

Mastergradsoppgave i  
Materialer, Energi og  
Nanoteknologi

**Erik Østreng**

***Tynne filmer av  
multiferroisk  $\text{BiFeO}_3$***

**Omfang: 60 studiepoeng**

**KJEMISK INSTITUTT**

Det matematisk-naturvitenskapelige  
fakultet

**UNIVERSITETET I OSLO**

**2. juni 2009**





---

## Forord

Denne masteroppgaven er utført ved Seksjon B ved Kjemisk Institutt ved Universitetet i Oslo i perioden fra august 2007 – juni 2009.

I forordet vil jeg først takke mine veiledere førsteamanuensis Ola Nilsen og professor Helmer Fjellvåg for å gi meg utfordringer, hjelp, støtte og muligheter i arbeidet med oppgaven. Jeg vil også takke Dr Renie K. B. Nielsen for hjelp med pulverdiffraksjon og for strukturløsning av  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ -strukturen. Professor Poul Norby og post doc Rune E Johnsen takkes for å bruke verdifull stråletid på måling av pulverprøver ved ESRF. Videre vil jeg også takke alle andre som har bidratt med kritiske spørsmål og kommentarer

Jeg ønsker også å takke alle medstudenter for et godt miljø som har bidratt til å holde motivasjonen oppe. Jeg vil også takke de andre som er tilknyttet tynnfilmlabben, Karina Klepper, Titta Aaltonen, Madeleine Diskus og Heidi Østbye Nielsen. Spesielt vil jeg takke Kristoffer Robin Haug, Knut Bjarne Gandrud og Jon Einar Bratvold for to morsomme år på samme kontor. Jeg må også rette en spesiell takk til Mari Alnes for gode ideer og forslag og enorm hjelp i innspurten.

Til slutt vil jeg også takke venner og familie for all støtte igjennom hele studiet.

Erik Østreng  
(Blindern, juni 2009)

---

---

## Sammendrag

I dette arbeidet er det for første gang deponert tynne filmer av  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  med ALD. Det er undersøkt tre forskjellige forløpere for vismutoksider:  $\text{BiPh}_3$  (Ph = fenyl),  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  ( $\text{O}^t\text{Bu}$  = *tert*-butoksy) og  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  (thd = 2,2,6,6-tetrametyl-2,5-heptadionato) og det er oppnådd selvbegrensende vekst med  $\text{Bi}(\text{thd})_3$ .

$\text{BiPh}_3$  er vist å være uegnet som forløper for deponering av tynne filmer av både binære og komplekse vismutoksider med ALD.  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  er syntetisert for bruk som forløper, men denne er vist å dekomponere allerede ved 65 °C, som er for lavt til å kunne benyttes i praksis. I arbeidet med denne forløperen ble strukturen til  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  bestemt med røntgendiffraksjon, dette er det første alkoksidet som kun inneholder vismut som er strukturbestemt.

$\text{Bi}(\text{thd})_3$  er syntetisert som forløper og vist å være den første thd-forløperen til ALD som er egnet til å deponere film med vann som oksygenforløper. Filmene er deponert på glass, silisium, 012- og 001-orientert  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . På alle substrater som er undersøkt har filmene sterk preferert orientering i 012-retningen og viser fibertekstur. Filmer som er deponert på  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -substrater viser også ordning i fiberretningen. *In-situ*-eksperimenter har vist en dekomponering på overflaten, men denne er sannsynliggjort at kommer fra reaksjon med forløperens eget krystallvann.

Dette arbeidet presenterer også forsøk på deponering av blandinger av vismut- og jernoksider. Det er påvist en etsningsreaksjon av jernoksidoverflater og den syntetiserte  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  forløperen. Det er sannsynliggjort at etsningen også har opphav i reaksjonen mellom  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  og krystallvannet til forløperen som danner frie Hthd-ligander i gassfase, og de frie ligandene er tenkt å etse jernoksidet.

---

---

## Forkortelser

---

Magnetoelektrisk	Et (anti)ferromagnetisk ferroelektrika
Metallorganisk	En forbindelse med et metall og en organisk gruppe der metallet og den organiske gruppen er bundet sammen av et oksygenatom
Multiferroisk	Et materiale som har to av egenskapene ferro- magnetisk, elektrisk eller elastisk
FM	Ferromagnetisk
AFM	Antiferromagnetisk
FE	Ferroelektrisk
ALD	Atomic Layer Deposition
ALCVD	Atomic Layer Chemical Vapor Deposition (Samme som ALD)
CVD	Chemical Vapor Deposition
<i>In-situ</i>	Lat. På stedet, betyr her eksperimenter gjort under deponering
FT-IR	Fouriertransformert infrarød spektroskopi
GIXRD	Grazing Incident X-ray Diffraction
QCM	Quartz crystal microbalance
QMS	Quadropole Mass Spectrometer
SEM	Scanning electron microscope
TGA	Termogravimetrisk analyse
XRD	Røntgendiffraksjon
XRF	Røntgenfluorescens
XRR	Røntgenreflektometri
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
BM01	Bending Magnet 01
acac	2,4-pentadionato
$\beta$ -diketonat	Forbindelser som inneholder en funksjonell gruppe med to keto-grupper adskilt av et karbon
Hthd	2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptadionat
thd	2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptadionato
Ph	Fenyl
O <sup>t</sup> Bu	Tert-butoksid

---

---



---

## Innhold

1	Bakgrunn .....	1
1.1	Formål, motivasjon og løsningskisse .....	1
1.1.1	Faglig motivasjon .....	2
1.2	Tidligere arbeider .....	5
1.2.1	Tidligere arbeider med Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -systemet .....	5
1.2.2	Vismutholdige tynne filmer med ALD .....	7
1.2.3	Jernholdige tynne filmer med ALD .....	9
1.3	Magnetiske og elektriske fenomener i multiferroiske materialer .....	11
1.3.1	Ferro- og antiferromagnetisme .....	11
1.3.2	Ferroelektrisitet .....	16
1.3.3	Multiferroiske materialer .....	19
1.3.4	Multiferroiske heterostrukturer .....	21
2	Syntese av metallorganiske forløpere for ALD .....	23
2.1	Synteser under inerte betingelser .....	23
2.1.1	Teknikker for syntese i inert atmosfære .....	25
2.1.2	Tørring av løsemidler .....	28
2.1.3	Overføring av løsemidler til hanskeboks .....	28
2.1.4	Rensing av produkter .....	28
2.2	Reaksjoner for fremstilling av metallorganiske forbindelser .....	31
2.2.1	Syntese av metallalkoksider .....	31
2.2.2	Syntese av $\beta$ -diketonato-komplekser .....	32
3	Syntese av tynne filmer .....	33
3.1	Tynne filmer med ALD .....	33
3.1.1	Fordeler og begrensninger med ALD .....	35
3.2	Forløpere til ALD .....	37

---

3.2.1	Valg av vismutforløpere .....	38
3.2.2	Organometalliske forløpere .....	40
3.2.3	Metallorganiske forløpere .....	41
3.2.4	Uorganiske forløpere .....	43
3.2.5	Aminer .....	43
3.2.6	Oppsummering og valg av forløpere .....	44
4	Karakterisering .....	45
4.1	Røntgendiffraksjon .....	45
4.1.1	Diffraksjon fra tynne filmer .....	47
4.1.2	Det resiproke rommet .....	47
4.1.3	Diffraksjonsteknikker .....	50
4.1.4	XRR – Profilometri .....	55
4.2	Spektroskopi og mikroskopi .....	57
4.2.1	XRF – Røntgenfluorencensspektroskopi .....	57
4.2.2	Fouriertransformert IR-spektroskopi .....	58
4.2.3	Scanning electron microscopy .....	59
4.3	Karakterisering av vekstparametre og termisk analyse .....	61
4.3.1	Termogravimetrisk analyse .....	61
4.3.2	Dekomponering i ampulle .....	61
4.3.3	In-situ QCM-analyse .....	62
5	Eksperimentelt arbeid .....	65
5.1	Syntese av forløpere .....	65
5.1.1	Syntese av Fe(thd) <sub>3</sub> .....	65
5.1.2	Syntese av Bi(O <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> .....	65
5.1.3	Syntese av Bi(thd) <sub>3</sub> .....	66
5.2	Syntese av tynne filmer med ALD .....	69

---

5.2.1	ALD-Reaktoren .....	69
5.2.2	Ozongeneratoren .....	70
5.2.3	Bæregass.....	70
5.2.4	Forløpere .....	71
5.3	Instrumenter brukt til karakterisering .....	73
5.3.1	Røntgenbaserte metoder .....	73
5.3.2	Programvare brukt til databehandling .....	74
5.3.3	FT-IR.....	74
5.3.4	SEM.....	74
5.3.5	QCM-analyse .....	75
6	Resultater.....	77
6.1	Resultater fra arbeid med forløpere .....	77
6.1.1	Arbeider med Fe(thd) <sub>3</sub> .....	77
6.1.2	Arbeider med BiPh <sub>3</sub> .....	78
6.1.3	Syntese og karakterisering av Bi(O <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> .....	79
6.1.4	Syntese av Bi(thd) <sub>3</sub> .....	84
6.1.5	Karakterisering av krystallstruktur til Bi(thd) <sub>3</sub> .....	87
6.1.6	Syntese og karakterisering av Bi(acac) <sub>3</sub> .....	91
6.2	Syntese og karakterisering av tynne filmer .....	93
6.2.1	Syntese av tynne filmer fra Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	93
6.2.2	Syntese av tynne filmer fra BiPh <sub>3</sub> .....	95
6.2.3	Syntese av tynne filmer fra Bi(O <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> .....	100
6.2.4	Syntese av tynne filmer fra Bi(thd) <sub>3</sub> og H <sub>2</sub> O .....	103
6.2.5	Karakterisering av tynne filmer av Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fra Bi(thd) <sub>3</sub> og H <sub>2</sub> O .....	108
6.2.6	Tynne filmer av Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	119
6.2.7	Påvisning av etsningsreaksjoner med <i>in-situ</i> QCM .....	123

---

7	Diskusjon.....	125
8	Konklusjon .....	133
9	Etterord.....	135
10	Referanser.....	137

---

**“Experimental measurements on  $\text{BiFeO}_3$  and their interpretation are arduous and require the utmost skill and sophistication”**

**S. M. Skinner, 1970**

**“Mention magnetism and an image arises of musty physics labs peopled by old codgers with iron filings under their fingernails”**

**J. L. Simonds, 1995**

---

# 1 Bakgrunn

Dette kapitlet danner bakgrunnen for oppgaven. Kapitlet presenterer problemstillingen, tidligere arbeider, teorien som ligger til grunn for å forstå de elektriske og magnetiske egenskapene til  $\text{BiFeO}_3$  som søkes syntetisert og fasesystemet Bi-Fe-O. Dette er ikke det første arbeidet som omhandler  $\text{BiFeO}_3$ , men  $\text{BiFeO}_3$  er ikke tidligere syntetisert som tynne filmer av  $\text{BiFeO}_3$  med ALD (*Atomic Layer Deposition*). I denne innledningen blir tidligere arbeider med fasesystemet  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  og synteser av den støkiometriske fasen  $\text{BiFeO}_3$  presentert. Det blir også presentert en oversikt over tidligere arbeider med tynne filmer av vismut- og jernoksider deponert med ALD.

## 1.1 Formål, motivasjon og løsningskisse

Hovedformålet med denne oppgaven er å syntetisere tynne filmer i Bi-Fe-O systemet med ALD-teknikken med primært fokus på den multiferroiske fasen  $\text{BiFeO}_3$ . Det er knyttet stor faglig interesse til dette materialet og den største utfordringen for syntese med ALD ser ut til å være å finne en egnet vismutforløper. Det har vist seg å være spesielt vanskelig å deponere tynne filmer som inneholder vismut med ALD, sammenliknet med deponering av filmer som inneholder andre grunnstoffer. Mange funksjonelle materialer inneholder vismut, og det er derfor ikke på grunn av manglende interesse for å lage vismutoksider at det finnes få egnede forløpere til deponering av vismutoksider. I litteraturen blir det flere steder pekt på at mangelen på gode forløpere for syntese av tynne filmer av vismutholdige materialer, både for ALD og MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*) [1-4].

Opgaven med syntese av  $\text{BiFeO}_3$  må løses i flere trinn. Det første trinnet blir å undersøke litteraturen etter egnede vismutforløpere. Når det er identifisert en eller flere aktuelle kandidater til vismutforløpere må disse kjøpes eller syntetiseres. Arbeidet med å deponere tynne filmer begynner med å utvikle en prosess for å deponere  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , en slik prosess er ikke tidligere kjent og ser ut til å være den største utfordringen i denne oppgaven. Prosessen for  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  blandes så med den kjente prosessen for å lage  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [5] for å kartlegge Bi-Fe-O systemet. De tynne filmene og forløperne karakteriseres underveis for å bestemme krystallstruktur og andre egenskaper.

### 1.1.1 Faglig motivasjon

Dette kapitelet tar for seg bruken av grunnstoffet vismut før det går inn på potensielle anvendelser for multiferroiske materialer og kommer med noen eksempler fra forskningen. Disse områdene er den teknologiske motivasjonen. Mer konkrete tidligere arbeider blir presentert 1.2. De elektriske og magnetiske fenomenene blir forklart i detalj senere i innledningen.

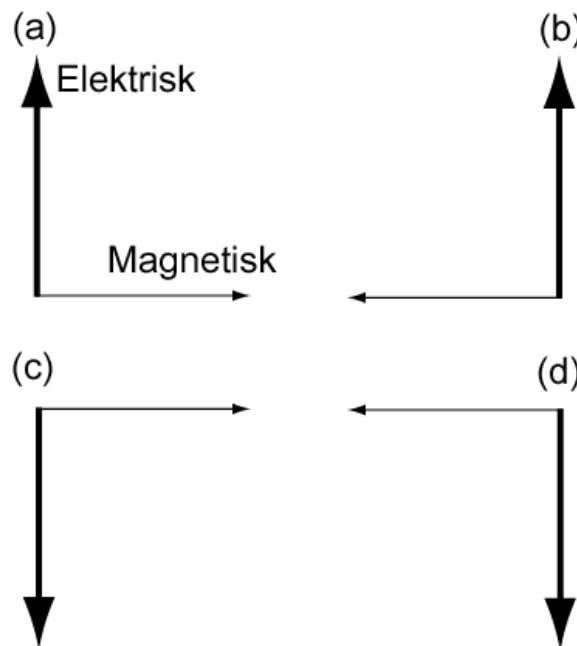
Den tidligste kjente bruken av vismut som materiale er som legeringselement i bronse. Et knivskaft som er funnet i inkaruiner i Machu Picchu i Peru [6] inneholder 18 % vismut, noe som er for mye til å være en tilfeldighet. I den vestlige verden ble vismut antageligvis først oppdaget på 1400 tallet i Tyskland, men først på 1700-tallet ble det fastslått at det var et eget grunnstoff. Metallet finnes i flere vismutmalmer som vismutglans og bismutitt, men metallet kan også finnes gedigent i naturen. Selv om det finnes som rene malmer er den vanligste utvinningsformen som biprodukt fra fremstilling av andre metaller som tinn, wolfram, molybden og uran. Vismut danner flere legeringer med lavt smeltepunkt som Woods- og Roses metall. Disse legeringene med lavt smeltepunkt brukes i smeltesikringer i brannvarslere og andre vismutlegeringer brukes i loddetinn for å erstatte bly som fases ut med EUs RoHS-direktiv (*Restriction of Hazardous Substances*) [7, 8].

I dag er det ikke kjent noen industriell anvendelse av multiferroiske materialer, men allerede i 1973 ble det foreslått mange bruksområder for multiferroiske materialer av Wood og Austin [9]. I artikkelen til Wood og Austin foreslås det elektrooptiske og magnetooptiske applikasjoner og bruk i teknologi for å generere spinnbølger og hybridbølger (spinn og elektromagnetiske). Lagringsteknologi blir også nevnt i [9] i form av magnetoelektrisk minne, men blir tillagt lite vekt og ble sett på som lite lovende i 1973. Ironisk nok er det kun den siste applikasjonen som er i nærheten av kommersialisering i dag.

I den senere litteraturen er lagringsteknologi sterkt vektlagt og blir trukket frem som den eneste konkrete applikasjonen av Hill (nå Spaldin) [10]. Spaldin trekker fram to måter multiferroiske materialer kan brukes i magnetisk datalagring. Enten kan to bits lagres på samme plass, som en magnetisk og en elektrisk tilstand. Dette krever at det ikke er noen kobling mellom den magnetiske og den elektriske polariseringen. Det er også mulig å lage



MRAM-brikker (*Magnetically Random Access memory*) sammen med FeRAM (*Ferroelectric Random Access Memory*) av et multiferroisk materiale. Å kombinere disse teknologiene kan potensielt gi flere bits logikk og derfor raskere regneoperasjoner enn standard boolsk logikk som kun opererer med to bits. Kombinasjoner av elektriske og magnetiske polariseringer kan gi inntil fire bits, men tilstandene er ofte koblet slik at det effektivt blir færre tilstander [11]. Dette er vist i Figur 1 der a-d viser de fire forskjellige kombinasjonene av magnetisk og elektrisk polarisering.



**Figur 1** Fire tilstander er mulig med kombinasjoner av elektriske og magnetiske polarisasjoner [11]

Dersom de elektriske og magnetiske polarisasjonstilstandene er koblet kan bits skrives elektrisk og leses magnetisk. Denne løsningen vil unngå sterke magnetfelter for å skrive informasjonen og problemene med å lese FeRAM [12]. Dette vil potensielt gi raskere skrivehastighet og mindre varmeutvikling.

Multiferroiske materialer kan være en måte å øke lagringstettheten i tradisjonelle magnetiske lagringsmedier ytterligere. Dersom størrelsen mediet som brukes til å lagre en magnetisk bit nærmer seg den superparamagnetiske grensen må en hardere ferromagnet som benyttes som lagringsmedium. En hardere ferromagnet krever et sterkere felt for å snu polariseringen ved skriving som igjen gir større varmeutvikling ved lesing og skriving [13, 14]. For å redusere

denne effekten har Zavaliche *et al.* vist at elektrisk poling av en heterostruktur bestående av  $\text{BiFeO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$  kan kontrollere retningen til magnetiseringen [14] slik at det kan brukes et elektrisk felt til skriveprosessen.

De multiferroiske egenskapene til  $\text{BiFeO}_3$  kan brukes i sensorer for å detektere både ac- og dc-magnetfelter uten bruk av induksjon. Den samme effekten kan også brukes som sensorer for elektrisk strøm [15].

## 1.2 Tidligere arbeider

Dette kapitlet gir en oversikt over litteraturen som omhandler syntese og multiferroiske egenskaper til  $\text{BiFeO}_3$ . Kapitlet presenterer også fasesystemet  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  og tynne filmer laget med ALD som inneholder vismut eller jern.

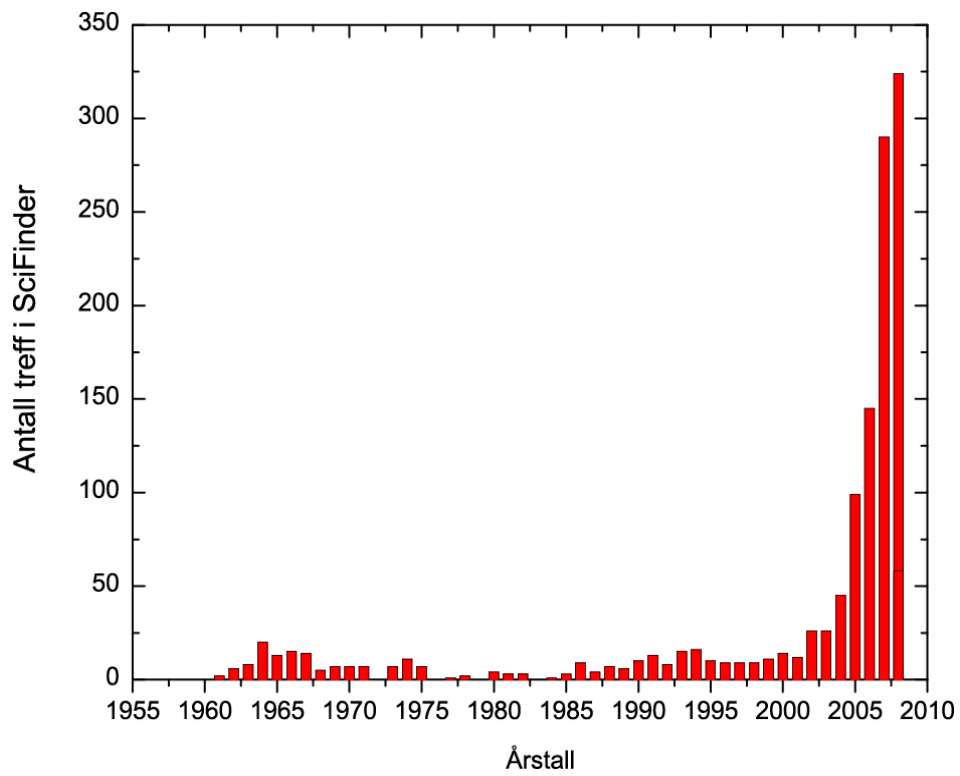
### 1.2.1 Tidligere arbeider med $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -systemet

Det finnes en enorm mengde litteratur om  $\text{BiFeO}_3$  og det har nærmest vært en eksplosjon av publikasjoner de siste 5-10 årene. Figur 2 viser antallet treff i SciFinder med søkeordet  $\text{BiFeO}_3$  sortert på årstall. Spesielt etter år 2000 har det vært en dramatisk økning i antallet publikasjoner.

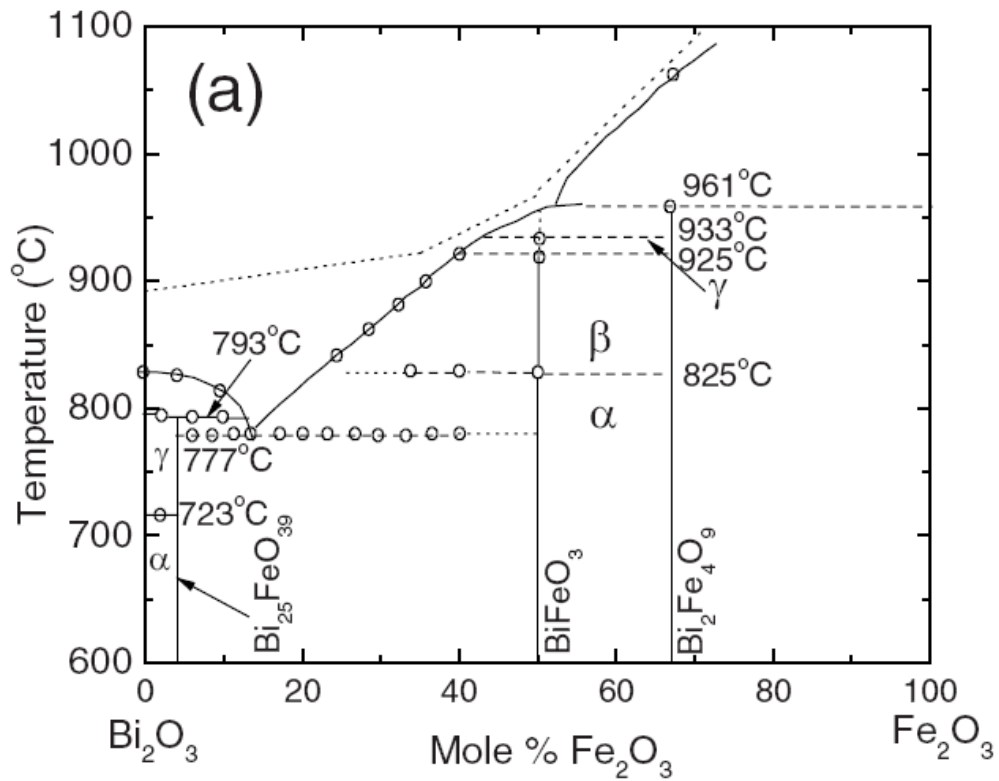
For å forstå egenskapene til materialer og hvordan de kan påvirkes er det viktig å kjenne fasesdiagrammet. Fasesdiagrammet gir informasjon om hvilke faser som finnes og i hvilke temperaturområder de respektive fasene er stabile. I litteraturen er fasesdiagrammet til  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -systemet beskrevet flere steder [16-18]. Det er rapportert om tre støkiometriske sammensetninger for dette systemet,  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ,  $\text{BiFeO}_3$  og  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , i tillegg til de binære oksidene har hver av sammensetningene også flere polymorfer, se Figur 3.

Flere rapporterer [19-22] at syntese av bulk  $\text{BiFeO}_3$  er vanskelig, ettersom for lang oppvarming eller for høy temperatur gir fase-separasjon til  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  eller  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  og  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Det er rapportert syntese av faserene prøver av  $\text{BiFeO}_3$  ved 600 °C og 1 h oppvarmingstid [21, 23]. Dekomponeringen tyder på at  $\text{BiFeO}_3$  er en metastabil fase ved relativt lave temperaturer, selv om fasesdiagrammet viser en faseovergang ved 825 °C, dette er kritisert av Morozov *et al.* [20].

Av fasene i  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  systemet er  $\text{BiFeO}_3$  den aller mest studerte.  $\text{BiFeO}_3$  er syntetisert med mange metoder, et utvalg av disse er: bulk med keramsyntese [21, 23-26], som nanopartikler med hydrotermal syntese [27] som nanorør med gassfaseteknikker [28] og som tynne filmer med PLD (*pulsed laser deposition*) [29-31], sputtering [32-34], CSD (*chemical solution deposition*) [35, 36] og MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*) [37, 38].



Figur 2 Antall publikasjoner i SciFinder med søkeordet BiFeO<sub>3</sub> frem til og med 2008



Figur 3 Fasediagram for Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systemet [16]

De fleste av disse studiene rapporterer om forurensninger av  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  eller  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  som oppstår når prøvene varmes opp til mellom 600 °C og 800 °C. Faseseparasjon og avhengighet av oppvarmingshastighet og oppvarmingstid er studert av Mukherjee *et al.* [19]. Flere av studiene som involverer sputtering og PLD har problemer med forurensninger av andre faser, spesielt  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  og  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Dette skyldes mest sannsynlig at det brukes overskudd av  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i syntesen av targetet på grunn av en bekymring for selektiv fordampning av  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , en antagelse som ut fra deres resultater ikke nødvendigvis er reell [19], og at for høy temperatur i etterbehandlingen eller for lang reaksjonstid fører til faseseparasjon [19-21]. I noen studier der det deponeres  $\text{BiFeO}_3$  med sputtering korreleres  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  innhold i prøven til oksygentrykket i kammeret, uten noen videre forklaring, men det ser ut til at disse studiene bruker overskudd av vismut i targetet.[30, 39].

Det er rapportert flere steder om for høy elektrisk ledningsevne i  $\text{BiFeO}_3$  [29, 30, 32]. Dette kan komme av oksygenvakanser som igjen fører til dårlig ferroelektrisk polarisering av materialet. Oksygenvakanser fører til at det dannes  $\text{Fe}^{2+}$  forurensninger som kan gi en  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -par som kan gi elektrisk ledning [29]. Eller av forurensningsfaser som  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  eller andre vismutrike faser [30, 32].

Blandinger av vismut- og jernoksider laget med ALD er rapportert i en masteroppgave fra Finland [40], men resultatene er usikre og er ikke publisert noe annet sted.

### 1.2.2 Vismutholdige tynne filmer med ALD

I litteraturen er det fram til nå publisert kun få tilfeller der vismutoksider har blitt deponert med ALD.

Schuisky *et al.* [2] har deponert filmer i Bi-Ti-O systemet med  $\text{BiPh}_3$  (Ph = fenyl,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) som forløper. De rapporterer om vanskeligheter med høyt vismutinnhold, dårlige ferroelektriske egenskaper og metallisk vismut i filmene. I det samme arbeidet er det gjort forsøk på å deponere binære vismutoksider, med negativt resultat. Deler av resultatene tyder på dekomponering av  $\text{BiPh}_3$  allerede ved 200 °C, ved 220 °C ser det ut til at  $\text{BiPh}_3$  dekomponerer ukontrollert. Det høyeste innholdet av vismut som ble oppnådd var 61 %, men dette var i et temperaturområde der  $\text{BiPh}_3$  ser ut til å dekomponere ukontrollert. Det rapporteres også om

høyt innhold av karbon ved bruk av denne forløperen og karboninnholdet ser ut til å øke med deponeringstemperatur, noe som støtter teorien om dekomponering da vann brukes som oksygenforløper.

Vehkamäki *et al.* [3] har rapportert om aminbaserte vismutforløpere for syntese av  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT). Vehkamäki har syntetisert og karakterisert alkylaminer og silylaminer med hensyn på termisk stabilitet.  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  ble funnet å være den forløperen med best termiske egenskaper blant de undersøkte og ble derfor brukt til å deponere amorft  $\text{BiO}_x$  ved 190 °C. Det blir rapportert om dårlig reproduserbarhet med deponering av  $\text{BiO}_x$ . Deponering av SBT (Sr-Bi-Ta-O) filmer som krystalliserer etter en sammensatt varmebehandling ved 300 °C i 15 min før prøven ble varmet til 500 °C i 30 min og tilslutt 800 °C i 2h.

Senere har Vehkamäki *et al.* [4] har rapportert deponering av  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  med ALD ved bruk av  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ . Det ble rapportert om vanskeligheter med å kontrollere mikrostrukturen og korn på overflaten på ubehandlede filmer. Men det ble målt av gode ferroelektriske egenskaper etter varmebehandling i oksygen.

Harjuoja *et al.* [41] har deponert ulike vismutsilikater fra  $\text{Bi}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ . Denne forløperen ga ikke binære vismutoksider, men når den ble oksidert med ozon ble det dannet vismutsilikater. Mellom 250 °C og 350 °C var vekstraten og Bi:Si forholdet konstant.

Cho *et al.* har brukt  $\text{Bi}(\text{mmp})_3$  (mmp = 1-metoksy-2-metyl-2-propoksy) for å deponere filmer i Bi-Ti-O systemet med væskeinnsprøytning ALD [42]. Min *et al.* [43] har fortsatt dette arbeidet og har deponert filmer i Bi-Ti-Si-O systemet med samme forløpersystem for vismut og titan som Cho.  $\text{Bi}(\text{mmp})_3$  ser ut til å dekomponere og ingen av resultatene med denne forløperen tyder på selvbegrensende vekst, selv om dette hevdes i artikkelen. Disse resultatene er kritisert av Vehkamäki [4].

### 1.2.3 Jernholdige tynne filmer med ALD

Tynne filmer deponert med ALD som inneholder jern er laget av flere grupper og med flere forskjellige forløpere som  $\beta$ -diketonater, alkoksider, syklopentadienyler og amidinater.

Lie *et al.* og Nilsen *et al.* har deponert  $\alpha$ - og  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fra Fe(thd)<sub>3</sub> og O<sub>3</sub> [5, 44] hvor det ble funnet et ALD-vindu for deponering i temperaturintervallet 160-310 °C. Vekstraten er rapportert å være 14 pm/syklus. Lie *et al.* har også deponert tynne filmer av komplekse oksider med ALD som inneholder jern. Systemene som er kartlagt er La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> [45] og Fe-Co-O systemet [46] hvor begge benytter seg av Fe(thd)<sub>3</sub> og O<sub>3</sub> som forløperpar.

Lim *et al.* har deponert FeO og metallisk jern med amidinatbaserte forløpere [47]. Det er ikke rapportert om noen spesifikk vekstrate eller temperaturområde for jern.

Bachmann *et al.* har deponert Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fra Fe<sub>2</sub>(O<sup>t</sup>Bu)<sub>6</sub> og H<sub>2</sub>O i et temperaturvindu mellom 130-170 °C, men ikke angitt noen vekstrate [48]. I denne artikkelen ble det deponert Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> som nanorør i en aluminamatriks. Deponering av film på et porøst substrat tyder på ALD-vekst.

Rooth *et al.* har vist at FeCp<sub>2</sub> reagerer med oksygen og danner  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i temperaturområdet 350-500 °C [49]. Prosessen ble så brukt til å deponere nanorør av  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nanorørene ble laget ved å deponere  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i en porøs aluminamatriks før matriksen ble etset bort. Vekstraten er rapportert til å være 14 pm/syklus på silisium og med en lavere vekstrate på 6 pm/syklus inne i aluminamatriksen.





### **1.3 Magnetiske og elektriske fenomener i multiferroiske materialer**

Dette kapitlet beskriver generelle magnetiske og elektriske egenskaper til multiferroiske materialer og begrepet multiferroisme blir forklart. Det blir også diskutert hvordan elektriske og magnetiske egenskaper kan kombineres og hvorfor det finnes få multiferroiske materialer.

#### **1.3.1 Ferro- og antiferromagnetisme**

Alle magnetiske fenomener har sitt opphav i forskjellige typer ordning av elektroners spinn. Elektronene har et magnetisk dipolmoment og det er måten spinnene er ordnet som avgjør hvilke magnetiske egenskaper materialet har. Det finnes fire fundamentale magnetiske ordninger i naturen: ferro-, antiferro-, ferri- og paramagnetisk. Der ferromagneter har parallelle spinn; antiferromagneter har antiparallelle spinn; ferrimagneter har to undergitre med magnetiske ioner som har litt større magnetisk moment i den ene retningen enn den andre og paramagneter som ikke har noen ordnede spinn.

I denne oppgaven er det den antiferro- og den ferromagnetiske ordningen aktuelle.  $\text{BiFeO}_3$  er rapportert å være antiferromagnetisk. Ferrimagnetisme er ikke mulig i denne typen materialer, ettersom *double exchange*-mekanismen krever to undergitre av forskjellige magnetiske ioner [50]. En ferromagnetisk ordning kan være mulig ved hjelp av epitaksielt stress som forekommer som resultat av epitaksiell ordning av en tynn film på et substrat eller substitusjon.

##### **1.3.1.1 Opphavet til ferromagnetisme**

Ferromagnetisme innebærer langtrekkende ordning av parallelle spinn. Det er kun noen innskuddsmetaller og sjeldne jordarter som viser ferromagnetiske egenskaper ved romtemperatur: jern, nikkell, kobolt, gadolinium og terbium [50]. Ferromagneter kan være metalliske legeringer eller keramer som oksider og borider. Felles for alle ferromagneter er at grunntilstanden har parallelle elektronspinn. Ordningen av spinnene skjer når temperaturen er lavere enn en kritisk temperatur som kalles Curietemperaturen. Ferromagneter kan beskrives med Curie-Weiss-lov [13]:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad \text{Ligning 1-1}$$

Der  $\chi$  er den magnetiske susceptibiliteten,  $C$  er en konstant kalt Curiekonstanten,  $T$  er temperaturen og  $T_c$  er den Curietemperaturen. Ved den kritiske temperaturen skjer det en faseovergang. Over den kritiske temperaturen er materialet en paramagnet og under den kritiske temperaturen vil spinnene ordne seg parallelt og bli ferromagnetisk. Denne ordningen kommer av et kvantemekanisk fenomen som kalles *exchange mekanismen*. Denne mekanismen gir en gevinst i fri energi (*exchange integralet*, eller *exchange energien*) ved at de magnetiske momentene (spinnene) ordnes parallelt. En slik parallell ordning av spinn er isolert sett alltid gunstig for et fritt atom. Det er tre faktorer som gjør dette gunstig:

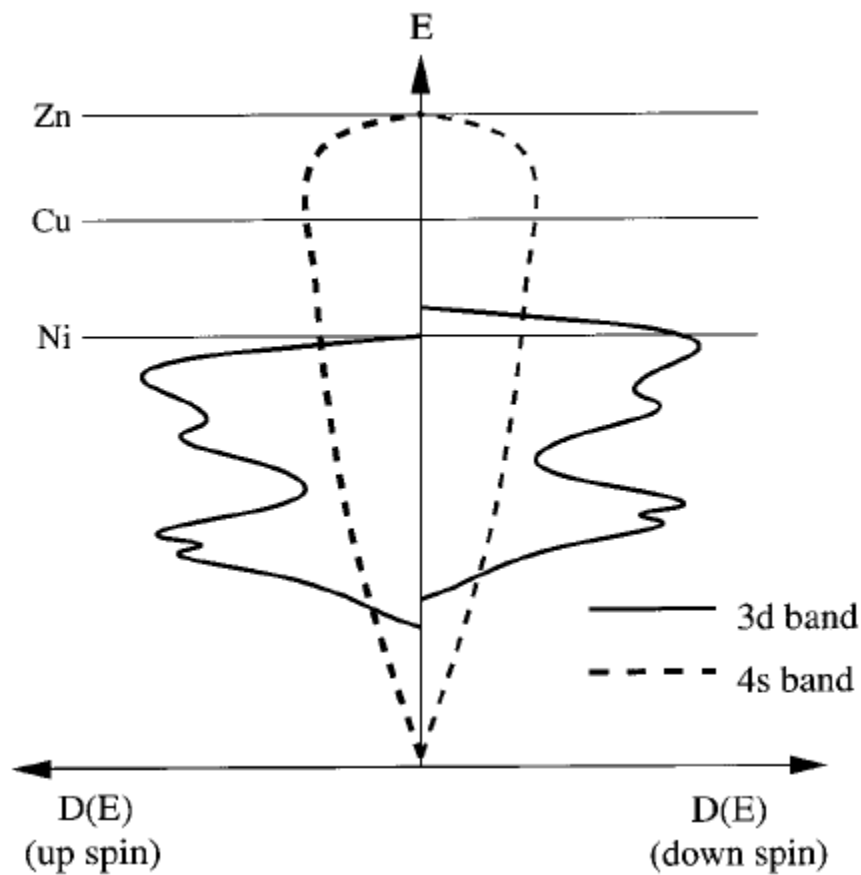
- I) Pauliprinsippet forteller at to fermioner, som elektroner, ikke kan okkupere samme kvantetilstand unntatt når de har motsatt spinn [51].
- II) Coloumbfrastøtningen vil bli redusert ved å tvinge elektronene til å ta forskjellige orbitaler der de også tar parallelle spinn [13]. Coloumbfrastøtningen mellom elektroner er større jo nærmere de er hverandre, dette vises i Ligning 1-2 der  $Z$  er antall ladninger,  $e$  er elementærladningen,  $\epsilon_0$  er permittiviteten i vakuum, og  $r$  er avstanden mellom elektronene:

$$E = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{Ligning 1-2}$$

- III) Hunds første regel er en konsekvens av Coloumbfrastøtningen og Pauliprinsippet og forteller at høyest mulig spinn vil gi lavest energi og vil altså være mest gunstig [50].

Ifølge Pauliprinsippet, Hunds første regel og Coloumbfrastøtningen vil elektronene til et fritt atom ha parallelle spinn. Elektronene vil ikke dele orbitaler før de tvinges til det. Exchange-energien er forskjellen i energi mellom tilstandene med parallelle spinn og antiparallele spinn.

Når de frie atomene, som er beskrevet til nå, ordnes i faste stoffer blir bildet mer komplisert. For å danne bindinger må orbitaler overlape og det dannes da par av elektroner som, i følge Pauliprinsippet, må ha antiparallelle spinn. De ferromagnetiske egenskapene oppstår i materialer der det finnes elektroner i d- eller f-orbitaler som ikke deltar i selve bindingene, men vil fortsette å ha ordnede, uparede spinn. En mer avansert måte å beskrive magnetisme i faste stoffer er Stoner-teori [52]. Ved å undersøke tilstandstettheten til ferromagnetiske materialer viser det seg at tilstandstettheten for de to forskjellige spinnene er ulik, slik som vist i Figur 4. Figur 4 viser at på fermiflatten til nikkell er det overskudd av spinn ned, mens fermiflatten til kobber ligger midt i 4s båndet slik at fordelingen av spinn på fermiflatten er symmetrisk. Dette forklarer hvorfor nikkell er en ferromagnet, i motsetning til kobber.



**Figur 4** Beregnet tilstandstetthet for 3-d elementene tilnærmet med Rigid Band Model [10]. De horisontale linjene tilsvarer fermiflatten til grunnstoffene.

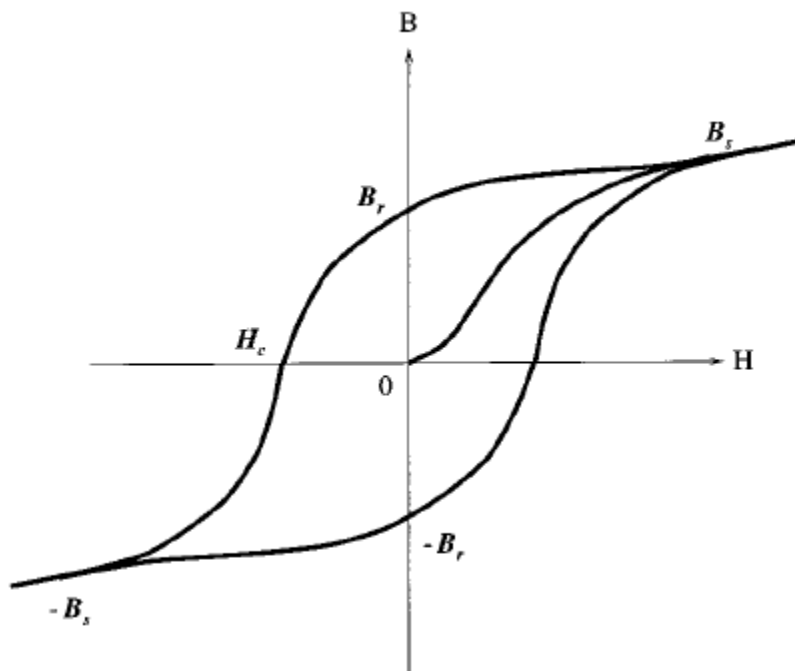
### 1.3.1.2 Egenskaper til ferromagneter i magnetiske felter

Når en ferromagnet blir utsatt for et eksternt magnetisk felt  $H$  vil et indre magnetfeltet  $M$  settes opp i materialet. Den totale magnetiseringen  $B$  som er vist i Ligning 1-3, vil vise en hysteresese som er karakteristisk for ferro- og ferrimagneter, som er vist i Figur 5.

$$B = \mu_0(H + M)$$

Ligning 1-3

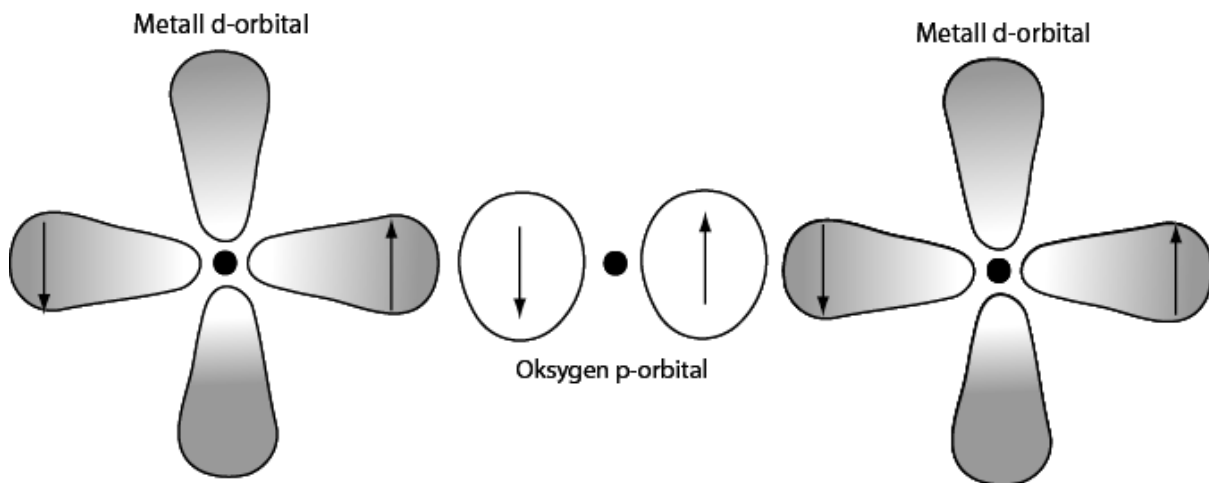
Der  $B$ ,  $H$  og  $M$  er beskrevet over og  $\mu_0$  er permeabiliteten til vakuum. I en ferromagnet vil det være magnetiske domener som er orientert tilfeldig [13]. Når materialet magnetiseres vokser domenene som peker i samme retning som feltet  $H$  på bekostning av domenene orientert i andre retninger. Når alle domenene er orientert i samme retning har  $M$  nådd sin maksimale verdi (materialet er mettet) og  $B$  kan kun øke med  $H$ . Når det eksterne feltet skrur av vil magnetiseringen  $B$  falle til  $B_r = \mu_0 M$  som kalles den remanente magnetiseringen. Magnetiseringen i materialet kan skifte retning ved påtrykking av et motsatt rettet magnetfelt av størrelse  $H_c$ , som betegnes som det kohersive feltet.



Figur 5 Magnetisk hysteresekurve for et ferromagnetisk materiale [10]

### 1.3.1.3 Opphavet til antiferromagnetisme

Antiferromagnetisme er langtrekkende orden av antiparallelle spinn. Fra Hunds regel kan det virke som om alle antiferromagneter er ustabile, men dette er ikke tilfellet [13]. Mekanismen bak antiferromagnetisme kalles *super exchange*. Antiferromagnetisme kan derfor forklares med en enkel bindingsmodell der d-elektronene deltar i bindingene. Manganoksid, MnO er en antiferromagnet med NaCl-type struktur og kan sees på som kjeder av Mn-O-Mn bindinger som går igjennom krystallen i  $\langle 100 \rangle$ -retningene. Hvis bindingen mellom mangan og oksygen er av kovalent karakter betyr dette at de deler elektroner. Et elektron fra oksygenet kan bare deles med mangan og danne et felles elektronpar dersom de har forskjellig spinn, i følge Pauliprinsippet. Oksygen har fylt sine p-orbitaler med par av to elektroner hvor disse er antiparallelle. Det betyr at dersom et annet manganatom skal dele det andre elektronet i samme p-orbital så må det gjøres med elektroner som har spinn i motsatt retning av det første manganatomet. Dette fører til at manganatomene får spinnene sine rettet annen hver opp og ned. En slik deling av elektroner er vist i Figur 6. Denne modellen viser at p-orbitalet til oksygen tvinger spinnene på de to nærliggende manganatomene i motsatt retning, selv om *exchange energien* til hvert atom er positiv.



Figur 6 Superexchangemekanismen

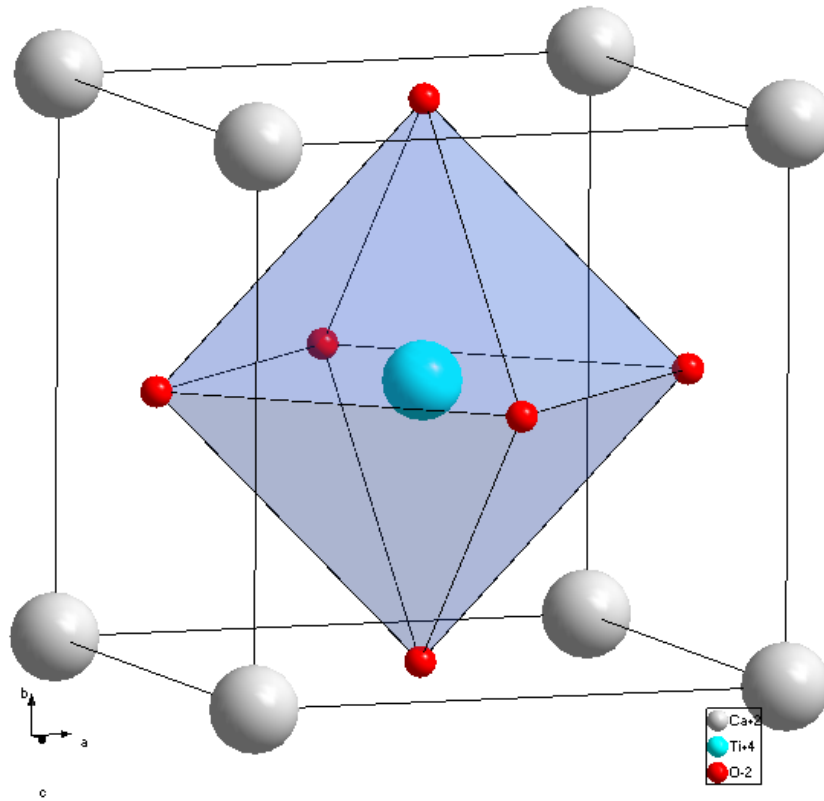
Det finnes dessverre få teknologiske bruksområder for antiferromagneter annet enn i spinnfiltre (*spin valves*) hvor de brukes sammen med en ferromagnet for å låse orienteringen av magnetiske momenter. Et spinnfilter er en heterostruktur av to ferromagnetiske lag, adskilt av et ikke-magnetisk lag som er lagt på en antiferromagnet. Antiferromagneten brukes til å

låse spinnretningen til ferromagneten [13]. Motstanden i en slik komponent vil være forskjellig avhengig av retningen ferromagnetene er magnetisert i. Det er også mulig å lage heterostrukturer av antiferromagnetiske ferroelektrika og ferromagneter for å skape en multiferroisk komponent, dette blir forklart i Figur 10 og kap 1.3.4.

