

Deponering av fosfatholdige batterimaterialer med ALD-metoden

Anders Pettersen



Masteroppgave i Kjemi

Omfang: 60 sp.

Kjemisk institutt

Det matematisk- naturvitenskapelige fakultet

Universitetet i Oslo

15.05.2012

Forord

Dette arbeidet er en del av mastergradsstudiet i Kjemi. Arbeidet ble til ved seksjon B ved kjemisk institutt, Universitet i Oslo i perioden august 2010 til mai 2012.

Grunnlaget for dette arbeidet ble lagt i forbindelse med en prosjektoppgave i KJM2010 i perioden januar 2010 til juni 2010. Siden arbeidet i forbindelse med dette mastergradsstudiet bygger videre på arbeidet fra prosjektoppgaven er dette også presentert.

Det forutsettes at leseren har kompetanse tilsvarende en bachelor i kjemi og materialvitenskap.

Jeg vil takke veilederene mine, førsteamanuensis Ola Nilsen, professor Helmer fjellvåg og doktorgradsstipendiat Knut B. Gandrud for å ha gitt meg muligheten til å arbeide innenfor et svært spennende fagfelt. En ekstra stor takk rettes til Knut for at han har vært en svært tålmodig veileder som har lært meg veldig mye.

En stor takk rettes til familie og venner. Uten dere hadde jeg tross alt ikke vært her. En som har betydd spesielt mye for meg i denne tiden er samboeren min, Heidi. Jeg vil takke for all støtte og hjelp jeg fikk under den siste perioden.

Til slutt vil jeg takke Studentorchesteret Biørneblæs generelt mye for å vært med og holdt humøret oppe med musikk og sang. Jeg forventer å bli svært overrasket etter at den avsluttende eksamenen er overstått! Jeg vil også takke alle i Fighter Kickboxing som har gitt meg muligheten til å slå og sparke fra meg noe av frustrasjonen som har bygd seg opp i løpet min tid som masterstudent. Det ville tross alt vært litt dumt å la det gå ut over utstyret på labbene ...

Universitetet i Oslo, mai 2012

Anders Pettersen

Sammendrag

Atomlagsdeponering, ALD, er en metode for deponering av tynne filmer som er svært jevne og uniforme. Metoden er godt egnet til deponering av belegg på overflater med komplisert geometri, og regnes derfor som et svært viktig verktøy for produksjon av neste generasjons tredimensjonale tynnfilm batterier.

LiFePO₄-fasen har stort potensiale som katodemateriale i Li-ion-batterier, og har sammen med FePO₄ for første gang blitt syntetisert med ALD-metoden. I tillegg har nye prosesser for deponering av filmer i Al-P-O-systemet blitt undersøkt.

For å undersøke deponering av fosfatholdige materialer med ALD, og for å danne grunnlaget for deponering av LiFePO₄ ble det utført deponering av FePO₄ med Fe(thd)₃ + O₃- (thd = 2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptandionat) og (CH₃)₃PO₄ + (H₂O+O₃)-prosessene for henholdsvis jern og fosfor. Prosessens vekst og sammensetning har blitt undersøkt som funksjon av temperatur og andelen Fe(thd)₃ + O₃-subsykler for å kartlegge prosessens temperaturvindu, og for å finne parametere som gir filmer med støkiometriske mengder jern og fosfor. De deponerte filmene var amorfe, og varmebehandling i luft har blitt utført for å oppnå krystallinske filmer.

Inkorporering av litium i FePO₄ har blitt forsøkt ved å kombinere FePO₄-prosessen med Li(thd) + O₃- og Li(^tOBu) + H₂O-prosessene. Bruk av Li(^tOBu) resulterte i ukontrollert vekst av filmer med svært høy litiuminnhold i forhold til jern og fosfor.

Til tross for lovende resultater fra innledende forsøk med Li(thd) ble det ikke funnet en robust, reproducerbar ALD-prosess med denne forløperen. Det antas at dette skyldes lavt litiuminnhold i de deponerte filmene som en konsekvens av den lave temperaturen som måtte benyttes for å unngå at forløperøret ble tett som følge av massiv tilbake sublimering av Li(thd).

Vekst av filmer i Al-P-O-systemet har blitt undersøkt med mål å finne en prosess for deponering av AlPO₄. Deponering av filmer ble forsøkt med forskjellige kombinasjoner av trimetylaluminium, TMA, POCl₃ og H₂O. Det ble vist at både TMA + H₂O + POCl₃ + H₂O-prosessen og TMA + POCl₃ + H₂O-prosessen gir vekst av aluminium- og fosforholdige filmer.

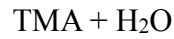
Vekst og sammensetning for de to prosessene ble undersøkt som funksjon av temperatur, og for TMA + H₂O + POCl₃ + H₂O-prosessen ble også filmenes vekst og sammensetning undersøkt som funksjon av andelen TMA + H₂O-subsykler. Begge prosessene ga amorfe filmer

Det ble vist at de to prosessene har svært forskjellig oppførsel i forhold til temperatur, og det diskuteres mulige vekstmekanismer for prosessene med bakgrunn i kvartskrystallmikrovektanalyser.

Dette arbeidet har ledet frem til økt innsikt i deponering av fosfatholdige tynnfilmer ved bruk av $(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$ og POCl_3 som fosfatforløpere for deponering av FePO_4 , LiFePO_4 og AlPO_4 , og vil danne grunnlaget for videre studier.

Skrivekonvensjoner benyttet i teksten

I teksten benyttes det enkelte skrivekonvensjoner for å forenkle fremstillingen. Dette gjelder spesielt fremstillingen av bruk av forløpere for ALD-prosessene som beskrives. Et eksempel er TMA og vann-prosessen for deponering av Al_2O_3 . Med konvensjonen som benyttes i teksten vil dette presenteres som:



Dette er en kortform for:

Pulsing av TMA etterfulgt av inert rensegass

Pulsing av H_2O etterfulgt av inert rensegass

Det er også verdt å merke seg at det benyttes engelsk som språk i figurene som presenteres i resultatkapittelet. Dette er gjort med tanke på å gjøre figurene klare til eventuell publisering i engelskspråklige tidsskrifter.

Innholdsfortegnelse

1. Innledning	1
1.1.Faglige mål	1
1.2.Batterier	2
1.2.1.Tynne filmer og batterier.	4
2. Teori og metode	7
2.1.Atomlagsdeponering - ALD	7
2.1.1.Bakgrunn	7
2.1.2.ALD-syklusen	8
2.1.3.Forløpere	9
2.1.4.ALD-vinduet	10
2.2.Røntgendiffraksjon - XRD og GIXRD	11
2.3.Røntgenreflektometri - XRR	14
2.4.Røntgen flouressens-spektroskopi - XRF	15
2.5.Atomkraftmikroskopi - AFM	16
2.6.Elastisk tilbakeslagsdeteksjonsanalyse med flyvetidsdetektor - TOF-ERDA	17
2.7.Spektroskopisk ellipsometri	18
2.8.Kvartskrystallmikrovekt - OCM	19
2.9.Tidligere arbeider	21
2.10.Fosfater i batterier	24
3. Eksperimentelt	27
3.1.Kjemikalier	27
3.2.ALD-deponeringer	28
3.3.Håndtering av forløpere	30
3.4.Karakterisering	34
4. Resultater	35
4.1.Fe-P-O-systemet	35

4.1.1.	Innledende undersøkelser for vekst av filmer i Fe-P-O-systemet	35
4.1.2.	Bestemmelse av pulseparametere for Fe-P-O-systemet	42
4.2.	Li-Fe-P-O-systemet	46
4.2.1.	Inledende forsøk med Li(thd) som litiumkilde	46
4.2.1.1.	Bestemmelse av sammensetning i AP4023 med TOF-ERDA	51
4.2.2.	Forsøk på bestemmelse av deponeringsparametere for filmer i Li-Fe-P-O-systemet	53
4.3.	Deponering av AlPO₄	62
4.3.1.	Bestemmelse av pulseparametere med QCM.	62
4.3.2.	Kartlegging av vekst av filmer i Al-P-O-systemet	66
4.3.3.	Kartlegging av sammensetning av filmer deponert i Al-P-O-systemet	69
5.	Diskusjon	73
5.1.	Vekst av filmer i Fe-P-O-systemet	73
5.2.	Forsøk på inkorporering av Li i FePO ₄	75
5.3.	Vekst av filmer i Al-P-O-systemet	78
6.	Konklusjon	87
7.	Videre arbeid	89
8.	Referanser	I
9.	Appendiks	5

1. Innledning

I et samfunn hvor en tilsynelatende skal være på nett og tilgjengelig hvor som helst, når som helst stilles det store krav til brukstiden for bærbare PC-er og mobiltelefoner. I de fleste bærbare enheter er brukstiden begrenset av den bærbare strømkilden, og uten tilgjengelige midler for oppladning stilles det store krav til kapasitet og holdbarhet. En solid éner når det gjelder kapasitet, mobilitet og holdbarhet er batterier, og her spesielt litiumbatteriene. Foruten forbrukerelektronikk med lang brukstid ønskes det en overgang fra dagens biler med forbrenningsmotorer til elektriske biler med høyere energieffektivitet og lavere utslipp av miljøskadelige gasser. En måte dette kan oppnås på er batteridrevne biler. I batteridrevne biler stilles det store krav til batteriene. De må være små, lette, ha stor kapasitet og gi høy ytelse. Dagens batteriteknologi er begrenset av materialene som kan brukes, og det trengs derfor nye tilnærminger til for å føre teknologien videre til neste steg. Inspirasjon til videre utvikling har blitt hentet fra mikroelektronikkens verden hvor ytelsen økes ved å benytte stadig mindre komponenter. For batteriteknologien innebærer dette at det forsøkes å øke batterienes kapasitet og ytelse ved å benytte nanomaterialer, som for eksempel tynne filmer.

1.1. Faglige mål

Hensikten med denne studien er todelt: For det første ønskes det å kartlegge vekst av tynne filmer av litium- og fosfatholdige materialer med atomlagsdeponering-metoden, ALD. For det andre ønskes det å kartlegge bruken av ALD-metoden til å deponere materialer med batterirelaterte bruksområder.

Arbeidet i denne oppgaven har derfor vært å finne og utforske prosesser for deponering av litium- og fosfatholdige materialer til bruk i batterier. Det har i forbindelse med denne studien blitt arbeidet med å finne en prosess for deponering av katodematerialet LiFePO_4 . Det har også vært ønskelig å finne en prosess for deponering av AlPO_4 som også har bruksområder innenfor batteriteknologien.

På sikt håpes det å kunne utvikle prosesser som gjør at ALD-metoden kan brukes til å produsere neste generasjons litiumbatterier. Hvorfor akkurat dette er ønskelig vil forklares i teksten som følger.

1.2. Batterier

Batterier har i dag mange bruksområder. Eksempler inkluderer mobiltelefoner og musikkspillere, pacemakere, elektrisk drevent verktøy, men også større installasjoner som den internasjonale romstasjonen og elektriske biler.

Batterier består av elektrokjemiske celler, som igjen består av en elektrolytt og to elektroder; katoden og anoden. Det finnes to hovedtyper batterier: Primærbatterier og sekundærbatterier. Primærbatterier er laget for engangsbruk, mens sekundærbatteriene har reversibel kjemi og er oppladbare. Ved utladning gir anoden fra seg ioner og elektroner. Ionene beveger seg gjennom elektrolytten og inn i katoden. For å kunne benytte seg av arbeidet den elektrokjemiske cellen utfører ledes elektronene i en ekstern krets. Ved oppladning vil det motsatte foregå.

Historien bak oppdagelsen av elektrokjemiske celler og utviklingen til moderne batterier er gitt utfyllende i ellers i litteraturen, for eksempel i Handbook of Batteries[1] og Handbook of Battery Materials[2], og blir ikke behandlet i denne sammenhengen. Det vil derimot gis en innføring i litiumbatterier og hvorfor akkurat disse er interessante. En mer detaljert beskrivelse av de viktigste komponentene i disse batteriene vil også gis.

Litium er et grunnstoff som er godt egnet til bruk i batterier. Materialet har svært god kapasitet, 3,86 Ah/g, og et høyt elektrokjemisk standardpotensial på 3,05 V[1]. Selv om det finnes grunnstoffer som har høyere kapasitet, som for eksempel zink og aluminium[1], har litium den fordel at det er lite og svært mobilt. Metallisk litium kan brukes som anodemateriale i oppladbare batterier. Under utladningen vil litium oksideres og skilles fra elektronet.

Det er derimot ikke bare fordeler med å bruke metallisk litium som anodemateriale. Litium er et alkaliemettall og dermed svært ustabil i luft. Litium reagerer kraftig og danner blandt annet LiOH, Li₂O og Li₂CO₃. I oppladbare litiumbatterier brukes det ofte organiske løsemidler i elektrolyttene[1], sammen med reaktiviteten til litium utgjør dette en betydelig eksplosjonsfare. En annen ulempe med bruk av metallisk litium som anodemateriale kommer frem når batteriet skal lades opp igjen. Under oppladningen transporteres litiumionene tilbake til den metalliske anoden hvor det reduseres til metallisk litium. Denne prosessen er tilsvarende den som brukes til galvanisering av stål, og innebærer at det legges et tynt lag med litium på anoden under oppladningen. Et problem med dette er at det i stedet for å legges et jevnt, heldekkende lag heller

dannes lokaliserte avsetninger. Det vil da være mer gunstig å fortsette veksten på disse avsetningene, og etterhvert som batteriet lades ut og opp igjen vil denne veksten fortsette gjennom elektrolytten og til slutt føre til kortslutning mellom anoden og katoden, og batteriet er dermed ødelagt.

En løsning på problemene med å bruke metallisk litium kom på 1970-tallet. Det ble oppdaget at enkelte lagdelte forbindelser kan interkalere små, elektrondonerende atomer, som for eksempel litium, i strukturen.[3] Denne oppdagelsen gjorde at man kunne benytte forbindelser med litium interkalert i strukturen i stedet for rent metallisk litium. Dette medfører betydelig reduserte farer ved bruk og håndtering av batteriene, og det moderne litumbatteriet var dermed et faktum.

Det stilles en rekke krav til materialenes egenskaper for at de skal brukes i litumbatterier. En kort beskrivelse av disse egenskapene vil bli gitt. Det rettes her spesielt fokus på katodematerialer da et av målene med dette arbeidet er å utvikle en prosess for syntese av katodematerialet LiFePO_4

Katoden er den positive elektroden og tar opp litium og elektroner under utladning[2].

Katodematerialet må derfor kunne reduseres og oksideres når det henholdsvis tar opp og gir fra seg litium under ut- og oppladningen. Inkorporeringen av litium må også foregå uten større endringer i volum eller struktur. Ved strukturelle endringer i katoden vil batteriets ytelsesevne bli redusert fordi de strukturelle endringene krever energi. Hvis enhetscellen til materialet utvider seg under inkorporering av litium vil dette over tid føres til at elektroden sprekker opp, og kontakten brytes innad i elektroden og mellom elektrolytten og strømsamlere. Dette vil føre til at batteriets ytelsesevne blir nedsatt over tid. Inkorporeringen av litium bør være rask, og det kreves derfor at materialet er god leder av både elektroner og litium-ioner. Materialet bør også ha et høyt elektrokjemisk potensial i forhold til metallisk litium.

Anoden er den negative elektroden og gir fra seg litium og elektroner under utladningen.

Kravene til anodematerialene er i stor grad de samme som for katodematerialene, men skiller seg ut på et viktig punkt; anodematerialene bør ha lavt elektrokjemisk potensial i forhold til metallisk litium for å oppnå et tilstrekkelig cellepotensial[2].

Elektrolytten i et litumbatteri må kunne lede litiumioner, men være en elektrisk isolator for å unngå kortslutninger i batterier. En sentral utfordring med elektrolytten er at den må være stabil i

forhold elektrokjemisk reduksjon og oksidasjon fra elektrodene. Elektrolyttene i moderne litiumbatterier er oftest polymerkompositter med oppløste litiumsalter som for eksempel LiPF_6 .

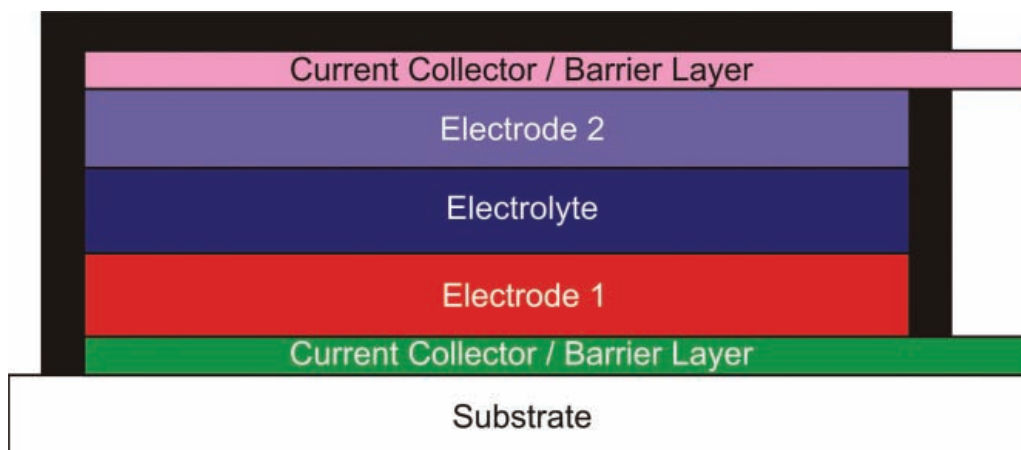
Det er selvsagt også en fordel for alle komponenter i batterier at materialene er kostnadseffektive og trygge med tanke på miljøet og forbrukere.

1.2.1. Tynne filmer og batterier.

Tynne filmer forventes å kunne spille en stor rolle for batterier. Foruten at det kan lages batterier bestående av tynne filmer av de aktive materialene kan også tynne filmer brukes til å legge belegg som sørger for bedre kontakt mellom partiklene i elektroden. Beleggene kan også sørge for bedre kontakt mellom elektrodematerialene og elektrolytten slik at transporten blir lettere. Det har også blitt vist at nanometer tykke belegg av enkelte materialer på partikler av katodematerialer har en stabiliserende effekt som øker batteriets levetid[2]. Dette vil diskuteres mer detaljert i kapittel 2.9.

Tynnfilm batterier representerer en nyere trend innenfor batteriteknologi. Batterier av tynne filmer vil kunne gi økt stabilitet og levetid i forhold til konvensjonelle battericeller[4]. Fordelen med å lage batterier av tynne filmer er at veilengdene for ioner og elektroner reduseres. På denne måten kan problemer med dårlig ledningsevne omgås, men det vil også være mer plass til elektrodene i forhold til elektrolytten. Ved bruk av keramiske elektrolytter unngås det også bruk av brannfarlige komponenter.

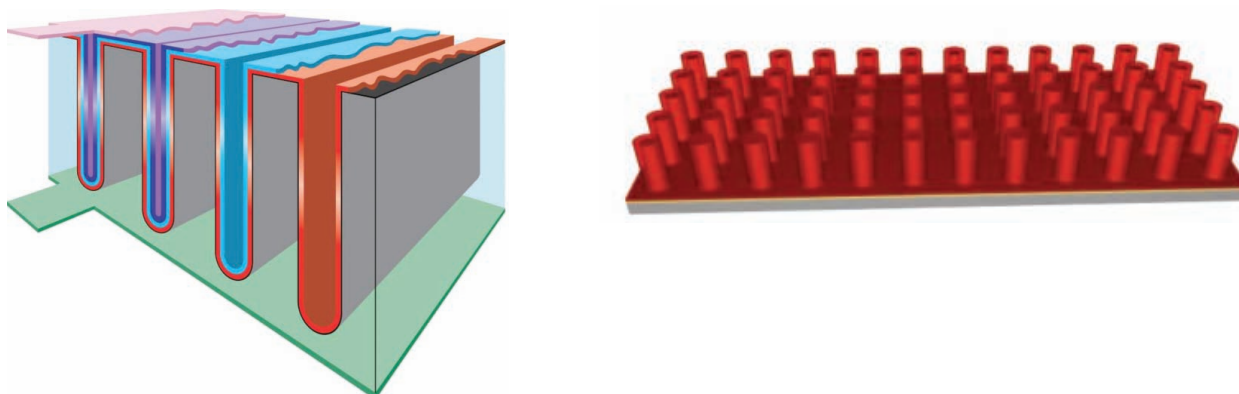
Den enkleste tilnærmingen til et tynnfilm batteri er de todimensjonale batteriene. Disse består av en todimensjonal planar stabel med filmer av de forskjellige materialene. En stabel kan for eksempel være: Substrat-strømsamler-katode-elektrolytt-anode-strømsamler, dette er vist skjematisk i figur 1.2.1



Figur 1.2.1: Skjematisk fremstilling av et todimensjonalt tynnfilm batteri[5].

2D-batterier er relativt enkle å produsere og finnes allerede på markedet[6, 7]. Batterienes kapasitet er derimot begrenset av den lille mengden materiale som er tilgjengelig. For å kunne oppnå høyere kapasitet for et tynnfilm batteri må det finnes en måte å få plass til mer materiale per areal. Dette kan oppnås ved å benytte substrater med tredimensjonal geometri. Avhengig av hvordan man konstruerer substratet kan det da oppnås en økning i overflateareal, og dermed mengde materiale som kan deponeres med en faktor som mellom 10 og 30.[5]

Det finnes en rekke tilnærminger til tredimensjonale tynnfilm batterier[5]. De fleste av disse kan derimot deles inn i to kategorier: Substrater med groper, eller substratet med søyler. Eksempler på disse er vist i figur 1.2.2.



Figur 1.2.2: Til venstre: Konsept med groper i substratet. Til høyre: Konsept med nanosøyler.[5]

Nanosøylestrukturene oppnås ved litografiske metoder, hvilket vil si at det selektivt deponeres eller fjernes materiale ved hjelp av en maske for å oppnå ønsket form. Med nanosøyler kan det benyttes

søyler som enten er strømsamlere eller aktive materialer i seg selv[5]. Ved å introdusere groper og kanaler i substratet ved for eksempel etsing oppnås det høyere mekanisk stabilitet i forhold til nanosøylekonseptet[5]. Dette byr derimot på nye utfordringer i forhold til deponering av batterikomponentene.

Deponering av mange batteriematerialer via fysiske deponeringsmetoder som for eksempel sputtring og *pulsed laser deposition* har blitt rapportert, men mange av disse metodene byr på problemer i forhold til deponering på kompliserte geometrier[5]. Mange av de kjemiske metodene for deponering av tynne filmer har også sine begrensninger. Sol-gel-metoden gir for eksempel ofte porøse filmer med nålehull der man ønsker uniforme og tette mulige filmer. ALD er derimot en lovende metode for deponering av batterimaterialer på kompliserte geometrier, men det har fram til nyere tid vært mangel på prosesser for deponering av batterimaterialer med ALD. En oppsummering av arbeidet med batterimaterialer som har blitt gjort med ALD-metoden er gitt i kapittel 2.9.

2. Teori og metode

For å bedre kunne forstå arbeidet som er blitt utført i denne studien gis det en kort teoretisk innføring i teorier og metoder som har blitt benyttet.

2.1. Atomlagsdeponering - ALD

ALD, eller AL(CV)D, er forkortelse for *atomic layer (chemical vapour) deposition*. Dette er et spesialtilfelle av kjemisk gassfadedeponering, *chemical vapour deposition, (CVD)*. Som navnet tilsier er dette en metode for å deponere tynne filmer av materialer fra gassfase. Metoden benyttes til å deponere tynne filmer med tykkelse på noen få ångstrøm og oppover. Den gir nålhullsfrie filmer med jevn oppbygning og tykkelse[8]. *Atomic layer* henter til at man i teorien kan kontrollere filmens vekst og sammensetning på atomært nivå.

2.1.1. Bakgrunn

Metoden ble oppdaget på 1970-tallet og ble først kalt ALE, *atomic layer epitaxy* av Suntola *et al.* i Finland.[8]. *Epitaxy* kommer fra det greske ordet for ”arrangert på” og forbindes ofte med at det er en sammenheng i mikrostrukturen til tynnfilmene og materialet den legges på, substratet. Metoden ble utviklet for å produsere elektroluminiserende skjermer, noe som krever filmer av høy kvalitet[8]. Metoden har i dag mange andre bruksområder, blant annet innenfor halvlederindustrien og andre områder hvor man legger tynne lag av materiale på et annet[8]. Metoden er i dag kjent under mange navn, hvorav ALD, eller ALCVD er de oftest forekommende. Navneendringen kom av at det ikke nødvendigvis var epitaksiell vekst av materialer som forekom, men også vekst av polykrystallinske og amorfe filmer.[8]

Metoden har mange fordeler, men også noen ulemper. Metoden gir som nevnt veldig jevne filmer, og siden metoden baserer seg på adsorpsjon fra gassfase er den godt egnet til å deponere filmer på substrater med komplisert geometri. Reaktantene, heretter omtalt som forløpere, pulser sekvensielt inn i reaksjonskammeret og adsorberes oftest via substitusjonsreaksjoner med overflategruppene på substratet. Den sekvensielle tilførselen av forløperene etterfulgt av rensing med inert gass hindrer forløperne fra å reagere i gassfase. Filmveksten blir da optimalt sett kun avhengig av overflateadsorpsjonen. Forutsatt 100% utnyttelse av tilgjengelige adsorpsjonssteder kan det da maksimalt deponeres ett monolag per syklus[9]. Dette gir den fordel at tykkelsen kan kontrolleres ved å variere antall sykluser. Metoden er dermed også godt egnet til å legge lagvise strukturer som

for eksempel laminater og superstrukturer[8]. Ulempene med metoden er i all hovedsak lave vekstrater som fører til at filmdeponeringen kan ta lang tid. Dette oppveies delvis av at man kan deponere filmer på større kvanta av substrater samtidig, og at bruksområdene krever tynnere og tynnere filmer.

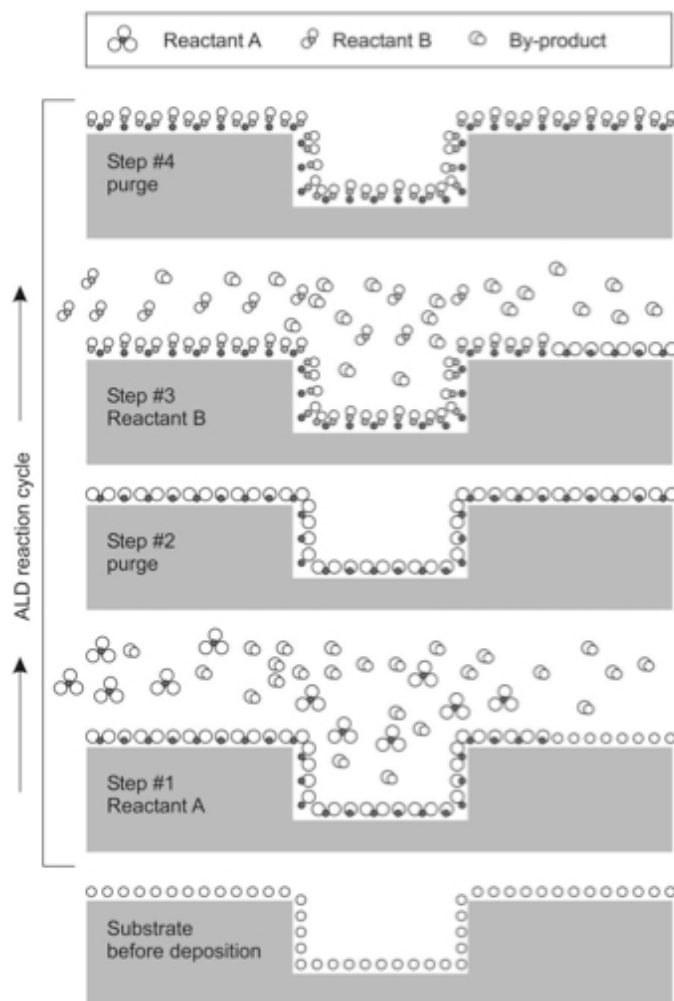
2.1.2. ALD-syklusen

Metoden baserer seg på alternerende tilførsel av reaktanter, heretter omtalt som pulsing. Reaksjonen skjer med specier som er adsorbent på overflaten til substratet. En syklus for en binær prosess består typisk av fire trinn.

1. Pulsing av reaktant A
2. Pulsing av bæregass for å fjerne rester av reaktant A og eventuelle biprodukter (rensing)
3. Pulsing av reaktant B
4. Pulsing av bæregass for å fjerne rester av reaktant B og eventuelle biprodukter (rensing)

Under trinn 1 introduseres reaktant A i reaksjonskammeret og den adsorberes kjemisk på substratet. Dette skjer enten ved dannelse av nye bindinger, eller ved substitusjon av ligander. Optimalt vil det adsorberes ett molekyl per adsorpsjonssete på substratet, men det er ofte slik at utnyttelsen av adsorpsjonssetene er lavere på grunn av sterisk hindring fra ligandene[8]. Når alle tilgjengelige adsorpsjonsseter er dekket, vil eventuelle resterende forløpere optimalt sett kun adsorberes fysisk via dispersjonskrefter, som f.eks. van der Waals, og ikke via kjemiske bindinger. Under trinn 2 blir eventuelle rester av reaktant A som finnes i gassefase, eller som fysisk adsorberte molekyler, skylles ut av bæregassen slik at ukontrollerte reaksjoner unngås. Tilsvarende skjer for reaktant B. En skjematisk skisse er presentert i figur 3.1.

Ved kombinasjon av flere binære prosesser omtales hver syklus for en enkelt binær prosess som en subsyklus.



Figur 2.1.1: Skjematisk illustrasjon som viser de forskjellige trinnene i en ALD-syklus. Syklusen starter med et tomt substrat nederst hvorpå det deponeres materiale ved sekvensiell tilførsel av reaktanter. Tilførselen av reaktanter er vist fra venstre mot høyre[10].

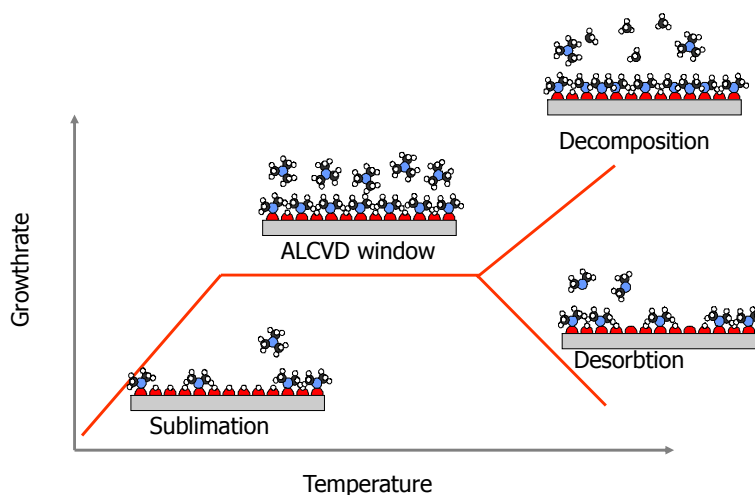
2.1.3. Forløpere

Det stilles en rekke krav til hvilke forbindelser som kan benyttes til deponering av filmer med ALD-metoden. Siden det er snakk om gassfasetransport er det selvsagt at forløperen må kunne eksistere i gassfase ved betingelsene deponeringen foregår ved. Det er da en fordel at forløperen er i væske- eller gassform. Fast stoff kan benyttes hvis det kan sublimeres, og da helst i ett trinn slik at mest mulig jevn fluks av forløpere opprettholdes. Ved bruk av fast stoff som forløper er det fare for at små partikler kan bæres med inn i reaksjonskammeret og dermed kontaminere filmen. Forløperen må heller ikke dekomponere før den adsorberes på substratet, og det er ønskelig at reaksjonen mellom molekyler i gassfase med overflatespeciene skal være rask og aggressiv slik at syklusene tar kort tid. Eventuelle biprodukter bør heller ikke reagere med filmen. Til slutt bør det tas hensyn til kostnads- og miljøaspekter, særlig ved storskalaproduksjon. Forløperen bør også ha høy grad av renhet.

På grunn av sterke kovalente og ioniske bindinger er det veldig få elementære eller uorganiske forbindelser som har tilstrekkelige damptrykk til å kunne benyttes som forløpere. Ligandene i metallorganiske forbindelser gjør at koke- eller sublimeringstemperaturer blir lavere fordi kreftene mellom forbindelsene domineres av svake van der Waals-krefter. Derfor brukes det ofte metallorganiske forbindelser som forløpere. Ulempen med dette er at store ligandene fører til at deponeres mindre enn et atomlag per syklus fordi store ligander skaper sterisk hindring slik at ikke alle adsorpsjonssetene på substratet kan utnyttes[9]. Liganden kan også føre til urenheter i sluttproduktene, for eksempel karbon fra organiske ligander.

2.1.4. ALD-vinduet

Temperatur er en viktig parameter ved ALD-metoden. Temperaturen må være høy nok til at et tilstrekkelig antall forløper-molekyler har nok energi til å overkomme aktiveringsernergi barrieren for overflatereaksjonene som foregår i deponeringsprosessen. Er temperaturen for lav vil ikke noen kjemisk reaksjon kunne foregå. Hvis temperaturen derimot er for høy vil forløperne dekomponere og ukontrollert vekst vil oppstå, eventuelt kan adsorberte overflatespecier sublimeres av. Se figur 2.1.2 for skjematisk fremstilling.



