentandisyre og Al-heptandisyre filmene alle har et dempet utslag på interferensen. På Al-oktandisyre er interferensen nesten helt undertrykt, mens på Al-butandisyre er utslaget omtrent ikke endret. Dette kan ha flere forskjellige årsaker. En årsak er at filmen har lavere brytningsindeks enn glasset, en annen er at filmens brytningsindeks er gradert med lavere brytningsindeks mot overflaten. Effekten er uansett at filmene fungerer som antirefleksjonsbelegg. tykkelsene og forskjellen i brytningsindeks kan også medføre at det oppstår destruktiv interferens rundt dette bølgelengdeområdet. Dessuten vil en film med høyere brytningsindeks enn en annen ha høyere interferensamplitude fordi mer stråling reflekteres. Det er også mulig at glasssubstratet spiller en viktig rolle. Dekkglasssubstratene kan ha forskjellig tykkelse fra substrat til substrat, og det er en forskjell på brytningsindeksen på de to sidene av glasset på grunn av produksjonsmetoden. I tillegg er størrelsen på strålen relativt stor, så dersom glasset har en kileform vil antagelig interferensen midles ut. Uten å gjøre målinger av brytningsindeksen i dette bølgelengdeområdet og systematiske undersøkelser av substratets orientering både i deponeringsprosessen og under målingen er det vanskelig å bestemme hvorfor amplituden faktisk endrer seg slik den gjør.



Figur 16: Transmisjonsdata av hybridmaterialer på glass deponert med TMA og lineære mettede disyrer.



Figur 17: Transmisjonsdata av hybridmaterialer deponert med TMA og lineære mettede disyrer.

Figur 19 og Figur 20 viser transmisjonsdata for hybridfilmer med aromatiske karboksylsyrer. Her er det interaksjon med det konjugerte pi-systemet over og under ringen som absorberer strålingen. Al-bk-O<sub>3</sub> og Al-1,2-bdk har ingen absorpsjonsdaler, og absorpsjonsspekteret følger spekteret til glass ganske godt, med unntak av at absorpsjonen kommer litt mer gradvis. Al-1,3-bdk, Al-1,4-bdk og Al-1,3,5-btk deler flere særpreg. De har en absorpsjonsdal med maksimum absorpsjon ved henholdsvis 360 nm, 373 nm og 357 nm. De har også en skulder i

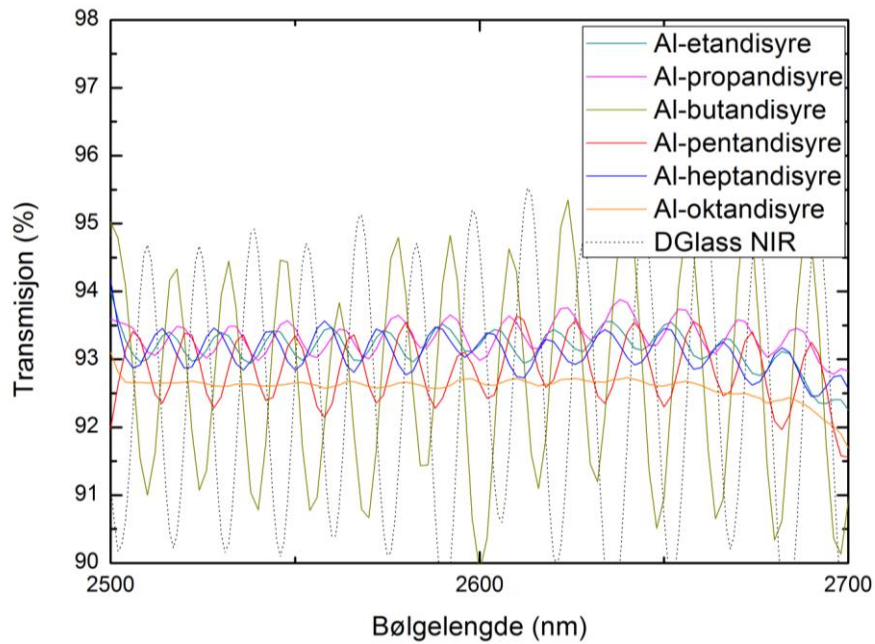
den kraftige absorpsjonen i UV-området omtrent ved henholdsvis 286 nm, 289 nm og 293 nm. Al-1,4-bdk har i motsetning til de andre i tillegg et område ved 218 nm hvor det ikke absorberer totalt. Al-1,2,4,5-btk viser mer gradvis absorpsjon som begynner ved 493 nm og absorpsjonen er total ved noe høyere bølgelengde enn for Al-1,2-bdk. Al-1,2,4,5-btk har en mulig antydning til en skulder ved omtrent 357 nm. Zr-1,4-bdk viser ingen av særpregene nevnt over. Bølgene som vises i transmisjonsspekteret av denne filmen er resultat av interferens i filmen.

Spekteret i NIR-området for hybridmaterialene fra TMA og aromatiske karboksylsyrer har ingen spesielle særpreg.

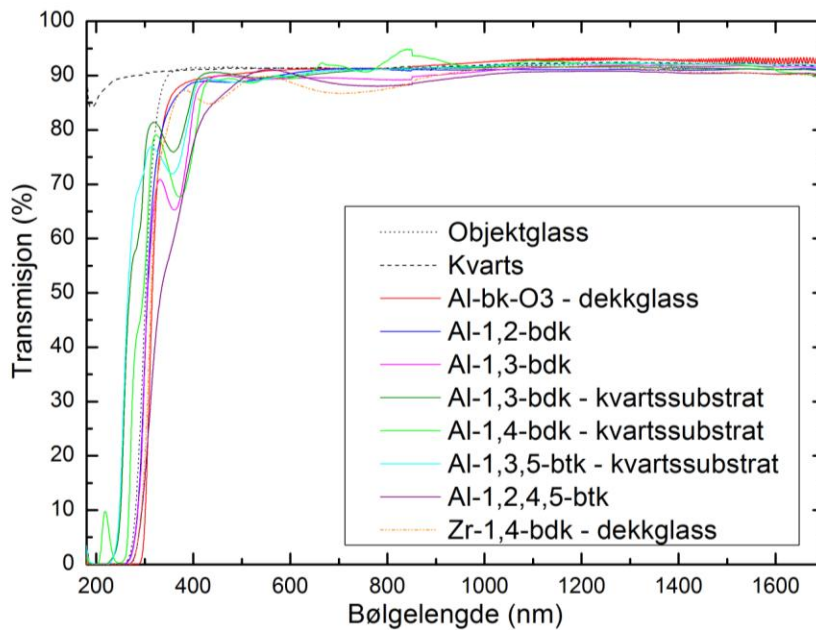
Hybridmaterialer laget av TMA og de umettede disyrene (Z)-eten-dk og (E)-eten-dk viser ingen absorpsjon av elektromagnetisk stråling. Al-but-dien-1,4-dk viser derimot absorpsjon av stråling fra 465 nm og ut mot UV-området. Av hybridmaterialene med forgrenede syrer viser Al-propan-1,2,3-tk og Al-glutaminsyre ingen absorpsjon, mens Al-propen-1,2,3-tk viser absorpsjon fra omtrent 465 nm og mot UV-området. Transmisjonsgrafene er vist i Figur 21.

Det er ingen spesielle særpreg i transmisjonsspekteret for infrarød stråling for verken hybridmaterialene av TMA og de umettede syrene, de forgrenede syrene eller aminosyren.

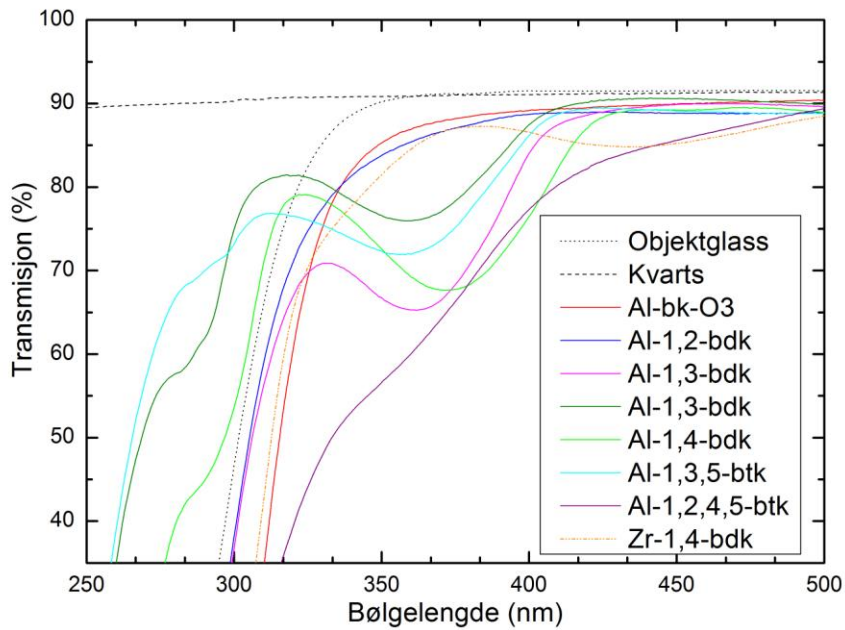
Det er ikke bare overganger mellom energinivåer i strukturen som kan forårsake absorpsjon i materialer. All stråling som ikke når detektoren vil registreres som absorpsjon. Dermed kan det være bidrag til absorpsjonen fra spredningseffekter. Stråling som spres fra ujevnheter på overflatene vil heller ikke nå detektoren.



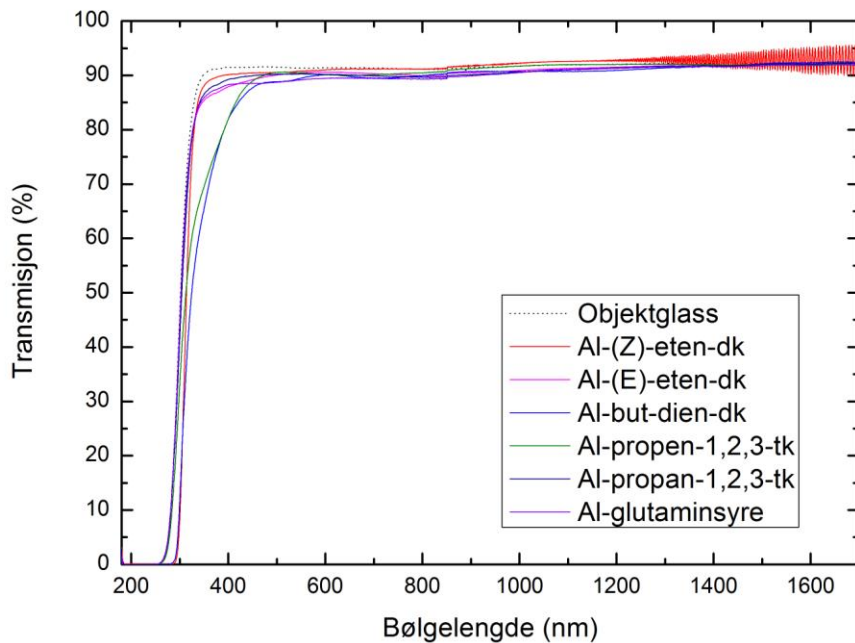
**Figur 18: Interferens for hybridfilmer av TMA og linære disyrer i det infrarøde området. Den tynne filmen endrer både bølglengden interferensen inntreffer ved og amplituden av denne.**



**Figur 19: Transmisjonsdata av hybridmaterialer deponert med TMA,  $ZrCl_4$  og aromatiske karboksylsyrer.**



Figur 20: Forstørrelse av interessant område av Figur 19, transmisjonsdata av hybridmaterialer deponert med TMA,  $ZrCl_4$  og aromatiske karboksylsyrer.



Figur 21: Transmisjonsdata av hybridmaterialer deponert med TMA og umettede syrer, forgrenede syrer og aminosyre.