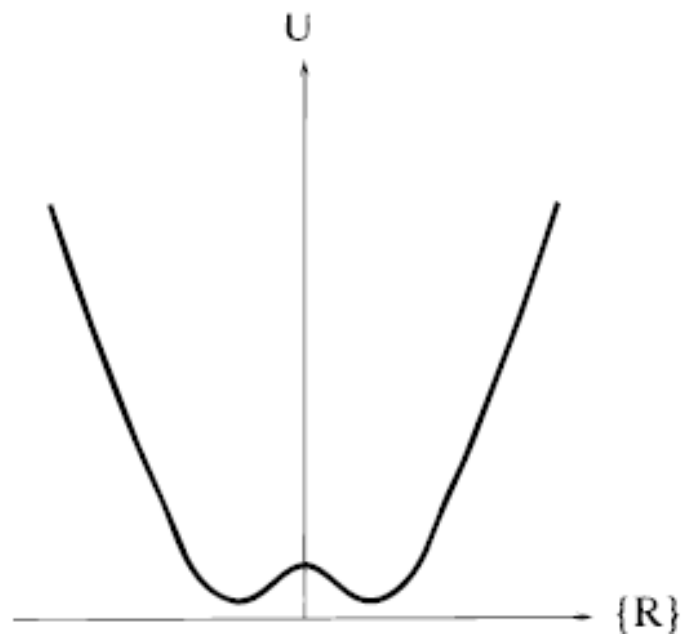
### 1.3.2 Ferroelektrisitet

Ferroelektriske materialer har evnen til å polariseres permanent i et elektrisk felt, på en tilsvarende måte som ferromagneter magnetiseres i et magnetfelt. Mange egenskaper beskrives på samme måte, for eksempel utviser ferroelektriske materialer hysteresese i elektriske felter og er delt opp i domener på en måte som er helt analogt til ferromagneter [10]. Det må presiseres at navnet ”ferroelektrisk” ikke har noe med jern å gjøre slik som opprinnelsen til ordet ”ferromagnet” som betyr ”magnetisk som jern”. Ordet ”ferroelektrisk” tolkes heller som ”elektrisk oppførsel som ligner på jerns magnetiske oppførsel.”

Den elektriske polariseringen skjer under en kritisk temperatur som kalles Curietemperaturen. Ved denne temperaturen skjer det en faseovergang til en lavtemperaturfase som har lavere symmetri og som kan polariseres. For at en fase skal være ferroelektrisk må den ikke være sentrosymmetrisk. Dette er fordi polariseringen av et ferroelektrisk materiale skjer på grunn av et skift av positive og negative ladninger relativt til hverandre slik at sentrum for positive og negative ladninger ikke faller sammen [53]. Materialet kan åpenbart ikke være en isolator ettersom en elektrisk leder ikke kan polariseres permanent fordi ladningene er mobile og enhver separasjon av ladninger vil føre til umiddelbar depolarisering. Det finnes flere mekanismer for ferroelektrisitet, men her blir kun de to som er aktuelle for oppgaven presentert. Den ene mekanismen, som gjør for eksempel  $\text{BaTiO}_3$  og mange andre perovskittrelaterte materialer ferroelektriske, kan forklares ut fra en forskyvning av B-kationen langs en  $\langle 111 \rangle$ -retning [10], altså mot flatene i oktaederet på Figur 7. Dette fører til at energilandskapet til B-kationen i en polariserbar retning kan se ut som i Figur 8.



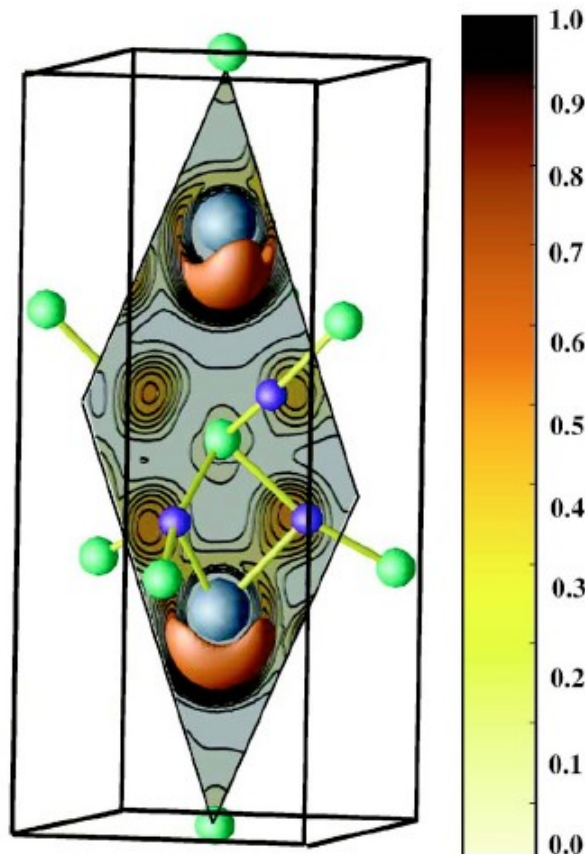
**Figur 7** Den ideelle perovskittstrukturen



**Figur 8** Energidiagram som viser to stabile posisjoner til B-kationet, R er forskyvningen fra senter av enhetcella og U er energien

En viktig empirisk observasjon som er gjort for ferroelektriske perovskitter er at nesten alle har B-kation med  $d^0$  konfigurasjon [54]. Det finnes unntak, men da finnes  $\text{Bi}^{3+}$  eller  $\text{Pb}^{2+}$  på A-plassen i perovskittstrukturen.

Ettersom det finnes ferroelektriske perovskittmaterialer uten  $d^0$ -konfigurasjon på B-atomet som alle inneholder  $\text{Bi}^{3+}$  eller  $\text{Pb}^{2+}$  må det eksistere en annen mekanisme for ferroelektrisitet i disse materialene. Begge disse ionene har elektronkonfigurasjon  $6s^2$ , og 6s elektronene er *lone pairs* som kan polariseres [54-56]. Polariserte *lone pairs* er en annen måte å forskyve positive og negative ladninger i forhold til hverandre, slik at materialet kan bli permanent polarisert. Figur 9 viser den beregnede elektrontettheten til rombohedrisk  $\text{BiFeO}_3$ , figuren viser tydelig større tetthet av elektroner på en side av vismutatomene, slik at senter for positive og negative ladninger ikke sammenfaller. Formen på disse orbitalene tilsier at de ikke kun er 6s orbitalene til vismut, men at 6s orbitalene er hybridisert med 2s og 2p orbitalene til oksygen [56].



**Figur 9** Isoflate for elektrontetthet i rombohedrisk  $\text{BiFeO}_3$  [56]



### 1.3.3 Multiferroiske materialer

Dette kapitlet beskriver multiferroiske materialer og hvordan mekanismene for elektriske og magnetiske egenskaper kan kombineres i samme materiale.

Multiferroiske materialer er definert i litteraturen til å være materialer som innehar minst to av egenskapene ferroelektrisitet, ferromagnetisme eller ferroelastisitet [57]. I dette arbeidet diskuteres kun multiferroiske materialer som er magnetoelektriske. Magnetoelektriske materialer er materialer som strengt definert innehar både ferroelektrisitet og ferromagnetisme. Ferroelastiske materialer kommer derfor ikke til å bli diskutert nærmere. I den senere litteraturen har termen magnetoelektriske materialer blitt brukt mer generelt om materialer som viser enten ferroiske eller antiferroiske, elektriske og magnetiske egenskaper, og det er denne definisjonen som blir brukt i dette arbeidet [12].

Det finnes svært få magnetoelektriske materialer, og de neste avsnittene skal belyse hvorfor det finnes så få. Beskrivelsene av magnetiske og elektriske egenskaper i kapitlene 1.3.1 og 1.3.2 viser at de magnetiske og elektriske egenskapene i multiferroiske materialer, i hvert fall delvis, er gjensidig utelukkende. Kort oppsummert i to punkter:

- I) Mange ferromagneter er metalliske
- II) Mange ferroelektriske perovskitter har et B-kation som har  $d^0$ -konfigurasjon

Ut ifra symmetribetraktninger er det kjent at det kun finnes noen Shubnikov-romgrupper<sup>1</sup> [58, 59] som tillater både elektrisk og magnetisk polarisasjon [58, 59]. Det er 31 Shubnikov-romgrupper som tillater magnetisk polarisasjon og 31 Shubnikov-romgrupper som tillater elektrisk polarisasjon, men bare 13 av disse som tillater begge typer polarisasjon [59]. Dette betyr at magnetoelektriske materialer ikke blir forbudt av symmetri, men at materialet må ha en struktur som passer i en av disse romgruppene.

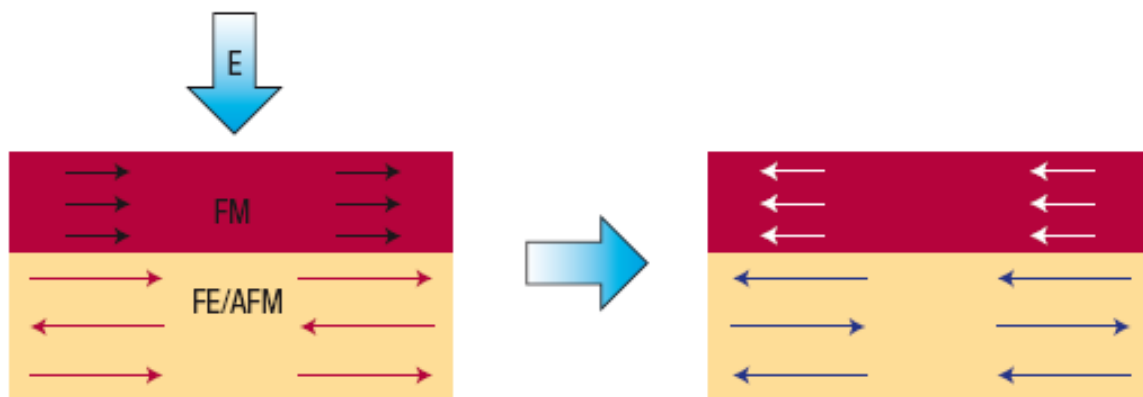
---

<sup>1</sup> Shubnikov-romgrupper er magnetiske romgrupper som i kombinerer de krystallografiske romgruppene med tidsinversjon. Tidsinversjonen er et uttrykk for ”spinn opp” eller ”spinn ned”. Denne kombinasjonen gir totalt 1651 mulige romgrupper.

Ferroelektrisitet krever at materialet er elektrisk isolerende, mens mange av ferromagnetene som er kjent er metalliske. Et multiferroisk materiale kan ikke, som nevnt tidligere, være metallisk, ettersom det per definisjon må være elektrisk isolerende. Ved å inkludere antiferromagneter blir listen over kandidater noe lengre ettersom mange antiferromagneter er isolerende oksider. I 1.3.2 ble det pekt på at ferroelektriske perovskitter i de aller fleste tilfeller har et B-kation med  $d^0$ -konfigurasjon, dette utelukker fullstendig en magnetisk ordning ettersom magnetisme kun forekommer i materialer med delvis fulle d- eller f-orbitaler. Det ble også pekt på at A-kationer med et *6s lone pair* kan være ferroelektriske, selv uten  $d^0$ -konfigurasjon på B-kationet. En mulighet for å danne et multiferroisk magnetoelektrisk materiale er derfor et ferroelektrisk materiale der den elektriske polarisasjonen kommer fra et *lone pair* og den magnetiske ordningen kommer fra et B-kation med et delvis fullt d-orbital, slik som er tilfellet i  $\text{BiFeO}_3$ . Det finnes også andre måter å koble ferroelektrisitet og ferromagnetisme på. Et eksempel er faste løsninger av en ferromagnetisk fase og en ferroelektrisk fase. Det er for eksempel vist at i [60] at blandingsfasen  $(1-x)[\text{Pb}(\text{W}_{0.33}\text{Fe}_{0.66})\text{O}_3] \cdot x[\text{Pb}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3]$ . Multiferroisme eksisterer også i heksagonal  $\text{YMnO}_3$  [54]. Det er viktig ikke å begrense søken etter multiferroiske materialer til oksider, ettersom multiferroisme er observert i andre stoffklasser som  $\text{RCr}_2\text{S}_4$  (R = Hg, Cd) [61] og i fosfater som  $\text{LiCoPO}_4$  [62] og  $\text{TbPO}_4$  [63] og borater som nikkeljodborasitt ( $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ ) som var det første observerte enfase multiferroiske materialet som ble undersøkt [64].

### 1.3.4 Multiferroiske heterostrukturer

Ettersom det finnes få enfase magnetoelektriske materialer er det rapportert en rekke arbeider der det er laget heterostrukturer av et materiale som er en ferroelektrisk antiferromagnet og et materiale som er en ferromagnet. Antiferromagneten virker som et *pinning layer* for ferromagneten, se Figur 10. Dersom det elektriske feltet snur polarisasjonen til antiferromagneten, kan også ferromagneten snu sin polarisasjon [65]. Et eksempel på dette er vist i innledningen.



**Figur 10** Skisse av hvordan et elektrisk felt kan snu polariseringen til en ferromagnet i en heterostruktur [65].

FM på figuren betyr ferromagnetisk, AFM antiferromagnetisk og FE ferroelektrisk



## 2 Syntese av metallorganiske forløpere for ALD

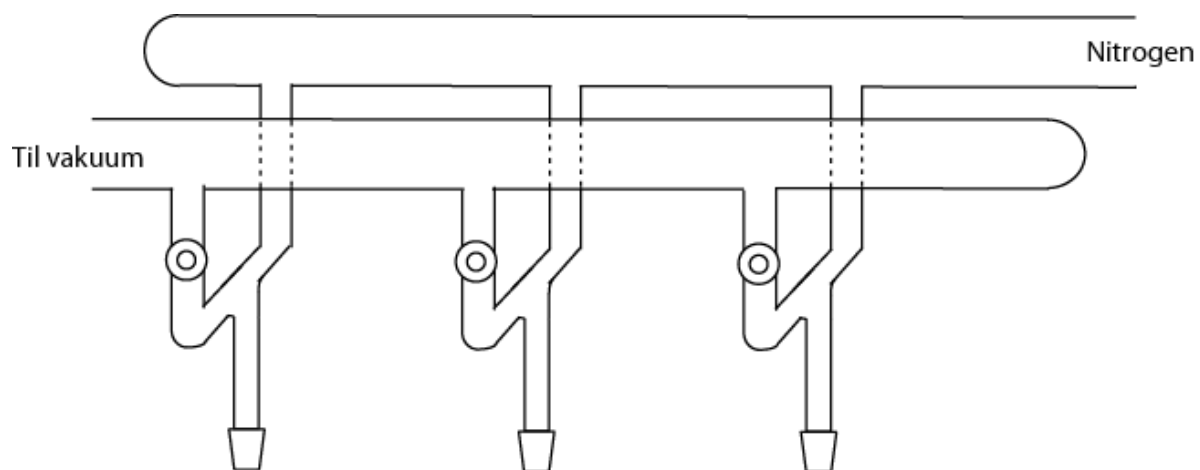
Dette kapittelet vil gå inn på teknikker og reaksjonstyper som er brukt for syntese av metallorganiske forløpere. I denne oppgaven er det gjort et omfattende arbeid på syntese av metallorganiske forløpere.  $\text{Bi}(\text{thd})_3$ ,  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  og  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  er syntetisert som forløpere i dette arbeidet. For syntesene av vismutforløperne over kreves det inerte betingelser med Schlenklinje og hanskeboks, samt at enkelte av forbindelsene er antatt å ha tidsbegrenset varighet.

### 2.1 Synteser under inerte betingelser

Schlenklinje og hanskeboks er to viktige hjelpemidler for syntese av luftfølsomme forbindelser, se Figur 11 og Figur 12. Uten disse hjelpemidlene blir produktet eksponert for luft og reagerer med oksygen eller vann før syntesen ferdig. En Schlenklinje, som er navngitt etter Wilhelm Johann Schlenk, har doble greinrør der ett er fylt med en inert gass og ett er koblet til vakuum. I ”dagligtale” brukes vakuumlkje og Schlenklinje om hverandre, men i dette arbeidet er det brukt en Schlenklinje. Ved bruk av Schlenklinje kan det gjøres operasjoner som blant annet blanding av reagenser, reaksjoner, destillasjon, filtrering eller inndampning under inerte betingelser. En hanskeboks er et kammer som er fylt med nitrogen eller argon og er utstyrt med en luftsluse. I en hanskeboks kan en gjøre synteser omtrent som om det skulle vært på en labbenk, men med de hindringene det medfører å jobbe gjennom store fastmonterte hansker. Det er også plass til vekt og andre mindre instrumenter i hanskeboksen. De største ulempene med hanskeboks er at det ikke er et egnet sted å dampe inn løsemidler eller arbeide med veldig flyktige stoffer, ettersom stoffer som fordamper inne i hanskeboksen gir fare for krysskontaminering. Prosedyrene ved å ta stoffer inn i hanskeboksen krever at materialet tåler å bli utsatt for vakuum, noe som gjør arbeid med væsker vanskelig.



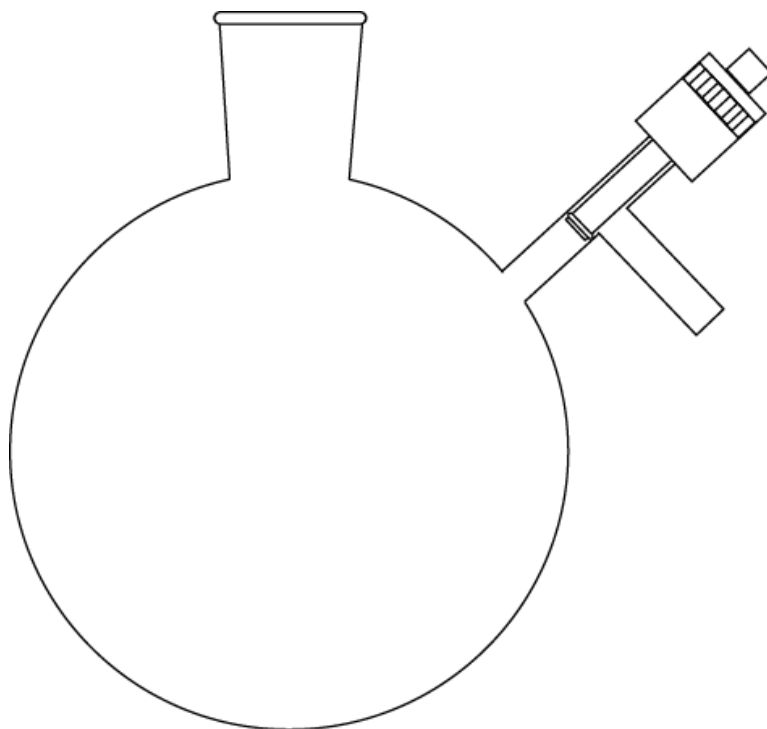
Figur 11 Bilde av hanskeboks



Figur 12 Tegning av en Schlenklinje

### 2.1.1 Teknikker for syntese i inert atmosfære

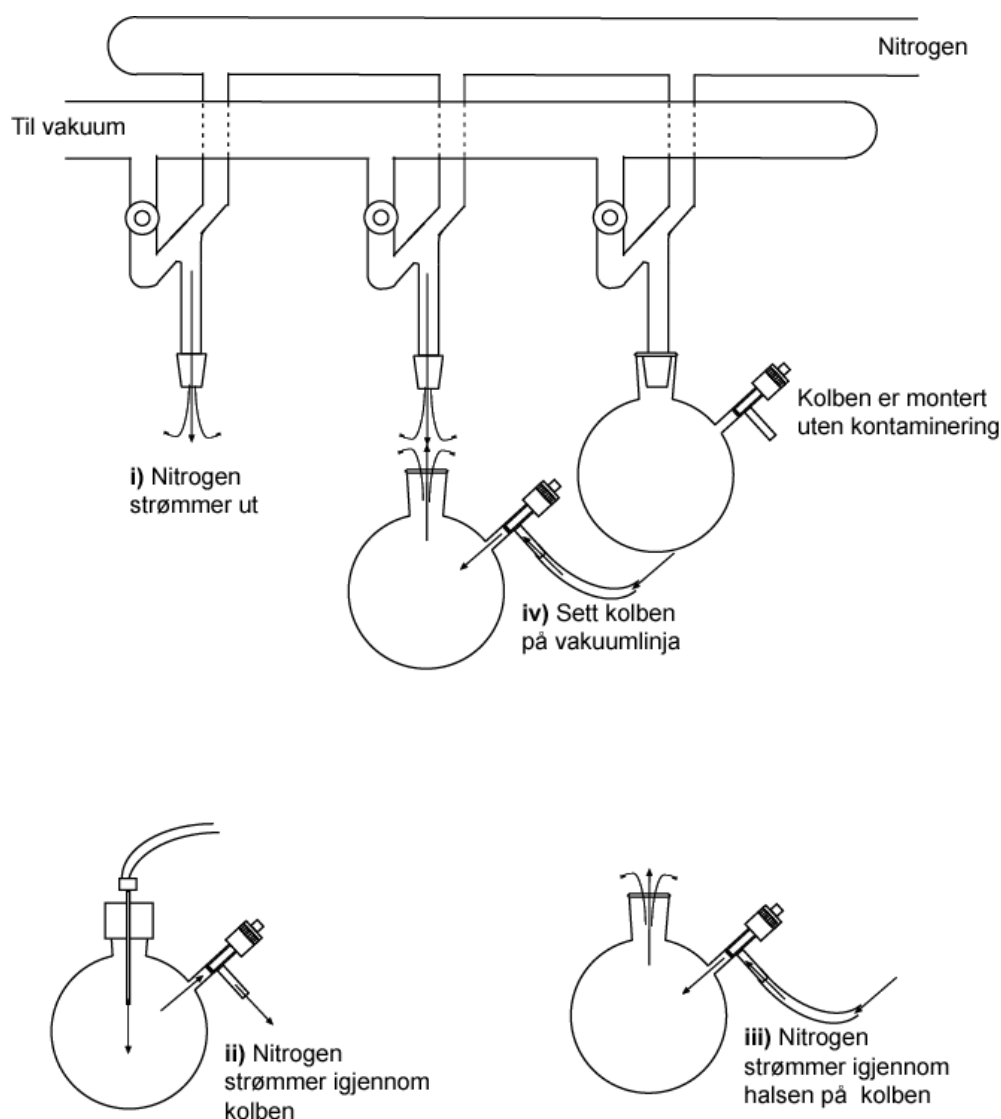
Syntese i inert atmosfære er et sett arbeidsmetoder for å arbeide med luftfølsomme reagenser eller produkter. Ofte brukes Schlenkteknikker der det aktivt benyttes overtrykk av inert gass for å hindre eksponering til luft [66]. Kolbene har en ekstra tilførselslinje for inert gass som muliggjør til- og frakobling fra Schlenklinja, uten eksponering til luft. En skisse av en Schlenkkolbe er vist i Figur 13.



**Figur 13** Schlenkkolbe med slip og ventil for å skape overtrykk av inert gass

Det viktigste prinsippet er alltid å ha inert gass som strømmer ut der utstyret åpnes og aldri bruke overtrykket til å dytte luft inn i kolbene, da dette vil ødelegge produktet. For eksempel vil tilkobling av en Schlenkkolbe til Schlenklinja utføres som vist i Figur 14. Utgangspunktet er en kolbe som er forseglet med et septum:

- i) Åpne kranen for inert gass på Schlenklinjen slik at gass strømmer ut der kolben skal kobles til.
- ii) La inert gass strømme ut igjennom en sprøytespiss som så stikkes igjennom septumet på kolben. Åpne kranen på kolben slik at nitrogenet strømmer igjennom kolben og luft ikke blir presset inn i kolben i neste trinn.
- iii) Sett en slange så det strømmer inert gass igjennom på røret til kolben, ta ut sprøytespissen og ta av septumet, så inert gass strømmer ut av åpningen i toppen.
- iv) Sett kolben på Schlenklinjen, steng kranen og koble fra slangen.

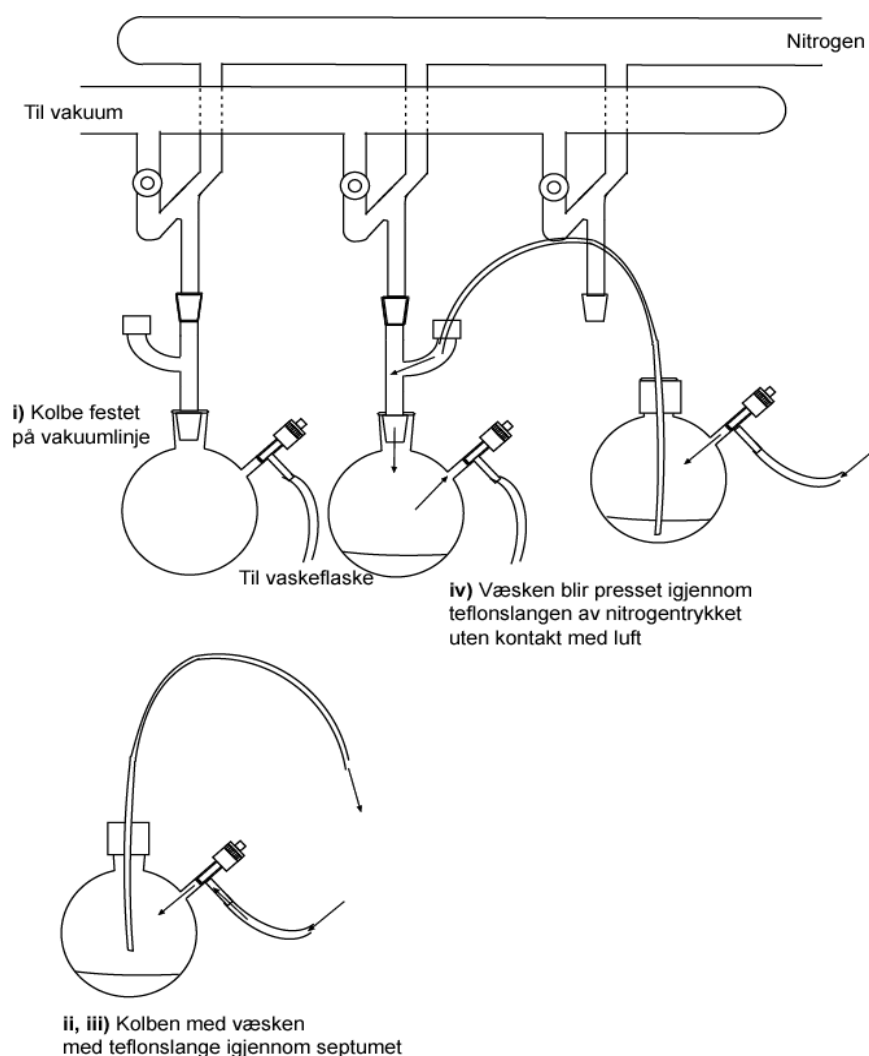


**Figur 14** Tilkobling av en kolbe til Schlenklinje, se teksten over for forklaring. Pilene på figuren symboliserer  $N_2$ -strøm.



Prosedyren for å overføre væsker mellom to kolber eller inn på Schlenklinja er også viktig, se også Figur 15:

- i) Kolben væsken skal til monteres på vakuuminja (i-iv på Figur 14) og ”vaskes” med inert gass ved å pumpe vakuuim før den fylles med inert gass. Dette gjøres 2-3 ganger. Røret med kranen på kobles til en slange som er koblet til en vaskeflaske.
- ii) Gjør punkt ii og iii fra Figur 14 for kolben væsken skal fra, men ikke fjern septument.
- iii) En teflonslange stikkes igjennom septumet i kolben med væsken uten å komme ned i væsken, så stikkes slangen igjennom septumet på kolben væsken skal til.
- iv) Teflonslangen føres nå ned i væsken og trykket fra den inerte gassen vil presse væsken igjennom slangen når sprøytespissen i kolben væsken skal til fjernes.



**Figur 15** Overføring av væske mellom to kolber med Schlenkteknikker, se teksten over for forklaring. Pilene på figuren symboliserer  $N_2$ -strøm

### 2.1.2 Tørking av løsemidler

Før løsemidler kan brukes til syntese av luftfølsomme forbindelser må de tørkes. I dette arbeidet er det brukt to metoder. Den ene, som kalles for *ketyl-pot* [66], består i å tilsette små biter av natrium til løsemiddelet sammen med benzofenon. Dette danner et natriumketylradikal som er meget reaktivt for oksygen og vann og har en sterk lilla farge. Dette virker altså både som et tørkemiddel og en indikator. Når alt vannet i løsemiddelet har reagert med tørkemiddelet kommer den lilla fargen til syne og løsemiddelet er tørt og kan destilleres av. *Ketyl-pot* metoden er brukt til å tørke THF og heksan er uegnet til å tørke alkoholer, ettersom alkoholer reagerer med natrium for å danne natriumalkoksider. Alkoholer ble tørket med  $\text{CaH}_2$  under reflux og ble destillert av.

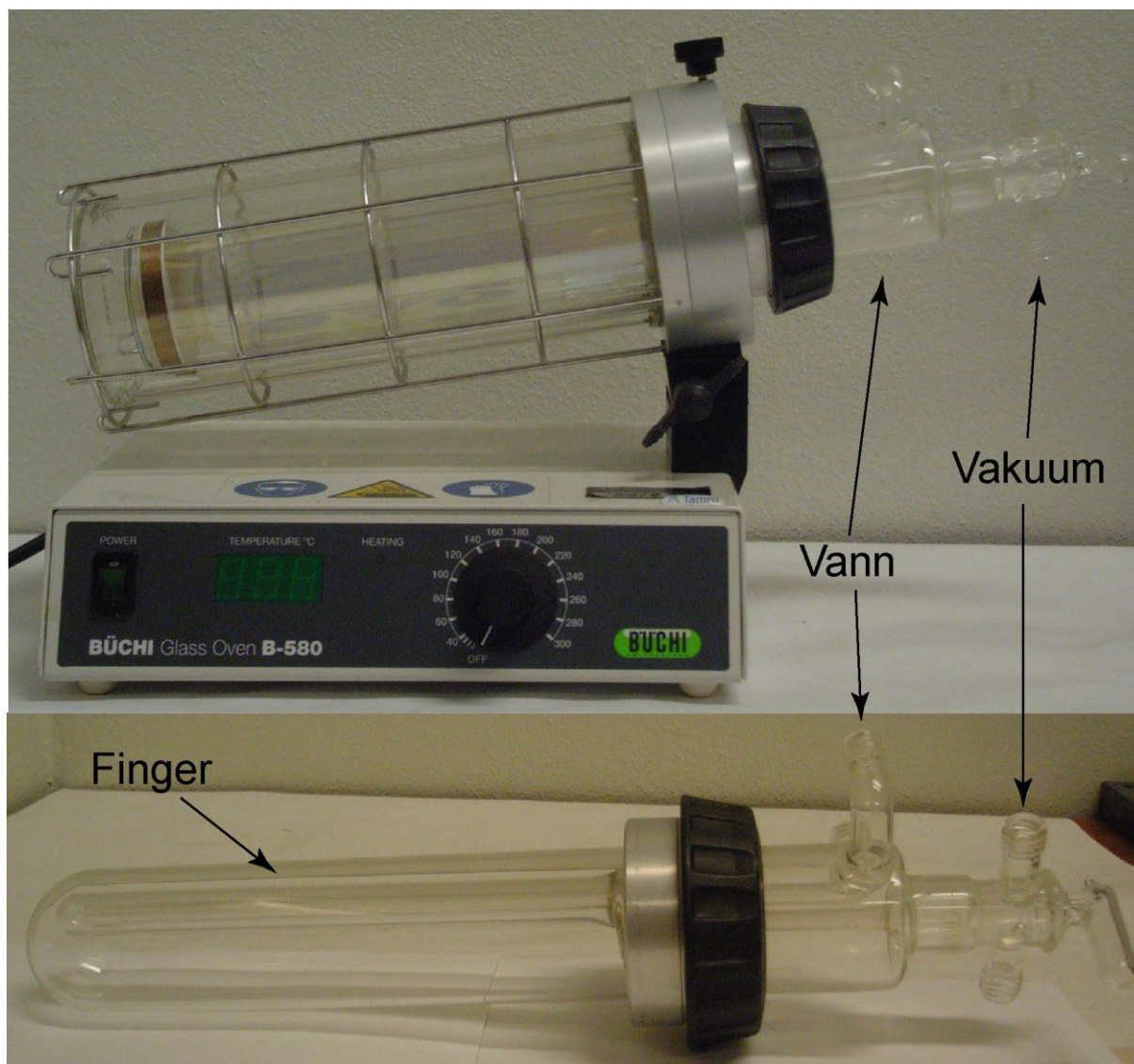
### 2.1.3 Overføring av løsemidler til hanskeboks

For å overføre kjemikalier inn i hanskeboksen må de først igjennom en luftsluse. I luftslusen pumpes det først vakuum før slusen fylles med inert gass. Dette betyr at beholderen som skal overføres må tåle å bli utsatt for vakuum. Derfor må væsker fryses og tines under vakuum før de kan overføres til hanskeboksen. Fryse- og tinebehandlingen gjør at kolben kun inneholder løsemidlet i gass og væskefase, trykket i kolben kun blir damptrykket til løsemiddelet ved romtemperatur. Prosedyren sikrer også at luft som ellers hadde vært over løsemiddelet ikke introduseres i syntesen. Innfrysningen gjøres ved å fryse kolben med løsemiddelet i flytende nitrogen for så å pumpe vakuum over løsemidlet og la det tine under et statisk vakuum.

### 2.1.4 Rensing av produkter

Produktet fra en syntese er gjerne en blanding av en eller flere metallorganiske forbindelser, salter eller rester av løsemidler som må separeres før de er egnet til bruk eller karakterisering. Ettersom det i denne oppgaven kun er laget faste stoffer som produkter har det ikke vært aktuelt å destillere produktet slik det kan gjøres for væsker. For rensing av faste stoffer er sublimasjon under vakuum en godt egnet metode, utstyret er vist i Figur 16. I det samme oppsettet kan også produktene tørkes og biprodukter kan dampes av. For å skille ut en bestemt forbindelse varmes sublimasjonsovnene til forbindelsens sublimasjonstemperatur i vakuum og produktet kondenseres på en kaldere temperaturkontrollert finger inne i ovnen. Metoden

baserer seg på å ha en så høy temperatur på fingeren at flyktige biprodukter ikke kondenserer, men likevel så kald at produktet gjør det. Biprodukter med lavere damptrykk blir liggende igjen og kan lett separeres ved en ny sublimasjon. Det er også mulig å omkrystallisere produktene, men dette krever mye løsemiddel og er krevende å gjøre under inerte betingelser.



Figur 16 Bilde av sublimasjonoppsett



## 2.2 Reaksjoner for fremstilling av metallorganiske forbindelser

For syntese av metallorganiske forbindelser finnes det to generelle metoder: Å reagere et metall direkte med en organisk gruppe, eller å reagere to metallorganiske forbindelser, eller en metallorganisk forbindelse med en uorganisk forbindelse, med hverandre [66]. Det er hovedsakelig alkaliemetaller som kan reagere direkte med organiske grupper, og selv de er begrenset til reaksjoner med relativt reaktive organiske grupper som alkoholer. Mange metallorganiske synteser involverer derfor flere trinn. I dette arbeidet er det brukt tre typer reaksjoner som vist i Ligning 2-1 til Ligning 2-3. Disse reaksjonene er direkte reaksjon mellom et metall, og en organisk gruppe som i Ligning 2-1, metatase eller ligandbyttereaksjon mellom en metallorganisk forbindelse og en organisk forbindelse som i Ligning 2-2 og ligandbyttereaksjon mellom en metallorganisk forbindelse og et metallhalid som i Ligning 2-3. I ligningene under er M og M' metaller, R og R' organiske grupper og X er et halid. Alle reaksjonene er tenkt utført i et løsemiddel.



### 2.2.1 Syntese av metallalkoksider

Som nevnt over er det vanligvis kun alkaliemetaller som reagerer direkte med alkoholer. For å syntetisere alkoksider av andre metaller enn alkaliemetallene kan et natriumalkoksid og et metallhalid (vanligvis et metallklorid) benyttes som utgangstoffer i en ligandbyttereaksjon som vist i Ligning 2-4. Utgangsstoffene komplekseres i THF og løsningene av metallkloridet ( $MCl_x$ ) og natriumalkoksidet (NaOR) blandes så under inerte betingelser.

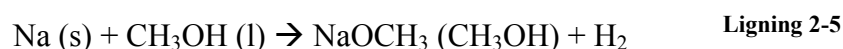


Løsemiddelet kan nå dampes inn og produktet kan tørkes og sublimeres.

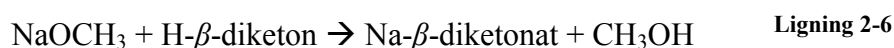
### 2.2.2 Syntese av $\beta$ -diketonato-komplekser

Det finnes mange synteseruter for å fremstille  $\beta$ -diketonato-komplekser av metaller [1, 67-70]. I dette arbeidet er det benyttet to forskjellige synteseruter for fremstilling av  $\beta$ -diketonato-komplekser. Disse er kalt metode A og metode B i teksten under.

Metode A er en ligandbyttereaksjon mellom et natrium- $\beta$ -diketonat og et metallklorid, denne typen reaksjon er brukt for å fremstille  $\beta$ -diketonat-komplekser flere steder i litteraturen [1, 68-70]. Den første delen av syntesen er å lage natriummetoksid ved å reagere natrium med et overskudd av metanol, dette er vist i Ligning 2-5:



Natriummetoksid fra Ligning 2-5 kan så reageres med  $\beta$ -diketonet for å danne et natrium- $\beta$ -diketonato-kompleks, dette er vist i Ligning 2-6:

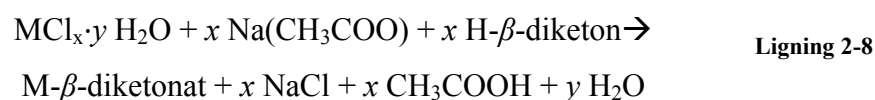


Metanolen dampes så inn og natrium- $\beta$ -diketonato-komplekset og metallkloridet løses i et løsemiddel før løsningene blandes. Den totale reaksjonen blir da som Ligning 2-7:



For å isolere produktet dampes løsemiddelet inn og produktet sublimeres.

Metode B er en direkte reaksjon mellom metallkloridet og  $\beta$ -diketonet. Natriumacetat brukes til å forskyve likevekten. Syntesen er beskrevet av Hammond *et al.* [67] og vist i Ligning 2-8:



$\beta$ -diketonato-komplekset kan så filtreres fra igjennom en büchnertrakt før produktet tørkes og sublimeres.

### 3 Syntese av tynne filmer

Dette kapitlet tar for seg en oppsummering av forskjellige tynnfilmteknikker før det forklarer ALD som teknikk og hvordan ALD kan brukes til å syntetisere tynne filmer med kompleks støkiometri. Dette kapitlet beskriver ALD som teknikk relativt overflatisk, ettersom ALD er en godt kjent teknikk i gruppa [46, 71-76]. Det er lagt større vekt på valg av forløpere ettersom dette er en sentral problemstilling i dette arbeidet.

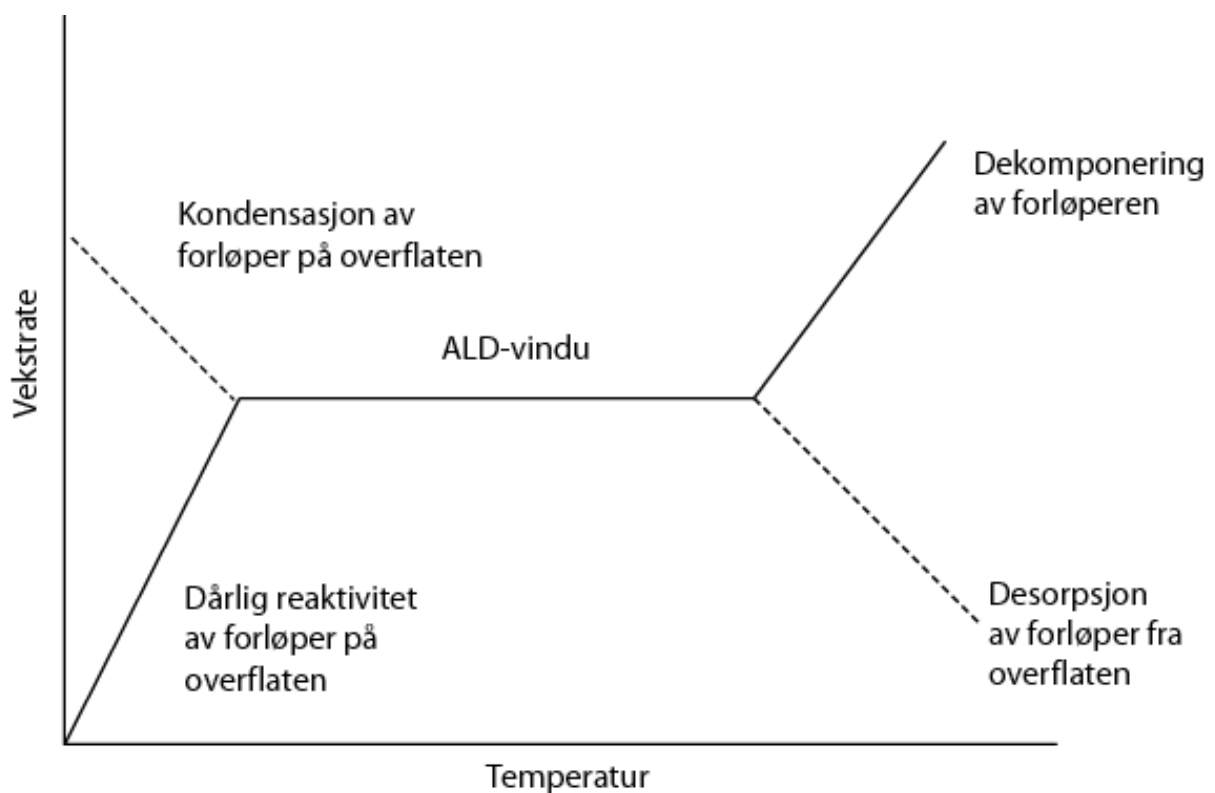
En tynn film er et begrep som er vanskelig å definere på en eksakt og entydig måte. En vanlig og praktisk definisjon er enten at tykkelsen er mindre enn (tynnere) eller større (tykkere) enn 1  $\mu\text{m}$ . En annen vanlig inndeling er etter syntesemetode. Det er da naturlig å skille mellom fysiske metoder som er ulike varianter av pådampning og sputtering, kjemiske metoder som omfatter ulike gassfasemetoder som ALD og CVD samt våtkjemiske metoder som *chemical solution deposition* (CSD) eller *spincoating*, i tillegg regnes elektrodeponering og aerosolprosesser blant de kjemiske metodene.

#### 3.1 Tynne filmer med ALD

Prinsippet bak ALD teknikken ble patentert i 1977 av T. Suntola [77]. I den nyere litteraturen omtales teknikken som ALD eller ALCVD (*Atomic Layer Chemical Vapor Deposition*), den opprinnelige betegnelsen ALE (*Atomic Layer Epitaxy*) brukes ofte i eldre litteratur. Teknikken har også blitt omtalt med andre navn, se [78] for en mer utfyllende liste. Typiske materialer som har blitt syntetisert med ALD er uorganiske forbindelser som oksider, sulfider og nitrider, rene metaller og halvledermaterialer [78, 79]. Det er også syntetisert organisk-uorganiske hybridmaterialer [76].

Vekstmekanismen i ALD prosessen er selvhindrende. Det betyr at tykkelsen kun er avhengig av antallet sykluser av prosessen og ikke av mengden forløper som blir tilført substratet, hvilket er tilfellet for CVD-prosesser. Hovedpoenget med ALD prosessen er at de forskjellige trinnene i prosessen er adskilt slik at forløperne kun har mulighet til å reagere med en overflate og ikke gjennomføre gassfasereaksjoner. De forskjellige trinnene i prosessen adskilles ved at forløperne blir transportert til substratet i gassfase i alternerende pulser adskilt av renseperioder for å fjerne overskudd av forløper. På den måten vil forløperne adsorberes

etter tur og ideelt sett reagere på substratet som ett og ett monolag, eller brøkdeler av et monolag av forløper. Rensepulsene må være lange nok til å tømme reaksjonskammeret for forløper mellom hver puls for å forhindre at forløperne reagerer i gassfase. I tillegg må hver puls være lang nok til å mette hele overflaten, for å oppnå jevn dekking av substratet. Temperaturen i reaksjonskammeret velges slik at forløperne ikke dekomponerer, kondenserer eller desorberer fra overflaten, men høy nok til å gjennomføre reaksjonen, dette temperaturintervallet kalles ALD-vinduet og er vist i Figur 17. En syklus gir typisk mellom 0,1 og 3 Å tykt lag for vekst av oksider, veksten er i prinsippet omvendt proporsjonal med den fysiske størrelsen til forløpermolekylet på overflaten [74, 79]



**Figur 17** Skjematisk fremstilling av vekstrate som funksjon av temperatur og alternative reaksjonsforløp

Filmer av komplekse oksider har tidligere vært ansett som vanskelige å lage med ALD, ettersom vanskelighetsgraden og begrensningene til prosessen blir summen av begrensningene til hver av de binære komponentene [74]. Det er tre måter å lage filmer med mer enn ett metall; enten å bruke en forløper som inneholder begge (eller alle) metallene eller å bruke flere forskjellige metallforløpere som pulser etter tur adskilt av pulser av et



oksidasjonsmiddel eller så kan de forskjellige metallene pulses samtidig, som i ”*liquid injection-ALD*”. I denne oppgaven er det brukt adskilte pulser, fordi det kun er rapportert ett tilfelle av en heterobimetallisk forløper som inneholder 1:1 forhold av vismut og jern [80] og fordi det gir mindre muligheter til å tilpasse og justere støkiometrien [74]. Støkiometrien til en film av et komplekst oksid vil være avhengig av to variabler; de relative vekstratene og den pulsede støkiometrien [74]. For å kontrollere støkiometrien i en film er det fordelaktig å ha en modell som kan beregne sammensetningen og analysere hvordan veksten av de ulike oksidene påvirker hverandre. En slik modell kan ta utgangspunkt i arealet av forløperen på overflaten eller vekstratene til de binære oksidene.

### 3.1.1 Fordeler og begrensninger med ALD

ALD har fordeler og begrensninger sammenliknet med andre tynnfilmteknikker. Fordelene kan oppsummeres med ordet ”kontroll”. Metoden gir overlegen kontroll på tykkelse, renhet og dekking av store overflater med meget uniforme filmer [79]. Etersom ALD ikke tillater noen gassfasereaksjoner er teknikken også egnet til å dekke nanostrukturer og porøse materialer [72, 81, 82]. ALD kan også brukes til å dekke store arealer, det er rapportert om dekking av store overflater. For eksempel er det rapportert om deponering på 42 substrater hver på 40 x 50 cm<sup>2</sup>. Den største sammenhengende platen som er deponert pr. i dag er på 60 x 100 cm<sup>2</sup> [79]. Fordelene til ALD er en direkte konsekvens av den selvbegrensende vekstmekanismen og de separate pulsene. Dette gjør prosessen uavhengig av hvor raskt forløperen blir tilført og hvor jevn tilførselen er og gjør det mulig til å bruke forløpere som ikke har et konstant damptrykk under bruk.

Etersom overflaten blir eksponert for kun en forløper av gangen er det mulig (og fordelaktig) å bruke forløpere som er ekstremt reaktive ovenfor hverandre. Dette gjør det også mulig å utføre reaksjoner ved lave temperaturer, hvilket åpner for å lage kompliserte multilagstrukturer eller lage amorfe filmer [79, 83]. ALD teknikken kan også resultere i krystallinske filmer der orienteringen til filmen er avhengig av temperaturen, substratet og forløperne [5, 84]. ALD gir muligheten til god kontroll av støkiometri både for binære og komplekse oksider [74].

Begrensningene til ALD er hovedsakelig den lave vekstraten, hvilket antagelig er grunnen til at ALD teknikken har en begrenset kommersiell suksess [79]. Likevel inngår ALD teknikken i dag som viktige trinn i produksjonen av DRAM (*Dynamic Random Access Memory*) brikker samt i de nye 45 nm prosessorene til Intel. Beneq, som er en kommersiell leverandør av ALD-utstyr, en rekke patenter innen anvendelser av ALD til industrielle formål. Patentene til Beneq er blant annet innenfor områdene korrosjonsbeskyttelse av sølv, diffusjonssperrer til polymerer og optiske filtre [85].

### **3.2 Forløpere til ALD**

Kjernen i et hvert arbeid med ALD er å finne et sett forløpere som er egnet til å deponere materialet som skal undersøkes. I prosessen med å velge en forløper er det noen egenskaper ved forløperen som er kritiske og må vurderes, spesielt siden forløperkjemien til ALD-teknikken er noe forskjellig fra andre tynnfilmteknikker.

Innledningsvis må flyktigheten eller fordampningsevnen til forløperen vurderes. Dette er viktig for å forsikre seg om at forløperen kan bringes i gassfase for å kunne transporteres til overflaten som skal belegges. Tilstrekkelig flyktighet er et damptrykk på rundt 1 mbar ved den aktuelle temperaturen [79]. Det er også praktiske begrensninger for hvor høy temperatur som kan brukes for å bringe forløperen i gassfase. 500 °C er det maksimale som er mulig i utstyret som er tilgjengelig. For å sikre best mulig reproduserbarhet er det også fordelaktig å velge en væske eller gass som forløper, ettersom faste forløpere kan endre fordampningsegenskaper underveis. Forløpere i gass eller væskefase er ikke kritisk for ALD, men er ønskelig dersom det er tilgjengelig.

Når det er avgjort at forløperen som undersøkes kan bringes i gassfase må den termiske stabiliteten vurderes. Forløperen kan ikke dekomponere på egenhånd, ettersom termisk dekomponering vil ødelegge den selvhindrende vekstmekanismen. I litteraturen blir det hevdet at dersom dekomponeringsreaksjonen ikke skaper forurensninger, som for eksempel karbon eller rene metaller, i filmen kan dekomponering av forløperen tillates dersom dekomponeringen er kontrollert av overflaten og ikke av mengden tilført forløper [79].