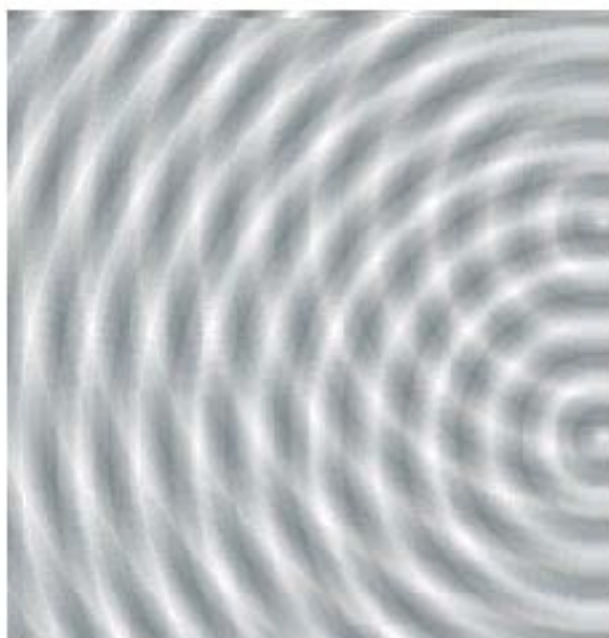
Figur 2.1.2: Skjematisk fremstilling av vekstrate vs. temperatur for en ALD-prosess[10].

Et temperaturområde hvor veksten er stabil og selvhemmende omtales ofte som et "ALD-vindu".

Det er ønskelig å kartlegge dette vinduet for optimalisering av prosessen.

2.2. Røntgendiffraksjon - XRD og GIXRD

Røntgendiffraksjon benyttes til å kartlegge materialets krystallografiske struktur. Prøven bestråles med elektromagnetisk stråling som har bølglengde av samme størrelsesorden som interatomære avstander i fast stoff. Når strålingen penetrerer inn i materialet vekselvirker fotonene med elektronene i atomene og blir spredt. Fotonene blir spredt på flere måter, men her er det diffraksjonsgeometrien som er interessant. Opphavet til diffraksjon er interferens i et periodisk medium. Interferens kan være konstruktiv eller destruktiv, og det er resultatet av den konstruktive interferensen som detekteres. En illustrasjon av dette er vist i figur 2.2.1. Geometrien for røntgendiffraksjon er vist i figur 2.2.2. I en prøve med langtrekkende krystallografisk orden vil dette fungere som et diffraksjonsgitter, og dermed oppstår et diffraksjonsmønster med toppe, eller reflekser, med posisjoner gitt i henhold til Braggs lov, se likning (2.1).

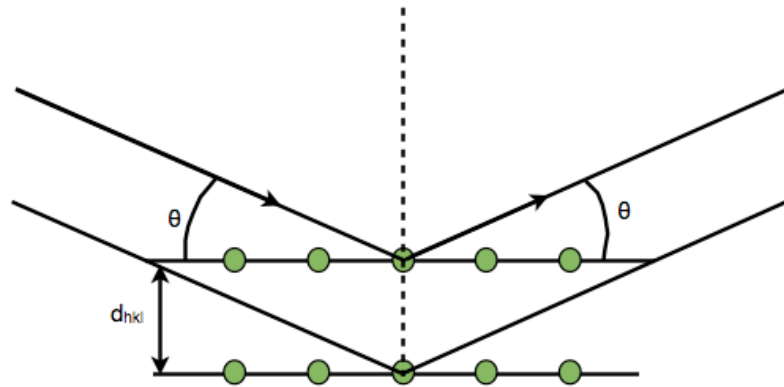


Figur 2.2.1: Interferens mellom bølger fra to bølgekilder[11].

Toppenes plassering i det resulterende diffraktogrammet bestemmes av de krystallografiske planenes orientering og innbyrdes avstand, som igjen er gitt av materialets symmetri og kjemiske sammensetning. Braggs lov er gitt ved

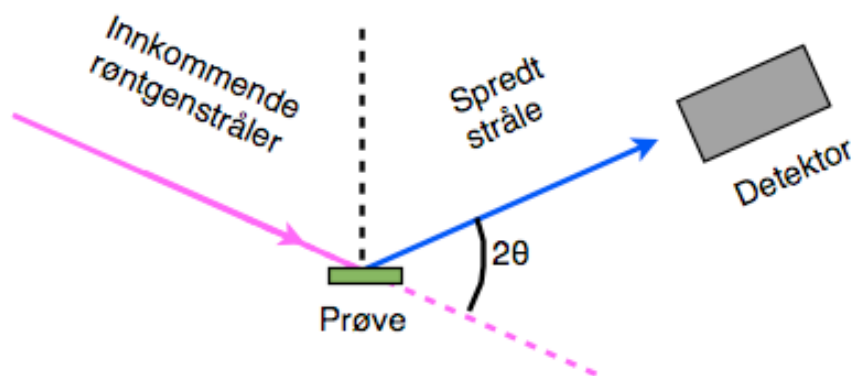
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.1)$$

hvor n er et heltall, λ er bølglengden og θ er utgående vinkel. d angir avstanden mellom planene og er gitt ut i fra enhetscelleparameterne og planenes orientering gitt ved Miller-indeksene hkl .



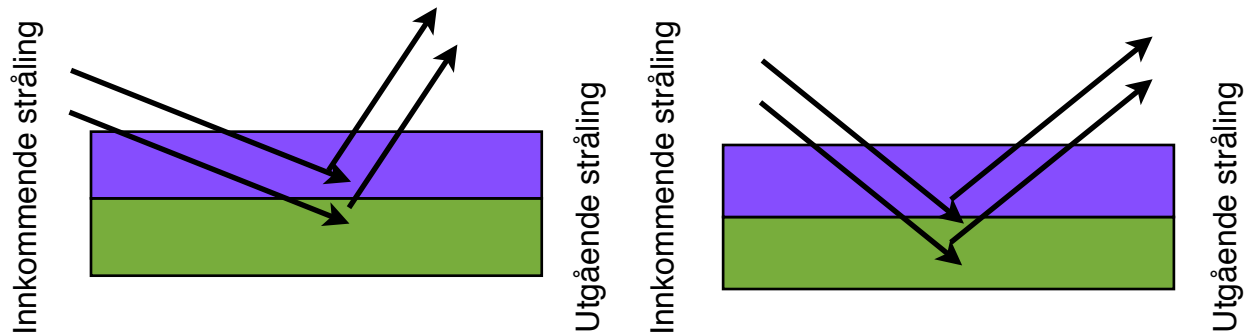
Figur 2.2.2: Figuren viser diffraksjonsgeometrien som oppstår når røntgenstråling vekselvirker med elektronene i atomene i fast stoff med langtrekkende krystallografisk orden[12]

I dette arbeidet har røntgendiffraksjon med to forskjellige geometrier blitt benyttet. Konvensjonell røntgendiffraksjon har blitt utført med *Bragg-Brentano*-geometri. Denne geometrien er den vanligste for røntgendiffraksjonsundersøkelser av polykrystatlinske prøver, og er vist skjematisk i figur 2.2.2. I dette oppsettet beveges strålekilden og detektoren i en sirkelbue med konstant avstand til prøven. Vinkelen mellom strålingskilden, prøven og detektoren holdes konstant i dette oppsettet. Prøven roteres rundt sin egen akse, som er vist som stiplet linje i figuren. En konsekvens av denne geometrien er at signalene kun kommer fra krystallografiske plan som er orientert parallellt med prøveplanet. For pulvere vil dette omgås ved at partiklene i pulveret vil være tilfeldig orientert, men for tynne filmer vil kun signalet fra krystallittene med orientering parallellt med filmoverflaten detekteres. Dette kan derimot gi informasjon om eventuell preferert vekst av krystallitter i filmen.



Figur 2.2.2: Skjematisk skisse av XRD med Bragg-Brentano-geometri[12].

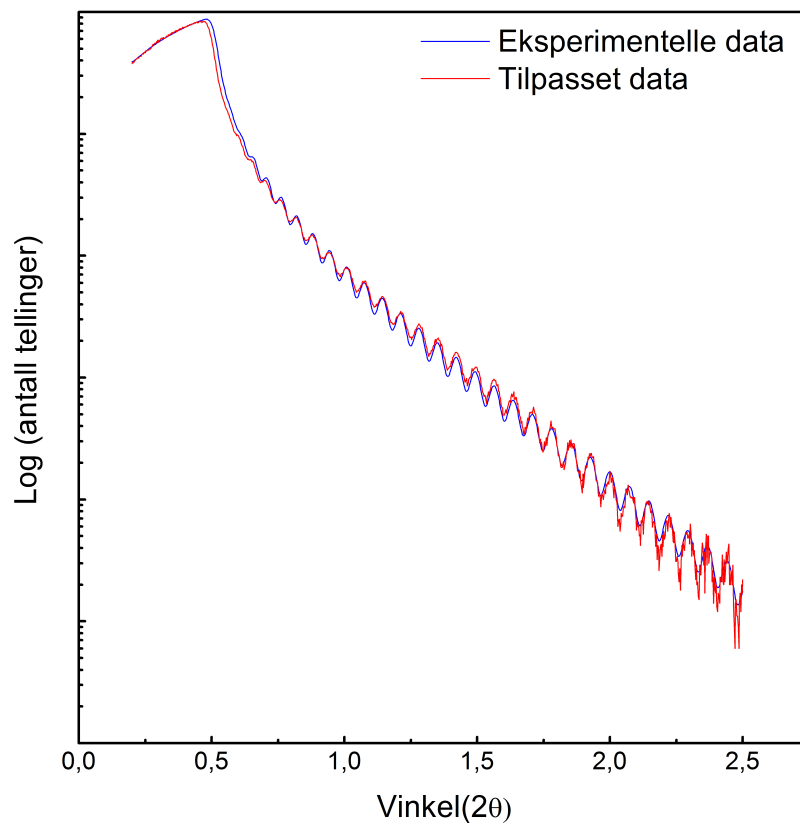
Den andre geometrien, og den som har blitt benyttet mest i dette arbeidet er *Grazing incidence*-geometrien. Med *grazing incidence*-geometrien har den innkommende strålen svært lav vinkel, men er ellers basert på de samme prinsippene som konvensjonell XRD med Bragg-Brenato-geometri. Denne geometrien benyttes ofte til karakterisering av overflater og tynne filmer, da den lave vinklen til den innkommende strålen bidrar til at veilengden gjennom filmen er større, og dermed oppnås bedre datakvalitet fordi signalene kommer fra et større prøvolum, dette er vist skjematisk i figur 2.2.3.



Figur 2.2.3. Prinsippskisse av innkommende og utgående røntgenstråling for GIXRD (t.v.) og XRD med Bragg-Brenato-geometri(t.h.).

2.3.Røntgenreflektometri - XRR

Røntgenreflektometri, på engelsk *X-Ray Reflectometry (XRR)* er en metode som kan benyttes til å bestemme filmeners tykkelse, tetthet, og gjennomsnittlig overflateruhet. Her bestråles materialet ved en innfallsvinkel som er høyere enn den kritiske vinkelen for totalrefleksjon. Strålingen trenger da inn i materialet, og blir reflektert ved overgangen mellom materialer med forskjellige tetthet og brytningsindeks. De reflekterte strålene vil interferere og et diffraktogram med oscillerende kurve oppstår. Kurvens periode vil angi lagets tykkelse, mens den kritiske vinkelen for totalrefleksjon vil angi tetthet. Ruheten bestemmes av oscillasjonenes amplitude. figur 2.2.4. Et eksempel på eksperimentell og simulert kurve fra XRR-måling av 118 nm tykk Al-P-O-tynnfilm er vist i figur 2.2.4.

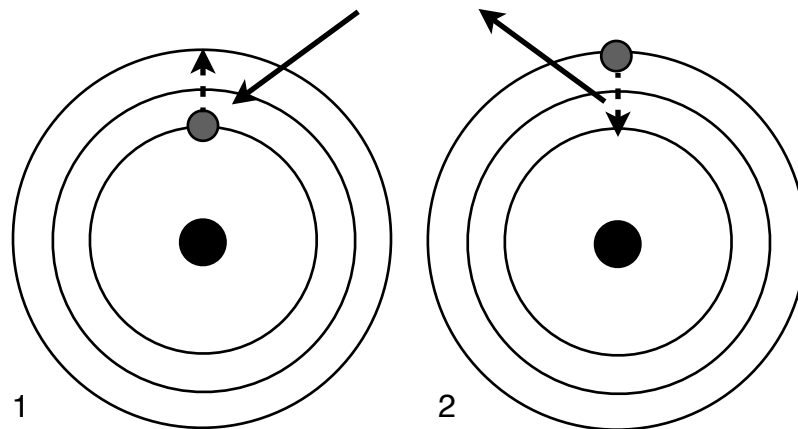


Figur 2.2.4: Eksperimentell og simulert kurve fra XRR-måling av 118 nm tykk Al-P-O-tynnfilm. Simuleringen ble utført med programmet GenX 2.0.0.[11]

2.4. Røntgen flouressens-spektroskopi - XRF

I røntgenflouressens-spektroskopi, engelsk *X-Ray Fluorescence (XRF)*, benyttes den karakteristiske røntgenstrålingen som emitteres fra eksiterte atomer til å bestemme mengden, eller mengdefordelingen av grunnstoffer i en prøve. Når høyenergetiske fotoner, fra for eksempel røntgen- eller gammastråling, treffer atomer eksiteres elektroner til høyereliggende orbitaler. Når disse relakserer sendes det ut fotoner med bølglengde som tilsvarer energien mellom elektrontilstandene, dette er vist skjematisk i figur 2.2.5.

De tillatte energinivåene er karakteristiske for et hvert grunnstoff, og ut i fra signalstyrken ved de forskjellige bølglengdene kan mengden av stoff beregnes. Metoden krever kalibrering, og i dette tilfellet gjøres det ved å analysere kjente standardprøver.

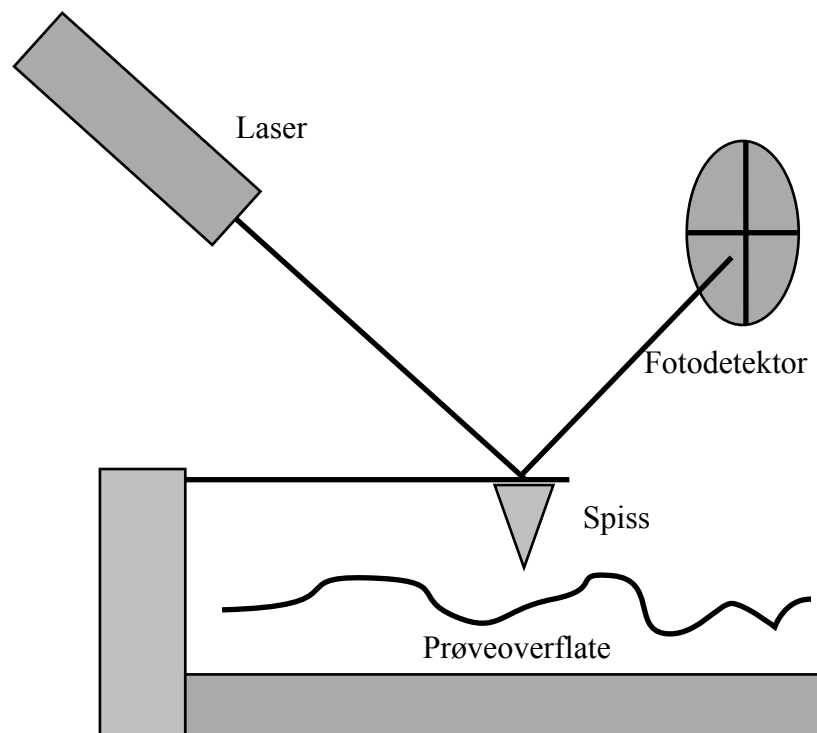


Figur 2.2.5: Skjematisk illustrasjon av eksitering og relaksering av elektroner i atomer ved vekselvirkning med innkommende stråling. Steg 1: Innkommende stråling eksiterer et elektron til en høyereliggende energitilstand. Steg 2: Elektroner faller ned til det lavereliggende energinivået og gir fra seg energi tilsvarende differansen mellom de to energinivåene i form av utgående stråling.

2.5. Atomkraftmikroskopi - AFM

Atomkraftmikroskopi, på engelsk; *Atomic Force Microscopy (AFM)*, er en metode som benyttes til å undersøke en overflates topologi, magnetiske og elektriske egenskaper[13]. Metoden er svært følsom og kan måle overflatetopologi ned til noen brøkdels nanometer.

En probe i form av en skarp spiss montert på en bjelke sveipes i linjer over prøvens overflate ved hjelp av piezoelektriske aktuatorer. For å danne et bilde av overflaten måles kreftene mellom tuppen og overflaten, dette gjøres ved å måle avbøyningene i bjelken. Avbøyningene i bjelken måles via laserlys som fokuseres på et speil på enden av bjelken. Laserlyset reflekteres opp til en posisjonssensitiv fotodetektor som bruker laserlysets avvik fra et middelpunkt til å måle avbøyningen i bjelken. Oppsettet er vist skjematisk i figur 2.3.1.



Figur 2.3.1: Skjematisk fremstilling av et AFM-oppsett.

Det er essensielt tre forskjellige måter å hente inn data med atomkraftmikroskopi. Kontaktløs, kontakmodus, og halvkontakt, eller prikkemodus.

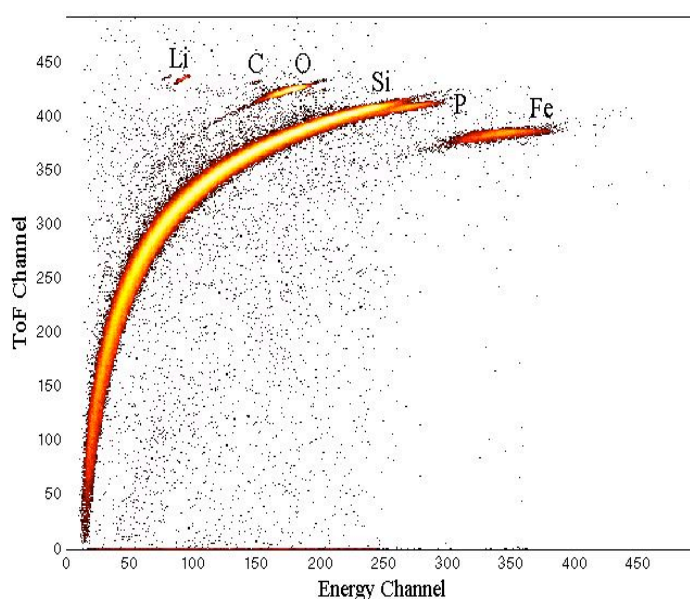
I kontaktløs modus vibrerer tuppen i høyderetningen over prøven. Avvik i vibrasjonsmønsteret som følge av krefter mellom tuppen og overflaten registreres og gir informasjon om overflatens topologi.

I kontaktmodus er tuppen i kontakt med prøven. Prøvens topologi leses i dette tilfellet direkte ut i fra bjelkens avbøyning. Denne modusen gir store slitasjer på tuppen hvilket over tid reduserer nøyaktigheten. Det vil heller ikke være mulig å undersøke variasjoner i overflaten som er mindre enn tuppens diameter. Kontaktmodus kan dessuten føre til skader på prøven.

Halvkontakt er en blanding av kontakt og kontaktløs modus. Spissen vibrerer her på samme måte som for kontaktløs modus, men i en slik høyde at spissen så vidt treffer prøven. På denne måten reduseres slitasjen på tuppen og prøven.

2.6. Elastisk tilbakeslagsdeteksjonsanalyse med flyvetidsdetektor - TOF-ERDA

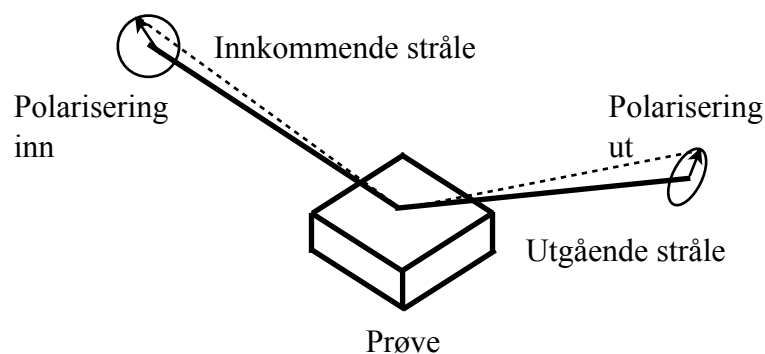
Time of flight elastic recoil detection analysis (TOF-ERDA) er et spesialtilfelle av elastisk tilbakeslagsdeteksjonsanalyse hvor det benyttes en flyvetidsdetektor. TOF-ERDA benyttes til å bestemme grunnstoffskonsentrasjoner og dybdeprofiler i tynne filmer. Analyser utføres ved å bestråle prøven med relativt tunge ioner som for eksempel Cu, Au, Cl eller Br. De innkommende ionene river løs atomer i prøven og sender dem mot en detektor som registrerer atomenenes energi og flyvetid. Dette gir opphav til et dataplott som kan sees i figur 2.4.1. En fordel med denne metoden er at den kan brukes til å detektere alle typer grunnstoff, selv litium og hydrogen. I forbindelse med arbeidet i denne oppgaven er metodens evne til å bestemme litiuminnhold svært interessant.



Figur 2.4.1: Eksempel på rådata fra TOF-ERDA-undersøkelse av Li_xFePO_4 -tynnfilm på Si-substrat.

2.7. Spektroskopisk ellipsometri

Ellipsometri er en kontaktløs, ikke-destruktiv metode som benyttes til å måle tykkelse og optiske egenskaper til tynne lag av materialer. Metoden er best egnet til undersøkelser av dieletriske materialer, men kan også benyttes for undersøkelse av halvledere hvis materialets båndgap ligger utenfor måleområdet. Metoden baseres på at prøven belyses med planpolarisert lys. Lyset vekselvirker med prøven og blir relfektet. Etter vekselvirkningen med prøven vil det forekomme endringer i lysets polarisering, og det er disse endringene som benyttes til å bestemme prøvens tykkelse og optiske egenskaper. Det reflekterte lyset er typisk elliptisk polarisert, og det er dette som gir opphav til metodens navn. En skjematisk skisse av dette er vist i figur 2.7.1.



Figur 2.7.1: Skjematisk fremstilling av lysets endring i polarisering etter vekselvirkning med prøven

Prøvens egenskaper kan ikke bestemmes direkte ut i fra målingene, men tilnærmes ved å tilpasse en matematisk funksjon til dataene. Tilpassningen skjer ved en iterativ prosess som repeteres til verdien av en feilfunksjon minimeres. Det finnes en rekke funksjoner som kan benyttes til datatilpassningene, men disse vil ikke diskuteres her.

2.8. Kvartskrystallmikrovekt - QCM

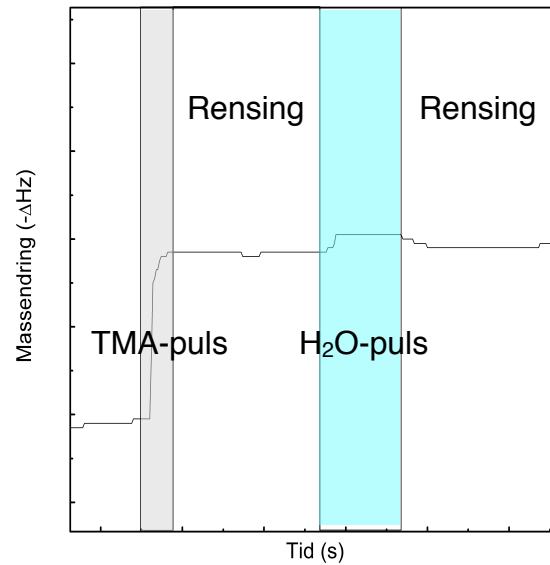
Kvartskrystallmikrovekt, på engelsk; *Quartz Crystal Microbalance* (QCM), er en metode for kartlegging av vekst av tynne filmer på piezoelektriske kvartkrystaller. Metoden ble presentert av G. Sauerbrey i 1959 [14, 15]. Metodens styrke er den ekstreme følsomheten ovenfor masseendringer og kan detektere endringer som tilsvarer mindre enn ett monolag deponert film. Dette gjør metoden svært godt egnet til å undersøke deponeringsvilkår for en ALD-prosess, slik som pulse- og renseparametere.

Metoden baseres på endringen i egenfrekvensen, f_0 , til en oscillerende kvartskrystall når massen til systemet endres. Endringen i frekvens registreres som funksjon av tid, og den masseavhengige responsen til systemet er gitt i likning 2.2

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2 \Delta m}{A\sqrt{\mu\rho}} = -C\Delta m \quad (2.2)$$

hvor Δm er endringen i masse, A er det piezoelektrisk aktive overflatearealet til krystallen, μ er skjærmodulusen til kvartskrystallen, ρ er tettheten til kvarts.

Under QCM-analysene antas det at øvrige parametere er konstante, slik at frekvensendringen er gitt som masseendringen multiplisert med konstanten C som oppsummerer de øvrige krystallavhengige verdiene. Et utdrag fra en QCM-analyse fra vekst av Al_2O_3 med trimetylaluminium, TMA, og vann er vist som eksempel i figur 2.8.1.



Figur 2.8.1: Eksempel på QCM-analyse viser vekst av Al_2O_3 fra trimetylaluminium og vann gitt som massendring som funksjon av tid.

Det er allikevel en rekke andre faktorer som spiller inn på endringene i frekvensen, men i tilfellet med ALD er temperaturen mest vesentlig. En negativ endring i temperatur fører til en negativ endring i systemets egenfrekvens. Dette fører til at det er problematisk å benytte QCM til undersøkelser av reaksjoner som krever store mengder gass. Dette fordi systemet kan føres ut av termisk likevekt under store eksponeringer med avkjølede gasser. Dette er spesielt problematisk for ozon-baserte prosesser da ozoneksponeringene er relativt store og fordi ozon dissosierer endotermt til oksygen.

2.9. Tidligere arbeider

Den mest studerte prosessen innefor ALD er deponering av aluminium fra trimetylaluminium, TMA, og H₂O[9]. Av andre relevante prosesser for denne oppgaven finnes det også en rekke rapporterte deponeringer av jernholdige materialer fra jern(III) tris-2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptandionat, Fe(thd)₃ og O₃[16-18]. Derimot finnes det svært få rapporterte deponeringer av litium- eller fosforholdige materialer. For å gi en oversikt over utgangspunktet for denne oppgaven vil tidligere litteratur for relevante prosesser bli oppsummert.

Frem til nyere tid har det ikke vært rapportert deponeringer av litiumholdige tynne filmer med ALD-metoden. Den første rapporten om deponering av litiumholdige filmer i litteraturen ble publisert i 2009[19]. Etter dette har antallet rapporterte deponeringer vært sterkt økende. Her oppsummeres kort hvilke litiumholdige materialer som har blitt deponert med ALD-metoden og hvilke forløpere som har blitt benyttet.

Filmer av litiumholdige materialer har tidligere blitt deponert med litium-2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptandionat, Li(thd) og tertbutyloksidlitium, Li(^tOBu) som litiumforløpere. I senere tid har også litiumheksametyldisilazide, Li(N(SiMe₃)₂), blitt benyttet.

Li(thd) har tidligere blitt benyttet til deponering av Li₂CO₃ ved å reagere Li(thd) med ozon[19]. I det rapporterte arbeidet ble det vist at Li(thd) reagerer med O₃ for å danne Li₂O. Videre dannes Li₂CO₃ ved reaksjoner med CO₂ som dannes ved forbrenning av thd-liganden. Ekstra CO₂ ble derfor benyttet for å oppnå jevnere og mer krystallinsk vekst av Li₂CO₃. Prosessens temperaturvindu ble funnet til å ligge mellom 185 og 225 °C hvor veksten er omlag 30 pm/syklus.

Li(^tOBu) har blitt benyttet til deponering av litiumholdige filmer ved reaksjon med vann[19, 20]. Dette gir filmer som reagerer med luft. Dette tyder på at deponeringsproduktet er Li₂O og LiOH, med svært lite karbonatforurensninger. Fraværet av karbonatdannelse under deponeringen gjør forløperen mer attraktiv enn Li(thd) til deponering av litiumholdige materialer.

Litiumlantantitanat, (Li,La)TiO₃ har blitt deponert ved å kombinere Li(^tOBu) + H₂O-prosessen for litium med deponering av lantantitanat fra La(thd)₃ + O₃ og TiCl₄ + H₂O[21]. Det har også blitt undersøkt deponeringer med Li(thd)₃ + O₃. Ved bruk av Li(thd)₃ som litiumforløper ble det vist at filmenes litiuminnhold nærmest er lineært økende med andel Li(thd)₃ + O₃-subsykler. Ved bruk av Li(^tOBu) derimot ble det vist at litiuminnholdet er tilnærmet konstant når antallet påfølgende

$\text{Li}(\text{tOBu}) + \text{H}_2\text{O}$ -sykler ble økt. Det vil derimot være mulig å øke litiuminnholdet ved å legge inn pulsing av $\text{Li}(\text{tOBu}) + \text{H}_2\text{O}$ etter syklene for de andre metallene. Dette tyder på at $\text{Li}(\text{tOBu})$ gror dårlig på $\text{LiOH}/\text{Li}_2\text{O}$ -overflaten som dannes i dette systemet. Som forventet var også karboninnholdet i filmene mye lavere når $\text{Li}(\text{tOBu})$ ble brukt i stedet for $\text{Li}(\text{thd})$.

Filmer i Li-Al-O -systemet har blitt deponert ved å kombinere prosessen for deponering av aluminiumoksid fra $\text{TMA} + \text{O}_3$ med $\text{Li}(\text{tOBu}) + \text{H}_2\text{O}$ -prosessen for litium[22]. Det ble vist at det kan oppnås selvhemmende ALD-vekst med disse forløperene. Vekstraten for systemet er derimot svært høy, 280 pm/syklus! Den høye veksten skyldes sannsynligvis absorbert vann i filmen som reagerer med TMA når det adsorberes på overflaten. På denne måten forekommer det ekstra vekst under TMA-pulsingen. At filmene absorberer vann er ikke uventet da Li_2O er svært hygroskopisk og danner LiOH ved reaksjon med vann.

Li_3PO_4 har blitt deponert via reaksjon mellom trimetylfosfat, TMP, og henholdsvis $\text{Li}(\text{tOBu})$ og $\text{Li}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ uten ekstra oksygenkilder[23]. Det ble vist at begge prosessene gav krystallinske filmer. Vekstraten ved bruk av $\text{Li}(\text{tOBu})$ som litium forløper som funksjon av temperatur ble vist å være økende fra omlag 70 pm/syklus mellom 225 og 275 °C før den øker til omlag 100 pm/syklus ved 300 °C. Vekst av filmer ved 200 og 350 °C ble også forsøkt, men ved 200 °C ble det observert inhomogen vekst. Ved 350 °C ble det vist at veksten var ukontrollert som følge av at $\text{Li}(\text{tOBu})$ dekomponerer. Det ble også vist at vekstraten er avhengig av pulsetiden for forløperene, og at det ikke ser ut til å nås noen øvre grense for vekstraten som funksjon av pulsetid med pulsetider mellom 1 og 6 s. En tilnærmet konstant brytningsindeks som funksjone av temperatur tyder derimot på at filmenes sammensetning og tetthet er lite avhengig av pulselengdene til tross for de forskjellige vekstratene. Ved bruk av $\text{Li}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ ble det vist at vekst ikke forekommer før ved 275 °C, og at vekstraten er sterkt økende fra 40 pm/syklus ved 275 °C til 130 pm/syklus ved 350 °C. Støkiometrien i filmene ble kartlagt med TOF-ERDA, og det ble vist at bruk av $\text{Li}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ gir mer støkiometriske filmer med tanke på Li_3PO_4 . Det ble også observert forskjellig preferert vekst av krystallittene med de to prosessene.

Tidligere arbeider med fosforholdige filmer har frem til 2009 i all hovedsak dreid seg om fosfider som AlP , GaP og InP [8, 9]. Dette med unntak av én rapport om deponering av fosfordopet Al_2O_3 -tynnfiler fra AlCl_3 som aluminiumskilde, og P_2O_5 og TMP, som fosforkilder ved 500 °C. Vann ble

benyttet som oksygenkilde[24]. Det ble vist at forholdet mellom fosfor og aluminium gitt ved vektprosent kunne varieres fra 0,06 til 1,28 ved å øke andelen sykler med fosforforløper.

I nyere tid har det blitt foretatt deponeringer av flere fosfatholdige materialer med TMP som fosforforløper.

Filmer i Ca-P-O-systemet har blitt deponert ved å kombinere $\text{Ca}(\text{thd})_2 + \text{O}_3$ -prosessen for CaCO_3 og $\text{TMP} + \text{H}_2\text{O}$ prosessen for fosfor[25]. Filmenes vekst ble undersøkt mellom 250 og 400 °C. Vekst med $\text{TMP} + \text{H}_2\text{O}$ på egenhånd ble også forsøkt, men dette resulterte ikke i film. En mulig forklaring på dette at produktet som dannes er lettfordampelig P_2O_5 . For vekst av Ca-P-O-filmer ble det funnet et temperaturvindu mellom 250 og 350 °C hvor filmenes vekstrate var 41 pm/syklus. Det ble vist at fosforinnholdet i filmene øker med temperatur. Det interessante er derimot at filmenes vekstrate ikke endret seg med fosforinnholdet. Undersøkelser av sammensetning med XRF viser at karboninnholdet i filmene avtar når fosforinnholdet øker. FTIR-undersøkelser viste en tilsvarende trend. Topper i FTIR-spekteret som assosieres med karbonatgrupper ble mindre fremtredende etterhvert som tilsvarende topper for fosfat ble mer fremtredende. Dette ble tolket som at det foregår en substitusjon av karbonatgruppene med fosfatgrupper under deponeringen. De deponerte filmene var amorfe i hele temperaturområdet som ble undersøkt.