### **4.3 Optiske egenskaper**

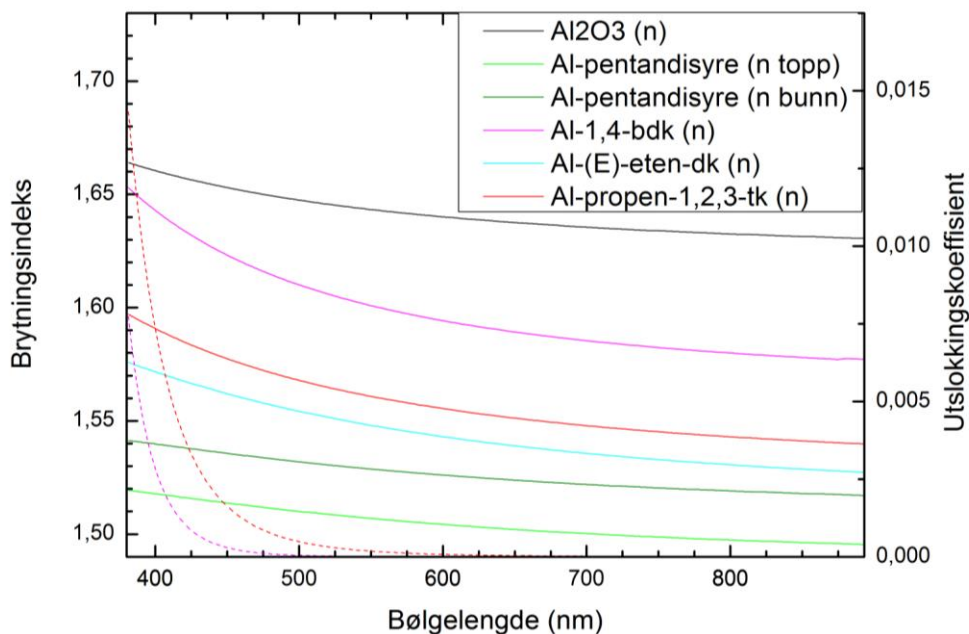
Det er vanskelig å starte med spektroskopisk ellipsometri av et nytt materiale uten noen form for informasjon fra andre analysemetoder, fordi tilpasningsparametrene ikke har noen direkte fysisk betydning. Modellen som utarbeides for materialet og som tilpasses analyseresultatene kan gi en god tilpasning uten at de fysiske egenskapene som leses ut fra modellen er riktige. Det er derfor viktig å sammenligne resultatene med andre målemetoder. I denne oppgaven er resultatene fra spektrofotometri brukt som en kontroll på at utsløkkingskoeffisienten starter ved riktig bølgelengde og har riktig verdi.

Spektroskopisk ellipsometri kan ikke brukes til å bestemme brytningsindeksen til materialer på svært tynne filmer da usikkerheten blir for stor og følsomheten for utsløkkingskoeffisienten er for liten. Filmen bør derfor være tykkere enn 60 nm for å få en stabil verdi for brytningsindeksen og utsløkkingskoeffisienten.

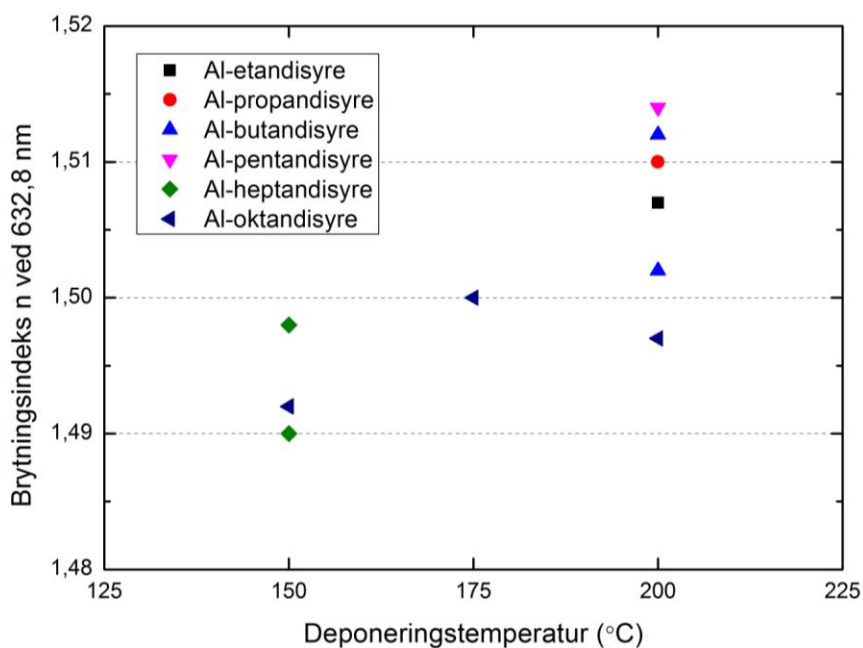
Figur 22 viser brytningsindeksen og utsløkkingskoeffisienten til et lite utvalg av de forskjellige typene hybridmaterialer som er undersøkt i oppgaven, samt aluminiumoksid deponert med ALD som referanse. Aluminiumoksid er et typisk isolerende materiale: det er gjennomsiktig og brytningsindeksen faller med økende bølgelengde. Al-(E)-eten-dk utviser de samme egenskapene, men med noe lavere brytningsindeks. Al-pentandisyre er også et gjennomsiktig materiale, men analysen viser at det er forskjell på filmens egenskaper mot substratet (bunn) og mot luft (topp). Den er derfor tilpasset som en gradert funksjon, og egenskapene ved filmens bunn og topp er vist i Figur 22. Al-1,4-bdk og Al-propen-1,2,3-tk absorberer begge stråling i måleområdet, og utsløkkingskoeffisienten er derfor økende mot absorpsjonsbølgelengden. Brytningsindeksen og utsløkkingskoeffisienten er avhengige av hverandre, og helningen på brytningsindeksen til disse to materialene er derfor også brattere enn for de andre materialene.

Hybridmaterialene av aluminium og lineære syrer viser en brytningsindeks mellom 1,490 og 1,515. Dette er et meget lite intervall. Det var ikke behov for å inkludere noen utsløkkingskoeffisient ved tilpasning av de optiske egenskapene. De ble tilpasset hovedsaklig med Cauchy-modellen med en ruhefaktor. Al-heptandisyre viste både ruhet og gradering. Det var ikke mulig å tilpasse noen funksjoner til Al-dekandisyrefilmene, og dette materialet er derfor utelatt fra Figur 23 som viser brytningsindeks som funksjon av deponeringstemperatur.





**Figur 22: Brytningsindeks (heltrukne linjer) og utsløkkingskoeffisient (stiplede linjer) som funksjon av bølgelengde for aluminiumoksid og utvalgte hybridmaterialer. Al-pentandisyre er tilpasset som en gradert funksjon, og har derfor forskjellig verdi for topp og bunn.**

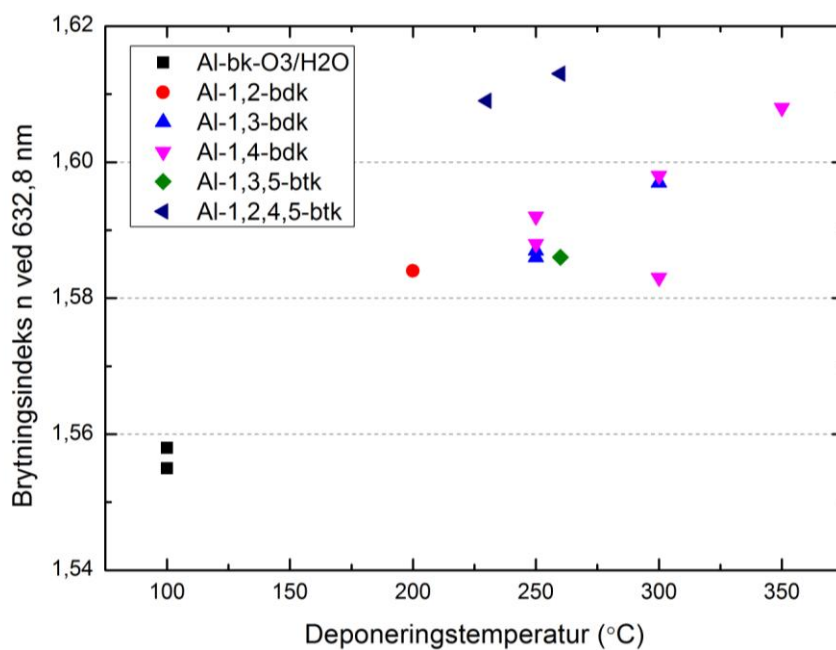


**Figur 23: Brytningsindeks ved 632,8 nm for hybridmaterialer deponert med TMA og lineære disyrer som funksjon av deponeringstemperatur.**

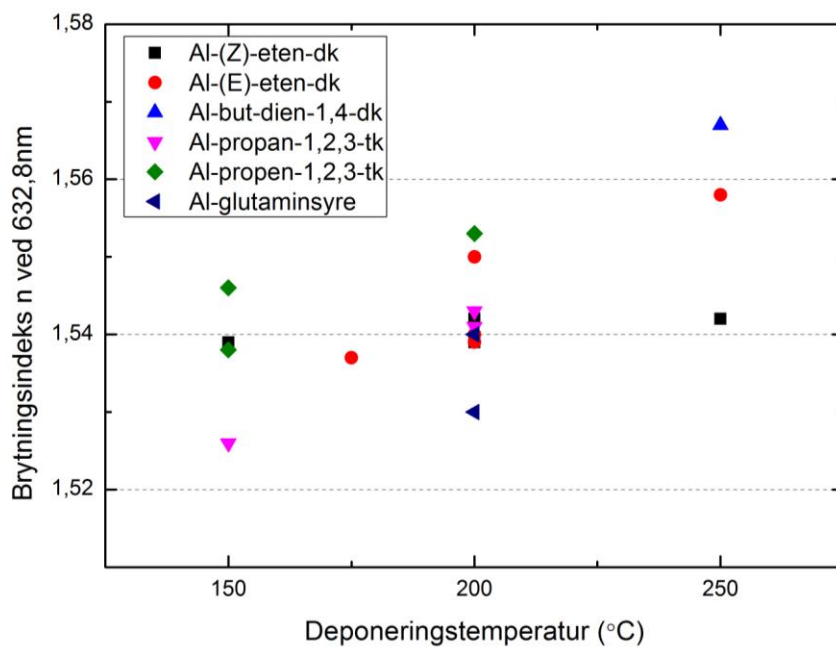
Hybridmaterialene av aluminium og aromatiske syrer viser en større spredning i brytningsindeks, fra 1,555 til 1,613. Spredningen i brytningsindeks for prøvene av samme

materiale deponert ved samme temperatur er mindre enn 0,025. Hovedsaklig ligger brytningsindeksen mellom 1,58 og 1,60, med unntak av Al-bk-O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O på 1,558 og Al-1,2,4,5-btk på 1,61. Al-bk-O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O og Al-1,2-bdk ble tilpasset med Cauchy-funksjon. Al-1,3-bdk ble nesten alle tilpasset med Cauchy-funksjon med k-komponent. Al-1,4-bdk viste seg vanskelig å tilpasse med noe annet enn B-spline, og var generelt vanskelig å få en stabil tilpassning til uten å få en utslokkingskoeffisient som økte rundt 7-800 nm. Al-1,3,5-btk var vanskelig å tilpasses godt, men en film kunne tilpasses med en gradert og ru Cauchy-funksjon. Al-1,2,4,5-btk ble enten tilpasset med en B-spline eller en ru eller gradert Cauchy med k-komponent. Brytningsindeksen som funksjon av deponeringstemperatur for hybridmaterialene av de aromatiske syrene er vist i Figur 24.

Hybridmaterialene av aluminum og forgrenede og umettede syrer samt glutaminsyre har en spredning i brytningsindeks fra 1,526 til 1,567. Al-(Z)-eten-dk og Al-(E)-eten-dk ble tilpasset med en Cauchy-funksjon. Al-but-dien-dk ble tilpasset med en gradert, ru Cauchy funksjon med k-komponent. Al-Propan-1,2,3-tk ble tilpasset med Cauchyfunksjon, eller gradert, ru Cauchyfunksjon. Al-Propen-1,2,3-tk ble tilpasset med en Cauchy funksjon med k-komponent, noen trengte en gradering av brytningsindeksen. Al-L-glutaminsyre kunne tilpasses med en ren eller ru Cauchyfunksjon. Brytningsindeksen som funksjon av deponeringstemperatur for disse materialene er vist i Figur 25.