Når de fysiske egenskapene til forløperen er vurdert må kjemien vurderes nærmere og det er hovedsakelig tre punkter som er viktige; ingen sidereaksjoner, ingen reaktive biprodukter og at reaksjonene mellom forløperne på overflaten er raske og fullstendige. Sidereaksjoner inkluderer her reaksjoner der materialet som skal deponeres etses av forløperne som for eksempel deponering av  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  fra  $\text{NbCl}_5$  der det dannes et flyktig oksyklorid,  $\text{NbOCl}_3$ , i reaksjonen mellom overflaten og forløperen. En annen type etsningsreaksjon er en form for ligandbytte mellom en forløper og overflaten som reaksjonen av  $\text{AlCl}_3$  og  $\text{TiO}_2$  som danner  $\text{Al}_2\text{O}_3$  og  $\text{TiCl}_4$  som damper av [79]. Det er også viktig for å ha god driftssikkerhet at utstyret ikke skades av reaktive biprodukter. Et eksempel er prosesser der det benyttes metallklorider

som vil avgi saltsyre som biprodukt, dette kan skade utstyr som pakninger, rør og pumper eller annen infrastruktur. Et annet tilfelle der det er viktig med ureaktive biprodukter er tilfellene der biproduktene kan adsorbere på overflaten igjen og blokkere reaksjons seter. Det siste punktet som er nevnt over er raske og fullstendige reaksjoner på overflaten. Dette er et viktig punkt ettersom fullstendige reaksjoner reduserer mengden forurensinger i filmen. Ettersom vekstraten bare er avhengig av antall sykluser er det også viktig at reaksjonene er raske. Raske i denne sammenhengen betyr mindre enn omtrent 5 sekunder. Lengre reaksjonstid enn dette gjør at deponeringen tar upraktisk lang tid.

De siste kriteriene er av mer praktisk art, forløperen må være trygg å håndtere og syntetisere, den bør helst være billig og den må kunne lages i tilstrekkelig renhet. De siste kriteriene er av mer generell art og vil gjelde for enhver problemstilling som involverer kjemi.

### **3.2.1 Valg av vismutforløpere**

Dette kapitlet tar for seg en diskusjon rundt valget av et forløpersystem for Bi-Fe-O systemet. I de neste avsnittene blir noen klasser av forløpere blir kort presentert og diskutert for å ende opp med et egnet sett forløpere. Målet i dette kapitlet er å vurdere mulige forløpere og utelukke flest mulig på bakgrunn av informasjonen i litteraturen for å begrense arbeidet videre. I et hvert arbeid med å lage tynne filmer av komplekse oksider med ALD er det nødvendig med et sett forløpere som er valgt slik at de har eller oppnår ALD-vekst i samme temperaturområde. I dette arbeidet er utfordringen å finne en forløper som er egnet til å deponere både  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  og  $\text{BiFeO}_3$ . Ved å se på de tidligere arbeidene i 1.2 er det klart at nye forløpere må vurderes for å løse denne oppgaven tilfredsstillende.

Tabell 1 er en liste over mulige forløpere som er et resultat av en brainstorming. Det er valgt noen vanlige klasser av forløpere som det er undersøkt om eksisterer, disse er diskutert under tabellen.

Tabell 1: Oversikt over mulige vismutforløpere

Forløper	Sublimasjons- temperatur (°C)	Dekomponering- temperatur (°C)	Kommentar	Ref
<i>Organometalliske</i>				
BiMe <sub>3</sub>	-	-	Ekstremt dyr, usikker reaktivitet	[86, 87]
BiEt <sub>3</sub>	-	-	Samme som for BiMe <sub>3</sub> . Ikke tidligere rapportert som forløper.	-
BiPh <sub>3</sub>	80-90	~180	Ikke ALD-vekst	[2]
BiCp <sub>3</sub>	-	75	Polymeriserer ved ~15°C	[88-90]
<i>Alkoksider</i>				
Bi(OMe) <sub>3</sub>	190	-	Sublimerer med 10 % utbytte, dekomponerer	[91]
Bi(OEt) <sub>3</sub>	125	-	Sublimerer med 20 % utbytte, dekomponerer	[91]
Bi(OiPr) <sub>3</sub>	140	-	Sublimerer med 15 % utbytte, dekomponerer	[91]
Bi(OtBu) <sub>3</sub>	60	75	Lite vindu mellom dekomponering og sublimasjon	Se resultat
Bi(mmp) <sub>3</sub>	-	-	Væskeinnsprøytning-ALD. Dekomponerer	[42]
<i>β-diketonater</i>				
Bi(thd) <sub>3</sub>	135	300	Brukt i CVD	[37]
Bi(acac) <sub>3</sub>	-	-	Rapportert ikke å eksistere	[68]
Bi(hfac) <sub>3</sub>	-	110-120	Mulig fluorforurensninger	[1]

<i>Uorganiske</i>				
BiCl <sub>3</sub>	-	-	Danner klorid eller oksykloridfaser med Fe og alene	[2, 40]
BiI <sub>3</sub>	-	-	Ikke ALD vekst	[2]
"Bi(CO) <sub>3</sub> "	-	-	Ser ikke ut til å eksistere	-
<i>Aminer</i>				
Alkylaminer	100 - 150	110 - 150	Dekomponerer	[3]
Aminidater	-	-	Komplisert syntese og håndtering. Ikke rapportert for vismut	[92]
Silylaminer	110 - 150	110 - 190	Rapportert å gi dårlig reproduserbarhet for Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Noen ser også ut til å dekomponere.	[3]

### 3.2.2 Organometalliske forløpere

Organometalliske forløpere er ofte meget reaktive og mye brukt som forløpere for ALD, spesielt trimetyl aluminium (TMA) [78]. Ved å se på organometalliske forløpere for andre hovedgruppemetaller, som for eksempel indium er InMe<sub>3</sub> (Me = CH<sub>3</sub>) rapportert å være uegnet til ALD [93]. SnMe<sub>3</sub> er rapportert å ha ALD-vekst, men da med N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> som oksidasjonsmiddel [94]. Det er også gjort forsøk med BiMe<sub>3</sub> som forløper til CVD med resultat av filmer med nanostruktur og ikke flate, tette filmer [87, 95]. I en artikkel som sammenlikner reaktiviteten til forskjellige metylforbindelser, rapporteres det at BiMe<sub>3</sub> kun er moderat reaktiv mot vann og oksygen, begrunnelsen skal være fordelingen av ladning mellom sentralatomet og ligandene [86]. Andre kilder påstår at BiMe<sub>3</sub> er eksplosivt [96], noe som antyder at BiMe<sub>3</sub> bør være egnet som forløper for ALD. Dersom BiMe<sub>3</sub> ikke er reaktiv nok, gjelder dette også for andre vismutalkylforbindelser med lengre kjeder. BiMe<sub>3</sub> er ikke kommersielt tilgjengelig, og syntesen er vanskelig, spesielt isoleringen av det potensielt

eksplosive produktet er farlig. Motstridende informasjon og potensielt farlig syntese taler i mot å bruke denne klassen stoffer som forløpere.

Vismutarylforbindelser som  $\text{BiPh}_3$  ( $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) er en mye brukt forløper til MOCVD [37, 97, 98], og er derfor naturlig å undersøke som forløper for ALD. Det er rapportert at  $\text{BiPh}_3$  ikke viser ALD-vekst med vann, oksygen eller ozon for syntese av  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , men viser ALD-vekst i Bi-Ti-O systemet [2]. Det er interessant å vurdere  $\text{BiPh}_3$  som forløper for å deponere komplekse oksider og eventuelt undersøke om og eventuelt hvorfor denne forløperen kan brukes til å deponere komplekse oksider og ikke er egnet til å deponere binære oksider.

De siste årene har det kommet flere publikasjoner som viser ALD-vekst av syklopentadienylforbindelser av innskuddsmetaller [49, 99, 100] og metaller fra hovedgruppene [101]. Av denne årsaken kan vismut-tris-syklopentadienyl ( $\text{BiCp}_3$ ) være et spennende alternativ.  $\text{BiCp}_3$  viser seg derimot å polymerisere ved ca 15 °C og dekomponerer i vakuum ved 75 °C [88, 90]. Dette gjelder også for syklopentadienylderivater av vismut [89].  $\text{BiCp}_3$  og  $\text{BiCp}_3$ -derivater er derfor ikke egnet som forløper for ALD.

### 3.2.3 Metallorganiske forløpere

To klasser av metallorganiske forløpere er undersøkt i dette arbeidet, alkoksider og  $\beta$ -diketonato-komplekser. Disse blir diskutert i de neste avsnittene.

#### 3.2.3.1 Alkoksider

Alkoksider er metallorganiske forbindelser med generell formel  $\text{M}(\text{OR})_x$  der M er et metallatom og R er en organisk gruppe. Denne klassen forløpere er brukt til å deponere tynne oksidfilmer med ALD av grunnstoffer fra gruppe 4 og 5 samt bor, aluminium, silisium og bly [78]. I tillegg er det senere rapportert vekst av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fra  $\text{Fe}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6$  [48]. Alkoksider dekomponerer ofte ved lavere temperaturer enn  $\beta$ -diketonater og alkylforbindelser fordi O-R bindingen er relativt lett å bryte [78]. Det er også mange alkoksider som danner dimerer, trimerer eller andre polymerer [102], noe som kan gjøre damptrykket lavere og dermed sublimasjonstemperaturen høyere. Fordelene er at de organiske gruppene er relativt små slik at veksten blir relativt hurtig samt at mange av alkoksidene reagerer med vann.

Ingen av de enklere alkoksidene (OMe, OEt, O<sup>i</sup>Pr, O<sup>t</sup>Bu) av vismut er rapportert brukt til syntese av tynne filmer ved hjelp av ALD. De tre første (OMe, OEt, O<sup>i</sup>Pr) opptrer mest sannsynlig som polymerer eller oligomerer, ettersom de er rapportert å være vanskelige å løse i benzen eller andre organiske løsemidler [91]. Disse alkoksidene har også dårlig utbytte når de sublimeres, noe som tyder på dekomponering. Bi(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> er løselig i vanlige organiske løsemidler og er relativt flyktig [69, 80]. Krystallstrukturen til Bi(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> er undersøkt, men hele strukturen er ikke bestemt [80]. Molekylet er undersøkt med gasselektron-diffraksjon og rapportert å være monomerisk i gassfase [103].

Blant alkoksidene er Bi(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> den mest interessante forløperen å undersøke nærmere, ettersom den er flyktig og monomerisk i gassfase.

### 3.2.3.2 $\beta$ -diketonato-komplekser

ALD, MOCVD og sol-gel baserte teknikker bruker ofte  $\beta$ -diketonato-forbindelser som forløpere. Det finnes mange forskjellige  $\beta$ -diketonater hvor sidegruppene er substituert med forskjellige organiske grupper eller fluor [1, 104].  $\beta$ -diketonato-ligandene er relativt store slik at vekstraten med ALD teknikken blir lav da kun noen prosent av et monolag blir deponert i hver syklus [78]. Fordelen med denne typen forløpere er at de er relativt termisk stabile da de klarer å fylle koordinasjonssfæren til store grunnstoffer som for eksempel lantan i gassfase. Som faste stoffer krystalliserer flere  $\beta$ -diketonato-forbindelser sammen med vann [105]. Bindingene mellom metall og oksygen er relativt sterke slik at en ligandbyttereaksjon vanligvis ikke er mulig. Ulempen er at det da må brukes ozon for å oksidere den organiske delen av forløperen. Dette gjør at det ofte dannes karbonat- eller oksykarbonatforurensninger i filmene [78].

De vanligste  $\beta$ -diketonatligandene er: thd (2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptadionato) som også omtales som dpm (dipivaloylmetanato); acac som er en forkortelse for acetylacetonato (pentan-2,4-dionato) og hfac (1,1,1,5,5,5-heksafluoro-2,4-pentadionato). Både Bi(thd)<sub>3</sub> og Bi(hfac)<sub>3</sub> er rapportert syntetisert flere steder i litteraturen [68-70]. Bi(acac)<sub>3</sub> er ikke rapportert men forsøk på å syntetisere Bi(acac)<sub>3</sub> med vanlige metoder er rapportert å bli mislykket [68].



Det er kjent at enkelte thd komplekser endrer egenskaper ved lagring. Dette gjelder spesielt for jordalkaliemetallene strontium og barium [106-108]. Dette kan gi dårlig reproduserbarhet. Problemene med aldring kan unngås ved å gjøre en *in-situ* syntese av forløperen ved å passere Hthd-damp over Bi(Ph)<sub>3</sub> etter samme modell som er gjort for barium og strontium [107, 108]. En ulempe med denne metoden er at Hthd-damp kan etse den ferdige filmen, slik at kvaliteten blir dårlig.

Det vil være interessant å undersøke forløpere basert på alle de tre overnevnte  $\beta$ -diketonatene, også Bi(acac)<sub>3</sub> selv om det ikke er rapportert tidligere. Rekkefølgen de bør prøves i er thd, acac og hfac. Rekkefølgen begrunnes i tilgjengelighet og at hfac kan gi fluorforurensninger.

### 3.2.4 Uorganiske forløpere

Uorganiske forløpere er stort sett halider eller karbonylforbindelser. Halider var de første forbindelsene som ble brukt som forløpere [78]. Halider er ofte reaktive og ligandene er relativt små. Den termiske stabiliteten er god, for eksempel kan HfO<sub>2</sub> deponeres fra HfCl<sub>4</sub> og H<sub>2</sub>O selv ved temperaturer over 800°C [109]. Ulempene er at det lett dannes forurensninger av halider i filmene eller at det dannes oksykloridfaser og at restproduktene (for eksempel HCl eller HF) kan etse filmen og utstyret.

En annen klasse forløpere som har blitt ”oppdaget” den siste tiden er karbonyler. Dessverre er det ikke mulig å finne ”Bi(CO)<sub>3</sub>” hverken i litteraturen eller i handel. Det finnes allikevel enkelte hetrometalliske vismutkarbonyler, også noen som inneholder jern, men disse har ikke 1:1 forhold mellom jern og vismut [110].

### 3.2.5 Aminer

Aminer er en klasse forløpere som er brukt til å fremstille filmer med ALD teknikken, men kun oksider fra metallene i gruppe 4 og 5 [78]. Silylaminer er brukt til å stabilisere mange grunnstoffer, men er ofte lite temperaturstabile og dekomponering vil gi silisiumforurensninger [92]. Det er deponert filmer av vismut basert på Bi(hmds) (hmds = heksametyldisilazan) [3], men det er problemer med reproduserbarheten. Artikkelen til Vehkamäki *et al.* [3] går også igjennom andre vismutaminer og vismutsilylaminer, deres

termogravimetrisk analyse viser at kun  $\text{Bi}(\text{hmds})_3$  fordamper fullstendig.  $\text{Bi}(\text{hmds})_3$  viser seg også å gi silisiumforurensninger allerede ved 200 °C. De enklere vismutaminene og vismutsilylaminene ser ut til å dekomponere under sublimering. Denne typen forbindelser ser derfor ut til å være et blindspor.

Aminidater er en nitrogenbasert forbindelse som ligner på  $\beta$ -diketonater, men med nitrogen substituert for oksygen. Disse forløperne har relativt nylig blitt tatt i bruk [92], og har blitt brukt til å deponere tynne filmer av metaller og oksider av blant annet jern, kobolt og kobber [47, 92, 111]. Et problem med denne typen forløpere er at de er vanskelige å syntetisere ettersom syntesene har mange trinn og de fleste av mellomproduktene og sluttproduktene er luftfølsomme. Det er heller ikke rapportert om aminidater av vismut eller metaller som har lignende kjemi som vismut. I senere litteratur er det også tegn til dekomponering av denne klassen forløpere. Dette gjør at aminidater ser ut til å være et dårlig valg i denne sammenhengen.

### 3.2.6 Oppsummering og valg av forløpere

Fra diskusjonen i dette kapitlet kommer det frem at de mest fornuftige forløperne å undersøke i første rekke vil være;  $\text{BiPh}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  og  $\text{Bi}(\text{thd})_3$ , i denne rekkefølgen. Rekkefølgen er valgt på bakgrunn av tilgjengelighet, ettersom  $\text{BiPh}_3$  finnes kommersielt og syntesen av  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  er mindre komplisert enn syntesen av  $\text{Bi}(\text{thd})_3$ . Det er også mindre sannsynlig at  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  tidligere er undersøkt som forløper for ALD. De forskjellige alternativene til forløpere er valgt fra tre forskjellige typer forbindelser, et  $\beta$ -diketonato-kompleks, et alkoksid og et aryلكompleks. Det vil også være interessant å forsøke å syntetisere  $\text{Bi}(\text{acac})_3$ .

Jernforløperen som er valgt er  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  ettersom denne er godt kjent i forskningsgruppa [5, 45, 46].

## 4 Karakterisering

Dette kapitlet beskriver de forskjellige metodene som er brukt til å karakterisere forløpere og filmprøver i dette arbeidet. Kapitlet er delt inn i tre deler, den første handler om metoder basert på røntgendiffraksjon den neste om spektroskopi og mikroskopi, og den tredje omhandler karakterisering av vekstmekanismer og termiske metoder.

### 4.1 Røntgendiffraksjon

Dette kapitlet tar for seg diffraksjon med røntgenstråling, først behandles røntgendiffraksjon generelt så går den nærmere inn på spesifikke analysemetoder.

Røntgendiffraksjon, ofte forkortet XRD (*x-ray diffraction*), brukes rutinemessig til å bestemme struktur, faserenhet og sammensetning i krystallinske materialer. Røntgendiffraksjon kan brukes til å karakterisere enkrystaller, pulvere og tynne filmer.

Diffraksjon er et fenomen som oppstår når bølger treffer en spalte på samme størrelsesskala som bølgelengden. Bølger bøyer seg rundt spalter og danner nye bølger, dette kalles Fresnel-Huygens prinsipp [112]. Når mange spalter står i et systematisk mønster danner de et optisk gitter og når en bølge treffer et slikt gitter dannes det mange nye bølger som kan interferere med hverandre og danner et karakteristisk mønster. En krystall kan sees på som et tredimensjonalt gitter der avstanden mellom atomene danner spalter. Bølgelengden til røntgenstråling er sammenliknbar med avstanden mellom to atomer. Når en monokromatisk røntgenstråle treffer en krystall vil den derfor spre strålen til et karakteristisk mønster som er avhengig av størrelsen til enhetscella, hvilke atomer som er tilstede og symmetrien til krystallstrukturen. Mønstret kan brukes til å gjøre strukturløsning, kvalitativ og kvantitativ faseanalyse av pulvere.

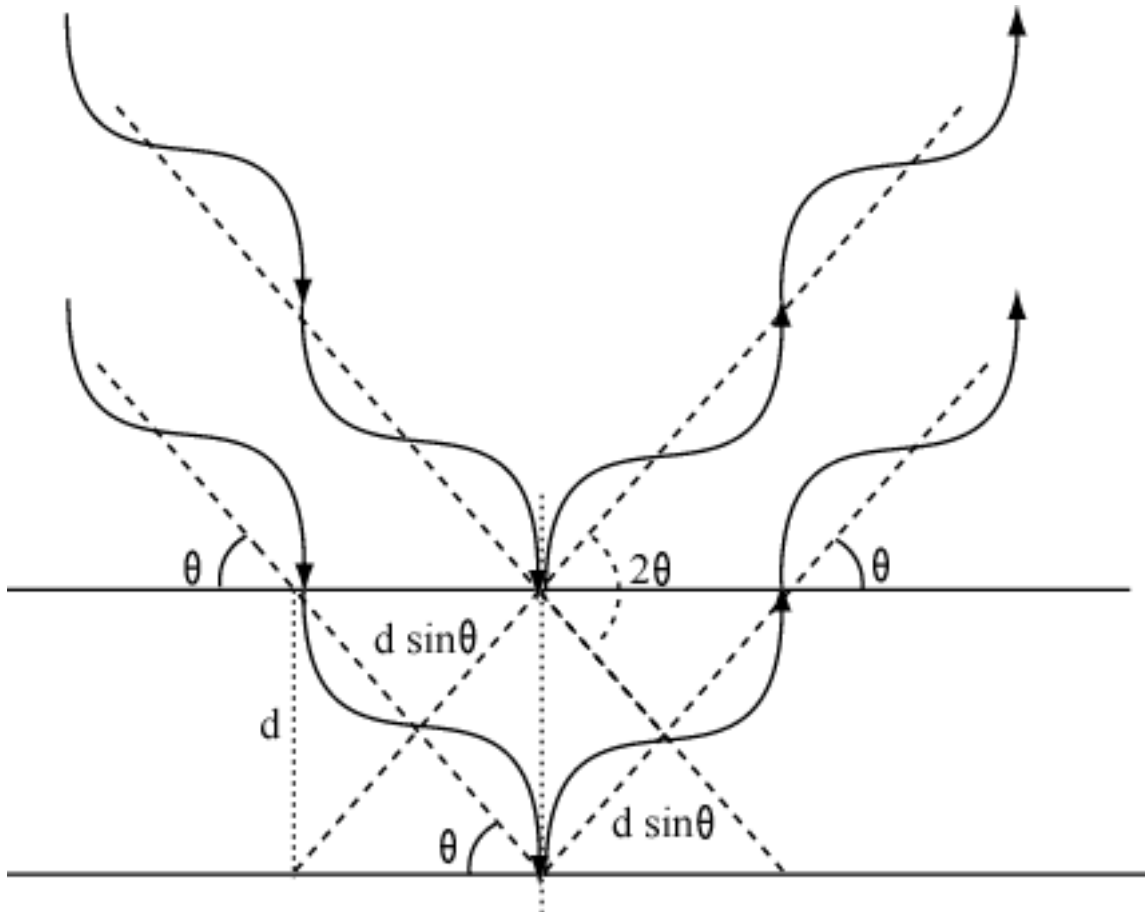
For å beskrive retninger og plan i en krystall brukes Millerindekser, disse beskriver hvor mange ganger et bestemt plan skjærer enhetscella i en bestemt retning. Millerindeksene angis som tre tall,  $hkl$ , som angir hvor mange ganger et plan skjærer hhv  $a$ ,  $b$  og  $c$  aksene.

Relasjonen mellom bølglengde, spredningsvinkel og planavstand kalles Braggs lov [112, 113], se Ligning 4-1.

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Ligning 4-1

Der  $d$  er planavstanden,  $\theta$  er vinkelen mellom strålen og substratet og  $\lambda$  er bølglengden til røntgenstrålen. Når Braggs lov er oppfylt kalles det en refleks.



**Figur 18:** Braggs lov illustrert. Hvis forskjellen i avstand den innkommende strålen og den utgående strålen går ( $2d \sin \theta$ ) er et helt antall bølgelengder er de utgående strålene i fase

### 4.1.1 Diffraksjon fra tynne filmer

Diffraktogrammet til en tynn film er generelt forskjellig fra diffraktogrammet til det tilsvarende bulk materialet. I tynne filmer kan en stor overvekt av krystallittene i filmen være orientert i en spesiell retning i forhold til substratet, dette kalles tekstur eller preferert orientering. Tekstur vil gi et diffraktogram som er annerledes enn tilsvarende analyse for bulk materiale. De relative intensitetene til refleksene vil være forskjellige ettersom orienteringen av krystallittene i prøven vil føre til at enkelte krystallplan vil reflektere strålen oftere enn i en tilfeldig orientert prøve. I tillegg kan refleksene ha litt forskjellig plassering eller bli bredere på grunn av stress fra grenseflaten mellom filmen og substratet, eller som følge av liten krystallittstørrelse [114]. Det er mulig å estimere krystallittstørrelsen på bakgrunn av utbredelsen til en refleks ved bruk av Scherrers formel:

$$D = \frac{\lambda \cdot k}{\beta_{2\theta} \cdot \cos \theta_0} \quad \text{Ligning 4-2}$$

Der  $\lambda$  er bølgelengden,  $\beta_{2\theta}$  er halvverdibredden til refleksjonen i radianer og  $\theta_0$  er posisjonen til midten av refleksjonen og  $k$  er en konstant som er avhengig av formen til krystallittene [114, 115]. Det kan utledes forskjellige relasjoner for krystallitter med spesiell morfologi. I alle tilfeller der Scherrers formel brukes blir krystallittstørrelsen kun et estimat og usikkerheten er stor

### 4.1.2 Det resiproke rommet

I arbeid med røntgendiffraksjon er det vanskelig å komme utenom det resiproke rommet. Dette kapitlet skal etablere en sammenheng mellom fenomenet diffraksjon som ble introdusert i 4.1 og de mer konkrete teknikkene som er brukt. Et mål i dette kapitlet er å etablere en sammenheng mellom den resiproke gittervektoren  $\mathbf{G}$  og spredningsvektoren  $\mathbf{Q}$ . Det resiproke rommet inneholder de tillatte refleksene til krystallplanene i prøven representert som matematiske punkter, dette er vist skjematisk i Figur 20. I praksis er ikke punktene i det resiproke rommet matematiske punkter, men har en form og størrelse som kommer av beskaffenheten til prøven som undersøkes [116]. Posisjonen og størrelsen til refleksjonen gir informasjon om krystallstrukturen, mikrostrukturen og orienteringen til filmen.

Det resiproke rommet er definert slik at aksene i det resiproke rommet ( $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ ) står normalt på planet som spennes ut av de motsvarende reelle aksene ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ). Formulert matematisk ser det slik ut:

$$\vec{a}^* \cdot \vec{a} = \vec{b}^* \cdot \vec{b} = \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 1 \quad \text{Ligning 4-3}$$

$$\vec{a}^* \cdot \vec{b} = \vec{b}^* \cdot \vec{c} = \vec{c}^* \cdot \vec{a} = (\dots) = 0 \quad \text{Ligning 4-4}$$

Lengden til aksene er proporsjonal med de reelle aksene og omvendt proporsjonal med cellevolumet og er definert som:

$$\vec{a}^* = \frac{b \times c}{V}, \vec{b}^* = \frac{a \times c}{V}, \vec{c}^* = \frac{b \times a}{V} \quad \text{Ligning 4-5}$$

Der  $V$  er volumet av den reelle enhetscella.

Den resiproke gittervektoren  $\mathbf{G}_{hkl}$  til et plan med Millerindekser  $hkl$  er definert som:

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad \text{Ligning 4-6}$$

Videre er lengden til  $\mathbf{G}_{hkl}$ , som det følger av Ligning 4-6, definert som:

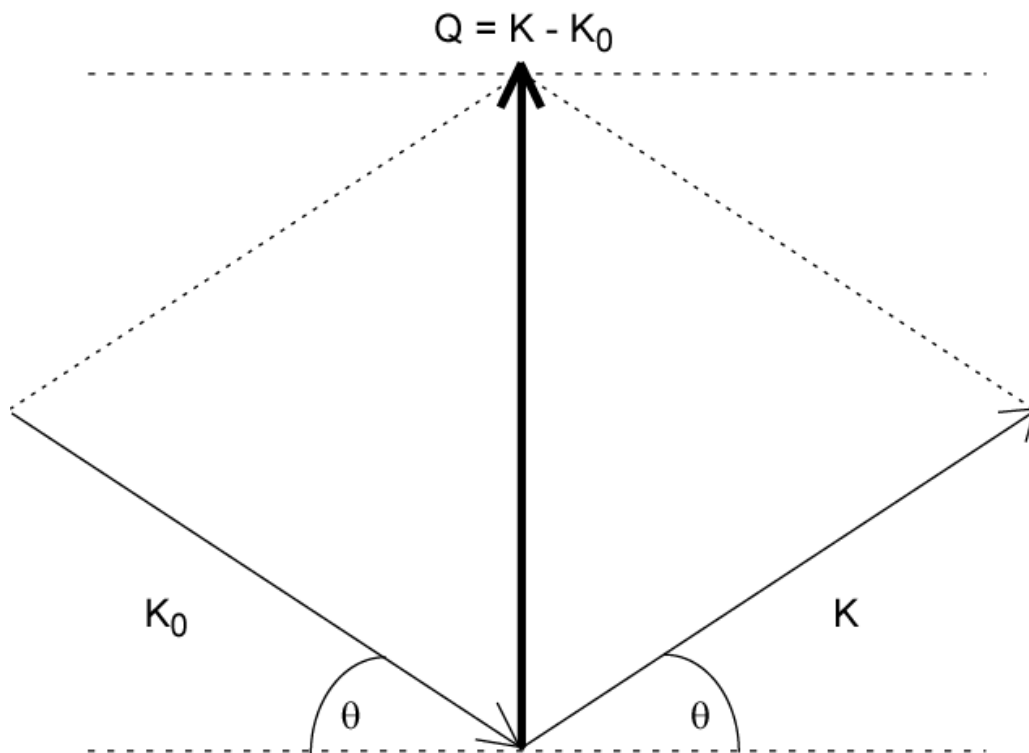
$$G_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} \quad \text{Ligning 4-7}$$

Vektoren som er differansen mellom den innfallende  $\mathbf{K}_0$  og utgående bølgevektoren  $\mathbf{K}$  kalles  $\mathbf{Q}$ , se Figur 19. Spredningsvektoren  $\mathbf{Q}$ , har samme retning som den resiproke gittervektoren  $\mathbf{G}$ , bare skalert med  $2\pi$ . Det kan derfor vises at  $\mathbf{G}_{hkl}$  alltid vil stå normalt på planet  $hkl$  i det reelle rommet [116], og det følger derfor at  $\mathbf{Q}$  også står normalt på planet  $hkl$ . Når vektorene  $\mathbf{K}_0$  og  $\mathbf{K}$  er rettet slik at vektoren  $\mathbf{Q}$  peker mot et av punktene i det resiproke rommet tilsvarer det at aksene på goniometeret er rettet slik at de tilsvarer en braggrefleks i det reelle rommet.

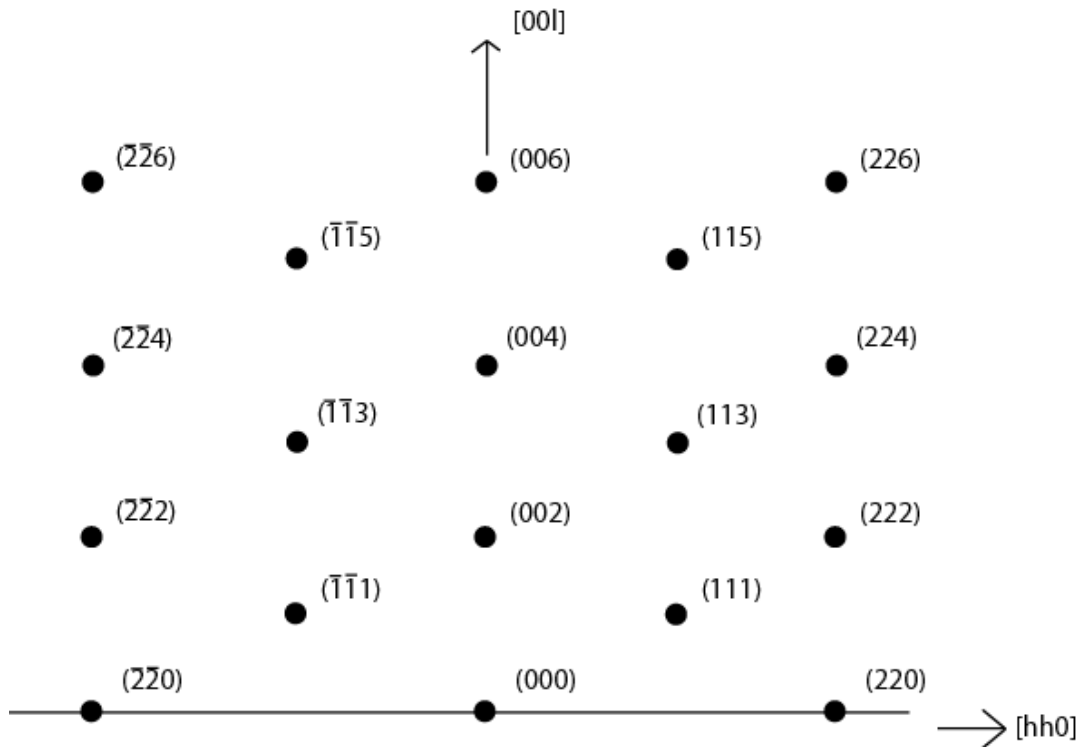
Sammenhengen mellom det resiproke rommet og det reelle rommet utføres matematisk igjennom en fouriertransformasjon som i Ligning 4-8 [114]:

$$\mathbf{F} = \int f(\mathbf{r}) \cdot \exp \{2\pi i(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r})\} d\mathbf{r} \quad \text{Ligning 4-8}$$

Der  $\mathbf{F}$  er intensiteten til den spredte strålen,  $f(\mathbf{r})$  representerer formfaktoren til et atom med posisjonen  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{Q}$  er spredningsvektoren og  $\mathbf{r}$  er vektoren som står normalt på planet i det reelle rommet. Utrykket over er strukturfaktoren til strukturen som inneholder atomene med formfaktor  $f(\mathbf{r})$  på plassene  $\mathbf{r}$ . Det er vanlig å endre uttrykket ved bytte ut med en sum over atomene i enhetcella i stedet for integralet. Ved å gjøre den inverse transformasjonen kan diffraksjonsmønsteret brukes til å løse strukturen.



**Figur 19** Konstruksjon av spredningsvektoren  $\mathbf{Q}$  fra den inngående bølgevektoren  $\mathbf{K}_0$  og den utgående bølgevektoren  $\mathbf{K}$



Figur 20 Det resiproke rommet til en flatesentrert kubisk struktur orientert i  $[001]$ -retningen

### 4.1.3 Diffraksjonsteknikker

Dette kapitlet tar for seg de konkrete teknikkene som er brukt i dette arbeidet. De konkrete oppsettene som er brukt er beskrevet i detalj for å forklare hva de er egnet til og hvilken type informasjon som kan forventes.

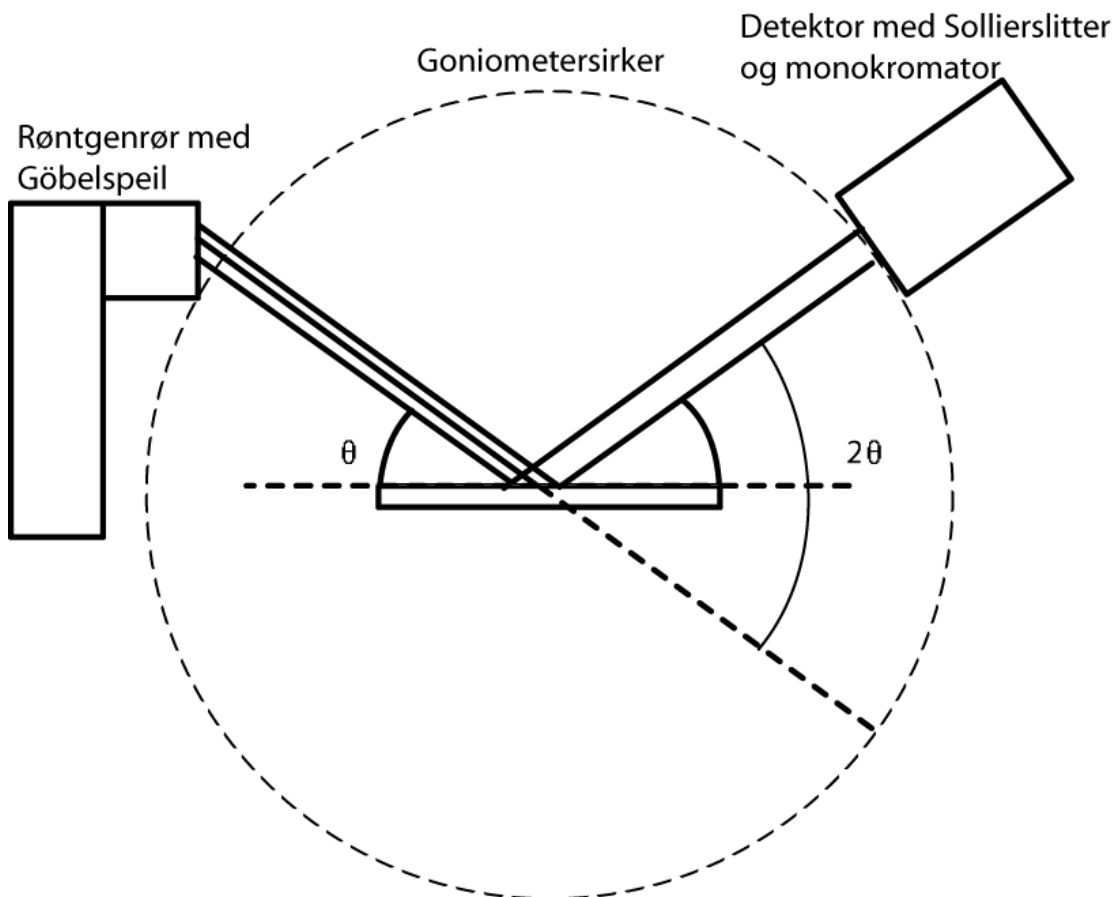
#### 4.1.3.1 $\theta$ - $2\theta$ Transmisjonsoppsett

Transmisjonsgeometri er i dette arbeidet brukt for å karakterisere pulvere. Opptaket måler intensiteten som funksjon av  $2\theta$ . I dette oppsettet blir prøven knust til et fint pulver og plassert i et kapillarrør med en indre diameter som typisk er 0,5 mm. Ved å bruke et kapillar er det mulig å karakterisere luftsensitive prøver, ettersom prøven kan prepareres i hanskeboks. Kapillaret monteres slik at strålen går igjennom prøven før den når detektoren. Mens opptaket går roterer kapillaret om sin egen lengdeakse for å få diffraksjon fra alle kornene fra alle retninger. Dette eliminerer effekten av preferert orientering av krystallittene i prøven [117], noe som gjør dataene egnet for strukturløsning og Rietveld-forfining.



### 4.1.3.2 $\theta$ - $2\theta$ Refleksjonsoppsett

$\theta$ - $2\theta$  refleksjonsgeometri er i dette arbeidet brukt til å karakterisere tynne filmer, men kan også brukes til å karakterisere pulvere. Med denne teknikken måles intensitet som funksjon av  $2\theta$  og aksene beveges symmetrisk som vist i Figur 21. Dette oppsettet gir informasjon om krystalliniteten til filmen og orienteringen. Sett i det resiproke rommet vil vektoren  $\mathbf{Q}$  kun endre lengde og hele tiden stå normalt på filmen. Dette betyr at  $\theta$ - $2\theta$ -oppsettet kun gir informasjon om de planene som ligger parallelt med overflaten [114]. Retningen filmen er orientert i er den samme som de synlige refleksene. For en orientert film der strukturen er kjent og refleksene kan indekseres kan orienteringen til filmen på substratet bestemmes. Halvverdbredden til refleksene kan brukes til å beregne høyden til krystallittene med Scherrers formel.



Figur 21 Refleksjonsgeometri med optikk for parallell stråle

### 4.1.3.3 GIXRD

GIXRD (*Grazing Incidence X-Ray Diffraction*) er en teknikk som er relatert til  $\theta$ - $2\theta$ , her holdes innfallsvinkelen,  $\alpha$ , konstant og det er kun detektoren som beveges. Dette medfører at  $\mathbf{Q}$  endrer både lengde og retning under målingen. Ettersom  $\mathbf{Q}$  endrer retning vil de planene som er synlige for denne teknikken ikke være parallelle med overflaten og aldri med hverandre. For en prøve som er helt tilfeldig orientert vil GIXRD gi samme diffraktogram som et  $\theta$ - $2\theta$  opptak. For en orientert film vil opptaket bli svært forskjellig, spesielt vil en prøve som er orientert i  $\phi$ -retningen gi forskjellig diffraktogram avhengig av hvilken vei prøven er montert. Fordelene med denne teknikken er at ettersom strålen går inn med lav vinkel og belyser derfor et større volum, et GIXRD opptak vil kunne vise flere reflekser, spesielt for prøver uten sterk orientering. GIXRD gir informasjon om fasesammensetning på samme måte som  $\theta$ - $2\theta$  og fungerer som et supplement til denne teknikken for å bestemme strukturen før videre analyse.

### 4.1.3.4 Rokkekurve

Rokkekurve (*Rocking curve*) som også kalles for  $\omega$ -scan er en teknikk som gir informasjon om graden av orientering ut av planet til filmen. Graden av orientering måles her ved å se på intensitet som funksjon av prøvens tilt,  $\omega$ , relativt til goniometeret. I litteraturen brukes vinkelen  $\omega$  om to forskjellige vinkler [114], både vinkelen mellom den innfallende strålen og filmen eller vinkelen mellom  $\mathbf{Q}$  og overflatenormalen til filmen. Den siste definisjonen er brukt i denne oppgaven.

Målingen gjøres ved å sette goniometeret til en bestemt refleks og så bevege goniometeret relativt til prøven med vinkelen  $\omega$ . Sett i det resiproke rommet vil refleksene nærme seg et punkt (eller en sirkel dersom det ikke er noen ordening i planet, se 4.1.3.5) dersom de aller fleste av krystallittene er orientert i samme retning. Vektoren  $\mathbf{Q}$  vil sveipe over refleksene og intensiteten over utbredelsen til refleksene måles, se Figur 22. Halvverdibredden til toppen gir et kvantitativt mål på orienteringen, mindre halvverdibredde betyr større grad av orientering. Utbredelsen av refleksene kan også skyldes størrelsen til krystallittene i filmen, krystallittstørrelsen som beregnes med Scherrers formel på en rokkekurve er grunnflaten til krystallittene.

For å dekomponere bidragene til utbredelsen fra instrumentet, krystallittstørrelse og orientering kan to eller flere reflekser fra samme plan måles. Ved å tegne halvverdibredden som funksjon av avstand fra origo i det resiproke rommet vil skjæringspunktet til linja mellom punktene og akse med halvverdibreddene gi en verdi som er uavhengig av instrumentet og orienteringen.

Det resiproke rommet:

Refleks i det resiproke rommet som er strukket

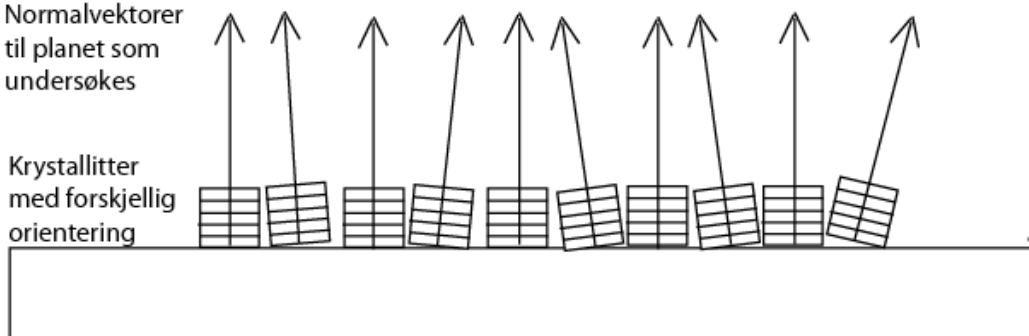
Q-vektor som viser fordelingen av orientering blant krystallittene



Det reelle rommet:

Normalvektorer til planet som undersøkes

Krystallitter med forskjellig orientering



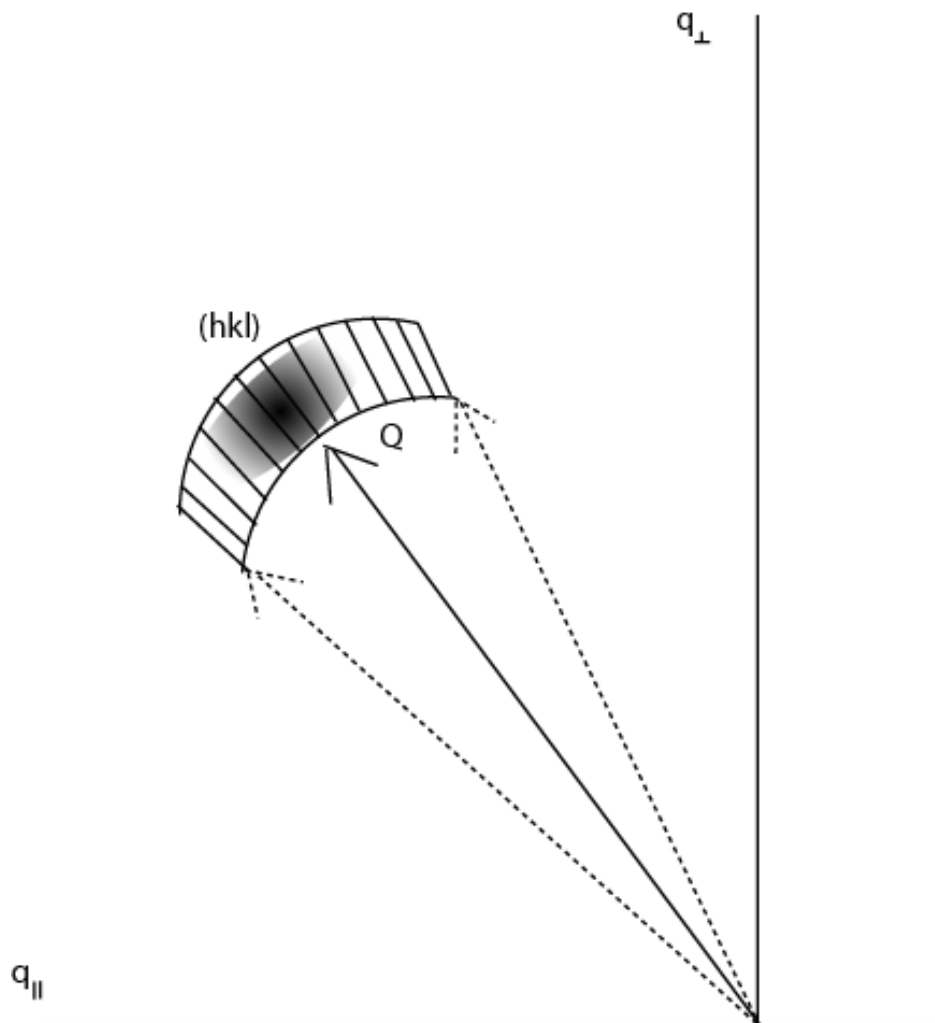
**Figur 22** Figur som viser en distribusjon av orienteringer og Q som peker på et punkt med bredde

#### 4.1.3.5 $\phi$ -scan

I et  $\phi$ -scan måles graden av orientering i planet til prøven og den epitaksielle ordningen til filmen på substratet. Intensiteten til en asymmetrisk refleks måles som funksjon av  $\phi$ . Der  $\phi$  er prøvens rotasjon om sin egen akse.  $\phi$ -scan gjøres ved å låse aksene, altså røret og detektoren, på en refleks i det resiproke rommet som ikke ligger normalt på prøven. Når filmen er orientert i planet vil refleksen variere med  $\phi$ , dersom filmen ikke er orientert vil intensiteten være konstant som funksjon av  $\phi$ .

#### 4.1.3.6 Resiprok kartlegging

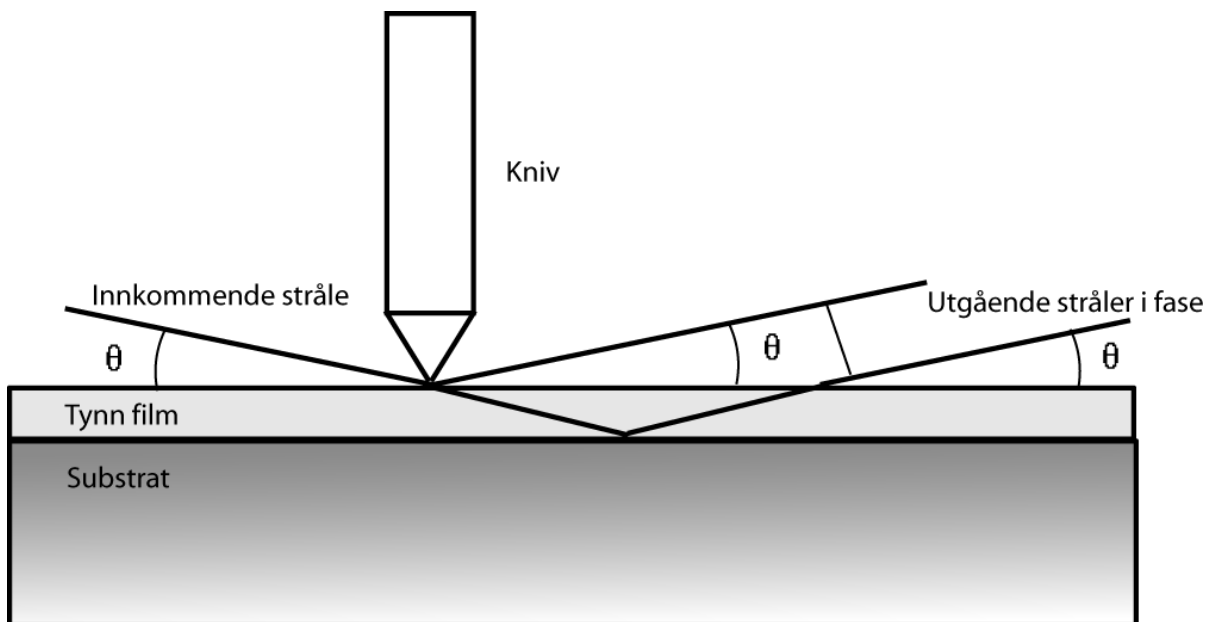
Resiprok kartlegging er en samling  $\theta$ - $2\theta$  målinger med litt varierende  $\omega$ -verdier ved konstant  $\phi$  som vist i Figur 23. En alternativ måte som gir samme resultat er å gjøre mange rokkekurver med varierende  $\theta$ - $2\theta$ -verdier. Den resiproke kartlegging gir et bilde av refleksen i tre dimensjoner der grunnflaten er utstrekningen til refleksen i det resiproke rommet og intensiteten er høyden. Informasjonen som kan leses ut av denne er stress i filmen i forskjellige retninger. Det resiproke kartet gir også mer informasjon om teksturen til filmen og kan analyseres for å finne mer om bakgrunnen for utbredelsen til refleksen enn en enkelt rokkekurve eller  $\theta$ - $2\theta$ -måling kan gi. Det er også mulig å analysere to topper som ligger nære hverandre. Formen på refleksen kan fortelle om utbredelsen kommer av størrelseseffekter eller tekstur [118].