I La-P-O-systemet har deponering av filmer blitt utført ved forskjellige kombinasjoner $\text{La}(\text{thd})_3$, TMP , H_2O og O_3 [26, 27]. Av kombinasjonene som ble forsøkt ble det registrert vekst for kombinasjonene $\text{La}(\text{thd})_3 + \text{O}_3 + \text{TMP} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_3$, $\text{La}(\text{thd})_3 + \text{O}_3 + \text{TMP} + \text{H}_2\text{O}$ og $\text{La}(\text{thd})_3 + \text{TMP} + \text{H}_2\text{O}$. Vekstratene for de nevnte kombinasjonene var henholdsvis 80, 9 og 5 pm/syklus. $\text{La}(\text{thd})_3 + \text{O}_3 + \text{TMP} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_3$ -prosessen viste best egenskaper i forhold til ALD-vekst og ble undersøkt mer i detalj. Det ble vist at prosessens temperaturvindu ligger mellom 250 og 300 °C. Filmenes sammensetning ble også kartlagt, og det ble vist at det maksimalt kunne oppnås et forhold mellom fosfor og lantan på 1,2 med deponeringsvilkårene som ble undersøkt. De deponerte filmene var amorfe.

Tynne filmer i Al-P-O-systemet og Ti-P-O-systemet har blitt deponert med TMP som fosfatforløper og henholdsvis AlCl_3 og TiCl_4 som aluminium- og titanforløpere [28]. Deponeringene ble utført uten ytterligere oksygenkilder. Vekst av Al-P-O-filmer ble undersøkt mellom 150 og 400 °C, og det ble vist at vekstraten øker jevnt fra 140 til 240 pm/syklus. For Ti-P-O ble det påvist deponering av

jevne filmer mellom 275 og 400 °C. Det ble også deponert film ved 450 og 500 °C, men disse viste tegn til ukontrollert vekst på grunn av delvis dekomponering av TMP. Vekstraten til prosessen øker jevnt fra 40 pm/syklus 275 til 350 °C hvor det nås et platå med konstant vekstrate på 140 pm/syklus frem til 400 °C. Filmenes sammensetning ble undersøkt med TOF-ERDA, og det ble vist at fosforinnholdet i filmene øker med stigende temperatur. Det ble også vist at Ti-P-O-filmene inneholder en høyere andel fosfor enn Al-P-O-filmene. Filmene inneholder også en god del klor, men klorinnholdet avtar med økende temperatur. Det ble også påvist større mengder klor i Al-P-O-filmene, enn i Ti-P-O-filmene.

Med utgangspunkt i dette er det klart at det kan deponeres filmer som inneholder både litium og fosfor og det er svært interessant å undersøke nye tilskudd til et stadig voksende utvalg av litium- og fosforholdige materialer.

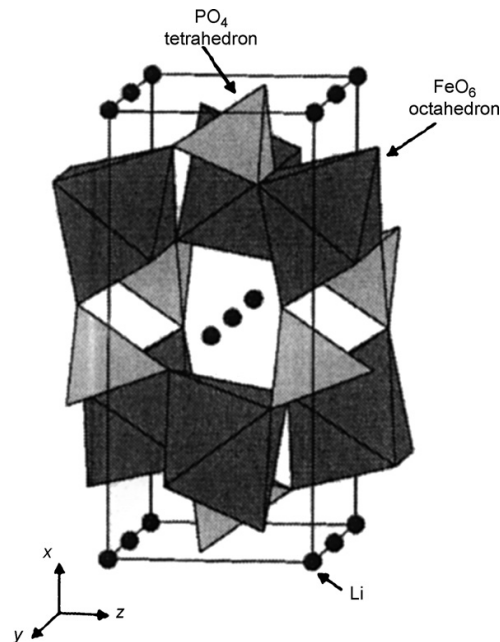
2.10. Fosfater i batterier

I dette arbeidet har hovedfokuset vært på fremstilling av materialer til bruk i batterier med ALD-metoden. Det gis her en kort innføring i tidligere arbeider og bruksområder innen batteriteknologien for materialene som har blitt fremstilt i dette arbeidet.

Olivin-baserte strukturer som for eksempel LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiMnPO_4 , LiNiPO_4 representerer en nyere utvikling innenfor katodematerialer[29]. I stedet for en lagdelt "todimensjonal" struktur har disse materialene en tredimensjonal struktur bestående av side- og kantdelende MO_6 -oktahedre og PO_4 -tetrahedre. Strukturen gir éndimensjonale kanaler parallellt med enhetscellens b-akse hvor litium kan diffundere[30], se figur 2.10.1. Ved inseting og ekstrahering av litium fra materialet sameksisterer LiFePO_4 og FePO_4 -fasene. Fasene har samme symmetri, og dermed bevares materialets struktur. Dette gir god reversibilitet og et flatt utladningspotensial ved 3,4 V, noe som er svært gunstig. Dette er i kontrast til spinellene og de lagdelte strukturene hvor små endringer i oksyngitteret under utladning fører til et ikke-flatt utladningspotensial.[3]

Foruten om det høye, flate utladningspotensialet har material-gruppen flere fordeler som god teoretisk kapasitet på omlag 150 mAh/g og lett tilgjengelige, miljøvennlige bestanddeler. Ulempene med materialet er den anisotrope litiumdiffusjonen langs b-aksen som gjør krystallittenes orientering i forhold til elektrolytten svært viktig. Materialet er også en relativt dårlig elektrisk leder, noe som anses for å være en av de større hindringene i forhold til å få benyttet den teoretiske

maksimalkapasiteten til materialene. Til tross for dette anses materialet som et lovende katodemateriale på grunn av miljøaspektene. Det har derfor blitt gjort mye arbeid for å omgå, eller øke den dårlige elektriske ledningsevnen.[3]



Figur 2.10.1: Skjematisk fremstilling av strukturen til LiFePO_4 som viser Li-diffusjonskanaler parallellt med strukturens b -akse, i figuren er dette vist som y -aksen[30].

Den vanligste tilnærmingen til problemet med den dårlige elektriske ledningsevnen er å benytte mindre partikler som er belagt med karbon. Flere av allotropene til karbon er ledere av både litium og elektroner og dermed godt egnet til å forsterke materialets ledningsevne[29, 31]. Problemet med den dårlige ledningsevnen kan også omgås ved å korte ned veilengden ved å benytte mindre partikler eller tynne filmer.

Selv om den tidligere nevnte to-faseoppførselen er gunstig med tanke på at den gir et flatt uladningspotensiale bidrar dette også til å redusere kapasiteten på grunn av treg litiumdiffusjon over fasegrensene. Det har senere blitt oppdaget av høyere temperaturer gir høyere blandbarhet av de to fasene, og at de ved omlag $450\text{ }^\circ\text{C}$ opptrer som én fase faststoff-oppløsning for $0 \leq x \leq 1$ i Li_xFePO_4 . Denne oppførselen har også blitt oppdaget ved romtemperatur i nanopartikler på 40 nm [29], noe som gjør det ennå mer gunstig å nanostrukturere materialene, for eksempel via tynne filmer.

Som nevnt innledningsvis har det ikke blitt rapportert deponering av LiFePO_4 med ALD-metoden. Det har derimot vært ganske omfattende arbeid med andre tynnfilmemetoder. De fleste av disse har

vært former for fysisk deponering, som for eksempel *pulsed laser deposition*, PLD[32], eller *radio frequency magnetron sputtering*, RFMS [33].

Filmer har blitt deponert på forskjellige substrat med større eller mindre hell. Eksempler er rustfritt stål, silisium, glass og aluminium. Sistnevnte har vist seg å gi LiAlO_2 -urenheter.[32] Kjemisk deponering av LiFePO_4 -filmer har blitt utført med *electrostatic spray deposition*, ESD[34].

Det har blitt vist at filmene i all hovedsak har vært amorfe hvis deponert ved temperaturer under $400\text{ }^\circ\text{C}$ [32-35], og at oppvarming til $600\text{ }^\circ\text{C}$ og høyere er nødvendig seg for å gi krystallinske filmer. Ved $700\text{ }^\circ\text{C}$ har undersøkelser vist at filmene begynner å dekomponere.[35]

Foruten de elektroaktive materialene har også andre fosfater som FePO_4 , AlPO_4 , TiPO_4 , Li_3PO_4 og litiumfosforoksonitrid, *LIPON*, bruksområder innen batteriteknologien. Li_3PO_4 og *LIPON* er faststoff-litiumelektrolytter og beyttes i de aller fleste kommersielle litium-iontynnfilm batterier[5]. Belegging av partikler av katodematerialer med noen få nanometer tynne filmer av FePO_4 , AlPO_4 og TiPO_4 hog, men også Al_2O_3 har vist seg å gi økt stabilitet for katodematerialer over flere lade- og utladningssyklus[36-40].

Mekanismene bak dette fenomenet kan tilskrives flere faktorer. I grenseflaten mellom elektrodene og elektrolytten foregår det reaksjoner som danner såkalte *solid electrolyte interface-layers*, eller SEI[29] når batteriet brukes. Dannelsen av disse lagene forbruker litium og gjør at kapasiteten til reduseres over tid. Beleggene gjør at SEI-dannelsen foregår i mindre grad og dermed forbrukes det mindre litium. Det har blitt vist at beleggene hindrer at metallionene fra katodematerialen, for eksempel Co^{3+} fra LiCoO_2 løses i elektrolytten. Det har også blitt vist at belegget stabiliserer oksyngitteret i katodematerialet. Nok en gang kan LiCoO_2 brukes som eksempel. Hvis over halvparten av litiumionene ekstraheres begynner dette materialet å gi fra seg oksyngass under oppladning. Sammen med en elektrolytt bestående av et organisk løsemiddel utgjør dette en betydelig eksplosjonsfare Hvis oksyngitteret kan stabiliseres kan det ekstraheres mer litium, og kapasiteten vil øke[3].

3. Eksperimentelt

I dette kapittelet vil utstyret og kjemikaliene, samt håndtering og bruk av disse bli presentert

3.1. Kjemikalier

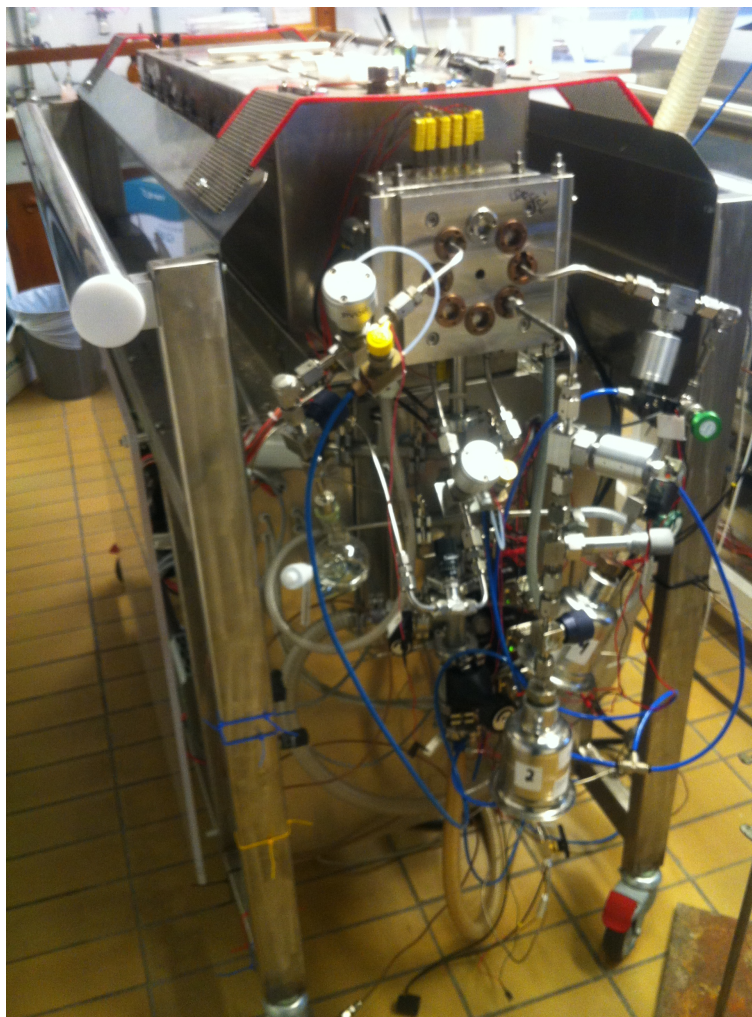
En liste over kjemikalier som har blitt benyttet i dette arbeidet er gitt i tabell 3.1.1, sammen med opphav, renhet, kjemisk formel og eventuell forkortelse.

Tabell 3.1.1: Navn, strukturformel, forkortelse, opphav og renhet for kjemikalier som har blitt benyttet i dette arbeidet.

Navn	Strukturformel	Forkortelse	Opphav	Renhet
Jern(III)tris(2,2,6,6-tetrametyl -3,5-heptandionat)	$[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2)]_3\text{Fe}$	Fe(thd) ₃	Fremstilt ved Kjemisk Insitutt, UiO.	Sublimert
Litium(2,2,6,6-tetrametyl -3,5-heptandionat)	$[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2)]\text{Li}$	Li(thd)	Fremstilt ved Kjemisk Insitutt, UiO.	Sublimert
Trimetylfosfat	$(\text{OCH}_3)_3\text{PO}$	TMP	Fluka	97 %
Tert-butyloksidlitium	$(\text{CH}_3)_3\text{COLi}$	Li(^t OBu)	Sigma-Aldrich	97 %
Trimetylaluminium	$(\text{CH}_3)_3\text{Al}$	TMA	Witco GmbH	98 %
Fosforoksklorid	POCl_3		Sigma-Aldrich	99 %
Ionebyttet vann	H_2O		Fremstilt ved Kjemisk Insitutt, UiO.	-
Oksygen	O_2		AGA	99,999 %
Ozon	O_3		OT-020 ozongenrator fra Ozone Technology O2	10-15 % i oksygen
Nitrogen	N_2		Schmidllin UHPN3001 Nitrogen-generator	99,9995 %
Hydrogen	H_2		AGA	10% og 5% i Ar

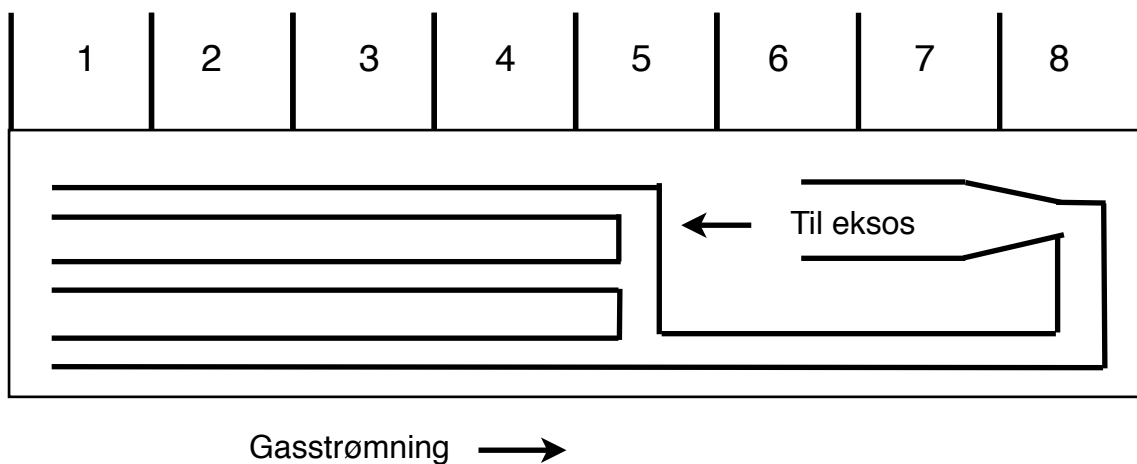
3.2. ALD-deponeringer

Deponeringene ble utført med ALD-reaktoren ALE#4. Et bilde av reaktoren er vist i figur 3.1.1. Reaktoren er basert på en F120 Satellite ALD-reaktor fra ASM Microchemistry. Enheten ble bygget ved instrumentverkstedet ved kjemisk institutt, Universitetet i Oslo. Reaktoren er av typen varm vegg med laminær gassflyt og inert gass-pulsing. N_2 benyttes som både rense- og bæregass.



Figur 3.2.1: Dette bildet av ALE#4 viser bakenden av reaktoren som konfigurert for deponering av Al-P-O-filmer fra eksterne forløperbeholdere.

Reaktoren består av et stort glassrør med varmeelementer rundt. Reaktoren er delt opp i åtte soner hvor temperaturen kan stilles inn etter behov. Sone 1-6 er for forløpere, mens 7-8 er for reaksjonskammeret og temperaturen i disse vil være den samme under deponeringen. Inne i røret er det syv mindre rør, hvorav seks av rørene brukes til oppbevaring og tilførsel av forløpere, mens det syvende brukes som eksosrør hvor rester av forløpere og biprodukter fra overflate reaksjonene føres ut av reaktoren. Oppsettet er vist skjematisk i figur 3.2.2. Under deponeringen holdes reaktoren ved et trykk på omlag 3 mbar ved hjelp av en pumpe.

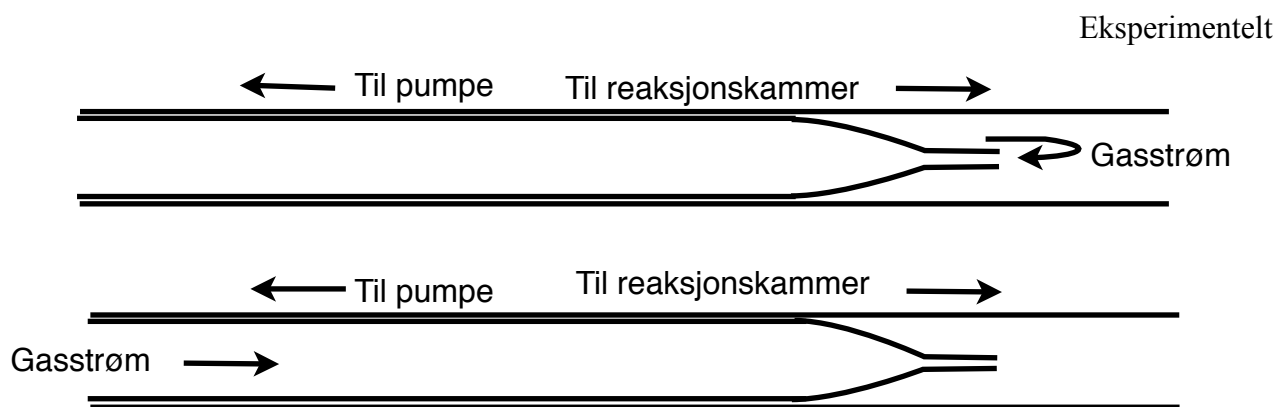


Figur 3.2.2. Skjematisk skisse av oppsettet til ALD-reaktoren.

Tre og tre av forløperørene er sveiset sammen i enheter som kalles tripletter. Triplettene er koblet til på hver sin side av reaksjonskammeret. Forløperene oppbevares i små beholdere, heretter omtalt som forløperbåter, som igjen er plassert i mindre rør inne i triplettene.

Tilførslen av forløpere til reaksjonskammeret styres ved å bytte fra tilbakesug til bæregass.

Tilbakesuget fungerer ved at en strøm av nitrogen på $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ i retning mot pumpa hindrer forløperen å diffundere inn i reaksjonskammeret når den ikke pulser. Pulsingen foregår ved at det byttes retning på gassflyten slik at forløperen føres mot reaksjonskammeret. Dette er vist skjematisk i figur 3.2.3.



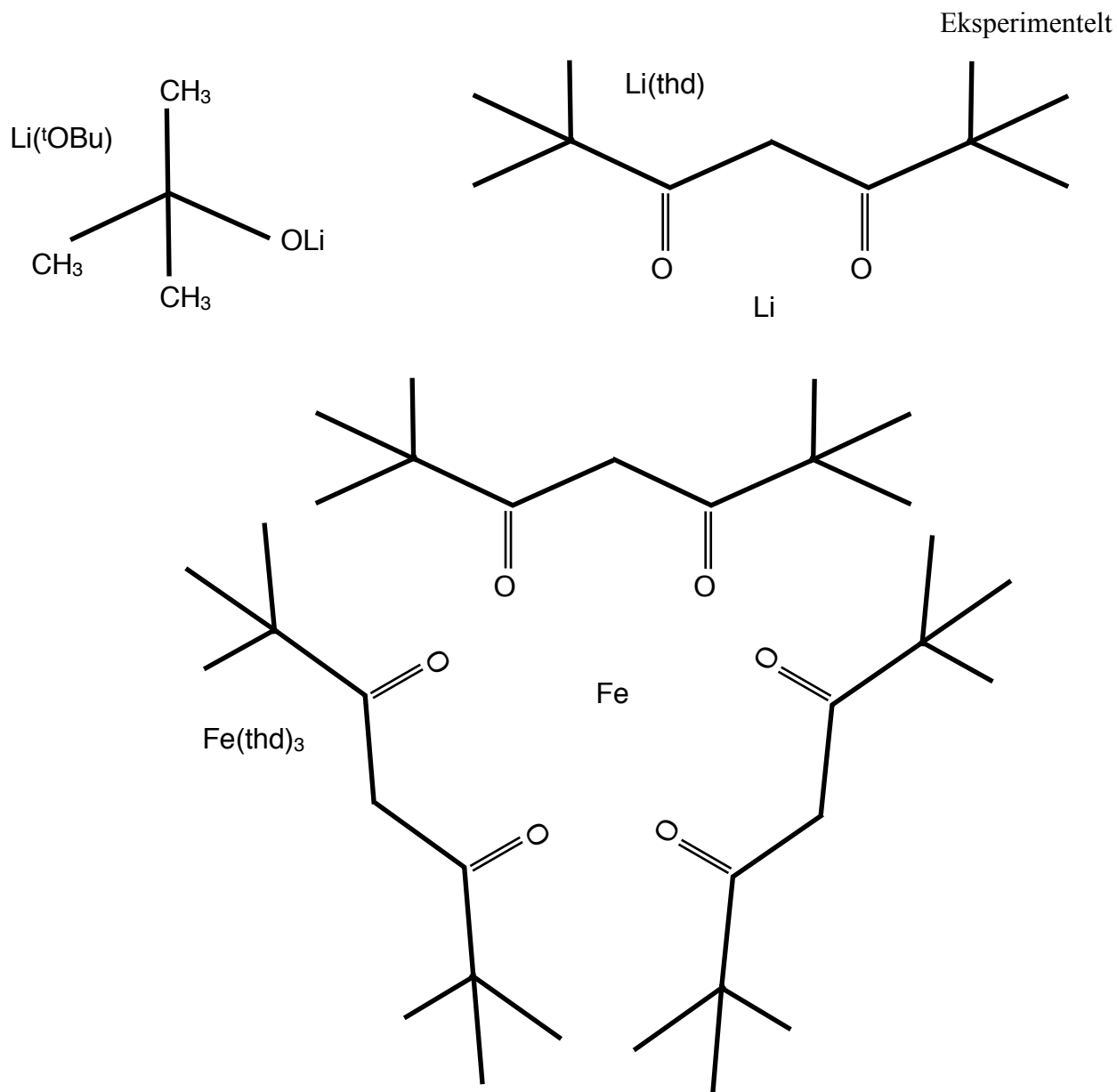
Figur 3.2.3: Skjematisk skisse av pulsesystemet. Øverst: Tilbakesuget sørger for at forløperen ikke transporteres til reaksjonskammeret. Nederst: Transportgassen bærer forløperen til reaksjonskammeret.

Reaksjonskammeret er et konisk glassrør med to mindre rør for tilførsel av forløperer montert i den smale enden. Den vide enden er åpen og plasseres inn i reaktorens eksosrør. Substratene plasseres på en aluminiumsplate. I dette arbeidet har deponeringene foregått på Si(111)- og Si(100)-substrater. Silisiumsubstratene har blitt plassert på en større glassplate, som heretter omtales som støttesubstrat. Støttesubstratet ble vasket med etanol og tørket med trykkluft. Silisiumsubstratene regnes som tilstrekkelig rene og har derfor kun blitt blåst over med trykkluft for å fjerne eventuelle støvpartikler.

3.2.1. Håndtering av forløperer

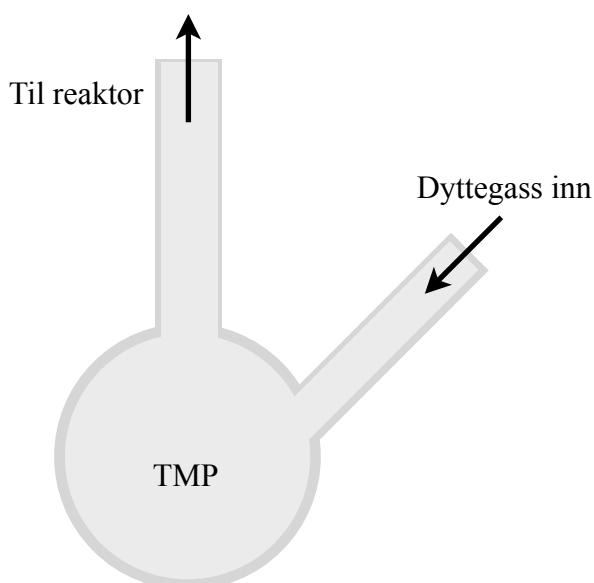
I dette underkapittelet beskrives håndteringen av de forskjellige forløperne. Det ble benyttet forløperer i tre forskjellige faser; fast stoff, væske og gass. Vesentlige parametere for forløperne som ble benyttet er oppsummert i tabell 3.2.1, 3.2.2 og 3.2.3.

Forløperene $\text{Fe}(\text{thd})_3$, $\text{Li}(\text{thd})$ og $\text{Li}(\text{tOBu})$ forekommer som pulvere og må varmes opp for å oppnå tilstrekkelig damptrykk. Pulverene ble plassert i forløperbåter som så plasseres i en sone med tilstrekkelig høy temperatur for å oppnå sublimering. Temperaturene for forløperene er gitt i tabell 3.2.1 og 3.2.2. $\text{Li}(\text{tOBu})$ regnes som en luftfølsom forbindelse og eksponeringen ble derfor minimert ved at forløperen oppbevarest i hanskeboks med argonatmosfære. Passende mengde forløper ble fordelt i lufttette beholdere i hanskeboksen og overfylt til forløperbåter og ført inn i reaktoren rett før deponeringen skulle settes i gang. Ny forløper ble fylt på før hver deponering. Strukturene til disse forbindelsen er vist i figur 3.2.4.



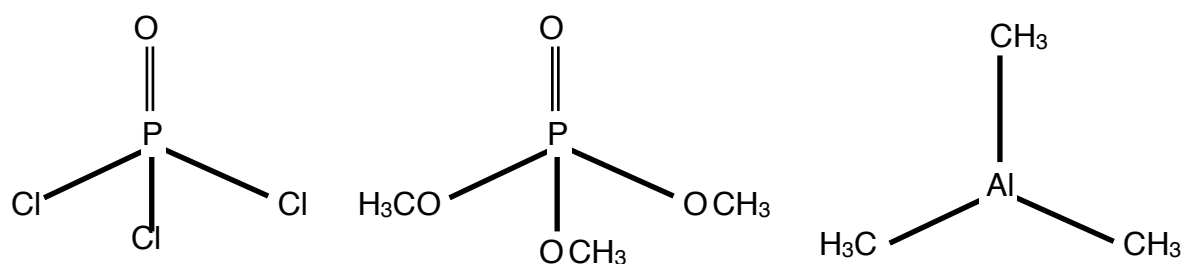
Figur 3.2.4: Figuren viser struktur, og navn, til fast stoff-forløperene, som ble benyttet i dette arbeidet.

Forløpere i væskeform, herunder TMA, H_2O , TMP og POCl_3 ble oppbevart ved romtemperatur i egnede beholdere på utstiden av reaktoren. TMA, H_2O og POCl_3 føres inn i reaktoren via eget damptrykk, mens TMP ikke har tilstrekkelig damptrykk for dette ved romtemperatur, og det er derfor nødvendig med ekstra dyttegass. Oppsettet for dette er skissert i figur 3.2.5. Tilførselen til reaktoren under pulsingen ble kontrollert med en pneumatisk ventil. På grunn av det høye damptrykket til TMA og POCl_3 ble det nødvendig å begrense tilstrømmingen av disse med en nålventil.



Figur 3.2.5: Skjematisk fremstilling av oppsett for ekstern forløper i væskeform med ekstra dyttegass

Strukturen til de flytende forløperene er vist i figur 3.2.6.



Figur 3.2.6: Figuren viser strukturene til de flytende forløpere. Fra venstre til høyre er henholdsvis $POCl_3$, TMP og TMA vist.

Av forløpere i gassform var det kun O_3 som ble benyttet. O_3 ble levert til reaktoren via en gasslange direkte fra ozongeneratoren. Generatoren er stilt inn til å gi omlag 10-15% O_3 i oksygen, men det er rimelig å anta at konsentrasjonen er lavere da ozon brytes ned i slangen frem til reaktoren.

Tilstrømmingen ble regulert med en nålventil og satt til $500 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Tabell 3.2.1: Oppsummerende informasjon om forløpere benyttet til deponering av filmer i Fe-P-O-systemet.

Forløper	Beksrivelse	Temperatur (°C)	Plassering
Fe(thd) ₃	Rødt pulver	113	Intern
TMP	Klar, gulaktig væske	RT	Ekstern
H ₂ O	Klar væske	RT	Ekstern
O ₃	Gass	RT	Ekstern

Tabell 3.2.2: Oppsummerende informasjon om forløpere benyttet til deponering av filmer i Li-Fe-P-O-systemet.

Forløper	Beskrivelse	Temperatur (°C)	Plassering
Fe(thd) ₃	Rødt pulver	113	Intern
TMP	Klar, gulaktig væske	RT	Ekstern
Li(thd)	Hvitt pulver	175, 200	Intern
Li(^t OBu)	Hvitt pulver	160	Intern
H ₂ O	Klar væske	RT	Ekstern
O ₃	Gass	RT	Ekstern

Tabell 3.2.3: Oppsummerende informasjon om forløpere benyttet til deponering av filmer i Al-P-O-systemet.

Forløper	Beksrivelse	Temperatur (°C)	Plassering
TMA	Klar væske	RT	Ekstern
POCl ₃	Klar væske	RT	Ekstern
H ₂ O	Klar væske	RT	Ekstern

3.3. Karakterisering

Spektroskopisk ellipsometri ble utført med et alpha-SE[®] Ellipsometer fra J.A. Woollam Co., Inc. Målingene ble utført med bølgelengder mellom 400 og 900 nm. Datatilpassning og analyse ble utført med Complete Ease[®] fra samme produsent[11]

QCM-analyser for å bestemme pulse- og renserenseparametere ble utført med AT-kuttet, 6 MHz kvartskrystaller med gullelektroder. Data ble logget med en Maxtek.inc datalogger og programmet Labview.

Struktur ble bestemt med røntgendiffraksjon med et D5000 diffraktometer fra Bruker AXS med Goebel speil som gir parallell CuK α stråle. XRD ble utført med *Bragg-Brenato-* og *grazing incidence-*geometri. Med *grazing incidence-*geometrien ble en innfallsvinkel på 0,5 ° benyttet. Tykkelsesmålinger med XRR i arbeidet presentert i kapitellene 4.2 4.1.1-4.1.3, 4.2.1 og 4.2.2, ble også utført med dette instrumentet. Datatilpassning ble utført med programmet Refsim[41]

XRR målingene i arbeidet som presenteres i hele kapittel 4.3 ble utført med et Bruker D8 Advance med Cu-rør, Göbel-speil og monokromator. Datatilpassning ble utført med programmet GenX 2.0.0. [42]

XRF-undersøkelser ble utført med en PW2400 Røntgenspektrograf fra Philips. Dataanalysen ble utført med programvaren UniQuant.

TOF-ERDA undersøkelser ble utført hovedsaklig for å bestemme av litiuminnhold. Prøvene AP4023 og KBG4021 ble undersøkt ved Fysisk Institutt , Universitetet i Jyväskylä i Finland av Mikko Laitinen og Dr. Tima Sajavaar. Til målingen ble det benyttet stråler av 8 MeV ⁷⁹Br og 8 MeV ³⁵Cl. Undersøkelsene av de øvrige prøvene ble utført ved Universitetet i Uppsala i Sverige av Alexander Azarov. Til målingen ble det benyttet stråler av 16 MeV ⁶³Cu. KBG4021 ble også undersøkt i Uppsala.

Overflatekarakterisering med AFM ble utført med et XE-70 AFM-mikroskop fra Park Systems.

4. Resultater

Arbeidet med denne oppgaven har fokusert på syntese av fosfatholdige materialer med eksempler fra FePO_4 , LiFePO_4 og AlPO_4 . Resultatene fra dette arbeidet er presentert i dette kapitlet sammen med umiddelbare diskusjoner av de individuelle resultatene. En mer sammenholdende diskusjon følger i kapittel 5.

Arbeidet med FePO_4 og LiFePO_4 er en fortsettelse av et tidlige arbeid som ble påbegynt våren 2010, og var den eksperimentelle delen av undertegnede's prosjektarbeid i emnet KJM2010 på bachelor-nivå. Resultatene som presenteres i underkapittelene 4.1.1-4.1.3, 4.2.1 og 4.2.2, med unntak av 4.2.2.1 er fra arbeidet med prosjektoppgaven, men presenteres her for å vise grunnlaget for eksperimentene som ble utført i forbindelse med dette arbeidet.

4.1. Fe-P-O-systemet

Arbeidet med deponering av filmer i Fe-P-O-systemet ble utført for å kartlegge og finne en ALD-prosess for deponering av FePO_4 . Dette arbeidet danner så grunnlaget for deponering av LiFePO_4 .

For å forenkle presentasjonen av resultatene benyttes en kortnotasjon av pulsesekvensene for deponeringene som ble utført. Den er gitt i tabell 4.1.1.