**Figur 24: Brytningsindeks ved 632,8 nm for hybridmaterialer deponert med TMA og aromatiske karboksylsyrer som funksjon av deponeringstemperatur.**



**Figur 25: Brytningsindeks ved 632,8 nm for hybridmaterialer deponert med TMA og umettede og forgrenede karboksylsyrer som funksjon av deponeringstemperatur.**

## ***4.4 Elektriske egenskaper***

Det ble gjennomført forsøk på å måle resistivitet på hybridmaterialer med utstyret for firepunktsmålinger på KI, men det var ikke mulig å bestemme noen verdier for resistivitet. Basert på at instrumentet kan gi minimum 50 pA og måle maksimum 200 V, er teoretisk maksimal resistivitet det er mulig å måle med dette instrumentet på en 200 nm tynn film fra Ligning 24 lik  $0,36 \text{ G}\Omega\text{cm}$ .

På firepunkts-utstyret på MiNa-laboratoriet ble det utført målinger på et rent Si substrat, samt på filmer av TMA og 1,4-bdk, (Z)-eten-dk og dekanisyre på Si substrater. I tillegg ble det målt på filmer av  $\text{Al}_2\text{O}_3$  på Si og på ståls substrater. Resistiviteten til Si-substratet ble regnet ut ved å bruke Ligning 23. Gjennomsnittsresistiviteten av 6 målinger ble funnet å være  $16,71 \text{ }\Omega\text{cm}$ . For de andre filmene var det ikke mulig å bestemme noen verdier. Målingene burde vært gjort på glass-substratene, da disse er isolatorer. Da instrumentet kan gi minimum 10 nA og måle maksimum 150 mV, er teoretisk maksimal resistivitet det er mulig å måle med dette instrumentet på en 200 nm tynn film fra Ligning 24 lik  $1,3 \text{ k}\Omega\text{cm}$ .

Resistansmålinger med alternerende polaritetsmetoden på en 292 nm tykk prøve av Al-1,3-bdk med pådampede palladiumelektroder ga en resistans på gjennomsnittlig  $59 \text{ G}\Omega$ , når utslaget ble variert mellom 0,005V til 1V. Spenningsveip ga ingen resultater, da utstyret viste seg å låse seg til ett måleområde slik at sveip over større områder i spenning ikke var mulig. Ved 15V påsatt spenning virket det som om det ble gjennomslag, og alternerende polaritetsmålinger på elektroden etter dette ga en resistans på  $0,16 \text{ M}\Omega$ .

Ved måling med impedansspektroskopi var det et stort problem med kortslutning i filmen. Ved å lage kontaktene gjentatte ganger var det mulig å få målinger av noen av filmene. Disse resultatene er presentert i Tabell 6. Resultatene viser at hybridmaterialene er noe dårligere isolatorer enn aluminiumoksid, og at de binder vann, noe som øker konduktiviteten. Vannet som er bundet i filmen eller på filmoverflaten forlater filmen reversibelt ved temperaturer høyere enn 35-45 grader, eller under vakuum. Dette fører til en lavere ledningsevne.

**Tabell 6: Tabellen viser resultater for impedansmålinger på utvalgte materialer. G er konduktivitet,  $\epsilon_r$  er den relative dielektrisitetens konstanten og RT er romtemperatur.**

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> på stål	Al-1,3-bdk	Al-1,3,5-bdk
G, RT, luft ( $10^{-10}$ S/cm)	2,35	10-100	7,3-8,7
$\epsilon_r$ , RT, luft		5,17	5,68-6,14
G, RT, vakuum ( $10^{-10}$ S/cm)	2,35		4,5
$\epsilon_r$ , RT, vakuum			4,89
G, 118°C, luft ( $10^{-10}$ S/cm)			5,7
$\epsilon_r$ , 118°C, luft			5,23

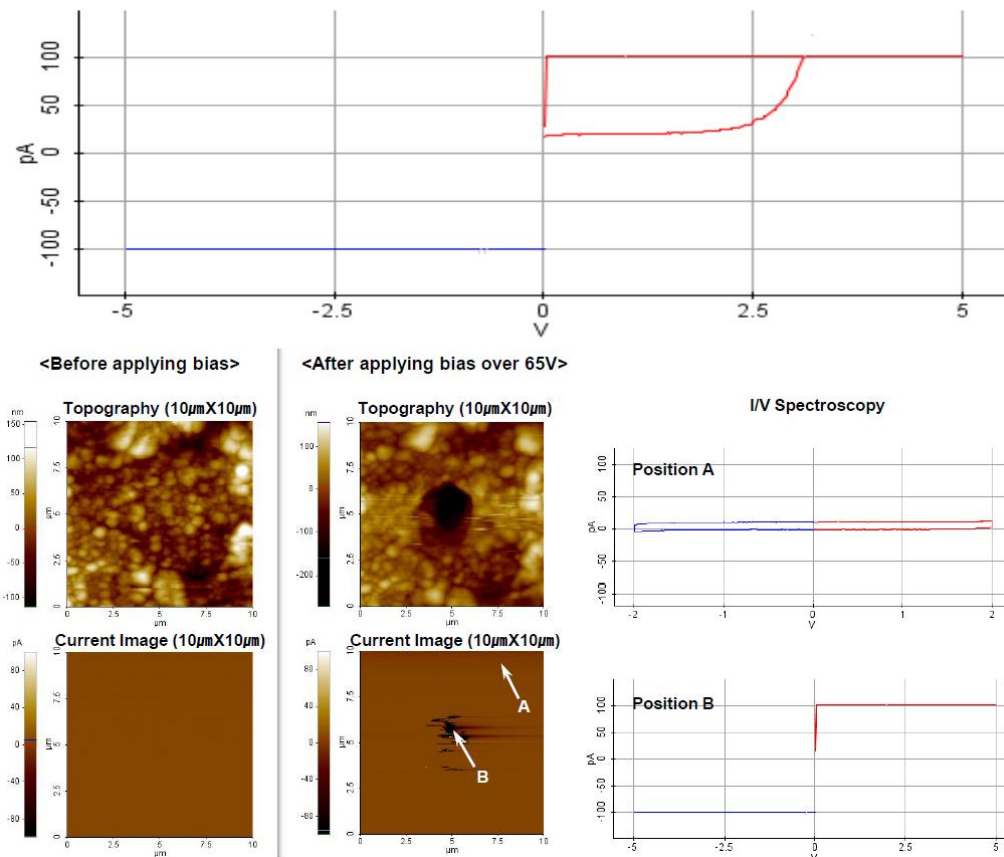
Med van der Pauw oppsett var det ikke mulig å bestemme noen sikre verdier av den spesifikke sjiktstanden til Al-but-dien-1,4-dk. Ifølge spesifikasjonene til utstyret og Keithley Instruments [79] burde oppsettet klare å måle motstander opp til 1 T $\Omega$ .

Strøm-spenningsmålinger med AFM var ikke mulig å utføre med utstyret ved KI, men prøver analysert av Park Systems Corp. i Sør-Korea ga verdiene presentert i Tabell 7 for feltstyrken ved dielektrisk sammenbrudd.

**Tabell 7: Feltstyrke ved dielektrisk sammenbrudd for noen hybridmaterialer på sølvsubstrater samt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> på ståls substrat.**

Prøvemateriale	Feltstyrke ved dielektrisk sammenbrudd (GVolt/meter)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15 – 0,18
Al-1,3-bdk	0,41 – 0,42
Al-1,4-bdk	0,26 – 0,28
Al-1,3,5-btk	0,23

Figur 26 viser strøm-spenningspektroskopiske data med dielektrisk sammenbrudd og permanent permanent endring av filmens egenskaper som følge av sammenbruddet fra en slik måling. Bildene i figuren viser topografi og strømkarakteristikk for prøven før og etter dielektrisk sammenbrudd. En sammenligning av de elektriske egenskapene til den umodifiserte filmen og filmen der den har vært utsatt for dielektrisk sammenbrudd er også gjort i denne figuren.



**Figur 26: Ström-spennings spektroskopi utført på film av Al-1,3,5-btk. Øverst: dielektrisk sammenbrudd. Nederst til venstre: topografi og strømbilder av filmoverflaten før og etter dielektrisk sammenbrudd. Nederst til høyre: ström-spennings spektroskopi som viser forskjellen mellom uendret område og området der sammenbruddet har skjedd. Alle spenningsverdier er forsterket med en faktor 20 som ikke vises på disse aksene.**

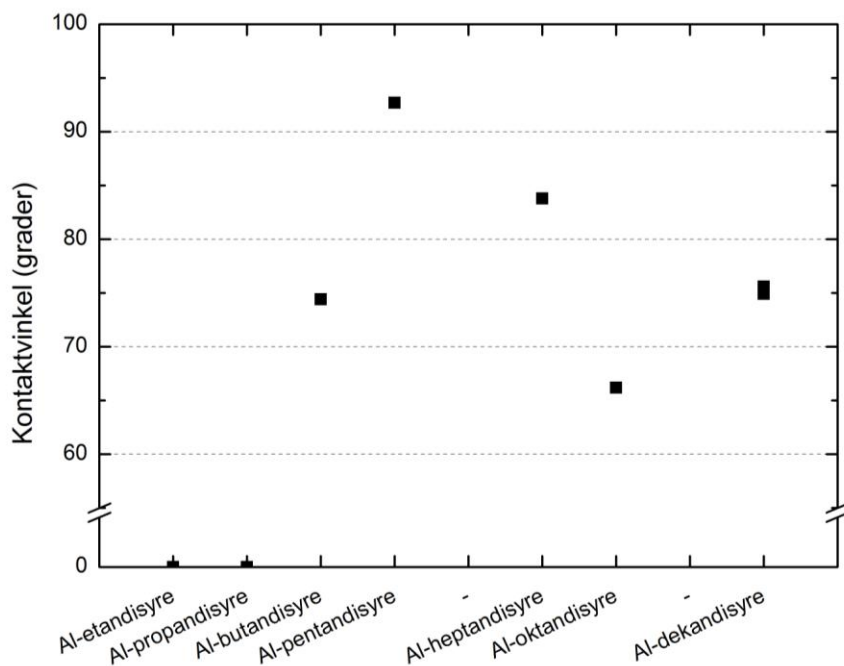
## 4.5 Kontaktvinkelmålinger og stabilitet i vann

Materialene Si(111) og tynn film av  $\text{Al}_2\text{O}_3$  på Si plate ble brukt som referanse på fuktingsegenskaper til materialer i kontaktvinkelmålinger. Silisiumskivene kuttet i (111) planet viste en kontaktvinkel på 155,2 grader, mens en film av alumina deponert på et slikt substrat viste en vinkel på 96,6 grader.

Under måling av kontaktvinkel på prøvene K171 Al-etandisyre og K178 Al-propandisyre ble ikke dråpen stabil, den fortsatte stadig å sige utover. Det er derfor ikke inkludert noen kontaktvinkelmålinger av disse prøvene. Da vannet ble fjernet var det et område likt dråpens

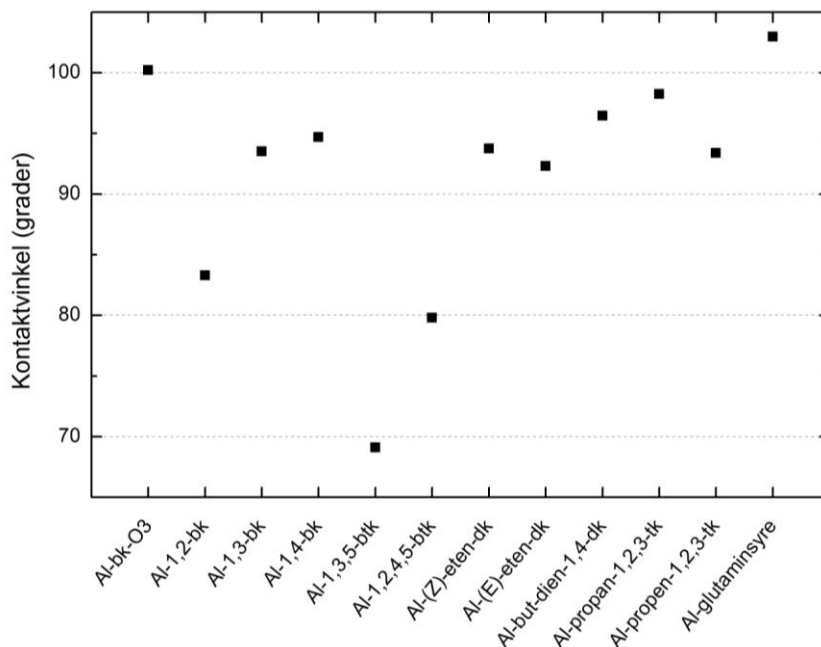
tidligere utspreidning som hadde fått samme farge som ubelagte silisiumsubstrater. Det er derfor naturlig å anta at vannet har løst opp filmen.