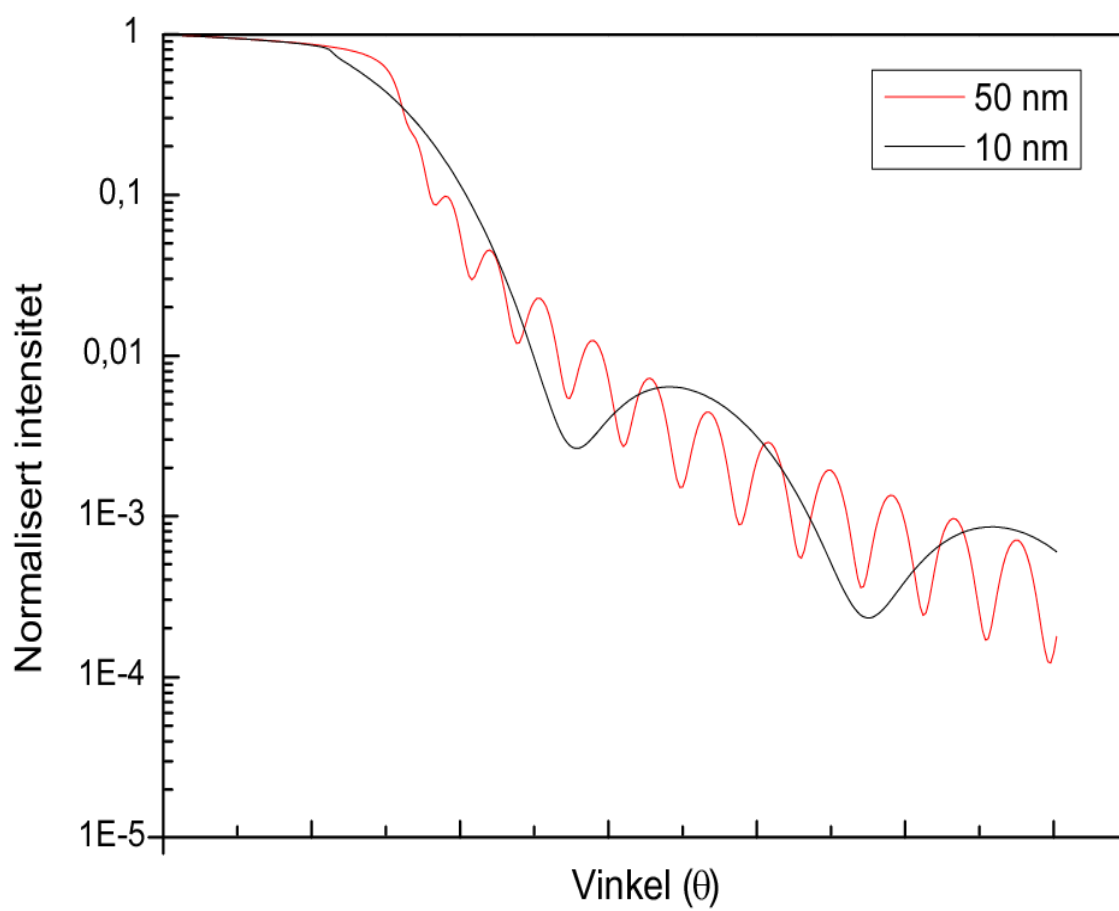
**Figur 23** Figur som viser hvordan et resiprokt kart måles i det resiproke rommet

#### 4.1.4 XRR – Profilometri

Profilometri eller XRR (*X-Ray Reflectometry*), er en ikke-destruktiv metode for å måle tykkelse, ruhet og tetthet i tynne filmer og multilagstrukturer. Ved veldig små vinkler blir røntgenstråling totalreflektert fra overflater, og over den kritiske vinkelen for totalrefleksjon vil deler av strålen trenge ned i overflaten [119]. Når røntgenstråling sendes mot en tynn film på et substrat vil strålen som blir reflektert fra overflaten av filmen interferere med strålen som blir reflektert av grenseflaten mellom filmen og substratet. Intensiteten til den utgående strålen varierer over flere størrelsesordener, dette fenomenet kalles ”Kiessing-frynser” som vist i Figur 25 [114, 120]. Ved å tilpasse signalet til en matematisk modell kan tykkelsen beregnes, i tillegg gir modellen informasjon om den optiske tettheten til materialet i form av den komplekse delen av brytningsindeksen og ruheten til filmen. Tykkelsen kan bestemmes helt ned til  $\pm 0,05$  nm mellom ca 15 nm og 100 nm, avhengig av tetthet og ruhet [119]. Intensiteten til den utgående strålen avtar med spredningsvinkelen og ruhet, og varierer med tettheten og atomnummeret til materialet, dette gjør at det praktiske måleområdet i tykkelse blir noe mindre.



Figur 24 Strålegangen for et profilometrioppsett



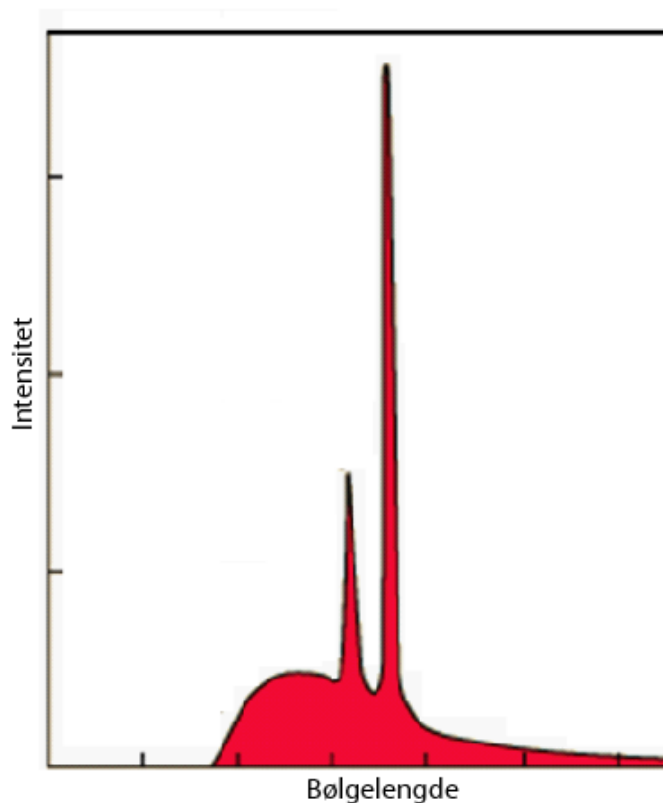
**Figur 25** Modellering av forskjellige filmtykkelser

## 4.2 Spektroskopi og mikroskopi

Dette kapitlet tar for seg metoder basert på mikroskopi og spektroskopi brukt i dette arbeidet. SEM, XRF og FT-IR blir behandlet.

### 4.2.1 XRF – Røntgenfluorecensspektroskopi

Røntgenfluorecensspektroskopi er en ikke-destruktiv teknikk som kan benyttes til å måle elementsammensetningen i en prøve. Når et materiale bestråles med røntgenstråling eksiteres de innerste elektronene i et atom, når disse tilstandene deeksiteres avgir de karakteristisk røntgenstråling. I tillegg avgir den bestrålte prøven bakgrunn i form av bremsestråling som kommer av uelastisk spredning av den innkommende strålen. Spektret av den karakteristiske strålingen til et materiale er vist i Figur 26 der bakgrunnen er bremsestråling og de to toppene er den karakteristiske strålingen.



**Figur 26:** Spekter av den karakteristiske strålingen fra et materiale

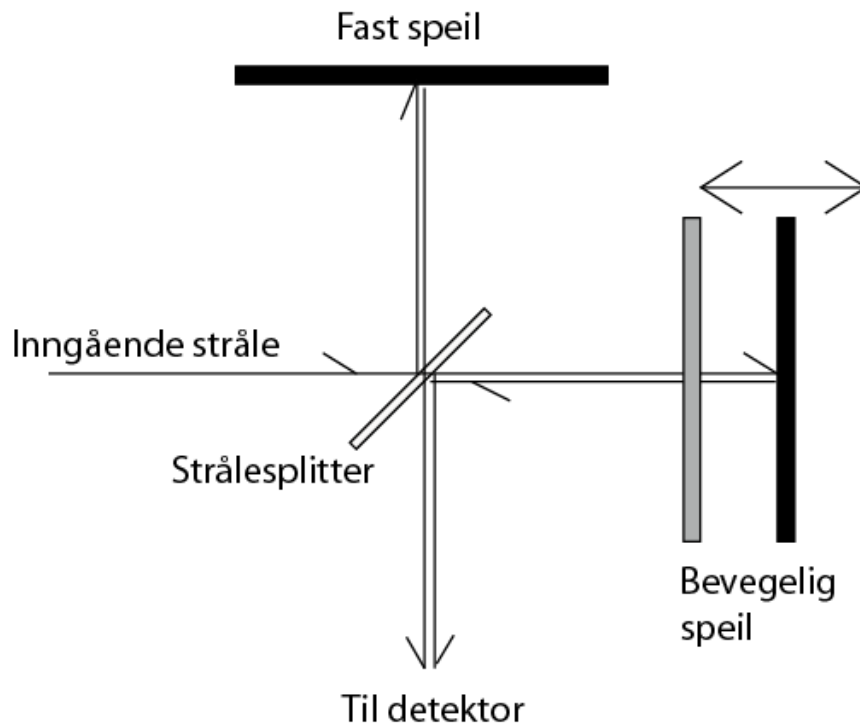
Ved å bestråle prøven med en bred fordeling av bremsestråling og måle den karakteristiske strålingen prøven gir fra seg, kan elementsammensetningen bestemmes. Ved å sammenlikne intensiteten med en standard kan mengden og støkiometrien bestemmes kvantitativt ved hjelp av forskjellige beregningsmetoder. To tradisjonelle metoder er enten ved å benytte en standard serie der matriksen er så lik som mulig, eller ved å bruke grove standarder og fundamentale prinsipper som baserer seg på instrumentets følsomhet og responsen til forskjellige materialer. I denne oppgaven ble den siste tilnærmelsen benyttet ved hjelp av programmet UniQuant.

#### **4.2.2 Fouriertransformert IR-spektroskopi**

Infrarød stråling er elektromagnetisk stråling med relativt lav energi. I motsetning til røntgenstråling som kan ionisere atomer har IR-strålingen kun nok energi til å få bindingene mellom atomer til å vibrere. Bindingenes egenfrekvens vil være avhengig av massen til atomene og lengden til bindingen. For at en binding skal være IR-aktiv må vibrasjonen også ha en endring i dipolmoment for å interagere med den elektromagnetiske bølgen. Absorpsjonen av IR-stråling i en prøve gir derfor informasjon om hvilke bindinger som er tilstedet [121].

De fleste spektrometre i dag bruker en teknikk som kalles fouriertransformert IR-spektroskopi eller FT-IR-spektroskopi. FT-IR-spektrometre belyser prøven med alle bølgelengdene samtidig slik at en monokromator ikke er nødvendig. Strålen i et FT-IR-spektrometer går igjennom et Michelson-interferometer som splitter den innkommende strålen og gir interferens mellom de to delene av strålen avhengig av posisjonen til det bevegelige speilet, en skisse er vist i Figur 27. Signalet kan leses av som intensitet som funksjon av posisjonen til speilet, som har enhet  $\text{cm}^{-1}$ . For uorganiske materialer er det typisk å finne karbonatgrupper med IR-spektroskopi.





**Figur 27** Skisse av et Michelson-interferometer for et FT-IR-spektroskop

### 4.2.3 Scanning electron microscopy

Et scanning electron microscope (SEM) er et mikroskop som benytter elektroner i stedet for fotoner til å lage bilder. Overflaten som skal undersøkes bestråles med en tynn, fokusert elektronstråle som sveipes over overflaten. Ettersom bølgelengden til elektronene er ekstremt liten blir oppløsningen mye bedre med SEM enn med optiske mikroskoper. SEM har også overlegen dybdeskarphet i forhold til optiske mikroskoper.

Når elektronstrålen vekselvirker med overflaten reflekteres noen elektroner direkte, dette kalles tilbakespredte elektroner. Disse gir informasjon om tettheten av elektroner i prøven, eller mer direkte hvilke grunnstoffer som er tilstedet i prøven. De tilbakespredte elektronene detekteres med en halvlederdetektor. Noen av elektronene avgir energien sin til andre elektroner i prøven som så blir spredt. Disse kalles sekundærelektroner og gir mer informasjon om topografien til prøven. Sekundærelektroner detekteres med en Everhart-Thornley-detektor [112]. Elektronstrålen kan også ionisere atomene på overflaten slik at de gir fra seg karakteristisk røntgenstråling som kan brukes til kvantitativ elementanalyse. Dette er ikke gjort i dette arbeidet.



### **4.3 Karakterisering av vekstparametre og termisk analyse**

Dette kapitlet beskriver teknikker for karakterisering av vekstparametre og teknikker for å undersøke termisk stabilitet og fordampning av forløpere.

#### **4.3.1 Termogravimetrisk analyse**

I termogravimetrisk analyse eller TGA måles vekten til prøvematerialet som funksjon av temperatur. I dette arbeidet er TGA brukt for å finne sublimasjonstemperaturen til forløpere. TGA kan også brukes til å analysere absorpsjon og desorpsjon av gasser, dekomponeringer eller oksidasjonsreaksjoner.

For å bestemme sublimasjonstemperatur plasseres prøven i en kvartsdigel der den varmes opp. Sublimasjonstemperaturen vil være avhengig av trykket, i dette arbeidet er TGA-analysene utført i en N<sub>2</sub>-strøm. Under operasjonsbetingelser i vakuum vil forløperen sublimere ved lavere temperatur.

#### **4.3.2 Dekomponering i ampulle**

Dekomponeringstemperaturen til en forløper avgjør den høyeste deponeringstemperaturen som er mulig. For å bestemme dekomponeringstemperaturen til en forløper kan den derfor dekomponeres i en ampulle som plasseres i en ovn med en kjent temperaturgradient. Ovnene som er benyttet er en meter lang og har åtte temperatursoner som sørger for en temperaturgradient. Forløperen plasseres i en ampulle som evakueres og lukkes. Ampullen evakueres av to grunner: først for at forløperen ikke skal reagere med oksygen og at diffusjonen skal skje raskt. Den evakuerte ampullen skal simulere betingelsene inne i reaktoren. Når ampullen plasseres i ovnen legges området med forløperen ved sublimasjonstemperaturen til forløperen.

Når den sublimerte forløperen diffunderer inn i ovnen til et område der temperaturen er høy nok dekomponeres forløperen på glasset i ampullen. Dekomponeringen kan vises som en sort ring eller mørkere område på glasset. Ved å måle hvor langt inn i ovnen dekomponeringen skjer og senere måle temperaturen tilsvarende langt inn i ovnen kan dekomponeringstemperaturen til forløperen bestemmes.

### 4.3.3 In-situ QCM-analyse

*In-situ* QCM-analyse kan brukes til å optimalisere prosessparameterne i ALD prosessen og oppnå informasjon om vekstmekanismer. QCM står for *Quartz crystal microbalance*, og metoden utnytter en piezoelektrisk krystall som svinger med en egenfrekvens,  $f$ , som er en funksjon av massen som blir deponert på den [122]. Mange ALD-prosesser har blitt undersøkt med QCM-analyse, og en liste er gjengitt i [122]. QCM-analyse blir brukt rutinemessig for å optimalisere parameterne eller i grundigere studier til å forstå reaksjonsmekanismen, eventuelt sammen med QMS (*Quadrupole Mass Spectrometer*) [122]. QCM-teknikken kan også brukes til å gjøre mer konkrete eksperimenter for å observere reaksjonsforløp *in-situ*. Det er for eksempel mulig å bestemme etsningsreaksjoner andre typer reaksjoner på forskjellige overflater. Teknikken er velkjent i andre deponeringsteknikker som PVD (*Physical Vapor Deposition*). Sammenhengen mellom egenfrekvensen og massen er gitt ved Sauerbreylligningen [123]:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2 \Delta m}{A\sqrt{\mu\rho}} = -C\Delta m \quad \text{Ligning 4-9}$$

Der  $f_0$  er egenfrekvensen til en tom krystall,  $\Delta m$  er masseendringen,  $A$  er arealet av krystallen,  $\mu$  er skjærmodulen til krystallen og  $\rho$  er tettheten til krystallen. Uttrykket kan forenkles slik at endringen i frekvens er direkte proporsjonal med massen som blir deponert på krystallen. Egenfrekvensen til krystallen vil endre seg med temperatur så det er viktig at eksperimentet utføres ved konstant temperatur slik at temperatureffektene kan sees bort fra. Dette gjør det vanskelig å karakterisere prosesser med stor reaksjonsvarme, for eksempel prosesser som bruker ozon. Det er også problematisk dersom filmen er ledende, ettersom et ledende belegg vil kortslutte elektrodene.

Følsomheten til denne teknikken er ekstremt god, ettersom sensitiviteten er omtrent  $10^{10}$  Hz/g [123]. Dette tilsvarer 1 Hz endring på 10 % av et monolag (for 1 side av krystall med 1 cm diameter, 100 pm atomradius og atommasse 100 u). For å optimalisere prosessparameterne i en ALD prosess gjøres eksperimenter med forskjellige pulse- og renssetider, for å bestemme når de forskjellige trinnene i ALD-prosessen ikke overlapper eller forstyrrer hverandre og at trinnene er lange nok til å mette overflaten fullstendig. En mettete overflate gir et platå på

grafen ettersom den ikke absorberer mer masse. Det er også mulig å se at forløpere dekomponerer på overflaten. Når forløperen dekomponerer vil aldri grafen flate ut, men fortsette å stige så lenge overflaten tilføres ny forløper.



## 5 Eksperimentelt arbeid

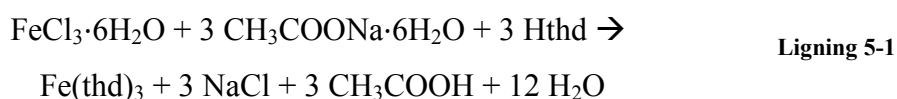
Dette kapitlet beskriver de konkrete reaksjonene og reagensene som er brukt til syntese av forløpere. Kapitlet beskriver også utstyret som er brukt til å deponere tynne filmer med ALD og instrumentene som er brukt til karakterisering.

### 5.1 Syntese av forløpere

Dette kapitlet beskriver i detalj hvordan de konkrete syntesene av de forskjellige forløperne er utført. Detaljer om innveide mengder og utbytter er presentert i resultatdelen.

#### 5.1.1 Syntese av Fe(thd)<sub>3</sub>

Fe(thd)<sub>3</sub> er syntetisert for bruk som forløper. Fe(thd)<sub>3</sub> er stabilt i vann og luft og syntesen er derfor mindre krevende enn for vismutforløperne, og kan derfor gjøres i vanlig atmosfære. Fremgangsmåten som er brukt er beskrevet av Hammond [67], og baserer seg på reaksjonen:

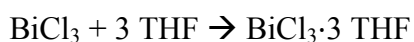


Natriumacetat og jernklorid ble løst i en blanding av like deler etanol og vann. Det ble tilsatt Hthd med dråpeteller under røring. Den kraftig oransje blandingen ble satt til røring over natten, før den ble filtrert igjennom en Büchnertrakt og vasket med kald etanol. Filtratet ble tørket under vakuum ved 50 °C i ca 20 timer før det ble sublimert ved 90 °C.

#### 5.1.2 Syntese av Bi(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>

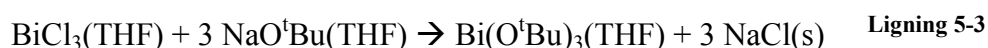
Syntesen av Bi(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> ble utført som beskrevet i [69, 80].

I syntesen ble tørr THF benyttet. Vismutklorid (Fluka, 97 %) ble tilsatt tørr THF fra en drypptrakt på Schlenklinja under kjøling med flytende nitrogen og kraftig røring. Når BiCl<sub>3</sub> komplekseres i THF dannes BiCl<sub>3</sub>·3 THF kompleks [124], denne reaksjonen er meget eksoterm og det må derfor benyttes kjølebad.



Ligning 5-2

Tørket THF ble så tatt inn i hanskeboksen og tilsatt til NaO<sup>t</sup>Bu (Fluka, ≥97 %). Løsningen av NaO<sup>t</sup>Bu i THF ble så overført til Schlenklinja og tilsatt løsningen av vismutklorid ved hjelp av en drypptrakt, før reaksjonsblandingen ble satt på røring over natten. Reaksjonsblandingen ble også beskyttet mot lys med aluminiumsfolie. Reaksjonen som skjer i syntesen blir følgende:



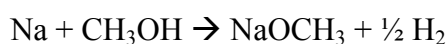
Ligning 5-3

Blandingen ble så sentrifugert før den ble sublimert for å isolere Bi(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>. Blandingen ble først sublimert i ca 30 min der både fingeren og ovnen ble satt til 40°C for å fjerne urenheter før temperaturen ble endret til 60 °C i ovnen og 30 °C på fingeren og sublimert i 2 døgn.

### 5.1.3 Syntese av Bi(thd)<sub>3</sub>

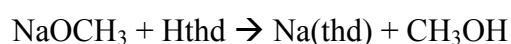
I dette arbeidet er også Bi(thd)<sub>3</sub> syntetisert for bruk som forløper. Målet for syntesen er å lage vannfri, monomerisk Bi(thd)<sub>3</sub> som beskrevet i patentet til Baum [125]. I syntesene er tørr heksan bruk som løsemiddel, denne ble tilsatt triglyme for å øke løseligheten av benzophenon og natrium under tørkningen. Det er også brukt tørr metanol, denne ble tørket med CaH<sub>2</sub>.

Det ble valgt å gjøre selve reaksjonen inne i hanskeboksen, da dette ble vurdert til å minimere sjansene for at luft eller vann kan ødelegge syntesen. Første skritt var å lage NaOMe ved å reagere natrium med et overskudd av metanol:



Ligning 5-4

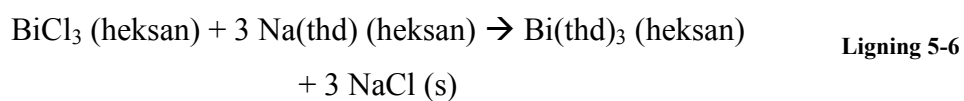
Metanolen ble så dampet inn og Hthd ble tilsatt for å danne Na(thd):



Ligning 5-5



Na(thd) ble løst opp i tørr heksan inne i hanskeboksen og blandet med en suspensjon av BiCl<sub>3</sub> rørt opp i heksan for å gjøre følgende reaksjon:



Løsemidlet ble så dampet inn på Schlenklinja og tørket ved 50 °C før videre sublimering. Etter tørking ble produktet overført til sublimeringsovnen der det ble tørket videre. Ureagert Na(thd) ble sublimert bort ved 70 °C over natten. Produktet ble sublimert og kondensert på den kaldere fingeren som ble holdt ved 50 °C, temperaturen i ovnen var 120 °C i de første fire timene før temperaturen ble økt til 137 °C og sublimert over natten.

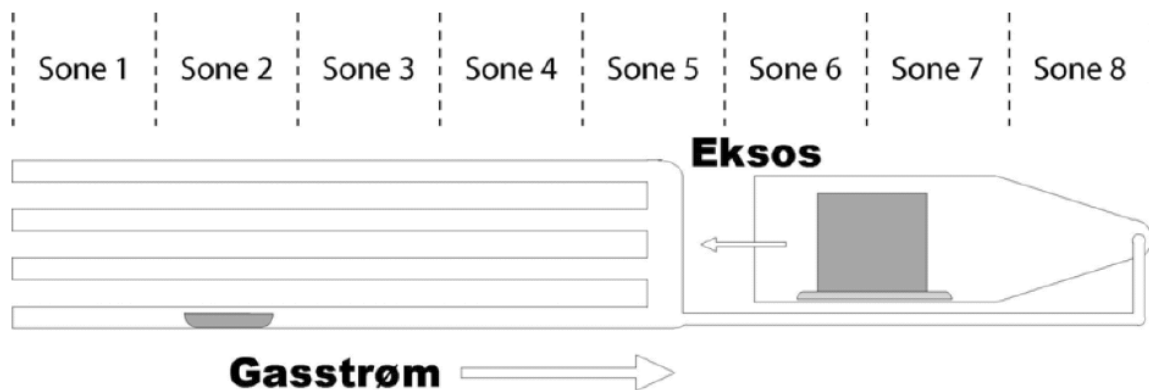


## 5.2 Syntese av tynne filmer med ALD

Dette kapitlet beskriver utstyret som er benyttet til å deponere tynne filmer i dette arbeidet.

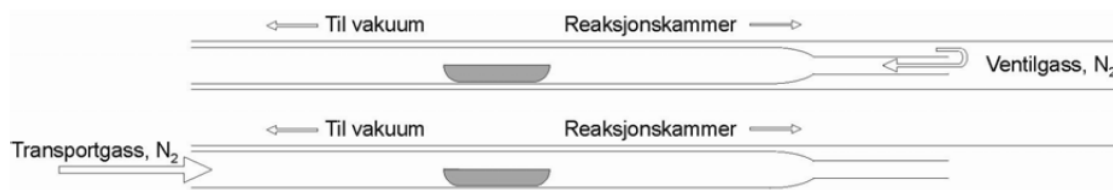
### 5.2.1 ALD-Reaktoren

Reaktoren som er brukt i denne oppgaven er en F-120 Sat reaktor fra ASM Microchemistry. Dette er en *hot wall* reaktor med fem soners individuell temperaturregulering. En *hot wall* reaktor gir deponering av film på alle flater inne i reaksjonskammeret. Denne designen har fordelen av bedre temperaturkontroll på substratet og at det ikke blir noen temperaturgradienter inne i kammeret. Reaktoren består av et ytre kvartsglassrør med varmeelementer rundt, inne i kvartsglassrøret ligger tilførselsrør for forløpere og eksosrør laget av pyrex, disse er skissert i Figur 28.



Figur 28 Skjematisk tegning av reaktoren [126]

Enden av hvert forløperrør er utstyrt med en magnetventil som styrer strømmen av bæregass som transporterer forløperne inn i reaksjonskammeret. Når ventilen er stengt vil bæregassen gå på utsiden av forløperrøret og forløperen som fordamper vil bli trukket mot vakuumpumpen. Når forløperen skal introduseres i kammeret blir strømmen av bæregass endret slik at bæregassen går inne i forløperrøret og bæregassen transporterer forløperen inn til reaksjonskammeret, dette er vist skjematisk i Figur 29.



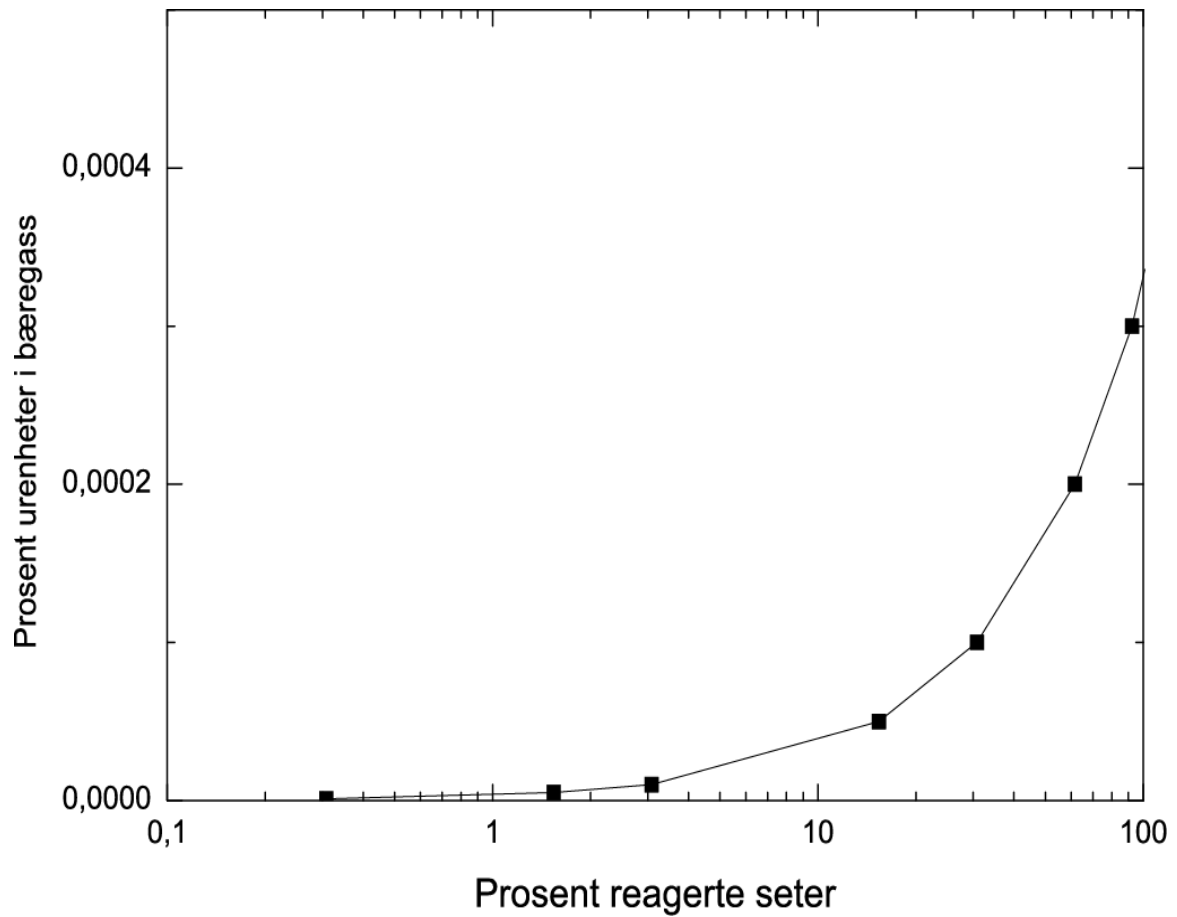
Figur 29 Mekanisme for ventilstyring [126]

### 5.2.2 Bæregass

Det er viktig at bæregassen er tilstrekkelig ren, slik at eventuelle forløpere ikke reagerer med forurensninger i bæregassen da dette vil ødelegge den selvbegrensende vekstmekanismen. Effekten av forurensninger kan vises ved å gjøre et overslag der det antas at alle urenheter i bæregassen reagerer med en adsorbent forløper på et substrat. I beregningene under tas det utgangspunkt i en pulse og rensetid på 1 sekund samt at hver enkelt overflatespecie okkuperer et areal på  $120 \text{ \AA}^2$ . Videre er det tatt utgangspunkt i de faktiske målene til reaksjonskammeret benyttet i denne oppgaven. Det er da mulig å regne ut hvor uren bæregassen kan være før den selvhindrende veksten blir ødelagt, se Figur 30. Beregningene viser at en renhet på 99,996 % kan i teorien umuliggjøre en selvhindrende vekst, ved denne konsentrasjonen av urenheter er vil mengden urenheter som passerer kammeret være tilsvarende antallet reaktive seter på overflatene inne i kammeret. Dette er en forenklet modell, men det illustrerer et viktig poeng. I denne oppgaven er det brukt nitrogen som bæregass fra en Nitrox UHPN 3001 med påstått renhet 99,999 % i tillegg blir gassen renset i en Mykrolis gassrensere for å fjerne oksygen og renset i et rør med  $\text{P}_2\text{O}_5$  for å fjerne rester av vann. Dette er tilstrekkelig renhet for oppgaven.

### 5.2.3 Ozongeneratoren

I de prosessene der det er brukt ozon blir denne produsert i en Ozone Technology OT-020 generator med doble keramiske elementer som er oppgitt til å gi 15 % konsentrasjon av  $\text{O}_3$ . Ozongeneratoren lager ozon fra ren oksygen, i dette arbeidet er det brukt 99,999 % ren oksygen.



Figur 30 Sammenheng mellom urenhet av bæregass og antall reagerte seter

#### 5.2.4 Forløpere

Forløperne som er brukt i denne oppgaven er hovedsakelig egenprodusert. Unntaket er  $\text{BiPh}_3$  som er kjøpt fra ABCR og har oppgitt renhet på 99 %.



### **5.3 Instrumenter brukt til karakterisering**

Dette avsnittet beskriver instrumentene som er brukt til karakterisering av prøvene som er fremstilt i dette arbeidet.

#### **5.3.1 Røntgenbaserte metoder**

I dette arbeidet er det brukt totalt fire instrumenter for å karakterisere prøver med røntgenstråling, disse blir presentert i dette avsnittet.

##### **5.3.1.1 Diffraktometer Diff 1**

Diffraktometeret diff 1 er plassert i røntgenlaboratoriet på Kjemisk Institutt. Dette instrumentet er brukt til å karakterisere kapillarprøver av pulvere. Instrumentet er et Siemens D5000 som benytter CuK $\alpha$ -stråling og instrumentet er utstyrt med en Johanson-type primærmonokromator med germaniumkrystall. På detektorsiden sitter det en posisjonssensitiv detektor (PSD).

##### **5.3.1.2 Diffraktometer Diff 2**

Diffraktometeret diff 2 er også plassert i røntgenlaboratoriet på Kjemisk Institutt. Dette er et Siemens D5000 som benytter kobberstråling slik som Diff 1, men er utstyrt med et Göbelspeil som gir en parallell stråle. Göbelspeilet fungerer ideelt sett både som monokromator og som optikk for å lage en parallell stråle. Detektorsystemet er en scintilasjonsteller. Ved opptak til GIXRD er det brukt en lang Sollier-slit med nikkelfolie som optikk på detektorsiden, ved alle andre opptak er det brukt en kortere Sollier-slit med motorisert detektorslit og en silisiummonokromator.

##### **5.3.1.3 Synkrotronstråling**

Eksperimentene utført med synkrotronstråling er gjort ved ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) i Grenoble. Alle eksperimentene er gjort ved SNBL (*Swiss Norwegian*

*Beamline*) på MAR-stasjonen. MAR er en stor *image plate* som gjør opptak av hele diffraktogrammet samtidig.

### **5.3.2 Programvare brukt til databehandling**

For å behandle data fra røntgendiffraksjon er det brukt noen forskjellige dataprogrammer, deres funksjon blir kort beskrevet i dette avsnittet.

#### **5.3.2.1 EVA**

EVA er et program som er laget av Brukes-AXS for visualisering og databehandling av diffraksjonsdata. EVA er en del av en programpakke som heter DIFFRACplus Evaluation. Dette programmet er brukt til datareduksjon av data fra pulverprøver og til tolkning og visualisering av data fra filmprøver.

#### **5.3.2.2 Treor90**

Treor90 [127] er et indekseringsprogram som brukes til å indeksere diffraksjonsdata. Indekseringen foregår ved en prøv- og feilemetode, slik at programmet ”gjetter” på mulige løsninger og utsetter disse for en test som kalles ”de Wolff figure-of-merit” [127]. Treor90 er egnet til å indeksere data fra alle symmetrier.

### **5.3.3 FT-IR**

FT-IR instrumentet som er brukt er et Bruker Vertex 80.

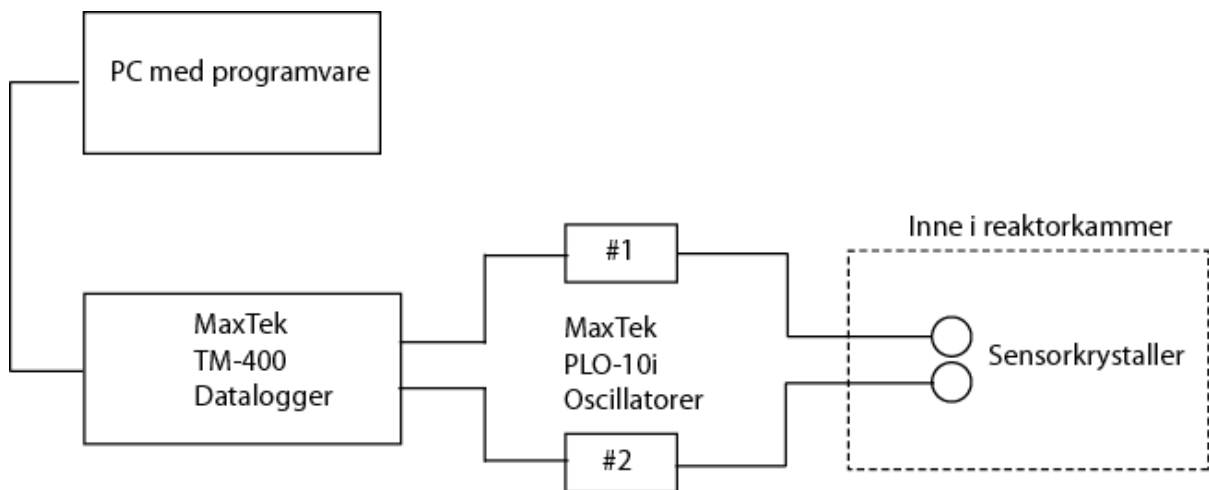
### **5.3.4 SEM**

I dette arbeidet er det brukt et FEI Quanta 200 FEG ESEM elektronmikroskop.



### 5.3.5 QCM-analyse

Utstyret består av to QCM-krystaller i reaksjonskammeret som kobles til en datalogger på utsiden av reaktoren. Dataloggeren kobles til en pc og egenfrekvensen til krystallen måles som funksjon av tid, se Figur 31. For at ledningene skal få plass må varmeskjoldet i reaktoren tas ut, derfor er det viktig med lang oppvarmingstid for å garantere stabil temperatur. Eksperimentet utføres ved å deponere  $\text{Al}_2\text{O}_3$  på krystallene for å ha en kjent overflate og for å være sikker på at utstyret gir reproduserbare resultater.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deponeringen virker også som startpunkt i den påfølgende databehandlingen. Forløperne som skal undersøkes deponeres på krystallene med varierende pulse og rensetider, dette gjøres flere ganger så det statistiske grunnlaget til datasettet blir bedre.



Figur 31: Skisse av QCM oppsett og koblingsskjema



## 6 Resultater

I dette kapitlet blir resultatene fra det eksperimentelle arbeidet presentert. Resultatene er delt inn i to hoveddeler; en som omhandler forløpere og karakterisering av disse og en som tar for seg resultatene som er oppnådd med deponering av tynne filmer. I resultatkapitlet er det valgt å avslutte og konkludere de delene som ikke trenger noen videre diskusjon. Denne modellen er valgt for å gjøre resultatene enklere å følge og diskusjonen ryddigere.

### 6.1 Resultater fra arbeid med forløpere

Dette kapitlet beskriver arbeidet som er gjort med forløpere i denne oppgaven. I denne oppgaven er det syntetisert en jernforløper;  $\text{Fe}(\text{thd})_3$ , og to kandidater til vismutforløpere;  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  og  $\text{Bi}(\text{thd})_3$ . Disse er karakterisert termisk analyse og krystallstrukturen er undersøkt med røntgendiffraksjon. Det er forsøkt å syntetisere  $\text{Bi}(\text{acac})_3$ , men denne reaksjonen gav kun et kvalitativt utbytte og er ikke forfulgt videre.  $\text{BiPh}_3$  er også karakterisert termisk for å bestemme dekomponeringstemperatur.

#### 6.1.1 Arbeider med $\text{Fe}(\text{thd})_3$

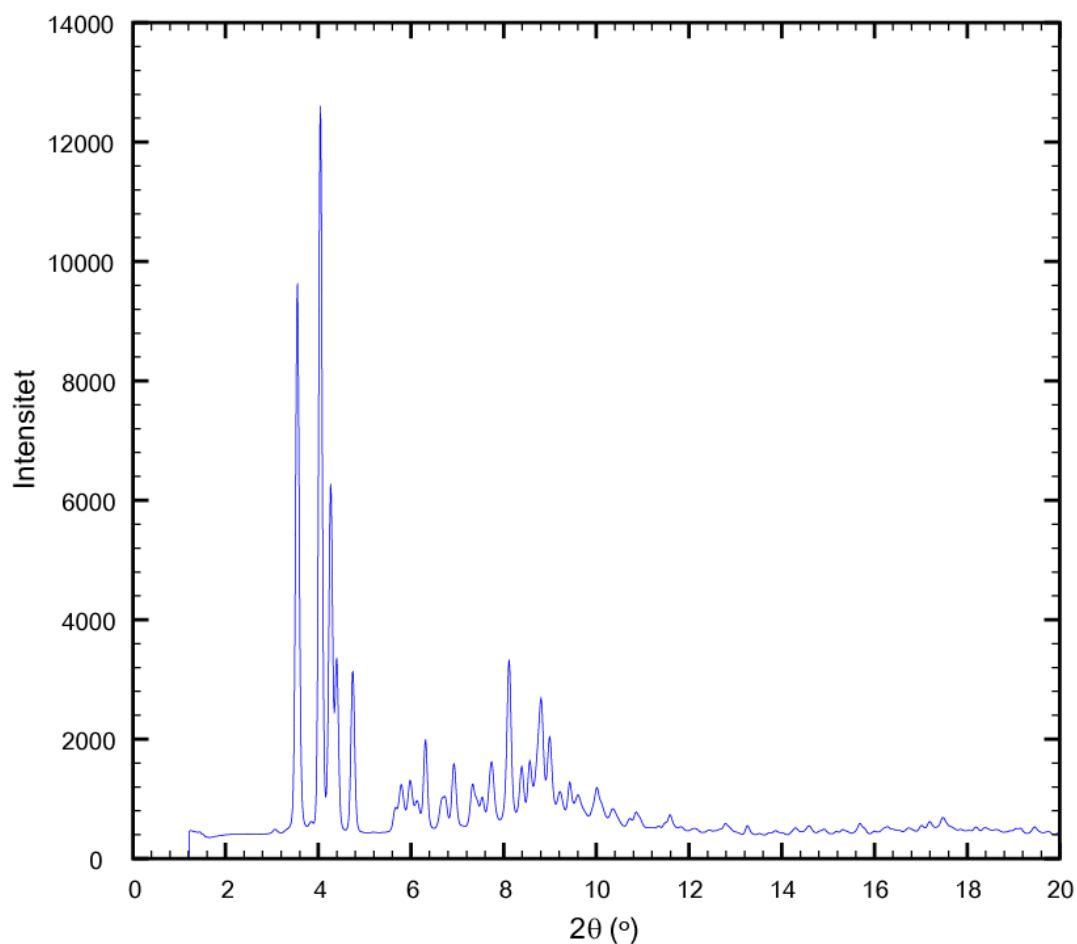
$\text{Fe}(\text{thd})_3$  er syntetisert for bruk som forløper for jernoksider. Syntesen er utført som beskrevet i 5.1.1. Mengden innveid utgangsstoff sammen med teoretisk utbytte er vist i Tabell 2, det faktiske utbyttet er ikke bestemt.

**Tabell 2** Utgangsstoffer for syntese av  $\text{Fe}(\text{thd})_3$

Stoff	Mengde (g)
$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	4,99
$(\text{CH}_3\text{COO})\text{Na} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	7,94
Hthd	10,13
Teoretisk utbytte	11,20

Det rensede produktet er karakterisert med røntgendiffraksjon med synkrotronstråling ved ESRF. Diffraktogrammet er forsøkt indeksert med Treor90, men det ble ikke funnet noen sannsynlige løsninger. Det er også sju reflekser under  $5^\circ$  noe tyder på at stoffet inneholder

flere faser. Krystallstrukturen til  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  er rapportert av Baidina *et al.* [128], ettersom kun abstractet er tilgjengelig på engelsk er det ikke flere data tilgjengelige enn romgruppen, som er rapportert å være  $C2/c$ . Det er derfor ikke mulig å sammenlikne med deres data med de målte dataene.



Figur 32 Diffraktogram av  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  tatt med synkrotron

### 6.1.2 Arbeider med $\text{BiPh}_3$

For å bestemme dekomponeringstemperaturen til  $\text{BiPh}_3$  er stoffet dekomponert i ampulle. Ampullen ble plassert 36 mm inn i ovnen, der temperaturen var  $100\text{ }^\circ\text{C}$  som er over sublimeringstemperaturen til  $\text{BiPh}_3$ . Dekomponeringen syntes som en gråbrun skygge på veggen i ampullen 40 cm inn i ovnen der temperaturen er  $240\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 6.1.3 Syntese og karakterisering av $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$

Dette kapitlet presenteres resultatene som er oppnådd i arbeidene med  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ .

$\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ , er syntetisert og karakterisert i denne oppgaven. Syntesen er utført som beskrevet i 5.1.2. Det ble gjort til sammen fire forsøk på å syntetisere denne forløperen, der tre av forsøkene ikke gav det ønskede produktet. De negative resultatene skyldtes i hovedsak lekkasje i Schlenklinja slik at produktene ble ødelagt før de kunne isoleres.

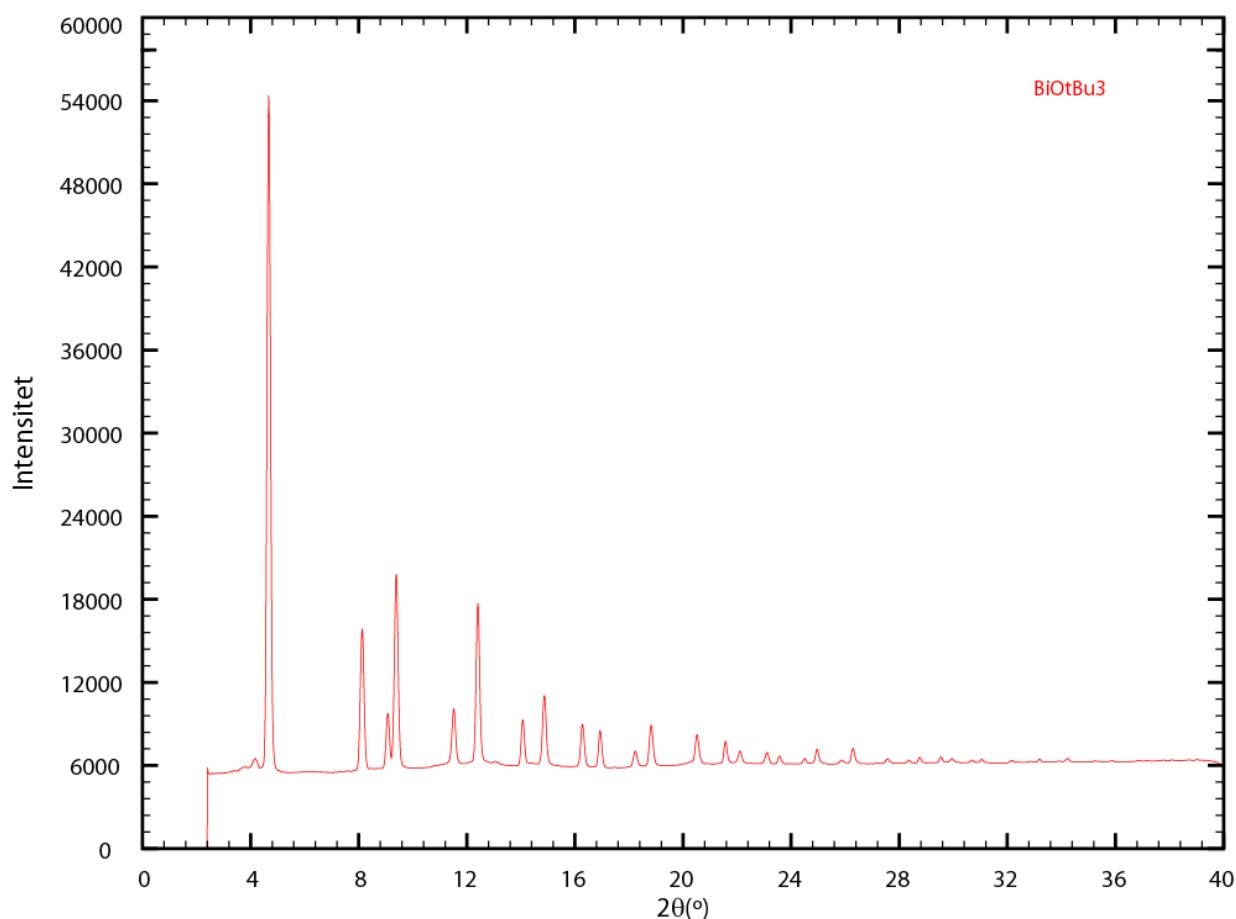
I den vellykkede syntesen ble følgende reagenser brukt:

**Tabell 3** Utgangsstoffer for syntese av  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$

<b>Stoff</b>	<b>Mengde (g)</b>
$\text{BiCl}_3$	18,43
$\text{NaO}^t\text{Bu}$	16,82
Teoretisk utbytte	24,99
Faktisk utbytte	3,4

Etter sublimasjonen var utbyttet 3,4 g noe som tilsvarer 13,6 % av teoretisk utbytte. Produktet har form som et hvitt, fint pulver.

Strukturen til  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  er blitt bestemt ved hjelp av pulverdiffraksjon med synkrotronstråling på BM01-stasjonen på SNBL ved ESRF. Diffraktogrammet er vist i Figur 33.