Tabell 4.1.1. Oversikt over kortnotasjon for pulsesekvenser benyttet i forbindelse med deponering av filmer i Fe-P-O-systemet.

Kortnotasjon	Pulsesekvens
$\text{Fe}(\text{thd})_3 + \text{O}_3$	$\text{Fe}(\text{thd})_3 - \text{N}_2 - \text{O}_3 - \text{N}_2$
$\text{TMP} + (\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3)$	$\text{TMP} - \text{N}_2 - (\text{H}_2\text{O} \text{ og } \text{O}_3) - \text{N}_2$
$\text{Fe}(\text{thd})_3 + \text{O}_3 + \text{TMP} + (\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3)$	$\text{Fe}(\text{thd})_3 - \text{N}_2 - \text{O}_3 - \text{N}_2 - \text{TMP} - \text{N}_2 - (\text{H}_2\text{O} \text{ og } \text{O}_3) - \text{N}_2$

4.1.1. Innledende undersøkelser for vekst av filmer i Fe-P-O-systemet

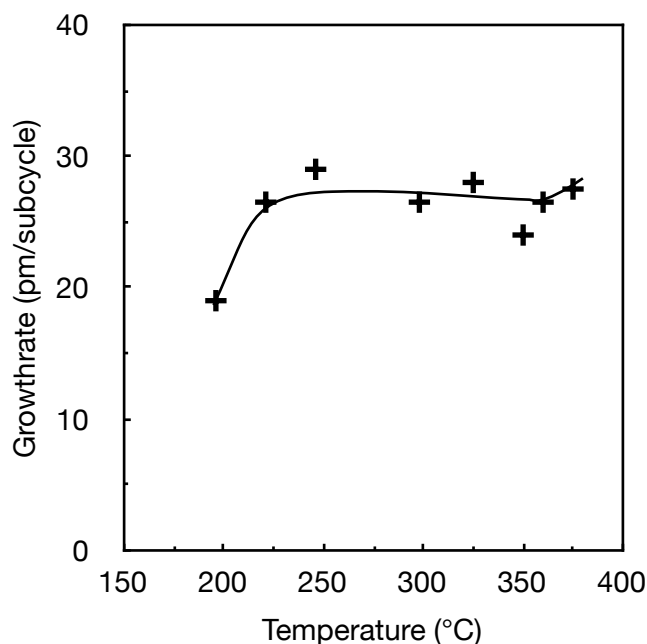
Prosessens temperaturvindu og sammensetning undersøkt som både som funksjon av temperatur, og som funksjon av pulsesammensetning. Det ble deponert filmer ved å kombinere prosessen for deponering av Fe_2O_3 fra $\text{Fe}(\text{thd})_3$ og O_3 med TMP som fosforkilde og en kombinert tilførsel av H_2O og O_3 som oksygenkilde.

Deponeringsparameterne ble valgt ut i fra tidligere erfaringer med forløperne fra forskningsgruppen. Pulse-og renseparameterne er oppgitt i tabell 4.1.1.

Tabell 4.1.1: Oversikt over pulse- og renseparametere for innledende deponeringer i Fe-P-O-systemet.

Forløper	Pulsetid	Rensetid
Fe(thd) ₃	1,5 s	1,5 s
O ₃	3,0 s	5,0 s
Me ₃ PO ₄	4,0 s	3,0 s
O ₃ + H ₂ O	3,0 s	5,0 s

Det første som ble gjort var å undersøke prosessens vekst som funksjon av temperatur. Det ble i den undersøkelsen deponert en rekke med filmer med 1000 sykler med 1:1 forhold mellom Fe(thd)₃ + O₃- og TMP + (H₂O + O₃)-subsykler. Filmene ble deponert ved 196, 221, 246, 298, 325, 350, 360 og 375 °C. Denne samlingen med filmer blir heretter omtalt som "temperaturrekka". Vekstraten til disse filmene ble kartlagt med XRR, og er vist i figur 4.1.1.



Figur 4.1.1: Vekstrate som funksjon av temperatur ved 1:1-pulsing av Fe(thd)₃ + O₃ og TMP + (H₂O + O₃). Vektstraten ble målt med XRR.

Prosessens vekstrate stiger med økende temperatur fra 196 til 221 °C. Etter 221 °C er det et område frem til omlag 350 °C hvor vekstraten er tilnærmet konstant i forhold til temperaturen, og dette ble identifisert som prosessens temperaturvindu. Ved 360 og 375 °C hadde filmene synlige tykkelsesgradienter.

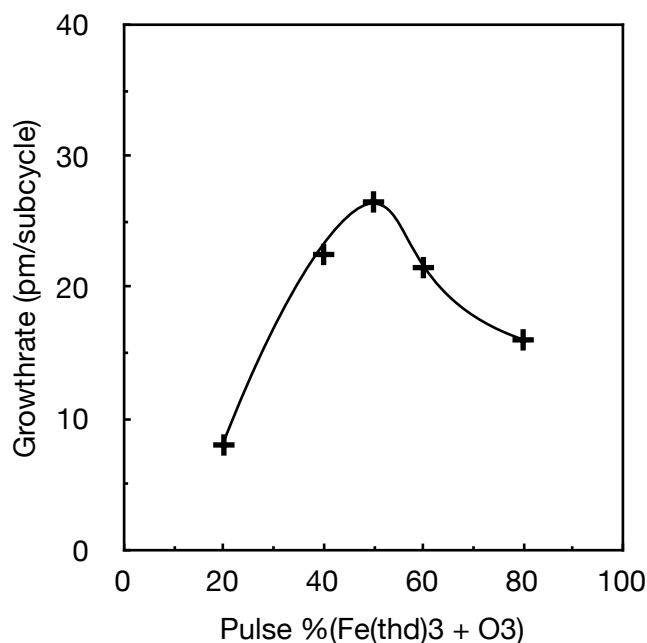
Videre undersøkelser ble foretatt ved 246 °C, som ligger inne i temperaturvinduet, men det måtte også tas hensyn til at prosessen senere skulle kunne kombineres med Li(thd) + O₃-prosessen som har en øvre grense for temperaturvinduet ved omlag 225 °C.

Vekstraten ble også undersøkt som funksjon av antall subsyklus med jernforløper. Det ble deponert en rekke filmer hvor pulsesammensetningen ble variert på måten som er vist i tabell 4.1.2. Denne rekken med filmer ble hovedsaklig deponert for å undersøke jern- og fosforinnholdet ved forskjellig pulsesammensetning med XFR, og blir heretter omtalt som "XRF-rekka". Vekstratene for denne rekka er vist i figur 4.1.2.

Tabell 4.1.2: Pulseskjema for deponeringer med varierende andel subsyklus med jernforløper.

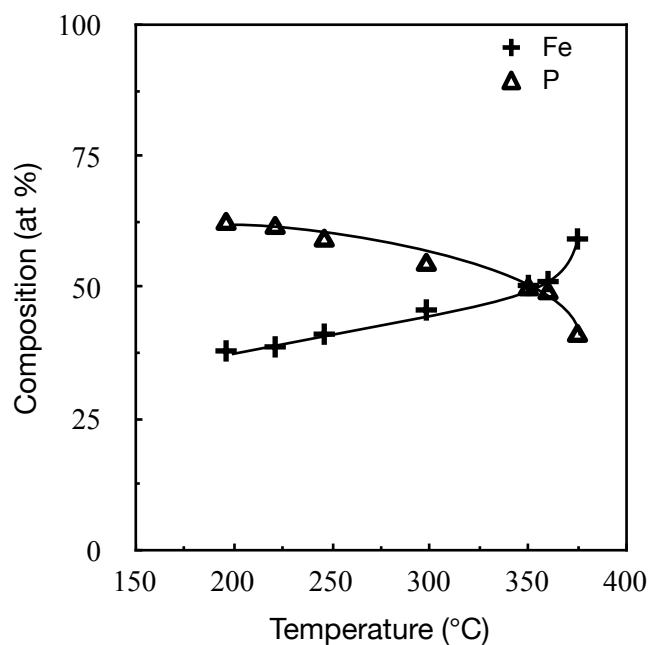
Pulseandel %(Fe(thd) ₃ + O ₃)				
80 %	60 %	50 %	40 %	20 %
Fe(thd) ₃ + O ₃	Fe(thd) ₃ + O ₃	Fe(thd) ₃ + O ₃	TMP + (H ₂ O + O ₃)	TMP + (H ₂ O + O ₃)
Fe(thd) ₃ + O ₃	TMP + (H ₂ O + O ₃)	TMP + (H ₂ O + O ₃)	Fe(thd) ₃ + O ₃	TMP + (H ₂ O + O ₃)
TMP + (H ₂ O + O ₃)	Fe(thd) ₃ + O ₃		TMP + (H ₂ O + O ₃)	Fe(thd) ₃ + O ₃
Fe(thd) ₃ + O ₃	TMP + (H ₂ O + O ₃)		Fe(thd) ₃ + O ₃	TMP + (H ₂ O + O ₃)
Fe(thd) ₃ + O ₃	Fe(thd) ₃ + O ₃		TMP + (H ₂ O + O ₃)	TMP + (H ₂ O + O ₃)
Antall hovedsyklus				
400	400	1000	400	400

Det er tydelig at veksten er avhengig av pulsesammensetningen. Vekstraten stiger med økende andel subsyklus med jernforløper til en maksimal vekstrate på 26,5 pm/subsyklus når ved 50 %(Fe(thd)₃ + O₃). Etter dette faller veksraten og flater ut. Det er tydelig at TMP + (H₂O + O₃) gir begrenset vekst på egenhånd, men at kombinasjonen av de to prosessene gir høyere vekst enn for (Fe(thd)₃ + O₃) alene.



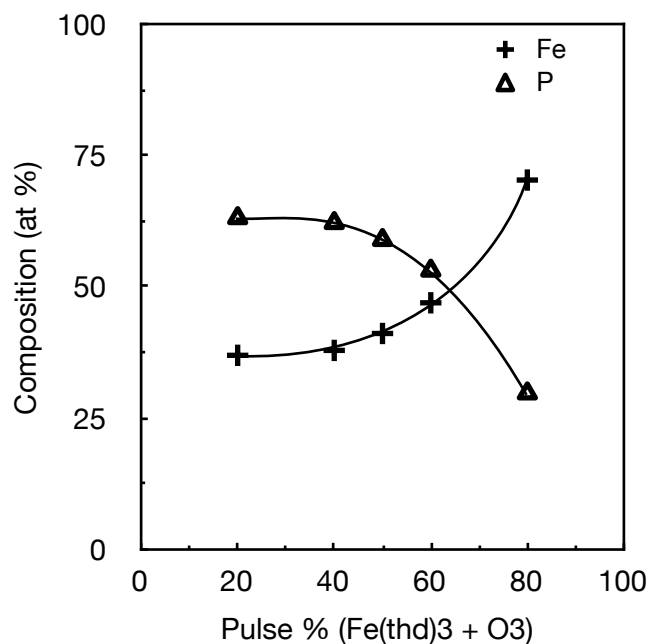
Figur 4.1.2: Vekstrate som funksjon av pulseandel % ($Fe(thd)_3 + O_3$) ved 246 °C.

For å finne deponeringsforholdene som gir støkiometriske mengder av jern og fosfor ble filmene undersøkt med XRF. For temperaturrekka viste undersøkelsen at filmenes sammensetning er avhengig av temperatur, og at det er en overvekt av fosfor ved lavere temperaturer, se figur 4.1.3. Jerninnholdet i filmene øker jevnt fra 38 % ved 196 °C til 50 og 51 % ved 350 og 360 °C. Mellom 360 og 375 °C øker jerninnholdet drastisk til 60 %. Som tidligere nevnt hadde filmene som ble deponert ved 360 og 375 °C tydelige tykkelsesgradienter. Disse kan assosieres med termisk dekomponering av jernforløperen, og det forventes at dette kan ha bidratt til den drastiske økningen i jerninnholdet.



Figur 4.1.3: Sammensetning som funksjon av temperatur for 1:1-pulsing av $\text{Fe}(\text{thd})_3 + \text{O}_3$ og $\text{TMP} + (\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3)$. Vektstraten ble målt med XRR.

For XRF-rekka er filmenes sammensetning avhengig av andelen subsykler med jernforløper, se figur 4.1.4. Det oppnås metning med maksimalt 60% fosfor ved 60% subsykler med fosforforløper, 40% ($\text{Fe}(\text{thd})_3 + \text{O}_3$) i figuren. Ved høyere andel subsykler med jernforløper avtar fosforinnholdet jevnt med økende %($\text{Fe}(\text{thd})_3 + \text{O}_3$).



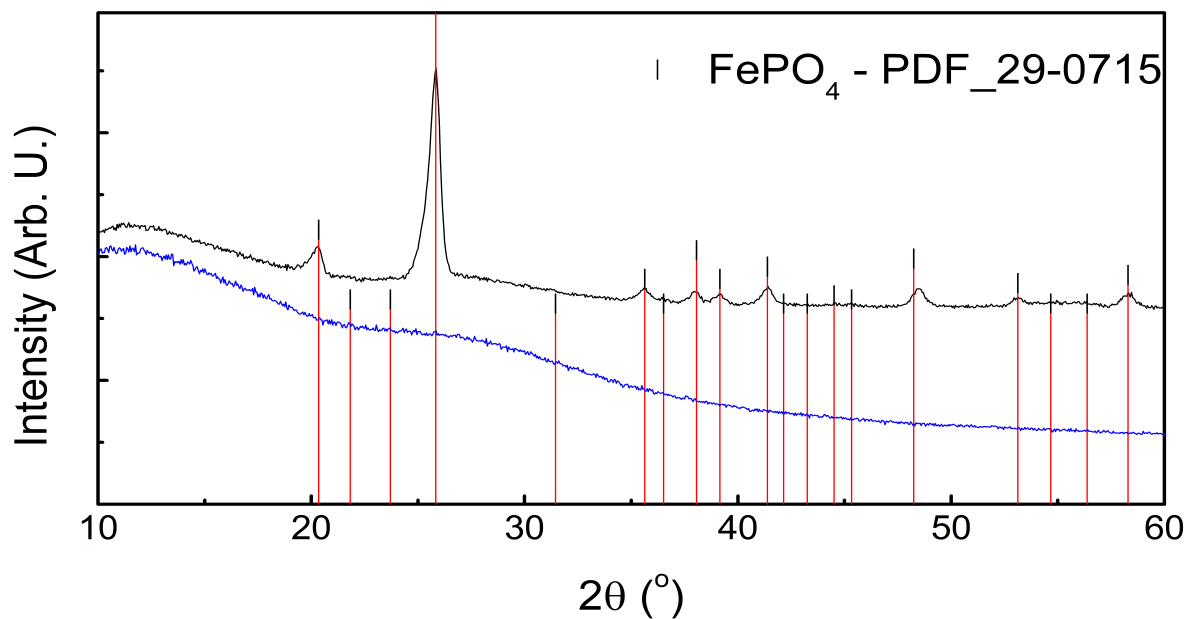
Figur 4.1.4: Sammensetning som funksjon av pulseandel % ($\text{Fe}(\text{thd})_3 + \text{O}_3$) ved 246 °C

Det ble gjennom XRF-undersøkelsene vist at det er mulig å oppnå filmer med 1:1 forhold mellom jern for fosfor med med 60 %($\text{Fe}(\text{thd})_3 + \text{O}_3$) ved 246 °C, og 50 %($\text{Fe}(\text{thd})_3 + \text{O}_3$) ved 350 °C.

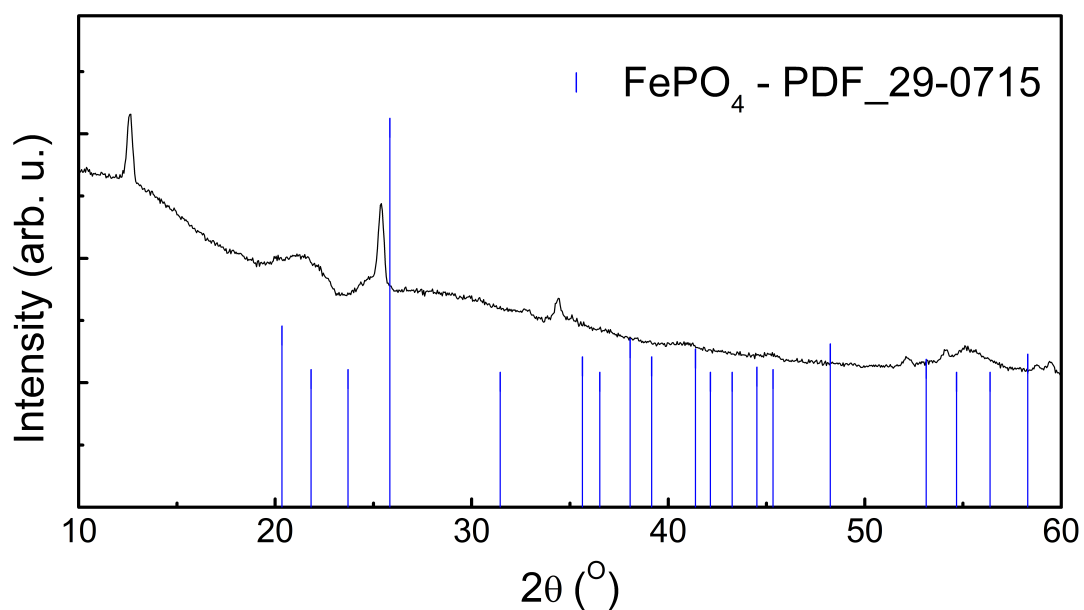
De deponerte filmene viste seg å være amorfe, se blå linje i GIXRD-diffraktogram i figur 4.1.5. Varmbehandling ble derfor forsøkt for å se om dette kunne føre til krystallisering. Til dette ble det deponert to filmer, AP4017 og AP4018, med deponeringparametere som gir 1:1 forhold mellom jern og fosfor. Filmene ble deponert med 4000, kontra 2000 subsyklus for å få tykkere filmer som igjen vil gi bedre opptak under røntgendiffraksjonsundersøkelsene.

AP4017 ble deponert med 60% andel med jernforløper ved 246 °C, og AP4018 med 50% andel med jernforløper ved 350 °C.

Varmebehandlingen ble utført i 6 t ved 600 °C i luft. Varmebehandlingen viste seg å være vellykket for AP4017, sort linje i figur 4.1.5, men for AP4018 er historien en annen. Filmene ble varmebehandlet samtidig, men på grunn av forholdene i ovnen har de befunnet seg i soner med forskjellig temperatur. GIXRD-diffraktogrammet i figur 4.1.6 viser at filmen har dekomponert. Det var vanskelig å entydig bestemme hvilke faser den dekomponert filmen består av, men det er tydelig at den består av noe annet enn ren FePO_4 .



Figur 4.1.5: GIXRD-diffraktogram for AP4017. Blå: Ubehandlet, røntgenamorf film. Sort: Krystallinsk film viser tydelig ønsket FePO₄-fase etter varmebehandling i 6 t ved 600 °C i luft.

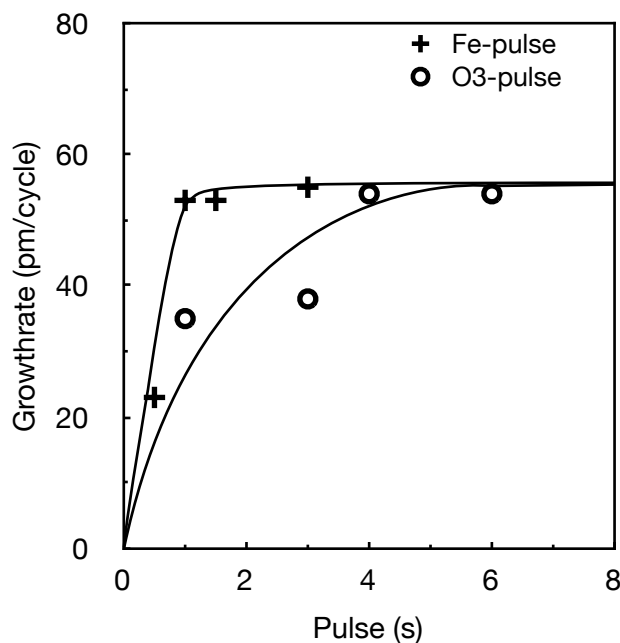


Figur 4.1.6: GIXRD-diffraktogram for dekomponert AP4018 etter varmebehandling, litteraturverdier fra PDF_29-0715 for FePO₄ er tatt med for sammenlikning.

4.1.2. Bestemmelse av pulseparametere for Fe-P-O-systemet

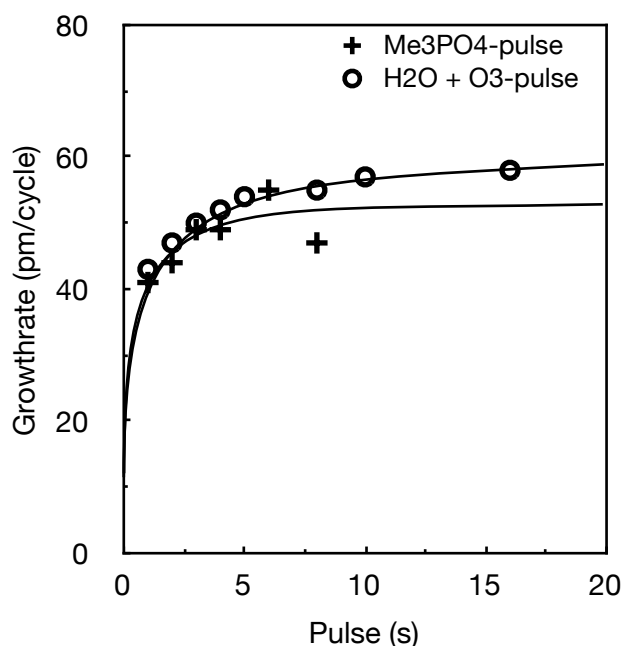
Systemets pulsestabilitet ble undersøkt for å finne pulse- og renseparameterne som gir ALD-vekst.

Dette ble gjort ved å deponere en rekke filmer hvor pulsetiden for én og en forløper ble variert mens øvrige parametere ble holdt konstant ved verdier som ble antatt å være tilstrekkelig høye til å ivareta ALD-vekst. Deponeringene ble utført ved 246 °C. I figur 4.1.7 kommer det frem at vekstraten som funksjon av pulsetidene for $\text{Fe}(\text{thd})_3$ og O_3 når et maksimum, og flater ut ved 1,5 s for $\text{Fe}(\text{thd})_3$ og 4,0 s for O_3 .



Figur 4.1.7: Vekstrate for FePO_4 -filmer som funksjon av pulsetider for $\text{Fe}(\text{thd})_3$ og O_3 .

For TMP viser figur 4.1.8 at vekstraten øker som funksjon av pulsetidene til forløperene frem til et maksimum når ved omlag 4 s. For $(\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3)$ fortsetter vekstraten å øke over hele området som ble undersøkt. Endringen i vekstrate ser ut derimot ut til å flate ut ved 8 s, og det ble derfor valgt å benytte 8 sekunder som pulsetid for $(\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3)$. De nye pulsetidene, som bestemt ut i fra forsøkene beskrevet over er gitt sammen med de gamle pulsetiden i tabell 4.1.3.



Figur 4.1.8: Vekstrate for FePO₄-filmer som funksjon av pulselengdene til Me₃PO₄ og H₂O + O₃.

Tabell 4.1.3: Oppsummering av nye og gamle pulse- og renssetider for deponering av filmer i Fe-P-O-systemet. Parametere som ble endret er vist med fremhevet skrift.

Forløper	Pulsetid		Rensetid	
	Tidligere	Nye	Tidligere	Nye
Fe(thd) ₃	1,5 s	2,0 s	1,5 s	1,5 s
O ₃	3,0 s	4,0 s	5,0 s	5,0 s
Me ₃ PO ₄	4,0 s	4,0 s	3,0 s	3,0 s
O ₃ + H ₂ O	3,0 s	8,0 s	5,0 s	5,0 s

For å undersøke om sammensetningen var bevart med de nye pulsetidene ble det deponert tre filmer for undersøkelse med XRF. Filmene ble deponert ved 246 °C med 40, 50 og 60 % (Fe(thd)₃ + O₃). Resultatene fra undersøkelsen er oppsummert i tabell 4.1.4 sammen med data fra tidligere deponerte filmer med tilsvarende pulsesammensetning.

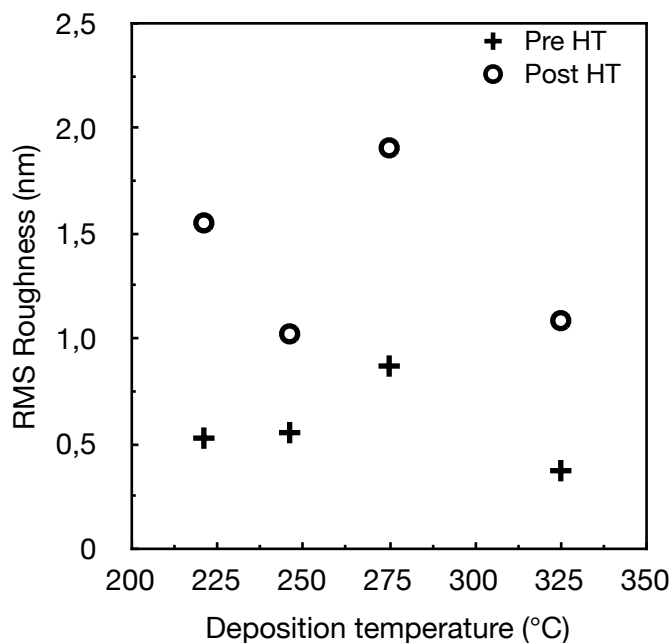
Filmene som ble deponert med de nye pulseparameterene ser ut til å ha 2 % mer fosfor enn de tidligere deponerte filmene. Det er usikkert hvorvidt dette er faktisk er tilfellet, eller om det skyldes forskjell i kalibrering, da de gamle prøvene ikke ble målt opp igjen samtidig.

Tabell 4.1.4: Sammenlikning av jern- og fosforinnhold med nye og tidligere pulsetider.

Pulseandel %(Fe(thd) ₃ +O ₃)	Fe (at%)		P (at%)	
	Tidligere	Nye	Tidligere	Nye
40	38	36	62	64
50	41	39	59	61
60	47	45	53	55

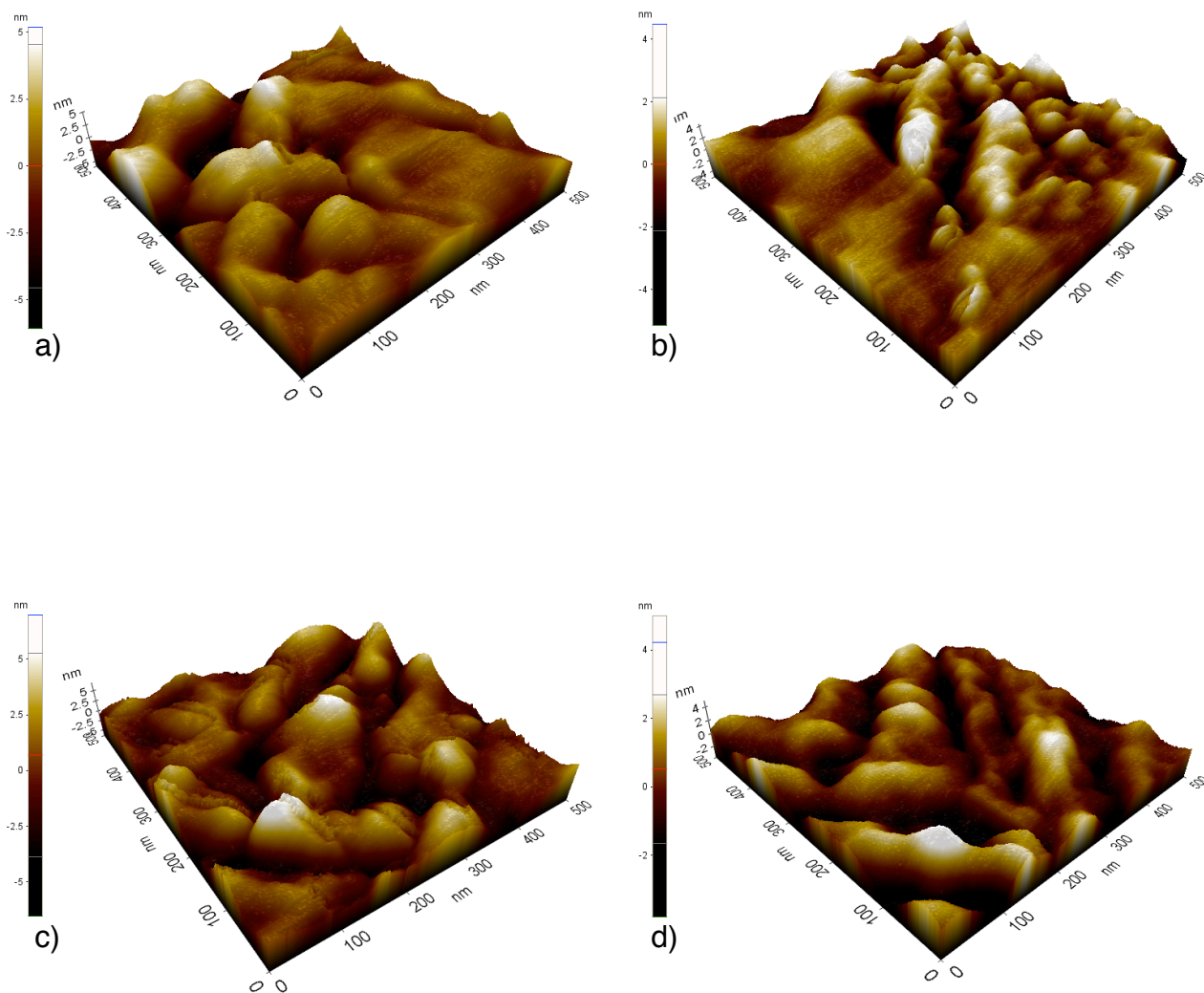
Overflatetopologi og -ruhet ble undersøkt for utvalgte prøver med AFM i kontaktløs modus. Det ble deponert tykke filmer fra totalt 4000 subsyklus med 60 % (Fe(thd)₃+O₃)-subsyklus ved 221, 246, 275 og 325 °C. Filmene ble undersøkt før og etter varmebehandling i luft. Varmebehandlingen for disse filmene ble utført på en annen måte enn tidligere. I stedet for en konvensjonell ovn ble det benyttet en RTP-enhet. Prøvene ble varmet raskt opp til 660 °C og holdt der i 15 minutter. Røntgenundersøkelser viste at dette var tilstrekkelig til å oppnå krystallinske filmer.

AFM-mikrografer som viser overflatetopologien for et utvalgt område for de forskjellige prøvene etter varmebehandling er vist i figur 4.1.10. Gjennomsnittlig overflateruhet som funksjon av deponeringstemperatur før og etter varmebehandling er vist i figur 4.1.9.



Figur 4.1.9: Gjennomsnittlig overflateruhet målt med AFM som funksjon av deponeringstemperatur før og etter varmebehandling.

Undersøkelsene viser at filmene er svært jevne, både før og etter varmebehandling. Det er lite variasjon i overflateruheten som funksjon av deponeringstemperatur, og det kan heller ikke tilskrives noen entydig trend. Det som derimot kommer klart frem er at det forekommer en økning i overflateruhet etter varmebehandlingen. Dette er ikke uventet da filmene nå er krystallinske.



Figur 4.1.9: AFM-mikrografer av varmebehandlede prøver. a) KBG4031 Tr; 221 °C. b) KBG4034 Tr; 246 °C. c) KBG4032 Tr; 275 °C. d) KBG4033 Tr; 325 °C.

4.2. Li-Fe-P-O-systemet

Her presenteres arbeidet som ble utført for å finne en ALD-prosess for deponering av LiFePO_4 .

For å forenkle presentasjonen av arbeidet og resultatene benyttet det en kortnotasjon for pulsesekvensene. Den er gitt i tabell 4.2.1.

Figur 4.2.1: Oversikt over kortnotasjon for pulsesekvenser benyttet i forbindelse med deponering av filmer i Li-Fe-P-O-systemet.