Det ser ut til at kontaktvinkelen veksler svingende med antall karbonatomer i kjeden på syren som er brukt. Dette kan henge sammen med den friheten lineære mettede syrer har til å bøyes. Dersom en kjede kan bøye seg og binde hver ende til forskjellige aktive seter på substratet vil den delen av kjeden som står opp være spesielt hydrofob. Det er lite informasjon fra vekstratene som underbygger at en slik reaksjon forekommer, da den ville "forgifte" veksten ved å fjerne aktive seter på overflaten og føre til lavere eller avtagende vekstrate. Dersom overflaten består av ureagerte syregrupper vil den være hydrofil. Figur 27 viser kontaktvinkelen for hybridmaterialene av TMA og lineære mettede disyrer som funksjon av syrens lengde. Det er bare pentandisyre som har en kontaktvinkel høyere enn 90 grader. Det ser ikke ut til å være noen sammenheng mellom kontaktvinkelen til hybridmaterialene og løseligheten til syrene fra Tabell 8 i appendiks.



**Figur 27: Kontaktvinkler mellom Al-lineære organiske syrer og vann. Filmene Al-etandisyre og Al-propandisyre løste seg i kontakt med vann og er derfor satt til 0. Usikkerheten i vinklene er mindre enn 0,3°.**

Kontaktvinkelen til filmene av TMA og aromatiske karboksylsyrene, de umettede syrene og de forgrenede syrene er vist i Figur 28. Al-1,2-bdk, Al-1,3,5-btk og Al-1,2,4,5-btk viser alle en mye lavere kontaktvinkel enn de andre materialene, og er de eneste filmene med kontaktvinkel lavere enn 90 grader. Al-bk-O<sub>3</sub> og Al-glutaminsyre viser de høyeste kontaktvinklene av alle materialene, med vinkler høyere enn 100 grader. Det ser ikke ut til å være noen sammenheng mellom løseligheten av syrene brukt som forløpere og kontaktvinkelen til hybridmaterialer. Det er vanskelig å se noen sammenheng mellom struktur og kontaktvinkel for materialene vist i Figur 28. For eksempel har både Al-1,3,5-btk og Al-propen-1,2,3-tk tre syregrupper og en forholdsvis stiv struktur på grunn av den aromatiske ringen og dobbeltbindingen. De viser likevel totalt forskjellige kontaktvinkler, henholdsvis 69 og 94.



**Figur 28: Kontaktvinkler mellom hybridmaterialer av aluminium og benzen-, umettede- og forgrenede karboksylsyrer og vann. Usikkerhet i vinklene er mindre enn 0,1°.**

Etter måling av kontaktvinkel på prøvene K154 Al-1,2-bdk og K\_ON\_467 Al-1,4-bdk ble det etter at vannet var tørket opp og rester fordampnet observert en forandring i filmen der dråpen hadde ligget. For K154 var det en fargeforandring fra gul-lig til blålig og noen ringlignende kanter der det ser ut som en væske har tørket inn på overflaten og etterlatt en ytterkant. På K\_ON\_467 er det et svakt fargeskift fra blålig mot lilla, samt et tydelig område der noe har tørket inn og etterlatt en ytterkant.

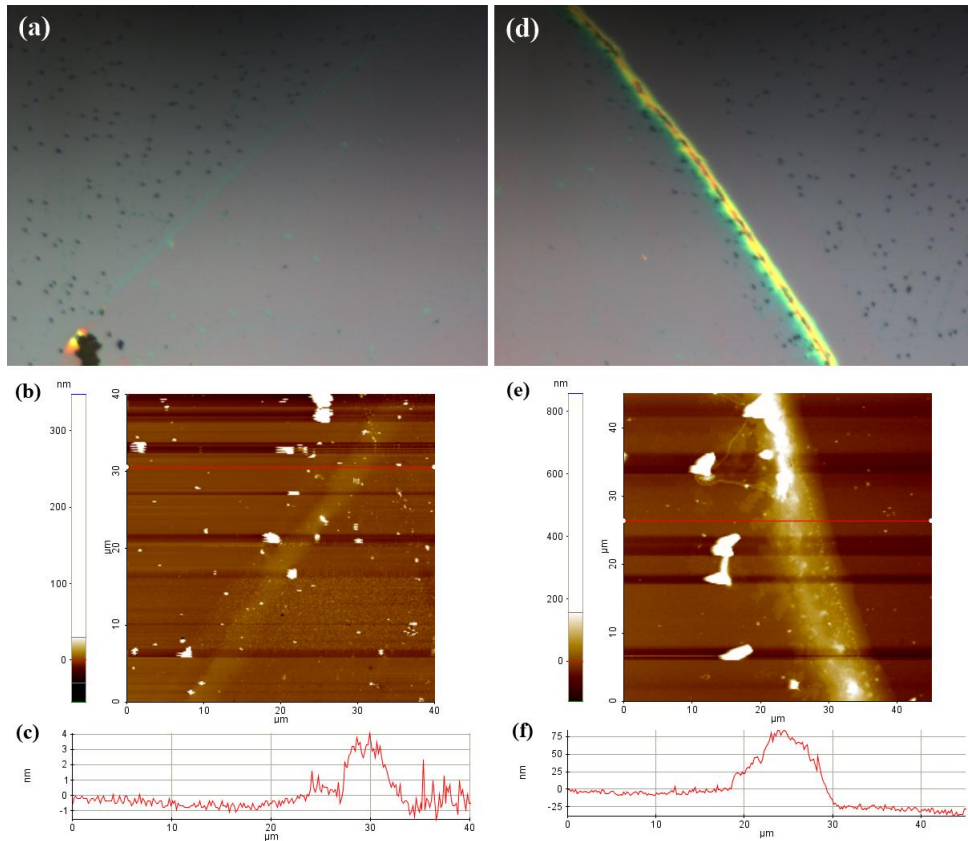


På prøven med Al-1,4-bdk er det visuelt to områder som er endret av vannet. Et der vannet har blitt suget opp med et tørkepapir, og ett område der vannrester har tørket inn. I begge disse områdene er det tydelig mindre partikler på overflaten enn på den uberørte filmen. Partiklene er antagelig urenheter eller støv som er kommet fra reaktoren etter deponering eller under lagringen av prøven. En del partikler har samlet seg i kanten av områdene som har tørket inn. Lysmikroskopibildet i Figur 29(a) viser kanten av dråpen der vannet har blitt suget opp med tørkepapir, mens bildet i Figur 29(d) viser kanten der dråpen har tørket inn.

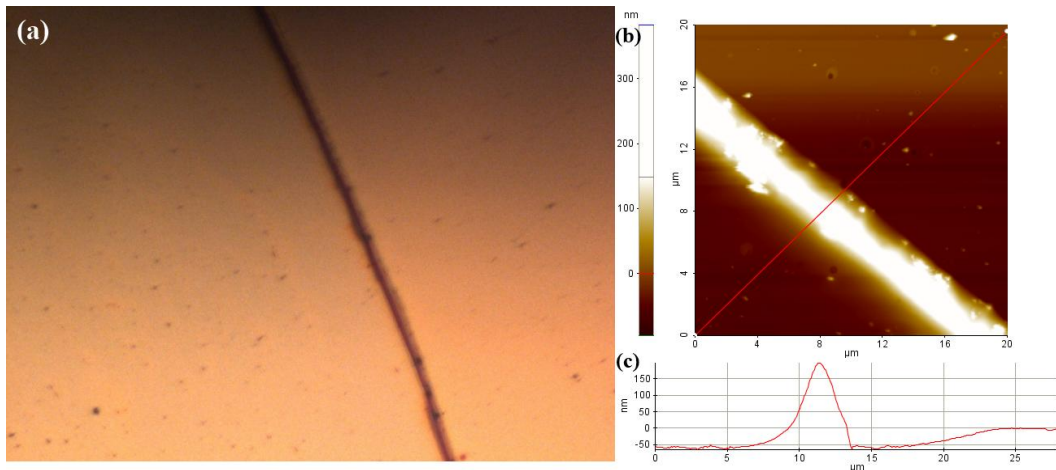
Fra AFM bilder av dråpekanten der den har fordampet er det lett å se at det er en voll, og at området innenfor denne vollen er høyere enn området utenfor. Dette tyder på at vannet har inneholdt noe materiale som avsettes når det fordamper. Dette er vist i Figur 29(f). AFM-bildet av kanten der vannet har blitt suget opp viser derimot kun en meget liten voll og ingen åpenbar høydeforskjell mellom der vannet har ligget og den uberørte filmen, se Figur 29(c). Det er derfor rimelig å anta at det er urenheter på overflaten som har blitt løst opp i vannet og avsatt der det har fått lov til å tørke inn, og ikke filmen som har løst seg opp.

Fra 10  $\mu\text{m}$  store bilder beregnes RMS-ruheten til å være 10,44 nm der det ikke har vært noen dråpe, mens den innenfor dråpens omkrets beregnes til 6,62 nm. Det betyr at prøven er mindre ru der det har vært vann, noe som er ganske forklarlig når en ser på bildene fra det optiske mikroskopet i Figur 29. Det er gjort kontaktvinkelmålinger på to andre prøver av Al-1,4-bdk, uten at de viste tegn til å løses opp eller modifiseres. Den filmen som ble påvirket av vannet var den som ble lagt ved lavest temperatur. Fra [47] har disse filmene høyere vekstrate ved lave temperaturer og noe lavere tetthet ved høyere deponeringstemperatur, ellers er de forholdsvis like. Det er mulig at det er denne forskjellen i tetthet eller tilstedeværelsen av reaktive overflategrupper som gjør filmen mottakelig for påvirkning av vann.

Figur 30 viser en lignende analyse som den gjort av Al-1,4-bdk. Forskjellen er at vannet helt tydelig har fjernet materiale fra filmen, som vist i Figur 30(c). Fra 10  $\mu\text{m}$  store bilder beregnes RMS-ruheten til å være 6,38 nm der det ikke har vært noen dråpe, mens den innenfor dråpens omkrets beregnes til 5,32 nm. Prøven har en noe mindre ruhet der det har ligget vann, noe som tyder på en endring av overflaten og transport av materiale som kan glatte ut ujevnheter. Al-1,2-bdk ser derfor ut til å være delvis løselig i vann.



**Figur 29: Analyse av Al-1,4-bdk filmen fra K\_ON\_467; a) lysmikroskopibilde av der dråpekanten har gått i området der vannet har blitt suget opp, b) AFM-bilde av samme kant, c) linjeprofil trukket langs den røde linjen i b), d) lysmikroskopibilde av der dråpekanten har gått i området der vannet har fordampet, e) AFM-bilde av samme kant som i d), og f) linjeprofil trukket langs den røde linjen i e).**



**Figur 30: Analyse av prøve K154 med materialet Al-1,2-bdk etter kontaktvinkelmåling; a) Lysmikroskopibilde av skillet mellom der vannråpen har ligget på venstre side og der den ikke har ligget på høyre side, b) AFM bilde av samme skille, og c) linjeprofil langs den røde linjen vist i b).**

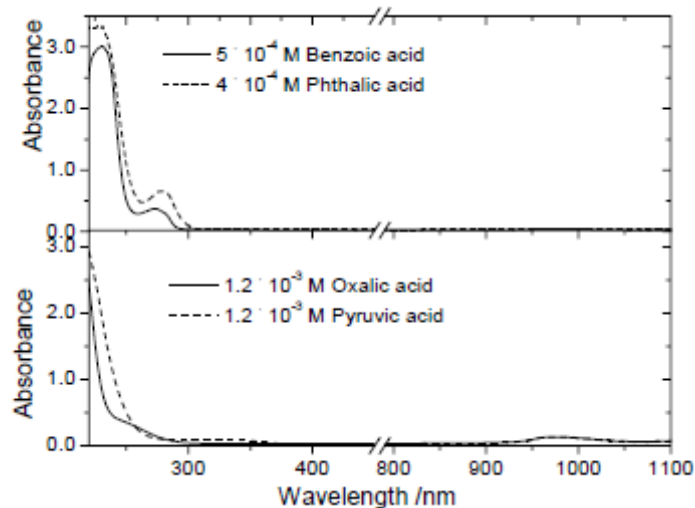
## 5 Diskusjon

I denne diskusjonen vil resultatene diskuteres og sammenlignes med resultater fra litteraturen. Mulige trender i egenskaper som spenner over flere forskjellige målemetoder diskuteres og noen mulige bruksområder for egenskapene drøftes.