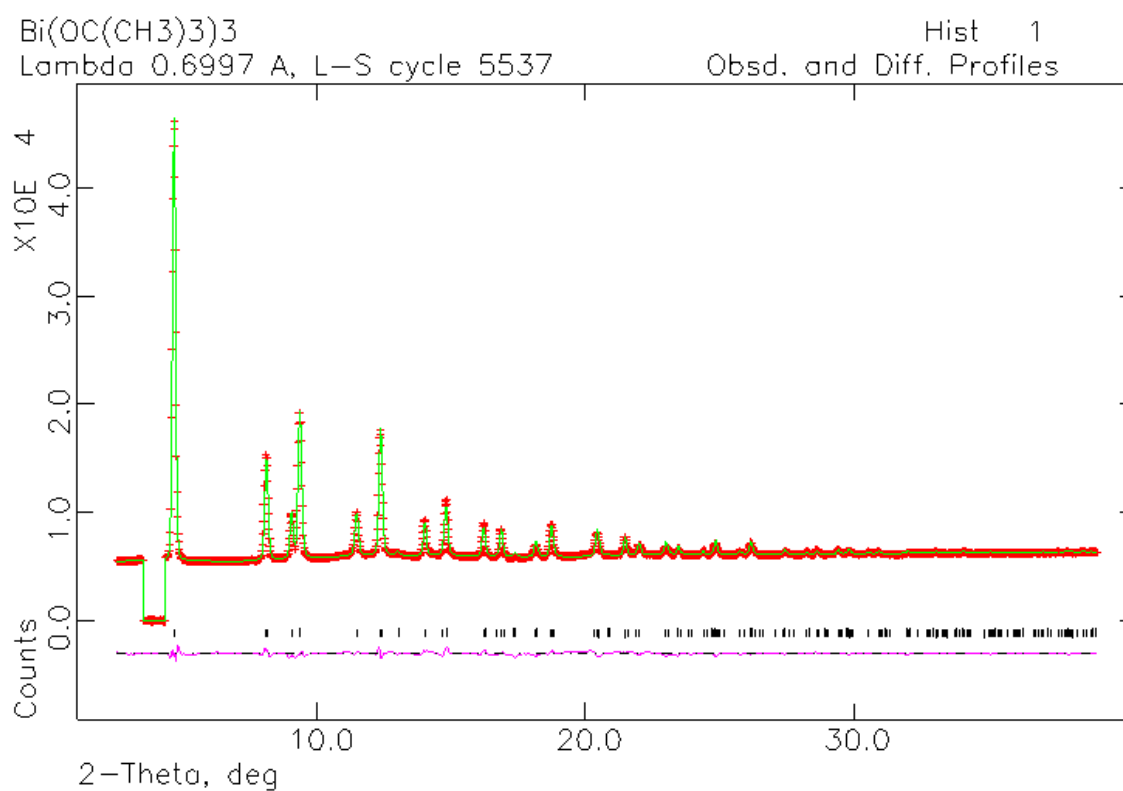


Figur 33 Diffraktogram av Bi(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>

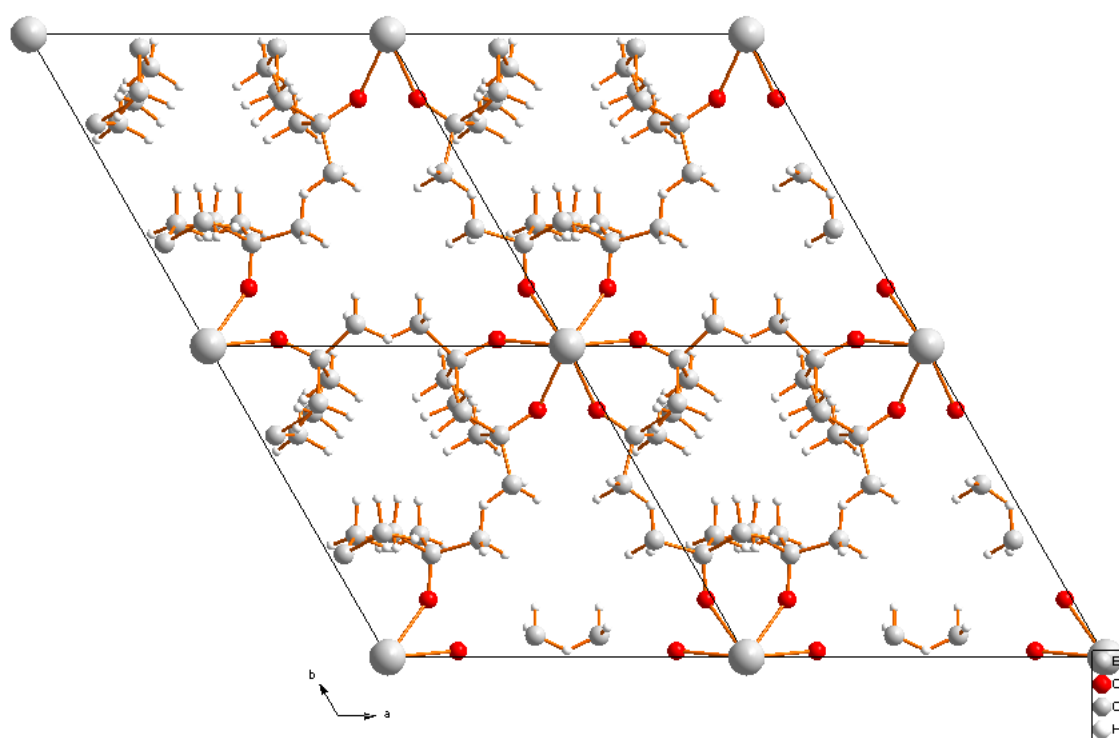
Datasettet ble indeksert med Treor90 som er beskrevet i 5.3.2.2. Romgruppen ble bestemt til å være P3c. Strukturen ble så løst fra pulverdataene, differensfourierplottet er vist i Figur 34. Strukturdataene er presentert i Tabell 4. Bilder av strukturen projisert langs c- og b-aksen er vist i henholdsvis Figur 35 og Figur 36. I strukturen ligger Bi(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> molekylene som monomerer. Det er ingen bindinger mellom vismutatomene i a-b-planet der de er adskilt av de organiske gruppene, se Figur 35 og Figur 36. I a-c-planet er avstandene  $\frac{1}{2}$  c-akse som tilsvarer 4,9237 Å, dette er 162 % av bindingslengden i elementært vismut [129], noe som også tyder på en monomerisk struktur.

Tabell 4 Strukturdata for  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 

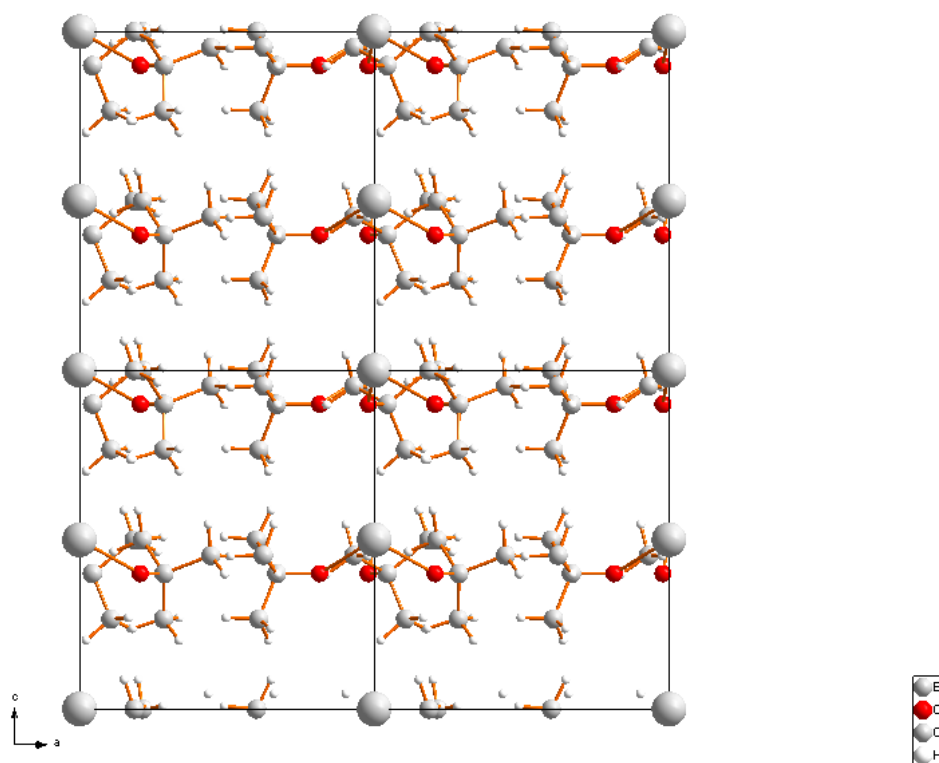
$\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$	
Empirisk formel	$\text{C}_{12} \text{H}_{27} \text{Bi} \text{O}_3$
Krystallsystem	Trigonal
Romgruppe	$P3c$
a (= b) (Å)	9,9329
c (Å)	9,8674
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	$90^\circ / 90^\circ / 120^\circ$
Cellevolum (Å <sup>3</sup> )	843,11
Z	2
$\lambda$ (Å)	0,6997



**Figur 34** Differensfourierplot som viser den beregnete strukturen (grønn) sammenliknet med den observerte (rød) og forskjellen mellom disse (lilla)



Figur 35 Strukturen til  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  langs  $c$ -aksen



Figur 36 Strukturen til  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  langs  $b$ -aksen



*Oppsummering av arbeider med Bi(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>:*

I dette arbeidet er Bi(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> syntetisert og strukturbestemt fra pulverdiffraksjon. Strukturen er en trigonal struktur med romgruppe P3c. I strukturen er Bi(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> molekylene pakket som monomerer som er konsistent med at Bi(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> er rapportert å være monomerisk i gassfase [103]. Dette er den første gangen Bi(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> er løst, det er også den første strukturen til et alkoksid som kun inneholder vismut som er løst.

### 6.1.4 Syntese av Bi(thd)<sub>3</sub>

I dette kapitlet blir resultatene fra arbeidene med Bi(thd)<sub>3</sub> presentert.

I dette arbeidet er det gjort totalt fire synteser av Bi(thd)<sub>3</sub>. I alle syntesene er det fulgt beskrivelsen i 5.1.2.

Alle produktene fra syntesene er presentert i Tabell 5. Her er det beregnet et teoretisk utbytte fra vannfri Bi(thd)<sub>3</sub>. Produktene fra alle syntesene er et elfenbenshvitt pulver som er vanskelig å knuse ettersom det blir statisk når det mortes lenge. Dette gjør det vanskelig å preparere kapillarprøver.

**Tabell 5** Utgangsstoffer for synteser av Bi(thd)<sub>3</sub>

Prøvenavn	BiCl <sub>3</sub> (g)	Na(thd) (g)	Teoretisk utbytte (g)	Utbytte (g)	Utbytte %
EØ_Bithd_290908	8,28	16,66	20,00	5,3	27
KBG_Bithd_200109	8,28	16,25	19,92	9,36	47
KBG_Bithd_120209	8,29	16,62	19,96	4,12	21
EØ_Bithd_240209	8,32	17,04	20,02	16,8	84

Det er store forskjeller mellom utbyttene i syntesene av Bi(thd)<sub>3</sub>. I Tabell 6, nedenfor er det presentert en oversikt over mulige forskjeller i utførelsen av syntesene. Faktorene som er tatt i betraktning er:

- Tørkning av løsemidler
- Eksponering til luft
- Kontaminering av blandingen med metanol
- Sublimasjon i to omganger
- Om produktet er enfase (fra røntgendiffraksjon)

Tørre løsemidler ble kun brukt i den siste syntesen, EØ\_Bithd\_240209 for å forsøke å danne en vannfri fase. Dette ble bare gjort for én av syntesene og denne syntesen hadde klart høyest utbytte. Det er allikevel tvilsomt å trekke en umiddelbar konklusjon på bakgrunn av dette, ettersom flere parametre er variert i forholdt til de andre syntesene, se Tabell 6.

I den første syntesen, EØ\_Bithd\_290908, ble Hthd tilsatt etter at metanol ble dampet inn ved et uhell. Dette kan gi forurensninger av metanol i prøven, ettersom det tørre natriummetoksidet gjør en ligandbyttreaksjon med Hthd og danner metanol. Det ble antatt at dette kunne ha innvirkning på resultatet og ble derfor forsøkt reproduisert. Dette så heller ikke ut til å ha noen nevneverdig påvirkning på produktet selv om utbyttet ble betraktelig høyere enn i de andre syntesene. Det er lite trolig at tilsetningen av metanol skal ha økt utbyttet så drastisk, denne effekten bør heller tilskrives tørkningen av løsemidler.

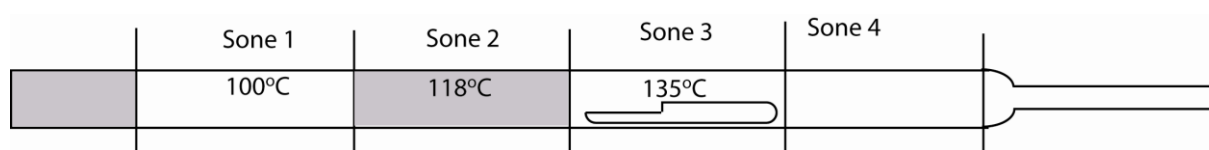
En av syntesene, KBG\_Bithd\_200109, ble eksponert til luft i løpet av syntesen. Dette så ikke ut til å påvirke verken utbyttet eller strukturen nevneverdig, se Tabell 5 og Tabell 6. Denne syntesen ble også delvis ødelagt på grunn av manglende røring, noe som førte til dårlig blanding og støtkoking under inndampning av løsemidler, dette kan også føre til tap av utbytte.

For å øke utbyttet fra syntesene ble noen av prøvene, KGB\_Bithd\_1202009 og EØ\_Bithd\_240209, sublimert to ganger. Det vil si at deler av produktet ble tatt ut før synteseblandingen ble sublimert videre. Den første fraksjonen som ble isolert var i begge tilfellene litt gulere enn den andre.

Tabell 6 Oversikt over synteser av Bi(thd)<sub>3</sub>

Prøvenavn	Kontaminering av metanol	Eksponert til luft	Sublimert to ganger	Tørre løsemidler	Enfase
EØ_Bithd_290908	Ja	Nei	Nei	Nei	Ukjent
KBG_Bithd_200109	Nei	Ja	Nei	Nei	Nei
KBG_Bithd_120209	Nei	Nei	Ja	Nei	Nei
EØ_Bithd_240209	Ja	Nei	Ja	Ja	Nei

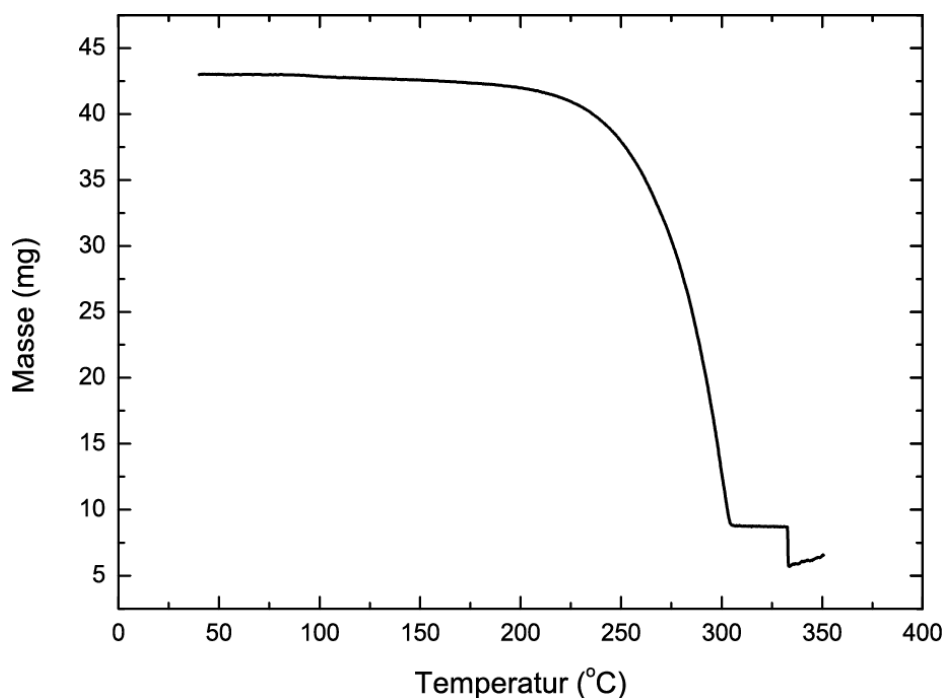
Arbeidet med undersøkelse av krystallstrukturen viser at produktene ikke er faserene. I arbeidet med deponering av tynne filmer med Bi(thd)<sub>3</sub> som forløper ble det oppdaget at synteseproduktene inneholder to fraksjoner som har forskjellig sublimasjonstemperatur. Det ble observert at den tilbakesublimerte forløperen kondenserte på to steder med forskjellig temperatur inne i forløperrøret, se Figur 37.



**Figur 37** Tilbaksublimasjon etter deponering med  $\text{Bi}(\text{thd})_3$ , de grå områdene viser kondensasjon av forløper

Disse ble forsøkt separert ved sublimasjon for å undersøkes separat. For å separere produktene ble det gjort en ny sublimasjon ved 100 °C. Det viste seg at det var mulig å separere synteseproduktene i to omtrent like store fraksjoner. Fraksjonen som ble kondensert på fingeren er et pulver som er litt gulere enn utgangsstoffet, pulveret føles mer klebrig og har krystaller som er nålformet. Den andre fraksjonen er et hvitere, nesten grått tørt pulver uten noen spesiell form. Det var ingen nevneverdig forskjell på den gjenværende fraksjonen og utgangsstoffet. Det har ikke lyktes å undersøke den kondenserte fraksjonen da den smeltet under transport til ESRF.

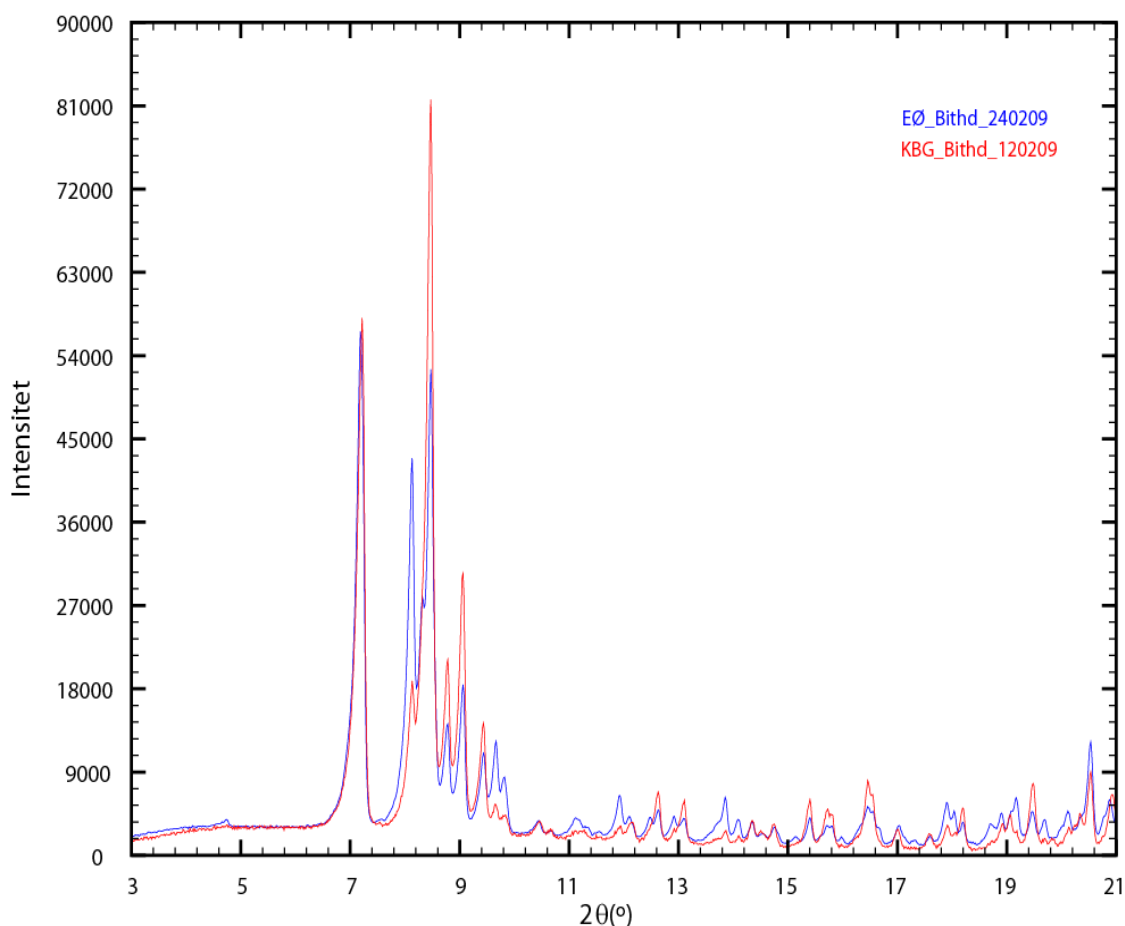
Synteseproduktene ble undersøkt med TGA for å bestemme sublimasjonstemperaturen og for å undersøke om det er mulig å observere at de forskjellige fasene i forløperen sublimerer eller dekomponerer separat, dataene er presentert i Figur 38. Måleresultatene viser ingen tegn til separat dekomponering eller sublimasjon. Det viser seg at over 80 % av stoffet fordampet, den resterende massen kan skyldes at oppvarmingen skjedde for rask slik at noe av stoffet dekomponerte før det fordampet. Det må også kommenteres at det plutselige tapet av masse med påfølgende økning ved  $\sim 325$  °C som sannsynligvis skyldes en feil på instrumentet.



Figur 38 Termogravimetrisk analyse av  $\text{Bi}(\text{thd})_3$

### 6.1.5 Karakterisering av krystallstruktur til $\text{Bi}(\text{thd})_3$

For å forstå de varierende egenskapene til  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  som forløper ble krystallstrukturen til  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  undersøkt. Det viser seg fra diffraksjonsdataene at alle de karakteriserte forløperne inneholder minst to faser. Diffraktogrammene som er tatt av KBG\_Bithd\_120209 og EØ\_Bithd\_240209 viser omtrent 130 topper hver for  $2\theta$  mellom  $3^\circ$  og  $60^\circ$ . Ved å studere diffraktogrammene nærmere ser det ut til at de aller fleste refleksene eksisterer i begge diffraktogrammene. Ved å anta at det kun er to faser var det mulig å skille refleksene i to sett som tilhører hver sin fase. Ved å justere bakgrunnen til samme nivå for begge diffraktogrammene og skalere de to diffraktogrammene slik at én refleks har samme intensitet i begge diffraktogrammene vil alle refleksene som hører til en av fasene være relativt sett høyere i det ene diffraktogrammet enn det andre og vice versa, dette er vist i Figur 39. Dette er teoretisk mulig ettersom opptakene er gjort i transmisjonsgeometri.

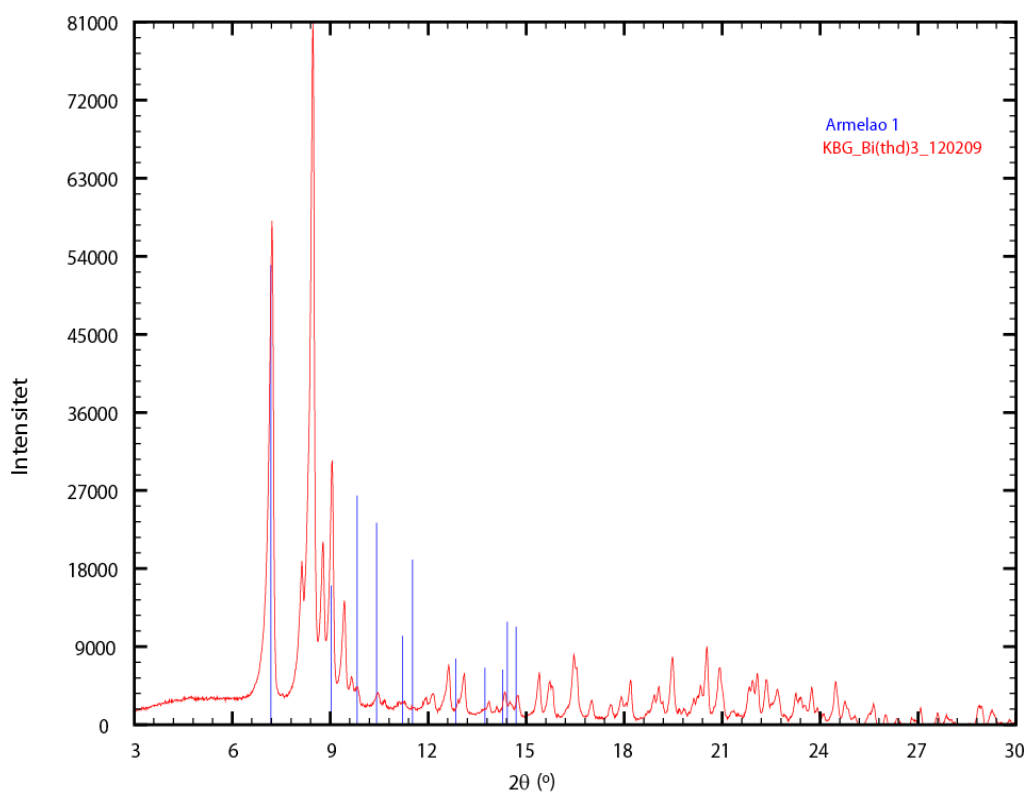


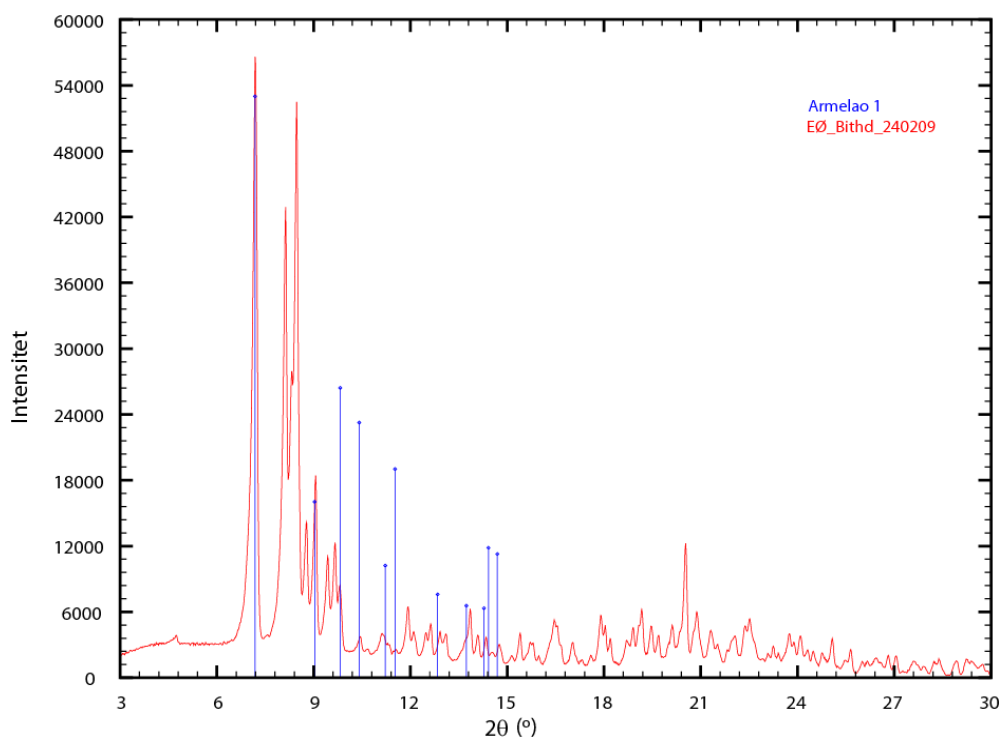
**Figur 39** Sammenlikning av diffraktogrammene til EØ\_Bithd\_240209 og KBG\_Bithd\_120209

Ved å bruke denne fremgangsmåten til å separere ut et datasett som kunne indekseres med Treor90, som er beskrevet i 5.3.2.2. Den indekserte fasen har en monoklin celle med celleparametre som er sammenfallende med de som er funnet av Armelao *et al.* [70] som inneholder en formelenhet krystallvann per formelenhet  $\text{Bi}(\text{thd})_3$ . Det er funnet tre forskjellige krystallstrukturer av  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  i litteraturen, strukturdataene for disse er presentert i Tabell 7 og sammenliknet med dette arbeidet. Figur 40 og Figur 41 viser diffraktogrammene sammenliknet med litteraturverdiene. Det er ikke samsvar mellom de fasene som er rapportert i litteraturen og diffraksjonsdataene i dette arbeidet.

**Tabell 7** Sammenlikning av strukturdata til Bi(thd)<sub>3</sub> mellom strukturer rapportert i litteraturen og dette arbeidet

	Armela01 [70]	Armela02 [70]	Fukin [130]	Dette arb.
Romgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	Pbcn	C2/c	Monoklin
a (Å)	12,426	20,953	43,396	15,762
b (Å)	19,565	19,619	20,455	19,515
c (Å)	15,820	19,475	18,499	12,368
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	90/94,31°/90	90/90/90	90/104,27°/90	90/94,18°/90
Cellevolum (Å <sup>3</sup> )	3835	8006		3794
$\lambda$ (Å)	Mo K <sub><math>\alpha</math></sub>	Mo K <sub><math>\alpha</math></sub>	Mo K <sub><math>\alpha</math></sub>	Cu K <sub><math>\alpha</math></sub>
Annet	enkrystall	enkrystall	enkrystall	Pulver


**Figur 40** Sammenlikning av KBG\_Bi(thd)<sub>3</sub> og Armelao 1



**Figur 41** Sammenlikning av EØ\_Bithd\_240209 og Armelao 1

#### *Oppsummering av arbeider med $\text{Bi}(\text{thd})_3$*

Det er syntetisert  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  fra  $\text{BiCl}_3$  og  $\text{Na}(\text{thd})$  i dette arbeidet. Det er forsøkt å sammenlikne diffraksjonsdata med publiserte strukturer og produktet Armelao (1) er funnet i blandingen. Det er forsøkt å sammenlikne de andre kjente fasene, Armelao (2) og Fukin, med dette arbeidet, men disse passer dårlig til de observerte dataene.

Det er mulig å skille den syntetiserte forløperen i to fraksjoner med sublimasjon. Pulvere har forskjellig utseende og farge. Det er ikke mulig å se de to fraksjonene sublimere ved forskjellig temperatur i TG-analyse, men under syntese av tynne filmer kan det observeres tilbakesublimasjon til to forskjellige temperatursoner.

Arbeidet med forløpere viser at det er vanskelig å finne et forløpersystem som er homogent og godt forstått. Det ser ut som om det finnes flere ukjente faser av  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  da samtlige diffraktogrammer inneholder reflekser som ikke passer noen publiserte faser.



### 6.1.6 Syntese og karakterisering av $\text{Bi}(\text{acac})_3$

Det er kun gjort ett forsøk på syntese av  $\text{Bi}(\text{acac})_3$  i dette arbeidet. Dette produktet er ikke publisert syntetisert, men det finnes en referanse fra en russisk konferanse i et review der  $\text{Bi}(\text{acac})_3$  nevnes i en annen sammenheng [104]. Det er også publisert at alle forsøk på syntese av  $\text{Bi}(\text{acac})_3$  er mislykkede [68].

I dette arbeidet ble  $\text{Bi}(\text{acac})_3$  forsøkt syntetisert med samme metode som  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  slik som beskrevet i 2.2.1. Utgangsstoffene som ble brukt er vist i Tabell 8

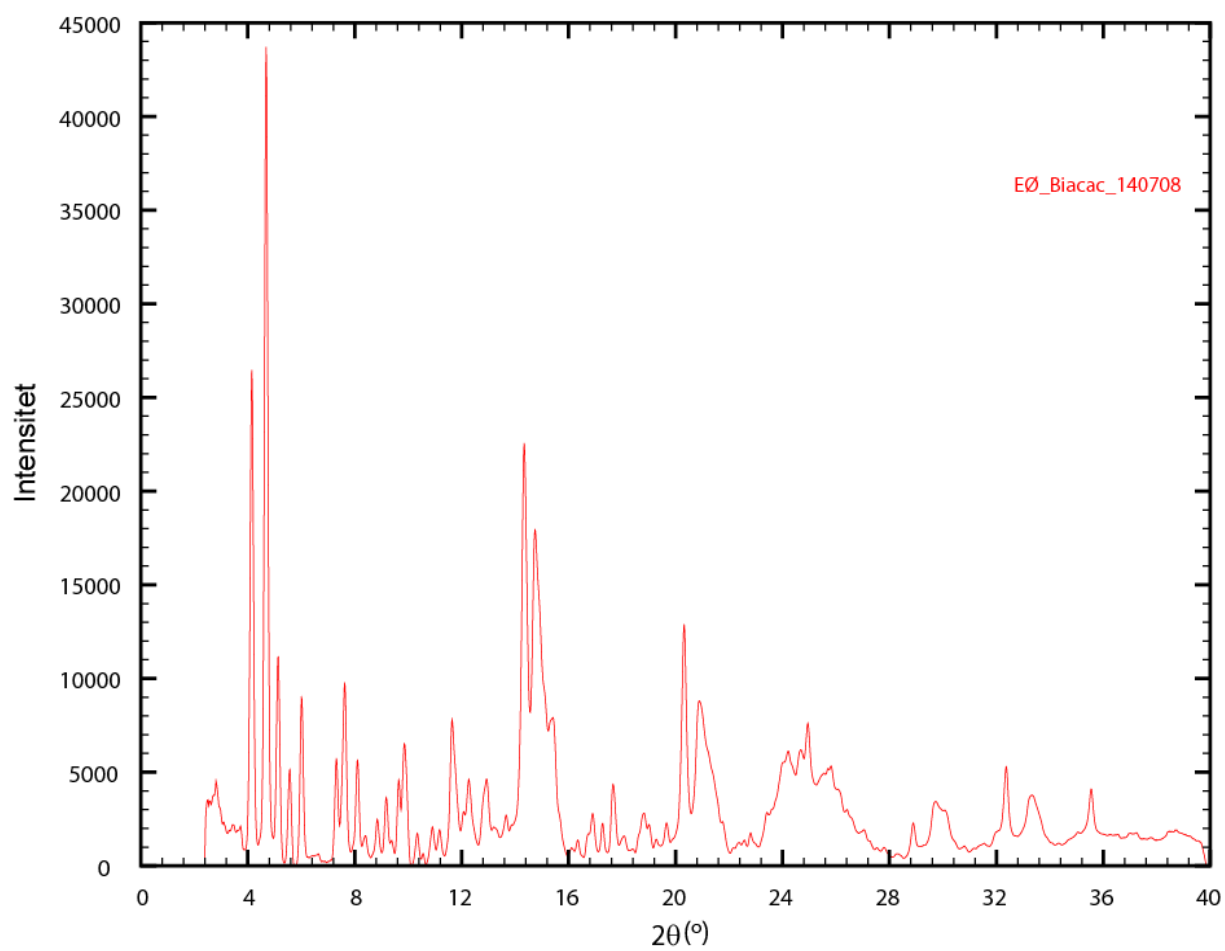
**Tabell 8** Utgangsstoffer for syntese av  $\text{Bi}(\text{acac})_3$  EØ\_Biacac\_140708

Stoff	Mengde (g)
$\text{BiCl}_3$	9,47
$\text{Na}(\text{acac})$	10,97
Teoretisk utbytte	15,18

Produktet ble forsøkt isolert ved sublimasjon, men etter to døgn var det kun noen små krystaller av produktet på fingeren. Produktet som ble isolert var små brunoransje krystaller, mengden var så liten at det kun kan kalles et kvalitativt utbytte. Fargen på krystallene som ble isolert kan også tyde på at de er rester av  $\text{Na}(\text{acac})$  som ble brukt som utgangsstoff. Mengden produkt holdt til å lage én kappilarprøve som ble karakterisert med røntgendiffraksjon.

På grunn av det lave utbyttet ble det besluttet ikke å forfølge dette systemet videre i denne omgang

Krystallstrukturen til EØ\_Biacac\_140708 ble undersøkt med røntgendiffraksjon. Det ble funnet at produktet inneholder flere faser, se Figur 42. Figur 42 er behandlet slik at bakgrunnen er fjernet, ettersom det var tegn til fluorescens. Det ble ikke gjort forsøk på strukturløsning ettersom det ikke er nok prøvemateriale til å skille fasene fra hverandre.



**Figur 42** Diffraktogram av Bi\_acac\_140708 tatt med synkrotronstråling

## 6.2 Syntese og karakterisering av tynne filmer

Det er i dette arbeidet syntetisert tynne filmer av  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ved å bruke  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  og vann som forløpere. Det er også forsøkt å bruke  $\text{BiPh}_3$  og  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  som vismutforløpere, alle arbeidene er presentert i dette kapitlet. For syntese av tynne filmer av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  er det brukt  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  og ozon. Det er også forsøkt å lage blandinger av  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  og  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fra  $\text{BiPh}_3$  eller  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  sammen med  $\text{Fe}(\text{thd})_3$ . Dette kapitlet presenterer også resultater fra karakteriseringen av filmene.

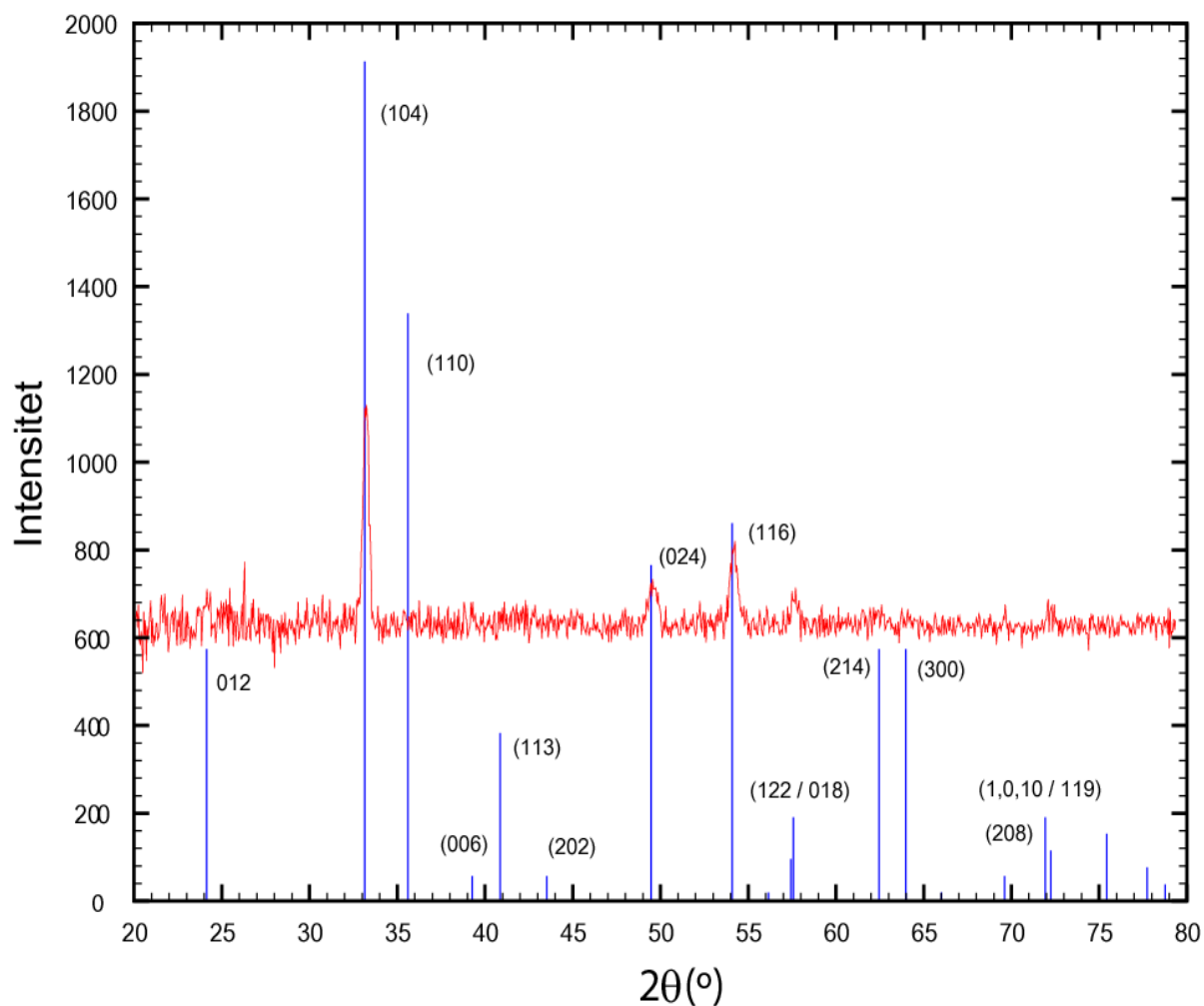
### 6.2.1 Syntese av tynne filmer fra $\text{Fe}_2\text{O}_3$

I dette arbeidet er det deponert tynne filmer av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fra  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  og ozon. Dette systemet er ikke undersøkt nøye ettersom det, som nevnt tidligere, allerede er godt kjent fra tidligere arbeider i forskningsgruppa [5, 44-46]. Det er derfor kun forsøkt å reprodusere de tidligere resultatene.

Vekstraten ble bestemt til å være 10,4 pm / syklus fra en prøve på 10,4 nm som er deponert med 1000 sykluser ved 200 °C. Dette er noe lavere enn tidligere arbeider som rapporterer 14 pm / syklus ved samme temperatur [5].

Krystalliniteten til en 150 nm tykk film som er deponert med  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  og  $\text{O}_3$  er undersøkt med røntgendiffraksjon for å bestemme krystallinitet. Prøven som ble undersøkt viste seg å ikke gi noen reflekser i  $\theta$ - $2\theta$ -geometri. Det er kjent fra tidligere arbeider at krystalliniteten og orienteringen skal variere med pulsetider av  $\text{Fe}(\text{thd})_3$ , substratmateriale og temperatur. Ettersom prøven som ble undersøkt ble deponert med ALD #2 som erfaringsmessig trenger litt forskjellige deponeringsparametre kan dette være en årsak til at orienteringen er forskjellig fra tidligere arbeider. Det kan også skyldes at røntgenutstyret som er brukt har blitt modifisert med monokromator og nytt Göbel-speil. Prøven ble så undersøkt med GIXRD for å undersøke nærmere om prøven er krystallinsk eller amorf. Opptaket er vist i Figur 43 som viser at prøven er krystallinsk. Refleksene er sammenliknet med PDF-kort 33-0664. Millerindeksene til refleksene er beregnet med PowderCell. Diffraktogrammet viser tydelig 104-, 024- og 116-refleksene samt spor av flere av de andre tillatte refleksene, men 110-

refleksen er totalt fraværende, som tyder på en form for tekstur i prøven. Det er ikke gjort videre strukturanalyse av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -filmer.



**Figur 43** Diffraktogram som er tatt opp i GIXRD-konfigurasjon av 10000 sykluser av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  deponert ved 250 °C sammenliknet med PDF kort 33-00664

### 6.2.2 Syntese av tynne filmer fra BiPh<sub>3</sub>

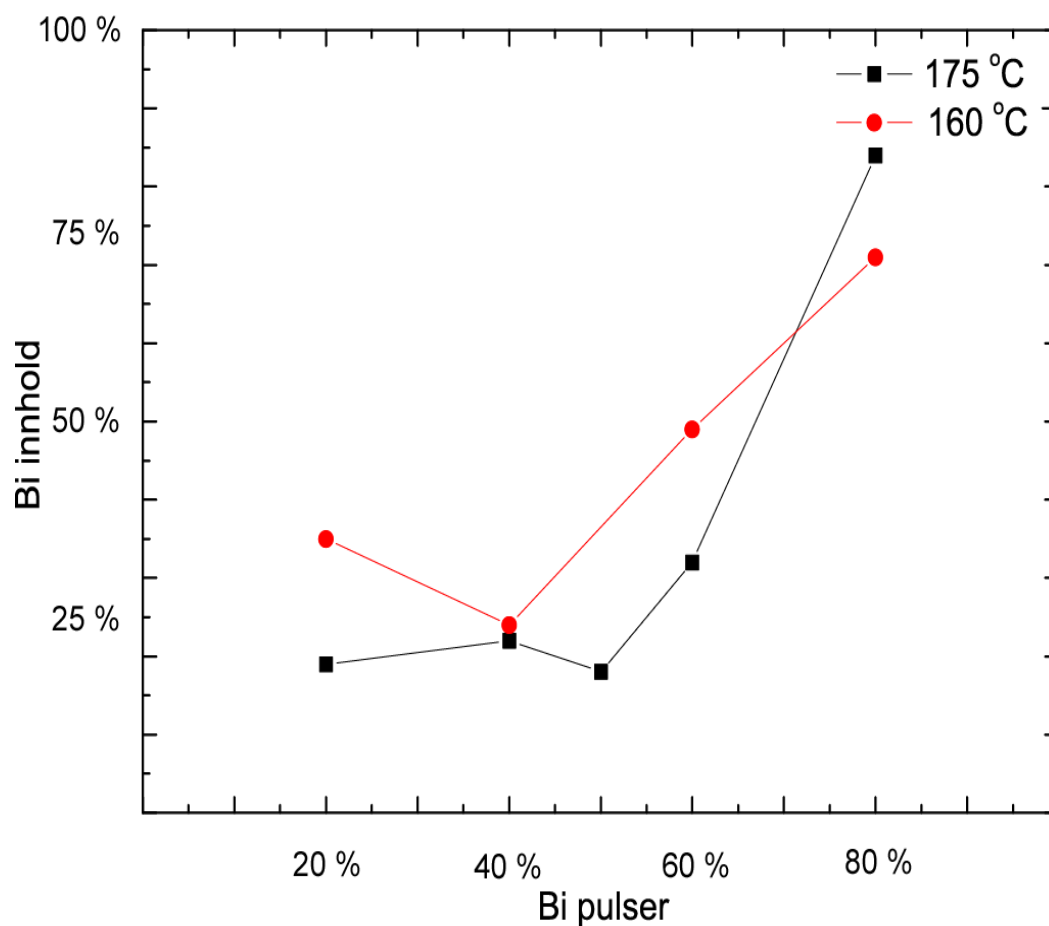
Dette kapitlet beskriver resultatene fra forsøkene med å deponere tynne filmer ved å bruke BiPh<sub>3</sub> som forløper.

Det ble først gjort forsøk på å deponere tynne filmer av BiO<sub>x</sub> ved å bruke BiPh<sub>3</sub> som forløper. Det er i alt gjort ca 20 forsøk for å undersøke om denne forløperen gir reagerer med vann eller ozon med forskjellige pulseparametre og ved forskjellige temperaturer. Det ble gjort mange forsøk da det var usikkert om alt utstyret fungerte, spesielt ozon-generatoren som ble overhaldt og oppgradert med et ekstra ozonelement i løpet av disse forsøkene.

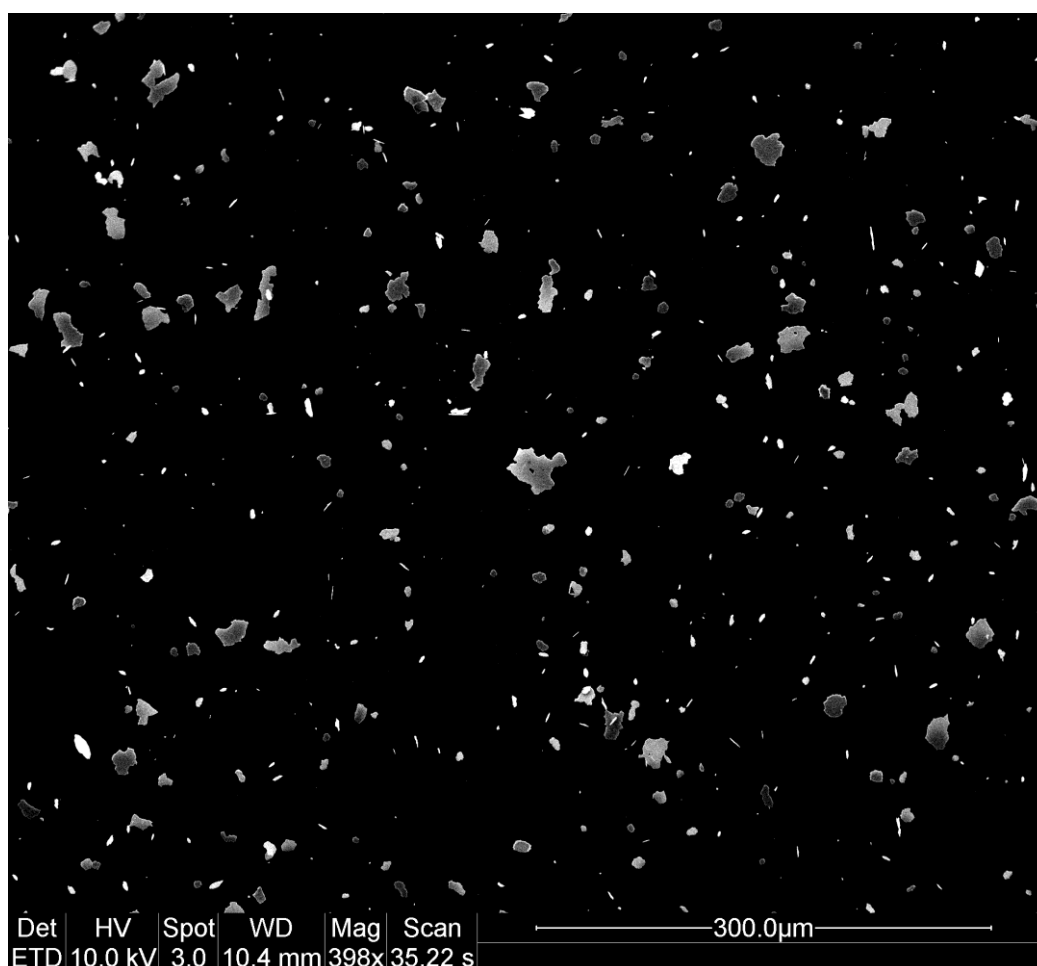
Ingen av forsøkene ga positive resultater for syntese av BiO<sub>x</sub>, slik det er kjent fra litteraturen. Det er også kjent fra litteraturen at det er mulig å syntetisere komplekse vismutoksider med denne forløperen og det ble derfor laget blandinger med forskjellig sammensetninger av Fe(thd)<sub>3</sub>/ozon-pulser og BiPh<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O-pulser. Det ble deponert blandinger ved to temperaturer; 160 °C og 175 °C, sammenhengen mellom den pulsede og deponerte blandingen er vist i Tabell 9 og Figur 44. Figurene viser at det er oppnådd en sammensetning på 49 mol % Bi og 51 mol % Fe. Det er relativt stor forskjell mellom sammensetningene som er oppnådd ved de forskjellige temperaturene, og støkiometrien til prøvene deponert ved forskjellige temperaturer følger ikke samme trend.