Kortnotasjon	Pulsesekvens
$\text{Li(thd)} + \text{O}_3$	$\text{Li(thd)} - \text{N}_2 - \text{O}_3 - \text{N}_2$
$\text{Li}(\text{tOBu}) + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}(\text{tOBu}) - \text{N}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$

4.2.1. Inledende forsøk med Li(thd) som litiumkilde

Innledende forsøk med deponering av LiFePO_4 ble utført ved å kombinere prosessen for deponering av FePO_4 med $\text{Li(thd)} + \text{O}_3$. Puls sammensetningen ble valgt slik at det 1:1-forhold mellom $\text{Li(thd)} + \text{O}_3$ -og $\text{Fe(thd)}_3 + \text{O}_3$ -pulsingen. Det ble også valgt å legge $\text{Li(thd)} + \text{O}_3$ -pulsingen etter TMP-pulsingen da det var uvisst hvordan veksten for TMP ville være etter $\text{Li(thd)} + \text{O}_3$ -pulsingen. Rekkefølgen ble dermed denne:

$$\begin{array}{c} \text{Fe(thd)}_3 + \text{O}_3 \\ \text{TMP} + (\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3) \\ \text{Li(thd)} + \text{O}_3 \\ \text{Fe(thd)}_3 + \text{O}_3 \\ \text{TMP} + (\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3) \\ \text{Li(thd)} + \text{O}_3 \\ \text{Fe(thd)}_3 + \text{O}_3 \end{array}$$

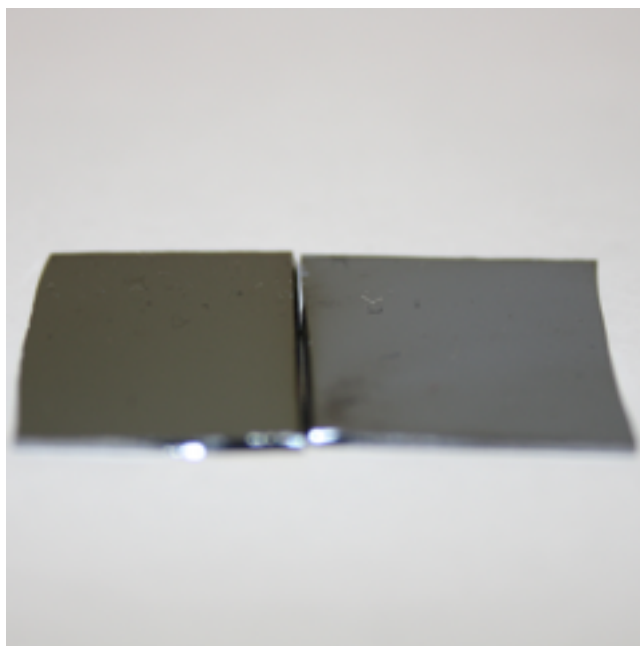
Deponering ble utført med totalt 2800 subsykler ved 247 °C. Pulse- og rensetidene for Li(thd) og O_3 ble bestemt ut i fra tidligere erfaringer ved forskningsgruppen og er oppsummert i tabell 4.2.1. Temperaturen for Li(thd) , $T_{\text{Li(thd)}}$, ble satt til 200 °C, og temperaturen for Fe(thd)_3 , $T_{\text{Fe(thd)}_3}$, til 113 °C. På grunn av den høye temperaturen som måtte til for å oppnå fordampning av Li(thd) i nabosonen ble temperaturen til Fe(thd)_3 , og dermed fordampningen, effektivt mye høyere. Det foreligger per nå ingen målinger av de faktiske temperaturene ved disse instillingene.

Tabell 4.2.1: Oppsummering av pulse- og renseparametere for $\text{Li(thd)} + \text{O}_3$

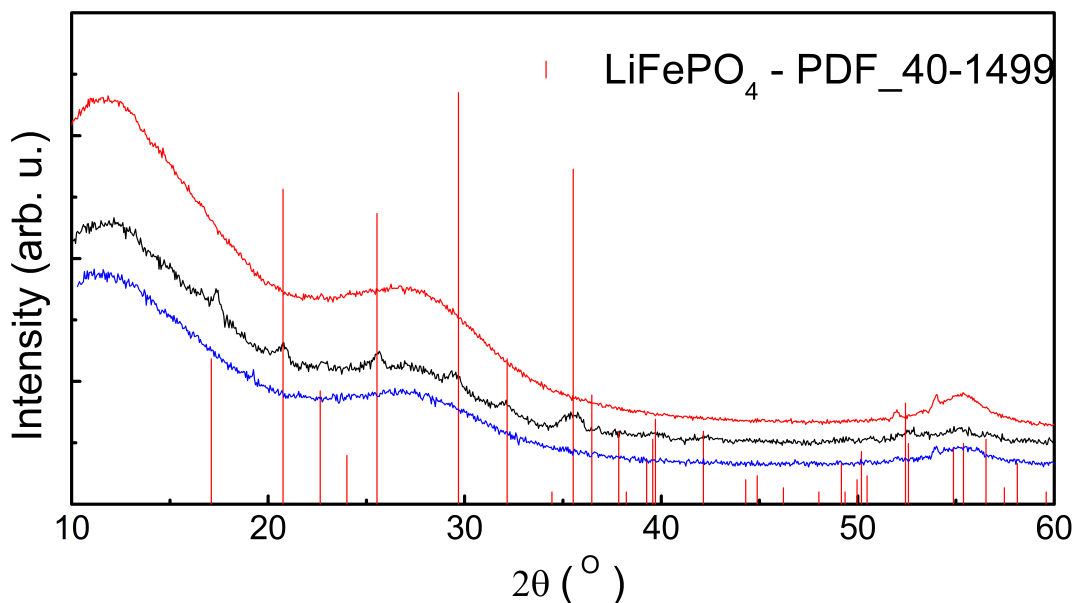
Forløper	Pulsetid	Rensetid
Li(thd)	1,5 s	1,5 s
O_3	6,0 s	1,0 s

Resultatet av deponeringen var en gulaktig, 44 nm tykk film uten tykkelsesgradienter, hvilket gir en vekstrate på 15,7 pm per subsyklus. Det var forventet at filmen skulle være litt tykkere enn en tilsvarende film bestående av kun FePO_4 , men tykkelsen var tilnærmet den samme.

Med GIXRD ble det vist at den deponerte filmen var amorf, se figur 4.2.2, og det ble derfor forsøkt varmebehandling. Varmebehandling i 20 timer i luft ved 500 °C gav ingen merkbare forskjeller, mens etter varmebehandling i 20 timer i 10/90- H_2/Ar -atmosfære ved 500 °C endret filmen farge fra gulaktig til metallisk grå, se figur 4.2.1. Undersøkelse med GIXRD viste at det nå var krystallinsk LiFePO_4 i filmen.

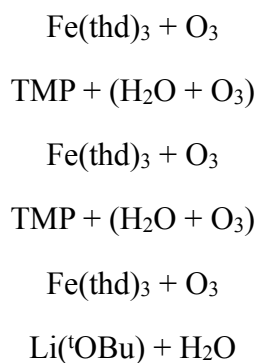


Figur 4.2.1: Bilde av AP4019 før(t.v) og etter varmebehandling(t.h).



Figur 4.2.2: GIXRD for AP4019. Rød: Røntgenamorf, ubehandlet film. Blå: Røntgenamorf film etter varmebehandling i luft ved 500 °C i 20 timer. Sort: Krystallinsk film med ønsket LiFePO_4 -fase etter varmebehandling i 10/90 H_2/Ar -atmosfære i 20 timer ved 500 °C.

$\text{Li}(\text{tBuO})$ ble også forsøkt benyttet som litium-kilde for deponering av LiFePO_4 . Dette ble utført ved å kombinere prosessen for deponering av FePO_4 med $\text{Li}(\text{tBuO}) + \text{H}_2\text{O}$. På grunn av den høye vekstraten til $\text{Li}(\text{tOBu})$ ble det valgt å kun legge inn én subsyklus med $\text{Li}(\text{tOBu}) + \text{H}_2\text{O}$. Det ble også valgt å legge denne etter $\text{Fe}(\text{thd})_3$ for å unngå eventuell ukontrollert vekst som kunne oppstå som følge av absorbert vann etter $\text{TMP} + (\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3)$. Rekkefølgen ble dermed slik:



Pulse- og rensetidene for $\text{Li}(\text{tOBu})$ og H_2O ble bestemt ut i fra tidligere erfaringer ved gruppa, og er oppsummert i tabell 4.2.2.

Temperaturen for $\text{Li}(\text{tOBu})$, $T_{\text{Li}(\text{tOBu})}$, ble satt til 160 °C, og $T_{\text{Fe}(\text{thd})_3}$ til 113 °C. Det foreligger per nå ingen målinger av hva de faktiske temperaturene er ved disse instillingene, men det antas at temperaturen for jern var noe høyere. Det ble foretatt syv deponeringer med $\text{Li}(\text{tOBu})$ som litiumforløper. Parameterene og resultatene av disse forsøkene er oppsummert i tabell 4.2.3.

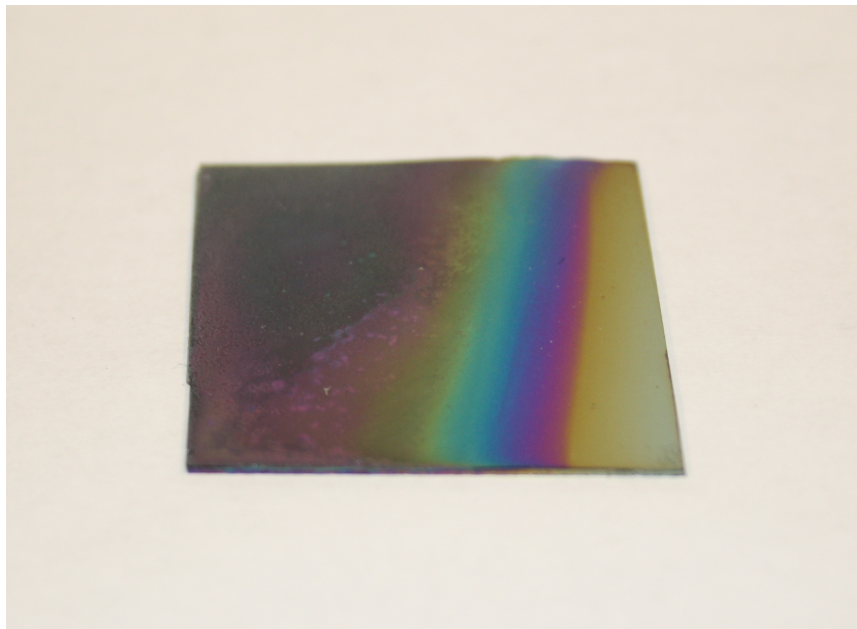
Tabell 4.2.2: Oppsummering av pulse- og renssetider for $\text{Li}(\text{tOBu}) + \text{H}_2\text{O}$.

Forløper	Pulsetid	Rensetid
$\text{Li}(\text{tOBu})$	10,0 s	4,0 s
H_2O	4,0 og 1,0 s	8,0 s

Tabell 4.2.3: Oppsummering av deponeringer utført med $\text{Li}(\text{tOBu})$ som litiumforløper.

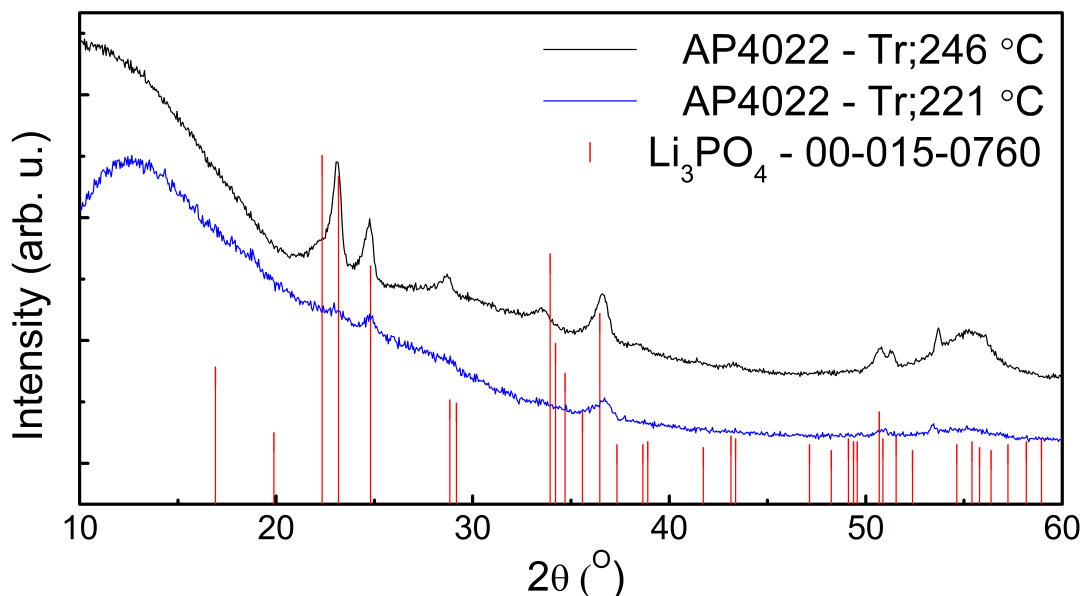
Prøvenavn	Tr (°C)	Tykkelse (nm)	Subsykler	Pulseforhold (Li:Fe:P)	Vekstrate (pm/subsyklus)	Kommentar
AP4020	246	-	2400	1:3:2		Forløpere var feilplassert. Film med gradienter
AP4021	246	-	2400	1:3:2	-	Forsøk med redusert lengde etter $\text{Li}(\text{tOBu})$. Fortsatt gradienter.
AP4022	246	63	1200	1:3:2	52,5	Film med gradienter og uønsket krystallinsk fase
AP4023	246	-	2400	1:3:2	-	Film med gradienter
AP4024	221	37	1200	1:3:2	30,8	Forøk med lavere reaksjonstemperatur. Relativt jevn film, men fortsatt uønsket fase
AP4025	246	-	1200	1:3:2	-	Reprodusering av AP5023. Film med gradienter.
AP4026	221	-	1800	1:3:2	-	Reprodusering av AP5024. Film med gradienter.

Den første deponeringen med $\text{Li}(\text{tOBu})$ ga film med store vekstgradienter, se figur 4.2.3. Det ble antatt at dette var på grunn av for lang pulsetid for vann, og derfor ble pulsetiden redusert fra 4,0 s til 1,0 s. Dette gav delvis utjevning av gradientene, men de var fortsatt tilstede. Filmene var relativt tykke i forhold til FePO_4 -filmene som ble deponert med tilsvarende parametere.



Figur 4.2.3: Fotografi av Li_xFePO_4 -film deponert med $\text{Li}(\text{tOBu})$ som litiumforløper.

Når det gjelder filmenes mikrostruktur ble det vist at de inneholder krystallinsk Li_3PO_4 . Det ble derfor forsøkt en deponering ved lavere temperatur for å undersøke om dette hadde noe å si for filmens krystallinitet. Undersøkelsene med GIXRD viser at filmen fortsatt er krystallinsk ved redusert temperatur. At toppene er mindre fremtredende henter til at det er lavere grad av krystallinitet i filmen, se figur 4.2.4. Det ble antatt at den høye, ukontrollerte veksten fra $\text{Li}(\text{tOBu})$ førte til overstøkiometri av litium i filmen som igjen førte til utkrystallisering av Li_3PO_4 .



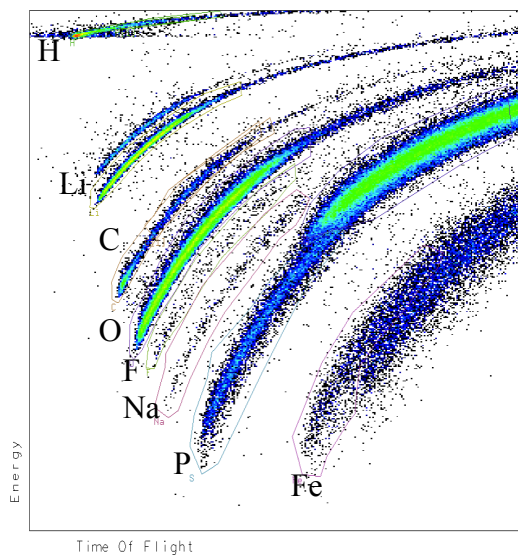
Figur 4.2.4: GIXRD-diffraktogram for AP4022 og AP4024 viser at filmene inneholder krystallinsk Li_3PO_4 .

Da 221 °C allerede er på den nedre grensen til temperaturvinduet til FePO_4 -prosessen ble det ikke ansett som hensiktsmessig å undersøke deponeringer ved lavere temperaturer.

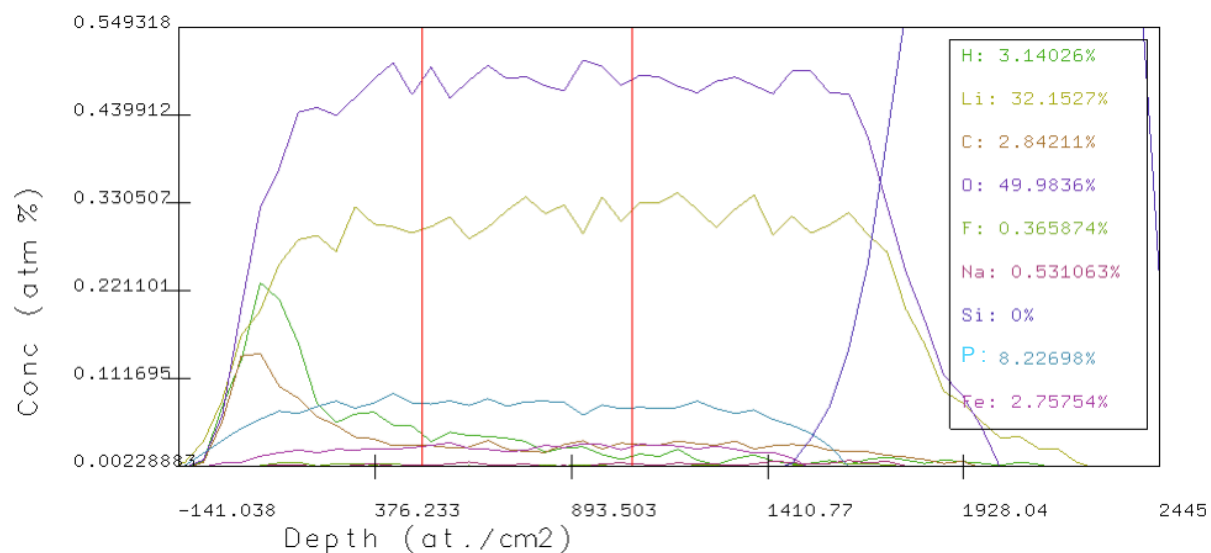
4.2.1.1. Bestemmelse av sammensetning i AP4023 med TOF-ERDA

Sammensetning til AP4023 ble i senere tid undersøkt med TOF-ERDA, og det kommer klart frem at det er et stort overskudd av litium i filmen, se figur 4.2.5 og 4.2.6. Dybdeprofilen i figur 4.2.6 viser at sammensetningen er jevn gjennom filmen, og at den hovedsaklig består av oksygen, litium og fosfor. Det er noe urenheter som i all hovedsak er karbon og hydrogen, men også små mengder natrium og flour.

Optimal sammensetning i filmen ville vært 14,3 at% Li, 14,3 at% Fe, 14,3 at% P og 57,1 at% O som gir $\text{Li}_1\text{Fe}_1\text{P}_1\text{O}_4$. Filmens sammensetning er i dette tilfellet $\text{Li}_{3,2}\text{Fe}_{0,3}\text{P}_{0,8}\text{O}_5$. Forholdet mellom litium og fosfor i filmen er tilnærmet 4:1, som er forenelig med 3:1 forholdet i Li_3PO_4 . Hvis det antas at alt fjernet foreligger som FePO_4 , kan det videre antas at resterende fosfor foreligger som Li_3PO_4 . Overskuddslitium vil da sannsynligvis foreligge som Li_2O , LiOH og LiCO_3 .



Figur 4.2.5. Rådata fra TOF-ERDA-undersøkelse av AP4023 viser detekterte atomers energi i forhold til flyvetiden.

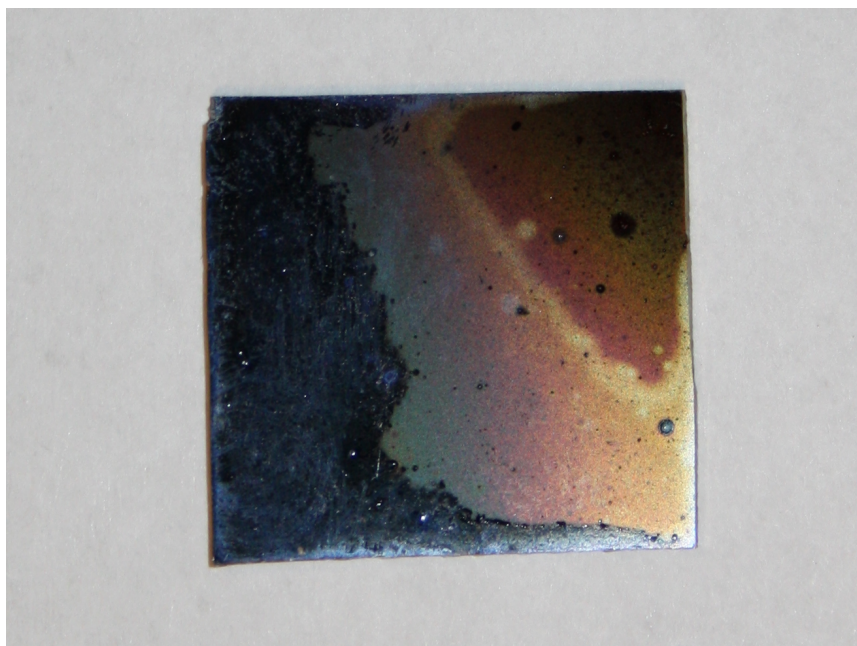


Figur 4.2.6. Dybdeprofil fra TOF-ERDA-undersøkelse av AP4023 viser grunnstoffordelingen gjennom filmen.

4.2.2. Forsøk på bestemmelse av deponeringsparametere for filmer i Li-Fe-P-O-systemet

På grunn av den ukontrollerte veksten og forekomst av uønsket fase ved deponering med Li(^tOBu), kontra de lovende innledende resultatene med Li(thd) ble det besluttet å utføre videre undersøkelser med Li(thd) som litiumforløper.

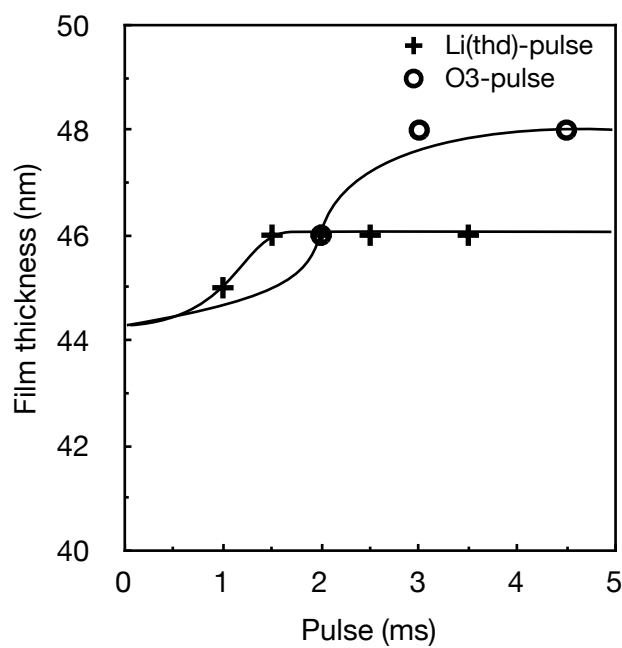
Det første som måtte undersøkes var hvor vidt det var mulig å reprodusere forsøket som gav film med LiFePO₄. Dette lot seg ikke gjøre. Denne gangen var forløperrøret som inneholdt litiumforløperen igjengrodd av tilbakesublimert Li(thd), og resultatet av deponeringen var ikke en jevn, gulaktig film. Deponeringen resulterte i en svært ujevn film med et forundrende fargespill som følge av store tykkelsesgradienter, se figur 4.2.7. Det antas at tykkelsesgradientene skyldes at forløperrøret har blitt tett i løpet av deponeringen, og at det har vært kontinuerlig tilførsel av Li(thd) til reaksjonkammeret. Dette gir ukontrollerte, svært ujevne vekstforhold og dermed tykkelsesgradientene som ble observert.



Figur 4.2.7: Fotografi Li_xFePO_4 -film deponert med T_{Li} ; 200 °C.

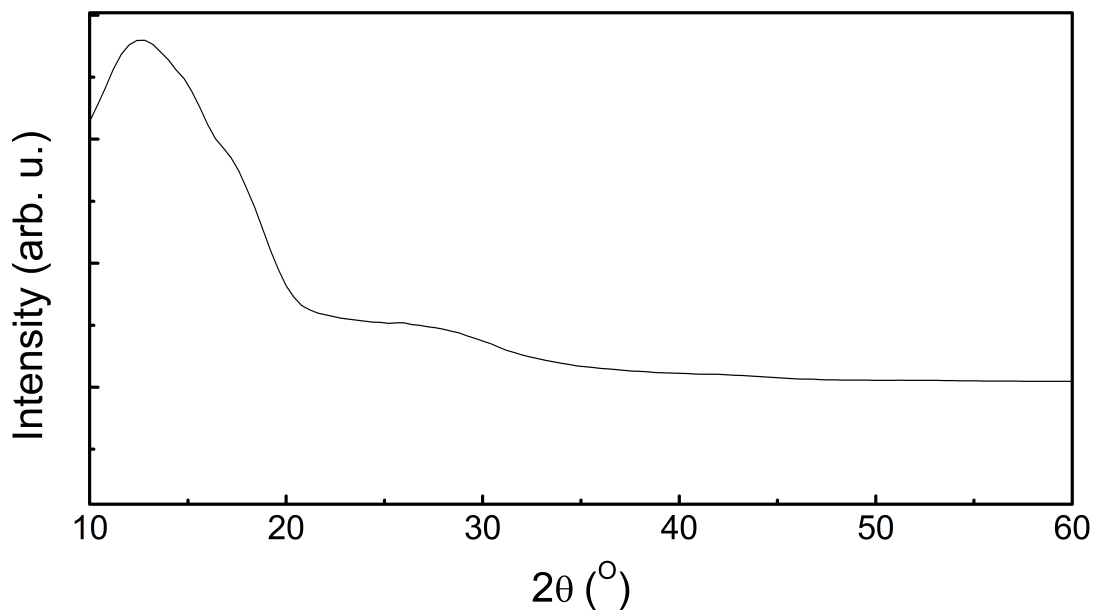
Det ble derfor forsøkt å redusere temperaturen på Li(thd) til 175 °C for å redusere fordampningen og dermed tilbakesublimeringen av forløperen for å unngå at røret tettes igjen under deponeringen. Dette viste seg å være vellykket, og det ble oppnådd film uten tykkelsesgradienter.

Arbeidet med å bestemme pulseparameterene som gir ALD-vekst ble gjort på samme måte som for Fe-P-O-systemet. I figur 4.2.8 vises filmenes tykkelse som funksjon av pulselengde for Li(thd) og O₃. Det kommer frem at veksten når et maksimum og flater ut ved en pulsetid på 1,5 s for Li(thd). Tilsvarende forekommer for O₃ ved pulsetider som er 3,0 s eller større. Det ble derfor valgt å benytte disse pulsetidene til videre arbeid.



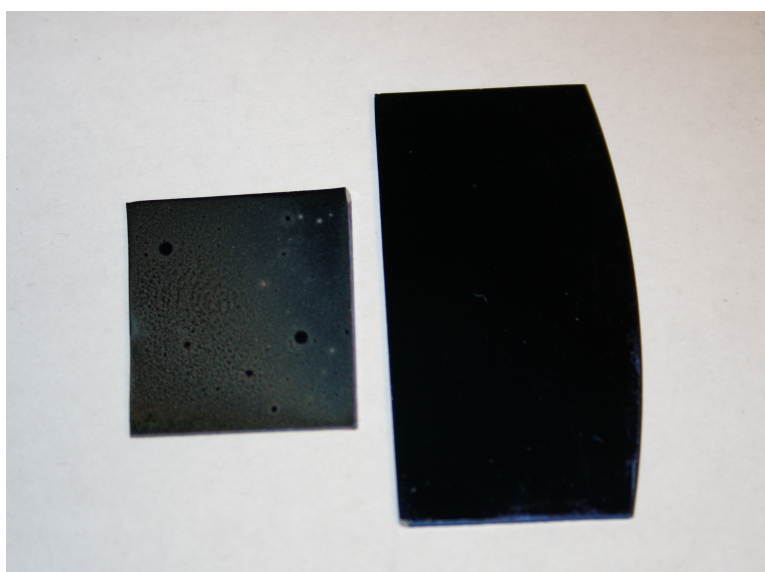
Figur 4.2.8: Filmtykkelse som funksjon av pulselengde for Li(thd) og O₃ målt med ellipsometri.

Det neste som måtte undersøkes var om det var mulig å oppnå krystallinske filmer med ønsket fase fra de nye deponeringsparameterene. Varmebehandling ble forsøkt i 5/95 H₂/Ar-atmosfære ved 500 °C i 20 timer. Etter varmebehandlingen endret filmen farge, men som vist i figur 4.2.9 ble det ikke oppnådd ønsket krystallinsk fase.



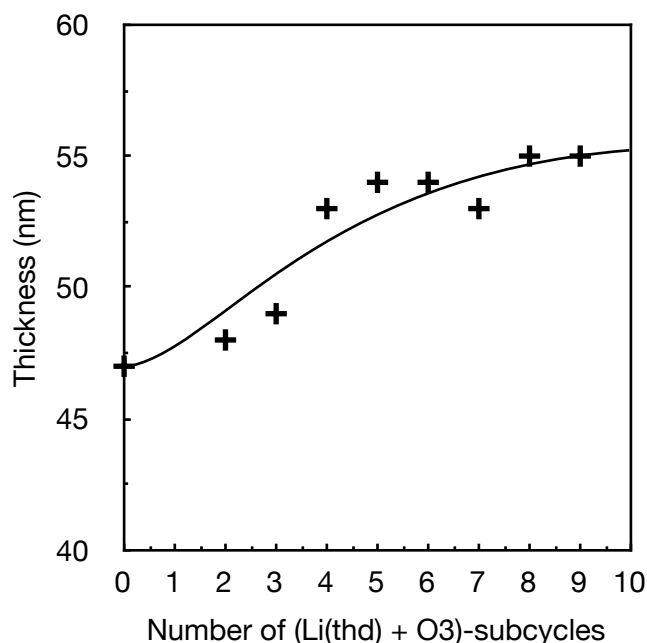
Figur 4.2.9: GIXRD-diffraktogram fra varmebehandlet AP4034 viser at filmen er amorf, og ikke inneholder ønsket krystallinsk fase.

Det ble antatt at det ikke var mulig å oppnå ønsket fase etter varmebehandling fordi filmene nå inneholdt for lite litium, og det ble derfor foretatt en deponering hvor det ble lagt inn en ekstra Li(thd) + O₃-puls. Etter varmebehandling viste det seg at heller ikke denne filmen inneholdt ønsket fase. Det ble for sikkerhetens skyld deponert en tykk film, AP5040 for å sikre bedre opptak, men det var intet tegn til ønsket fase, selv om det var tydelig forandring i filmen etter varmebehandling, se figur 4.2.10.

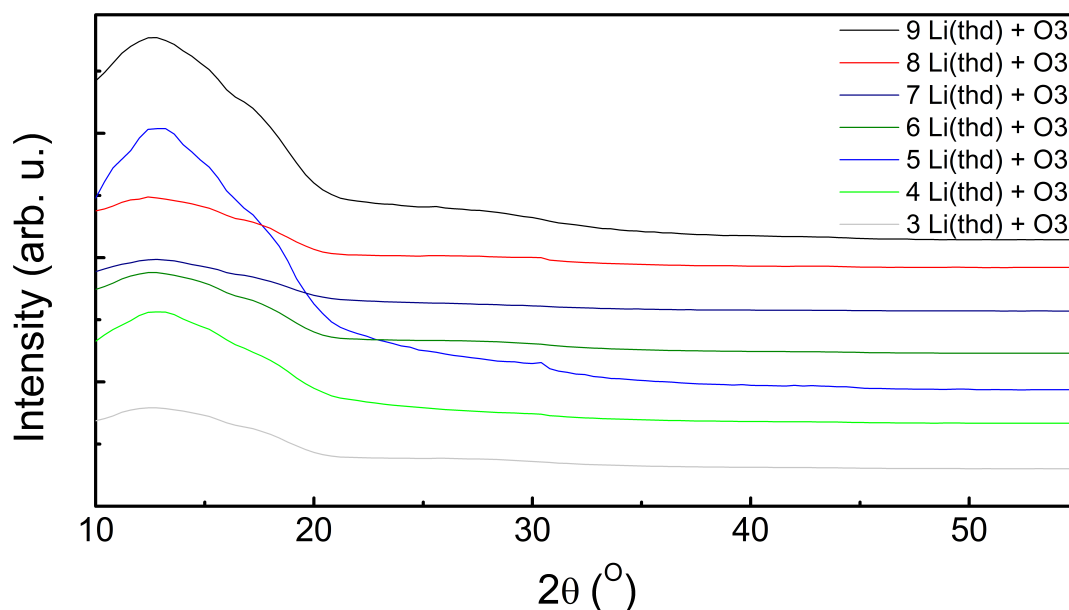


Figur 4.2.10: Bilde av AP5040 før(t.v.) og etter varmebehandling(t.h.) viser store visuelle endringer i filmen.

Det ble konkludert med at det fortsatt ikke var nok litium i filmen til å oppnå ønsket fase, og det ble besluttet å deponere en rekke filmer hvor antall $(\text{Li}(\text{thd}) + \text{O}_3)$ -subsykler per hovedsyklus ble økt stegvis fra tre til ni. I figur 4.2.11 vises filmenes tykkelse som funksjon av antall $\text{Li}(\text{thd}) + \text{O}_3$ -subsykler. Det er tydelig at filmenes tykkelse øker med antall $\text{Li}(\text{thd}) + \text{O}_3$ -subsykler, og dette ble tolket som at litiuminnholdet i filmene økte. Alle filmene i rekken ble varmebehandlet, men det ble ikke oppnådd ønsket fase for noen av filmene, se figur 4.2.12.



Figur 4.2.11: Filmetykkelse som funksjon av antall $(\text{Li}(\text{thd}) + \text{O}_3)$ -subsykler.