ALD fremheves som en metode for å produsere homogene filmer, men et signifikant antall av filmene undersøkt i denne oppgaven viser tegn på at dette ikke alltid er tilfellet. Tilpassning av ellipsometridata viser at enkeltfilmer, men ikke nødvendigvis spesifikke materialer, kan ha egenskaper som ikke er konstante gjennom filmens tykkelse. Spektrofotometridata indikerer også at noen filmer inneholder noe som sprer stråling diffust, for eksempel urenheter eller partikler, selv om dette ikke er observert med andre metoder som XRD og Fourier-transformasjon-IR.

Det er en hovedtrend at materialer med strukturer som kan forventes å absorbere stråling slik som konjugerte dobbeltbindinger og benzenringer viser en viss absorpsjon, men det finnes unntak begge veier. Materialene Al-1,2,4,5-btk og Al-dekandisyre viser en meget gradvis absorpsjon over et større bølgelengdeområde. Dette kan være på grunn av urenheter, dekomponeringsprodukter eller strukturer som som sprer strålingen diffust. På den annen side viser Al-bk-O<sub>3</sub>, Al-1,2-bdk, Zr-1,4-bdk ikke de absorpsjonsstrukturene som kan forventes. Dette kan komme av at benzenringen i løpet av deponeringen er blitt åpnet opp eller på annen måte ødelagt, eller at ligandene og nærmiljøet i materialet gjør at absorpsjonen flyttes inn i UV-området. Når Ligning 5 ble brukt til å regne ut intensiteten fra  $k$  verdiene fra ellipsometrimålingene var verdiene innenfor 5% av verdien fra transmisjonsmålingene med UV-VIS-NIR-spektroskopi.

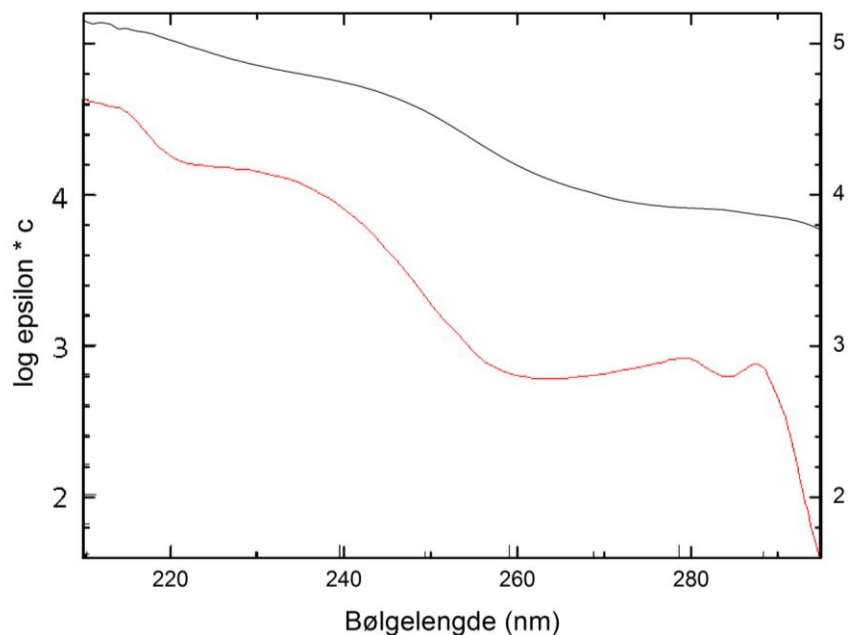
Sammenlignes transmisjonen til Al-bk-O<sub>3</sub> og Al-1,2-bdk fra Figur 19 med absorbanplottet for benzenkarboksylsyre og 1,2-benzendikarboksylsyre løst i vann fra [80] vist i Figur 31 kan det se ut som hybridmaterialene ikke har den lille absorpsjonstoppen som er vist ved ca 275 nm i Figur 31. I tillegg har hybridmaterialene en kraftig absorpsjon som setter inn ved lengre bølgelengde enn absorpsjonen til de organiske syrene løst i vann.



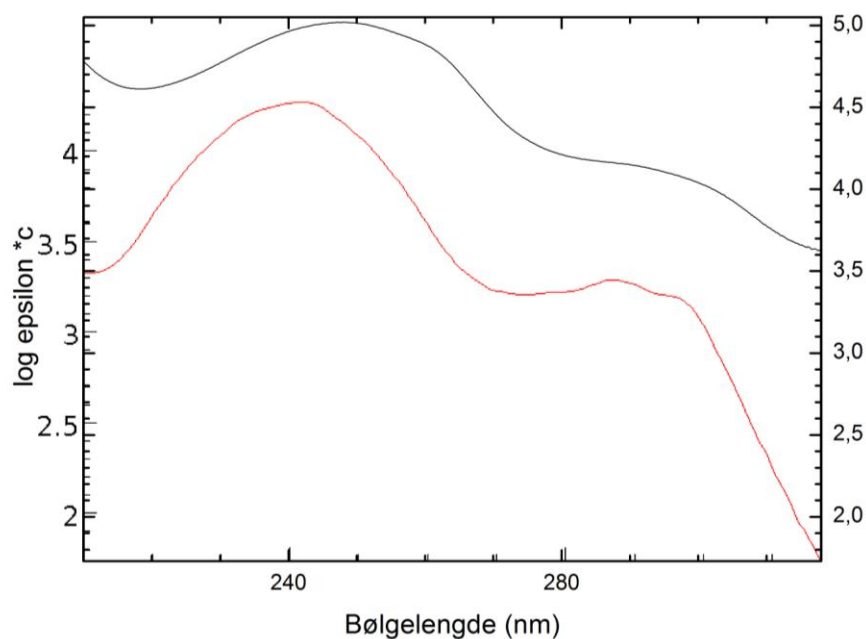
Figur 31: Absorbans av utvalgte organiske syrer løst i vann fra [80].

Figur 32 viser den logaritmiske molare absorptiviteten til 1,3-benzendikarboksylysyre løst i vann og den logaritmiske absorpsjonskoeffisienten til Al-1,3-bdk fra Figur 19 omregnet ved hjelp av Ligning 6 som funksjoner av bølgelengde. Figur 33 viser den logaritmiske molare absorptiviteten til 1,4-benzendikarboksylysyre løst i vann og den logaritmiske absorpsjonskoeffisienten til Al-1,4-bdk fra Figur 19 omregnet ved hjelp av Ligning 6 som funksjoner av bølgelengde. Da det er noe usikkert hva referansen egentlig har som enhet på y-aksen, hvordan det er regnet ut, og at utregningen gjøres noe forskjellig for væsker og faste stoffer, må sammenligningen av verdiene gjøres med varsomhet. Det er likevel tydelig at absorpsjonen som skjer rundt 280-295 nm i løsningene ikke er like kraftig i de faste stoffene. Denne absorpsjonen stemmer ganske godt med "skulderen" som sees i transmisjonsgrafen for disse hybridmaterialene. For 1,4-benzendikarboksylysyre ser det ut til at absorpsjonen for det faste stoffet er skiftet ca 6 nm mot lengre bølgelengder. Mangel på tydelige særpreg gjør det vanskelig å si noe om dette skiftet et likt for 1,3-benzendikarboksylysyre.

Ut fra disse observasjonene er det nærliggende å anta at særpregene i absorpsjonsspekteret til den organiske komponenten i hybridmaterialet også vil opptre til en viss grad i absorpsjonsspekteret til hybridmaterialet, selv om intensitetstapet ikke nødvendigvis vil være det samme. Det er også mulig at valg av metall-kation kan endre hvor mye absorpsjonen skiftes i bølgelengde. Fra Figur 19 av transmisjonsdata for Zr-1,4-bdk er det ganske tydelig at spekteret ikke ligner det for Al-1,4-bdk. Det er vanskelig å si hvilken retning og på hvilken måte Zr skifter absorpsjonen fordi Zr-1,4-bdk-spekteret mangler klare særpreg.



Figur 32: I rødt: logaritmen av molar absorptivitet som funksjon av bølgelengde i UV-området fra [81] for 1,3-benzendikarboksylyse løst i vann i rødt. I svart: en omregning av transmittansgrafen i Figur 19 til logaritmen av absorpsjonskoeffisienten som funksjon av bølgelengden i UV-området for Al-1,3-bdk. Det var ikke mulig å få aksene til å stemme helt overens.



Figur 33: I rødt: logaritmen av molar absorptivitet som funksjon av bølgelengde i UV-området fra [82] for 1,4-benzendikarboksylyse løst i vann. I svart: en omregning av transmittansgrafen i Figur 19 til logaritmen av absorpsjonskoeffisienten som funksjon av bølgelengden i UV-området for Al-1,4-bdk. Det var ikke mulig å få aksene til å stemme helt overens.

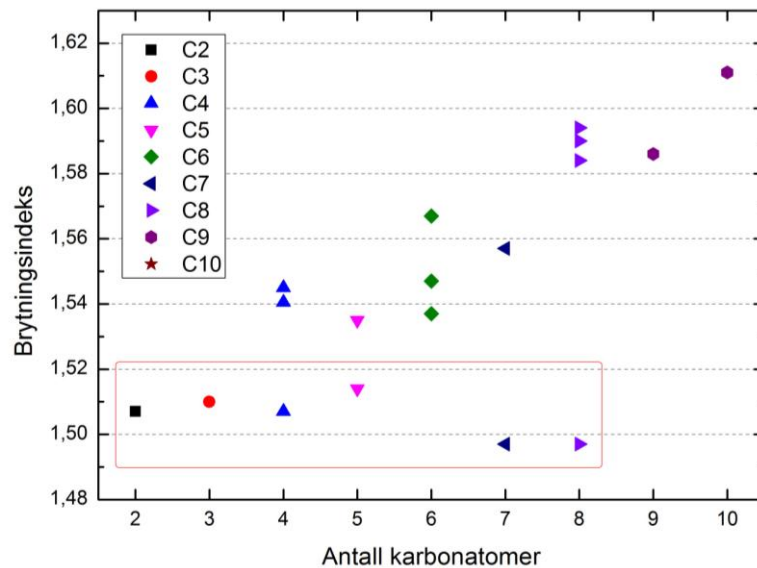
Den nærmeste strukturen til alucone-filmene av TMA og etylenglykol rapportert i litteraturen vil være Al-etandisyre-filmene. Al-etandisyre viser en gjennomsnittlig brytningsindeks på 1,507 mens de brytningsindeksene som rapporteres for alucone-filmer varierer fra 1,47 [52] til 1,512 [37]. Det er ingen av hybridmaterialene i denne oppgaven som har vist så lav brytningsindeks som 1,47. En lav brytningsindeks er gunstig dersom materialet skal brukes som antirefleksjonsbelegg. For Al-L-glutaminsyrefilmene er kanskje den beste sammenligningen blant tidligere syntetiserte strukturer TMA-etanolamin-maleinsyreanhydridfilmer på grunn av nitrogeninnholdet. Her er brytningsindeksene henholdsvis 1,535 og 1,512 [52]. Brytningsindeksen til filmene undersøkt i denne oppgaven er alle mye lavere enn brytningsindeksen til Ti-4,4'-oxydianilinfilmene med verdien 1,8 ± 0,1 rapportert i litteraturen [46].