**Tabell 9:** Sammenheng mellom pulset sammensetning og støkiometri for prøver laget med BiPh<sub>3</sub> ved 160 °C og 175 °C

Prøve	Masse % Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Masse % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pulse % Bi	Pulse % Fe	Mol % Bi	Mol % Fe	Temp (°C)
EØ1035	61	39	20	80	35	65	160
EØ1036	48	52	40	60	24	76	160
EØ1037	73	27	60	40	49	51	160
EØ1038	88	12	80	20	71	29	160
EØ1031	94	6	80	20	84	16	175
EØ1032	57	43	60	40	32	68	175
EØ1033	44	56	40	60	22	78	175
EØ1034	40	60	20	80	19	81	175

**Figur 44** Sammenheng mellom den pulsede sammensetningen og støkiometrien til prøvene laget med BiPh<sub>3</sub> ved 160 °C og 175 °C

Overflaten til EØ1037 ble undersøkt med SEM, fordi overflaten så ut som om den bestod av små korn eller støvpartikler. Et bilde av overflaten er vist i Figur 45, som viser at den deponerte filmen er samlet i flak som er mellom 1  $\mu\text{m}$  og 30  $\mu\text{m}$ . Flakene ser ut til å være orientert i tilfeldige retninger. Kontrasten mellom substratet og flakene forteller at flakene inneholder de tyngste grunnstoffene. Samtlige prøver deponert med  $\text{BiPh}_3$  som forløper så ut som om de bestod av korn eller støvpartikler og det er derfor sannsynlig at samtlige av disse likner på EØ1037. Det ble besluttet å gå bort fra denne forløperen fordi den ikke ser ut til å kunne gi jevne og tette filmer som er forventet fra ALD. Det ble allikevel besluttet å undersøke veksten nærmere med QCM-målinger for å forsøke å forstå hva som skjer når  $\text{BiPh}_3$  adsorberes på en overflate og om det i det hele tatt skjer noen reaksjon med vann. Målet med forsøket var å forstå hvorfor  $\text{BiPh}_3$  kan brukes som forløper til komplekse oksider, men ikke som forløper til  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .



**Figur 45** SEM-bilde av overflaten til EØ1037 som viser at filmen ikke er jevn og tett

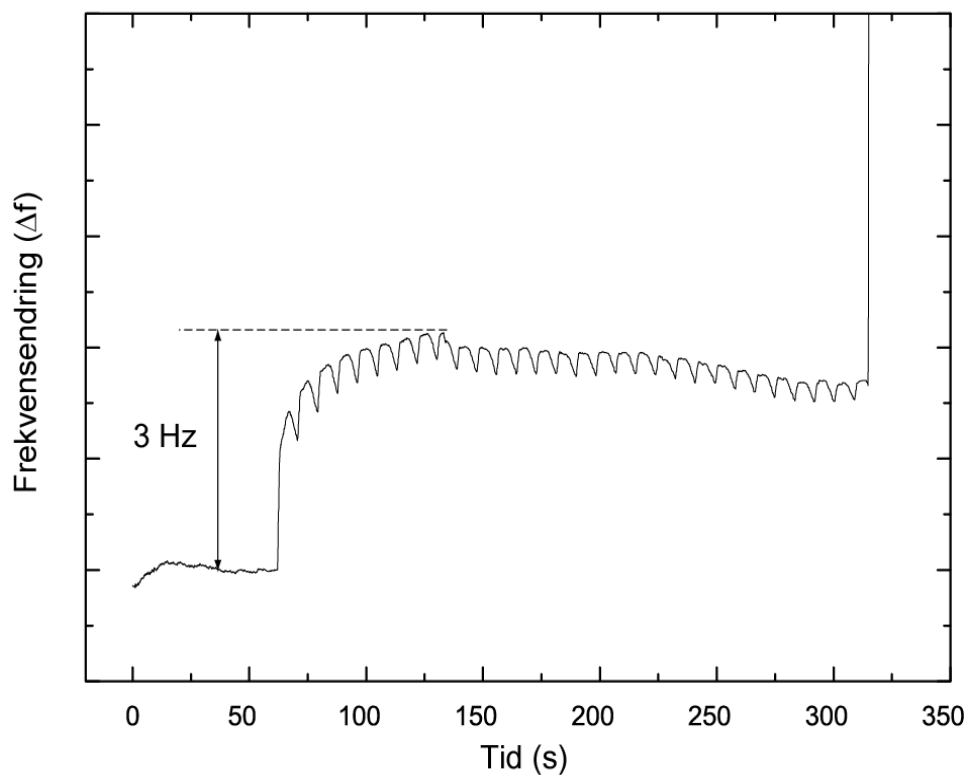
I QCM-eksperimentet ble det deponert et underlag av enten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eller  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  før det er forsøkt å deponere film fra  $\text{BiPh}_3$ . I eksperimentene er målet å teste hypotesen om det deponeres film i de første syklusene, eller om problemet med  $\text{BiPh}_3$  er et kimdannelsesproblem. Ettersom det er noe støy og drift i måleutstyret slik at utstyret ikke rekker å stabilisere seg fullstendig mellom målingene og utslagene i disse målingene er meget små er dataene behandlet ved å ta et gjennomsnitt av flere forsøk gjort etter hverandre. Til slutt er det trukket fra en basislinje.

Resultatene fra eksperimentene er vist i Figur 46 og Figur 47. Det ser ikke ut til at det er noen vedvarende vekst av  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  uavhengig av overflatematerialet. Dataene fra målingen som er gjort på  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -overflater viser mer støy enn de som er fra  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -overflater, dette kan komme av at systemet blir ustabil av å utsettes for ozon slik det gjør under deponeringen av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Variasjonene i deponert masse ser i begge tilfeller ut til å være adsorpsjon og desorpsjon av  $\text{BiPh}_3$  eller vann.

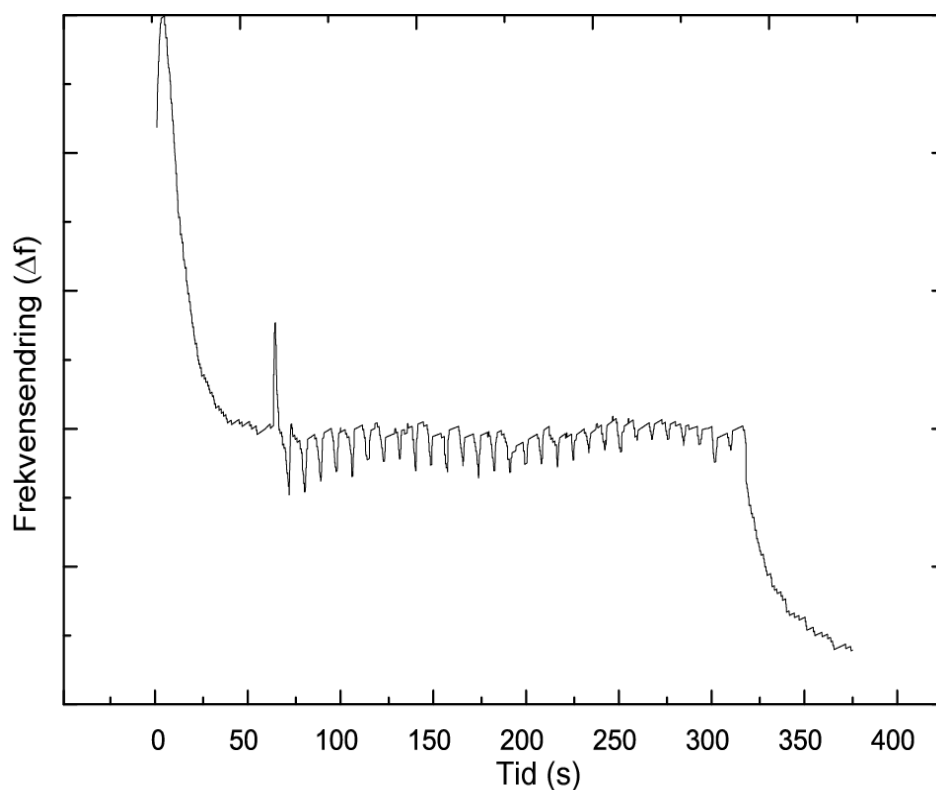
For forsøkene med deponering på  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -overflater, vist i Figur 46, ser det ut til at de første 9 syklusene gir en liten vekst i masse, som tilsvarer en frekvensendring på 3 Hz. Til sammenlikning gir én syklus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en økning på 17 Hz. Etter de første 9 syklusene er det ingen netto endring i masse. Forsøkene med deponering på  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -overflater, vist i Figur 47, er det vanskelig å se noen masseendring. I starten av forsøket er det en rask endring i masse, der massen først øker for så å synke igjen. Denne toppen er reproducerbar, men det kan sås tvil om dette signalet faktisk kan relateres til masseendring og ikke til en annen effekt. Ettersom det er mye støy i disse målingene kan det være en tilsvarende endring i masse som for  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -overflatene, men at effekten blir borte i støy og databehandlingen.

Resultatene viser at det deponeres masse de første syklusene og at den deponerte massen i hver syklus avtar med antall sykluser. Dette tyder på at det ikke er et kimdannelsesproblem, men at  $\text{BiPh}_3$  ikke er reaktiv nok.  $\text{BiPh}_3$  kan derfor ikke brukes til å deponere film med ALD-teknikken, ettersom det ikke er noen vedvarende deponering som lineært avhengig av antall sykluser. En mulig forklaring på hvorfor  $\text{BiPh}_3$  gir filmer av komplekse vismutoksider kan være at det deponeres film over  $\text{BiPh}_3$  som er adsorbent på overflaten.





**Figur 46** Endring i deponert masse under deponering med  $\text{BiPh}_3$  og  $\text{H}_2\text{O}$  på en QCM-krystall med  $\text{Al}_2\text{O}_3$  overflate ved  $200^\circ\text{C}$ . Dataene er fratrukket en basislinje



**Figur 47** Endring i deponert masse under deponering med  $\text{Bi}(\text{Ph})_3$  og  $\text{H}_2\text{O}$  på QCM-krystall med  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  overflate ved  $200^\circ\text{C}$ . Dataene er fratrukket en basislinje

### 6.2.3 Syntese av tynne filmer fra $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$

Dette kapitlet beskriver resultatene fra forsøkene med vekst av tynne filmer ved å bruke  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  som forløper.

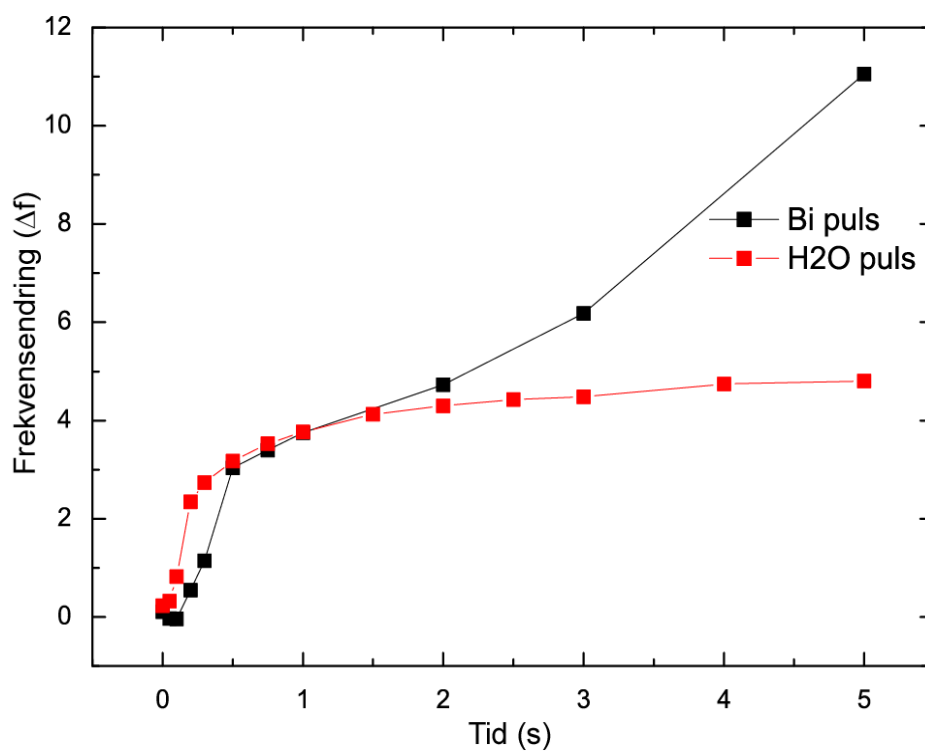
I de innledende forsøkene med  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  ble det forsøkt å deponere tynne filmer av  $\text{BiO}_x$ . Da syntesen av denne forløperen er meget følsom for luft ble den lastet inn i reaktoren igjennom en sluseventil. I alle disse forsøkene ble det brukt 2 sekunder pulse- og rensetid for  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  og hhv 4 og 1,5 sekunder pulse- og rensetid for vann.

Tabell 10 Parametre for de innledende forsøkene med  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$

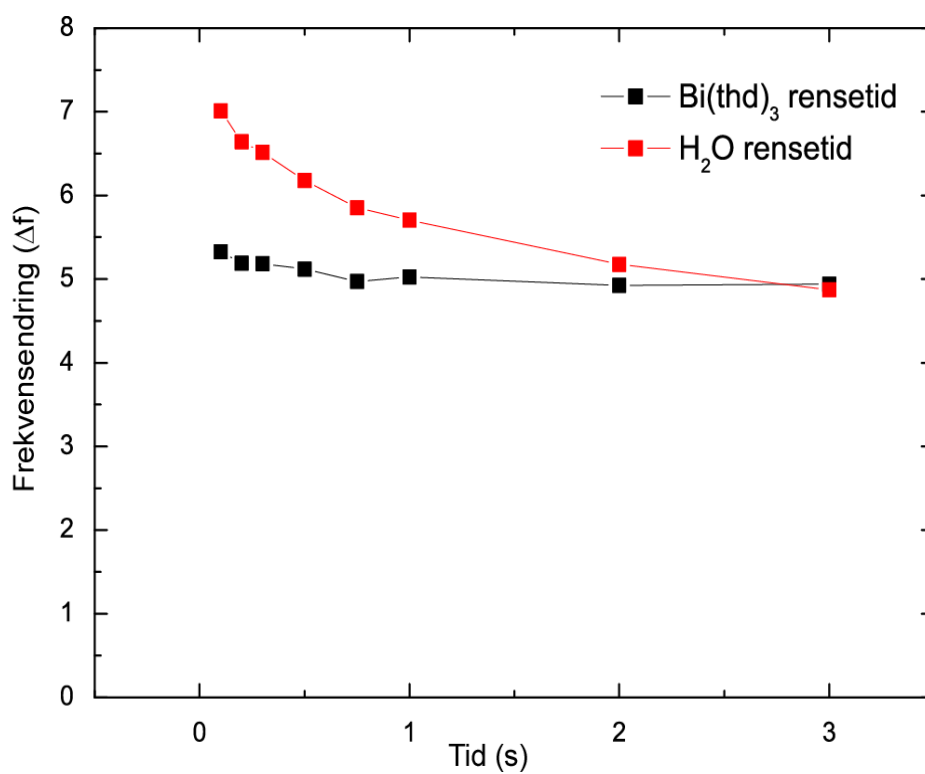
Prøve	Sublimasjonstemperatur	Deponeringstemperatur	Kommentar
EØ 1054	70 °C	80 °C	Gradienter
EØ 1055	60 °C	70 °C	Gradienter
EØ 1056	60 °C	65 °C	Gradienter

Det ble gjort QCM-forsøk ved både deponeringstemperatur på 70 °C og 65 °C. Figur 48 og Figur 49 viser hvordan den deponerte massen endrer seg med lengden på pulse- og rensetidene for et QCM-forsøk gjort ved 70 °C. Figur 48 viser at den deponerte massen øker med pulselengden av  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ , noe som tyder på dekomponering av forløperen på overflaten. Ettersom temperaturen er så lav at det ikke finnes noen kjente jernforløpere som kan brukes ved denne temperaturen ble det besluttet ikke å forsøke å optimalisere prosessen, men heller gå videre med en annen forløper.

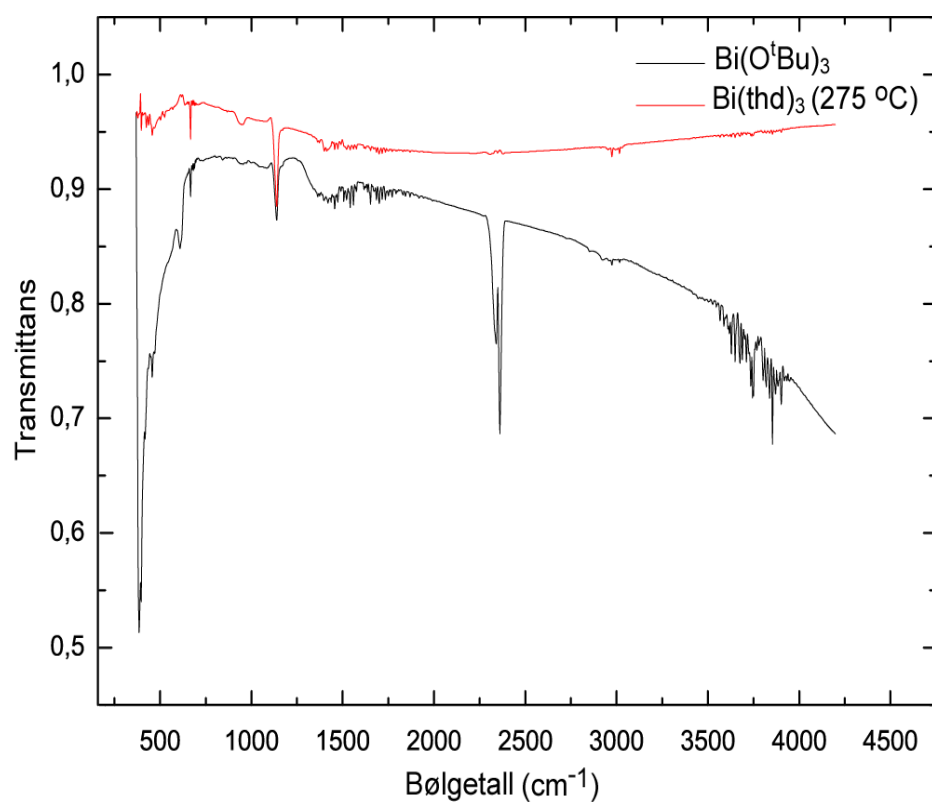
Prøven som er deponert ved 80 °C (EØ 1054) er karakterisert med FT-IR og sammenliknet med en prøve som er deponert med  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  og vann, dette er vist i Figur 50. Prøven inneholder mer karbonatforurensninger enn prøver deponert med  $\text{Bi}(\text{thd})_3$ , som blir beskrevet i 6.2.4



Figur 48 Frekvensendring pr puls mellom  $\text{H}_2\text{O}$  og  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  for varierende pulser ved  $70\text{ }^\circ\text{C}$



Figur 49 Frekvensendring pr rensintervall mellom  $\text{H}_2\text{O}$  og  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  for varierende rensedider ved  $70\text{ }^\circ\text{C}$



**Figur 50** FT-IR-spekter som sammenlikner filmer av BiO<sub>x</sub> deponert med Bi(O<sup>i</sup>Bu)<sub>3</sub> og Bi(thd)<sub>3</sub>

## 6.2.4 Syntese av tynne filmer fra $\text{Bi}(\text{thd})_3$ og $\text{H}_2\text{O}$

Dette kapitlet beskriver resultatene fra forsøkene med deponering av tynne filmer av  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ved å bruke  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  som forløper. Det er forsøkt å bruke  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  som forløper i to omganger, det første settet gav ikke reproducerbare resultater ved vekst av  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  og er derfor ikke rapportert.

### 6.2.4.1 Vekstbetingelser for $\text{Bi}(\text{thd})_3$

I alle forsøkene er forløpertemperaturen satt til  $137\text{ }^\circ\text{C}$  da dette er temperaturen den er sublimert ved under syntesene. Mellom hver deponering er det tilsatt en spatelspiss med fersk forløper for å holde fordampningen så konstant som mulig. De første forsøkene ble utført med  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  fra EØ\_290908 og ble begrenset av mengden tilgjengelig forløper.

I de innledende forsøkene ble pulse- og rensetidene satt til å være som vist i Tabell 11.

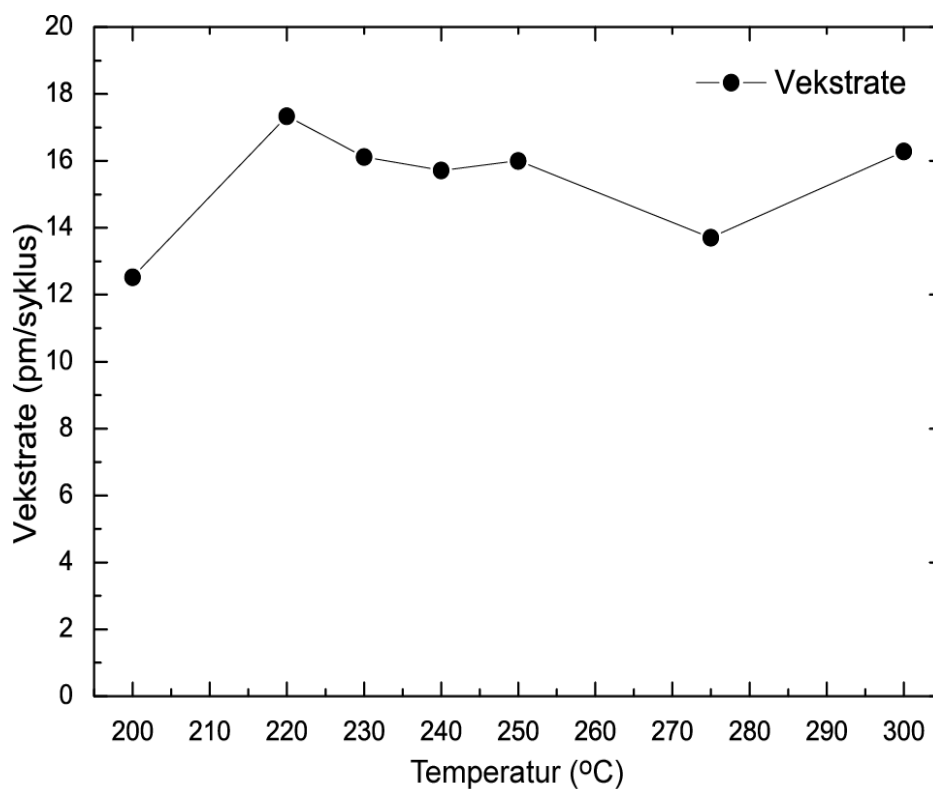
Tabell 11 Pulseparametre for  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  /  $\text{H}_2\text{O}$  prosessen

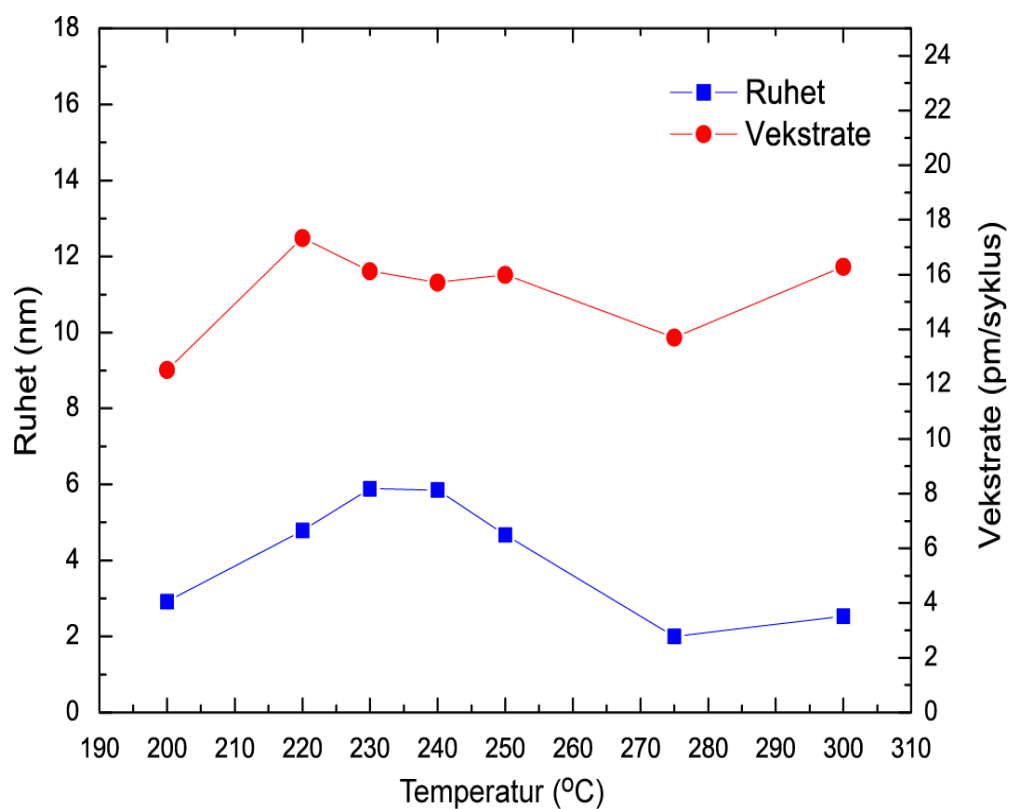
Prøve	$\text{Bi}(\text{thd})_3$ puls	$\text{Bi}(\text{thd})_3$ rensing	$\text{H}_2\text{O}$ puls	$\text{H}_2\text{O}$ rensing	Kommentar
EØ 1070	2 s	1 s	1,5 s	1 s	Kun deponering på venstre side av substratet
EØ 1071	2,5 s	1 s	1,5 s	1 s	Kun deponering på venstre side av substratet
EØ 1072	5 s	1 s	1,5 s	1 s	Jevn dekning av substratet

I alle de videre deponeringene av  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  med  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  og  $\text{H}_2\text{O}$  er det brukt de samme parametrene som i EØ 1072. Disse parametrene ble brukt under forsøkene for å bestemme ALD-vinduet til prosessen. Prøvene som ble deponert ved forskjellige temperaturer ble undersøkt med XRR for å bestemme tykkelse, ruhet og tetthet som funksjon av temperatur, dette er vist i Tabell 12. Figur 51 viser grafisk hvordan vekstraten varierer med temperaturen. Figur 52 og Figur 53 viser hvordan tetthet og ruhet varierer med temperatur og er sammenliknet med vekstraten.

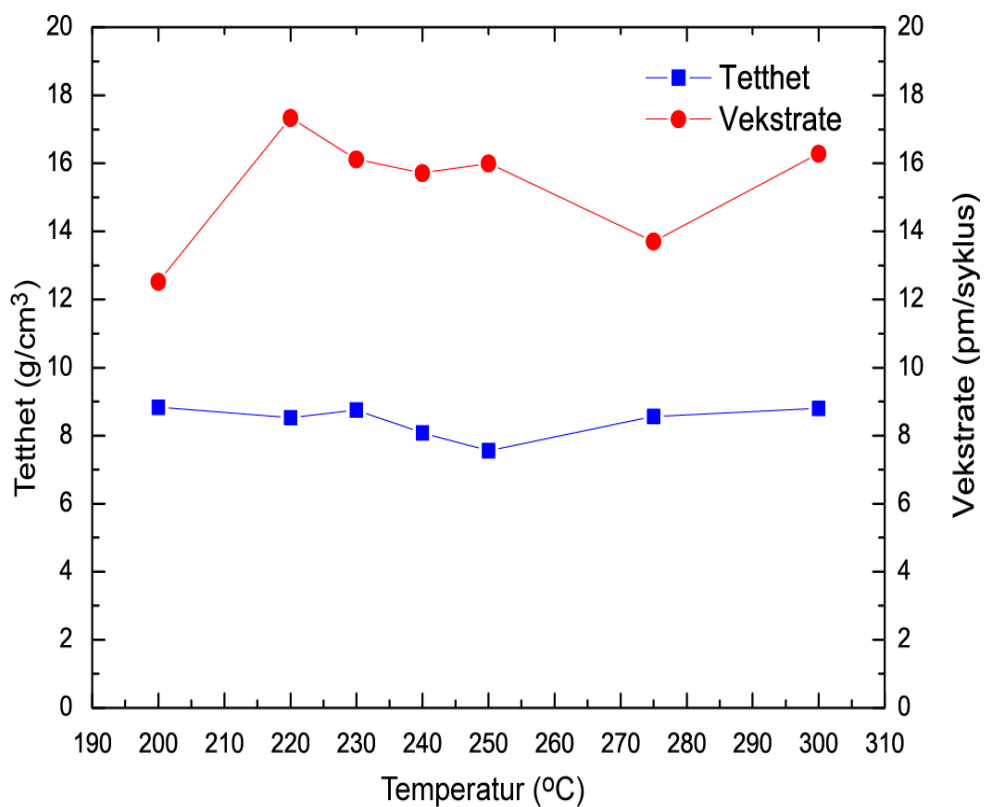
Tabell 12 Temperaturavhengighet av tetthet, ruhet og vekstrate målt med XRR

Prøvenavn	Temperatur	Tykkelse	Vekstrate	Ruhet	Tetthet	Sykluser
Enhet	°C	nm	pm/syklus	nm	g/cm <sup>3</sup>	Stk
EØ 1078	200	25,04	12,52	2,917	8,84	2000
EØ 1072	220	34,675	17,3375	4,7888	8,5216	2000
EØ 1073	230	32,25	16,125	5,888	8,754	2000
EØ 1074	240	31,4308	15,7154	5,85	8,074	2000
EØ 1075	250	32,002	16,0004	4,677	7,5604	2000
EØ 1076	275	27,411	13,7055	2,00	8,5646	2000
EØ 1077	300	32,582	16,291	2,5307	8,799	2000

Figur 51 Vekstrate versus temperatur for Bi(thd)<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O prosessen målt med XRR



Figur 52 Ruhet versus temperatur sammenliknet med vekstrate målt med XRR



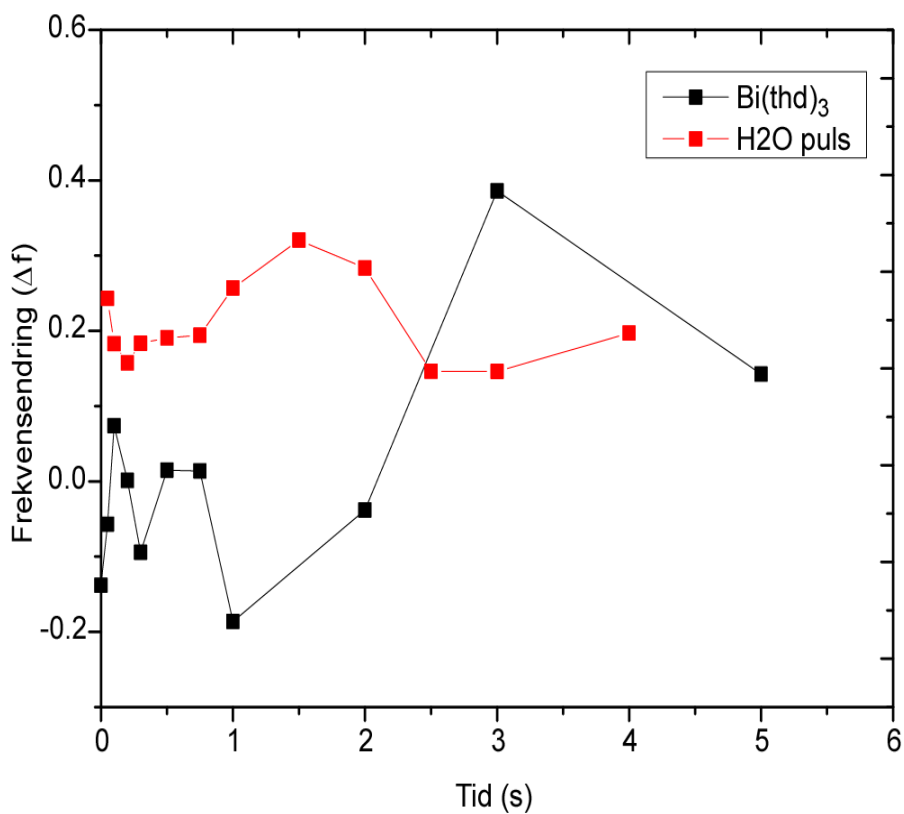
Figur 53 Tetthet versus temperatur sammenliknet med vekstrate målt med XRR

Figur 51 viser at vekstraten varierer svært lite med temperaturen mellom 220 °C og 300 °C, bortsett fra for deponeringen som er utført ved 275 °C. Etter denne deponeringen hadde deler av forløperen smeltet og dekomponert, noe som tyder på at dette ikke er et reproducerbart resultat. Ruheten følger et liknende forløp som vekstraten, men tettheten varierer svært lite. Deponeringen som er utført ved 200 °C har en mye lavere vekstrate, uten at dette har noen lignende forklaring. Ved deponeringstemperatur på 350 °C dekomponerer forløperen til metallisk vismut og danner metallspeil et i kammeret. Dette betyr at ALD-vinduet til denne prosessen ligger mellom 220 °C og 300 °C med en gjennomsnittlig vekstrate på 15,9 pm / syklus.

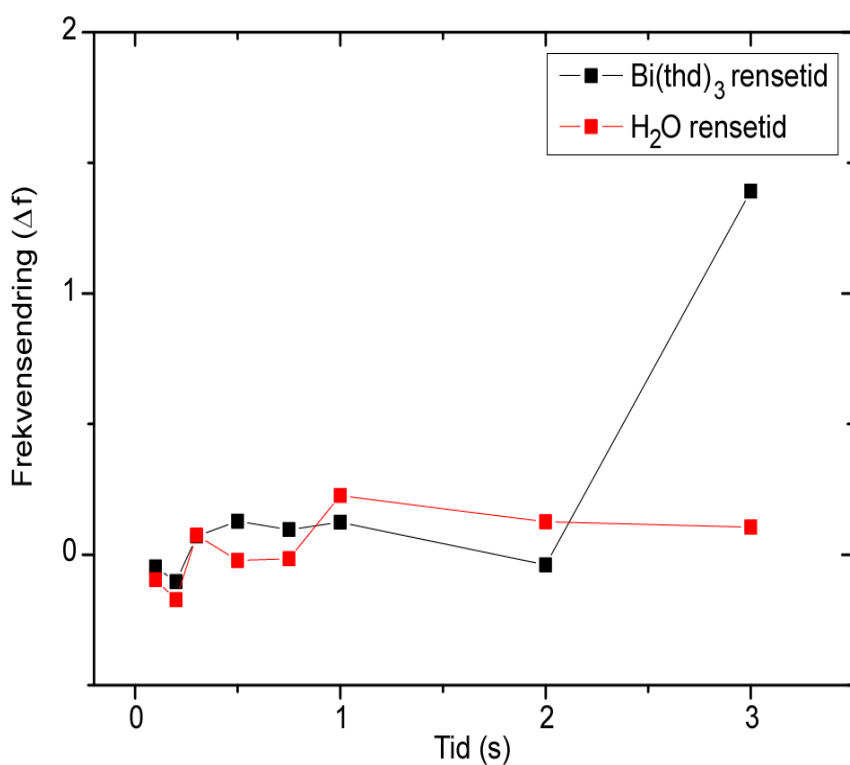
For å finne optimaliserte pulse- og renseparametre for  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  og  $\text{H}_2\text{O}$  er prosessen undersøkt med QCM. Ved å variere pulse- og rensetidene systematisk og beregne frekvensendring pr puls kan optimale pulse- og renseparametre bestemmes. Optimale pulse- og renseparametre vil være i det området frekvensendringen ikke varierer med pulsetiden.

I Figur 54 og Figur 55 er resultatene for frekvensendring pr puls for varierende pulse- og rensetider for  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  og  $\text{H}_2\text{O}$  presentert. Fra disse resultatene kan det ikke bestemmes noen optimale pulseparametre for verken  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  eller  $\text{H}_2\text{O}$ , ettersom det ser ut til at vekstraten vil være avhengig av mengden tilført  $\text{Bi}(\text{thd})_3$ . Rensetidene kan derimot bestemmes fra Figur 55 ettersom grafen flater ut ved 1 s for rensetider etter både  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  og  $\text{H}_2\text{O}$ . Det er ikke så enkelt å forklare hvorfor vekstraten ser ut til å øke ved lange rensetider av  $\text{Bi}(\text{thd})_3$ .





Figur 54 Frekvensending pr puls for  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  og  $\text{H}_2\text{O}$  ved varierende pulsetider ved 250 °C. Målt med QCM.



Figur 55 Frekvensending pr rensintervall mellom  $\text{H}_2\text{O}$  og  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  for varierende renssetider ved 250 °C. Målt med QCM.

## 6.2.5 Karakterisering av tynne filmer av $\text{Bi}_2\text{O}_3$ fra $\text{Bi}(\text{thd})_3$ og $\text{H}_2\text{O}$

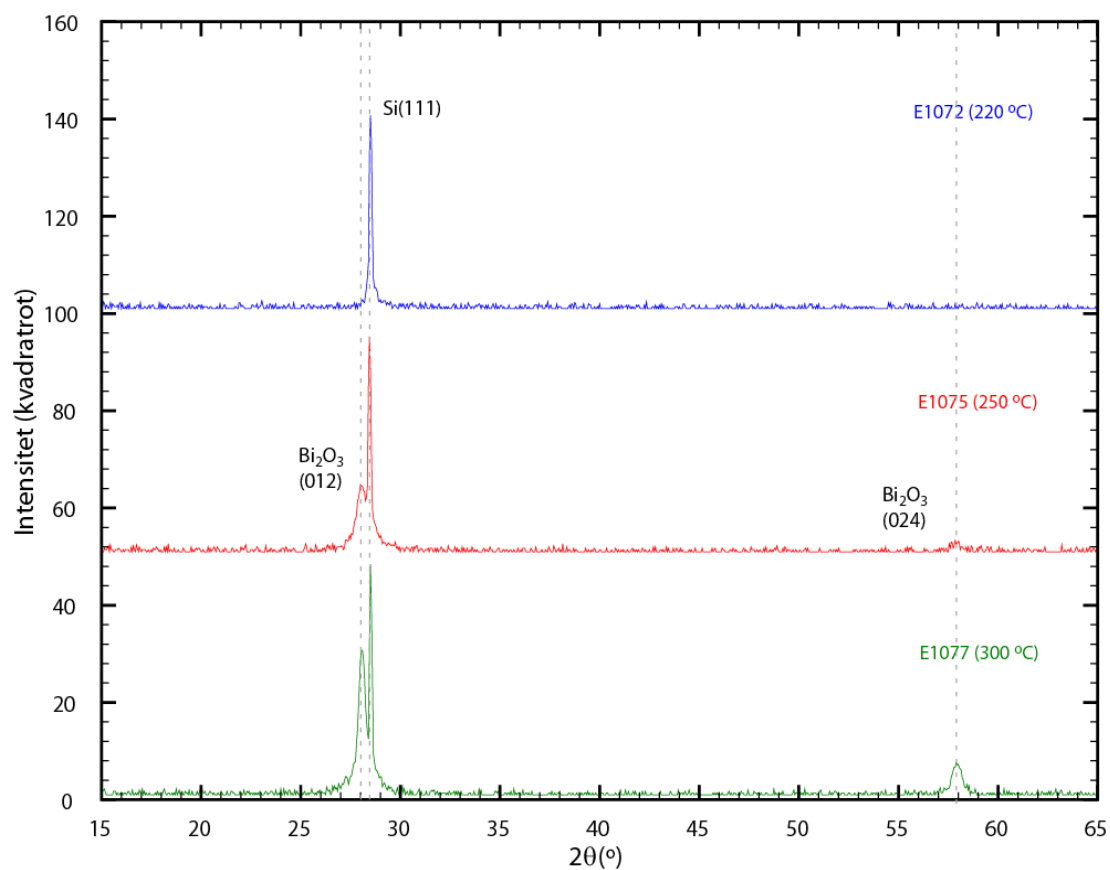
Krystallinitet, krystallstruktur, krystallittstørrelse, tekstur og orientering til prøvene som er deponert med  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  og  $\text{H}_2\text{O}$  som forløpere er undersøkt med røntgendiffraksjon. Det er undersøkt om struktur og orientering endres med temperatur og det er gjort grundigere studier med asymmetrisk diffraksjon på tykkere filmer deponert på enkrystaller.

### 6.2.5.1 $\theta$ - $2\theta$ av tynne filmer

Figur 56 viser at prøvene som er deponert ved temperaturer over  $220\text{ }^\circ\text{C}$  er krystallinske. De krystallinske prøvene består alle av den monokline  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  fasen med romgruppe  $\text{P}2_1/\text{c}$ , og er orientert i 012-retningen.  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  er den termodynamisk stabile fasen i dette temperaturområdet. Både 012- og 024-refleksene er synlig i disse diffraktogrammene, ettersom begge disse refleksene er tillatt i denne romgruppen. Intensiteten til 012- og 024-refleksene relativt til 111-refleksene fra substratet øker med deponeringstemperatur, dette betyr at krystalliniteten øker med deponeringstemperatur.

Substratets innvirkning på krystallstrukturen er undersøkt, i disse forsøkene er det deponert en tykkere film på  $100\text{ nm}$  ved  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (EØ1084) på glass, silisium,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (012) og  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (001). Figur 57 viser diffraktogrammer filmer av  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  deponert på forskjellige substrater. Det viser seg at orienteringen til filmen er uavhengig av substratet for de substratene som er undersøkt, derimot endrer krystalliniteten seg i rekkefølgen glass < Si(111) <  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (012) <  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (001).

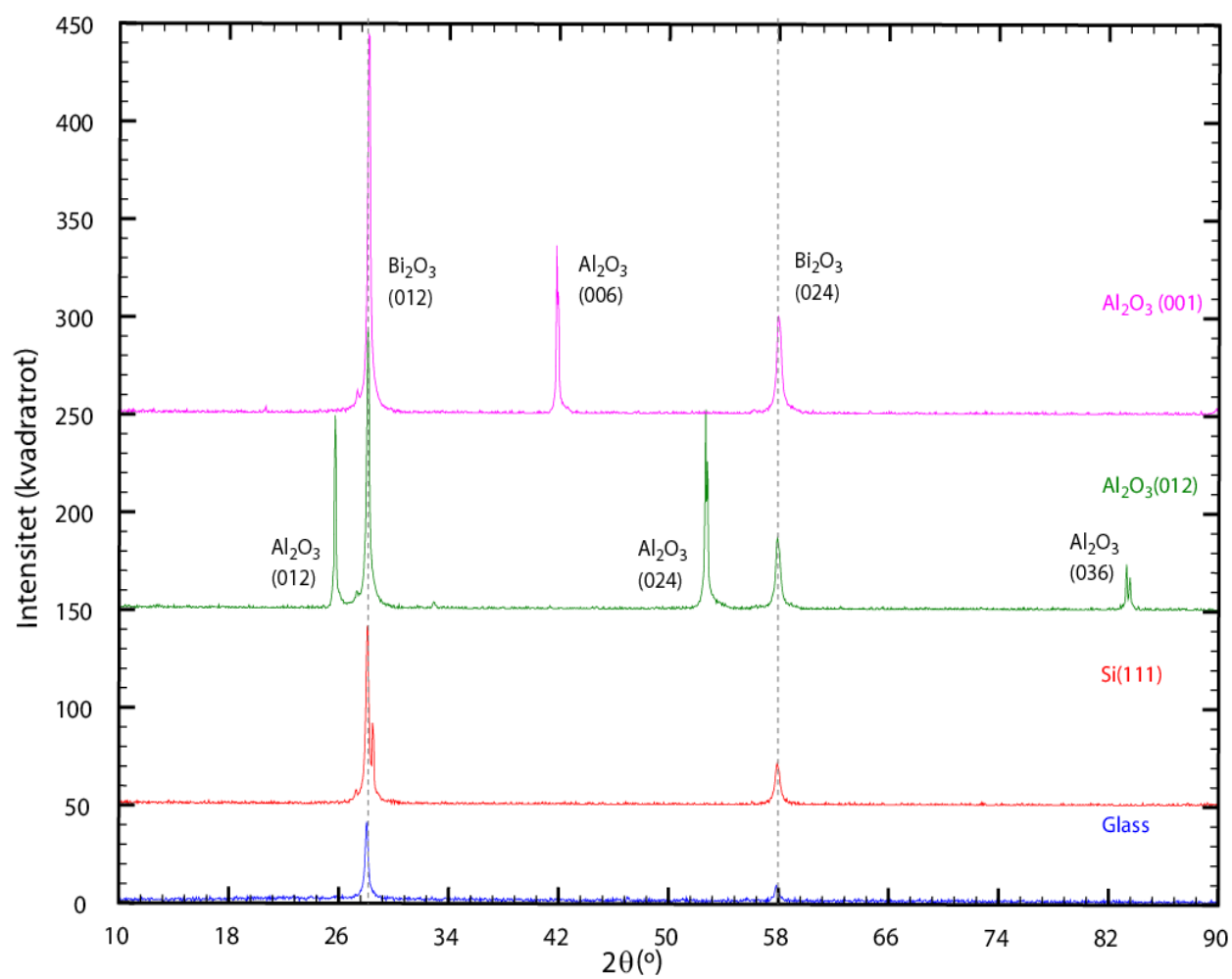
Diffraktogrammet i Figur 57 er filtrert for  $\text{K}\alpha_2$ -stråling og toppene er tilpasset med en Lorentz-funksjon i Origin der halvverdibredden er bestemt fra funksjonsuttrykket til Lorentz-funksjonen. For å finne en halvverdibredde som er uavhengig av instrumentets utbredelse ble halvverdibreddene plottet mot avstanden fra origo i det resiproke rommet. Ved å ekstrapolere linja mellom 012- og 024-refleksene for hvert substrat vil skjæringspunktet mellom og den ekstrapolere linja og y-aksen tilsvare en instrumentuavhengig utbredelse. Tabell 13 viser størrelsen på krystallittene i retningen ut av planet, estimert med Scherrers formel, Ligning 4-2. På silisium og  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrater er krystallittene beregnet å være høyere enn filmen. Resultatet må derfor tolkes som at krystallittene går igjennom hele filmen.