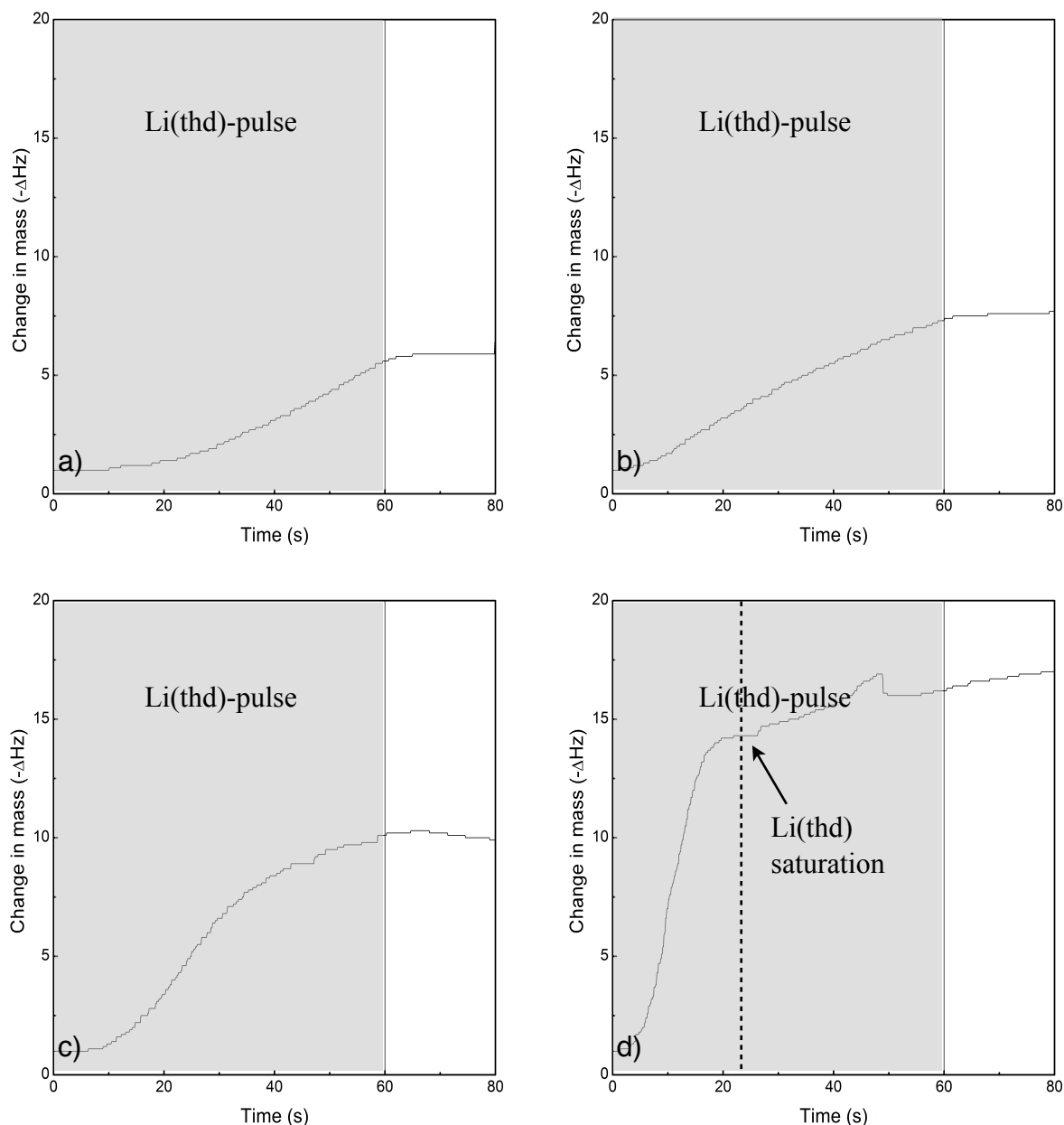
Figur 4.2.12: GIXRD-diffraktogrammer for filmer deponert med økende antall $\text{Li}(\text{thd}) + \text{O}_3$ -subsykler.

Det ble spekulert i om damptrykket til Li(thd) var for lavt ved 175 °C, til tross for at det tilsynelatende ble oppnådd mettnings ved pulsetider høyere enn 1,5 s. Det ble derfor forsøkt å deponere en tynnere film med T_{Li} ; 200 °C, i håp om at problemet med at forløpererrøret ble tett kunne unngås ved å korte ned deponeringstiden, og at en vellykket deponering ville kunne gi ønsket fase etter varmebehandling. Etter endt deponering var forløpererrøret fortsatt åpent, og filmen var uten tykkelsesgradienter, men etter varmebehandlingen var det heller ikke i dette forsøket noe tegn til ønsket fase.

På grunn av de mislykkede forsøkene på å oppnå krystallinske filmer med LiFePO₄-fasen ble det foretatt en rekke QCM-forsøk for å finne svar på om pulsetiden for Li(thd) likevel ikke var tilstrekkelig. Det ble foretatt fire QCM-forsøk hvor pulsetiden til Li(thd) ble satt til 60 s, i håp om at dette var tilstrekkelig til at overflatemettnings kunne oppnås og leses ut i fra QCM-dataplottet. I QCM-forsøkene ble forløpertemperaturen $T_{Li(thd)}$ og reaksjonstemperaturen T_r variert. Utdrag fra QCM-forsøkene som viser Li(thd)-pulsen er vist i figur 4.2.13.

Fra QCM-forsøkene kommer det frem at når $T_{Li(thd)}$ er 190 °C eller lavere oppnås det ikke overflatemettnings av Li(thd) i løpet av 60 sekunder, se figur 4.2.13 a), b), c). For $T_{Li(thd)}$; 200 °C nås overflatemettnings av Li(thd) etter omlag 22 sekunder, se figur 4.2.13 d).

På grunn av problemene med fortetning av forløpererrøret ved $T_{Li(thd)}$; 200 °C ble det derimot ikke valgt å undersøke videre deponeringer med ny pulsetid ved denne temperaturen.



Figur 4.2.13: Utdrag fra QCM-dataplot viser masseendringen som funksjon av tid for Li(thd) ved forskjellige T_{Li} og T_r . Utdragene er vist separat fordi de ikke er direkte sammenliknbare, da de er fra forskjellige QCM-forsøk med forskjellige krystaller. Det grå området viser Li(thd)-pulsene. Mettningspunkt for Li(thd) er vist med pil der det forekommer.

a) KBG4028_QCM. $T_{Li(thd)}$; 175 °C og T_r ; 221 °C.

b) KBG4029_QCM. $T_{Li(thd)}$; 175 °C og T_r ; 246 °C.

c) KBG4030_QCM. $T_{Li(thd)}$; 190 °C og T_r ; 246 °C.

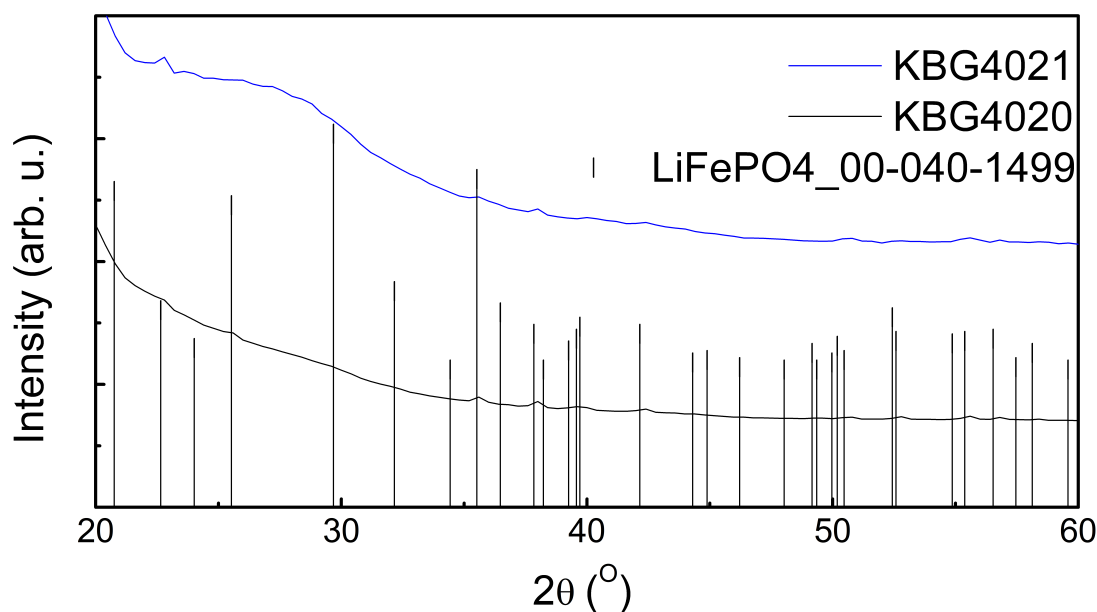
d) KBG4038_QCM. $T_{Li(thd)}$; 200 °C og T_r ; 246 °C.

Det ble derimot forsøkt to deponeringer, KBG4020 og KBG4021 med henholdsvis 10 og 20 s pulsetid for Li(thd) med $T_{Li(thd)}$; 175 °C. Til tross for at det ut i fra QCM-forsøkene ikke forekommer overflatemetning, kunne det allikevel gi en tilstrekkelig mengde litium i filmene til at

krystallisering er mulig. Filmene ble deponert med totalt 400 hovedsykluser og to Li(thd) + O₃-subsykler per hovedsyklus.

Filmenes tykkelse var henholdsvis 50 og 53 nm for KBG4020 og KBG4021, som er noe tykkere enn 46 nm for AP5035 som ble deponert med 2 s Li(thd)-puls, men ellers samme parametere.

KBG4021 hadde synlige tykkelsesgradienter. Begge ble varmebehandlet, og undersøkelser med GIXRD viste krystallinsk LiFePO₄ i begge filmene, se figur 4.2.14.



Figur 4.2.14: GIXRD-diffraktogram av KBG4020 og KBG4021 viser krystallinsk LiFePO₄ etter varmebehandling. Sort: KBG4020. Blå: KBG4021.

Selv om det har blitt bekreftet at filmene inneholder litium ved at litiumholdige faser har blitt påvist, har det ikke vært like enkelt å utføre kvantitative undersøkelser av filmenes litiuminnhold. Utvalgte prøver ble sendt til undersøkelse med TOF-ERDA. En oversikt over hvilke prøver som ble undersøkt er gitt sammen med resultatene av undersøkelsen i tabell 4.2.4.

Tabell 4.2.4: Oversikt over prøver som ble undersøkt med TOF-ERDA i Uppsala. Oversikten viser pulsetid for Li(thd), antall Li(thd) + O₃-subsykler og målt sammensetning.

Prøvenavn	Li(thd) + O ₃ -subsykler	Li(thd)-puls (s)	Li (at%)	Fe (at%)	P (at%)	O (at%)
AP5033	2	1,0	0,40	21,13	15,09	63,38
AP5032	2	2,5	0,43	21,41	13,92	64,24
AP5034	2	3,5	1,62	20,28	16,23	61,87
AP5044	9	2,0	2,00	20,00	15,00	63,00
KBG4020	2	10,0	1,38	21,21	13,79	63,63
KBG4021	2	20,0	3,36	19,69	13,47	63,21
KBG4021*	2	20,0	5,53	17,09	16,08	61,31

*etter varmebehandling.

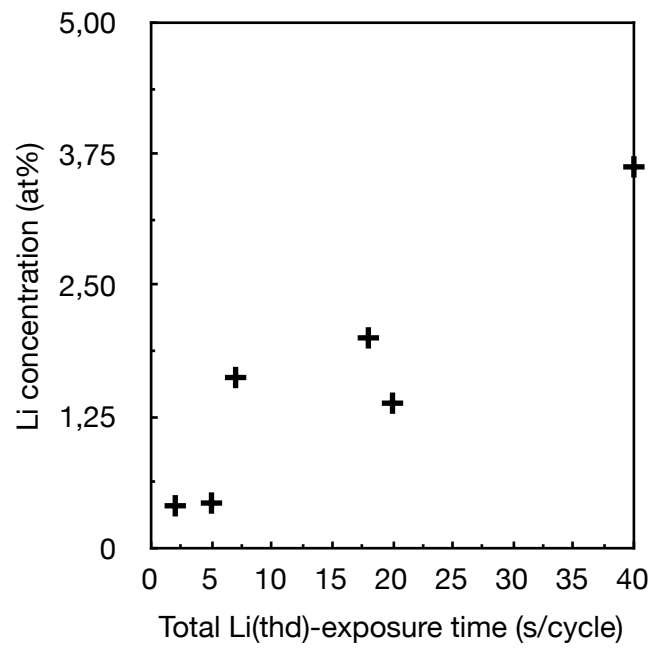
Prøven KBG4021, både ubehandlet og varmebehandlet ble også målt i Finland. Resultatet av disse målingene er vist i tabell 4.2.5.

Prøvenavn	Li(thd) + O ₃ -subsykler	Li(thd)-puls (s)	Li (at%)	Fe (at%)	P (at%)	O (at%)
KBG4021*	2	20,0	7,30	18,10	14,30	60,00
KBG4021	2	20,0	7,30	13,60	14,90	63,70

Målingene gir forskjellige verdier for blandt annet litiuminnholdet. Disse resultatene blir sammenliknet mer detaljert i kapittel 5.2.

TOF-ERDA-undersøkelsen viser at filmenes litiuminnhold er relativt lavt, og det er tydelig at litiuminnholdet er avhengig av både lengden til Li(thd)-pulsene og antallet Li(thd)+O₃-subsykler. At det er vesentlige forskjeller i litiuminnholdet i forhold til pulsetiden bygger oppunder konklusjonen om at pulsetidene er for korte til å oppnå metning.

I figur 4.2.15 er litiuminnholdet gitt som funksjon av den sammenlagte Li(thd)-eksponeringen. Litiuminnholdet øker nærmest lineært med økende eksponering



Figur 4.2.15: Litiuminnhold som funksjon av sammenlagt Li(thd)-eksponering per hovedsyklus.

4.3. Deponering av AlPO_4

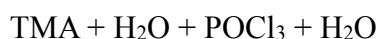
Filmer i Al-P-O-systemet ble deponert ved å benytte TMA og POCl_3 som henholdsvis aluminium- og fosforforløpere, og vann som oksygenkilde. Filmer ble forsøkt deponert med forskjellige kombinasjoner av disse forløperne. I tabell 4.3.1 vises hvilke kombinasjoner som ble utprøvd, samt kortnotasjon for disse sekvensene.

Tabell 4.3.1: Oversikt med kortnotasjon for pulsesekvensene som ble forsøkt.

Kortnotasjon	Pulsesekvens
TMA + H_2O	TMA - N_2 - H_2O - N_2
POCl_3 + H_2O	POCl_3 - N_2 - H_2O - N_2
TMA + H_2O + POCl_3 + H_2O	TMA - N_2 - H_2O - N_2 - POCl_3 - N_2 - H_2O - N_2
TMA + POCl_3	TMA - N_2 - POCl_3 - N_2
TMA + POCl_3 + H_2O	TMA - N_2 - POCl_3 - N_2 - H_2O - N_2
TMA + H_2O + POCl_3	TMA - N_2 - H_2O - N_2 - POCl_3 - N_2

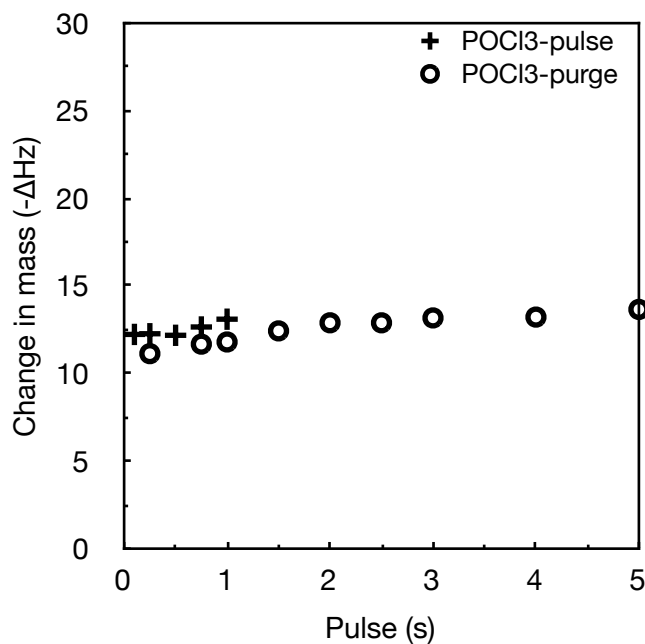
4.3.1. Bestemmelse av pulseparametere med QCM.

For å bestemme pulseparametere for deponering av filmer i Al-P-O-systemet ble det utført et QCM-forsøk. I QCM-forsøket ble parameteren som skulle undersøkes variert, mens øvrige parametere ble holdt konstant ved en tilstrekkelig høy verdi til å ivareta ALD-vekst. Til undersøkelsene av pulsestabilitet ble følgende pulsesekvens benyttet:



Parametere for TMA + H_2O -subsyklusene ble valgt ut i fra tidligere erfaringer ved gruppa, og satt til 0,5 s for TMA og 1 s for H_2O . Rensetidene ble satt til henholdsvis 5 s og 5 s. På grunn av problemer med fortetning på kation-siden og høyere vekst i den fremre delen av reaksjonskammeret, noe som ble antatt å være på grunn av opphopning av forløper i kapillærrørene som er med på å styre tilbakesuget, ble det også forsøkt med 0,3 s "rørtømming" etter TMA-syklusen. En "rørtømming" innebærer at forløperen tømmes for forløper ved å opprettholde bæregass-pulsen etter at det stenges av til forløperbeholderen. På denne måten unngås det at store mengder forløper hopper seg opp i kapillærene på kationsiden. Rørtømmingen gav en utjevning av vekst gjennom hele reaksjonskammeret.

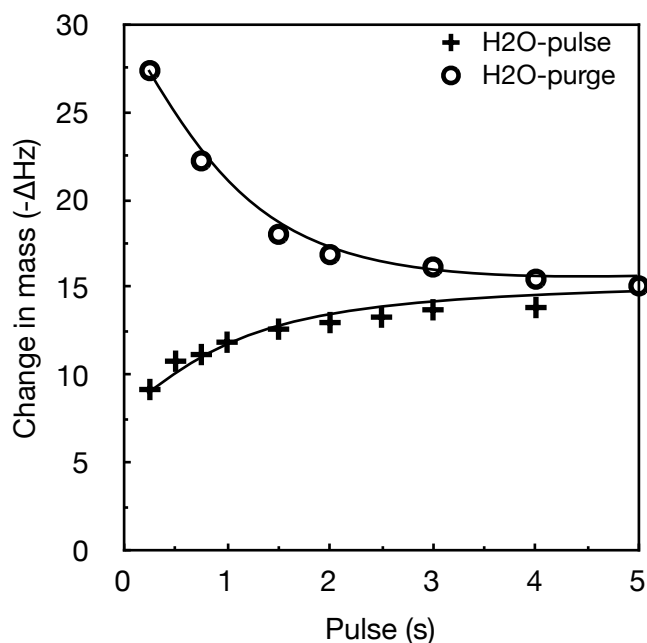
Figur 4.3.1 viser at for masseendringen per syklus som funksjon av pulse- og rensetid for POCl_3 . Masseendringen ser ut til å være konstant for alle pulse- og rensetider som ble undersøkt. Dette tyder på en svært rask reaksjon med overflaten. Det på grunnlag av dette valgt å benytte 0,25 s som pulsetid og 1 s som rensetid for POCl_3 .



Figur 4.3.1: Masseendring per syklus uttrykt som frekvensendring som funksjon av pulse- og rensetider for POCl_3 fra analyse av APQCM4013.

For tilsetningen av vann gir økende lengde for vannpulsen økt masseendring per syklus. Denne økningen flater ut ved omlag 3 s, som vist i figur 4.3.3. At masseendringen per syklus forblir konstant ved økende lengde på vanneksponeringen viser at fullstendig reaksjon forekommer når pulselengden for vann er 3 s eller lengre.

For rensetiden er masseendringen avtagende med økende rensetid, og det er en utflatning etter 3 s. Dette er forventet, da for kort rensetid vil føre til ukontrollerte reaksjoner med forbindelser i gassfase, samt fysisk adsorberte molekyler.



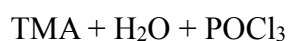
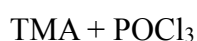
Figur 4.3.3: Masseendring per syklus uttrykt som frekvensendring som funksjon av pulse- og renssetider for H₂O fra analyse av APQCM4013.

Fra dataene ovenfor kommer det frem at det er oppnåst selvhemmende vekst med pulse- og rensparametrene som er gitt i tabell 4.3.2, og disse parametrene ble derfor benyttet i videre undersøkelser av systemet.

Tabell 4.3.2: Pulse- og rensparametere for deponering av filmer i Al-P-O-systemet.

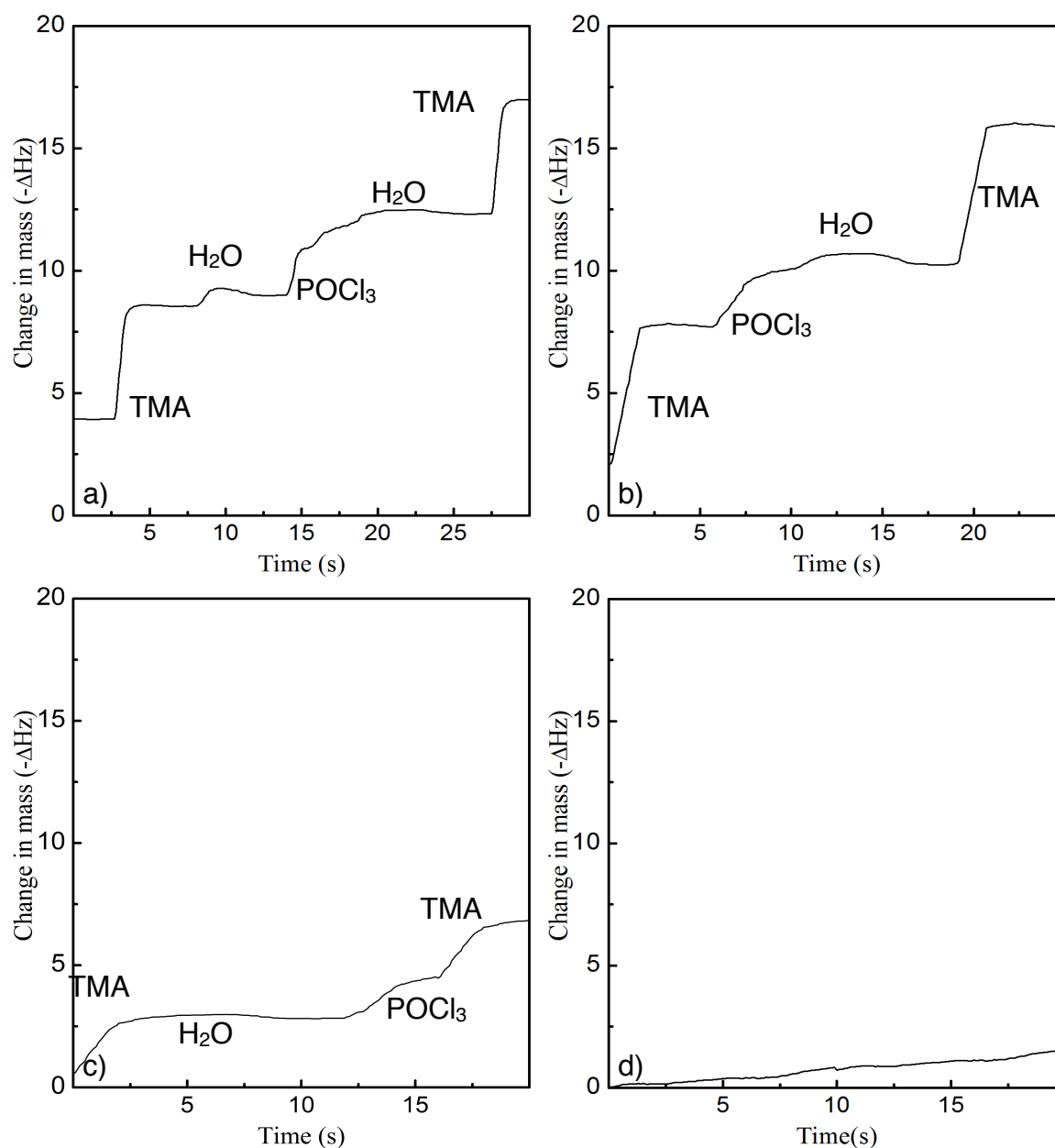
Forløper	Pulsetid (s)	Rensetid (s)
TMA	0,5 s	5,0 s
H ₂ O	1,0 s	5,0 s
POCl ₃	0,250 s	1,0 s
H ₂ O	3,0 s	3,0 s

I QCM-forsøket ble det også forsøkt flere kombinasjoner av forløperne for å undersøke om det kunne deponeres filmer med andre kombinasjoner enn TMA + H₂O + POCl₃ + H₂O. Følgende kombinasjoner ble forsøkt:



I figur 4.3.4 vises masseendringen som funksjon av tid for de forskjellige kombinasjonene. Det er tydelig at det ikke forekommer noe vekst for TMA + POCl₃ i forhold til de øvrige kombinasjonene som gir god vekst. TMA + POCl₃ + H₂O gir dårligere vekst enn TMA + H₂O + POCl₃.

TMA + H₂O + POCl₃ + H₂O er vist for sammenlikning.



Figur 4.3.4: Utdrag fra QCMAP4013 viser masseendringsforløpet som funksjon av tid for forskjellige kombinasjoner av forløpere. a) TMA + H₂O + POCl₃ + H₂O b) TMA + POCl₃ + H₂O c) TMA + H₂O + POCl₃ d) TMA + POCl₃

Tabell 4.3.3 viser at masseendringen per syklus for TMA + H₂O + POCl₃ er relativt lav i forhold til TMA + POCl₃ + H₂O og TMA + H₂O + POCl₃ + H₂O, som har tilnærmet samme masseendring per syklus. For TMA + POCl₃ er veksten ikke-eksisterende, som også kan sees i figur 4.3.4. I QCM-forsøket ble det lagt inn ventesekvenser på 60 s, altså sekvenser uten tilførsel av forløpere.

Til sammenlikning var den gjennomsnittlige masseendringen per syklus for disse sekvensene på 0,84 Hz, noe som viser at det ikke forekommer noen vekst under TMA + POCl₃-pulsingen. Det ble på grunnlag av dette valgt å undersøke kombinasjonene TMA + POCl₃ + H₂O og TMA + H₂O + POCl₃ + H₂O nærmere.

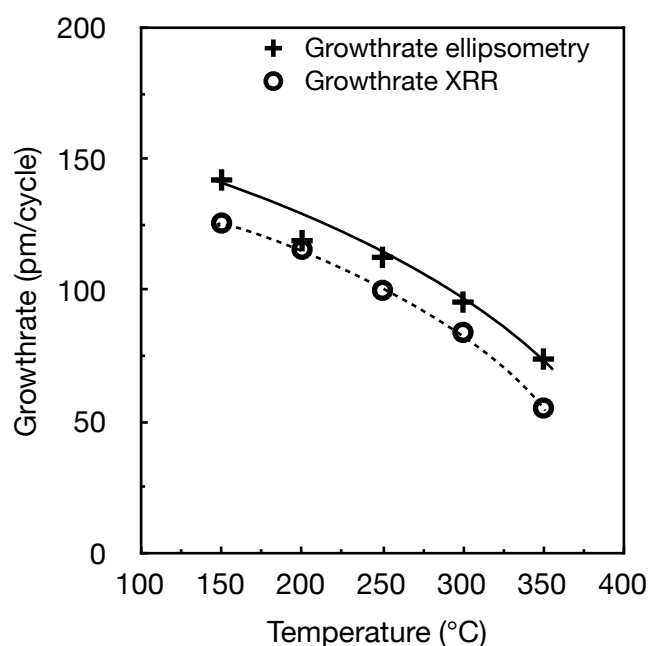
Tabell 4.3.3: Masseendring per syklus for forskjellige pulsesekvenser fra analyse av APQCM4013.

Pulsesekvens	Masseendring per syklus (-ΔHz)
TMA + H ₂ O + POCl ₃ + H ₂ O	8,4
TMA + POCl ₃	0,7
TMA + POCl ₃ + H ₂ O	8,2
TMA + H ₂ O + POCl ₃	4,9

4.3.2. Kartlegging av vekst av filmer i Al-P-O-systemet

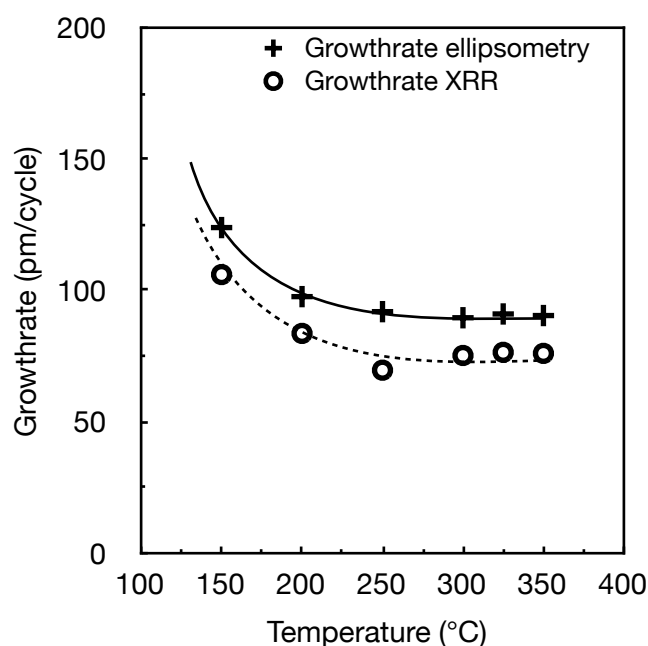
Som antydnet i QCM-forsøket ble det oppnådd vellykkede deponeringer fra begge de ovenfornevnte kombinasjonene. Det ble forsøkt og oppnådd vellykket deponering av 118 nm tykk film med 1000 hovedsykler ved 198 °C. Prosessenes vekstrate og eventuelle temperaturvinduer ble så kartlagt ved å deponere en rekke med filmer hvor deponeringstemperaturene varieres, mens øvrige parametere holdes konstant. Filmer ble deponert med 250 hovedsykler ved 150, 246, 298, 325 og 350 °C. Vekstraten ble målt med både ellipsometri og XRR.

Figur 4.3.6. viser at vekstraten for TMA + POCl₃ + H₂O-prosessen avtar med økende temperatur over hele området som ble undersøkt. Vekstratene ble med ellipsometri målt til å være gjennomgående høyere enn det som ble målt med XRR. Unntaket er filmen som ble deponert ved 198 hvor målingene er sammenfallende. Denne filmen er som nevnt vesentlig tykkere enn de andre. Tidligere erfaringer fra gruppa viser at for å oppnå gode målinger med ellipsometri bør filmene være omlag 50 nm eller tykkere. Tykkelsesmålingene med XRR er derfor sannsynligvis mest pålitelige.



Figur 4.3.6: Variasjon i vekstrate som funksjon av temperatur for filmer deponert med TMA + POCl₃ + H₂O-prosessen målt med XRR og ellipsometri.

Som vist i figur 4.3.7 er vekstraten også for TMA + POCl₃ + H₂O-prosessen avtagende med økende temperatur. Vekstraten flater ut i området mellom 250 °C og 350 °C, og viser et mulig temperaturvindu. Det ble ikke ansett som interessant å undersøke vekstraten ved høyere temperaturer da dette begynner å nærme seg dekomponeringstemperaturen for TMA hvilket vil gi ukontrollert vekst.



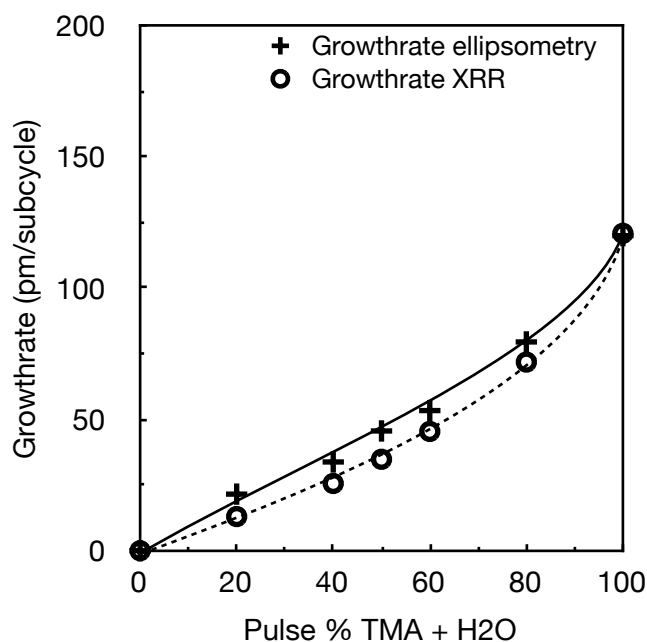
Figur 4.3.7: Vekstrate som funksjon av temperatur for filmer deponert med TMA + H₂O + POCl₃ + H₂O-prosessen målt med XRR og ellipsometri.

Forsøk med å deponere film med kun $\text{POCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ble foretatt uten hell ved 196 og 246 °C. Det var derfor interessant å undersøke filmenes vekst som funksjon av andelen TMA+ H_2O -subsykler under deponeringen. Dette ble gjort ved deponert en rekke filmer hvor forholdet mellom TMA + H_2O - og $\text{POCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ -subsyklusene ble variert. Filmene ble deponert ved 246 °C og med totalt 500 subsykler. Variasjonene ble foretatt etter skjemaet vist i tabell 4.3.3.

Tabell 4.3.3: Pulseskjema for deponeringer med forskjellig pulseandel % (TMA + H_2O)

Pulseandel % (TMA + H_2O)						
100 %	80 %	60 %	50 %	40 %	20 %	0 %
	TMA + H_2O	TMA + H_2O	TMA + H_2O	$\text{POCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{POCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$	
	TMA + H_2O	$\text{POCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{POCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$	TMA + H_2O	$\text{POCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$	
TMA + H_2O	$\text{POCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$	TMA + H_2O		$\text{POCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$	TMA + H_2O	$\text{POCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$
	TMA + H_2O	$\text{POCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$		TMA + H_2O	$\text{POCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$	
	TMA + H_2O	TMA + H_2O		$\text{POCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{POCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$	
Antall sykler						
500	100	100	250	100	100	500

Både XRR og ellipsometri viser at filmenes vekst er sterkt, nesten lineært korrelert med pulseandelen % (TMA + H_2O), se figur 4.3.8.