Brytningsindeksen til hybridfilmene av TMA og benzenkarboksylsyre, benzen-1,2-dikarboksylsyre, butandisyre og pentandisyre er høyere enn brytningsindeksen til de rene syrene. Alle hybridfilmene har lavere brytningsindeks enn aluminiumoksid laget med ALD. Brytningsindeksen ser dermed ut til å være en mellomting mellom den organiske komponenten og oksidet av den uorganiske komponenten.

Siden feltet hybridmaterialer er relativt ungt er det generelt rapportert få verdier i litteraturen, det kan derfor være interessant å sammenligne de observerte data med hva som er rapportert for de rene organiske syrene i løsning. Brytningsindeksen for vandige løsninger av etandisyre, propandisyre, butandisyre, pentandisyre, benzenkarboksylsyre og 1,2-benzendikarboksylsyre er i intervallet 1,33 til 1,4 for alle de undersøkte syrekonsentrasjonene [80]. Dermed viser alle hybridfilmene undersøkt i denne oppgaven en høyere brytningsindeks enn den tilsvarende vandige løsningen av den rene syren.

Figur 34 viser den gjennomsnittlige brytningsindeksen til hvert av materialene fra Figur 23, Figur 24 og Figur 25 som funksjon av antall karbonatomer i den organiske gruppen. Brytningsindeksen til hybridmaterialene av de lineære syrene er rammet inn med en rød boks. Disse viser liten forskjell som funksjon av antall karbontatomer, selv om den før omtalte periodiske svingningen opp og ned kan skjelnes. Resten av materialene viser en mulig tendens til stigende brytningsindeks ved flere karbonatomer i den organiske delen. Det er strukturer som konjugerte dobbeltbindinger og benzenringer som står for det meste av absorpsjonen i de

undersøkte hybridmaterialene. Siden hybridmaterialene av de lineære syrene ikke har slike strukturer har disse lavere brytningsindeks enn resten.



**Figur 34: Brytningsindeks som funksjon av antall karbonatomer i den organiske komponenten. Hybridmaterialer fra lineære syrer markert med rød boks, de andre er fra hybridmaterialer av aromatiske, umettede eller forgrenede syrer.**

Det er oppnådd resultater med impedansspektroskopi og alternerende polaritetsmålinger for å måle resistivitet. I tillegg har AFM med utstyr for strøm-spenningsmålinger gitt verdier for dielektrisk styrke. Mye avhenger av følsomheten til utstyret som er brukt og måtene å lage kontakter på. Pådamping av elektroder ser ut til å være den beste metoden for å lage elektroder. Alternativet er antagelig måleutstyr som bruker kvikksølv eller annen væske som kontaktelektrode [83]. De elektriske målingene som er utført tyder på at hybridmaterialer av typene undersøkt i denne oppgaven kan klassifiseres som isolaterer med resistivitet i GΩ-området eller høyere. En interessant observasjon ved sammenligning av dataene fra impedansspektroskopien og målingene med AFM-utstyret, er at impedansspektroskopien viser at aluminiumoksidet har lavere konduktivitet enn hybridmaterialene, mens AFM-målingene viser en høyere sammenbruddsspenning for hybridmaterialene enn for aluminiumoksidet. Dette er to forskjellige prøver med aluminiumoksid, og stålsubstratene har antagelig forskjellig ruhet, så forklaringen på forskjellen kan ligge der. Det innbyrdes forholdet mellom de dielektriske egenskapene til hybridmaterialene burde være bevart, siden dette er prøver fra samme deponering, men også her forholdet reversert. AFM-målingene viser størst verdi på den dielektriske bruddstyrken for Al-1,3-bdk, mens impedansspektroskopien indikerer at dette er materialet med lavest relativ

dielektrisitetskonstant. Der er ikke nødvendigvis noen direkte sammenheng mellom den relative dielektrisitetskonstanten og den dielektriske styrken, da den relative dielektrisitetskonstanten er et mål på materialets evne til å utligne potensialforskjeller ved for eksempel polarisering av materialet, mens den dielektriske styrken bestemmes av hvor lett elektroner rives løs i materialet. Dessuten påvirker antageligvis det at målingene er gjort med forskjellige metoder og ved forskjellige frekvenser resultatene.

Impedansspektroskopi gjort på tabletter av benzenkarboksylsyre i [84] viser permittivitet på 8,73 ved 1kHz og 8,94 ved frekvenser over dette. Konduktiviteten varierer over frekvensområdet fra  $8,88 \cdot 10^{-7}$  S/cm ved 1 kHz til  $4,16 \cdot 10^{-4}$  S/cm ved 1MHz. Al-1,3-bdk viste en lavfrekvenskonduktivitet som var 100 til 1000 ganger lavere enn dette, og Al-1,3,5-btk en konduktivitet enda noe lavere enn dette igjen. Selv om dette ikke er de samme organiske molekylerne er det kanskje mulig å anta at hybridmaterialene med aluminium har lavere konduktivitet enn de tilsvarende organiske molekylerne. I fast form av benzenkarboksylsyre er det antagelig mer overlapp av pi-systemer fra benzenringene. Dette vil gi bedre overføringsmuligheter for elektroner gjennom materialet enn for nettverkssystemet som hybridmaterialene har, der elektronene må hoppe mellom pi-systemet og aluminiumionene.

Hybridmaterialene undersøkt i denne oppgaven har noen fordeler i forhold til uorganiske oksider som bestanddeler i elektriske komponenter, nemlig deres raske vekstrate, nesten garanterte amorfe struktur og deres lave overflateruhet. Resultatene fra denne oppgaven tyder på at de har resistivitet i lik størrelsesorden som aluminiumoksid deponert med ALD, men at de er noe mer sensitive for påvirkning fra vanndamp i luften.

Det ser ut til å være lite sammenheng mellom løseligheten til de organiske syrene og stabiliteten til hybridmaterialene med tanke på vann. Det kun hybridmaterialene fra de to korteste lineære syrene som løser seg lett i vann, og av dem er etandisyre lite løselig i vann, mens propandisyre er svært løselig i vann. Det viser at aluminium-oksygenbindingen er ganske stabil, og kan brukes til å stabilisere organiske forbindelser. Hybridmaterialene som inneholder 1,2-benzendikarboksylsyre og 1,4-benzendikarboksylsyre viser selektiv reaksjon med vann. Om dette er et resultat av deponeringstemperatur eller andre faktorer er uvisst. Kontaktvinkelverdiene for noen av hybridfilmene var like høye som for fluorinerte polymer-silisiumdioksid-hybridfilmer [33], og modifisering av overflateegenskaper er derfor et tenkelig bruksområde for slike filmer.



## 6 Konklusjon

Oppgaven har forsøkt å systematisk kartlegge optiske, elektriske og fuktingsegenskapene til den nye klassen hybridmaterialer laget med ALD. Gjennom dette arbeidet er det funnet at brytningsindeksen til hybridmaterialene av linære syrer ved 632,8 nm er mellom 1,490 og 1,515. For hybridmaterialene av aromatiske syrer ligger brytningsindeksen mellom 1,555 og 1,613, og for materialene med forgrenede og umettede syrer mellom 1,526 og 1,567. Men hybridmaterialene kan ikke automatisk forventes å være homogene gjennom filmtykkelsen selv om de er laget med ALD. Absorpsjonsegenskapene til den organiske komponenten kan forventes å finnes igjen i hybridmaterialet, men betydelige skift i bølgelengden for disse absorpsjonene kan forekomme, spesielt om metallet endres fra aluminium til zirkonium. Enkelte filmer viste også tegn på diffus optisk spredning, muligens fra partikler, dekomponeringsprodukter eller urenheter selv om andre metoder ikke har vist tegn til slike strukturer.

Arbeidet har også kunnet sammenligne filmtykkelser målt med XRR og ellipsometri, og viser at ellipsometri generelt gir høyere tykkelsesverdier for filmer av typen undersøkt i denne oppgaven. Forskjellen ligger statistisk mellom 14,7% og 16,6% tykkere. I 9,1% av tilfellene vil allikevel ellipsometri vise en tynnere film enn XRR.

Med tanke på elektriske egenskaper viser noen hybridfilmer av aluminium og aromatiske syrer seg å være isolatorer med resistivitet mellom 0,1 og 1,37 GΩcm. Dielektrisk styrke ligger mellom 230 og 420 MV/m. Hybridfilmenes konduktivitet synker i vakuum og ved oppvarming av filmen, mest sannsynlig på grunn av vann adsorbert på overflaten eller absorbert i filmen. Målinger av aluminiumoksid laget med ALD viser resistivitet på 4,26 GΩcm, dielektrisk styrke på 150 MV/m og så godt som ingen forskjell i egenskapene mellom vakuum og luft. Ved elektriske målinger på tynne hybridfilmer er metoden kontaktene lages med kritisk for å oppnå gode resultater. Pådamping av metallelektroder og å lage en kontakt med disse med en fjærbelastet ledning er skånsomt nok til å ikke ødelegge filmen. Mange av elektrodene vil likevel være kortsluttet. Direkte målinger av filmen kan også gjøres med AFM-utstyr med muligheter for strøm-spenningsmålinger.

De fleste hybridmaterialene viser seg under måling av kontaktvinkler å være stabile i vann, og være av hydrofob karakter. Imidlertid er hybridmaterialene Al-etandisyre og Al-propandisyre

vannløselige, mens Al-1,2-benzendikarboksylysyre er delvis vannløselig. Materialet Al-1,4-benzendikarboksylysyre lagt ved lav temperatur blir påvirket av vann ved at overflaten blir endret. Stabiliteten er tilsynelatende uavhengig av løseligheten til den organiske komponenten og det totale spennet i kontaktvinkler for hybridfilmene varierer mellom 66 og 103 grader.

## 7 Etterord/videre arbeid

Sammen med synteseartiklene til Klepper et al. danner denne oppgaven et solid grunnlag for videre syntese og måling av egenskaper til hybridmaterialer med ALD. Noen muligheter og utfordringer for videre arbeid beskrives i dette kapittelet.

Et veldig innlysende område for videre forskning vil være å systematisk prøve å innlemme funksjonelle egenskaper i hybridmaterialene. Ved å velge forløpere med funksjonelle egenskaper og lage materialer med disse er det mye større sannsynlighet for å få materialer med interessante og nyttige egenskaper. Organiske molekyler med absorpsjonssentra, metaller kjent for luminisens og ledende polymerer er stoffklasser som kanskje kan gi hybridmaterialer med direkte utnyttbare egenskaper.

Et forsøk på å danne krystallinske hybridfilmer med ALD hadde vært interessant, og kanskje åpnet for en større kontroll av egenskapene til materialene. Ved å undersøke hvilke MOF-materialer som har stor evne til selvorganisering og lav syntesetemperatur er det ikke utenkelig å kunne utføre syntese av disse materialene med en ALD-prosess. Dersom en slik syntese kan utføres vil det være en kilde til MOF-materialer uten løsningsmidler i strukturen.

Spektroskopisk ellipsometri over et større bølglengdeintervall vil kunne gi svar på hvordan absorpsjonssærpreg skiftes i energi som følge av metallet som benyttes. I tillegg vil det kunne gi svar på hvilke effekter som påvirker interferensen i det infrarøde området, og bane vei for en utprøving av disse materialene som anti-refleksjonsbelegg. I den forbindelse vil det også være interessant å lage flerlagsfilmer.

En mer utfyllende studie av resistivitet til hybridfilmer vil antagelig avsløre flere trender i de elektriske egenskapene til filmene. Forskjeller i resistivitet som funksjon av deponeringsparametre vil være viktige for å forstå og utnytte hybridmaterialene i elektriske komponenter. Undersøkelse om bedre preparering av substratene ved vask og håndtering i renrom før deponering gir færre elektroder med kortslutning kan også gi verdifull kunnskap.

## 8 Referanser

For referanser med flere enn 4 forfattere listes de fire første etterfulgt av et al. For internettsider gis en kort beskrivelse av innhold, samt dato for sitering og internettsideadresse.