**Figur 56** Diffraktogrammer av Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-filmer deponert ved forskjellige temperaturer

**Tabell 13** Beregning av krystallithøyde fra  $\theta - 2\theta$  opptak

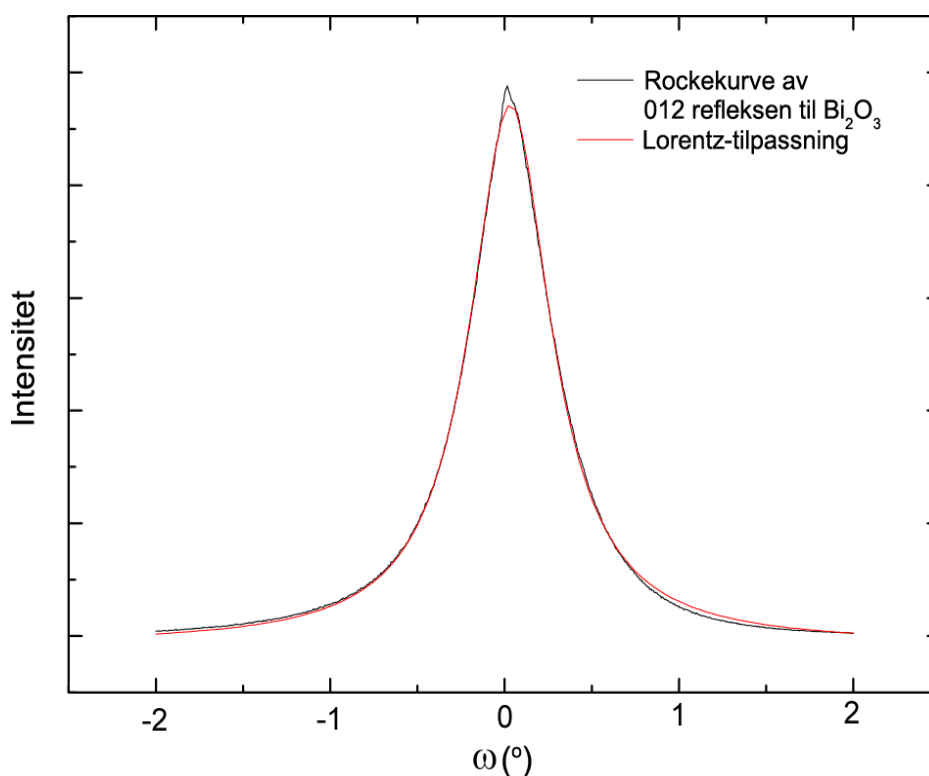
Substrat	Halvverdibredde (012)-refleks (°)	Halvverdibredde (024)-refleks (°)	Ekstrapolert FWHM	Krystallittstørrelse (Å)
Glass	0,139	0,149	0,129	643
Silisium	0,134	0,197	0,071	1168
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -012	0,107	0,161	0,062	1338
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -001	0,119	0,176	0,071	1168



**Figur 57** Diffraktogram som viser sammenhengen mellom substrat og krystallinitet

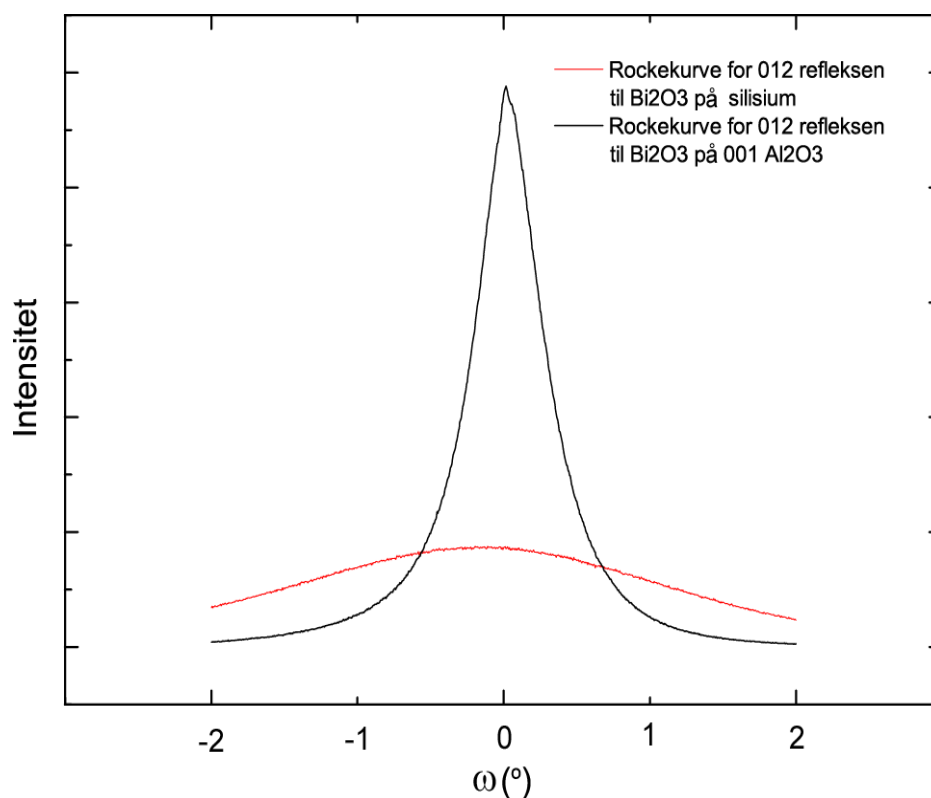
### 6.2.5.2 Rokkekurveanalyse av filmer på enkrystallsubstrater

For å bestemme graden av orientering i ut av planet retningen og krystallittstørrelsen i planet er det gjort rokkekurveanalyser av filmer deponert på forskjellige enkrystallsubstrater. Det er fulgt samme fremgangsmåte som for  $\theta$ - $2\theta$  opptakene ved å beregne halvverdibreddene fra en tilpasset Lorentzfunksjon som vist i Figur 58 før disse ekstrapoleres til for å finne en instrumentuavhengig halvverdibredde. Halvverdibreddene og de beregnede krystallittstørrelsene er vist i Tabell 14



**Figur 58** Rokkekurve av 012-refleksen til  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  deponert på 001 orientert  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ved 300 °C tilpasset med en Lorentz-funksjon

Det er ganske stor forskjell på halvverdibreddene til prøvene som er deponert på  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -substrater sammenliknet med silisium. Ved å vise to rokkekurver i samme koordinatsystem som i Figur 59, kommer dette tydelig frem.



**Figur 59** Sammenlikning av rockekurver for 012-refleksen til filmer av  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  deponert på silisium og 001-orientert  $\text{Al}_2\text{O}_3$

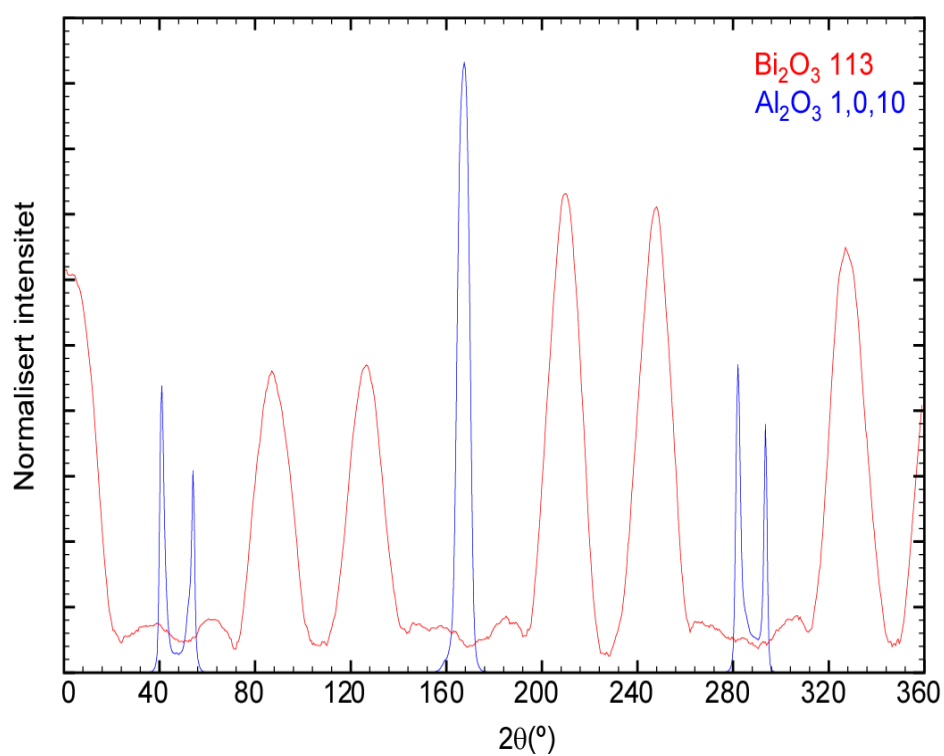
**Tabell 14** Beregning av krystallittbredde fra rockekurver

Substrat	Halvverdibredde (012)-refleks (°)	Halvverdibredde (024)-refleks (°)	Ekstrapolert FWHM	Krystallittstørrelse (Å)
Si	4,064	4,042	4,086	20,3
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -012	0,282	0,304	0,26	319,1
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -001	0,567	0,548	0,586	141,5

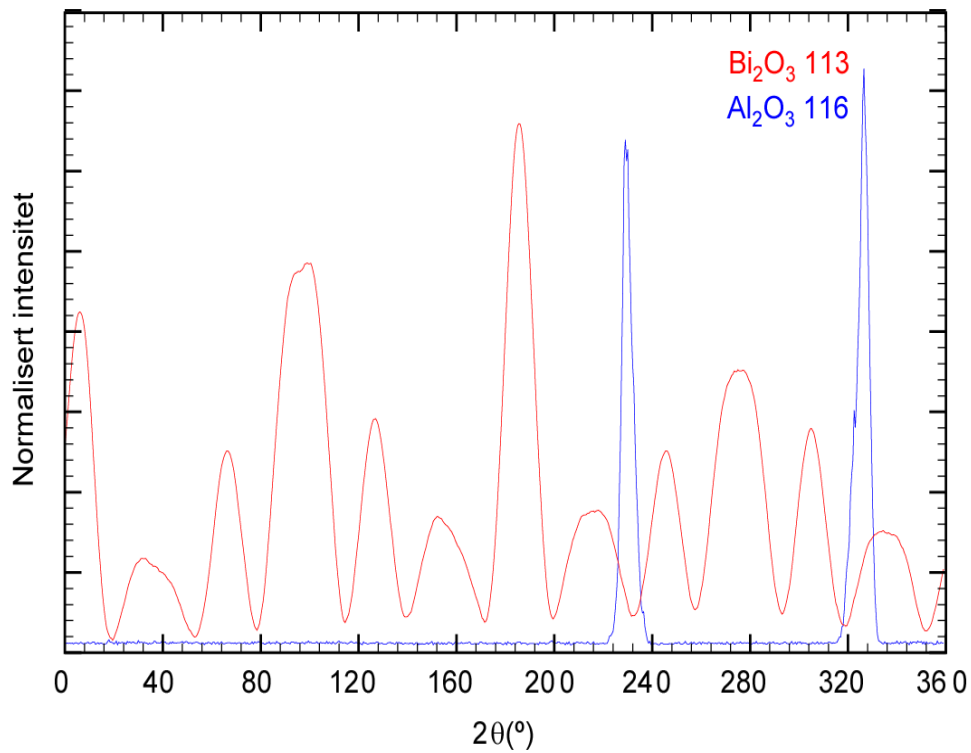
### 6.2.5.3 $\phi$ -scan av enkrystaller

For å bestemme ordningen til krystallittene i planet ble filmene som er deponert på  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -substrater undersøkt med  $\phi$ -scan. Filmer deponert på både 012- og 001-orientert  $\text{Al}_2\text{O}_3$  viser ordning i planet, se Figur 60 og Figur 61. Dataene i Figur 60 og Figur 61 er behandlet slik at kurvene er glattet ut for at de skal være enklere å lese, intensiteten er også normalisert slik at substratet og filmen har lik intensitet.

Det har ikke vært mulig å relatere ordningen til oksygenitrene til substratet og filmen. Ved å se på  $\phi$ -scan av begge filmene er opptakene heller ikke like. Forskjellen tyder på at det ikke bare er 113-refleksjonen som er undersøkt, -114-refleksjonen til  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ligger svært nær 113-refleksjonen i det resiproke rommet. At den ikke viser seg like kraftig i begge  $\phi$ -scanene kan komme av at celleparametrene er litt forskjellige for de to filmene på grunn av epitaksielt stress fra substratene. Denne hypotesen støttes av Figur 64 som viser en et resiprokt kart av 113-refleksjonen der det også vises en mindre refleks som kan være -114. Uavhengig av andre reflekser viser  $\phi$ -scan at det er en orientering i fiberretningen.



**Figur 60**  $\phi$ -scan av  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  deponert på 001 orientert  $\text{Al}_2\text{O}_3$



**Figur 61**  $\phi$ -scan av 113-refleksen til  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  deponert på 012 orientert  $\text{Al}_2\text{O}_3$



#### 6.2.5.4 Resiproke kart av filmer deponert på enkrystaller

Filmene som er deponert på  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -substrater er undersøkt med resiprok kartlegging. Ved å sammenlikne resiproke kart av forskjellige reflekser kan det avgjøres om utbredelsen av refleksene som kartlegges skyldes størrelseseffekter, stress eller om de skyldes mosaikkeffekter i prøven. Resiproke kart av 012- og 024-refleksene til  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  som er deponert på hhv 012-orientert  $\text{Al}_2\text{O}_3$  og 001-orientert  $\text{Al}_2\text{O}_3$  er vist i Figur 62 og Figur 63. På figurene er aksene skalert likt slik at størrelsene til refleksene er direkte sammenliknbare. Det er også tegnet inn to linjer som går fra origo til halvverdibredden til 012-refleksene for å kunne sammenlikne hvordan refleksene blir større som funksjon av avstand fra origo.

For filmen som er deponert på 012-orientert  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figur 62) ser det ut til å være en relativt større utbredelse i  $q^{\parallel}$ -retningen enn i  $q^{\perp}$ -retningen. Det ser også ut til at utbredelsen  $q^{\parallel}$ -retningen skaleres lineært med avstanden fra origo, dette tyder på at denne utbredelsen skyldes mosaikkeffekter. Med mosaikkeffekter menes fordelingen av orienteringen til krystallittene relativt til hverandre.

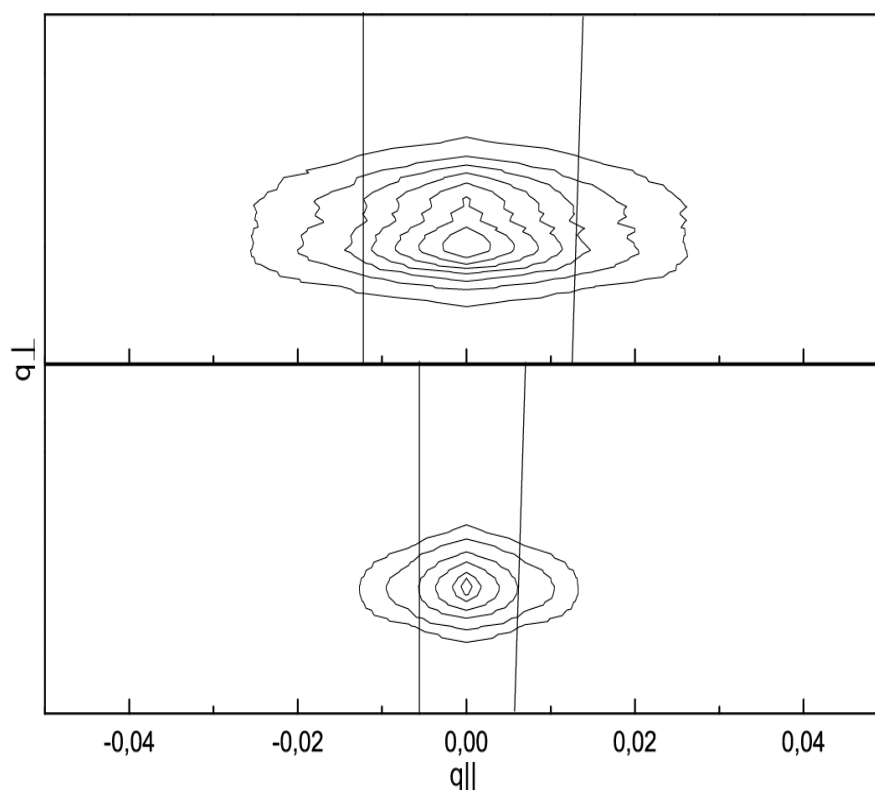
Filmene som er deponert på 001-orientert  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figur 63) ser ut til å følge samme trenden som 012-orientert  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Refleksene er noe større på dette substratet enn på 012-orientert  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , noe som stemmer med rokkekurveanalysene som er beskrevet i 6.2.5.2. Linjene mellom origo og halvverdien til 012-refleksene er ikke symmetriske om senter av refleksene, dette skyldes sannsynligvis en feil som har oppstått i databehandlingen eller plottingen ettersom rokkekurven for denne refleksene som er vist i Figur 58 er symmetrisk.

Endelig konklusjon om utbredelsen av refleksene skyldes mosaikk eller størrelseseffekter kan finnes ved å se på et resiprokt kart over en asymmetrisk refleks. Dersom de asymmetriske refleksene har ”bananform”<sup>2</sup> skyldes utbredelsen av refleksene mosaikkeffekter og dersom de asymmetriske refleksene har samme form som de symmetriske refleksene skyldes utbredelsen størrelseseffekter. Figur 64 viser et resiprokt kart av 113-refleksene til  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  deponert på 001-

---

<sup>2</sup> Med bananform menes at utbredelsen av refleksene følger Debye-Scherrer-ringene og ikke aksene til koordinatsystemet.

orientert  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Denne refleksjonen ser ut til å følge Debye-Scherrer-ringen, dette tyder på at utbredelsen av de andre refleksene kommer av mosaikkeffekter.

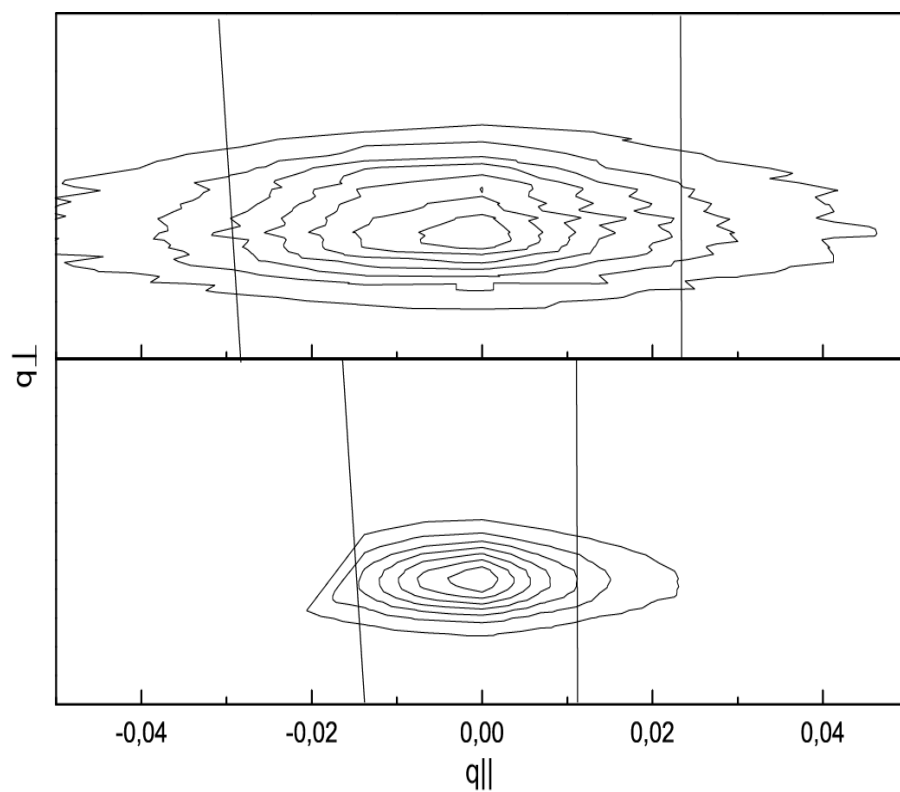


**Figur 62** Resiproke kart av 012-(nederst) og 024-refleksene (øverst) til  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  på 012-orientert  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ved deponert ved  $300\text{ }^\circ\text{C}$  Linjene på figurene er en linje som går fra origo til halvverdbredden til 012-refleksjonen

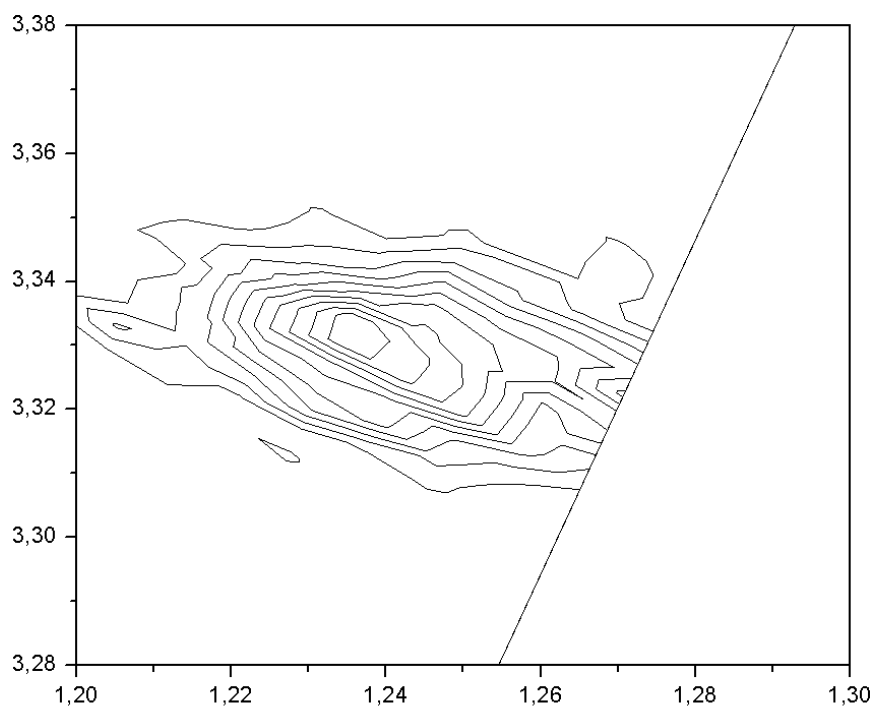
#### *Oppsummering av strukturanalyse:*

Strukturanalysen av  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  deponert med  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  og  $\text{H}_2\text{O}$  viser at prøvene består av  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , ettersom 012- og 024-refleksene er synlige i  $\theta\text{-}2\theta$  geometri og 113-refleksjonen er på den beregnede posisjonen. Høyden på krystallittene er sammenliknbare med tykkelsen til filmen, dette tyder på en fibertekstur med fiberakse i 012-retningen<sup>3</sup>. Filmene har også ordening i fiberretningen. Ved å studere de resiproke kartene av refleksene viser det seg at utbredelsen av refleksene hovedsakelig skyldes mosaikkeffekter.

<sup>3</sup> Fibertekstur blir også omtalt som "kolonnevekst"



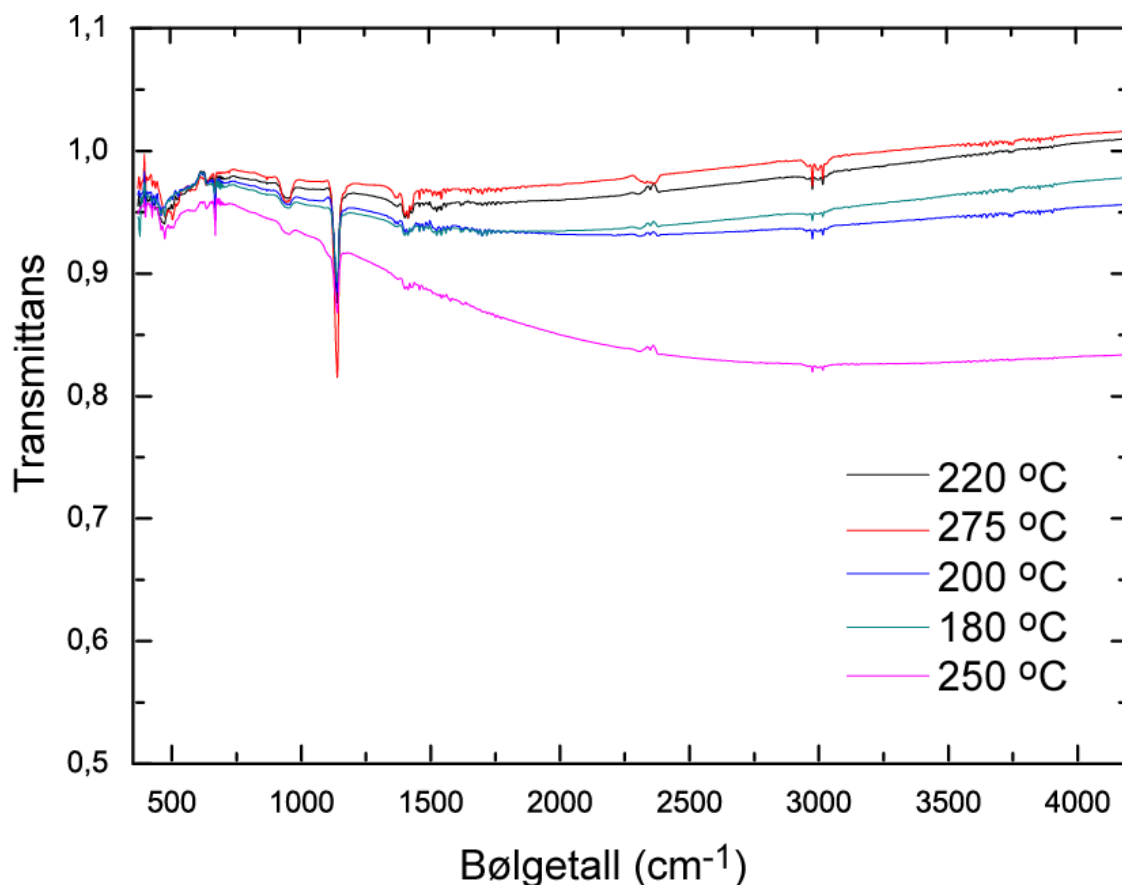
**Figur 63** Resiproke kart av 012-(nederst) og 024-refleksen (øverst) til  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  på 001-orientert  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deponert ved 300 °C. Linjene på figurene er en linje som går fra origo til halvverdbredden til 012-refleksen



**Figur 64** Resiprokt kart av 113-refleksen til  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  deponert på 001-orientert  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ved 300 °C

### 6.2.5.5 FT-IR-spektroskopi av tynne filmer av $\text{Bi}_2\text{O}_3$ fra $\text{Bi}(\text{thd})_3$ og $\text{H}_2\text{O}$

Enkelte prøver er undersøkt med FT-IR-spektroskopi for å undersøke karbonatinnholdet. Forurensning av karbonationer i andre oksider synes som brede topper rundt  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Spektraene i Figur 65 har små absorpsjoner rundt  $1350\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$  og absorpsjonsbånd ved  $940\text{ cm}^{-1}$ ,  $1140\text{ cm}^{-1}$  samt en dobbeltopp rundt  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Det er vanskelig å bruke disse resultatene til å påvise  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  selv om denne fasen er godt studert med FT-IR-spektroskopi ved lave bølgetall [131], vanskelighetene kommer av at mengden stoff som er undersøkt er liten og at orienteringen til filmen kan utelukke noen vibrasjonsmoduser. Absorpsjonsbåndet ved  $1400\text{ cm}^{-1}$  samsvarer med den kraftigste absorpsjonen til  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  som er undersøkt i [132]. Det ser ikke ut til å være noen klar temperatursammenheng mellom deponeringstemperatur og FT-IR-spektra.



**Figur 65** FT-IR-målinger av  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  -filmer deponert fra  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  og  $\text{H}_2\text{O}$  ved forskjellige temperaturer

### 6.2.6 Tynne filmer av $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ fra $\text{Bi}(\text{thd})_3$ og $\text{H}_2\text{O}$

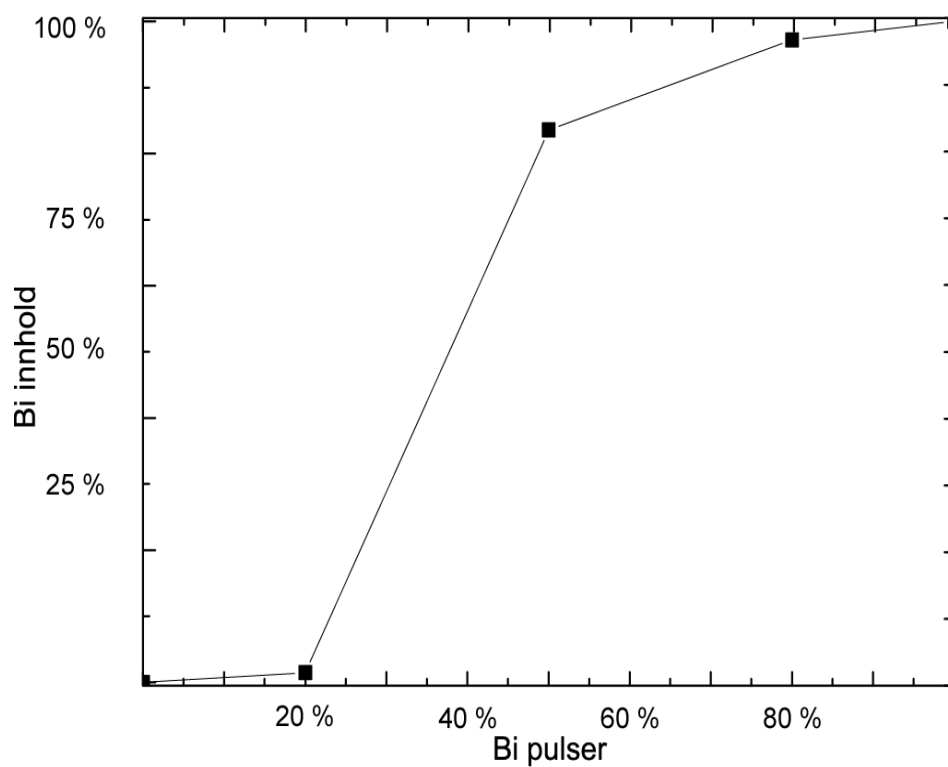
Det er forsøkt å kombinere prosessene for å syntetisere tynne filmer av  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  og  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  for å lage blandinger av disse oksidene. Den ønskede fasen,  $\text{BiFeO}_3$  er ikke oppnådd, men det er deponert filmer med varierende sammensetning. Blandingene ble laget ved å variere forholdet mellom pulsene av jern og vismut i 20 % intervaller. Blandingene ble så karakterisert med XRF for å bestemme støkiometrien. Sammenhengen mellom sammensetningen i blandingen og sammensetningen til pulsene kan brukes til å bestemme den eksakte blandingen av pulser som er nødvendig for å danne den ønskede blandingen. Det ble deponert blandinger av  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  og  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  der  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  og vann ble brukt som vismutforløper. Det er i alt gjort to serier forsøk med  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  under litt forskjellige forhold:

1. I det første forsøket ble det brukt samme forløper som ble brukt til å deponere vismutoksid i 6.2.4. (EØ\_Bithd\_290908).
2. I det andre forsøket ble det brukt forløper fra en ny syntese (KBG\_Bithd\_200109) som ble forsøkt rensset ved sublimering, som beskrevet i 6.1.4. Det ble valgt å bruke den fraksjonen som sublimerer ved høyest temperatur.

#### 6.2.6.1 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ blandinger fra $\text{Bi}(\text{thd})_3$ fra EØ\_Bithd\_290908

I dette avsnittet blir resultatene fra punkt 1 i listen på forrige side beskrevet. Sammenhengen mellom den pulsede sammensetningen og støkiometrien er vist i Figur 66 og

Tabell 15. Denne forsøksserien er ikke komplett da det ble tomt for forløper, men grafen i Figur 66 viser antydninger til en S-form som ikke stemmer med modellene for vekst av komplekse oksider [74]. En observasjon som ble gjort under deponeringen av disse prøvene var at samtlige prøver fikk gradienter, selv om prosessene for vismutoksid og jernoksid gir gradientfrie filmer ved denne temperaturen. I løpet av denne forsøksserien ble resten av forløperen fra EØ\_Bithd\_290908 brukt opp og det var derfor nødvendig å gjøre et nytt sett forsøk med en annen forløper.



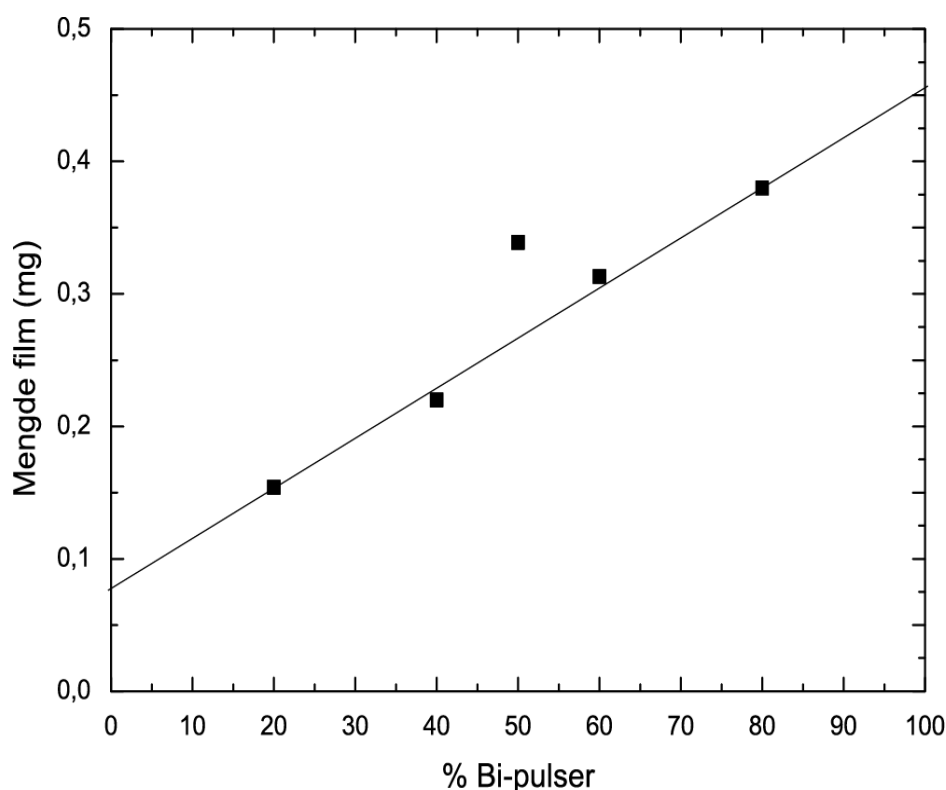
**Figur 66** Sammenhengen mellom den pulsede sammensetningen og støkiometrien til prøvene laget med  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  fra EØ\_Bithd\_290908 og  $\text{Fe}(\text{thd})_3$

**Tabell 15** Sammenhengen mellom den pulsede sammensetningen og støkiometrien til prøvene laget med  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  fra EØ\_Bithd\_290908 og  $\text{Fe}(\text{thd})_3$

Prøve	Masse %	Masse %	Pulse %	Pulse %	Mol %	Mol %	Temp (°C)
	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Bi	Fe	Bi	Fe	
EØ 1085	4	96	20	80	1	99	250
EØ 1087	99	1	80	20	97	3	250
EØ 1088	94	6	50	50	84	16	250

### 6.2.6.2 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ blandinger fra $\text{Bi}(\text{thd})_3$ fra KBG\_Bithd\_200109

For å lage prøver med korrekt støkiometri ble det laget en ny forsøksserie der en forløper fra en ny syntese ble brukt. Mellom disse forsøksseriene ble det byttet en del i en ventil slik at tilførselen av forløper kan ha blitt større, samt at reaktoren ble totaloverhølt for å tette lekkasjer. Også prøvene i denne forsøksserien hadde gradienter. Det ble også forsøkt å øke rensetidene for å unngå reaksjon mellom  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  og ozon, uten at dette gav noe observerbar forskjell. Analyse av støkiometri med XRF gav 0 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i samtlige av disse prøvene. Gradientene og mangelen på jernoksid i prøvene tyder på at  $\text{Bi}(\text{thd})_3$ -forløperen etses  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  overflater. For å underbygge denne hypotesen ble massen av den deponerte filmen beregnet med UniQuant (programvare for databehandling av XRF-data) og undersøkt som funksjon av mengden pulser av  $\text{Bi}(\text{thd})_3$ , dette er vist i Figur 67. Sammenhengen mellom antall pulser  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  og masse deponert film er ganske lineær, men en gjennomsnittslinje skjærer ikke y-aksen i null, slik den burde. Dette kan skyldes at UniQuant overestimerer tykkelsen. For å påvise etsning av overflaten ble det utført et *in-situ* eksperiment som er vist i 6.2.7.

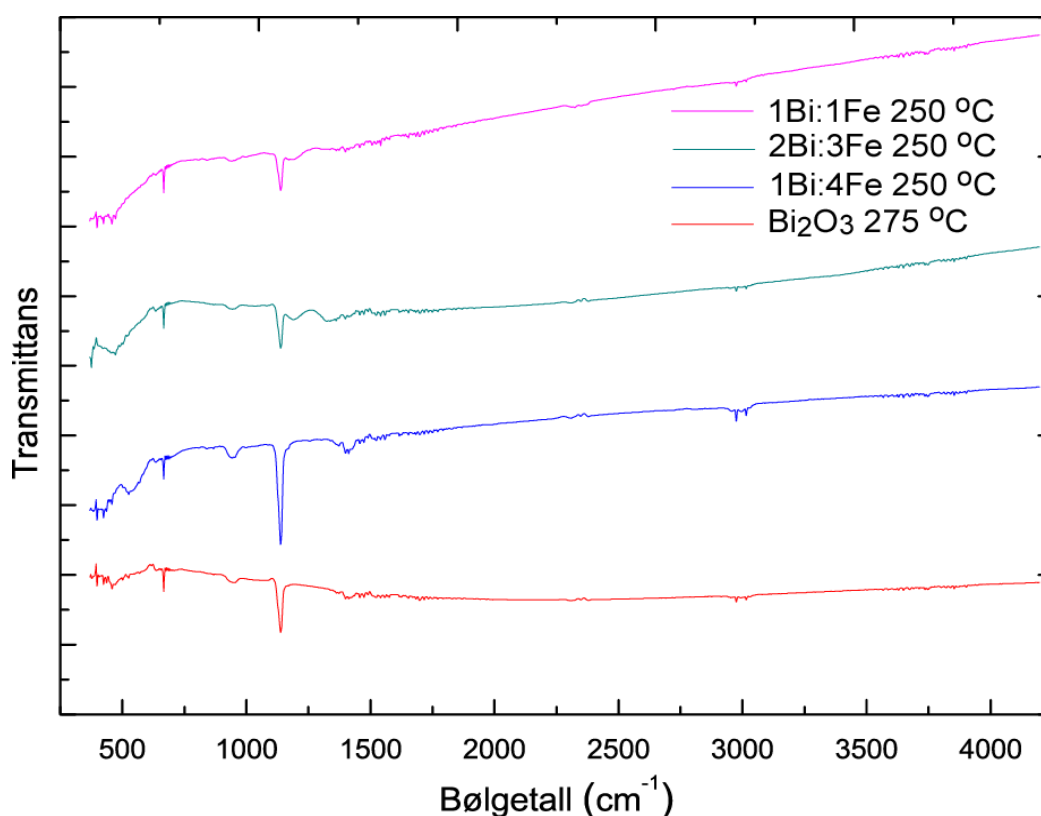


**Figur 67** Sammenheng mellom deponert masse og vismutpulser for forsøk med blandinger av  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  og  $\text{Fe}(\text{thd})_3$

### 6.2.6.1 FT-IR-spektroskopi av blandinger

Enkelte prøver er karakterisert med FT-IR-spektroskopi for å undersøke karbonatinnhold og for å undersøke om det er likheter mellom de rene  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  filmene og blandningene av de binære oksidene. Det viser seg at alle deler det kraftige absorpsjonsbåndet ved  $1140\text{ cm}^{-1}$  og de mindre båndene ved  $940\text{ cm}^{-1}$  og  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Samtlige av prøvene har svak absorpsjon mellom  $1350$ - og  $1750\text{ cm}^{-1}$  som tyder på små karbonatforurensninger. Det er ingen tydelige sammenhenger mellom spektret og støkiometri for prøvene som er deponert ved  $250\text{ }^\circ\text{C}$ .

Spektraene skiller seg fra hverandre i området med bølgetall mindre enn  $700\text{ cm}^{-1}$  der prøvene som inneholder jern og er deponert ved  $250\text{ }^\circ\text{C}$  har sterkere absorpsjon.



**Figur 68** Sammenlikning av FT-IR-spektre av forskjellige blandinger av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  og  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , prøven som er deponert ved  $160\text{ }^\circ\text{C}$  er fra de tidligste forsøkene med  $\text{Bi}(\text{thd})_3$ . Den rene  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  prøven er den samme som er vist i Figur 65. Forholdet mellom vismut og jern referer til den pulsede sammensetningen.



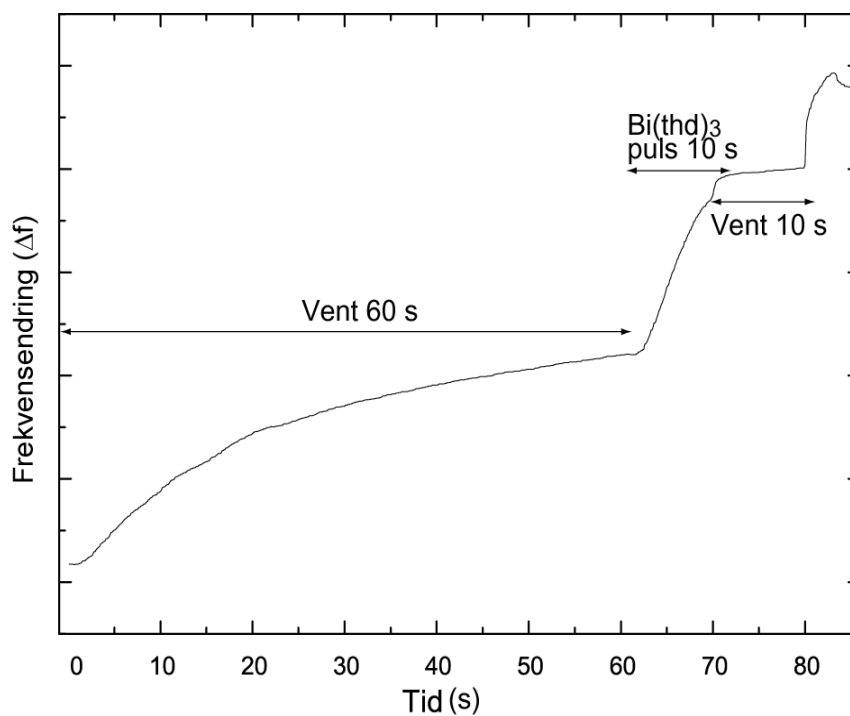
### 6.2.7 Påvisning av etsningsreaksjoner med *in-situ* QCM

Dette kapitlet beskriver resultatene fra et *in-situ*-eksperiment som undersøker vekst av komplekse oksider som inneholder vismut fra  $\text{Bi}(\text{thd})_3$ . Det er forsøkt å forstå hvordan etsning av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  overflater med  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  forekommer.

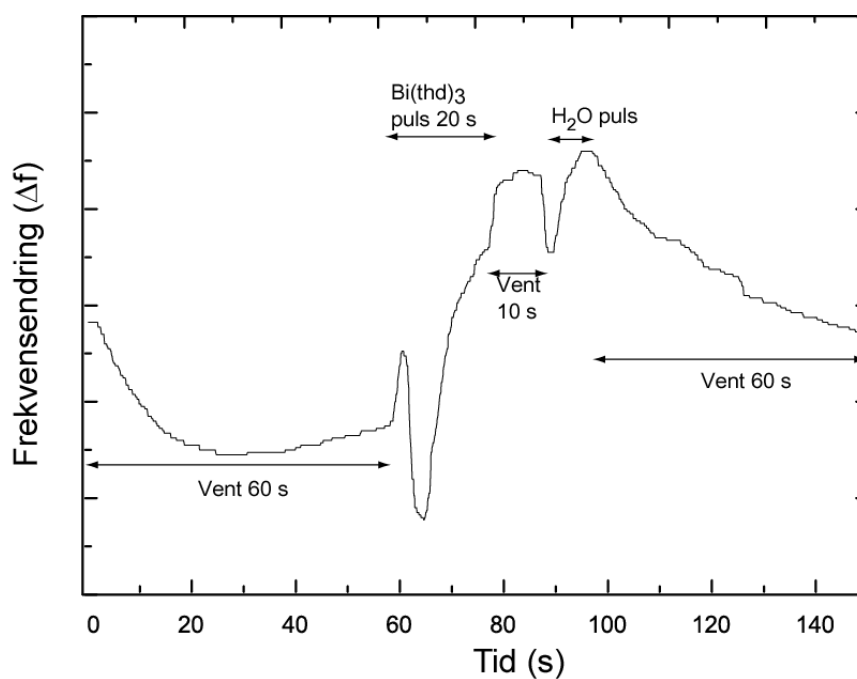
I dette eksperimentet er først QCM-krystallene belagt med 30 sykluser  $\text{Al}_2\text{O}_3$  som et modellsystem for en overflate som ikke etses av  $\text{Bi}(\text{thd})_3$ . Overflaten ble så utsatt for 10 sekunders puls av  $\text{Bi}(\text{thd})_3$ . Figur 69 viser at under pulsingen av  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  øker massen under hele pulsen. Dette tyder på dekomponering av  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  på overflaten, men i dette forsøket viser det også at  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ikke etses av  $\text{Bi}(\text{thd})_3$ .

Når krystallene ble belagt med  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  som underlag ble oppførselen ganske annerledes. For å undersøke etsning av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -overflater ble krystallene først dekket med 50 sykluser  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  før de ble utsatt for en 20 sekunders puls med  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  med påfølgende 10 sekunders pause, massen deponert på krystallene som funksjon av tid er vist i Figur 70. Oppførselen i dette tilfellet er tydelig forskjellig fra tilfellet med  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -underlag der massen øker monotont med mengden tilført  $\text{Bi}(\text{thd})_3$ . Når underlaget er  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  er det først en økning i deponert masse før massen på krystallen synker raskt for så å øke igjen. Dette kan tolkes som at  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  først deponeres på overflaten før det etter ca 2,5 sekunder skjer en etsereaksjon.

Når all  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  på overflaten er etset bort, som skjer etter ca 5 sekunder av  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  pulsen, fortsetter veksten av  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  som på  $\text{Al}_2\text{O}_3$  overflater. Mekanismene og grunnen til etsningsreaksjonen er tema i diskusjonen.



Figur 69  $\text{Al}_2\text{O}_3$  overflate som ikke etses og blir utsatt for  $\text{Bi}(\text{thd})_3$ , målt med QCM



Figur 70 Figur som viser hvordan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  overflater blir etset av  $\text{Bi}(\text{thd})_3$ , målt med QCM

## 7 Diskusjon

I denne diskusjonen blir valget av forløpere diskutert og det blir diskutert om de ulike vismutforløperne gir ALD-vekst. Diskusjonen har som formål å evaluere om forløperne som er valgt gode forløpere for deponering av vismutholdige oksider, og spesielt  $\text{BiFeO}_3$ . De enkelte resultatene blir ikke diskutert separat, men det blir trukket noen større linjer mellom arbeidet med forløpere og arbeidet med deponering av tynne filmer.

I kapittel 3.2 ble det presentert noen kriterier for forløpere i ALD, disse er kort oppsummert i Tabell 16 og blir brukt som grunnlag for diskusjonen:

**Tabell 16** Oppsummering av 3.2

<b>Egenskap</b>	<b>Kommentar</b>
Flyktighet	Forløperen må være i gassfase for å kunne brukes
Termisk stabilitet	Forløperen må ikke dekomponere, da dette ødelegger den selvhindrende veksten. Overflatekontrollert dekomponering kan tolereres dersom dette ikke bidrar til forurensninger i prøven
Sidereaksjoner	Forløperne må ikke etse den deponerte filmen.
Ureaktive biprodukter	Biproduktene må ikke etse den deponerte filmen eller slite utstyret unødige. Det er også viktig at ikke biproduktene blokkerer overflateseter
Raske og fullstendige reaksjoner	Reaksjonene må være raske, samt fullstendige for å forhindre forurensninger
Enkel syntese og håndtering og tilstrekkelig renhet	Syntesen og håndteringen av forløperen må være sikker og det er viktig at håndteringen er mulig å utføre uten at forløperen blir ødelagt før den kan brukes. Forløperen må også kunne renses til tilstrekkelig renhet.

I resultatkapitlet ble det presentert forsøk med tre mulige vismutforløpere;  $\text{BiPh}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  og  $\text{Bi}(\text{thd})_3$ . Ved å vurdere resultatene som er oppnådd i dette arbeidet opp mot kriteriene i 3.2 kommer det klart frem at ingen av forløperne som er undersøkt kan sies å oppfylle alle kriteriene.

---

Ved å ta for seg  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  viser resultatene at den dekomponerer kraftig allerede ved lav temperatur (65 °C), dette er tydelig fra QCM-målingene. Målingene fra FT-IR-spektroskopi viser at filmene deponert med denne forløperen inneholder karbonatforurensninger samt at filmene som er deponert har kraftige gradienter.  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  er altså ikke en egnet forløper for ALD, verken til binære eller komplekse vismutoksider.

En vurdering av  $\text{BiPh}_3$  gir også at forløperen er uegnet, men av andre grunner enn  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ .  $\text{BiPh}_3$  har flere karakteristikk som er fordelaktige; forløperen er flytende ved betingelsene som er valgt, den damper lett og har akseptabel termisk stabilitet. Det viser seg derimot at  $\text{BiPh}_3$  ikke har stabil vekst når denne benyttes som eneste metallforløper. Det virker som om  $\text{BiPh}_3$  hverken reagerer med vann eller ozon, men bare absorberes på overflaten. Dette er en mulig – og fra de dataene som eksisterer, en plausibel – hypotese som forklarer hvorfor  $\text{BiPh}_3$  kan gi komplekse oksider med innhold av vismut. Det er fortsatt usikkert hvorfor filmene dannes som flak.

Den siste forløperen som er undersøkt er  $\text{Bi}(\text{thd})_3$ . Denne forløperen er heller ikke optimal, men den har noen trekk som kan tyde på at den viser ALD-vekst og noen trekk som tyder på det motsatte. Diskusjonen av  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  er delt i to, først diskuteres  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  som forløper for  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  og så diskuteres det om denne forløperen er egnet som forløper for komplekse oksider.

$\text{Bi}(\text{thd})_3$  viser gode termiske egenskaper, den sublimerer ved 137 °C og den gir jevne filmer av  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  i temperaturintervallet mellom 220 °C og 300 °C. Der lavere temperatur enn 220 °C gir lavere vekstrate og høyere temperatur enn 300 °C gir dekomponering til metallisk vismut. Både sublimasjonstemperaturen og temperaturintervallet for ALD-vinduet er tilsvarende det som benyttes for prosesser som kan benyttes til å deponere nær sagt alle andre oksider. Forløperen er reaktiv mot vann hvilket er gunstig; da prosesser med vann som oksygenkilde er ligandbyttreaksjoner som ofte er raskere, og gir mindre forurensninger enn prosesser der ozon brukes til å oksidere forløperen. Reaktivitet mot vann kan være en ulempe da fuktighet i lufta kan gjøre håndtering og syntese vanskeligere. I praksis har det vist seg at syntesen er relativt enkel å utføre med vanlig utstyr og teknikker for syntese i inert atmosfære, og håndteringen er praktisk mulig ved normalt raskt håndtering av forløperen. På en annen side er det svært få kjente  $\beta$ -diketonatokomplekser som reagerer med vann i ALD-prosesser.