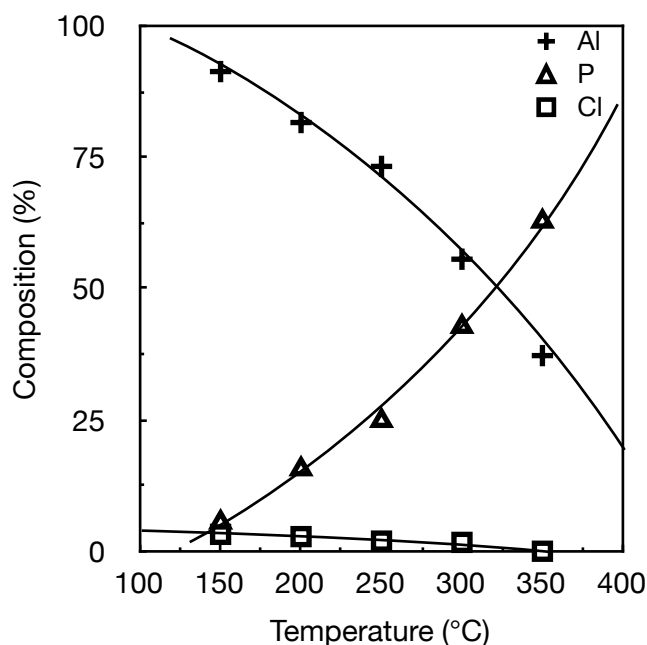


Figur 4.3.8: Vekstrate per sunbsyklus som funksjon av pulseandel % (TMA + H_2O) for filmer deponert med TMA + H_2O + $\text{POCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ -prosessen målt med XRR og ellipsometri.

4.3.3. Kartlegging av sammensetning av filmer deponert i Al-P-O-systemet

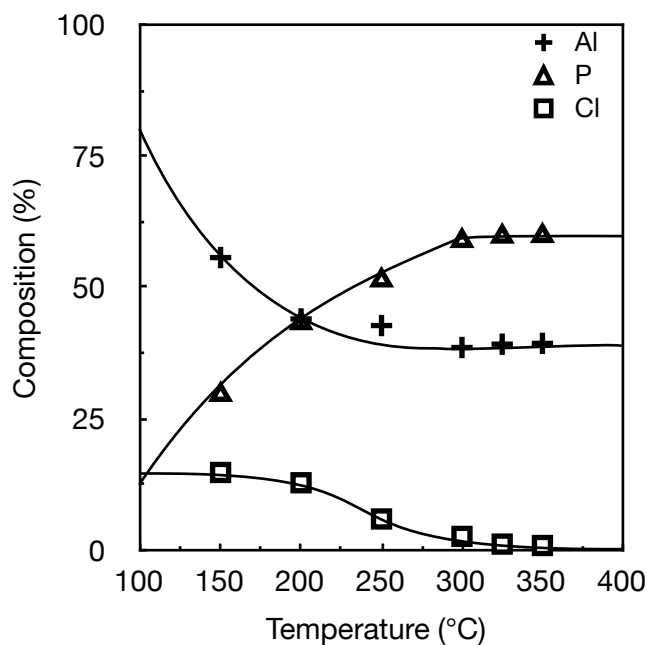
Variasjonen i filmenes aluminium- og fosforinnhold ble undersøkt som funksjon av temperatur for begge prosessene. På grunn av den klorholdige fosforförlöperen var også det interessant å undersøke filmenes klorinnhold. For TMA + H₂O + POCl₃ + H₂O-prosessen ble også sammensetningens avhengighet av pulseforholdet mellom (TMA + H₂O)- og (POCl₃ + H₂O)-subsyklene kartlagt.

For TMA + POCl₃ + H₂O-prosessen er sammensetningen svært avhengig av temperaturen. Fosforinnholdet öker jevnt med ökende temperatur, med tilsvarende minkende aluminiuminnhold. Klorinnholdet i filmene er relativt lavt, og avtar med ökende temperatur fra ~3 % ved 150 °C til under 0,1% ved 350 °C, se figur 4.3.9.



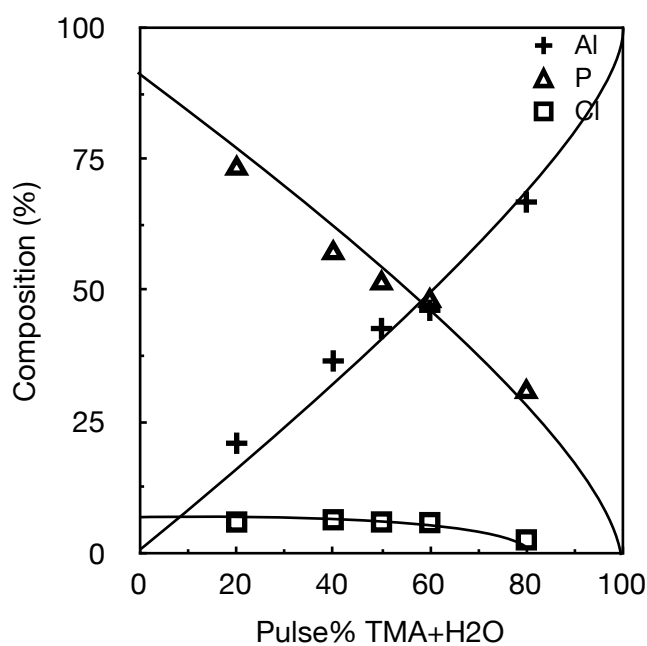
Figur 4.3.9: Variasjon i sammensetning som funksjon av temperatur for filmer deponert med TMA + POCl₃ + H₂O-prosessen.

I figur 4.3.10 er sammensetningen som funksjon av temperatur for TMA + H₂O + POCl₃ + H₂O-prosessen vist. Sammensetningen er mindre temperaturavhengig enn TMA + POCl₃ + H₂O-prosessen. Fosforinnholdet er lavt ved lav temperatur, og öker jevnt med temperaturen frem til omlag 300 °C hvor ökningen flater ut og det oppnås metning av fosfor. Klorinnholdet i filmene er noe høyere for denne prosessen, men innholdet minker drastisk fra ~13% ved 200 °C til ~5% ved 250 °C og ~1% ved 350. 1:1 forhold mellom aluminium og fosfor ble oppnådd ved 200 °C, men det er også en relativt høy andel klor i filmen ved denne temperaturen, hvilket kan være ugunstig med tanke på praktisk anvendelse av materialet.



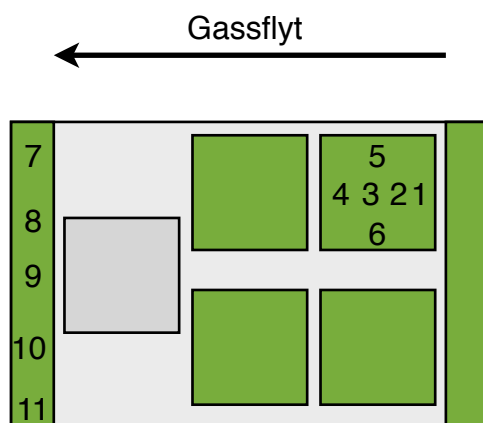
Figur 4.3.10: Variasjon i sammensetning som funksjon av temperatur for filmer deponert med TMA + H₂O + POCl₃ + H₂O-prosessen.

Figur 4.3.11 viser at aluminium- og fosforinnholdet i filmene er sterkt avhengig av pulseandelen % (TMA + H₂O). Det forekommer en nesten linær økning i aluminiumsinnholdet ved økende andel (TMA + H₂O)-pulser. Klorinnholdet ser ut til å være hovedsaklig temperaturavhengig og er mer eller mindre konstant ved ~5% frem til pulseandelen (TMA + H₂O) overstiger 60 %. 1:1 forhold mellom aluminium og fosfor er oppnådd ved 60% pulsing av (TMA + H₂O).



Figur 4.3.11: Variasjon i sammensetning som funksjon av pulseandel % (TMA + H₂O) for filmer deponert med TMA + H₂O + POCl₃ + H₂O-prosessen.

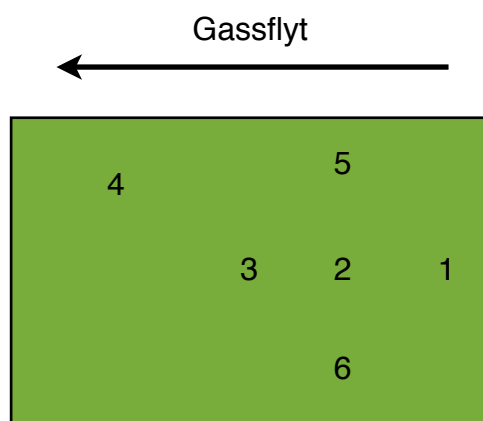
For å få en indikasjon om filmenes sammensetning er jevn over hele reaksjonskammeret ble det gjort målinger av brytningsindeksen på deponert film fra utvalgte steder i reaksjonskammeret. Det ble gjort målinger på en 218 nm tykk film deponert med TMA + POCl₃ + H₂O-prosessen, AP5102. Det ble også gjort målinger på en 60 nm tykk film deponert med TMA + H₂O, AP5101 for sammenlikning. Begge filmene ble deponert ved samme temperatur, 196 °C. Skisser som viser hvor målingene ble utført er vist i figur 4.3.12 og 4.3.13 for henholdsvis AP5102 og AP5101. De målte verdiene er gitt i henholdsvis tabell 4.3.4 og 4.3.5. Målingene viser at det er svært lite variasjon i brytningsindeksen ved de forskjellige målepunktene. Variasjonen er litt større for AP5102 enn for AP5101, men det ble tolket til at sammensetningen og deponeringsvilkårende er jevne gjennom reaksjonskammeret.



Figur 4.3.12: Skjematisk oversikt over substratenes plassering i reaksjonskammeret for AP5102. Tallene indikerer hvor målingene ble foretatt, og verdiene kan sees i tabell 4.3.5.

Tabell 4.3.4: Brytningsindeks målt med ellipsometri ved forskjellige punkter i reaksjonskammeret for deponering AP5102. Målepunktene er angitt med tallene i figur 4.3.11.

Målepunkt	Brytningsindeks	Målepunkt	Brytningsindeks
1	1,630	7	1,626
2	1,629	8	1,621
3	1,628	9	1,620
4	1,629	10	1,623
5	1,627	11	1,626
6	1,633		
Gjennomsnitt med standardavvik		1,627 ± 0,004	



Figur 4.3.13: Skjematisk oversikt over substratenes plassering i reaksjonskammeret for AP5101.

Tallene indikerer hvor målingene ble foretatt, og verdiene kan sees i tabell 4.3.5.

Tabell 4.3.5: Brytningsindeks målt med ellipsometri ved forskjellige punkter i reaksjonskammeret for deponering AP5101. Målepunktene plassering er angitt med tallene i figur 4.3.12.

Målepunkt	Brytningsindeks	Målepunkt	Brytningsindeks
1	1,643	4	1,644
2	1,641	5	1,643
3	1,643	6	1,640
Gjennomsnitt med standardavvik		1,642 ± 0,002	

5. Diskusjon

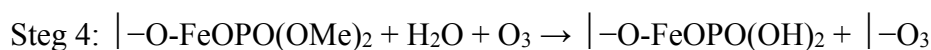
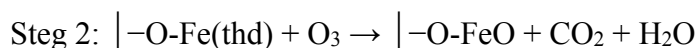
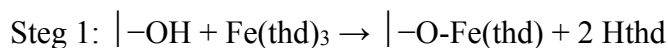
Filmer har i dette arbeidet blitt deponert og undersøkt med forskjellige metoder, og det har blitt oppnådd gode og noen ikke fullt så gode resultater. Det som er vel så viktig er å finne ut hvordan deponeringene har vært mulig, eller for den sakens skyld; hvorfor det ikke har vært mulig. Resultatene som har blitt oppnådd i dette arbeidet vil derfor vurderes og diskuteres i lys av hverandre og relevante resultater fra litteraturen. Mulige vekstmekanismer for de forskjellige prosessene vil også bli diskutert med bakgrunn i resultatene. Mulige metoder for å bekrefte hypotesene som blir fremlagt vil også vurderes.

5.1. Vekst av filmer i Fe-P-O-systemet

TMP har tidligere blitt benyttet som fosforforløper ved deponering av filmer i Ca-P-O- og La-P-O-systemene [25, 27]. Det ble i begge disse systemene benyttet thd-forløpere, henholdsvis $\text{Ca}(\text{thd})_2$ og $\text{La}(\text{thd})_3$. Det er derfor interessant å sammenlikne funnene fra dette studiet med de tidligere arbeidene.

En påfallende forskjell i arbeidene er at det for filmer i Ca-P-O-systemet kun ble benyttet vann som oksygenkilde etter TMP, mens det for La-P-O- og Fe-P-O-systemene har blitt benyttet kombinert pulsing av vann og ozon etter TMP. Det ble forsøkt å kun benytte vann etter TMP ved deponering av filmer i La-P-O-systemet, men dette gav betydelig redusert vekst. Vekstraten ble målt til 9 pm/syklus når det kun ble brukt vann, kontra ~80 pm/syklus for kombinert vann- og ozonpuls. For Ca-P-O-filmene ble vekstraten målt til å være 41 pm/syklus med kun vann etter TMP. Dette tyder på at det er forskjellige vekstmekanismer i de forskjellige systemene. I referanse [25] ble det foreslått at Ca-P-O-filmene vokser ved at karbonatgruppene som dannes under $\text{Ca}(\text{thd})_2 + \text{O}_3$ -subsyklene byttes ut under TMP-pulsingen. At det trengs ozon i tillegg til vann for å oppnå god vekst i Fe-P-O og La-P-O-systemene tyder på at det er en annen vekstmekanisme i disse systemene.

Adsorpsjon av TMP foregår mest sannsynlig ved frigjøring av metanol, CH_3OH , da det er lite trolig at det dannes O-O-bindinger ved at det frigjøring metan, CH_4 . Ved påfølgende pulsing av vann og ozon vil vannet føre til at resterende metylgrupper frigjøres som metanol. Ozon vil adsorberes på overflaten og klargjøre systemet for videre vekst med $\text{Fe}(\text{thd})_3$. Dette er skissert i reaksjonslikningene under:



|– indikerer overflategrupper. Øvrige forbindelser er i gassfase, hvis ikke annet er bemerket.

I steg 3 antas det at vann, eller i det minste OH-grupper, på overflaten er nødvendig for at TMP skal kunne adsorberes kjemisk. Figur 4.1.3 i kapittel 4.1.1 viser at filmenes fosforinnhold avtar ved økende temperatur. Det er rimelig å anta at konsentrasjonen av OH-grupper vil avta med økende temperatur på grunn av desorpsjon. Dette vil da føre til dårligere vekstforhold for TMP under deponeringen. Det vil være mulig å gi en indikasjon på dette ved å undersøke forekomsten av OH-grupper med IR-spektroskopiske metoder som funksjon av temperatur. Ved å benytte kombinert QCM- og *in-situ* massespektrometri vil det være mulig å bestemme en reaksjonsmekanisme for deponeringen med større sikkerhet ved at gassfaseproduktene som dannes under de forskjellige pulsingene bestemmes. Tilsvarende kan IR-spektroskopi brukes til å gi et bilde av hvilke grupper som reagerer med hverandre ved å undersøke hvilke bindinger som forekommer i den deponerte filmen.

Noe annet som er verdt å merke seg er metningen av fosfor i filmene. For filmer i Ca-P-O oppnås det maksimalt 1:0,84-forhold mellom Ca og P i filmene. For Fe-P-O og La-P-O-systemene er det motsatt. Ved metning av fosfor er 1:1,2-forhold mellom La og P, og for Fe og P er forholdet 1:1,25.

For Fe-P-O-systemet tilsvarer dette $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ -fasen, men siden de deponerte filmene er røntgenamorfe er det vanskelig å si noe om hvilke faser som foreligger i filmen, det er også rimelig å anta at det foreligger hydrerte faser i filmen. Thd-ligandene i $\text{Fe}(\text{thd})_3$ er svært plasskrevende, og det kan derfor også tenkes at et mindre TMP-molekyl vil gi en bedre utnyttelse av de tilgjengelige adsorpsjonssetene på overflaten, dette vil gi et overskudd av fosfor i forhold til jern i filmen.

TMP har også, som tidligere nevnt i kapittel 2.9, blitt benyttet til deponering av filmer i Li-P-O-, Al-P-O- og Ti-P-O-systemene. Da det i de sistnevnte systemene ikke har blitt benyttet ekstra oksygenkilder, og heller ikke thd-forbindelser er det ikke like naturlig å utføre en sammenlikning med disse i samme grad da vekstemekanismene sannsynligvis er svært forskjellige.

5.2.Forsøk på inkorporering av Li i FePO₄

Til tross for lovende innledende resultater har det ikke lyktes å finne en robust ALD-prosess som gir reproducerbar deponering av LiFePO₄-tynnfilmene.

Forsøk med Li(^tOBu) resulterte i unktrollert vekst av filmer med svært mye litium i forhold til jern og fosfor. Filmene inneholdt dessuten krystallinsk Li₃PO₄. I nyere tid har nettopp tynne filmer av krystallinsk Li₃PO₄ blitt deponert ved direkte reaksjon mellom Li(^tOBu) og TMP[23]. Forekomsten av Li₃PO₄ i Li_xFePO₄-filmene, og den svært ukontrollerte veksten for filmene som ble deponert i dette arbeidet gjorde at Li(^tOBu) ble sett på som en uegnet forløper til videre studier. Dette til tross for at det har blitt utført vellykkede deponeringer av for eksempel litiumlantantitanat med denne forløperen[21]. Til sammen tyder dette på at Li(^tOBu) er uegnet til deponering av litium- og fosfatholdige filmer i kombinasjon med TMP, og hvis Li(^tOBu) skal benyttes som litiumforløper bør det benyttes andre fosforforløpere, som for eksempel POCl₃.

Filmene som ble deponert med Li(^tOBu) viste seg å være ustabile i luft. Over tid har det blitt dannet et melkehvitt lag på substratene som ikke var der opprinnelig. Det er uvisst hvor raskt dannelsen av dette foregår, da filmene har vært oppbevart uten videre observasjon over en to-års periode. Det er ikke uventet at filmene reagerer med luft da de sannsynligvis inneholder Li₂O og LiOH, som begge reagerer med CO₂ i luft ved dannelse av Li₂CO₃. I referanse[23] ble det også oppdaget at Li₃PO₄-filmer deponert fra TMP og Li(^tOBu) reagerer med luft over tid.

Til tross for ulempene som har blitt nevnt bør det allikevel vurderes å forsøke deponering av LiFePO₄ med Li(^tOBu) som litiumforløper. Dette bør derimot forsøkes med redusert andel Li(^tOBu) + H₂O-pulser. Dannelsen av krystallinsk Li₃PO₄ under deponeringen anses som ugunstig, men Li₃PO₄ har blitt benyttet som litiumkilde for syntese av bulk-LiFePO₄. Dette viser til at det kan være mulig å oppnå krystallinsk LiFePO₄ med varmebehandling etter deponeringen.

Med Li(thd) ble det innledningsvis oppnådd svært gode resultater. Problemet har derimot vært å reproducere det innledende forsøket og finne en robust ALD-prosess for deponering av LiFePO₄. Problemene tilskrives i stor grad oppførselen til Li(thd). Ved de to forløpertemperaturene som ble benyttet i dette arbeidet har temperaturen, og dermed fordampningen, enten vært så lav at det ikke oppnås overflatemettning, eller for høy slik at forløperret tettes i løpet av kjøringen. QCM-forsøkene som ble utført i denne studien, se figur 4.2.10 i kap 4.2.5, viser at tiden det tar for å oppnå overflatemettning er svært avhengig av forløpertemperaturen.

I tidligere arbeid med denne forløperen har det i likhet med denne oppgaven blitt benyttet både 175 og 200 °C som forløpertemperatur[19, 43]. I de tidligere arbeidene ble det vist at det er tilstrekkelig med en pulsetid på 1,5 s for Li(thd) med 200 °C som forløpertemperatur. QCM-analysene i dette arbeidet viste derimot at overflatemettning først oppnås etter omlag 22 s med Li(thd)-pulsing ved 200 °C som forløpertemperatur for Li(thd). Erfaringer tilsier derimot at det er avvik mellom den programmerte og den reelle temperaturen for reaktoren. For eksempel ble det målt at temperaturen var så lav som 160 °C når reaktoren var programmert til å gi 175 °C. Det er derfor rimelig å anta at temperaturen for forløperen også er lavere når den programmerte temperaturen er 200 °C. Det er også rimelig å anta at det er forskjeller mellom utstyret som ble benyttet i de forskjellige arbeidene. Dette påvirker i stor grad fordampningen av forløperen og dermed lengden på pulsene som er nødvendige. Mer informasjon om temperaturkalibreringen av reaktoren er gitt i tabell A.1 i appendikset.

Det kan heller ikke sees bort i fra at det kreves lengre pulsetider ved deponering av Li_xFePO_4 fordi overflaten nå er annerledes. Det er rimelig å anta at kinetikken og reaksjonshastigheten mellom Li(thd) og overflaten kan endres på grunn av dette. Det kan også spekuleres i om Li(thd) foretrekker en karbonatoverflate for å oppnå god vekst. I arbeidet med deponering av $(\text{Li}, \text{La})\text{TiO}_3$ med Li(thd) som litiumforløper ble det vist god vekst med Li(thd). For lantan ble det i denne prosessen brukt $\text{La}(\text{thd})_3 + \text{O}_3$. Denne prosessen gir filmer med relativt høyt karboninnhold. Det kan derfor tenkes at Li(thd) reagerer med karbonat-gruppene som dannes i $\text{La}(\text{thd})_3 + \text{O}_3$ -prosessen. Med TOF-ERDA ble det vist at Li-Fe-P-O-filmene som har blitt deponert i dette arbeidet inneholder svært lite karbon, og at den ønskelige karbonatoverflaten derfor ikke oppnås. For å undersøke den eventuelle effekten av overflateforskjellene kan det utføres et QCM-forsøk hvor det først dannes en fosfatoverflate, for så å legge inn en lengre seksjon hvor det kun pulses Li(thd) + O_3 . Hvis det forekommer en endring i tiden det tar for å oppnå overflatemettning med Li(thd) vil dette være en god indikasjon på at reaksjonen med Li(thd) er avhengig av overflaten for å oppnå mettning og god vekst. Tilsvarende forsøk bør også utføres på en Fe-O-overflate.

Det burde også vært utført QCM-forsøk med ennå lengre pulsetider for Li(thd) for å undersøke når mettning oppstår for lavere forløpertemperaturer, selv om det antas at dette vil ta såpass lang tid at det blir lite praktisk å benytte Li(thd) som litiumforløper. En mulighet er å variere forløpertemperaturen for å finne en temperatur hvor fordampningen er lav nok til at forløperrøret ikke tettes, men høy nok til at det oppnås overflatemettning innen rimelig tid. Det er også

hensiktsmessig å undersøke alternative måter for tilførsel av Li(thd) til reaktoren og reaksjonskammeret.

Når det gjelder filmenes litiuminnhold ble det som nevnt i kapittel 4.2.2 utført TOF-ERDA-undersøkelser av utvalgte prøver. Prøven KBG4021 ble dessuten målt både i Uppsala og Finland. Resultatene fra de to målingene er ganske forskjellige, og det kan tyde på at det er store usikkerheter i målingene fra Uppsala. I Uppsala ble litiuminnholdet målt til å være 3,4 og 5,5 at% for henholdsvis ubehandlet og varmebehandlet film. Det er ganske påfallende at litiuminnholdet i filmene har økt etter varmebehandling. Det er mulig dette skyldes at mengden litium har økt relativt til de andre grunnstoffene ved at urenheter har blitt dampet av under varmebehandlingen. Målingene fra Finland viser derimot at litiuminnholdet er 7,3 at% både før og etter varmebehandling. I Uppsala ble det dessuten målt store forekomster av silisium i filmene. Målingene fra Finland viser at det ikke forekommer silisium i filmene. Det kan ut i fra dette tyde på at målingene fra Uppsala har blitt gjort i overgangen mellom film og substrat, og at disse derfor ikke nødvendigvis er representative for filmen.

Det ble vist med XRD at filmen inneholder krystallinsk LiFePO_4 . Dette er interessant med tanke på det relativt lave litiuminnholdet. Forutsatt at hele filmen består av støkiometrisk LiFePO_4 skulle filmenes sammensetning vært 14,3 at% litium, 14,3 at% jern, 14,3 at% fosfor og 57 at% oksygen. Hvis det antas at målingene fra finnland er korrekte inneholder den varmebehandlede filmen 7,3 at% litium, 18,1 at% jern, og 14,3 at% fosfor, noe som tilsier at det er et overskudd av jern i filmen. Forholdet mellom litium og fosfor er omlag 0,5, hvilket gir den omtrentlige sammensetningen $\text{Li}_{0,5}\text{FePO}_x$ hvis det forutsettes at overskuddsjernet foreligger som andre faser. Spørsmålet er da hvilke faser som foreligger i filmen. Det er to muligheter: LiFePO_4 kan foreligge i en matrise av amorfe jernfosfater, eller som en faststoffoppløsning med sammensetningen $\text{Li}_{0,5}\text{FePO}_4$. Dette kan undersøkes ved å finne enhetscelle-dimensjonene til den observerte fasen.

5.3. Vekst av filmer i Al-P-O-systemet

Det ble forsøkt deponeringer av filmer i Al-P-O-systemet med forskjellige kombinasjoner av forløperne, både med og uten vann som oksygenkilde. Siden det ble oppnådd vekst i forskjellig grad med de forskjellige kombinasjonene er det interessant å se på noen mulige mekanismer for vekst av filmer. Mulige metoder for å verifisere de forskjellige mekanismene vil også bli diskutert.

Et sentralt spørsmål i denne studien er hvorvidt POCl_3 kan bindes til en Al-Me-overflate, eller motsatt. Under QCM-forsøkene ble det vist at kombinasjonen $\text{TMA} + \text{POCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ gir omtrent samme vekst som $\text{TMA} + \text{H}_2\text{O} + \text{POCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ mens $\text{TMA} + \text{H}_2\text{O} + \text{POCl}_3$ gir begrenset vekst og $\text{TMA} + \text{POCl}_3$ ikke gir noe vekst. For kombinasjonen $\text{TMA} + \text{POCl}_3$ er det ikke uventet at veksten er svært lav, eller ikke-eksisterende. Veksten blir vanskeliggjort av at det tilsynelatende ikke er noen mulighet for kjemisk adsorpsjon av POCl_3 på en Al-Me-terminert overflate, eller motsatt. Foruten dette vil mangelen på tilførte oksygenatomer gjøre det vanskelig å oppnå kjemisk adsorpsjon av reaktantene fordi det ikke dannes nødvendige OH-grupper.

Hvis resultatene fra forsøkene med kombinasjonene $\text{TMA} + \text{POCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ og $\text{TMA} + \text{H}_2\text{O} + \text{POCl}_3$ som vist i figur 4.3.4 b) og 4.3.4 c) settes opp mot hverandre kommer det frem at det forekommer en viss grad av adsorpsjon ved pulsing av POCl_3 på en AlMe_x -overflate og pulsing av TMA på en POCl_x -overflate. To mulige scenarier for dette er skissert under.

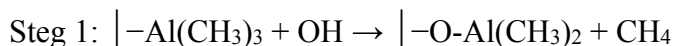
En tenkelig og relativt enkel situasjon som muliggjør dette er at det forekommer ledige OH-grupper på overflaten, som tidligere var blokkert på grunn av sterisk hindring. Forløperen i gassfase vil da kunne adsorberes på vanlig vis slik at det blir en blandet AlMe_x - og POCl_x -overflate.

En annen mulighet er at det dannes delvise bindinger mellom det dobbeltbundede oksygenatomet i POCl_x og aluminiumatomet. TMA er plant, trigonometrisk molekyl med elektronfattig aluminium i sentrum. Molekylets geometri gjør aluminiumatomet svært utsatt for nukleofilt angrep fra oksygenets ledige elektronpar. De delvise bindingene kan muligens være sterke nok til at TMA eller POCl_3 holdes bundet til overflaten under den påfølgende rensingen. Det kan også tenkes at det forekommer en ligandoverføring mellom POCl_x og AlMe_x slik at dobbeltbindingen mellom P og O brytes og at det slik dannes en oksygenbro mellom POCl_x og AlMe_x .

Med bakgrunn i resultatene fra QCM-forsøket som er vist i figur 4.3.4 er det mulig å vurdere mulige reaksjonsmekanismer for de forskjellige forløperkombinasjonene. For å kunne utføre kvantitative vurderinger basert på frekvensendringene ble systemets respons på deponert masse kalibrert ved å deponere Al_2O_3 fra $\text{TMA} + \text{H}_2\text{O}$ helt i starten av forsøket.

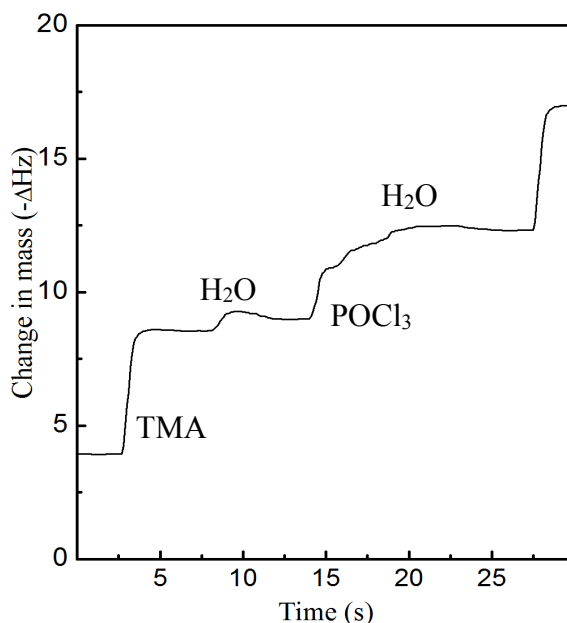
Mekanismen for vekst med TMA og vann er nøye undersøkt i litteraturen[9]. I vurderingene under antas det for enkelhetens skyld at TMA adsorberes på en OH-terminert overflate ved å gi fra seg én metyl-ligand ved dannelse av metan, CH₄. Ved tilførsel av vann vil resterende metylgrupper substitueres med OH-grupper ved en reaksjon som frigjør metan.

Et mulig reaksjonsforløp er skissert under:



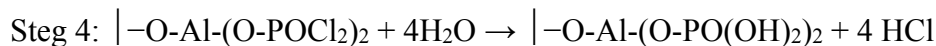
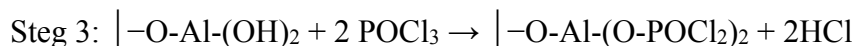
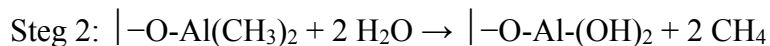
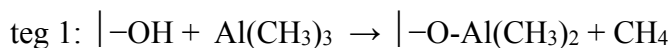
|– markerer overflategrupper. Øvrige forbindelser er i gassfase, hvis ikke annet er bemerket.

I figur 5.3.1 er resultatene fra QCM-undersøkelsen av vekst med TMA + H₂O + POCl₃ + H₂O-prosessen som vist i figur 4.3.4 a) gjengitt.

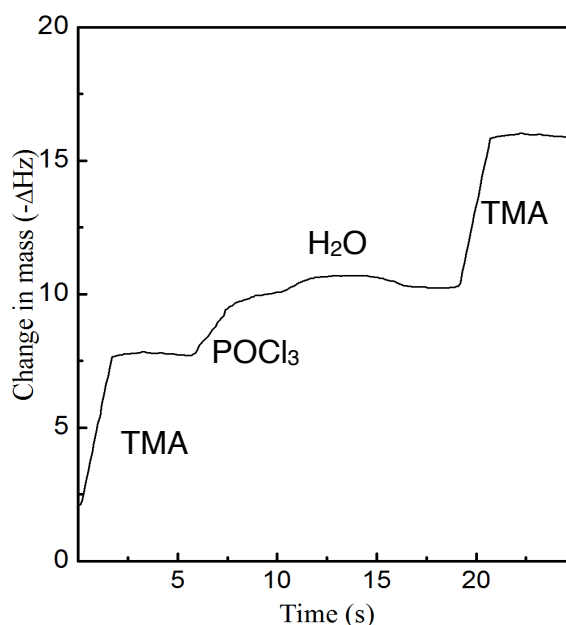


Figur 5.3.1: Utdrag fra QCM-forsøk som viser massendringen som funksjon av tid for TMA + H₂O + POCl₃ + H₂O.

Det er rimelig å anta at reaksjonsforløpet for kombinasjonen TMA + H₂O + POCl₃ + H₂O blir en videreføring av de to stegene som ble skissert ovenfor. POCl₃ adsorberes kjemisk på en Al-OH-terminert overflate via en substitusjonsreaksjon som frigjør HCl. Resterende klor-ligander vil også fjernes som HCl ved påfølgende reaksjon med vann. Et mulig reaksjonsforløp er skissert under:



I figur 5.3.2 er resultatene fra QCM-undersøkelsen av vekst med TMA + POCl₃ + H₂O-prosessen som vist i figur 4.3.4 b) gjengitt. Frekvensendringen etter pulsing og rensing av TMA er omlag 5,6 Hz mens det POCl₃ og H₂O forekommer en frekvensendring på henholdsvis 2,0 og -0,5 Hz.