1. Gómez-Romero, P. og Sanchez, C., *Functional hybrid materials*. 2004, Weinheim: Wiley-VCH. XVII, 417 s.
2. George, S.M., Dameron, A.A., Du, Y., Adamczyk, N.M., et al., *Molecular layer deposition of organic and hybrid organic-inorganic films*. ECS Trans., 2007. **11**(7): p. 81-90.
3. Nilsen, O., Klepper, K.B., Nielsen, H.O. og Fjellvaag, H., *Deposition of organic-inorganic hybrid materials by atomic layer deposition*. ECS Trans., 2008. **16**(4): p. 3-14.
4. Carey, F.A., *Organic chemistry*. 2006, Boston: McGraw-Hill. XXXIV, 1271, [116] s.
5. Mills, J.S. og White, R., *The organic chemistry of museum objects*. 1994, Oxford: Butterworth-Heinemann. XIII, 206 s.
6. Rayner-Canham, G. og Overton, T., *Descriptive inorganic chemistry*. 2006, New York: Freeman. XXI, 617, [38] s.
7. Shirakura, A., *Development of easy-to-recycle colored glass bottles*. Proc. Congr. - Eur. Brew. Conv., 1999. **27th**: p. 857-862.
8. Chen, D., *Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: A review*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001. **68**(3-4): p. 313-336.
9. Chondroudou, K. og Mitzi, D.B., *Electroluminescence from an Organic-Inorganic Perovskite Incorporating a Quaterthiophene Dye within Lead Halide Perovskite Layers*. Chemistry of Materials, 1999. **11**(11): p. 3028-3030.
10. Tang, C.W. og VanSlyke, S.A., *Organic electroluminescent diodes*. Applied Physics Letters, 1987. **51**(12): p. 913-915.
11. Judeinstein, P. og Sanchez, C., *Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary*. J. Mater. Chem., 1996. **6**(4): p. 511-25.
12. Gomez-Romero, P., *Hybrid Organic-Inorganic Materials - In Search of Synergic Activity*. Advanced Materials, 2001. **13**(3): p. 163-174.
13. KICKELBICK, G., *Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications*. 2007, Weinheim: Wiley-VCH. XVII, 498 s.
14. Kuppler, R.J., Timmons, D.J., Fang, Q.-R., Li, J.-R., et al., *Potential applications of metal-organic frameworks*. Coordination Chemistry Reviews, 2009. **253**(23-24): p. 3042-3066.
15. Rao, C.N.R., Cheetham, A.K. og Thirumurugan, A., *Hybrid inorganic-organic materials: a new family in condensed matter physics*. J. Phys.: Condens. Matter, 2008. **20**(8): p. 1-21.

16. Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M. og Yaghi, O.M., *Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework*. Nature, 1999. **402**(6759): p. 276-279.
17. Hench, L.L. og West, J.K., *The sol-gel process*. Chemical Reviews, 2002. **90**(1): p. 33-72.
18. Haas, K.H., Amberg-Schwab, S., Rose, K. og Schottner, G., *Functionalized coatings based on inorganic-organic polymers (ORMOCER®s) and their combination with vapor deposited inorganic thin films*. Surface and Coatings Technology, 1999. **111**(1): p. 72-79.
19. Cheng, Z.Y., Wang, H.F., Quan, Z.W., Lin, C.K., et al., *Layered organic-inorganic perovskite-type hybrid materials fabricated by spray pyrolysis route*. Journal of Crystal Growth, 2005. **285**(3): p. 352-357.
20. Chang, C.-C. og Chen, W.-C., *Synthesis and Optical Properties of Polyimide-Silica Hybrid Thin Films*. Chemistry of Materials, 2002. **14**(10): p. 4242-4248.
21. Darracq, B., Chaput, F., Lahlil, K., Boilot, J.-P., et al., *Novel photorefractive sol-gel materials*. Optical Materials, 1998. **9**(1-4): p. 265-270.
22. Kobayashi, A., Naito, H., Matsuura, Y., Matsukawa, K., et al., *Time-resolved photoluminescence study of organic polysilane-silica hybrid thin films*. J. Non-Cryst. Solids, 2002. **299-302**(Part 2): p. 1052-1056.
23. Makote, R. og Collinson, M.M., *Template Recognition in Inorganic–Organic Hybrid Films Prepared by the Sol–Gel Process*. Chemistry of Materials, 1998. **10**(9): p. 2440-2445.
24. Mammeri, F., Rozes, L., Sanchez, C. og Bourhis, E.L., *Mechanical Properties of SiO<sub>2</sub>-PMMA Based Hybrid Organic-Inorganic Thin Films*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2003. **26**(1): p. 413-417.
25. Umeda, N., Shimojima, A. og Kuroda, K., *Synthesis of multilayered silica-based hybrid films from difunctional organosilanes by co-hydrolysis and polycondensation with tetraalkoxysilane*. Journal of Organometallic Chemistry, 2003. **686**(1-2): p. 223-227.
26. Kagan, C.R., Mitzi, D.B. og Dimitrakopoulos, C.D., *Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors*. Science, 1999. **286**(5441): p. 945-947.
27. Li, Y.H., Zhang, H.J., Wang, S.B., Meng, Q.G., et al., *Synthesis and luminescence properties of organic-inorganic hybrid thin films doped with Eu(III)*. Thin Solid Films, 2001. **385**(1-2): p. 205-208.
28. Xiao, Z.-L., Chen, H.-Z., Shi, M.-M., Wu, G., et al., *Preparation and characterization of organic-inorganic hybrid perovskite (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>*. Materials Science and Engineering B, 2005. **117**(3): p. 313-316.
29. Bersani, D., Lottici, P.P., Casalboni, M. og Proposito, P., *Structural changes induced by the catalyst in hybrid sol-gel films: a micro-Raman investigation*. Materials Letters, 2001. **51**(3): p. 208-212.

30. Minelli, M., De Angelis, M.G., Doghieri, F., Marini, M., et al., *Oxygen permeability of novel organic-inorganic coatings: I. Effects of organic-inorganic ratio and molecular weight of the organic component*. European Polymer Journal, 2008. **44**(8): p. 2581-2588.
31. Mitzi, D.B., Dimitrakopoulos, C.D. og Kosbar, L.L., *Structurally Tailored Organic-Inorganic Perovskites: Optical Properties and Solution-Processed Channel Materials for Thin-Film Transistors*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(10): p. 3728-3740.
32. Era, M., Morimoto, S., Tsutsui, T. og Saito, S., *Organic-inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>*. Applied Physics Letters, 1994. **65**(6): p. 676-678.
33. Gu, G., Zhang, Z. og Dang, H., *Hydrophobic inorganic-organic thin films with a low coefficient of friction*. Materials Research Bulletin, 2004. **39**(7-8): p. 1037-1044.
34. Gu, G., Zhang, Z. og Dang, H., *Preparation and characterization of hydrophobic organic-inorganic composite thin films of PMMA/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> with low friction coefficient*. Applied Surface Science, 2004. **221**(1-4): p. 129-135.
35. Li, L., Mizuhata, M. og Deki, S., *Preparation and characterization of alkyl sulfate and alkylbenzene sulfonate surfactants/TiO<sub>2</sub> hybrid thin films by the liquid phase deposition (LPD) method*. Applied Surface Science, 2005. **239**(3-4): p. 292-301.
36. Yoshimura, T., Tatsuura, S. og Sotoyama, W., *Polymer films formed with monolayer growth steps by molecular layer deposition*. Applied Physics Letters, 1991. **59**(4): p. 482-484.
37. Dameron, A.A., Seghete, D., Burton, B.B., Davidson, S.D., et al., *Molecular Layer Deposition of Alucone Polymer Films Using Trimethylaluminum and Ethylene Glycol*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(10): p. 3315-3326.
38. Yoon, B., O'Patchen, J.L., Seghete, D., Cavanagh, A.S., et al., *Molecular Layer Deposition of Hybrid Organic-Inorganic Polymer Films using Diethylzinc and Ethylene Glycol*. Chemical Vapor Deposition, 2009. **15**(4-6): p. 112-121.
39. Peng, Q., Gong, B., VanGundy, R.M. og Parsons, G.N., *Zincone Zinc Oxide Organic Hybrid Polymer Thin Films Formed by Molecular Layer Deposition*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(5): p. 820-830.
40. Yoon, B., Seghete, D., Cavanagh, A.S. og George, S.M., *Molecular Layer Deposition of Hybrid Organic-Inorganic Alucone Polymer Films Using a Three-Step ABC Reaction Sequence*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(22): p. 5365-5374.
41. Gong, B., Peng, Q. og Parsons, G.N., *Conformal Organic-Inorganic Hybrid Network Polymer Thin Films by Molecular Layer Deposition using Trimethylaluminum and Glycidol*. The Journal of Physical Chemistry B, 2011. **115**(19): p. 5930-5938.
42. Lee Byoung, H., Ryu Min, K., Choi, S.-Y., Lee Kwang, H., et al., *Rapid vapor-phase fabrication of organic-inorganic hybrid superlattices with monolayer precision*. J Am Chem Soc, 2007. **129**(51): p. 16034-41.

43. Lee, B.H., Lee, K.H., Im, S. og Sung, M.M., *Vapor-phase molecular layer deposition of self-assembled multilayers for organic thin-film transistor*. J. Nanosci. Nanotechnol., 2009. **9**(12): p. 6962-6967.
44. Lee, B.H., Im, K.K., Lee, K.H., Im, S., et al., *Molecular layer deposition of ZrO<sub>2</sub>-based organic-inorganic nanohybrid thin films for organic thin film transistors*. Thin Solid Films, 2009. **517**(14): p. 4056-4060.
45. Cho, S., Han, G., Kim, K. og Sung, M.M., *High-Performance Two-Dimensional Polydiacetylene with a Hybrid Inorganic–Organic Structure*. Angewandte Chemie International Edition, 2011. **50**(12): p. 2742-2746.
46. Sood, A., Sundberg, P., Malm, J. og Karppinen, M., *Layer-by-layer deposition of Ti-4,4'-oxydianiline hybrid thin films*. Applied Surface Science, 2011. **257**(15): p. 6435-6439.
47. Klepper, K.B., Nilsen, O. og Fjellvag, H., *Deposition of thin films of organic-inorganic hybrid materials based on aromatic carboxylic acids by atomic layer deposition*. Dalton Transactions, 2010. **39**(48): p. 11628-11635.
48. Klepper, K.B., Nilsen, O., Hansen, P.-A. og Fjellvag, H., *Atomic layer deposition of organic-inorganic hybrid materials based on saturated linear carboxylic acids*. Dalton Transactions, 2011. **40**(17): p. 4636-4646.
49. Klepper, K.B., Nilsen, O., Levy, T. og Fjellvaag, H., *Atomic layer deposition of organic-inorganic hybrid materials based on unsaturated linear carboxylic acids*. [upublisert]
50. Klepper, K.B., Nilsen, O. og Fjellvaag, H., *A comparative study on growth of organic-inorganic hybrid materials by atomic layer deposition based on carboxylic acids with similar backbone structures*. [upublisert]
51. Personlig samtale med Klepper, K.B. om deponering av benzenkarboksylsyre-TMA-O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O systemet. (31.05.2011)
52. Miller, D.C., Foster, R.R., Jen, S.-H., Bertrand, J.A., et al., *Thermomechanical properties of aluminum alkoxide (alucone) films created using molecular layer deposition*. Acta Materialia, 2009. **57**(17): p. 5083-5092.
53. Miller, D.C., Foster, R.R., Zhang, Y., Jen, S.-H., et al., *The mechanical robustness of atomic-layer- and molecular-layer-deposited coatings on polymer substrates*. J. Appl. Phys., 2009. **105**: p. 1-12.
54. Cao, G., Garcia, M.E., Alcala, M., Burgess, L.F., et al., *Chiral molecular recognition in intercalated zirconium phosphate*. J Am Chem Soc, 1992. **114**(19): p. 7574-7575.
55. de Saja, J.A. og Rodríguez-Méndez, M.L., *Sensors based on double-decker rare earth phthalocyanines*. Advances in Colloid and Interface Science, 2005. **116**(1-3): p. 1-11.
56. Mitzi, D.B., Chondroudis, K. og Kagan, C.R., *Design, Structure, and Optical Properties of Organic–Inorganic Perovskites Containing an Oligothiophene Chromophore*. Inorganic Chemistry, 1999. **38**(26): p. 6246-6256.