---

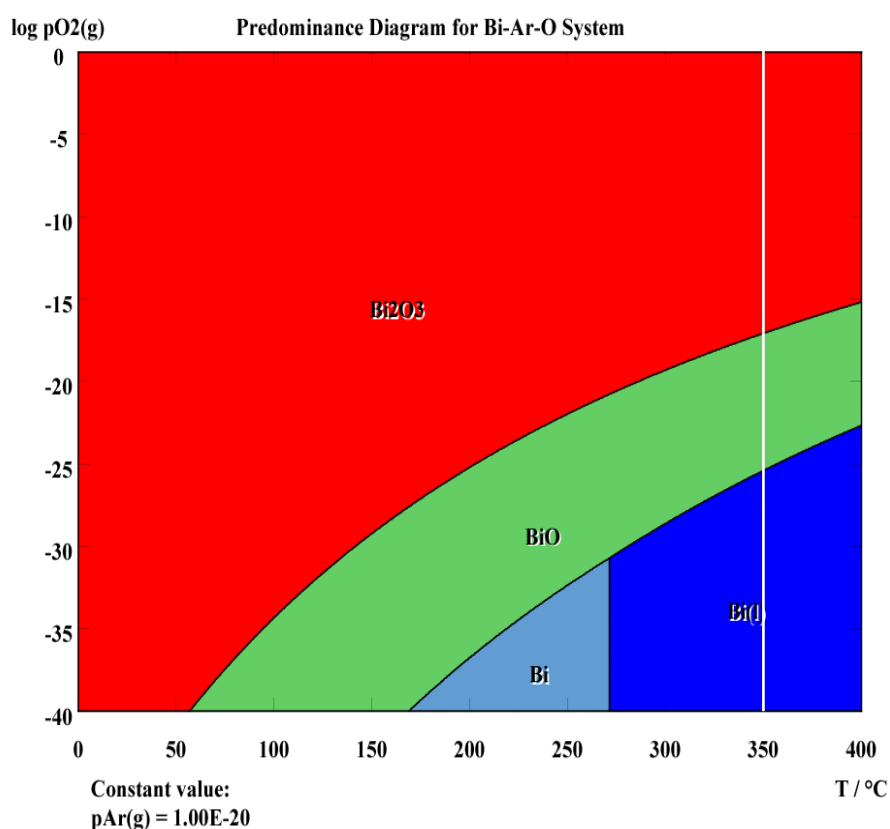
Det er funnet to eksempler i litteraturen det ene er vekst av  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  fra  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  [133] og det andre er reaksjon mellom  $\text{Ca}(\text{thd})_2$  og  $\text{H}_2\text{O}$  som er demonstrert i en QCM-måling, men ikke undersøkt nærmere [134].

Deponering med  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  gir jevne og krystallinske filmer med sterk preferert orientering med en vekstrate som er konstant over et temperaturintervall på 80 °C. Dette viser at det kun skjer reaksjoner på overflaten, da gassfasereaksjoner vil gi gradienter i strømningsretningen, filmer med tilfeldig orientering og liten partikkelstørrelse samt at vekstraten vil variere kraftig med temperaturen. Beregninger med Scherrers formel viser at filmene har krystallitter som er omtrent like høye som tykkelsen til filmen og alle krystallittene er orientert i samme retning. QCM-målinger viser allikevel en form for dekomponering av forløperen. Målingene viser en økning i masse som øker monotont med pulselengden opp til pulselengder på minst 20 sekunder. Alle publiserte faser av  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  fra Armelao *et al.* [70] og Fukin *et al.* [130] inneholder krystallvann. Resultater fra røntgendiffraksjon av forløpere viser at forløperne som er benyttet til filmdeponering i dette arbeidet inneholder minst en fase som har krystallvann. Etersom alle publiserte faser inneholder krystallvann er det naturlig å tro at flere av fasene i forløperne som ikke er bestemt også inneholder krystallvann.

En hypotese for den kontinuerlige veksten av  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  kan være at  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  reagerer med sitt eget krystallvann og at dette skjer på overflater og ikke i gassfase. Et annet aspekt rundt hypotesen om vekst med eget krystallvann er at det ikke er tegn til deponering av  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i tilførselsrørene. Dette tyder på at veksten av  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  er avhengig av tilførsel av vann fra en ekstern kilde. Dette er sannsynlig ettersom det ikke er støkiometrisk mengde krystallvann til å danne  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i noen av de rapporterte fasene. For å underbygge hypotesen om reaksjon med eget krystallvann og sannsynliggjøre at det ikke er en termisk dekomponering kan følgende argumenter benyttes. Dersom det er to dekomponeringsmekanismer skjer den ene dekomponeringen ved lav temperatur (180 °C - 300 °C) til vismutoksid og den andre skjer ved noe høyere temperatur (over 300 °C) til metallisk vismut. Det er usannsynlig at dekomponeringen til metallisk vismut, som skjer ved temperaturer over 300 °C, bryter den svakeste bindingen i komplekset altså bindingen mellom liganden og metallet; og en eventuell dekomponering under 300 °C til vismutoksid må bryte en dobbeltbinding mellom oksygen og ett av  $\alpha$ -karbonene innad i liganden som er sterkere. Bindingslengdene mellom vismut og

oksygen er rundt 2,3 Å mens bindingene mellom karbon og oksygen er rundt 1,25 Å [130]. Dette er også vist av Tsyganova *et al.* [104] som rapporterer at det første trinnet i dekomponering av  $\beta$ -diketonater er dissosiasjon av bindingen mellom metallet og oksygen og at denne bindingen er den svakeste i komplekset. Tsyganova rapporterer om fem forskjellige mekanismer for dekomponering av  $\beta$ -diketonater, der to av mekanismene resulterer i rene metaller og de andre resulterer i rene oksider, en blanding av oksider og karbonater eller andre typer komplekser. Felles for alle mekanismene er at det første trinnet er å bryte en av metall-oksygen bindingene.

En alternativ måte det kunne blitt dannet metallisk vismut kan være igjennom termisk reduksjon av  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Dette er også usannsynlig ettersom dette ville resultert i dannelse av BiO ved lavere temperaturer, noe som ikke er observert, se også Figur 71. Det er også forsøkt å varme  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{N}_2$ -atmosfære ved 350 °C. Da pulveret ble karakterisert med XRD ble det ikke funnet noen andre reflekser enn de som tilhører PDF-kort 71-0465.



**Figur 71** Diagram som viser den dominerende fasen som funksjon av temperatur og oksygenetrykk, beregnet med HSC Chemistry for Windows 4.1 [135]

Disse indisiene tyder på at ved temperaturer under 300 °C reagerer Bi(thd)<sub>3</sub> med en blanding av sitt eget krystallvann og tilført vann til  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> på overflaten. Ved høyere temperatur dekomponerer Bi(thd)<sub>3</sub> til metallisk vismut igjennom en mekanisme der begge bindingene mellom oksygen og vismut dissosierer.

En annen problemstilling angående forløperens krystallstruktur er om Bi(thd)<sub>3</sub>-molekylene er pakket som monomerer eller dimerer. Armelao [70] og Fukin [130] har begge syntetisert Bi(thd)<sub>3</sub> fra reaksjon mellom BiPh<sub>3</sub> og Hthd, men får forskjellige produkter. Fukin rapporterer en dimerisk struktur mens Armelao rapporterer monomerisk struktur. Baum [125] har patentert en synteserute som det hevdes at danner kun monomerisk Bi(thd)<sub>3</sub> fra BiCl<sub>3</sub> og Na(thd) i et aprotisk løsemiddel som er kopiert i dette arbeidet. Baum hevder videre i patentet at de termiske egenskapene til monomerisk Bi(thd)<sub>3</sub> er bedre enn for dimeren. Det er også sannsynlig at kommersielt tilgjengelig Bi(thd)<sub>3</sub> er dimerisk, ettersom synteseruten fra BiPh<sub>3</sub> og Hthd ikke er patentert og er mye enklere å utføre. Dette sannsynliggjør, at det i tidligere forsøk på deponering av tynne filmer Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> med ALD i andre forskningsgrupper kan det ha blitt brukt en kommersiell forløper som ikke har tilstrekkelig termisk stabilitet. Noe som kan være grunnen til at det ikke har vært oppnådd ALD-vekst.

For å oppsummere diskusjonen til nå er det sannsynligvis ingen termisk dekomponering i gassfase av Bi(thd)<sub>3</sub> som danner Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Reaksjonen som skjer på overflaten er en ligandbyttreaksjon mellom Bi(thd)<sub>3</sub> og krystallvannet til forløperen. En eventuell dekomponering ser ut til å skje på overflaten og er kontrollert av overflaten. Det er også flere indisier på at tidligere forsøk på deponering av Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i andre forskningsgrupper har strandet på problemer knyttet til forløperen.

Den neste delen av diskusjonen skal ta opp spørsmålet om hvor egnet forløperne som er valgt er for deponering av vismutholdige komplekse oksider. Som vist i resultatkapitlet har ikke BiPh<sub>3</sub> stabil vekst sammen med H<sub>2</sub>O eller O<sub>3</sub>. Det er vist i dette arbeidet at BiPh<sub>3</sub> i gassfase adsorberes på overflater av Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> og Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> og at det kan deponeres filmer med innhold av vismut ved pulsing av BiPh<sub>3</sub> og vann mellom sykluser av Fe(thd)<sub>3</sub> og ozon. Schuisky *et al.* har vist at BiPh<sub>3</sub> gir filmer med innhold av vismut ved pulsing med Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> og vann [2]. I arbeidet til Schuisky *et al.* er det brukt temperaturer på 260 °C og 300 °C som tilsier at BiPh<sub>3</sub>

dekomponerer, som også støttes av deres egen XRD- og XPS-analyse som viser spor av metallisk vismut. Derfor er ikke nødvendigvis arbeidet til Schuisky *et al.* direkte sammenliknbart med dette arbeidet. I begge tilfeller er det tvilsomt å påstå at  $\text{BiPh}_3$  gir ALD-vekst. Resultatene fra dette arbeidet antyder at overflaten blir mettet av  $\text{BiPh}_3$  molekyler slik at veksten stopper etter kun få sykluser, dette gir en grense for hvor høyt vismutinnhold det er mulig å få i en prøve. Bildene av overflaten viser også at det ikke dannes noen sammenhengende film, men heller en samling små flak. En av de viktigste egenskapene til ALD-teknikken er evnen til å deponere jevne og tette filmer noe som ikke kan sies om forsøkene med  $\text{BiPh}_3$  og  $\text{Fe}(\text{thd})_3$ . Morfologien til filmen tyder på at veksten ikke skjer på overflaten, eller at det er sidereaksjoner som på et vis ødelegger veksten.

$\text{Bi}(\text{thd})_3$  er brukt som forløper for deponering av komplekse oksider for å forsøke å danne  $\text{BiFeO}_3$ . I dette arbeidet er det vist at  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  etser overflater av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  både med QCM og fra XRF-målinger. Dette gjør den syntetiserte forløperen uegnet for deponering av  $\text{BiFeO}_3$ . Det er ikke funnet andre eksempler i litteraturen på etsning av oksidoverflater med thd-komplekser eller andre  $\beta$ -diketonatokomplekser, noe som gjør dette til et spesielt tilfelle. Det er tidligere deponert komplekse jernoksider med forskjellig støkiometri for eksempel er  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{SrO}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [45] og  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [46] systemene kartlagt. Dette tyder på at det er en egenskap ved  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  som forårsaker etsningen og ikke at  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  overflater er spesielt reaktive for thd-ligander. På den annen side ser det ikke ut til at  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  etser overflater av  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Det er også gjort forsøk med etsning av  $\text{Co}_3\text{O}_4$  overflater, for å undersøke overflater av et annet innskuddsmetalloksid og det ble funnet at  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -overflaten også er stabil [136]. Det foreslås tre mulige mekanismer for etsningen:

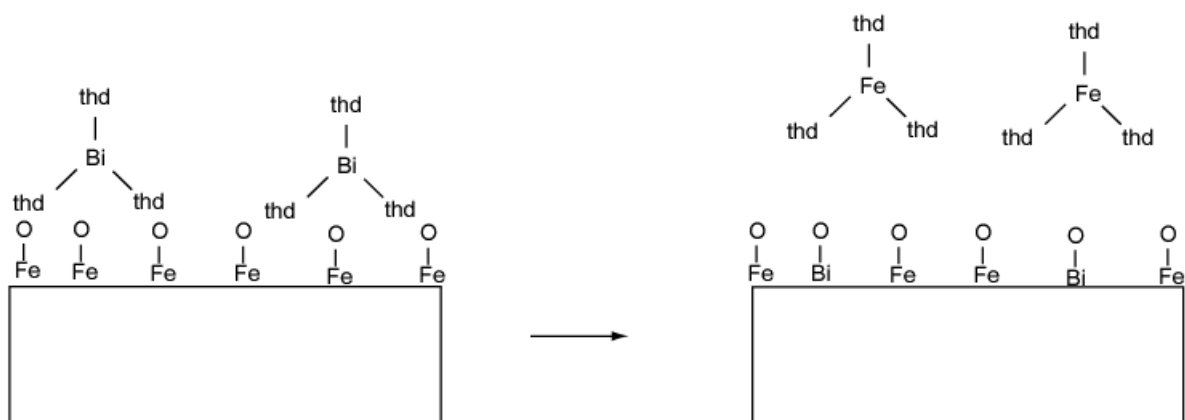
- A.  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  er egentlig et kompleks med mer enn en type ligander som for eksempel metoksyli-gander som kommer fra syntesen. Slike komplekser er rapportert i [137]. Etsningen kan tenkes via et ligandbytte der det dannes  $\text{Fe}(\text{OMe})_3$ . Denne mekanismen kan forklare hvordan etsningen og gradientene kan foregå uten å involvere thd-ligandbytte. Denne mekanismen er ikke spesielt sannsynlig da  $\text{Fe}(\text{OMe})_3$  trolig ville dekomponert ved denne temperaturen og blitt igjen på overflaten. Det er også usannsynlig fordi etsningen er observerbar i begge forløperne, både den som er forurenset med metanol og den som ikke er forurenset.



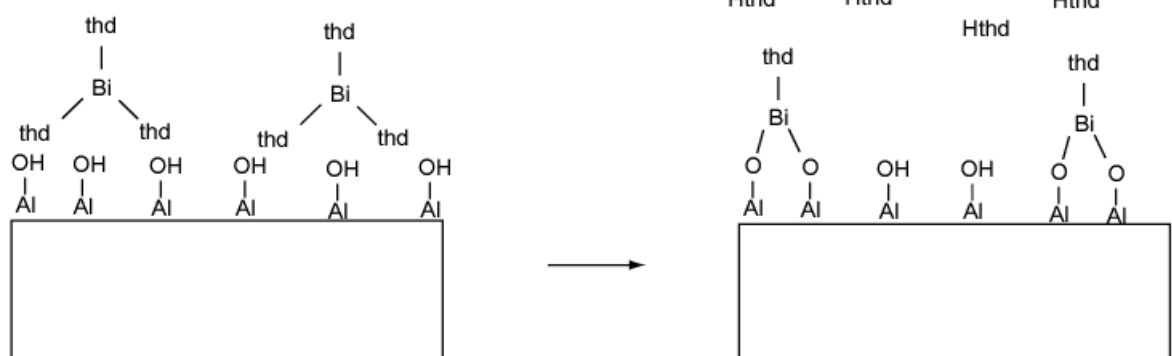
- B. Ved å anta at forløperen faktisk er  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  er en annen mulighet at det skjer et ligandbytte mellom  $\text{Fe-O}^*$  og  $\text{Bi}(\text{thd})_3$ , dette er skissert i Figur 72 (A). Dette åpner også en mulig forklaring på hvorfor  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -overflater ikke etses, ettersom denne prosessen gir en overflate som er OH-terminert og gir et reaksjonssete for  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  Figur 72 (B). Dette introduserer et nytt problem da det ikke forklarer hvorfor  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -overflater etses av for eksempel  $\text{Co}(\text{thd})_2$  eller  $\text{La}(\text{thd})_3$  i de tidligere arbeidene. Det introduserer også et mer generelt problem ettersom etsning av oksidoverflater med thd-forbindelser som ikke er rapportert tidligere.
- C. Den siste mekanismen som foreslås antar at forløperen reagerer med delvis sitt eget krystallvann. Reaksjonen med eget krystallvann vil føre til at det er  $\text{Hthd}$  i gassfase når forløperen pulses inn. Dette er skissert i Figur 72 (C). Det er tidligere vist av Soininen *et al.* [108] at  $\text{Hthd}$  kan etse  $\text{SrS}$  overflater. Soininen får kun lavere vekstrate og tykkelsesgradienter har ikke vist at  $\text{SrS}$ -filmen blir etset bort. Dette kan skyldes at det er både  $\text{Sr}(\text{thd})_2$  og  $\text{H}_2\text{S}$  tilstedet samtidig slik at det samtidig har blitt deponert ny film. I tilfellet med  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  som ikke reagerer med vann vil det ikke dannes ny film. En slik mekanisme unngår problemet med å forklare hvordan etsning med metall-thd-komplekser kan forekomme, dette gjør denne mekanismen til den mest sannsynlige.

Dette arbeidet viser at  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  sannsynligvis er egnet til å deponere enkelte komplekse oksider, men det er mulig og sannsynlig at flere oksidoverflater kan etses av denne forløperen. Det er altså ikke et svart-hvitt svar på om  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  er en egnet forløper for ALD. Denne forløperen er, i motsetning til de to andre forløperne som er undersøkt, egnet til å deponere tynne filmer av  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Den er uegnet til deponering av  $\text{BiFeO}_3$  ettersom  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  ser ut til å etse  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -overflater, men kan godt være egnet til deponering av andre komplekse vismutoksider. Det ser ut til at alle tilfellene som taler mot at denne forløperen er uegnet til ALD kommer av krystallvannet i strukturen.  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  er et unikt tilfelle der det er viktig å kjenne forløperens struktur og fasesammensetning. Denne forløperen er også et unikt tilfelle som det første thd-komplekset som gir ALD-vekst av tynne filmer i reaksjon med vann.

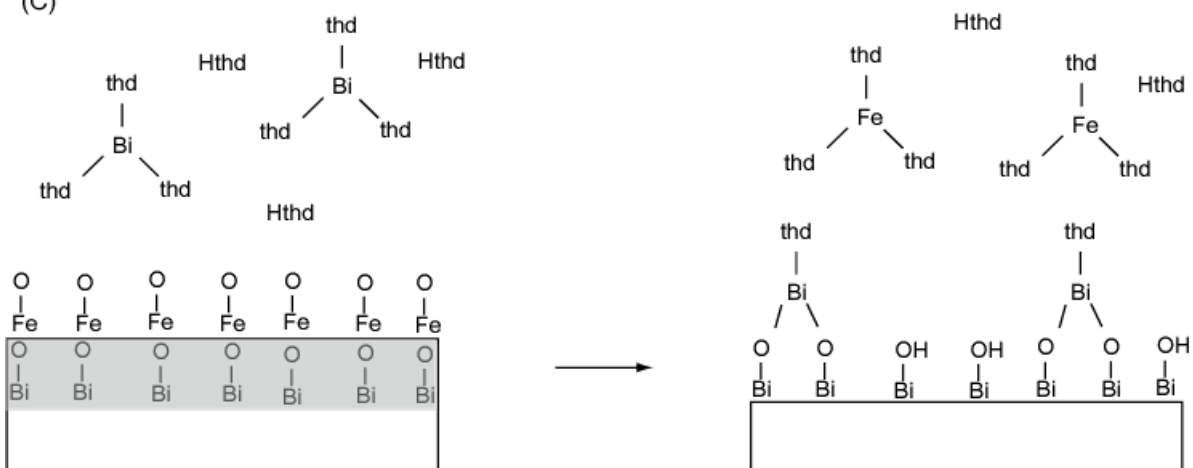
(A)



(B)



(C)



**Figur 72** Mulige reaksjonsmekanismer for etsning av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  og ikke  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (A), (B) og (C) er definert i listen over

## 8 Konklusjon

Den overordnede målsetningen i dette arbeidet var å deponere tynne filmer av  $\text{BiFeO}_3$  med ALD. Det første delmålet var å finne en egnet forløper for  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  og bruke denne som utgangspunkt for å deponere komplekse oksider. Tre forløpere er undersøkt i dette arbeidet;  $\text{BiPh}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  og  $\text{Bi}(\text{thd})_3$ . De to første er vist uegnet til å deponere  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , og alle er uegnet til å deponere  $\text{BiFeO}_3$  med ALD. I dette arbeidet er  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  og  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  syntetisert og karakterisert før bruk.

$\text{BiPh}_3$  er uegnet til deponering av både  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  og komplekse vismutoksider da den ikke har vedvarende vekst på noen overflate som er undersøkt, spesielt ikke sin egen. Dette tyder på liten reaktivitet. Forsøk på å lage komplekse oksider med denne forløperen gav flak av filmer. Det kan derfor konkluderes med at denne forløperen er uegnet til ALD, på et generelt grunnlag.

$\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  er også uegnet til deponering av  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  og komplekse vismutoksider da den dekomponerer allerede ved  $65\text{ }^\circ\text{C}$ . Strukturen til  $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  er løst og dette er den første strukturen til et rent vismutalkoxid som er løst.

$\text{Bi}(\text{thd})_3$  er vist å kunne brukes sammen med vann til å deponere  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  med ALD i et temperaturvindu mellom  $220\text{ }^\circ\text{C}$  og  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Vekstraten er bestemt til å være  $15,9\text{ pm / syklus}$ . Dette er det første thd-komplekset som reagerer med vann som er studert for deponering av tynne filmer med ALD. Film er deponert på glass, silisium (111),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (012) og  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (001). Prøvene som er deponert er orientert i 012-retningen, orienteringen er uavhengig av temperatur eller substrat. Film som er deponert ved  $300\text{ }^\circ\text{C}$  på  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (012) og  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (001) har fibertekstur med krystallthøyde sammenliknbar med filmtykkelsen. Det er også vist at filmer deponert på  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -substrater har en ordning i fiberretningen. Resiproke kart viser at utbredelsen av refleksene primært skyldes mosaikkeffekter.  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  er også vist å ha oppførsel som likner dekomponering, men det er foreslått at dette er en reaksjon med eget krystallvann. Det er forsøkt å deponere  $\text{BiFeO}_3$  fra  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  og  $\text{Fe}(\text{thd})_3$ , men det har ikke vært mulig å kontrollere jerninnholdet i prøvene. Resultatene viser at  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  etser overflater av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Krystallvannet til den syntetiserte forløperen ser ut til å være årsaken til etsningen av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -overflater som er påvist i dette arbeidet. Det er foreslått en mekanisme for denne

reaksjonen som bygger på reaksjonen mellom  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  og krystallvann som danner  $\text{Hthd}$ , som igjen reagerer med  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -overflaten og danner  $\text{Fe}(\text{thd})_3$ .

## 9 Etterord

Selv om det i dette arbeidet er syntetisert vismutholdige tynne filmer med ALD er det fortsatt mye arbeid igjen før dette er et fullt ut forstått system og deponering av  $\text{BiFeO}_3$  er rutine. I dette kapitlet trekkes det frem noen utvalgte forslag.

I arbeidet med  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  ble det oppdaget at den syntetiserte forløperen inneholder mange faser, og alle er ikke identifisert. Det er flere uidentifiserte faser i blandingene, og sannsynligvis er noen fasene ukjente. Disse strukturene bør løses slik at det er mulig å vite nøyaktig hva som brukes som forløper. Det bør også arbeides med en metode for å syntetisere en vannfri polymorf av  $\text{Bi}(\text{thd})_3$ , eventuelt en polymorf som stabiliseres av et annet molekyl enn vann. Dette er kjent at thd-komplekser av lantanider også krystalliserer med krystallvann [105], og det er vist at det kan syntetiseres vannfrie komplekser med di- og tetraglyme i strukturen, disse strukturene har også lavere smeltepunkt enn de som er stabilisert av vann. Et annet alternativ vil være å lage en helt ny vismutforløper. Denne kan enten ikke reagere med vann, slik at problemet med reaksjon med krystallvannet er eliminert, eller at den krystalliserer uten krystallvann.

Det er også mye spennende arbeid som gjenstår med å forstå reaksjonsmekanismen bak etsningen av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -overflater. Denne bør kunne forstås igjennom forsøk med *in-situ*-massespektroskopi og QCM-forsøk. En vannfri form av  $\text{Bi}(\text{thd})_3$  vil også gi flere svar på mekanismen bak etsningsreaksjonene. I alle tilfeller vil veien til utvikling av et bedre forløpersystem for vismut være igjennom bedre forståelse av kjemien til  $\text{Bi}(\text{thd})_3$ .

Når det er funnet en ideell vismutforløper må  $\text{BiFeO}_3$  deponeres med ALD. Det vil så være interessant å studere hvordan struktur og egenskaper til dette materialet vil være når det er deponert med ALD kontra andre teknikker.



---

## 10 Referanser

1. Pisarevskii, A.P., *Volatile bismuth complexes - Precursors for high-Tc superconducting films manufacturing via chemical vapor deposition*. AIP Conference Proceedings, 1992. **251**(Supercond. Its Appl.).
2. Schuisky, M., *et al.*, *Atomic layer CVD in the Bi-Ti-O system*. Chem. Vap. Deposition, 2000. **6**(3): p. 139-45.
3. Vehkamäki, M., *et al.*, *Bismuth precursors for atomic layer deposition of bismuth-containing oxide films*. J. Mater. Chem., 2004. **14**(21): p. 3191-7.
4. Vehkamäki, M., *et al.*, *Atomic Layer Deposition of Ferroelectric Bismuth Titanate  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Thin Films*. Chem. Mater., 2006. **18**(16): p. 3883-8.
5. Lie, M., *et al.*, *Growth of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  thin films by atomic layer deposition*. Thin Solid Films, 2005. **448**(1): p. 74-81.
6. Gordon, R.B., Rutledge, J.W., *Bismuth bronze from Machu Picchu, Peru*. Science (Washington, DC, U. S.), 1984. **223**(4636): p. 585-6.
7. Kofstad, P.K., *Vismut*, in *Store Norske Leksikon (Online)*.
8. Stølen, S. *Vismut*. 2008 [cited 2009 20 mai]; Available from: <http://www.kjemi.uio.no/periodesystemet/vis.php?e=Bi&vis=alt>.
9. Wood, V.E., Austin, A.E., *Possible applications for magnetoelectric materials*. Int. J. Magnetism, 1973. **5**: p. 303-15.
10. Hill, N.A., *Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?* J. Phys. Chem. B, 2000. **104**(29): p. 6694-709.
11. Scott, J.F., *Data storage: multiferroic memories*. Nat Mater, 2007. **6**(4): p. 256-7.
12. Eerenstein, W., *et al.*, *Multiferroic and magnetoelectric materials*. Nature, 2006. **442**(7104): p. 759-65.
13. Spaldin, N.A., *Magnetic materials - Fundamentals and device applications*. 2003.
14. Zavaliche, F., *et al.*, *Electrically Assisted Magnetic Recording in Multiferroic Nanostructures*. Nano Letters, 2007. **7**(6): p. 1586-90.
15. Nan, C.-W., *et al.*, *Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions*. J. Appl. Phys., 2008. **103**(3): p. 031101/1-35.
16. Palai, R., *et al.*,  *$\beta$ -phase and  $\gamma$ - $\beta$  metal-insulator transition in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$* . Physical Review B, 2008. **77**(1): p. 11.

17. Koizumi, H., Niizeki, N., *An X-ray study on Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system*. Japan J. Appl. Phys, 1964. **3**: p. 2.
18. Speranskaya, E.I., *et al.*, *The phase diagram of the system bismuth oxide - ferric oxide*. Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya, 1965. **5**: p. 2.
19. Mukherjee, J.L., Wang, F.F.Y., *Kinetics of solid-state reaction of bismuth trioxide and ferric oxide*. Journal of the American Ceramic Society, 1971. **54**(1): p. 31-4.
20. Morozov, M.I., *et al.*, *Specific Features of BiFeO<sub>3</sub> Formation in a Mixture of Bismuth(III) and Iron(III) Oxides*. Russian Journal of General Chemistry (Translation of Zhurnal Obshchei Khimii), 2003. **73**(11): p. 1676-80.
21. Carvalho, T.T., Tavares, P.B., *Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>*. Materials Letters, 2008. **62**(24): p. 3984-6.
22. Kumar, M.M., *et al.*, *Ferroelectricity in a pure BiFeO<sub>3</sub> ceramic*. Appl. Phys. Lett., 2000. **76**(19): p. 2764-6.
23. Popa, M., *et al.*, *Synthesis and structural characterization of single-phase BiFeO<sub>3</sub> powders from a polymeric precursor*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(9): p. 2723-7.
24. Kim, J.K., *et al.*, *Sol-gel synthesis and properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>*. Materials Letters, 2005. **59**(29-30): p. 4006-9.
25. Thrall, M., *et al.*, *An in situ study of the formation of multiferroic bismuth ferrite using high resolution synchrotron X-ray powder diffraction*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(13): p. 2567-72.
26. Wang, Y.P., *et al.*, *Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO<sub>3</sub> ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering*. Appl. Phys. Lett., 2004. **84**(10): p. 1731-3.
27. Basu, S., *et al.*, *Magnetic properties of hydrothermally synthesized BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles*. J. Magn. Mater., 2008. **320**(24): p. 3361-5.
28. Zhang, X.Y., *et al.*, *Synthesis and ferroelectric properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> nanotube arrays*. Appl. Phys. Lett., 2005. **87**(14): p. 143102/1-3.
29. Palkar, V.R., *et al.*, *Observation of saturated polarization and dielectric anomaly in magnetoelectric BiFeO<sub>3</sub> thin films*. Appl. Phys. Lett., 2002. **80**(9): p. 1628-30.
30. Yun, K.Y., *et al.*, *Prominent ferroelectricity of BiFeO<sub>3</sub> thin films prepared by pulsed-laser deposition*. Appl. Phys. Lett., 2003. **83**(19): p. 3981-3.



- 
31. Yun, K.Y., *et al.*, *Structural and multiferroic properties of BiFeO<sub>3</sub> thin films at room temperature*. J. Appl. Phys., 2004. **96**(6): p. 3399-403.
  32. Ternon, C., *et al.*, *Structural properties of films grown by magnetron sputtering of a BiFeO<sub>3</sub> target*. Thin Solid Films, 2006. **515**(2): p. 481-4.
  33. Das, R.R., *et al.*, *Synthesis and ferroelectric properties of epitaxial BiFeO<sub>3</sub> thin films grown by sputtering*. Appl. Phys. Lett., 2006. **88**(24): p. 242904/1-3.
  34. Zheng, R., *et al.*, *Multiferroic BiFeO<sub>3</sub> thin films buffered by a SrRuO<sub>3</sub> layer*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(2): p. 463-6.
  35. Tyholdt, F., *et al.*, *Synthesis of epitaxial BiFeO<sub>3</sub> films by chemical solution deposition on Pt(100)*. J. Appl. Phys., 2007. **102**(7): p. 074108/1-7.
  36. Kim, J.K., *et al.*, *Phase developments, microstructures, and ferroelectric properties of BiFeO<sub>3</sub> thin films prepared by a solution*. Integrated Ferroelectrics, 2005. **76**: p. 103-9.
  37. Kartavtseva, M.S., *et al.*, *BiFeO<sub>3</sub> thin films prepared by MOCVD*. Surf. Coat. Technol., 2007. **201**(22-23): p. 9149-53.
  38. Kartavtseva, M.S., *et al.*, *BiFeO<sub>3</sub> thin films prepared using metalorganic chemical vapor deposition*. Thin Solid Films, 2007. **515**(16): p. 6416-21.
  39. Zheng, C., *et al.*, *Synthesis and ferroelectric properties of BiFeO<sub>3</sub> thin films grown by sputtering*. Integrated Ferroelectrics, 2007. **94**: p. 23-30.
  40. Ollikainen, A., *Atomic Layer Deposition and Characterisation of BiFeO<sub>3</sub> Thin Films*, in *Teknillinen Korkeakoulu*. 2007: Helsinki.
  41. Harjuoja, J., *et al.*, *New approach to the ALD of bismuth silicates: Bi(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> acting as a precursor for both bismuth and silicon*. Chem. Vap. Deposition, 2005. **11**(8-9): p. 362-7.
  42. Cho, Y.J., *et al.*, *Atomic Layer Deposition (ALD) of Bismuth Titanium Oxide Thin Films Using Direct Liquid Injection (DLI) Method*. Integrated Ferroelectrics, 2003. **59**: p. 1483-9.
  43. Min, Y.-S., *et al.*, *Atomic layer deposition of Bi<sub>1-x-y</sub>Ti<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>O<sub>z</sub> thin films from alkoxide precursors and water*. Journal of the Electrochemical Society, 2005. **152**(9): p. F124-F8.
  44. Nilsen, O., *et al.*, *Effect of magnetic field on the growth of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by atomic layer deposition*. Appl. Surf. Sci., 2004. **227**(1-4): p. 40-7.

- 
45. Lie, M., *et al.*, *Growth of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  thin films by atomic layer deposition*. Dalton transactions (Cambridge, England 2003), 2009(3): p. 481-9.
  46. Lie, M., *et al.*, *Growth of iron cobalt oxides by atomic layer deposition*. Dalton Trans, 2008(2): p. 253-9.
  47. Lim, B.S., *et al.*, *Atomic layer deposition of transition metals*. Nat. Mater., 2003. **2**(11): p. 749-54.
  48. Bachmann, J., *et al.*, *Ordered iron oxide nanotube arrays of controlled geometry and tunable magnetism by atomic layer deposition*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(31): p. 9554-5.
  49. Rooth, M., *et al.*, *Atomic layer deposition of iron oxide thin films and nanotubes using ferrocene and oxygen as precursors*. Chem. Vap. Deposition, 2008. **14**(3-4): p. 67-70.
  50. Tilley, R., *Understanding solids*. 2004: Wiley.
  51. Griffiths, D.J., *Introduction to Quantum mechanics*. 2005: Pearson. 468.
  52. Stoner, E.C., *Atomic moments in ferromagnetic metals and alloys with non-ferromagnetic elements*. Philosophical Magazine (1798-1977), 1933. **15**: p. 1018-34.
  53. Kittel, C., *Introduction to Solid state physics 8th edition*. 8 ed. 2004: Wiley.
  54. Khomskii, D.I., *Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity*. J. Magn. Magn. Mater., 2006. **306**(1): p. 1-8.
  55. Seshadri, R., Hill, N.A., *Visualizing the Role of Bi 6s "Lone Pairs" in the Off-Center Distortion in Ferromagnetic  $\text{BiMnO}_3$* . Chem. Mater., 2001. **13**(9): p. 2892-9.
  56. Ravindran, P., *et al.*, *Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in  $\text{BiFeO}_3$* . Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 2006. **74**(22): p. 224412/1-/18.
  57. Schmid, H., *Multi-ferroic magnetoelectrics*. Ferroelectrics, 1994. **162**(1-4): p. 665-86.
  58. Kalvius, G.M., Tebble, R.S., eds. *Experimental Magnetism*. Vol. 1. 1979, John Wiley & Sons.
  59. Fiebig, M., *Revival of the magnetoelectric effect*. J. Phys. D: Appl. Phys., 2005. **38**(8): p. R123-R52.
  60. Smolenskii, G.A., *et al.*, *New ferroelectrics of complex composition. III.  $\text{Pb}_2\text{MgWO}_6$ ,  $\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ , and  $\text{Pb}_2\text{FeTaO}_6$* . Fizika Tverdogo Tela (Sankt-Peterburg), 1959. **1**: p. 990-2.
  61. Hemberger, J., *et al.*, *Multiferroicity and colossal magneto-capacitance in Cr-thiospinels*. Phase Transitions, 2006. **79**(12): p. 1065-82.
-

- 
62. Rivera, J.P., *The linear magnetoelectric effect in LiCoPO<sub>4</sub> revisited*. *Ferroelectrics*, 1994. **161**(1-4): p. 147-64.
63. Rado, G.T., *et al.*, *Magnetoelectric susceptibility and magnetic symmetry of magnetoelectrically annealed terbium(III) phosphate*. *Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics*, 1984. **29**(7): p. 4041-8.
64. Ascher, E., *et al.*, *Some properties of ferromagnetoelectric nickel-iodine boracite, Ni<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>13</sub>I*. *J. Appl. Phys.*, 1966. **37**(3): p. 1404-5.
65. Ramesh, R., Spaldin, N.A., *Multiferroics. progress and prospects in thin films*. *Nat Mater*, 2007. **6**(1): p. 21-9.
66. Komiya, S., *Synthesis of organometallic compounds: A practical guide*. *Inorg. Chem.* 1997: Wiley. 433.
67. Hammond, G., *et al.*, *Chelates of β-diketones V. Preparation and properties of chelates containing sterically hindered ligands*. *Inorg. Chem.*, 1963. **2**(1): p. 73-6.
68. Pisarevskii, A.P., *et al.*, *Bismuth(III) β-diketonates*. *Zh. Neorg. Khim.*, 1992. **37**(1): p. 72-7.
69. Massiani, M.C., *et al.*, *Molecular precursors of bismuth oxides; beta -diketonates and alkoxides. Molecular structure of [Bi<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>, η<sub>1</sub>-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>4</sub>(η<sub>1</sub>-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>2</sub>]... and of Bi(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>*. *Polyhedron*, 1991. **10**(4-5): p. 437-45.
70. Armelao, L., *et al.*, *Synthesis, x-ray structure and bonding of tris(2,2-6,6-tetramethylheptane-3,5-dionato) bismuth(III)*. *Inorg. Chim. Acta*, 1998. **275-276**(1,2): p. 340-8.
71. Alnes, M.E., *Syntese av Li-holdige filmer med ALCVD*, in *Kjemisk institutt*. 2008, Universitetet i Oslo.
72. Nielsen, H.Ø., *Syntese av nanokrystaller ved hydrotermale metoder og fremstilling av 3D nanostrukturer ved ALCVD*, in *Kjemisk institutt*. 2007, Universitetet i Oslo.
73. Nilsen, O., *Dr. Thesis, in Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Oslo*. 2003.
74. Nilsen, O., *et al.*, *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**(Rare Earth Oxide Thin Films): p. 87-99.
75. Nilsen, O., *et al.*, *Thin film deposition of lanthanum manganite perovskite by the ALE process*. *J. Mater. Chem.*, 1999. **9**(8): p. 1781-4.
-

- 
76. Nilsen, O., Fjellvåg, H., *Thin films prepared with gas phase deposition technique*. 2006, (Universitetet i Oslo, Norway). Application: WO, WO. p. 42 pp.
  77. Suntola, T., Antson, J., *Method for producing compound thin films*, USPTO, Editor. 1977.
  78. Puurunen, R.L., *Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process*. J. Appl. Phys., 2005. **97**(12): p. 121301/1-52.
  79. Ritala, M., Leskela, M., *Atomic layer deposition*. Handbook of Thin Film Materials, 2002. **1**: p. 103-59.
  80. Tyholdt, F., *Chemical solution deposition of piezoelectric Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> and multiferroic BiFeO<sub>3</sub> thin films*, in *Faculty of Mathematics and Natural Sciences*. 2008, University of Oslo: Oslo.
  81. Knez, M., et al., *Synthesis and surface engineering of complex nanostructures by atomic layer deposition*. Adv. Mater. (Weinheim, Ger.), 2007. **19**(21): p. 3425-38.
  82. Leskelä, M., et al., *Exploitation of atomic layer deposition for nanostructured materials*. Mater. Sci. Eng., C, 2007. **27**(5-8): p. 1504-8.
  83. Ritala, M., *Advanced ALE processes of amorphous and polycrystalline films*. Appl. Surf. Sci., 1997. **112**: p. 223-30.
  84. Klepper, K.B., et al., *Epitaxial growth of cobalt oxide by atomic layer deposition*. J. Cryst. Growth, 2007. **307**(2): p. 457-65.
  85. *Hjemmesider for Beneq Oy*. 28/04-2009; Available from: <http://www.beneq.com/applications.php>.
  86. Sanderson, R.T., *Comparative study of methyl compounds of the elements*. J. Am. Chem. Soc., 1955. **77**: p. 4531-2.
  87. Kim, H.W., *Synthesis and characterization of crystalline  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanobelts*. Thin Solid Films, 2008. **516**(11): p. 3665-8.
  88. Fischer, E.O., Schreiner, S., *Tricyclopentadienylbismuth*. Angew. Chem., 1957. **69**: p. 205-6.
  89. Fischer, E.O., Schreiner, S., *Cyclopentadienyl derivatives of bismuth and antimony*. Chem. Ber., 1960. **93**: p. 1417-24.
  90. Lorberth, J., et al., *Synthesis and crystal structure of E.O. Fischer's "red crystalline modification of tris-cyclopentadienylbismuth, ( $\eta^1$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Bi"*. J. Organomet. Chem., 1995. **485**(1-2): p. 149-52.
-

- 
91. Mehrotra, R.C., Rai, A.K., *Bismuth alkoxides*. Indian J. Chem., 1966. **4**(12): p. 537.
  92. Lim, B.S., *et al.*, *Synthesis and Characterization of Volatile, Thermally Stable, Reactive Transition Metal Amidinates*. Inorg. Chem., 2003. **42**(24): p. 7951-8.
  93. Ott, A.W., *et al.*, *Surface chemistry of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposition using In(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O in a binary reaction sequence*. Appl. Surf. Sci., 1997. **112**: p. 205-15.
  94. Drozd, V.E., Aleskovski, V.B., *Synthesis of conducting oxides by ML-ALE*. Appl. Surf. Sci., 1994. **82/83**: p. 591-4.
  95. Kim, H.W., *et al.*, *Growth of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rods using a trimethylbismuth and oxygen mixture*. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 2006. **84**(1-2): p. 187-9.
  96. Furukawa, T., *et al.*, *Properties of a novel bismuth precursor for MOCVD*. Integr. Ferroelectr., 2006. **84**: p. 197-202.
  97. Berry, A.D., *et al.*, *Growth of superconducting thin films of bismuth strontium calcium copper oxide by organometallic chemical vapor deposition*. J. Cryst. Growth, 1988. **92**(1-2): p. 344-7.
  98. Natori, K., *et al.*, *Superconducting bismuth strontium calcium copper oxide thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition at different temperatures*. Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, 1989. **28**(9): p. L1578-L80.
  99. Daub, M., *et al.*, *Ferromagnetic nanostructures by atomic layer deposition: from thin films towards core-shell nanotubes*. ECS Trans., 2007. **11**(7, Atomic Layer Deposition Applications 3): p. 139-48.
  100. Aaltonen, T., *et al.*, *Ruthenium thin films grown by atomic layer deposition*. Chem. Vap. Deposition, 2003. **9**(1): p. 45-9.
  101. Elam, J.W., *et al.*, *Atomic Layer Deposition of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Using Cyclopentadienyl Indium: A New Synthetic Route to Transparent Conducting Oxide Films*. Chem. Mater., 2006. **18**(15): p. 3571-8.
  102. Bradley, D.C., Holloway, H., *Metal oxide alkoxide polymers. V. The hydrolysis of some alkoxides of tin(IV), cerium(IV), and uranium(VI)*. Can. J. Chem., 1962. **40**: p. 1176-82.
  103. Haaland, A., *et al.*, *Molecular structure of a monomeric bismuth trisalkoxide by gas electron diffraction*. Acta Chem. Scand., 1993. **47**(10): p. 1043-5.
  104. Tsyganova, E.I., Dyagileva, L.M., *The reactivity of metal β-diketonates in the thermal decomposition reaction*. Russian Chemical Reviews, 1996. **65**(4): p. 315-28.
-

- 
105. Drake, S.R., *et al.*, *Lanthanide  $\beta$ -diketonate glyme complexes exhibiting unusual coordination modes*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions Inorganic Chemistry (1972-1999), 1993(15): p. 2379-86.
  106. Burtman, V., *et al.*, *Raman and infrared spectroscopy and transport properties of aged organometallic precursors used for the deposition of high-Tc superconducting films*. J. Cryst. Growth, 1996. **166**(1-4): p. 832-5.
  107. Saanila, V., *et al.*, *Atomic layer epitaxy growth of BaS and BaS:Ce thin films from in situ synthesized Ba(thd)<sub>2</sub>*. Chem. Vap. Deposition, 1998. **4**(6): p. 227-33.
  108. Soinenen, P., *et al.*, *Atomic layer epitaxy of strontium sulfide thin films using in situ synthesized strontium precursors*. Chem. Vap. Deposition, 1996. **2**(2): p. 69-74.
  109. Rittersma, Z.M., *et al.*, *HfSiO<sub>4</sub> dielectric layers deposited by ALD using HfCl<sub>4</sub> and NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> precursors*. Journal of the Electrochemical Society, 2004. **151**(11): p. C716-C22.
  110. Ferrer, M., *et al.*, *Synthesis of anionic antimony-iron and bismuth-iron clusters*. J. Organomet. Chem., 1989. **364**(1-2): p. C5-C7.
  111. Li, Z., *et al.*, *Synthesis and characterization of volatile liquid cobalt amidinates*. Dalton Trans., 2008(19): p. 2592-7.
  112. Flewitt, P.E.J., Wild, R.K., *Physical Methods for Materials Characterisation*. 2003: IOP Publishing Ltd.
  113. Bragg, W.L., *The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal*. Proc. Cambridge Philos. Soc., 1912. **17**: p. 43-57.
  114. Birkholtz, M., *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. 2006: Wiley VCH.
  115. Scherrer, P., *Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of Röntgen rays*. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1918: p. 96-100.
  116. Olsen, A., *The Theory and Practice of Analytical Electron Microscopy in Materials Science*. 1992: Department of Physics, University of Oslo.
  117. Dinnebier, R.E., Billinge, S.J.L., eds. *Powder Diffraction Theory and Practice*. 2008, RSC Publishing.
  118. Schuster, M., Herres, N., *An Introduction to High-Resolution X-Ray Diffractometry*.
  119. Bowen, D.K., Tanner, B.K., *Characterization of engineering surfaces by grazing-incidence X-ray reflectivity*. Nanotechnology, 1993. **4**(4): p. 175-82.
  120. Kiessing, H., *Annalen der Physik*, 1931. **10**: p. 769.
-

- 
121. Kemp, W., *Organic Spectroscopy*. 1991: MacMillan.
  122. Rathu, A., *Atomic Layer Deposition of High Permittivity Oxides: Film Growth and In Situ Studies*, in *Laboratory of Inorganic Chemistry*. 2002, University of Helsinki: Helsinki.
  123. Sauerbrey, g., *Verwendungen von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*. Zeitschrift für Physik, 1959(155): p. 206-22.
  124. Eveland, J.R., Whitmire, K.H., *Complexes of bismuth(III) chloride with oxygen donor ligands. Structural characterization of BiCl<sub>3</sub>.3THF, BiCl<sub>3</sub>.diglyme and BiCl<sub>3</sub>.diethylcarbitol*. Inorg. Chim. Acta, 1996. **249**(1): p. 41-6.
  125. Baum, T.H., et al., *Anhydrous mononuclear tris(beta-diketonate)bismuth compositions for deposition of bismuth-containing films, and method of making the same*. 1999, Advanced technology materials inc.: USA.
  126. Klepper, K.B., *Tynne filmer av Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> framstilt med ALCVD*, in *Matematisk Naturvitenskapelig Fakultet*. 2005, Universitetet i Oslo: Oslo.
  127. Werner, P.E., et al., *TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries*. J. Appl. Crystallogr., 1985. **18**(5): p. 367-70.
  128. Baidina, I.A., et al., *Crystal and molecular structure of tris(dibenzoylmethanato)iron(III)*. Koordinatsionnaya Khimiya, 1986. **12**(2): p. 258-65.
  129. Cucka, P., Barrett, C.S., *The crystal structure of Bi and of solid solutions of Pb, Sn, Sb, and Te in Bi*. Acta Crystallographica, 1962. **15**: p. 865-72.
  130. Fukin, G.K., et al., *Crystal and Molecular Structure of Bismuth Dipivloylmethanate*. Russian Journal of General Chemistry (Translation of Zhurnal Obshechi Khimii), 1993. **38**(7): p. 1205-11.
  131. Narang, S.N., et al., *Infrared and Raman spectral studies and normal modes of alpha-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Journal of Molecular Structure, 1994. **327**(2-3): p. 221-35.
  132. Taylor, P., et al., *Structure, spectra, and stability of solid bismuth carbonates*. Can. J. Chem., 1984. **62**(12): p. 2863-73.
  133. Nieminen, M., et al., *Growth of gallium oxide thin films from gallium acetylacetonate by atomic layer epitaxy*. J. Mater. Chem., 1996. **6**(1): p. 27-31.
  134. Aarik, J., et al., *Precursor properties of calcium beta-diketonate in vapor phase atomic layer epitaxy*. Appl. Surf. Sci., 1994. **75**(1-4): p. 33-8.

135. Roine, A., *HSC Chemistry for Windows*. p. Chemical Reaction and Equilibrium Software.
136. Gandrud, K.B., *Master thesis, unpublished*.
137. Ahmed, M.A.K., *et al.*, *Mixed ligand complexes of cobalt(II)-synthesis, structure, and properties of  $\text{Co}_4(\text{thd})_4(\text{OEt})_4$* . *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2007. **633**(9): p. 1371-81.