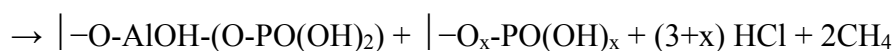
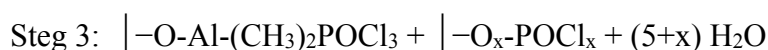
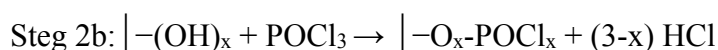
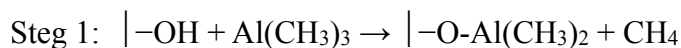
Figur 5.3.2: Utdrag fra QCM-forsøk som viser massendringen som funksjon av tid for TMA + POCl₃ + H₂O-prosessen.

For å sannsynliggjøre en mekanisme må det bestemmes hvor mange ligander som avgis ved adsorpsjon av både TMA og POCl₃. Det antas at POCl₃ kan adsorberes ved å gi fra seg én, to, eller ingen klorligander, mens TMA kan adsorberes ved å avgi én eller to metylgrupper. Det er en rekke parametere som må klaffe for at en mekanisme skal være sannsynlig. Det antas for enkelhetens skyld at reaksjonene mellom vann og resterende klor- og metylligander er fullstendige, selv om de deponerte filmenes klorinnhold antyder at dette ikke nødvendigvis stemmer.

For en komplett syklus med TMA + H₂O er frekvensendringen 8,9 Hz. Hvis det forutsettes at vekstraten for TMA + H₂O er 130 pm/syklus, at tettheten for Al₂O₃ er 3100 g/m³ og at krystallen har

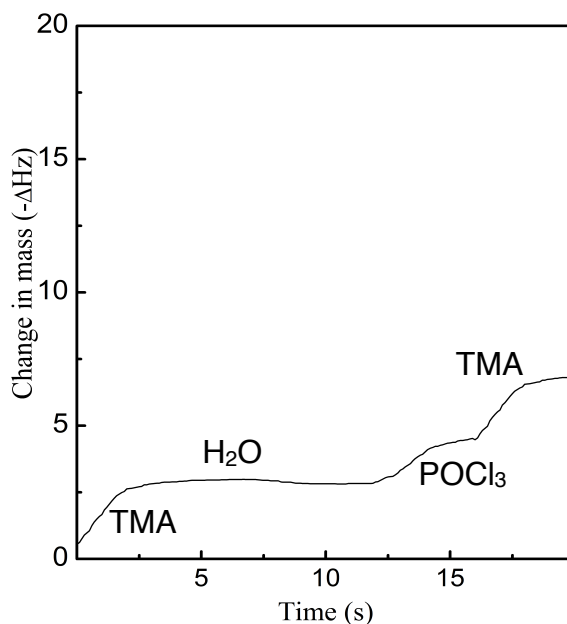
en aktiv overflate på $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ tilsvarer dette at masseendringen, Δm , per frekvensendring, ΔHz , er $13,6 \text{ pg}/\Delta \text{Hz}$. Dette kan benyttes til å bestemme massen som avsettes under pulsing av forløperene. Masseendringen kan brukes til å vurdere hvilke ligander som avgis under adsorpsjonen av forløperene

For TMA- og POCl_3 -pulsene tilsvarer frekvensendringen en massendring på henholdsvis 76,1 og 2,72 pg. Dette tilsvarer da at det avsettes $1,36 \cdot 10^{-12} \text{ mol}$ aluminium. Til dette må det bestemmes en gjennomsnittlig molar masse for det adsorberte fosforkomplekset, slik at forholdet mellom antall mol adsorbent fosfor og antall mol adsorbent aluminium tilsvarer det målte forholdet i filmene som ble deponert under de samme vilkårene. Den molare massen for fosforkomplekset vil være en funksjon av hvor mange klorligander som i snitt avgis. Fra XRF-analyser ble det funnet at forholdet mellom fosfor og aluminium, $\text{at}\% \text{P}/\text{at}\% \text{Al}$, er ca 0,19, og ut i fra beregningene som har blitt foretatt adsorberes POCl_3 ved at det i snitt avgis 1,5 klorligander per adsorbent POCl_3 . Dette tyder på at POCl_3 i all hovedsak adsorberes via ledige OH-grupper, men det kan ikke utelukkes at det i tillegg adsorberes via delvise bindinger som tidligere diskutert. Følgende reaksjonsforløp foreslås på bakgrunn av dette:



Det antas at det forekommer en blanding av de to mulighetene under steg 2.

I figur 5.3.3 er resultatene fra QCM-undersøkelsen av vekst med $\text{TMA} + \text{H}_2\text{O} + \text{POCl}_3$ -prosessen som vist i figur 4.3.4 c) gjengitt. Figuren viser at kombinasjonen gir vekst, selv om denne er relativt lav i forhold til de andre kombinasjonene.

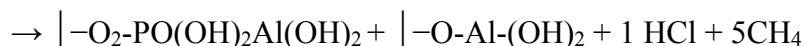
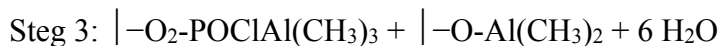
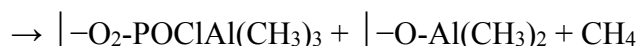
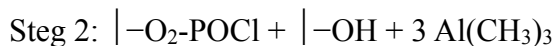


Figur 5.3.3: Utdrag fra QCM-forsøk som viser massendringen som funksjon av tid for TMA + H₂O + POCl₃-prosessen.

Sammen med resultatene fra TMA + H₂O + POCl₃ + H₂O-verifiseres det at POCl₃ kan adsorberes på en Al-OH-terminert overflate som antydte.

En tilsvarende metode som beskrevet for TMA + POCl₃ + H₂O ble benyttet for å finne et anslag for hvor mange metylgrupper som avgis når TMA adsorberes. Frekvensendringene etter pulsene i denne prosessen ble bestemt til å være 2,2 for TMA, -0,2 for H₂O og 1,7 for POCl₃.

Siden det ikke ble forsøkt deponering av film med denne kombinasjonen foreligger det heller ingen målinger av forholdet mellom aluminium og fosfor i filmen. Det kreves derfor en litt annen tilnærming. De gjennomsnittlige molare massene for de overflateadsorberte kompleksene som dannes under pulsingene må beregnes slik at forholdet mellom de molare massene tilsvarer forholdet mellom frekvensendringene ved de respektive pulsene. Resultatet av dette viser at TMA gir fra seg i snitt én metylligand, mens det for POCl₃ i snitt avgis to klorligander når ved adsorbsjon. Dette tyder på at adsorbsjonen av TMA etter POCl₃ i all hovedsak foregår via ledige OH-grupper på overflaten. På grunnlag av dette foreslås reaksjonsforløpet som er gitt under.

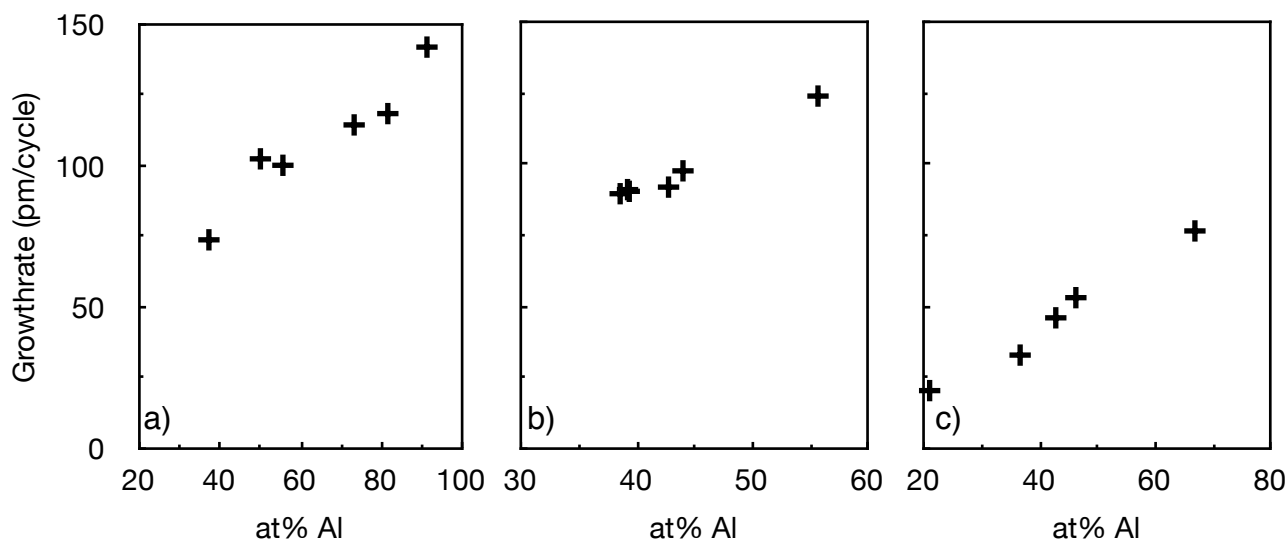


Under steg 2 er det antatt at det forekommer en kombinasjon av de diskuterte mulighetene for adsorpsjon av TMA eller pulsing av POCl_3 . Den påfølgende vanntilførselen vil så substituere CH_3 - og Cl -ligandene med OH -grupper ved frigjøring av metan og HCl som foreslått i steg 3.

Spektroskopiske metoder med IR kan benyttes til å undersøke hvilke interatomære bindinger som forekommer i deponerte filmer. *In situ*-IR-spektroskopi kan også benyttes til å kartlegge forekomsten av bindinger under selve deponeringen. Sammen med *in-situ* massespektrometri vil det være mulig å vurdere hvilke grupper som reagerer med hverandre under deponeringen. Dermed kan vekstmekanismen bestemmes med større nøyaktighet.

Det ble vist at filmer som ble deponert ved samme temperatur som QCM-forsøket inneholder relativt store mengder klor, se figur 4.3.9 og 4.3.10. Dette kan skyldes ufullstendige reaksjoner mellom klorligandene og vann. At reaksjonene kan være ufullstendige bygges også opp under av at fosforinnholdet er relativt lavt, men øker som funksjon av temperatur. Det kunne derfor vært hensiktsmessig å utføre tilsvarende QCM-undersøkelser ved høyere temperaturer, da dette har vist å gi høyere fosforinnhold og lavere klorinnhold. Dette kan tyde på at reaksjonene i større grad er fullstendige. Dette vil da sannsynligvis kunne gi mer informasjon om vekstmekanismene.

For filmer i Fe-P-O-systemet er det tydelig at det er nødvendig med jern for å gi god vekst, men at en kombinasjon av forløperene gir vesentlig bedre vekst. For Al-P-O-systemet er veksten for begge de undersøkte forløperkombinasjonene nærmest lineært korrelert med aluminiuminnholdet i filmene. I figur 5.3.1 er vekstratene som funksjon av aluminiuminnhold for de forskjellige undersøkelsene vist.



Figur 5.3.1: Vekstrate som funksjon av aluminiuminnhold for:

- a) Temperaturvarierende Al-innhold for TMA + POCl₃ + H₂O-prosessen.
- b) Temperaturvarierende Al-innhold for TMA + H₂O + POCl₃ + H₂O-prosessen.
- c) Pulsevarierende Al-innhold for TMA + H₂O + POCl₃ + H₂O-prosessen.

For TMA + H₂O-prosessen er vekstraten avtagende for økende temperatur over 200 °C, og det er vist at den avtagende vekstraten skyldes at antallet reaksjonssteder avtar på grunn av tap av OH- og CH₃-grupper fra overflaten ved høyere temperaturer[9].

Undersøkelsene i dette arbeidet viser at det ikke forekommer vekst med kun POCl₃ og vann ved 196 og 246 °C. Dette kan forklares med at et eventuelt produkt ville vært P₂O₅ som er svært lettfordampelig. Det følger av dette at prosessen er avhengig av aluminium for å gi vekst ved disse temperaturene. Tap av overflategrupper og redusert vekst med TMA vil dermed gi dårligere vekstforhold for POCl₃.

At forholdet mellom aluminium og fosfor i filmene ikke er konstant som funksjon av temperatur tyder derimot på at vekstbidraget fra POCl₃ øker med temperaturen. Det kunne derfor vært interessant å undersøke vekst med kun POCl₃ og vann ved lavere temperaturer.

Hvis det forekommer vekst, kan dette være med på å gi bedre forståelse for hva som foregår under deponeringen av Al-P-O-filmer. Det er tydelig at det forekommer en gjennomgående gjensidig vekstpåvirkning for begge prosessene som ble undersøkt.

Forskjellen i aluminium- og fosforinnholdet som funksjon av temperatur mellom de to prosessene er derimot påfallende. TMA + H₂O + POCl₃ + H₂O-prosessen nås det et konstant forhold mellom aluminium og fosfor i filmene som fører til at veksten gjevner seg ut etter omlag 250 °C. En slik utflatning i veksten forekommer for hverken TMA + H₂O + POCl₃ + H₂O-prosessen eller TMA + H₂O-prosessen alene[9]. Dette kan tyde på at en Al-PO-Cl_{2-x}(OH)_x-overflate er mer stabil i forhold til tap av OH-grupper. At metningen av fosfor forekommer samtidig som at mengden klor i filmen når et minimum kan tyde på at reaksjonene er mer fullstendige ved høyere temperaturer da det forventes at klor i filmen foreligger som ureagerte klorligander fra POCl₃.

For TMA + POCl₃ + H₂O-prosessen er vekstraten som funksjon av temperatur mer sammenfallende med vekstraten for TMA + H₂O-prosessen fra litteraturen. Det forekommer ingen utflatning i hverken vekst eller fosforinnhold som funksjon av temperatur, derimot avtar ikke vekstraten like raskt, noe som kan tilskrives det økende innholdet av fosfor i filmene. Mangelen på et temperaturvindu og det svært varierende aluminium- og fosforinnholdet i filmen gjør at det kan settes i tvil om dette faktisk er en ALD-prosess, og at det kanskje forekommer en viss grad av etsing ved bruk av POCl₃. Av den grunn kunne det vært interessant å variere pulsetiden for POCl₃ ved forskjellige temperaturer for å se hvilke effekt dette eventuelt har på filmenes vekst og sammensetning. Det kan også tenkes at det kreves lengre pulsetider for forløperene da det sannsynligvis er forskjellig reaksjonskinetikk for TMA + POCl₃ + H₂O-prosessen kontra TMA + H₂O + POCl₃ + H₂O-prosessen.

En annen grunn til at aluminiuminnholdet i filmene avtar kan være at det dannes AlCl₃ som damper av under prosessen. AlCl₃ er et flyktig metallhalid som ofte benyttes som aluminiumforløper for ALD-prosesser nettopp på grunn av det høye damptrykket ved relativt lave temperaturer. Det har i tidligere arbeider hvor Al-P-O-filmer har blitt deponert med AlCl₃ og TMP som henholdsvis aluminium- og fosforforløper blitt diskutert om tap av fosfor under deponeringen forekommer som følge av at det dannes flyktige fosforoksochlorider, som for eksempel POCl₃ når fosforforløperen møter den Al-Cl-terminerte overflaten[24, 28]. Det er derfor ikke urimelig å anta at tilsvarende kan skje ved bruk av TMA og POCl₃.

6. Konklusjon

Målet til denne oppgaven har vært å finne en ALD-prosess for deponering av tynne filmer av FePO_4 , LiFePO_4 og AlPO_4 . Materialene har potensiale til bruk innenfor batteriteknologi, men det er også interessant å undersøke deponering av tynne filmer fra disse stoffklassene, da det finnes svært få rapporter om deponering av litium- eller fosfatholdige materialer med ALD-metoden.

Vellykket deponering av filmer i Fe-P-O-systemet ble utført ved å kombinere prosessen for Fe_2O_3 fra $\text{Fe}(\text{thd})_3 + \text{O}_3$ med fosforforløperen TMP og kombinert tilførsel av H_2O og O_3 . Prosessens temperaturvindu ble bestemt til å ligge mellom 221 og 350 °C. Filmenes sammensetning ble bestemt som funksjon av temperatur og andel $\text{Fe}(\text{thd})_3 + \text{O}_3$ -subsykluser ved 246 °C. Filmer med 1:1-forhold mellom jern og fosfor ble oppnådd med 50% $\text{Fe}(\text{thd})_3 + \text{O}_3$ -subsykluser ved 350 °C og med 60% $\text{Fe}(\text{thd})_3 + \text{O}_3$ -subsykluser ved 246 °C. Filmene var amorfe ved deponering over hele temperaturvinduet, men det ble oppnådd krystallinske filmer med ønsket fase etter varmebehandling ved 600 °C i luft.

LiFePO_4 ble forsøkt deponert ved inkorporering av litium i FePO_4 med $\text{Li}(\text{thd})$ og $\text{Li}(\text{t}^\text{O}^\text{Bu})$ som litiumforløpere ved 246 °C. $\text{Li}(\text{t}^\text{O}^\text{Bu})$ førte til ukontrollert vekst av filmer med svært høyt litiuminnhold. Den ukontrollerte veksten og det høye litiuminnholdet antas å skyldes CVD-liknende vekst og reaksjon med fosforforløperen som resulterte i krystallinsk Li_3PO_4 . $\text{Li}(\text{t}^\text{O}^\text{Bu})$ ble derfor ikke regnet som en egnet litiumforløper for videre undersøkelser.

Til tross for lovende innledende resultater med $\text{Li}(\text{thd})$ som litiumforløper har det ikke lyktes å finne en robust prosess for deponering av LiFePO_4 med denne forløperen. Det antas at dette skyldes lavt innhold av litium som konsekvens av det lave damptrykket til forløperen ved de lave temperaturene som trengs for å unngå at forløperret tettes igjen på grunn av kraftig tilbakesublimering.

Tynne filmer i Al-P-O-systemet har blitt deponert fra TMA og POCl_3 med H_2O som oksygenkilde. Filmer har blitt deponert med forskjellige kombinasjoner av TMA, H_2O og POCl_3 mellom 150 og 350 °C. Veksten har blitt undersøkt med QCM, XRR, ellipsometri og XRF.

TMA + POCl₃ + H₂O-prosessen gir filmer med stor variasjon i både vekstrate og sammensetning som funksjon av temperatur. Undersøkelsene viser at prosessen ikke har noen temperaturvindu, men at vekstraten avtar med økende temperatur mellom 150 og 350 °C.

Vekst av filmer med TMA + H₂O + POCl₃ + H₂O-prosessen ble undersøkt som funksjon av temperatur og andel (TMA + H₂O)-subsykluser. Denne prosessen gav filmer med mindre variasjon i sammensetning og vekst, og et område med både stabil vekstrate og sammensetning ble funnet mellom 298 og 350 °C. Det ble vist at det maksimalt kan oppnås 60% fosfor i filmene ved 50% (TMA + H₂O)-subsykler. Det ble ikke funnet tegn til fosformetning ved variasjon av andel (TMA + H₂O)-subsykler ved 246 °C

Det ble vist at filmene inneholder en del klor, og at klorinnholdet er svært temperaturavhengig. Det antas at dette skyldes ufullstendige reaksjoner ved lavere temperaturer.

Forslag til vekstmekanismer på grunnlag av QCM-analyser har blitt diskutert, men det kreves utfyllende undersøkelser for å kunne verifisere forslagene.

7. Videre arbeid

Selv om det har blitt vist at det er mulig å oppnå filmer med krystallinsk LiFePO_4 fra ALD-metoden er det fortsatt mye arbeid som gjenstår for å finne en robust ALD-prosess. Til tross for de lovende inneledende resultatene som ble oppnådd i denne studien har det vist seg at $\text{Li}(\text{thd})$ ikke er en veldig godt egnet forløper til deponering av LiFePO_4 med prosessen som ble undersøkt. Nye forsøk med $\text{Li}(\text{tOBu})$ bør derfor vurderes.

Basert på oppdagelsene i dette arbeidet er det klart at andelen $\text{Li}(\text{tOBu})$ -pulser under deponeringen må reduseres. TOF-ERDA-undersøkelsene viste at det var omlag 10 ganger så mye litium som jern i filmene. Forsøk med 1:10-pulseforhold mellom $\text{Li}(\text{tOBu})$ og $\text{Fe}(\text{thd})_3$ bør derfor være et godt utgangspunkt for videre undersøkelser, selv om det ikke kan tas for gitt at det er et lineært forhold mellom litiuminnholdet i filmene og antall $\text{Li}(\text{tOBu})$ -pulser under deponeringen.

På grunn av reaksjonen mellom $\text{Li}(\text{tOBu})$ og TMP som danner Li_3PO_4 , som sannsynligvis er årsaken til den ukontrollerte veksten og det høye litiuminnholdet bør det også vurderes å prøve en annen fosforforløper, for eksempel POCl_3 . Reaktiviteten mellom POCl_3 , $\text{Li}(\text{tOBu})$ og $\text{Fe}(\text{thd})_3$ bør undersøkes for å vurdere om disse forløperene danner et kompatibelt forløpersystem for deponering av LiFePO_4 .

Det ses på som svært gunstig å kunne unngå tidkrevende etterbehandling i reduserende atmosfærer. Det er derfor vært svært interessant å forsøke deponering av LiFePO_4 med en jernforløper som gir Fe^{2+} direkte under deponeringen. Forløpere som gir Fe^{2+} er derimot ingen triviell sak.

Hvis det skal kunne benyttes en forløper som gir Fe^{2+} under deponeringen er det sannsynligvis nødvendig å benytte andre prosesser for litium og fosfat som ikke krever ozon, da det forventes at ozon vil oksidere Fe^{2+} til Fe^{3+} . Dette er nok en grunn til å videre undersøke deponering av LiFePO_4 med $\text{Li}(\text{tOBu})$. POCl_3 burde også vurderes til dette formålet. Foruten deponering av LiFePO_4 er deponering av faser med Fe^{2+} svært interessant rent fundamentalt for ALD-metoden.

En annen tilnærming til deponering av deponering av faser med Fe^{2+} er å benytte forløpere som kan redusere Fe^{3+} *in-situ*. For jernfosfater foreslås det å benytte fosfitter i stedet for fosfater som fosforforløpere. I fosfittene, som for eksempel $(\text{CH}_3)_3\text{PO}_3$, foreligger fosfor som P^{3+} .

Termodynamiske data viser at det er mulig å redusere Fe^{3+} til Fe^{2+} med fosfitter. Fosfittene regnes dessuten som mer reaktive ovenfor vann enn for eksempel TMP, og det forventes at bruken av ozon dermed kan unngås.

Det har blitt vist at det er mulig å deponere filmer i Al-P-O-systemet med 1:1-forhold mellom aluminium og fosfor. Det har derimot ikke blitt verifisert at det kan oppnås krystallinsk AlPO_4 fra de deponerte filmene. I litteraturen har det blitt vist at det kan oppnås krystallinske filmer ved varmebehandling i oksygen, og nitrogen, ved temperaturer over $925\text{ }^\circ\text{C}$. Varmebehandling av filmene bør derfor undersøkes. Det er også interessant å se hva som skjer med klorinnholdet i filmene etter varmebehandling. Det har blitt vist at høyere deponeringstemperatur gir lavere innhold av klor, og det er derfor interessant å undersøke om klor kan fjernes fra filmer som har blitt deponert ved lavere temperaturer ved å varmebehandle de i etterkant.

Selve deponeringene av filmene i dette arbeidet har blitt godt kartlagt, men det gjenstår å sannsynliggjøre de foreslåtte vekstmekanismene. Dette kan som nevnt i kapittel 5 gjøres ved å se etter hvilke kjemiske bindinger som oppstår under og etter deponeringen. Dette kan gjøres med både *in-situ* og *ex-situ* IR-spektroskopi. *in-situ* massespektrometri vil også være et nyttig verktøy for å undersøke produktene som dannes under deponering, og sammen med QCM og IR-undersøkelsene vil dette kunne gi svar på hvilke grupper som reagerer med hverandre under deponeringen, og dermed sannsynliggjøre en foreslått reaksjonsmekanisme.

Siden det ikke har blitt funnet en robust ALD-prosess for deponering av LiFePO_4 har det heller ikke vært mulig å kartlegge filmenes elektrokjemiske oppførsel. Det kan derimot være interessant å undersøke elektrokjemisk litiering av FePO_4 -filmene. I skrivende stund er dette en pågående aktivitet hvor det har blitt oppnådd lovende resultater, men det kreves nøyere kartlegging av filmenes egenskaper som katodematerialer.

I litteraturen er det vist at levetiden til katoden kan forlenges ved å belegge partiklene med tynne filmer av AlPO_4 og FePO_4 . Dette har hittil ikke blitt utført med deponering av fosfater på partikler med ALD, men forsøk med Al_2O_3 på partikler av LiCoO_2 har vist seg å være lovende[38]. Deter derfor interessant å undersøke muligheten for deponere AlPO_4 og FePO_4 på partikler av katodematerialer med ALD.

8. Referanser

1. Linden, D. and T.B. Reddy, *Handbook of batteries* 2002, New York: McGraw-Hill.
2. *Handbook of Battery Materials, Second Edition* 2011, ed. C. Daniel and J.O. Besenhard
3. Whittingham, M.S., *Lithium Batteries and Cathode Materials*. Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4271-4302.
4. Patil, A., V. Patil, D.W. Shin, J.W. Choi, D.S. Paik, and S.J. Yoon, *Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries*. Materials Research Bulletin, 2008. **43**(8-9): p. 1913-1942.
5. Oudenhoven, J.F.M., L. Baggetto, and P.H.L. Notten, *All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of Various Three-Dimensional Concepts*. Advanced Energy Materials, 2011. **1**(1): p. 10-33.
6. <http://www.infinitepowersolutions.com/> (30.03.2011)
7. <http://www.excellatron.com/advantage.htm>. (30.03.2011)
8. Ritala, M.L., Markku, *Atomic layer deposition*, in *Handbook of Thin Film Materials*, H.S. Nalwa, Editor 2002. p. 103-153.
9. Puurunen, R.L., *Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminium/water process*. Journal of Applied Physics, 2005. **97**(12): p. 52.
10. Schubert, U. and N. Hüsing, *Synthesis of inorganic materials* 2005
11. <http://www.jawoollam.com/completeease.html>. (12.05.2012)
12. Ottesen, H.B., *YBaCo4O7-type oksider som oksygenlagringsmateriale*, Masteroppgave i Kjemi, Kjemisk institutt, Universitetet i Oslo 2011
13. Brandon, D. and W.D. Kaplan, *Microstructural Characterization of Materials*. 2nd ed 2008: Wiley. 521.
14. Sauerbrey, G., *The use of quartz oscillators for weighing thin layers and for microweighing*. Z. Phys., 1959. **155**(Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): p. 206-22.
15. *Wikipedia - Quartz crystal microbalance*. 2012; Available from: http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Quartz_crystal_microbalance&oldid=479376585.

16. Lie, M., H. Fjellvåg, and A. Kjekshus, *Growth of Fe₂O₃ thin films by atomic layer deposition*. Thin Solid Films, 2005. **488**(1-2): p. 74-81.
17. Lie, M., K.B. Klepper, O. Nilsen, H. Fjellvåg, and A. Kjekshus, *Growth of iron cobalt oxides by atomic layer deposition*. Dalton Transactions, 2008(2): p. 253-259.
18. Lie, M.N., Ola; Fjellvåg, Helmer; Kjekshus, Arne, *Growth of La_{1-x}Sr_xFeO₃ thin films by atomic layer deposition*. Dalton Transactions, 2009. **3**: p. 481–489.
19. Putkonen, M., T. Aaltonen, M. Alnes, T. Sajavaara, O. Nilsen, and H. Fjellvåg, *Atomic layer deposition of lithium containing thin films*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(46): p. 8767–8771.
20. Cavanagh, A.S., B. Lee, B. Yoon, and S.M. George, *Atomic layer deposition of LiOH and Li₂CO₃ using lithium t-butoxide as the lithium source*. ECS transactions, 2010. **33**(2, Atomic Layer Deposition Applications 6): p. 223.
21. Aaltonen, T.-A., Mari - Nilsen, Ola - Costelle, Leila - Fjellvåg, Helmer, *Lanthanum titanate and lithium lanthanum titanate thin films grown by atomic layer deposition*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(14): p. 2877.
22. Aaltonen, T., O. Nilsen, A. Magrasó, and H. Fjellvåg, *Atomic Layer Deposition of Li₂O-Al₂O₃ Thin Films*. Chemistry of materials, 2011. **23**(21): p. 4669.
23. Hämäläinen, J., J. Holopainen, F. Munnik, T. Hatanpää, M. Heikkilä, and M. Leskelä, *Lithium Phosphate Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition*. Journal of the Electrochemical Society, 2012. **159**(3): p. A259.
24. Nieminen, M., L. Niinistö, and R. Lappalainen, *Determination of P/Al ratio in phosphorus-doped aluminum oxide thin films by XRF, RBS and FTIR*. Mikrochimica acta, 1995. **119**(1-2): p. 13.
25. Putkonen, M., T. Sajavaara, P. Rahkila, L. Xu, S. Cheng, L. Niinistö, and H.J. Whitlow, *Atomic layer deposition and characterization of biocompatible hydroxyapatite thin films*. Thin Solid Films, 2009. **517**(20): p. 5819-5824.
26. Sønsteby, H., *SMN - Sommerstipend "Atomlagsdeponering av LaP_xO_y-tynnfilm"*, Kjemisk Institutt, Universitetet i Oslo 2009.

27. Sønsteby, H., E. Østrem, and O. Nilsen. *Growth of proton conductor Ca:LaPO₄ by ALD for high temperature fuel cell applications*. Presentert ved *Baltic ALD 2010 & GerALD 2*. 2010. Hamburg, Germany.
28. Hämäläinen, J., J. Holopainen, F. Munnik, M. Ritala, and M. Leskelä, *Atomic Layer Deposition of Aluminum and Titanium Phosphates*. *The journal of physical chemistry. C*, 2012. **116**(9): p. 5920.
29. Daniel, C. and J.O. Besenhard, *Handbook of Battery Materials, Second Edition*, ed. C. Daniel and J.O. Besenhard 2011.
30. Goodenough, J.B., *Cathode materials: A personal perspective*. *Journal of Power Sources*, 2007. **174**(2): p. 996-1000.
31. Yuan, L.-X., *Development and challenges of LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries*. *Energy & environmental science*, 2011. **4**(2): p. 269.
32. Palomares, V., I. Ruiz de Larramendi, J. Alonso, M. Bengoechea, A. Goñi, O. Miguel, and T. Rojo, *LiFePO₄ thin films grown by pulsed laser deposition: Effect of the substrate on the film structure and morphology*. *Applied Surface Science*, 2010. **256**(8): p. 2563-2568.
33. Xie, J., N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, and O. Yamamoto, *Li-ion diffusion kinetics in LiFePO₄ thin film prepared by radio frequency magnetron sputtering*. *Electrochimica Acta*, 2009. **54**(20): p. 4631-4637.
34. Ma, J. and Q.-Z. Qin, *Electrochemical performance of nanocrystalline LiMPO₄ thin-films prepared by electrostatic spray deposition*. *Journal of Power Sources*, 2005. **148**: p. 66-71.
35. Tang, K., J. Sun, X. Yu, H. Li, and X. Huang, *Electrochemical performance of LiFePO₄ thin films with different morphology and crystallinity*. *Electrochimica Acta*, 2009. **54**(26): p. 6565-6569.
36. Liu, D.Q., Z.Z. He, and X. Liu, *Increased cycling stability of AlPO₄-coated LiMn₂O₄ for lithium ion batteries*. *Materials Letters*, 2007. **61**(25): p. 4703-4706.
37. Yang, Z.X., W.S. Yang, D.G. Evans, Y.Y. Zhao, and X. Wei, *The effect of a Co-Al mixed metal oxide coating on the elevated temperature performance of a LiMn₂O₄ cathode material*. *Journal of Power Sources*, 2009. **189**(2): p. 1147-1153.

38. Jung, Y.S., A.S. Cavanagh, A.C. Dillon, M.D. Groner, S.M. George, and S.H. Lee, *Enhanced Stability of LiCoO₂ Cathodes in Lithium-Ion Batteries Using Surface Modification by Atomic Layer Deposition*. Journal of the Electrochemical Society, 2010. **157**(1): p. A75-A81.
39. Qing, C.B., Y. Bai, J.M. Yang, and W.F. Zhang, *Enhanced cycling stability of LiMn₂O₄ cathode by amorphous FePO₄ coating*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(19): p. 6612-6618.
40. Jung, Y.S., A.S. Cavanagh, Y.F. Yan, S.M. George, and A. Manthiram, *Effects of Atomic Layer Deposition of Al₂O₃ on the Li[Li_{0.20}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂ Cathode for Lithium-Ion Batteries*. Journal of the Electrochemical Society, 2011. **158**(12): p. A1298-A1302.
41. *Bruker Analytical X-ray systems, Karlsruhe, Germany, 1998.*
42. <http://genx.sourceforge.net/>. (12.05.2012)
43. Alnes, M.E., *Syntese av Li-holdige filmer med ALCVD*, Masteroppgave i Materialer og energi for fremtiden, Kjemisk institutt, Universitetet i Oslo 2011

9. Appendiks

Tabell A.1: Temperaturkalibrering av reaktoren.

Forsøk	T Fe(thd)3				Li(thd)				T r			
	Satt temperatur	Målt temperatur			Satt temperatur	Målt temperatur			Satt temperatur	Målt temperatur		
FePO ₄ 200									200	193	196	195
FePO ₄ 225									225	218	221	221
FePO ₄ 250	113	102	107	113					250	244	246	248
FePO ₄ 300									300	295	298	300
FePO ₄ 325									325	320	325	327
FePO ₄ 350									350	346	350	352
FePO ₄ 360									360	356	360	364
FePO ₄ 375									375	371	376	379
LiFePO ₄ 250	110	106	118	139	175	133	160	177	250	244	247	249