57. Houbertz, R., Domann, G., Cronauer, C., Schmitt, A., et al., *Inorganic-organic hybrid materials for application in optical devices*. Thin Solid Films, 2003. **442**(1-2): p. 194-200.
58. Seghete, D., Davidson, B.D., Hall, R.A., Chang, Y.J., et al., *Sacrificial layers for air gaps in NEMS using alucone molecular layer deposition*. Sensors and Actuators A: Physical, 2009. **155**(1): p. 8-15.
59. Adamczyk, N.M., Dameron, A.A. og George, S.M., *Molecular Layer Deposition of Poly(p-phenylene terephthalamide) Films Using Terephthaloyl Chloride and p-Phenylenediamine*. Langmuir, 2008. **24**(5): p. 2081-2089.
60. Liang, X., King, D.M., Li, P., George, S.M., et al., *Nanocoating hybrid polymer films on large quantities of cohesive nanoparticles by molecular layer deposition*. AIChE Journal, 2009. **55**(4): p. 1030-1039.
61. Jin-Seong, P. og et al., *Thin film encapsulation for flexible AM-OLED: a review*. Semiconductor Science and Technology, 2011. **26**(3): p. 034001.
62. Nilsen, O., Lie, M., Fjellvaag, H.F. og Kjekshus, A., *Growth of oxides with complex stoichiometry by the ALD technique, exemplified by growth of La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>*. Top. Appl. Phys., 2007. **106**: p. 87-99.
63. Lie, M., Barnholt Klepper, K., Nilsen, O., Fjellvag, H., et al., *Growth of iron cobalt oxides by atomic layer deposition*. Dalton Transactions, 2008(2): p. 253-259.
64. Lie, M., Nilsen, O., Fjellvag, H. og Kjekshus, A., *Growth of La<sub>1</sub>-SrFeO<sub>3</sub> thin films by atomic layer deposition*. Dalton Transactions, 2009(3): p. 481-489.
65. Aaltonen, T., Alnes, M., Nilsen, O., Costelle, L., et al., *Lanthanum titanate and lithium lanthanum titanate thin films grown by atomic layer deposition*. J. Mater. Chem., 2010. **20**(14): p. 2877-2881.
66. Puurunen, R.L., *Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process*. J. Appl. Phys., 2005. **97**(12): p. 1-52.
67. George, S.M., *Atomic Layer Deposition: An Overview*. Chemical Reviews, 2009. **110**(1): p. 111-131.
68. Ritala, M., Leskelä, M., Dekker, J.-P., Mutsaers, C., et al., *Perfectly Conformal TiN and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films Deposited by Atomic Layer Deposition*. Chemical Vapor Deposition, 1999. **5**(1): p. 7-9.
69. Klepper, K.B., *Tynne filmer av Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> framstilt med ALCVD*. 2005, Universitetet i Oslo
70. Østreng, E., *Tynne filmer av multiferroisk BiFeO<sub>3</sub>*. 2009, Universitetet i Oslo
71. Daillant, J. og Gibaud, A., *X-ray and neutron reflectivity: principles and applications*. 2009, Berlin: Springer. XIV, 348 s.
72. Tompkins, H.G. og McGahan, W.A., *Spectroscopic ellipsometry and reflectometry: a user's guide*. 1999, New York: Wiley. XIV, 228 s.
73. Johs, B. og Hale, J.S., *Dielectric function representation by B-splines*. physica status solidi (a), 2008. **205**(4): p. 715-719.



74. Tilley, R.J.D., *Understanding solids: the science of materials*. 2004, Chichester: Wiley. XXII, 593 s.
75. Daire, A., *Dramatically improving repeatability of high resistance measurements*. Adv. Instrum. Control, 1996. **51**(Pt. 1): p. 491-497.
76. Barsoukov, E. og Macdonald, J.R., *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. 2005, Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience. xvii, 595 s.
77. ACTA Si-probes from AppNano. (sitert 30.05.2011); Tilgjengelig fra: <http://www.appnano.com/products/silicon/act/acta>.
78. Zisman W, A., *Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution*, i *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*, 1964, American Chemical Society. p. 1-51.
79. Green, R. *Hall Effect Measurements in Materials Characterization*. (sitert 12.05.2011); Tilgjengelig fra: <http://www.keithley.com/data?asset=55773>.
80. Myhre, C.E.L. og Nielsen, C.J., *Optical properties in the UV and visible spectral region of organic acids relevant to tropospheric aerosols*. Atmos. Chem. Phys., 2004. **4**: p. 1759-1769.
81. *UV-spekter for 1,3-bdk fra NIST*. (sitert 13.05.2011); Tilgjengelig fra: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=isophthalic+acid&Units=SI&cUV=on#UV-Vis-Spec>.
82. *UV-spekter for 1,4-bdk fra NIST*. (sitert 13.05.2011); Tilgjengelig fra: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C100210&Mask=400#UV-Vis-Spec>.
83. Groner, M.D., Elam, J.W., Fabreguette, F.H. og George, S.M., *Electrical characterization of thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates*. Thin Solid Films, 2002. **413**(1-2): p. 186-197.
84. Yurquina, A., Manzur, M.E., Brito, P., Manzo, R., et al., *Solubility and dielectric properties of benzoic acid in a binary solvent: Water-ethylene glycol*. Journal of Molecular Liquids, 2003. **108**(1-3): p. 119-133.
85. Weast, R.C. og Astle, M.J., *CRC handbook of data on organic compounds*. 1985, Boca Raton, Fla.: CRC Press. 2 b.
86. Saxena, P. og Hildemann, L.M., *Water-soluble organics in atmospheric particles: a critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds*. J. Atmos. Chem., 1996. **24**: p. 57-109.
87. *Sample dispersion & refractive index guide*, M.I. Ltd., Editor 1997, Malvern Instruments Ltd.
88. O'Neil, M.J., *The Merck index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals*. 2008.

## 9 Appendiks

Tabell 8: Løselighet, brytningsindeks og tetthet for mange av de organiske syrene og noen uorganiske forbindelser benyttet i oppgaven. Data merket <sup>a</sup> er fra CRC handbook [85], data merket <sup>b</sup> er fra Myhre og Nilsen [80], data som er merket <sup>c</sup> er fra Saxena [86] og data som er merket <sup>d</sup> er fra [87].

IUPAC-navn	Løselighet (pH 7,25 grader)	Brytnings- indeks	Tetthet (g/cm <sup>3</sup> )
Benzen-karboksylysyre	0,29 wt% <sup>b</sup>	1,504 <sup>a</sup>	1,0749 <sup>a</sup>
Benzen-1,2-dikarboksylysyre	0,6g/100g vann <sup>b</sup>	$n_D^{14}$ =1,5049[88]	1,593 <sup>a</sup>
Benzen-1,3-dikarboksylysyre			
Benzen-1,4-dikarboksylysyre			
Benzen-1,3,5-trikarboksylysyre	<10% H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>		
Benzen-1,2,4,5-tetrakarboksylysyre			
Etandisyre	12g/100g vann, 8 wt% <sup>b</sup>		1,9 <sup>a</sup>
Propandisyre	161g/100g vann, 73,5 wt% <sub>b</sub>		1,619 <sup>a</sup>
Butandisyre	8,8g/100g vann, 5,8 wt% <sup>b</sup>	1,450 <sup>a</sup>	1,572 <sup>a</sup>
Pentandisyre	116g/100g vann, 63,9 wt% <sub>b</sub>	1,4188 <sup>a</sup>	1,424 <sup>a</sup>
Heptandisyre	>10% H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>		1,329 <sup>a</sup>
Oktandisyre	<10% H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>		
Dekandisyre	<10% H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	1,422 <sup>a</sup>	1,2705 <sup>a</sup>
(Z)-butendisyre	80,4g/100g vann <sup>c</sup>		1,590 <sup>a</sup>
(E)-butendisyre	<10% H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>		1,635 <sup>a</sup>
(2E,4E)heksa-2,4-diendisyre			
(E)-Prop-1-en-1,2,3- trikarboksylysyre	>10% H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>		
Propan-1,2,3-trikarboksylysyre	>10% H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>		
glutaminsyre	4,5g/100g vann <sup>c</sup>		1,538 <sup>a</sup>
Glass		1,513 <sup>d</sup>	
Kronglass		1,48-1,61 <sup>d</sup>	
Flintglass		1,53-1,96 <sup>d</sup>	
Aluminiumoksid (korund)		1,765 <sup>d</sup>	
Aluminiumoksid (amorft fra ALD)		1,638 (632,8 nm)	
SiO <sub>2</sub> (kvarts)		1,544-1,553 <sup>d</sup>	

**Tabell 9: deponeringsparametre og data for prøver laget for denne oppgaven, Tp er forløpertemperatur, Ts er substrattemperatur. Alle prøvene deponert med TMA som 1. forløper**

Prøvenavn	Forløper	Puls TMA/ purge TMA /puls / purge x ant sykluser	XRR / Ellip- tykkelse	Vekstrate nm/sykluser	Tp/ Ts	kommentar	substrater
KBKTL_3001	1,3,5-btk	0,2/1/3/1 x50	57/	1,14	245/300	Brunlig,jevn,fargestøv på overflate	
KBKTL_3002	1,4-bdk	0,15/1/2,5/0,5 x 100	56,6/	0,57	225/300	Brunlig, jevn svakt diffus overflate	
KBKTL_3003	1,3-bdk	0,3/2/2/2 x160			215/300	Gul til blållilla flammegradient	
KBKTL_3004	1,3-bdk	0,3/4/2/2 x160			215/300	Blå til brunlig, svak flammegradient	
KBKTL_3005	1,3-bdk	0,8/3/2/2 x160	200/	1,25	215/300	Gulbrun jevn	
KBKTL_3006	1,2-bdk	0,3/1/2,5/1 x100			180/300	Ingen film på hovedsubstrat	
KBKTL_3007	1,2-bdk	0,3/1/5/1 x100			180/300	Ingen film på hovedsubstratet	
KBKTL_3008	1,2-bdk	0,8/1/2,5/1 x160	73	0,46	180/300	Lillablå jevn film	
KBKTL_3009	1,2-bdk	1,4/1/2,5/1 x100	47	0,47	180/300	svakt brunlig jevn,	
KBKTL_3010	1,3-bdk	0,8/3/2/2 x80	102	1,275	215/300	Blå, jevn	
KBKTL_3011	1,4-bdk	0,15/1/2,5/0,5 x442	/245	0,55	225/300	Lilla, jevn	Kap.rør, Ag, kvarts
KBKTL_3012	1,3,5-bdk	0,3/1/3/1 x220	/270-320	1,34	245/300	Grønn til lilla, noe flamme	Kap.rør, Ag, kvarts
KBKTL_3013	1,2,4,5-btk	0,3/0,5/2/0,5 x150	165/	1,1	190/300	Gulgrønlig film, ujevn over kammeret	
KBKTL_3014	1,3-bdk	0,8/3/2/2 x200	/292	1,46	215/300	Turkis til lilla	Kap.rør, Ag, kvarts
KBKTL_3015	1,2,4,5-btk	0,3/0,5/2/0,5 x80	59/	0,74	190/300	Brunlig, blanke bobleprikker på overflaten	
KBKTL_3016	propandisyre	0,2/0,5/2/0,5 x100			125/200	Blå film, hvit stripe i film på siden	
KBKTL_3017	propandisyre	0,4/0,5/2/0,5 x100	90/	0,9	125/200	Blå, jevn, hvit stripe i film på siden	
KBKTL_3018	oktandisyre	0,2/1/3/2 x 60	126,9/	2,115	140/150	Blå, jevn film	
KBKTL_3019	butandisyre	0,4/0,75/3/0,5 x100			150/200	Blå til lilla film	
KBKTL_3020	butandisyre	0,8/0,75/3/0,5 x100	/ 136	1,36	150/200	Lyseblå, jevn film	
KBKTL_3021	dekandisyre	0,25/1/3/2 x400			150/160	Mange regnbuegradienter med flatt område i midten	
KBKTL_3022	dekandisyre	0,25/1/3/2 x60			150/160	En slags blå flammegradient	
KBKTL_3023	dekandisyre	0,6/1/3/2 x60			150/160	Ser ut som ikke film	
KBKTL_3024	heptandisyre	0,4/0,5/2/1 x30	70/	2,33	140/150	Mørk brunlilla, jevn	
KBKTL_3025	pentandisyre	0,3/2/4/1,5 x100			115/200	Brun til lilla, stor flammegradient med regnbueeffekt	